

UNIVERZITET U BEOGRADU  
FIZIČKI FAKULTET

Miloš S. Dražić

TEORIJA ELEKTRONSKOG  
TRANSPORTA KROZ  
KVANTNE TAČKE I  
MOLEKULE

Doktorska Disertacija

Beograd, 2017.



UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF PHYSICS

Miloš S. Dražić

THE THEORY OF  
ELECTRONIC  
TRANSPORT THROUGH  
QUANTUM DOTS AND  
MOLECULES

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2017.

**Mentor:** dr Viktor Cerovski, viši naučni saradnik  
Instituta za fiziku u Beogradu

**Članovi komisije:** dr Viktor Cerovski, viši naučni saradnik  
Instituta za fiziku u Beogradu

dr Radomir Žikić, naučni savetnik  
Instituta za fiziku u Beogradu

dr Milan Knežević, redovni profesor  
Fizičkog fakulteta Univerziteta u Beogradu

dr Tatjana Vuković, vanredni profesor  
Fizičkog fakulteta Univerziteta u Beogradu

dr Božidar Nikolić, docent  
Fizičkog fakulteta Univerziteta u Beogradu

Datum odbrane: \_\_\_\_\_

*Ova teza je nastala kao rezultat rada u grupi dr Radomira Žikića, a pod mentorstvom dr Viktora Cerovskog. Dr Žikiću dugujem zahvalnost što mi je pružio priliku da budem deo grupe koju je oformio i uključio me na projekat čiji je on rukovodilac. Bez njegove pomoći i angažovanja u važnim momentima u toku mojih doktorskih studija, iste ne bi bile uspešno privedene kraju. Dr Cerovskom sam zahvalan na zajedničkom radu i vremenu koje mi je posvetio. Saradnja sa njim mi je pomogla da brzo prevaziđem početna ograničenja i postanem samostalan u radu. Neizmerno sam zahvalan i kolegama dr Vladimiru Jovanoviću, dr Aleksandru Tomoviću i Ivani Đurišić koji su stvorili prijatno radno okruženje, podržavali me i pružili veliku pomoć kada mi je bila najpotrebnija. Hvala profesorima sa Fizičkog fakulteta u Beogradu, dr Milanu Kneževiću, dr Tatjani Vuković i dr Božidaru Nikoliću, što su pristali da budu u komisiji za ocenu i odbranu ove teze. Posebnu zahvalnost dugujem dr Tatjani Vuković na posvećenosti i pomoći u toku završne izrade ovog doktorata. Ocu Slobodanu, majci Milici, sestri Mileni i supruzi Bojani, hvala vam što ste uvek uz mene.*

*Miloš Dražić*

## SAŽETAK

U ovoj tezi je razvijena mikroskopska teorija elektronskog transporta u linearnom odzivu kroz sistem koji se sastoji od dve elektrode između kojih je postavljen molekul ili kvantna tačka, dok je na elektrode, koje mogu biti na istim ili različitim elektrohemijским potencijalima, primenjen vremenski promenljivi napon. Postojeći opisi vremenski zavisnog transporta kroz otvorene sisteme bazirani su na vremenski zavisnoj teoriji funkcionala gustine. Ovaj pristup koristi ortonormirane bazisne funkcije koji nisu dobro lokalizovane. Da bi smo računali transport kroz sistem koji se sastoji od dve elektrode i molekula, potrebne su dobro lokalizovane funkcije. Postojeće metode ortogonalizacije ovakvog početnog bazisnog skupa su obično dosta računarski zahtevne, a i dobijeni novi ortonormirani bazis je lošije lokalizovan. Sa druge strane, za teoriju stacionarnog transporta već postoje efikasni kodovi koji se baziraju na sprezi između vremenski homogenih Grinovih funkcija i teorije funkcionala gustine koja ne zahteva ortonormiranost bazisa. Cilj ove teze je da se razvije teorija koja bi vremenski zavisne veličine izražavala preko vremenski nezavisnih veličina dobijenih iz teorije stacionarnog transporta. Na taj način bi se izbegao problem koji unosi ortogonalizacija početnog bazisa. Polazeći od Butikerove vremenski zavisne teorije elektronskog transporta, osnovna veličina koja se mora odrediti je dinamički potencijal onog dela sistema na kome se događa pad napona, tj. to je sam molekul kome je pridružen najbliži deo elektroda u kojem je narušena ekvipotencijalnost. Takav objekat naziva se prošireni molekul. Za razliku od Butikerove teorije zasnovane na teoriji rasejanja, u tezi se koristi formalizam Grinovih funkcija definisanih na Keldiševoj konturi. Dinamički odgovor proširenog molekula, tj. dinamičke korekcije vremenski homogenih veličina (vremenski homogene Grinove funkcije i vremenski homogene sopstvene energije usled spoja između proširenog molekula i elektroda) dobijenih pomoć teorije funkcionala gustine, određene su u Hartrijevoj i Hatri-Fokovoj aproksimaciji. Zbog zahteva da je odziv linearan, predstavljene teorije su primennjive za napone amplitude  $V$  i frekvencije  $\nu$  određene nejednakošću  $eV < h\nu$ . U Hartri-Fokovoj aproksimaciji izvedena je teorija za slučaj bazisa atomskih dobro lokalizovanih ortogonalnih orbitala. Dobijena je odgovarajuća samousaglašena šema kojom

se dinamički odgovor određuje u funkciji vremenski homogenih veličina, kao i izraz za struju. Pokazano je da se u predloženom modelu ne unosi dodatna greška usled samointerakcije Kon-Šamovih elektrona, kao i da je struja gejdž invarijantna. Takođe su analizirani specijalni slučajevi koji se standardno razmatraju u literaturi: odsustvo konstantnog napona na elektrodama uz dodatnu aproksimaciju limita široke provodne trake. U slučaju Hartrijeve aproksimacije teorija je formulisana u neortogonalnom bazisnom skupu. Hartrijeva aproksimacija omogućava linearni razvoj dinamičkog potencijala proširenog molekula po spoljašnjim potencijalima elektroda preko Butikerovih karakterističnih potencijala kao koeficijenata u razvoju. Izvedeni su izrazi kojima se preko karakterističnih potencijala uspostavlja veza između vremenski homogenih veličina i njihovih dinamičkih korekcija. Analitički izraz izveden za struju u neortogonalnom bazisu omogućava izbegavanje ortogonalizacionih šema, čime postaje pogodan za efikasniju računarsku primenu. Kao primer, analiziran je model u kojem su elektrode dva jednodimenzionalna lanca. Elektronske zone lanca su određene u modelu jake veze. Koristeći izvedenu teoriju, izračunata je konduktansa za različite vrednosti frekvencija spoljašnjih potencijala. Prezentovani rezultati otvaraju mogućnost numeričkog računanja vremenski promenljivih transportnih osobina uz pomoć teorije funkcionala gustine kojom se računaju vremenski nezavisne veličine. Ovakav hibridni postupak u opisu vremenski zavisnog transporta ima prednost u odnosu na vremenski zavisnu teoriju funkcionala gustine zato što se ne moraju računavati doprinosi beskonačnog broja nepopunjenih Kon-Šamovih orbitala i ne koriste se ortogonalizacione šeme.

KLJUČNE REČI: Vremenski zavisni kvantni transport, molekul, Butikerova teorija, Grinove funkcije, teorija funkcionala gustine

NAUČNA OBLAST: Fizika

UŽA NAUČNA OBLAST: Fizika kondenzovanog stanja materije

UDK BROJ: 538.9

## ABSTRACT

In this thesis a microscopic theory of electronic transport is developed in linear response for the system consisting of a molecule or quantum dot placed in between two electrodes, that can be at the same or at different electrochemical potentials, and at which a time dependent voltage is applied. The existing descriptions of time dependent transport through open systems are mainly based on time dependent density functional theory. This approach uses orthonormal basis functions which are not well localized. In order to calculate transport properties of the system of a molecule placed between two electrodes, a well localized functions are necessary. The orthogonalization methods applied on the initial basis set are usually computationally demanding and localization of the obtained orthonormal basis is weaker. On the other hand, efficient numerical codes, based on coupling between the time homogeneous Green's functions and the density functional theory, already exist for stationary transport theory, which does not demand basis orthonormality. The aim of this thesis is to develop a theory that would express the time dependent quantities using the time independent ones, obtained from stationary transport theory. In this manner, the problem with initial basis orthogonalization would be avoided. Starting from Büttiker's time dependent electronic transport theory, the basic quantity which has to be determined is the dynamical potential of a part of the system where the potential drop occurs, i.e. it is the molecule itself with additional closest parts of electrodes in which the equipotentiality is violated. Such object is called the extended molecule. Unlike the Büttiker's theory based on scattering, in this thesis the Green's functions formalism defined on Keldysh contour is used. The dynamical response of the extended molecule, i.e. the dynamical corrections of time homogeneous quantities (time homogeneous Green's functions and time homogeneous self-energy due to interface between extended molecule and electrodes) obtained using the density functional theory, are determined in Hartree and Hartree-Fock approximation. As the linear response is required, presented theories are applicable for voltage amplitudes  $V$  and frequencies  $\nu$  determined by inequality  $eV < h\nu$ . In Hartree-Fock approximation the theory is derived for the case of well localized ato-



mic orthogonal orbitals. The corresponding self-consistent scheme which determines the dynamical response as a function of time homogeneous quantities is obtained, as well as the expression for current. In proposed model it is shown that there is no additional error due to self-interaction of Kohn-Sham electrons and that the current is gauge invariant. Also, special cases which are usually considered in the literature are analyzed: the lack of constant bias on electrodes with the additional approximation of wide band limit. In the case of Hartree approximation the theory is formulated in nonorthogonal basis set. Hartree approximation allows linear expansion of the dynamical potential of the extended molecule over the external potentials of the electrodes with Büttiker's characteristic potentials as coefficients of the expansion. The expressions are derived that relate time homogeneous quantities with their dynamical corrections over characteristic potentials. The analytically derived expression for the current in nonorthogonal basis set enables avoiding of orthogonalization, becoming suitable for efficient numerical computation. As an example, the model in which the electrodes are one-dimensional chains is analyzed. The electronic bands of the chains are determined in tight-binding model. Using the derived theory, the conductance for different frequency values of external potentials is calculated. The presented results open the possibility for numerical computation of time dependent transport properties using the density functional theory to obtain time independent quantities. This hybrid approach for the description of time dependent transport has the advantage over the time dependent density functional theory because the contribution of the infinite number of unpopulated Kohn-Sham orbitals does not have to be taken into account and the orthogonalization schemes are not used.

KEY WORDS: Time dependent quantum transport, molecule, Green's functions, Büttiker's theory, density functional theory

SCIENTIFIC FIELD: Physics

RESEARCH AREA: Condensed matter physics

UDK NUMBER: 538.9

# Sadržaj

Uvod . . . . .	1
<b>1 Transport kroz otvorene sisteme</b>	<b>4</b>
1.1 Kvantne tačke . . . . .	4
1.2 Transport i otvoreni sistemi . . . . .	9
1.3 Generalni opis sistema . . . . .	16
1.4 Mikroskopski i femonenološki opis . . . . .	19
1.5 Konduktansa . . . . .	22
1.6 Karakteristične dužine . . . . .	23
1.7 Transportni režimi . . . . .	27
1.8 Priroda kretanja . . . . .	28
1.9 Čestični opis elektronskog transporta . . . . .	31
1.10 Landauer-Butikerov formalizam . . . . .	36
1.11 Butikerova transportna teorija . . . . .	52
<b>2 Teorija funkcionala gustine</b>	<b>61</b>
2.1 Samointerakcija . . . . .	70
<b>3 Formalizam Grinovih funkcija</b>	<b>72</b>
3.1 Grinove funkcije . . . . .	77
3.2 Jednačine kretanja . . . . .	82
3.3 Aproksimacije sopstvene energije . . . . .	84
3.4 Fizička interpretacija . . . . .	86
<b>4 Vremenski nehomogeni transport kroz kvantnu tačku u Harti-Fokovoj aproksimaciji u teoriji linearnog odziva</b>	<b>89</b>
4.1 Opis problema . . . . .	90
4.2 Hamiltonijan . . . . .	93

4.3	Uvođenje vremenske zavisnosti . . . . .	94
4.4	Vremenski homogene veličine . . . . .	99
4.5	Samointerakcija u predloženom modelu . . . . .	100
4.6	Struja . . . . .	102
4.7	Jednosmerna struja . . . . .	103
4.8	Vremenski zavisna struja . . . . .	105
4.9	Izraz za vremenski promenljivu struju . . . . .	106
4.10	Konduktansa . . . . .	108
4.11	Particija struje . . . . .	109
4.12	Limit široke provodne trake i nulti napon . . . . .	111
4.13	Struja na nultom naponu . . . . .	113
4.14	Struja na nultom naponu u limitu široke provodne trake . . . . .	113
4.15	Zaključak poglavlja . . . . .	114
<b>5</b>	<b>Teorija vremenski zavisnog neravnotežnog transporta kroz molekul u neortogonalnom basizu</b>	<b>115</b>
5.1	Opis problema . . . . .	116
5.2	Metodologija . . . . .	118
5.3	Operatori u neortogonalnoj teoriji . . . . .	120
5.4	Grinove funkcije u neortogonalnoj reprezentaciji . . . . .	122
5.5	Uvođenje vremenske zavisnosti . . . . .	124
5.6	Kulonova interakcija . . . . .	127
5.7	Zatvaranje jednačina kretanja . . . . .	128
5.8	Vremenski homogeni doprinosi . . . . .	128
5.9	Vremenski nehomogeni doprinosi elektroda . . . . .	129
5.10	Interakcioni vremenski zavisni doprinosi . . . . .	131
5.11	Vremenski nehomogeni doprinosi Grinovih funkcija . . . . .	131
5.12	Vremenski nehomogeni doprinosi u prostornom domenu i karakteri- stični potencijali . . . . .	133
5.13	Vremenski promenljiva struja . . . . .	136
5.14	Konzervacija struje i gejdž invarijantnost . . . . .	138
5.15	Značaj projekcija na spojeve molekula i elektroda . . . . .	139
5.16	Od neortogonalnosti ka ortogonalnosti . . . . .	141
5.17	Model i numerički rezultati . . . . .	143

<b>6</b>	<b>Zaključak</b>	<b>150</b>
<b>7</b>	<b>Dodatak</b>	<b>153</b>
7.1	Dokazi izraza za struju i dinamički potencijal u ortogonalnom slučaju	153
7.2	Dokaz izraza za dinamičku korekciju Grinove funkcije u neortogonalnom slučaju . . . . .	155
7.3	Konduktanse i Mathematica kod . . . . .	160

# Uvod

Još od pionirskog rada Avirama i Ratnera [1], izučavanje elektronskog transporta kroz molekule, kvantne tačke i nano-elektrode, nalazi se u žiži naučne javnosti. Razvojem novih tehnika karakterizacije i manipulacije na nanoskali ova oblast posebno dobija na značaju [2–6].

Kao osnova za opis stacionarnog transporta kroz otvorene sisteme koristi se teorija Landauera [7]. Landauerov koncept baziran je na teoriji rasejanja [8, 9] i ne uzima u obzir detaljnu elektronsku strukturu provodnika i elektroda kao ni njihovog kontakta. Takođe, nisu uključeni ni efekti dekoherencije do kojih dolazi u procesu transmisije, već se dekoherencija uvodi kroz termalizaciju elektrona u elektrodama. Ovo je bio motiv da se naknadno Landauerov pristup opiše u formalizmu Grinovih funkcija [10–12], čime se došlo do Landauer-Karolijeve formule za struju izražene preko koeficijenta transmisije. Ograničenja Grinovih funkcija dolaze usled uslova da efektivno jednočestični opis transporta neće narušiti zakon održanja naelektrisanja jedino ukoliko se sopstvena energija usled Kulonove interakcije bude tretirala u odgovarajućoj aproksimaciji. Do danjašnjeg dana poznato je pet takvih aproksimacija: Hartrijeva, Hartri-Fokova, druga Bornova, T-matrična i GW aproksimacija [13–16].

Nemogućnost sistematske popravke nedostataka koje svaka aproksimacija unosi bio je motiv da se vremenski homogene Grinove funkcije određuju uz pomoć teorije funkcionala gustine (DFT-density functional theory) koju su sredinom 60-ih razvili Kon, Šam i Hoenberg [17–19]. Principijelno, DFT je egzaktna teorija ali je nepoznavanje izmensko-korelacionog funkcionala razlog da se u praksi takođe mora pribegavati odgovarajućoj aproksimaciji. DFT je teorija srednjeg polja i kao takva ne narušava zakon održanja naelektrisanja, što ostavlja prostor za uvođenje sve boljih aproksimacija kroz poboljšanje izmensko-korelacionih funkcionala. Tokom prvih godina ovog veka razvijene su teorije za računanje elektronskog transporta kroz molekul smešten između dve elektrode na konačnom i konstantnom naponu. One se baziraju na sinergiji Landauer-Karolijeve teorije i DFT-a, koji se koristi za računanje transmisionih koeficijenata, sprege molekula sa elektrodama, kao i Kulonove interakcije [20–23]. Polazeći od fizičkih argumenata Butikerove transportne teorije, kao neophodan uslov nameće se samousaglašeno uračunavanje dinamičkog potencijala proširenog molekula. Reč je o kompozitnom objektu koji se sastoji od molekula i njemu najbližih delova elektroda koje ga ekraniraju. Zbog toga se čitav

sistem particioniše na oblasti izolovanih elektroda i oblast proširenog molekula, na kome jedino dolazi do pada napona. Izolovane elektrode osećaju samo sopstveni dinamički odgovor na spoljašnju vremenski zavisnu pobudu, a dobra provodljivost ih čini ekvipotencijalnim. Vremenski homogena Grinova funkcija proširenog molekula je rezolventa jednočestičnog, nehermitskog hamiltonijana. Taj hamiltonijan je predstavljen kao zbir Kon-Šamovog hamiltonijana izolovanog proširenog molekula (zatvoreni sistem) i sopstvene energije spoja između proširenog molekula i elektroda (disipativni član kojim je uračunata otvorenost sistema).

Uporedo sa opisom stacionarnog elektronskog transporta, razvijane su i teorije kojima se opisuje slučaj vremenski zavisnog napona. Butiker je sa saradnicima formulisao transportnu teoriju [24–29] koja se bazira na Landauerovom pristupu i samousaglašenom određivanju dinamičkog odgovora provodnika koji je perturbovan spoljašnjim, vremenski zavisnim potencijalom dovedenim na elektrode. Tokom 90-ih godina prošlog veka veći broj autora dao je početni doprinos formulaciji vremenski zavisnih transportnih teorija koje su se oslanjale na formalizam Grinovih funkcija [30–33]. Savremene tehnike računanja uz pomoć Grinovih funkcija počivaju na vremenskoj propagaciji Kadanof-Bajmovih jednačina [34, 35]. Ograničenje predstavlja mali broj dozvoljenih aproksimacija za sopstvenu energiju i računaska složenost, kao što je to u slučaju dinamički ekranirane Hartri-Fokove aproksimacije (GW aproksimacija).

Sredinom 80-ih godina prošlog veka formulisana je vremenski zavisna verzija DFT-a (TDDFT-time dependent density functional theory) [36]. Za razliku od DFT-a, TDDFT omogućava da se opiše ponašanje sistema koji nije u ravnotežnom ili u osnovnom stanju. Tek početkom ovog veka TDDFT je iskorišćen kako bi se ponudio opis vremenski zavisnog transporta. Razlog za to je što je TDDFT, kao i DFT, teorija koja je u svom izvornom obliku razvijena za zatvorene sisteme. Problem otvorenosti sistema u slučaju stacionarnog transporta rešen je kroz sprezanje DFT-a sa vremenski homogenim Grinovim funkcijama. Ovakav postupak nije primenljiv u vremenski zavisnom slučaju. Postoje dva glavna pravca primene TDDFT-a u vremenski zavisnom transportu. Jedan se oslanja na izraz za struju u kome figurišu vremenski zavisne Kon-Šamove orbitale, a drugi na spregu između TDDFT-a i kvantne master jednačine [37, 38]. U prvom slučaju se Grinovim funkcijama u realnom vremenu propagiraju Kon-Šamova stanja [39], a drugi počiva na kvantno-kinetičkom pristupu gde se sprega sa okolinom (elektrodama) opisuje preko kvantne master

jednačine u kojoj se uzima statistički operator reprezentovan preko Kon-Šamovih orbitala. Nedavno je napravljena i fuzija ova dva metoda gde su formalizmi Grinovih funkcija i kvantne master jednačine iskorišćeni sa ciljem da se TDDFT formuliše samo preko elektronske gustine definisane u proširenom molekulu [40]. Pomenute teorije računarski su zahtevne i ukoliko se koristi neortogonalni bazis, pribegava se komplikovanim ortogonalizacionim šemama. Pored toga, ovi metodi daju različite rezultate, a uporedna numerička analiza na realističnim sistemima za koje su dostupni eksperimentalni rezultati za sad nije moguća [41].

Tema ove doktorske disertacije je dobijanje analitičkog opisa uticaja vremenski promenljivog napona male amplitude na transportne osobine proizvoljnog molekula (kvantne tačke) koji je postavljen između dve provodne nano-elektrode. Numerička složenost postojećih teorija bila je osnovni motiv da se razvije pristup koji bi omogućio da se kao ulazne vrednosti koriste rezultati dobijeni uz pomoć brze i efikasne procedure računanja vremenski homogenih Grinovih funkcija putem DFT-a. Iz formalizma Grinovih funkcija moguće je dobiti izraze za malu dinamičku struju, a veličine koje u tim izrazima figurišu dele se na vremenski homogene i vremenski nehomogene veličine. Ove druge predstavljaju linearnu dinamičku korekciju vremenski homogenih veličina, Grinovih funkcija i sopstvene energije, kao i dinamički potencijal molekula. Cilj je da se nađe veza između dinamičkih veličina neophodnih za računanje vremenski zavisne struje i vremenski homogenih veličina. Ukoliko bi se pomoću vremenski homogenih veličina mogle naći i njihove dinamičke korekcije, kao i dinamički potencijal molekula, numerički kodovi koji su razvijeni za dobijanje samo jednosmerne struje bi se mogli nadograditi i iskoristiti i za računanje vremenski zavisne struje.

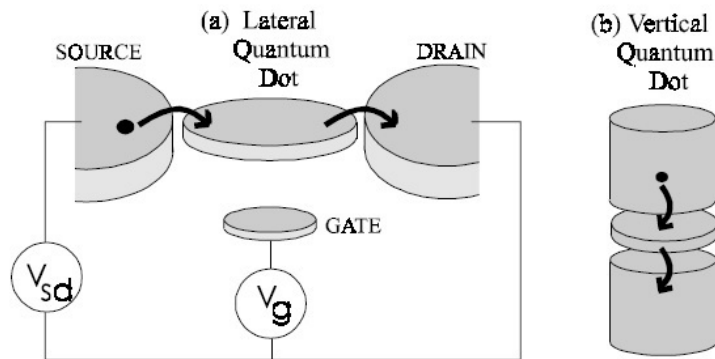
Teza je organizovana na sledeći način: pored kratkog istorijskog uvoda u oblast kvantnog transporta, zastupljenih metoda i motivacije, u ovom uvodnom poglavlju predstavljen je još i koncept kvantnih tačaka, uveden je problem otvorenog sistema i njegova neunitarna evolucija. Definisan je problem, kao i sistem koji se ispituje, uvedeni su mikroskopski i fenomenološki pristupi i date su osnove Landauer-Butikerove teorije. Teorije funkcionala gustine i Grinovih funkcija predstavljene su u poglavljima 2 i 3, respektivno, a rezultati teze izloženi su u poglavljima 4 i 5. Glavni zaključci teze su izneti u poglavlju 6, a u prilogu 7 dati su dokazi važnih izraza koji su dobijeni kao i Mathematica kod koji je korišćen.

# Glava 1

## Transport kroz otvorene sisteme

### 1.1 Kvantne tačke

Teorija koja je razvijena u ovoj tezi se može podjednako primenjivati na molekule, spojeve kao i na kvantne tačke. Kvantne tačke su veštački dobijene tvorevine i predmet su intenzivnog izučavanja [42–44]. Kvantna tačka je objekat koji se još naziva i veštački atom a koji sa realnim atomima ili molekulima deli zajedničku osobinu: usled malih dimenzija koje poseduje (npr. sa današnjom tehnologijom je moguće napraviti metalna zrna prečnika reda nanometra) elektronski nivoi su joj diskretizovani sa dobrom rezolucijom u sve tri dimenzije. Dobra konfirmiranost duž sva tri pravca je razlog zbog čega se kvantna tačka naziva i nula-dimenzionalnim objektom.

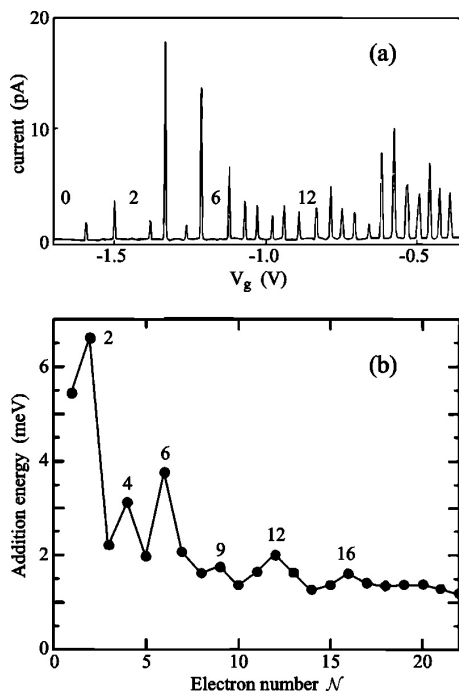


Slika 1.1: Šema uređaja gde se kvantna tačka spreže sa elektrodama na konačnom naponu. Tačka je kapacitivno spregnuta sa gate-om. Prikazane su lateralna i vertikalna geometrija. Slika je preuzeta iz reference [42].



Nekoliko načina fabrikacije kvantnih tačaka postoji i na osnovu toga kako su dobijene, kvantne tačke mogu biti elektrostatičke [44,45] nanokristali (koloidne kvantne tačke) [46] i samo sastavljene (self-assembled) kvantne tačke [47]. U slučaju da se postavi između dve provodne elektrode, električna struja između elektroda može da teče kroz kvantnu tačku. Da li će se to i dogoditi i na kakav način, zavisi od jačine kontakta, odnosno ostvarene sprege između kvantne tačke i elektroda, ali i temperature, kao i same veličine kvantne tačke. Uticaj diskretnosti naelektrisanja se može na jednostavan način predstaviti uvođenjem kapaciteta kvantne tačke. Ukoliko je tzv. charging energy  $e^2/C$ , manja od termalne  $k_B T$ , efekti diskretnosti naelektrisanja se gube. Gubitak diskretnosti se izbegava malim kapacitetom tj. malim dimenzijama kvantna tačke. Istovremeno, diskretnost podrazumeva da su sistemi elektroda i kvantne tačke razdvojeni barijerom čime je obezbeđena sprega koja je dovoljno slaba tako da fluktuacija broja elektrona bude zanemarljiva u toku karakterističnog vremena života stanja u kvantnoj tački. Drugim rečima, stopa rasejanja u/iz elektroda mora biti mnogo sporija nego što je vreme života stanja usled relacija neodređenosti. Ovo znači malu konduktansu odnosno dovoljno velik otpor tuneliranju. Kako je vreme života jednog stanja u kvantnoj tački proporcionalno količniku  $e/I$ , gde je  $I$  struja jednog elektrona (jedan događaj), neodređenost vremena mora biti mnogo manja ove veličine,  $\Delta t \ll e/I$ . Kako je događaj promene naelektrisanja za jedan elektron praćen promenom napona od  $V = e/C$ , tj. energije za  $\Delta E = e^2/C$ , iz relacije neodređenosti  $\Delta E \Delta t > h$  se zaključuje da otpor mora biti  $R = V/I \gg h/e^2$ . Dobijena veličina  $h/e^2$ , je kvant otpora, odnosno  $e^2/h$  je kvant konduktanse. Ilustrativno je predstaviti dva ekstremna režima ostvarene sprege: jaku i slabu spregu. U slučaju jake sprege, kvantna tačka je otvorena i sistem se nalazi u metalnom režimu gde je konduktansa  $G \gg \frac{e^2}{h}$ , tj. mnogo je veća od kvanta konduktanse  $G_0 = \frac{e^2}{h}$ . U slučaju slabe sprege, gde su elektrode od kvantne tačke odvojene dovoljno da se između njih uspostavljaju barijere konačne širine, konduktansa je  $G \ll \frac{e^2}{h}$ , kvantna tačka je skoro izolovana i do transfera naelektrisanja može doći jedino tuneliranjem. Da bi spektar ostao različit neophodno je da srednje rastojanje između nivoa  $\Delta$ , ostane veće od termalne energije  $k_B T$ , a da bi kvantizacija naelektrisanja bila merljiva, termalna energija mora biti mnogo manja od  $e^2/C$ . Tada je tuneliranje blokirano klasičnim Kulonovim odbijanjem a sama kvantna tačka je u režimu Kulonove blokade. U ovom režimu kvantna tačka će biti dok joj se energetski nivo ne izjednači sa Fermi nivoom elektroda, kada do-

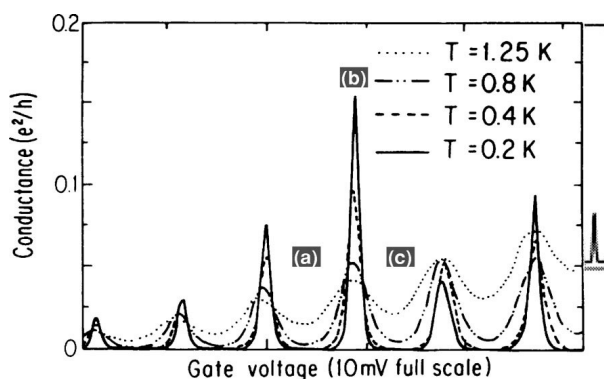
lazi do nenulte verovatnoće prelaza elektrona između kvantne tačke i elektroda. U eksperimentalnom postupku ovako nešto se postiže tzv. gate naponom kojim se potencijal kvantne tačke može kontrolisati. Na ovaj način se kontrolom napona na gate-u mogu prebrojavati izolovani događaji tuneliranja elektrona. Događaji jedno-



Slika 1.2: Kvantna tačka u vertikalnoj geometriji u režimu Kulonove blokade. Konfirirajući potencijal  $2D$  tačke je harmonijski. Na gornjem panelu se vidi zavisnost struje elektrona kroz kvantnu tačku od napona na gate-u. Izraženi maksimumi odgovaraju tuneliranju elektrona. Između maksimuma tačka je u blokadi. Na donjem panelu je nacrtana razlika između jonizacionog potencijala i afiniteta prema elektronu (addition energy) u zavisnosti od broja elektrona. Slika u zavisnosti od broja elektrona pokazuje koliko je energije više potrebno za dodavanje  $n$ -tog elektrona u kvantnu tačku u odnosu na energiju potrebnu za dodavanje  $n - 1$ -og elektrona. Slika je preuzeta iz rada S. Tarucha, D.G. Austing, T. Honda, R.J. van der hage, and L.P. Kouwenhoven, 1996, Phys. Rev. Lett. **77**, 3613(1996).

elektronskog tuneliranja se mogu postići i promenom elektrohemijskih potencijala u elektrodama. Uslov da do tuneliranja dođe je da se najviše popunjeno/najniže nepopunjeno stanje nađe između vrednosti elektrohemijskih potencijala elektroda (bias window). Pri tom oštri skokovi u vrednosti konduktanse odgovaraju tačno jednom stanju u kvantnoj tački, budući da se zbog slabe sprege između kvantne tačke i elektroda, stanja konačnog vremena života (rezonance) ne preklapaju. Mera otvorenosti

ili zatvorenosti kvantne tačke zavisi i od odnosa između srednje širine rezonanci  $\Gamma$ , i srednjeg rastojanja između nivoa  $\Delta$ , pa je za  $\Gamma/\Delta \gg 1$  tačka otvorena, a za  $\Gamma/\Delta \ll 1$  tačka je zatvorena. Režim Kulonove blokade je kvantne prirode, a tuneliranje se događa kroz jednu rezonancu dok god je  $e^2/C \gg \Delta \gg k_B T$ , dok je za  $e^2/C \gg k_B T \gg \Delta$ , Kulonova blokada klasična jer se tuneliranje događa kroz veći broj stanja u kvantnoj tački koja su zbog termalnih ekscitacija preklapljena. Ovo znači da iako rezonantna struktura i dalje može biti vidljiva, određena rezonanca se više ne može identifikovati sa jednim stanjem u kvantnoj tački.

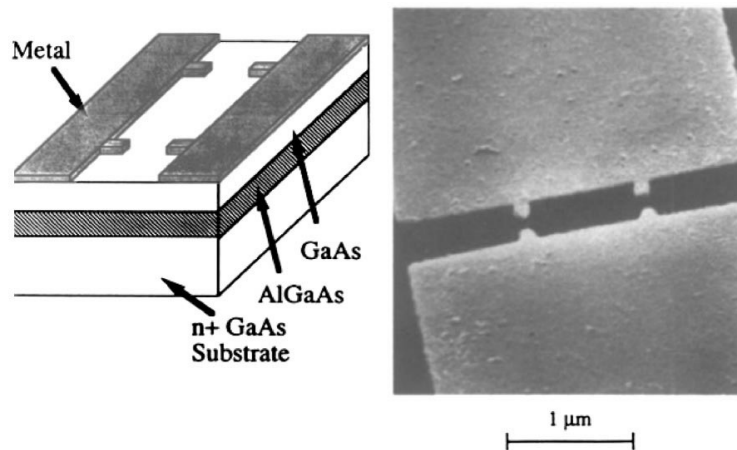


Slika 1.3: Lateralna kvantna tačka u režimu Kulonove blokade i zavisnost njene konduktanse od napona na gate-u. Rezonantna struktura je sa porastom temperature sve slabije izražena. Sa a) i c) su označene oblasti u blokadi, a sa b) oblast proizvodnje. Slika je preuzeta iz rada Y. Meir, N. S. Wingreen, and P. A. Lee, Phys. Rev. Lett. **66**, 3048(1991)

Sprega između elektroda i kvantne tačke utiče na formiranje rezonantnih stanja, konačnog vremena života u kvantnoj tački (za razliku od stacionarnih stanja u slučaju izolovane kvantne tačke) i sa porastom jačine sprege raste i širina ostvarenog spoja. Kvantna tačka je u otvorenom režimu onda kada je širina spoja mnogo veća od Fermijeve talasne dužine. Tada veliki broj kanala iz elektrode učestvuje u transportu budući da su između elektroda i kvantne tačke barijere veoma male širine, a koeficijenti transmisije zasebnih kanala približno su jednaki 1. Kako je zbog malih dimenzija sistema faza talasne funkcije elektrona očuvana na dovoljno niskim temperaturama, transport će biti koherentan sve dotle dok termalna energija ne postane daleko veća od širine rezonanci,  $k_B T \gg \Gamma$ . Nezavisnost konduktanse od diskretnosti naelektrisanja se ostvaruje u omskom limitu kad je  $k_B T \gg e^2/C$ . Pored rezonantnog tuneliranja, moguće je i nerezonantno tuneliranje i ovaj mehani-

zam se počinje da se javlja u slučaju da je termalna energija uporediva sa širinom rezonanci, tj.  $k_B T \sim \Gamma$ . U ovom režimu kvantne fluktuacije postaju značajne i dobro definisana, diskretna količina naelektrisanja u kvantnoj tački više ne postoji. Tada stopa resejanja ne može dobro da se definiše kroz jednočestični koncept širine rezonance, već se unose viši redovi korekcije, gde u tuneliranju učestvuju intermedijarna stanja koja su na različitim energijama. Ovakva vrsta tuneliranja se još zove i kotuneliranje i u zavisnosti da li učestvuje jedno ili više intermedijarnih stanja, kotuneliranje se zove elastično odnosno neelastično, a sama intermedijarna stanja koja učestvuju u transportu još se nazivaju i virtuelna.

Korišćenjem STM-a kao i break junctions tehnikama moguća je manipulacija molekulima/kvantnim tačkama i njihovo postavljanje između elektroda. Kao izbor za dobijanje kvantnih tačaka linearnih dimenzija tipično oko  $0,1 - 1 \mu m$ , koriste se i nanolitografske tehnike zajedno sa fabrikacijom dvodimenzionalnog elektronskog gasa na interfejsu između poluprovodnih heterostruktura (elektrostatičke kvantne tačke) [12,48]. U kontrolisanom postupku primenjenog elektrostatičkog potencijala, elektroni datog gasa se mogu konfirmirati, a tako dobijena kvantna tačka može da sadrži i do nekoliko hiljada elektrona. Sa gate naponom tačka može da se dobro kontroliše kao i elektronski transport kroz nju. Kako je efektivna masa kvazičestice u  $2D$  gasu elektrona mala (u GaAs je  $m_{eff} = 0.067m_e$ ) srednje rastojanje između nivoa je dovoljno veliko čak i za dimenzije gasa od stotina nanometara.



Slika 1.4: Struktura lateralne  $2D$  kvantne tačke. Slika je preuzeta iz rada U. Meirav, M. A. Kastner, and S. J. Wind, Phys. Rev. Lett. **65**, 771(1990).

Za  $3D$  materijale se procenjuje da moraju biti dimenzija od oko  $5nm$  da bi

pokazivali atomska svojstva [42]. Danas kvantne tačke mogu da se proizvode sa atomskom preciznošću [49] i imaju veliki potencijal kako u tehnološkom smislu [50], tako i u fundamentalnim istraživanjima vezanim za konfirmirane elektrone [51].

## 1.2 Transport i otvoreni sistemi

Kako bi se razradili i razumeli mehanizmi pojava u elektronskom transportu kroz kvantne tačke i molekule, neophodno je da se problemu i fenomenu transporta pristupi kroz opštiji problem tretmana otorenih kvantnih sistema. Nakon što se identifikuju glavni izazovi u opisu otvorenih kvantnih sistema, kao i efekti koji dovode do njihove neunitarne evolucije, čime se objašnjavaju pojave poput termalizacije i dekoherencije, biće lako da se kroz istorijski presek upoznamo sa ranim pokušajima i formalizmima kojima se pristupalo u tretmanu neravnotežnih procesa, počev od klasičnog Drudeovog modela do semi-klasične Boltzmanove jednačine, od kvanomehanički zasnovane Kuboove teorije pa do teorije rasejanja kao oruđa za opis koherentnog transporta, da bi se na ovom nivou razvoja fizičke teorije priča priča završila sa formalizmom Grinovih funkcija. Kao objekat kojim se uz određene aproksimacije mogu rekonstruisati svi prethodno navedeni formalizmi, Grinove funkcije predstavljaju oruđe čijim se korišćenjem u principu verno može rekonstruisati fizička realnost neravnotežnih procesa (i mnogo čega drugog).

Elektronski transporta je neravnotežan proces budući da podrazumeva kretanje elektrona u sistemu gde distribucija čestica nije vremenski nezavisna veličina već relaksira ka stacionarnoj vrednosti. Stoga, termodinamički parametri nisu dobro definisani. Kvantnomehanički gledano elektron ne može biti u ravnotežnom stanju dok god ga eksterna perturbacija izvodi iz ravnotežnog stanja. Liuvil-fon Nojmanovu jednačina,

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = [H, \hat{\rho}]$$

opisuje zatvoreni sistem na jeziku statističkih operatora tj. preko matrica gustine  $\hat{\rho}$ . Dok sama Šredingerova jednačina opisuje evoluciju čistog stanja, Liuvil-fon Nojmanova jednačina važi kako za čisto,  $\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi|$ , tako i za mešano stanje,  $\hat{\rho} = \sum_k \omega_k |\psi^k\rangle\langle\psi^k|$ . U tom smislu statistički operator predstavlja opštiji objekat od same talasne funkcije. Karakteristika zatvorenih sistema jeste da je njihova evolucija zadata unitarnim evolucionim operatorom  $U(t, t')$ . Poznavanje statističkog operatora omogućava nam da odredimo očekivanu vrednost proizvoljne observable

$\hat{A}$ :  $\langle \hat{A} \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho}\hat{A})$ . Ukoliko bismo unutar kompozitnog sistema bili zainteresovani za određivanje srednje vrednosti observable pridružene stepenima slobode određenog podsistema npr. elektrona, neophodno je napraviti parcijalni trag po statističkom operatoru celokupnog zatvorenog sistema čime bi se odbacili brojevi kojima su bili opisani elementi koji podsistemu od interesa ne pripadaju. Simbolično, za podsistem  $X$  koji sa podsistemom  $Y$  gradi zatvoreni sistem, za statistički operator se dobija

$$\hat{\rho}_X = \text{Tr}_Y(\hat{\rho}),$$

čime se za vrednost observable na podsistemu  $X$  dobija

$$\langle \hat{A} \rangle_X = \text{Tr}(\hat{\rho}_X \hat{A}).$$

Podsistemi  $X$  i  $Y$  su međusobno otvoreni u smislu da razmenjuju informacije sadržane u vidu transfera energije i čestica. Pored toga njihova korelisanost je kroz upletenost međusobnih stanja izražena u vidu koherentne evolucije koja upravo u aktu interakcije biva razorena. Postavlja se pitanje kako evoluiraju podsistemi. Iako je evolucija čitavog zatvorenog sistema unitarna to ne važi više za separatne podsisteme [52–54]. Na primer, razmena informacija između podsistema i ostatka koji ćemo zvati i okolina, dovodi do efekata disipacije. Za okolinu najčešće se uzima deo zatvorenog sistema koji nam nije od interesa a poseduje veliki broj stepeni slobode koji i nismo u mogućnosti da potpuno kontrolišemo. Gubitak energije i njeno rasipanje i distribuiranje po okolini ne može se objasniti unitarnošću evolucije posmatranog podsistema. Formalno to znači da Liuvil-fon Nojmanov izraz pored komutatora sa desne strane jednakosti mora posedovati i disipativni neunitarni deo čime jednačina kretanja statističkog operatora dobija drugačiji oblik i ime, *kvantna master jednačina*,

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = [\hat{H}, \hat{\rho}] + \hat{C}[\hat{\rho}(t)],$$

gde drugi član sa desne strane opisuje disipaciju u slučaju kada su početni uslovi, zadati kroz ukupni statistički operator  $\rho(t_0) = \rho_X(t_0) \otimes \rho_Y(t_0)$  u Nakadžima-Zwanzig jednačini [55,56] zanemareni kao i inicijalne korelacije između podsistema  $X$  i okoline (rezervoara)  $Y$  za koju je uzeto da je u ravnotežnom stanju. Ovo drugo znači da je vreme inicijalnih korelacija između pomenutih podsistema zamenarljivo kratko u odnosu na dinamiku sistema  $X$ . Markovljeva aproksimacija zato uklanja memorijske efekte koji bi inače bili formalno prisutni kroz vremenski nelokalni kernel. Takođe,

uzeto je da je interakcija između okoline i podsistema dovoljno slaba kako bi se mogao iskoristiti perturbativni račun do na drugi red (Bornova aproksimacija). Tek pod ovakvim pojednostavljenima gornja master jednačina, tzv. Lindbladova jednačina [57] važi i disipativni član glasi

$$\hat{C}[\hat{\rho}(t)] = \int \text{Tr}_Y (i\hat{L}_{X-Y} e^{i(\hat{L}_X + \hat{L}_Y)t'} i\hat{L}_{X-Y} \hat{\rho}_Y(t_0)) dt' \hat{\rho}(t),$$

gde je Lindbladov super-operator definisan kao

$$\hat{L}\hat{\rho} = -\frac{1}{\hbar}[\hat{H}, \hat{\rho}],$$

i pridruženi su odgovarajućim hamiltonijanima  $\hat{H}_{X(Y)}$  odnosno  $\hat{H}_{X-Y}$ .

Da bi se problem neunitarnosti ilustrovao na prostom primeru, krenuće se od definicije Hilbertovog prostora  $H = H_X \otimes H_Y$ , gde je  $H_X$  pridružen podsistemu  $X$  a  $H_Y$  podsistemu  $Y$  (okolina). Pretpostavimo da je sistem pripremljen u čistom stanju koje se generalno može razviti po kompozitnom bazu,

$$|\psi\rangle = \sum_{i,j} \alpha_{ij} |\phi_X^i\rangle |\varphi_Y^j\rangle.$$

Kako bilo koje čisto stanje bipartitnog sistema može da se predstavi kroz Šmitovu dekompoziciju, to će za zadato stanje važiti i sledeći razvoj

$$|\psi\rangle = \sum_i \lambda_i |\chi_X^i\rangle |\chi_Y^i\rangle.$$

Sada, uzimajući parcijalne tragove, dobijamo za statističke operatore

$$\hat{\rho}_{X(Y)} = \sum_i |\lambda_i|^2 |\chi_{X(Y)}^i\rangle \langle \chi_{X(Y)}^i|,$$

odakle se, pod pretpostavkom da je stanje  $|\psi\rangle$  korelisano tj. da ne postoji samo jedan nenulti koeficijent  $\lambda_i = 1$ , dobija

$$\text{Tr}(\hat{\rho}_{X(Y)}^2) < 1.$$

Čak i ako je ukupni sistem bio u čistom stanju, njegovi podsystemi su u mešanom jer je trag kvadrata statističkog operatora manji od jedan. U slučaju separabilnog, nekorelisano (neupletenog) stanja  $|\psi\rangle$ , podsystemi su u čistom stanju, što odgovara

klasičnoj slici korelacije gde je statistički operator zadat kao  $\hat{\rho} = \hat{\rho}_X \otimes \hat{\rho}_Y$  u svakom vremenskom trenutku. Kako je hamiltonijan čitavog sistema zadat kao

$$\hat{H} = \hat{H}_X \otimes \hat{I}_Y + \hat{I}_X \otimes \hat{H}_Y + \hat{H}_{X-Y},$$

gde poslednji član sa desne strane jednakosti opisuje interakciju između sistema, jasno je da će nekorelisani statistički operator biti moguće uvesti ukoliko bi se interakcija mogla zanemariti, čime bi maksimalnost informacija vezanih kako za kompozitni sistem tako i za podsisteme bila ostvarena. Prepostavimo da inicijalno imamo obezbeđene uslove za tako nešto. Problem koji se onda javlja tiče se uključivanja interakcije čije prisustvo, kao što je viđeno, čini da podsistemski statistički operatori ne mogu biti u čistom stanju. Kakva je evolucija podsistemskih statističkih operatora koja bi iz čistog dovela do mešanog stanja? Pretpostavimo da imamo zadat proizvoljni statistički operator u čistom stanju,  $\hat{\rho}$ , i da želimo da napravimo unitarnu transformaciju,  $U$ , koja bi ga preslikala u mešano stanje,  $\hat{\rho}'$ ,

$$\hat{U}\hat{\rho}\hat{U}^\dagger = \hat{\rho}'.$$

Uzimajući trag kvadrata levog i kvadrata desnog izraza i izjednačavajući ih dobijamo da

$$\text{Tr}(\hat{\rho}^2) = \text{Tr}(\hat{\rho}'^2),$$

ali znajući da je jedno stanje čisto,  $\text{Tr}(\hat{\rho}^2) = 1$ , a drugo mešano,  $\text{Tr}(\hat{\rho}'^2) < 1$ , upadamo u kontradikciju ukoliko polazimo od toga da je unitarnom transformacijom moguće ostvariti preslikavanje sa čistog na mešano stanje i obrnuto. Važan zaključak je da iako čitav zatvoreni sistem evoluira unitarno, akt interakcije uspostavljen između podsistemskih stepeni slobode čini da njihove separatne evolucije više nisu unitarne, odnosno da efektivni hamiltonijani nisu hermitski. Nehermitičnošću efektivnog hamiltonijana se objašnjavaju efekti termalizacije i dekoherencije, budući da stanja više ne mogu biti opisana dobrim kvantnim brojevima. Pored činjenice da se problem elektronskih stepeni slobode mora tretirati statistički, čak i nakon što se spustimo na nivo razmatranja čisto elektronskih stanja i pridruženog efektivnog hamiltonijana čija nehermitičnost dolazi od interakcije sa stepenima slobode pridruženih okolini ( u šta spadaju fononi, nečistoće kao i svi stepeni slobode, uključujući i elektronske, vezani za delove celokupnog sistema koji nam nisu od interesa), ostaje kao problem redukovani statistički operator mnogočestičnog podsistema



[58–61]. Kako je hamiltonijan takvog podistema dat kroz jednočestični, kvadratični deo i dvočestični Kulonov doprinos usled interakcije između elektrona, jasno je da će srednje vrednosti observabli biti zadate kroz jednočestični i dvočestični statistički operator. Ovo nadalje znači da će se redukovani, podsistemski mnogočestični elektronski statistički operator dodatno redukovati čime se ranije unešen disipativni deo u master jednačinu mnogočestičnog statističkog operatora sada koriguje kao posledica dodatnog parcijalnog traga i veze koju uspostavljamo između mnogočestičnog i jednočestičnog odnosno dvočestičnog statističkog operatora. Ako bismo posmatrali zatvoreni sistem od  $N$  čestica (elektrona) tada bi za  $N$ -čestični statistički operator važila Liuvil-fon Nojmanova jednačina ali bi za operatore nižeg reda  $\hat{\rho}_{1\dots l}$  gde je  $l < N$  mogla da se uspostavi rekurentna veza u kojoj je pored komutatora prisutan i disipativni doprinos, što predstavlja osnovu BBGKY (Bogolyubov, Born, Green, Kirkwood, Yvon) hijerarhije [58, 62]

$$i\hbar \frac{\partial \hat{\rho}_{12\dots l}}{\partial t} = [\hat{H}_{1\dots l}, \hat{\rho}_{1\dots l}] + \text{Tr}_{l+1} \sum_{i=1}^l [\hat{W}_{i\ l+1}, \hat{\rho}_{1\dots l}]. \quad (1.1)$$

Gore je uveden redukovani statistički operator  $\hat{\rho}_{12\dots l}$  koji je dobijen iz operatora  $N$ -čestičnog sistema  $\hat{\rho}_{1\dots N}$ , čiji je hamiltonijan

$$\hat{H}_{1\dots N} = \sum_{i=1}^N \hat{H}_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \hat{W}_{ij}$$

izgrađen od jednočestičnih i dvočestičnih doprinosa. Simbolički, važi

$$\text{Tr}_{1\dots N} \hat{\rho}_{1\dots N} = 1,$$

što se u koordinatno-spinskoj reprezentaciji svodi na

$$\frac{1}{N!} \int \rho_{1\dots N}(\mathbf{x}_1 \dots \mathbf{x}_N; \mathbf{x}_1 \dots \mathbf{x}_N) d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_N = 1.$$

Generička oznaka,  $\mathbf{x}_i$ , za prostorno-spinski par  $(\mathbf{r}_i, \sigma_i)$  je uvedena i pri tome se standardno podrazumeva da je  $\int d\mathbf{x}_i = \sum_{\sigma_i} \int d\mathbf{r}_i$ . U ovoj tezi će se pored oznake  $\mathbf{x}_i$  koristiti i numerička oznaka  $i$  u slučaju da imamo prostorno-spinsko-vremensku trojku  $(\mathbf{r}_i, \sigma_i, t_i)$ . Mnogočestično stanje  $|\mathbf{x}_1 \dots \mathbf{x}_N\rangle = \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}_N) \dots \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}_1) |0\rangle$ , koje je kreirano fermionskim operatorima polja  $\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}_i)$  zadovoljava relaciju kompletnosti

$$\frac{1}{N!} \int |\mathbf{x}_1 \dots \mathbf{x}_N\rangle \langle \mathbf{x}_1 \dots \mathbf{x}_N| d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_N = 1,$$

što je i vodilo ka gornjem izrazu za trag u koordinatno-spinskoj reprezentaciji. Redukcija  $N$ -čestičnog operatora i njegova veza sa operatorima nižeg reda se može videti kroz sledeće korake, kada se polazi od izraza za statistički operator  $N$ -čestičnog sistema u mešanom stanju

$$\begin{aligned}\hat{\rho}_{1\dots N} &= \sum_k w_k |\psi_{1\dots N}^k\rangle\langle\psi_{1\dots N}^k|. \\ \text{Tr}_{1\dots N}\hat{\rho}_{1\dots N} &= \sum_k \frac{w_k}{N!} \int d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_N \langle\mathbf{x}_1 \dots \mathbf{x}_N | \psi_{1\dots N}^k\rangle\langle\psi_{1\dots N}^k | \mathbf{x}_1 \dots \mathbf{x}_N\rangle \\ &= \int d\mathbf{x}_1 \dots d\mathbf{x}_l \sum_k \frac{w_k}{N!} \int d\mathbf{x}_{l+1} \dots d\mathbf{x}_N \psi_{1\dots N}^k(\mathbf{x}_1 \dots \mathbf{x}_N) \psi_{1\dots N}^{k*}(\mathbf{x}_1 \dots \mathbf{x}_N) \\ &= \frac{l!(N-l)!}{N!} \text{Tr}_{1\dots l}\hat{\rho}_{1\dots l}; \quad \Rightarrow \text{Tr}_{1\dots l}\hat{\rho}_{1\dots l} = \binom{N}{l}; \quad \hat{\rho}_{1\dots l} = \binom{N}{l} \text{Tr}_{l+1\dots N}\hat{\rho}_{1\dots N}. \quad (1.2)\end{aligned}$$

Operatori polja i formalizam druge kvantizacije će dovesti do toga da se izraz za redukovani statistički operator

$$\begin{aligned}\rho_{1\dots l}(\mathbf{x}_1 \dots \mathbf{x}_l; \mathbf{x}'_1 \dots \mathbf{x}'_l) &= \quad (1.3) \\ &= \sum_k \frac{w_k}{(N-l)!} \int d\mathbf{x}_{l+1} \dots d\mathbf{x}_N \psi_{1\dots N}^k(\mathbf{x}_1 \dots \mathbf{x}_N) \psi_{1\dots N}^{k*}(\mathbf{x}'_1 \dots \mathbf{x}'_l \mathbf{x}_{l+1} \dots \mathbf{x}_N)\end{aligned}$$

može predstaviti u obliku

$$\begin{aligned}\rho_{1\dots l}(\mathbf{x}_1 \dots \mathbf{x}_l; \mathbf{x}'_1 \dots \mathbf{x}'_l) &= \sum_k \frac{w_k}{(N-l)!} \int d\mathbf{x}_{l+1} \dots d\mathbf{x}_N \langle\psi_{1\dots N}^k | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}'_1) \dots \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}'_l) | \mathbf{x}_{l+1} \dots \mathbf{x}_N\rangle \\ &\quad \times \langle\mathbf{x}_{l+1} \dots \mathbf{x}_N | \hat{\psi}(\mathbf{x}_l) \dots \hat{\psi}(\mathbf{x}_1) | \psi_{1\dots N}^k\rangle \\ &= \sum_k w_k \langle\psi_{1\dots N-l}^k | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}'_1) \dots \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}'_l) \hat{\psi}(\mathbf{x}_l) \dots \hat{\psi}(\mathbf{x}_1) | \psi_{1\dots N-l}^k\rangle \\ &= \langle\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}'_1) \dots \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}'_l) \hat{\psi}(\mathbf{x}_l) \dots \hat{\psi}(\mathbf{x}_1)\rangle. \quad (1.4)\end{aligned}$$

Ovim je uvedena definicija za redukovani statistički operator na jeziku operatora polja. Za hamiltonijan koji se sastoji iz jednočestičnih i dvočestičnih doprinosa sada važi

$$\langle\hat{H}_{1\dots N}\rangle = \text{Tr}_1\hat{H}_1\hat{\rho}_1 + \frac{1}{2}\text{Tr}_{12}\hat{W}_{12}\hat{\rho}_{12}. \quad (1.5)$$

Ono što je karakteristika statističkog operatora jeste da vremenska zavisnost dolazi od vremenske zavisnosti operatora polja (Hajzenbergova ili neka druga slika). Kako

je vremenski argument za svaki operator polja isti, može se reći da statistički operatori predstavljaju klasu objekata koji mogu da se generališu tako što će se za svaki od operatora polja moći uvesti odgovarajuće vremenske zavisnosti koje označavaju različite trenutke. Ovakva generalizacija je sadržana u Grinovim funkcijama.

Intuitivna slika koju statistički operatori daju, sada može da ukaže na to kako se korelacije kvantitativno opisuju. BBGKY hijerarhija (1.1) se može modifikovati uvođenjem klaster ekspanzije [58, 61]

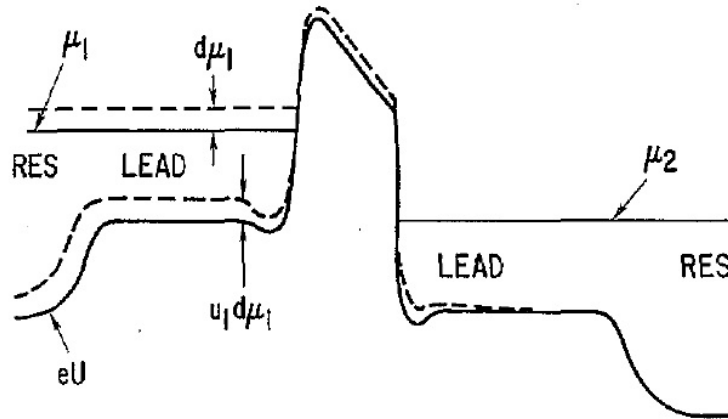
$$\begin{aligned}
\rho_{12}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) &= (1 - P_{12})\rho_1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1)\rho_1(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_2) + c_{12}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) \\
\hat{\rho}_{123}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}'_3) &= (1 - P_{12} - P_{13} - P_{23} + P_{13}P_{23} + P_{13}P_{12})\rho(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1)\rho(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_2)\rho(\mathbf{x}_3; \mathbf{x}'_3) \\
&+ (1 - P_{12} - P_{13})\rho(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1)c_{12}(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3; \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}'_3) \\
&+ (1 - P_{23} - P_{21})\rho(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_2)c_{12}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_3; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_3) \\
&+ (1 - P_{31} - P_{32})\rho(\mathbf{x}_3; \mathbf{x}'_3)c_{12}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) \\
&+ c_{123}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2, \mathbf{x}'_3). \tag{1.6}
\end{aligned}$$

Transpozicioni operator  $P_{ij}$  označava da vrednosti  $i$  i  $j$ , koje su pridružene argumentima funkcija koje se množe, menjaju mesto ( $P_{21}\rho(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_2)c_{12}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_3; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_3) = \rho(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_2)c_{12}(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_3)$ ). Iako je ovde navedena ekspanzija sa dvočestični i tročestični operator, generalno se može zaključiti da problem koji se javlja jeste u tome što dvočestični statistički operator generalno ne može da se prosto faktoriše na proizvod jednočestičnih. Ukoliko bismo takvu faktorizaciju nametnuli radili bismo u Hartri, odnosno nakon anti-simetrizacije (uključen i operator  $P_{12}$ ), u Hartri-Fokovoj aproksimaciji koja ne unosi dodatnu neunitarnost u evoluciju pa se takav pristup tretmanu dvočestičnog statističkog operatora svodi na odsustvo korelacija između evolucije dve čestice, tj. uzimanjem da je  $c_{12} = 0$  [13, 58]. Za zatvorene sisteme odsustvo korelacija znači da se kvantna master jednačina jednočestičnog operatora svodi na Liuvil-fon Nojmanovu a teorije koje na ovakvim aproksimacijama počivaju su teorije srednjeg polja. Pored ovih korelacija generalno može se govoriti o korelacijama viših redova koje povezuju korelisanu evoluciju jedne čestice sa korelisanom evolucijom tri čestice ( $c_{123}$ ), korelisanu evoluciju čestice sa korelisanom evolucijom četiri čestice, itd. Kako red korelacija raste tako i njihov efekat opada što je i logično budući da su one posledica stepena interakcije koji se između čestica uzimaju da postoje. Kako je uzeto da je Kulonova, dvočestična interakcija ta kojom se opisuje

dinamika sistema jasno je da binarne koje povezuju dvočestične i jednočestične operatore  $c_{12}$  ali i tercijarne koje povezuju jednočestični tročestične operatore  $c_{123}$  moraju da budu uračunate. Ove druge moraju da budu uzete u obzir jer daju tročestični statistički operator od koga kroz BBKGY hijerarhiju (1.1) zavisi dvočestični. Prosto prekidanje ove hijerarhije tako što bi se svi viši redovi korelacije proglasili za nulu, generalno bi narušili zakone održanja [13, 14]. Zapravo, za gornje nametnuti uslov, tercijarne korelacije moraju da budu tako izabrane funkcije dvočestičnih a ove tako izabrane funkcije jednočestičnih, da se zakoni održanja neće narušavati. Do sada je poznat mali broj aproksimacija koje te uslove zadovoljavaju [13, 15, 16]. Zanimarivanje tercijarnih korelacija automatski zadovoljava zakone održanja a činjenica da je proces relaksacije tj. dostizanja ravnotežne raspodele praćen vremenskom zavisnošću binarnih korelacija, koje ka stacionarnim vrednostima konvergiraju za vreme koje je po pravilu kraće od vremena relaksacije, omogućava da se efekti inicijalnih korelacija ali i retardacije, tj. memorijski efekti (ne-Markovljevi procesi) uračunaju. Ipak dinamika koja odavde proizilazi je i dalje vremenski reverzibilna. Tek uzimanjem u obzir odgovarajućih aproksimacija za tercijarne korelacije može se dobiti ireverzibilna jednočestična dinamika odnosno dodatna korekcija na neunitarnu evoluciju indukovanu okolinom. Efekti pomenutih uračunavanja sadržani su u tzv. sopstvenoj energiji. Često se pod sopstvenom energijom podrazumeva zbir gore pomenutog vremenski nelokalnog i vremenski lokalnog, tj. Hartri-Fokovog doprinosa.

### 1.3 Generalni opis sistema

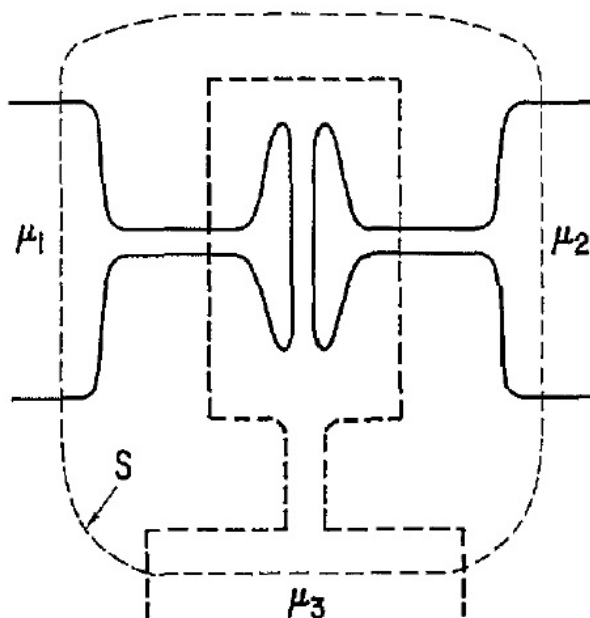
Šta sve do sada rečeno znači za evoluciju molekula koji je postavljen u kontakt između dve elektrode? Za početak, moramo imati kriterijum po kome ono što nazivamo prošireni molekul razlikujemo od elektroda [20–23]. Pod elektrodama podrazumevamo, za većinu slučajeva koji se eksperimentalno mogu realizovati, idealno provodne metale. Zna se da električno polje u koje je metal unet skoro istog trenutka biva izekranirano, što elektrodu čini ekvipotencijalnom. Ukoliko bi to polje bilo vremenski promenljivo [24–29, 31] ekvipotencijalnost bi sa porastom brzine promene vrednosti polja bila narušena kad odgovor elektrona u metalu više ne bi mogao da je isprati. Velika mobilnost elektrona u metalima neće dozvoliti njihovu transparentnost sve dotle dok se ne dostignu vrednosti plazmenih frekvencija, što za



Slika 1.5: Potencijalni profil mezoskopskog kondenzatora. Vrh i dno provodne trake, određeni vrednostima elektrohemijskog ( $\mu$ ) i elektrostatičkog ( $U$ ) potencijala, se dalje od obloga kondenzatora pomeraju sinhrono što je znak dobrog ekraniranja i ekvipotencijalnosti elektroda. U blizini obloga kondenzatora gde je mobilnost elektrona smanjena, ovaj obrazac je narušen. Tada je u linearnom režimu, veza između promene elektrostatičkog i promene elektrohemijskog potencijala zadata kroz *karakteristične potencijale* (na slici u blizini leve obloge kondenzatora, karakteristični potencijal je označen sa  $u_1$ ). Slika je preuzeta iz reference [25].

metale iznosi oko 10 eV i upravo su vrednosti plazmenih frekvencija gornja granica primenljivosti podele kompozitnog sistema na elektrode i prošireni molekul. Ekvipotencijalnost elektroda je naravno idealizacija kod vremenski promenljivih fenomena i može se reći da je ostvarena na skali većoj od dužine ekraniranja. Gausova teorema primenjena na mali deo zapremine linearnih dimenzija manjih od dužine ekraniranja, gde je polje nenulto, daje konačnu vrednost količine naelektrisanja sadržane u toj zapremini. Kako se ta zapremina povećava, ukupno sadržano naelektrisanje postaje manje sve dok potpuno ne padne na nulu kao posledica potpuno izekraniranog polja. Lokalno u elektrodi postoje mala odstupanja od uniformisanosti potencijala koja su praćena i malim odstupanjima od elektroneutralnosti ali ona na skali većoj od dužine ekraniranja iščezavaju [64] i generalno kvazistacionarna aproksimacija je zadovoljavajuća dok god je vreme trajanja ekscitacije dosta duže od vremena relaksacije. Aproksimacija kojoj se pribegava uzima da je ta dužina zanemarljivo mala u odnosu na linearne dimenzije tzv. proširenog molekula. U pitanju je objekat koji se sastoji od molekula i pridruženih delova elektroda sa kojima molekul ostvaruje kontakt, a čija je veličina određena zahtevom za elektroneutralnošću. Naime, značajnije

odstupanje od ekvipotencijalnosti nastupa kad se duž elektroda približavamo molekulu. Ovo je posledica sve manje elektronske mobilnosti i nemogućnost da polje bude efikasno, bezmalo u jednoj tački izekranirano, praćena je i značajnijim odstupanjem električnog potencijala od prostorno uniformnog ponašanja [25, 27, 28, 31]. Upravo mesto u elektrodama levo i desno od molekula gde se to događa određuje granice proširenog molekula. Unutar samog proširenog molekula polje je nenulto pa njegove dimenzije određuju onaj deo čitavog kompozitnog sistema elektroda i (fizičkog) molekula gde se pad napona događa. Kako prošireni molekul ima one dimenzije koje su neophodne kako bi polje bilo izekranirano, jasno je da će primenjena na njegovu zapreminu Gausova teorema dati da je ukupna količina naelektrisanja nula, odnosno da je ovako definisani objekat elektroneutralan. Ovim je ostvaren kriterijum kojim



Slika 1.6: Primer kapacitivno spregnutih provodnika. Isprekidanom linijom je označena površ koja obuhvata oblast unutar koje je električno polje nenulto. Linije polja ne penetriraju kroz površ, pa je unutar označene zapremine održana elektroneutralnost. Slika je preuzeta iz reference [25].

se pravi razlika između onoga što se u kvantnom transportu naziva prošireni molekul i elektrode. Sada se može napraviti veza između uvodne priče o otvorenim podsistemima i njihovim neunitarnim evolucijama. Pod podsistemom od interesa čije ponašanje i evoluciju izučavamo podrazumevaće se elektronska stanja u proširenom

molekulu dok će sve ostalo, elektrode kao i neelektronski stepeni slobode unutar molekula biti okolina. Iako, kao izolovan, molekul predstavlja stabilnu strukturu za koju se u odnosu na relevantne vremenske skale u kvantnom transportu, može reći da je beskonačno živuća, transparentnost takve strukture, pa samim tim i konačnost života njenih stanja, se obezbeđuje u kontaktu sa elektrodama. Molekul tada gubi svoje atribute, utapajući se u širi objekat proširenog molekula i intergiše se u kompozitni sistem. Uzimanjem parcijalnog traga statističkog operatora čitavog sistema po stepenima slobode okoline pa naknadno i po elektronskim stepenima slobode i uspostavljaajući pomenutu vezu jednočestičnih statističkih operatora i operatora viših redova, ostvaruje se efektivno neunitarna evolucija elektronskih jednočestičnih stanja proširenog molekula. Ona je dvojaka u smislu da jedan doprinos dolazi od okoline a drugi od elektron-elektron interakcije koja postaje dovoljno značajna da teorija Fermi tečnost više ne može da se primeni.

## 1.4 Mikroskopski i fenomenološki opis

Za opis linearnih dinamičkih korekcija struje oko ravnotežne ili DC vrednosti, razvijeni su kako mikroskopski, Butikerov [25, 63], tako i fenomenološki, Vang-Vang-Guov pristup [33, 65]. Dok je u prethodnom poglavlju izneta ideja mikroskopskog opisa ovde će se predstaviti fenomenološki pristup i napraviti poređenje između dva formalizma.

Fenomenološki pristup bavi se razmatranjem sistema u kome se uzima da dinamički odgovor sistema na eksternu pobudu ne postoji. Mala vremenski promenljiva struja pored doprinosa od struje čestica sadrži i struju pomeranja

$$\sum_{\alpha=L,R} i_{\alpha}(t) + \frac{dq(t)}{dt} = 0,$$

koje se na osnovu jednačine kontinuiteta zbrajaju u nulu. Kako je

$$\frac{dq(t)}{dt} = i^d(t)$$

struja pomeranja, onda se izraz za održanje naelektrisanja može zapisati i kao

$$\sum_{\alpha} (i_{\alpha} + i_{\alpha}^d) = 0.$$

Suma po  $\alpha$  označava sumu po parcijalnim doprinosima od elektroda dok je  $i_\alpha^d$  particija struje pomeranja. Kako su navedene struje odgovor na eksterne potencijale,  $(v_L, v_R) \equiv V$ , u levoj i desnoj elektrodi koje obeležavam zbirno oznakom  $V$ , gornji izraz se piše još i kao

$$\sum_{\alpha} (i_{\alpha}(\omega, V) + i_{\alpha}^d(\omega, V)) = 0.$$

Konduktansa struje čestica,  $G_{\alpha\beta}^p$ , se u linearnoj vezi u frekventnoj reprezentaciji predstavlja kao

$$i_{\alpha}(\omega, V) = \sum_{\beta} G_{\alpha\beta}^p(\omega)v_{\beta}(\omega),$$

dok bi doprinos ukupnoj konduktansi koji dolazi od struje pomeranja bio dat kroz vezu

$$i_{\alpha}^d(\omega, V) = \sum_{\beta} G_{\beta}^d(\omega)v_{\beta}(\omega).$$

Ukupna konduktansa bi bila

$$G_{\alpha\beta} = G_{\alpha\beta}^p + A_{\alpha}G_{\beta}^d,$$

i mora da poseduje sledeće osobine:

$$\sum_{\alpha} G_{\alpha\beta}(\omega) = 0 \text{ -zakon održanja struje,}$$

$\sum_{\beta} G_{\alpha\beta}(\omega) = 0$  -gejdz invarijantnost tj. nepromenljivost struje na simultanu promenu svih potencijala za istu vrednost. Da bi ovi uslovi bili zadovoljeni koeficijenti  $A_{\alpha}$  moraju da zadovoljavaju  $\sum_{\alpha} A_{\alpha} = 1$  (održanje struje) pa primenjujući ovaj rezultat na zahtav za gejdz invarijantnošću nalazi se da je

$$A_{\alpha} = -(\sum_{\gamma} G_{\alpha\gamma}^p)/(\sum_{\gamma} G_{\gamma}^d).$$

Ovim je dobijen izraz za konduktansu koja opisuje dinamičku konduktansu u blizini (nema DC napona) ili daleko (konačan DC napon) od ravnoteže

$$G_{\alpha\beta} = G_{\alpha\beta}^p - G_{\beta}^d \frac{\sum_{\gamma} G_{\alpha\gamma}^p}{\sum_{\gamma} G_{\gamma}^d},$$

što daje i izraz za dinamičku struju u fenomenološkom opisu

$$i_{\alpha}(\omega, V) = \sum_{\beta} G_{\alpha\beta}(\omega)v_{\beta}(\omega).$$



Mikroskopska teorija se bazira na eksplicitnom uračunavanju dinamičkog odgovora koji je dat kroz interni potencijal  $U$ . Njegov oblik zavisi od aproksimacije kojom smo tretirali Kulonovu interakciju. U ovoj tezi linearizovani dinamički odgovor će se tražiti u Hartri i Hartri-Fokov aproksimaciji. U Hartri aproksimaciji moguće je dodatno eksplicitno napraviti razvoj potencijala  $U$  po potencijalima  $v_\alpha$ , dok sama procedura linearizacije dinamičkog odgovora uključuje sve redove razvoja po  $v_\alpha$ . Izraz za održanje struje je (podrazumeva se zavisnost od frekvencije)

$$\sum_{\alpha=L,R} i_\alpha(U, V) + i^d(U, V) = 0,$$

i ovaj rezultat se može podeliti na dva doprinosa

$$\sum_{\alpha=L,R} i_\alpha(U) + i^d(U) = 0$$

i

$$\sum_{\alpha=L,R} i_\alpha(V) + i^d(V) = 0.$$

Iz zahteva za elektroneutralnošću centralnog regiona gde se dinamički odgovor tj.  $U$  javlja, a koja glasi  $i^d(U, V) = 0$  zaključuje se da mora važiti

$$\sum_{\alpha} i_\alpha(U) = i^d(V).$$

Ovo je ključni korak o kome je u prethodnom poglavlju već bilo reči a ticao se elektroneutralnosti centralnog regiona tj. proširenog molekula. Struja pomeranja je jednaka strujama koje su odgovor na indukovano polje u proširenom molekulu. Osim linearizacije odgovora, nije napravljena nikakva pretpostavka u vezi sa razvojem  $U$  po eksternim potencijalima, što ovaj pristup čini generalnijim nego što je to bilo u fenomenološkom opisu gde je konačna veza između struje i potencijala bila linearna. Ovde su mogu uračunati svi redovi razvoja. Ukoliko bi se iskoristila veza između indukovane i injektovane struje dobilo bi se da izraz za struju  $i_\alpha(U, V)$  sadrži eksplicitni doprinos od čestica  $i_\alpha(V)$  i implicitno uračunatu particiju struje pomeranja  $i_\alpha(U)$ . Ukoliko bismo se fokusirali na linearnu vezu između potencijala  $U$  i eksternih potencijala  $v_\alpha$ , moglo bi se između dva metoda napraviti poređenje. Kombinovanjem gornjih izraza nije teško dobiti da veza između struje dobijene u fenomenološkom postupku,  $i_\alpha^{\text{ph}}(V)$  i mikroskopski dobijene struje  $i_\alpha^{\text{micro}}(U, V)$ , glasi

$$i_\alpha^{\text{ph}}(V) = i_\alpha^{\text{micro}}(U, V) + A_\alpha i^d(V) - i_\alpha(U).$$

Da bi struje dobijene u dve različite teorije bile jednake moralo bi važiti da

$$i_\alpha(U) = A_\alpha i^d(V),$$

ali je zahtev za elektroneutralnošću uspostavljao vezu

$$\sum_\alpha i_\alpha(U) = i^d(V) = \sum_\alpha A_\alpha i^d(V)$$

iz koje ne sledi nužno i jednakost zasebnih doprinosa. Sa aspekta fenomenološke teorije o ovakvom poređenju se ne može ni govoriti budući da se ona ne bavi problemom internog potencijala. Ipak, može se reći da razlika između dva rezultata dolazi usled postupka u particionisanju struje pomeranja. Podrobnija analiza pokazuje da je unutar mikroskopskog pristupa neophodno raditi u Tomas-Fermi aproksimaciji kako bi se uspostavila ekvivalencija između dva pristupa. Dok je gejdž invarijantnost u fenomenološkom opisu automatski zadovoljena, mikroskopski postupak bi zahtevao eksplicitnu proveru. Kako će se pokazati upravo će ovaj uslov dovesti do uvođenja dodatnih članova u izraz za struju u slučaju kad su formalni gradivni elementi teorije, hamiltonijan, Grinove funkcije i sopstvena energija, reprezentovani u neortogonalnom bazu. Zbog svoje jednostavnosti fenomenološki model bi bio prvi izbor pri testiranju određene teorije.

## 1.5 Konduktansa

Konduktansa se može razviti po frekvenciji u atomskim jedinicama [25, 65, 66]

$$G_{\alpha\beta}(\omega) = G_{\alpha\beta}(0) - i\omega E_{\alpha\beta} + \omega^2 K_{\alpha\beta} + O(\omega^3), \quad (1.7)$$

gde je  $G_{\alpha\beta}(0)$  DC konduktansa,  $E_{\alpha\beta}$  je emitansa koja predstavlja faznu razliku između struje i napona, a  $K_{\alpha\beta}$  uračunava disipaciju. Da bi se shvatilo značenje emitanse poći će se od RC kola za koje važi

$$RC \frac{di(t)}{dt} + i(t) = C \frac{dV(t)}{dt},$$

odakle se nakon Furijeove transformacije dobija

$$i(\omega) = -i \frac{\omega C}{1 - i\omega RC} V(\omega) \approx (-i\omega C + \omega^2 C^2 R + O(\omega^3)) V(\omega).$$

Vidi se da je u čisto kapacitivnom režimu imaginarni deo konduktanse uvek negativan dok realni deo raste sa porastom frekvencije. Ovo ponašanje odgovara klasičnom opisu matrice kapacitivnosti čiji su dijagonalni elementi negativni a nedijagonalni elementi pozitivni. Zato i emitansa zadovoljava

$$\sum_{\beta} E_{\alpha\beta} = \sum_{\alpha} E_{\alpha\beta} = 0.$$

Ako bi se posmatralo RL kolo iz jednačine

$$Ri(t) + L \frac{di(t)}{dt} = V(t)$$

se nalazi da je

$$i(\omega) = \left( \frac{1}{R} + i \frac{\omega L}{R^2} - \frac{\omega^2 L^2}{R^3} + O(\omega^3) \right) V(\omega)$$

odakle se vidi da imaginarni deo raste a realni opada sa porastom frekvencije. U izrazu (1.7) se u induktivnom režimu sada emitansa ponaša tako da dijagonalni elementi postaju negativni a nedijagonalni elementi pozitivni. Da li sistem pretežno kapacitivano ili induktivano provodi sada se može utvrđivati analizom znaka imaginarnog dela konduktanse. Iako se gornji razvoj naziva i niskofrekventni limit [65], trebalo bi naglasiti da su u pitanju visoke frekvencije, budući da vrednosti  $\omega = 1$  u atomskim jedinicama odgovara frekvencija od 6.57PHz.

## 1.6 Karakteristične dužine

Kako se formalizam oslanja na efektivno jednočestični opis, procesima koji su karakteristični za jednočestičnu evoluciju mogu se pridružiti i odgovarajuća vremena. To su: De Brojjeva talasna dužina, srednji slobodni put i dužina relaksacije faze.

De Brojjeva talasna dužina je mera talasne dužine čestice,  $\lambda = h/p$ . Ukoliko posmatramo elektron na Fermi površi tada se gornji rezultat svodi na  $\lambda_F = 2\pi/k_F$  i tada govorimo o Fermi talasnoj dužini. Za kristalne strukture ovo je talasna dužina faze,  $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ , Blohovog elektrona. U metalima ona je reda dimenzija rešetke odnosno rastojanja između čvorova (tipično nekoliko Å), dok zbog male gustine provodnih elektrona u poluprovodnicima iznosi i nekoliko stotina Å.

Srednji slobodni put je put koji elektron pređe pre nego što kroz akt rasejanja izgubi svoj inicijalni impuls. Istorija kretanja elektrona biva potpuno izbrisana, odnosno događaji u različitim vremenskim trenucima su nezavisni (nekorelisani). Uz

ovakvu klasičnu pretpostavku koja ne razmatra memorijske efekte može se govoriti kako o srednjem slobodnom putu u toku koga dolazi kako do relaksacije impulsa,  $l_m$ , tako i do relaksacije energije,  $l_E$ . Sudari koji opisuju samo relaksaciju impulsa su elastični dok je proces relaksacije energije opisan neelastičnim sudarima. I jednoj i drugoj vrsti srednjeg slobodnog puta pridružuje se odgovarajuće vreme relaksacije. U metalima je vreme relaksacije na sobnim temperaturama reda  $10^{-14}s$  i uglavnom je neelastično po prirodi budući da dolazi od rasejanja na fononima. Srednji slobodni put kao put između dva sudara nezavisno od njihove prirode, kod amorfnih legura je reda  $100\text{Å}$  pa sve do reda  $10\mu m$  kod *GaAs/AlAs* heterostruktura. Promena (gubitak, relaksacija) impulsa i energije nastaje kao posledica sudara sa drugim elektronima, fononima ili nečistoćama u sistemu a upravo je relaksacija impulsa mehanizam koji je odgovoran za pojavu otpora u materijalima. Relaksacija energije podrazumeva da je relaksirao i impuls, dok obrnuto ne mora važiti. Odgovarajuće vreme koje prođe pre nego što impuls relaksira u kristalu iznosi  $t_m = l_m/v_F$ , gde je  $v_F$  brzina elektrona na Fermi površi. Idealan kristal bi trebalo da ima vreme relaksacije impulsa koje teži beskonačnosti ali su sudarni procesi ti koji mu daju konačnu vrednost. Takođe, vrednosti dužine srednjeg slobodnog puta i odgovarajućeg vremena relaksacije su osetljive na promenu temperature. Generalno, sa opadanjem temperature pomenute veličine rastu.

Fazno koherentna dužina ili dužina relaksacije faze predstavlja dužinu unutar koje se može govoriti o oscilatornom ponašanju faze talasne funkcije sa dobro definisanom frekvencijom. Ovo za posledicu ima da se unutar izraza za verovatnoću za propagaciju elektrona između dve tačke, javljaju i interferencioni članovi koji dolaze od sumacije po parcijalnim talasima za svaki mogući put kojim se elektron kreće. Razaranje takve interferencije dovodi do klasične verovatnoće, pa se koherencija vidi kao mera kvantnosti datog sistema. Vremena relaksacije impulsa i energije u slučaju elastičnih sudara traju pođednako dugo ali uzimanjem u obzir i postojanje neelastičnih sudara ta dva vremena ne iznose isto. Vreme dekoherencije sa druge strane može biti uporedivo sa pomenuta dva karakteristična vremena ali to generalno nije slučaj (npr. rasejanje na fononima male energije, gde je proces dekoherencije mnogo brži [67]) i upravo je vremenska skala na kojoj sistem možemo razmatrati u klasičnoj slici ona gde je vreme dekoherencije višestruko prebačeno. Jasno, za dovoljno male sisteme karakteristične dužine pridružne procesima relaksacije i dekoherencije mogu biti veće od posmatranog uzorka, što nas uvodi u režim u kome kvantni efekti više

ne mogu biti zanemareni. Kao što je već rečeno, transport predstavlja neravnotežni proces: statistički operator se ne može zadati u formi u kojoj se opisuje (veliki) kanonski ansambl već predstavlja vremenski zavisnu veličinu koja za vreme koje dovoljno dugo traje, relaksira ka ravnotežnim statističkim operatorima. Ovo znači da superpozicioni (nedijagonalni) članovi matrice neravnotežnog statističkog operatora fizičkog sistema u čistom stanju nakon vremena dekoherencije padaju na nulu, što za posledicu ima klasično ponašanje sistema gde se ukupan doprinos nekoj traženoj veličini (npr. struji) vidi kroz nezavisne doprinose različitih stanja, čime se dolazi do Omovog, difuznog režima [62]. Drugim rečima, fazno koherentna evolucija talasne funkcije se ogleda u mogućnosti da se vrednost faze elektronske talasne funkcije nađe u proizvoljnom trenutku i tački prostora na osnovu poznavanja inicijalnog talasnog paketa. Ukoliko bi se rasejanje dogodilo na nepokretnoj meti, do interferencije bi dolazilo između upadnog i reflektovanog dela talasnog paketa. Ovakav događaj bi za posledicu imao vreme dekoherencije koje je duže od vremena relaksacije ali bi za metu čije je kretanje nasumično došlo do razaranja interferencije i tada bi i faza relaksirala. Već pomenuto rasejanje na fononima je najčešći uzrok dekoherencije. Bez obzira da li se govori o čistom ili mešanom stanju mora se imati u vidu da je dekoherencija ireverzibilni proces, što znači da su procesi koji dovode do dekoherencije oni kod kojih je narušena simetrija u odnosu na vremensku inverziju [68, 69]. Ovo nadalje znači da dekoherencija ne može biti opisana Šredingerovom ili Liuvil-fon Nojmanovom jednačinom, koje opisuju koherentnu evoluciju gde sredina kroz koju se elektronski talas kreće ostaje potpuno inertna na njegovu propagaciju. Ovo se odnosi i na unutrašnje stepene slobode. Tek redukcija stanja kroz proces merenja (interakcije) dovodi do ireverzibilnosti. Kada se govori o provodnim elektronima, postoje tri procesa koji kroz akt interakcije dovode do dekoherencije i to su elektron-elektron, elektron-fonon i spin-flip interakcija [69, 70]. Kad je u pitanju elektron-elektron interakcija, na konačnim temperaturama dolazi do Džonson-Najkvistovog (Johnson -Nyquist) šuma [71] tj. termalnih fluktuacija elektronske gustine čime se kreira polje koje utiče na elektron. Što se tiče elektron-fonon interakcije ona je posledica narušenja translacione simetrije u kristalima gde dolazi do relaksacije energije u sudarima između elektrona i fonona. Spin-flip, kao proces gde nema transfera energije, je posledica magnetnih nečistoća unetih u sistem. Budući da takve nečistoće poseduju magnetni moment, spin elektrona u njihovoj blizini može da se sa datim momentom spregne i da promeni svoju orijentaciju. Dok su

efekti dekoherencije usled elektron-elektron kao i elektron-fonon interakcije temperaturno zavisni, u smislu da presek za pomenute mehanizme opada sa temperaturom (na  $T = 0$  relaksacije faze uopšte ne bi trebalo da bude), spin-flip dominantno zavisi od koncentracije magnetnih nečistoća. Ovde treba napomenuti da pored spin-flipa usled eksterne pobude, može doći i do spin-flipa kao posledica spin-orbit interakcije. Kada se govori o disipaciji i generalno o mehanizmima koji vode do termalizacije i kada se pravi poređenje sa dekoherencijom, važno je primetiti da je disipacija nužno praćena i dekoherencijom dok to u obrnutom slučaju ne mora važiti. Zato se može reći da se vremena dekoherencije i disipacije značajno razlikuju u smislu da je proces dekoherencije po pravilu daleko brži. Upravo to je i razlog klasične percepcije sveta oko nas gde procese termalizacije i njeno trajanje osećamo i vidimo dok to za koherenciju ne možemo reći. Zurek [53, 54] navodi primer kretanja planeta gde su njihove putanje klasične dok je tek mali deo inicijalne energije razmenjen sa okolinom. U tom smislu može se govoriti o vremenu dekoherencije u toku čijeg trajanja se relaksacioni procesi drugih veličina mogu zanemariti. U slučaju kvantnog transporta do dekoherencije neće doći dok god se rasejanje elektrona događa na objektima čiji kvantni brojevi ostaju nepromenjeni u aktu interakcije. Kao posledica koherentnog transporta u kome, prosto rečeno, elektron poseduje talasna svojstva, interferencija dovodi do fenomena poput kvantizacije konduktanse [8, 72–74] slabe lokalizacije [75], rezonantnog tuneliranja [76], kao i univerzalnih fluktuacija konduktanse [77]. Jedna od pojava interferencionog ponašanja talasne funkcije je Aharonov-Bomov efekat, gde transmisija eksplicitno zavisi od faze talasne funkcije. Aharonov-Bomove oscilacije konduktanse u geometriji prstena, sa periodom oscilacija koji je određen kvantom magnetnog fluksa dolaze kako od interferencije između putanja direktno reflektovanog elektrona i elektrona koji je obilazeći jednom oko prstena pokupio fazu [78], tako i od interferencije između vremenski inverznih puteva oko prstena [79].

Kada se govori o veličini posmatranog sistema i efektima koherencije, za određenu observablu  $\hat{A}$ , na nivou mesoskopske fizike, važnu ulogu ne igra samo očekivana vrednost  $\langle \hat{A} \rangle$  već i varijansa  $\langle (\delta \hat{A})^2 \rangle$  gde je  $\delta \hat{A} = \hat{A} - \langle \hat{A} \rangle$ . Za odnos između varijanse i očekivane vrednosti se generalno može uzeti

$$\frac{\langle (\delta \hat{A})^2 \rangle}{\langle \hat{A} \rangle^2} \sim \left( \frac{L_0}{L} \right)^D,$$

gde je  $L$  linearna dimenzija uzorka,  $D$  efektivna dimenzionalnost sistema, a  $L_0$  je

najmanji deo sistema koji se može smatrati statistički nezavisnim. Ovo znači da je ukupni doprinos observabli  $\hat{A}$  došao od  $N$  nezavisnih doprinosa dobijenih nakon podele sistema na  $N$  statistički nezavisnih delova. Upravo  $N$ -ti deo čitavog sistema poseduje linearne dimenzije  $L_0$ . Tada je  $\langle \hat{A} \rangle \sim N^2$  i  $\langle (\delta \hat{A})^2 \rangle \sim N$ , pa se vidi da će značaj fluktuacija zavistiti od podele sistema na najmanje statistički nezavisne delove. Kod postojanja koherentnog transporta,  $L_0$  odgovara fazno koherentnoj dužini. Za propagaciju između dve tačke  $A$  i  $B$ , za ukupnu verovatnoću se uzima da je  $\text{Prob}_{AB} = |\sum_{i \in \text{paths}} W_i|^2$ , gde se pod sumom po svim mogućim putanjama nalaze amplitude verovatnoće koje su date  $W_i = \sqrt{|W_i|} e^{i\phi_i}$ . Pri tome je u polarnoj reprezentaciji,  $|W_i|$  data kao klasična verovatnoća  $i$ -te trajektorije sa fazom  $\phi_i$ . Sada je  $\text{Prob}_{AB} = \sum_i |W_i|^2 + 2 \sum_{ij} \sqrt{|W_i| |W_j|} \cos(\phi_i - \phi_j)$ , gde prva suma sa desne strane predstavlja klasičnu verovatnoću, dok je duga suma kvantna, interferenciona korekcija. Nalazi se da je  $\langle \text{Prob}_{AB}^2 \rangle = \langle \text{Prob}_{AB} \rangle^2 + 2 \sum_{ij} \sqrt{|W_i| |W_j|}$ , čime se pokazuje da interferencija, vodi ka nezanemarljivim fluktuacijama. Kako je makroskopski pokušaj opisa fizičkih sistema sve manje i manje pouzdan sa observabilnošću fluktuacija, jasna je veza između koherentnog kretanja i kvantnog opisa sistema [80].

Na kraju preostaje da se uvede i **dužina lokalizacije**,  $\xi$  koja odgovara linearnim dimenzijama prostora unutar kojih je talasna funkcija lokalizovana. U odsustvu interakcije ili konfirmirajućeg potencijala, rešenje Šredingerove jednačine su ravni talasi i upravo je akt interakcije odgovoran za lokalizovanje talasne funkcije. U odsustvu interferencije između centara rasejanja otpornost opada sa porastom dužine provodnika. Ukoliko se uključe i interferencioni efekti pokazuje se da otpornost eksponencijalno raste sa dužinom provodnika onda kad je dužina lokalizacije uporediva sa dužinom koherencije (jaka lokalizacija), dok se za slučaj dužine lokalizacije koja je veća od dužine koherencije ulazi u režim slabe lokalizacije [81].

## 1.7 Transportni režimi

Uvođenjem karakterističnih dužina, može se govoriti o određenim transportnim režimima.

### Režim slabe lokalizacije:

Ukoliko je srednji slobodni  $l_m$  uporediv sa Fermijevom (De Brojli) talasnom dužinom  $\lambda_F$  ali mnogo manji od dužine koherencije  $l_\phi$ , režim slabe lokalizacije će

važiti u slučaju da su dužina provodnika  $L$  kao i dužina lokalizacije  $\xi$ , mnogo veće od  $l_\phi$ . Kretanje elektrona se tada opisuje kvantnom difuzijom, koja u slučaju kad srednji slobodni put  $l_m$  postaje sve veći u odnosu na  $\lambda_F$ , prelazi u semi-klasični opis gde trajektorije elektrona postaju klasične ali interferencija još uvek postoji. Nasuprot ovome, u slučaju da je pomenuta hijerarhija dužina izmenjena tako što dužina srednjeg slobodnog puta  $l_m$  postaje veća od dužine koherencije  $l_\phi$ , ulazi se u režim klasičnog difuznog transporta.

#### **Kvantni i klasični režim jake lokalizacije:**

Uporedivost  $\xi$ ,  $l_m$  i  $\lambda_F$  gde pri dovoljno niskim temperaturama  $l_\phi$  postaje duže od gornjih dužina, uvodi sistem u režim jake lokalizacije koji se ne može opisati difuzno već hoppingom između lokalizovanih stanja. Kvantni opis koji počiva na interferenciji biva narušen (zbog npr. porasta temperature) za  $\xi > l_\phi$  što dovodi do klasične jake lokalizacije.

#### **Mezoscopski režim:**

Dimenzionalnost mezoscopskog sistema je određena uporedivošću  $l_\phi$  sa linearnim dimenzijama sistema. Ovo znači da će sistem biti mezoscopski trodimenzionalan, dvodimenzionalan, jednodimenzionalan ili nula-dimenzionalan u zavisnosti da li su tri, dve, jedna ili nijedna dimenzija sistema veće od dužine  $l_\phi$ . Sistem dodatno postaje mezoscopsko-difuzan kad linearne dimenzije sistema postaju mnogo veće od srednjeg slobodnog puta.

#### **Balistički režim:**

Kada jednodimenzionalni ili nula-dimenzionalni mezoscopski sistemi imaju dimenzije manje od srednjeg slobodnog puta, rasejanje i sudari na fluktuacijama potencijala unutar uzorka postaju zanemarljivi i sistem balistički provodi.

## **1.8 Priroda kretanja**

Talasno, odnosno čestičnom kretanje elektrona, nameće dva bazična pristupa u formulaciji elektronskog transporta. Prvi je da elektronski transport predstavlja proces pri kome se elektronska stanja menjaju usled delovanja eksternog polja i da događaji rasejanja i sudari sa elektronima, fononima i nečistoćama deluju kompenzujuće u odnosu na ubrzanje koje je saopšteno eksternim poljem. Kada se ova dva antagonistička procesa izjednače, stabilno stanje (ali ne i ravotežno!) se uspostavlja. Gornji pristup je sadržan u Drudeovoj, Bocmanovoj kao i Kuboovoj teoriji, i



dominantno počiva na čestičnom tretmanu prirode elektrona [82]. Unutar ovakvog pristupa može se smatrati da je struja čestica odgovor na primenjeno električno polje. Drugačija formulacija elektronskog transporta je da je o pitanju proces gde se upadni talas kojim je predstavljena talasna funkcija elektrona rasejava i gde je provodnost određene sredine predstavljena kao funkcija koeficijenta transmisije, gde su prethodno nametnuti odgovarajući granični uslovi. Upravo su centri rasejanja i nečistoće mesta u sistemu gde lokalno dolazi do formiranja polja pa se ovakav pristup razlikuje od prethodno navedenog i u tome što je flux čestica odgovoran za indukciju polja, pa se može govoriti o polju kao odgovoru na fluks čestica [7, 8]. Fluks elektrona predstavljen kao talas, daje konduktansu koja u uslovima linearne zavisnosti između struje i napona, predstavlja linearnu funkciju koeficijenta transmisije a koeficijent proporcionalnosti u odsustvu magnetnog polja i sa spinskom degeneracijom, iznosi jedan kvant provodljivosti  $G_0 = 2e^2/h$ . Čak i uslovima idealne transmisije provodljivost ne može biti manja od  $G_0$ . U uslovima koherentnog transporta koji je Landauerovim konceptom uzet u obzir, ovakav rezultat se tumači kontaktnim otporom između posmatranog sistema i rezervoara koji su na dva kraja tj. u dva kontakta spojena sa njim. Dok jedan rezervoar predstavlja izvor ili emiter elektrona, drugi je kolektor elektrona koji su transmitovani kroz provodnik. Na kontaktima ne dolazi do refleksije talasa i jednom kad talas izađe iz prvog rezervoara sa dobro definisanim kvantnim brojevima (u rezervoarima vlada stacionarno, ravnotežno stanje) uđe u sistem odnosno provodnik, jedini mehanizam koji ga vraća u rezervoar odakle je emitovan je refleksija do koje dolazi u provodniku. Kontaktni otpor je posledica redistribucije elektrona do koje na spojevima dolazi s obzirom na transferzalnu kvantizaciju propagirajućih stanja u provodniku malog poprečnog preseka, dok termalizovani elektroni u rezervoarima imaju kvazikontinualni spektar. Ovakav pristup je razrađen u vreme kad se pedesetih godina pojavio Kuboov formalizam i predstavlja odgovor na određene nelogičnosti vezane za kvantni transport koje su u pomenutom formalizmu bile sadržane, a tiču se oslanjanja na Šredingerovu, tj. Liuvil-fon Nojmanovu jednačinu, gde koncepti otvorenosti sistema i disipacije nisu ugrađeni pa ireverzibilnost procesa relaksacije kao i disipaciju u konačnom sistemu nije moguće objasniti unitarnošću evolucije. Ovo nužno nameće termostat ili rezervoar kao spoljašnju sredinu sa kojom je posmatrani sistem u sprezi i koja ima veliki (zapravo beskonačan) broj stepeni slobode.

Pre nego što se napravi analizu pomenutih formalizama i kako su njihove manj-

kavosti dovele do savremene formulacije kvantnog transporta na jeziku Grinovih funkcija, pokušaću da najkraće sublimiram prirodu problema koja se pred istraživače postavlja. Na početku je već ukazano a ovde se dodatno razrađuje: složenost sistema koji se opisuje ne počiva samo na velikom broju stepeni slobode već i na činjenici da transport predstavlja po svojoj definiciji neravnotežnu pojavu; za razliku od stacionarnog opisa gde u slučaju kompletnog merenja možemo dobiti čisto stanje kome u principu mogu biti pridruženi dobri kvantni brojevi, neravnotežni sistemi su u stanju dinamičke promene gde se očekivane vrednosti observabli mogu dobiti statističkim usrednjavanjem budući da je naše poznavanje ograničeno na mešano stanje; iako problem interakcije između konstituenata sistema ponekad može biti prevaziđen konceptom Fermi tečnosti što nam omogućava rad za kvadratičnim kvazičestičnim hamiltonijanom (aproksimacija srednjeg polja), u principu je neunitarna evolucija određenih kvantnih brojeva ta koja mora biti uzeta u obzir; mnogočestični opis i odgovarajuće tehnike se nameću kao neophodne kako bi se promena stanja sistema verno opisala; promena stanja elektrona koje utiče na generisanje unutrašnjeg polja koje modifikuje polja koja su struju elektrona pokrenula, predstavlja samousaglašeni efekat ekraniranja; elektroni kao fermioni ne interaguju među sobom samo Kulonovom interakcijom već se moraju uzeti u obzir i izmehanski efekti a mnogočestični pristup, pored pomenuta dva mehanizma interakcije, razmatra i korelacije koje između elektrona postoje, što dovodi dotle da razne konfiguracije sistema (beskonačno mnogo!) moraju da budu uračunate a pri tom ni za jednu od njih Kulonova interakcija nije statička veličina već je dinamički izekranirana; na posletku, u obzir se mora i uzeti i sama mikroskopska struktura sistema, koja podrazumeva i uračunavanje interakcije sa pozitivnim jonima, tj. jezgrima u kristalnoj rešeci. Očigledno, napasti ovakav problem predstavlja izuzetno zahtevan postupak koji se sprovodi korišćenjem manje ili više dobrih aproksimativnih tehnika. Teorija funkcionala gustine (density functional theory-DFT) kao i formalizam neravnotežnih Grinovih funkcija (non-equilibrium Green's functions-NGF) su metodi koji su konceptualno ustrojani tako da u principu mogu da daju egzaktno rezultate ali praktična upotreba pomenutih tehnika se svodi na aproksimacije koje primenjene na neki fizički sistem mogu da daju dobre rezultate dok za neki drugačiji sistem to više ne mora važiti. Nedostatak univerzalnosti se u slučaju DFT-a ogleda u nepoznavanju ekzaktnog izmehansko-korelacionog funkcionala gustine, dok u slučaju NGF-a, kao dijagramsko-perturbativne tehnike, prepreku predstavlja beskonačno sumiranje po svim mogućim konfiguracijama si-

stema pa se rešenje traži u beskonačnim ali konvergentnim sumama samo određenih doprinosa koji da bi bili i fizički prihvatljivi moraju dodatno da zadovoljavaju uslove konzervacije naelektrisanja, impulsa i energije.

## 1.9 Čestični opis elektronskog transporta

Istorijski, Drudeov klasični model uspostavlja relaciju između provodnosti i mikroskopski svojstava provodnih elektrona, kao što su njihova efektivna masa i gustina. Model važi u režimu Omovog zakona kojim je uspostavljena linearna veza između električnog napona i struje,

$$V = RI,$$

odnosno lokalno:

$$\mathbf{E} = \rho_e \mathbf{j},$$

gde su uvedeni električno polje ( $\mathbf{E}$ ), gustina struje ( $\mathbf{j}$ ) i gustina elektrona ( $\rho_e$ ). Klasični rezultat nadalje vodi ka izrazu za konduktansu

$$G = \frac{\sigma S}{L},$$

koja zavisi od geometrije provodnika, poprečnog preseka,  $S$ , i dužine  $L$ . Model ispravno predviđa da je uzrok otpornosti promena impulsa elektrona, tj. relaksacija između dva događaja (sudara) u toku koje elektron biva pokretan električnim poljem, što se vidi iz izraza za statičku

$$\sigma = \frac{\rho_e e^2 \tau_m}{m},$$

odnosno dinamičku provodnost

$$\sigma(\omega) = \frac{\rho_e e^2 \tau_m}{m(1 - i\omega\tau_m)}.$$

Pored vremena relaksacije impulsa ( $\tau_m$ ), karakteristična vremena kojima se opisuju procesi relaksacije energije ( $\tau_E$ ), odnosno faze ( $\tau_\phi$ ) nas upućuju na određene vremenske skale u okviru kojih se npr. neki događaj desio dok za to isto vreme neka druga veličina nije još relaksirala. Za dovoljno male sisteme pomenutim vremenima

se pridružuju i karakteristične distance koje elektron između dva događaja pređe, a veza između njih i odgovarajućih vremena je uvođenjem srednje brzine kretanja elektrona gde se kao prirodni izbor nameće brzina na Fermi površi. U okviru Drudeovog modela dinamika elektrona je opisna klasično bez interferencionih efekata, sa zanemarenom Kulonovom interakcijom (zapravo aproksimacija krutih sfera) gde ne postoji definisana distribucija raspodele elektrona. Takođe, događaji su nekorelisani i između sudara ne postoje memorijski efekti.

Prvi korak ka popravci Drudeovog modela bi bio uvođenje neravnotežne distribucije raspodele elektrona po brzinama. Poznavanjem neravnotežne jednočestične distribucije  $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$ , koja je definisana kao verovatnoća nalaženja jedne čestice u infinitezimalnom delu zapremine faznog prostora a čiji je proizvod za infinitezimalnom zapreminom faznog prostora  $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)d\mathbf{r}d\mathbf{p}$ , definisan kao prosečan broj čestica koji se u određenom vremenu  $t$  nalazi u delu faznog prostora  $d\mathbf{r}d\mathbf{p}$ , mogu se u principu odrediti veličine poput struje, broja čestica ili energije. Polazeći od Liuvilove jednačine za  $N$ -čestičnu distribuciju (zatvoren sistem)

$$\frac{\partial f_N}{\partial t} = \{H, f_N\}$$

jednočestični opis vodi ka Bolcmanovoj jednačini

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\mathbf{p}}{m}\nabla_{\mathbf{r}}f - \nabla_{\mathbf{r}}V\nabla_{\mathbf{p}}f = I,$$

gde je  $I$  kolizioni integral u kome je sadržana i dvočestična distribuciona funkcija. Leva strana gornjeg izraza dolazi od totalnog izvoda jednočestične distribucije po vremenu i u odsustvu interakcija, distribucija kao i zapremina jednočestičnog faznog prostora bi bila konzervisana veličina,

$$\frac{df(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)}{dt} = 0.$$

Interakcije utiču da se čestice rasejavaju u ili iz zapremine faznog prostora, što distribuciju više ne čini integralom kretanja, te se na desnoj strani, za slučaj dvočestične Kulonove interakcije  $W(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$  javlja kolizioni integral,

$$I = \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}'\nabla_{\mathbf{r}}W(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)\nabla_{\mathbf{p}}f_2(\mathbf{r}, \mathbf{p}; \mathbf{r}', \mathbf{p}', t),$$

sa prisutnom dvočestičnom distribucijom,  $f_2$ . Generalno, jednačina kretanja  $n$ -čestične distribucije uvek će sadržati kolizioni integral koji zavisi od  $n + 1$ -čestične

distribucije, što, kao što je na početku rečeno, uvodi beskonačnu, BBKGY hijerarhiju spregnutih jednačina. Ovo nameće razne aproksimativne postupke kojima bi se zatvorila Bolcmanova jednačina. Prosta faktorizacija  $f_2$  na proizvod jednočestičnih distribucija bi dala jednačinu Vlasova, čime bi se kolizioni integral uklonio i ugradio kao srednje polje u efektivni potencijal

$$V_{eff.} = V_{ext.} + \int d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \nabla_{\mathbf{r}} W(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \nabla_{\mathbf{p}} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}; \mathbf{r}', \mathbf{p}', t).$$

Korak bliže vernijem opisu elektronskog transporta bi bilo uvođenje kvantno mehaničke prirode elektronskih stanja kroz korišćenje Fermi statistike. Ono što ovakvom pristupu i dalje nedostaje je to što je kretanje elektrona između dva događaja i dalje opisano klasično, budući da Fermi raspodela i dalje opisuje nezavisne čestice pa je promena distribucije usled međučestičnog potencijala zanemarena. Jedna od posledica ovoga je i da je energija konzervisana samo u slučaju slabo interagujućeg limita. Konceptualni nedostatak je zanemarivanje kvantnih korelacija koje dolaze usled superpozicije stanja, pa se kvantna master jednačina može shvatiti kao generalizacija koja se u semi-klasičnom limitu redukuje na Bolcmanovu onda kada se zanemare nedijagonalni elementi statističkog operatora. Klasičan opis kretanja između događaja podrazumeva heuristički uvedeno vreme relaksacije ili vreme rasejanja i kvantno mehaničke korekcije su moguće unutar Bolzmanovog formalizma. Sa tim u vezi je značajno razumevanje relaksacije impulsa, odgovorne za pojavu otpora, kao dostizanje lokalne ravnoteže (Bolcmanova H teorema), odnosno distribucije koja iako funkcionalno zadata Fermi raspodelom, poseduje parametre poput hemijskog potencijala i temperature koji su funkcije položaja i vremena. Nasuprot tome, korelacije koje distribuciona funkcija ne sadrži, predstavljaju ograničenje koje se može prevazići primenom metoda mnogočestičnog kvantno mehaničkog opisa, tj. kvantnom teorijom polja uvedenom kroz koncept propagatora odnosno Grinovih funkcija. Uspostavljanjem veze između distribucije koji nema dobro definisan kvantno mehanički karakter (nije pozitivno definitna) i Grinovih funkcija, dobija se tzv. Vignerova (Eugene Wigner) funkcija i ona predstavlja najbliže što distribucija može da kvantnomehanički obuhvati [13, 70]. Ono što Fermi statistika unutar Bolcmanovog formalizma unosi jeste da je vreme relaksacije funkcija energije i da su kinetički fenomeni opisani za energije u neposrednoj blizini Fermi površi. Da bi se vreme relaksacije tretiralo kvantno mehanički, kolizioni integral se mora predstaviti kroz stopu ili ratu rasejanja (scattering rate) iz jednog u drugo elektronsko

stanje i u prvom redu teorije perturbacije se to čini u Bornovoj aproksimaciji za  $f_2$  i korišćenjem Fermijevog zlatnog pravila koje predstavlja vremenski asimptotsko rešenje gde se vremenski zavisna perturbacija spreže sa fizičkim sistemom čiji je spektar (kvazi)kontinualan [58, 62]. Time se dolazi do opisa gde je kolizioni integral

$$I = - \int (W_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)(1 - f(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t)) - W_{\mathbf{p}'\mathbf{p}} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t)(1 - f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t))) d\mathbf{p}',$$

zadat preko rata rasejanja  $W_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} = \frac{2\pi}{\hbar} | \langle \mathbf{p} | \hat{W} | \mathbf{p}' \rangle |^2 \delta(\epsilon_{\mathbf{p}} - \epsilon_{\mathbf{p}'})$ . Sada je u okviru predstavljenog formalizma moguće uvesti vreme relaksacije

$$\frac{1}{\tau_{\mathbf{p}}} = \int W_{\mathbf{p}\mathbf{p}'} (1 - f(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t)) d\mathbf{p}',$$

koje je intuitivno jasno povezano sa stopama rasejanja. Dok je  $W_{\mathbf{p}\mathbf{p}'}$  gustina verovatnoće prelaza u jedinici vremena iz stanja sa impulsom  $\mathbf{p}$  u stanje sa impulsom  $\mathbf{p}'$ , dotle su  $f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t)$  i  $(1 - f(\mathbf{r}, \mathbf{p}', t))$  popunjenost stanja  $\mathbf{p}$  odnosno nepopunjenost stanja  $\mathbf{p}'$ , respektivno. U svojoj najprostijoj formi kolizioni integral se može prikazati kao

$$I = - \frac{f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) - f_{\text{eq}}(\mathbf{r}, \mathbf{p})}{\tau},$$

gde izraz  $f_{\text{eq}}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = 1/(e^{\epsilon(\mathbf{p}) - \mu(\mathbf{r})/k_B T(\mathbf{r})} + 1)$ , ukazuje da elektroni koji dostignu lokalnu ravnotežu u svim daljim rasejanjima ne menjaju distribuciju. Integrali  $n(\mathbf{p}, t) = \int f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{r}$ ,  $\mathbf{j}(\mathbf{p}, t) = -e \int \frac{\mathbf{p}}{m} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{r}$  i  $\epsilon(\mathbf{r}, t) = \int \frac{\mathbf{p}^2}{2m} f(\mathbf{r}, \mathbf{p}, t) d\mathbf{r}$  daju izraze za neravnotežnu gustinu čestica, gustinu struje kao i energiju, respektivno. U vezi sa poslednjim izrazom ostaje kao ograničenje teorije, već rečeni, slabo interagujući limit budući da je konzervisana veličina ukupna a ne kinetička energija.

Teorije linearnog odziva kao što je ova predstavljaju značajan pomak ka punom kvantno mehaničkom tretmanu a linearizacija odgovarajućih dinamičkih veličina se svode na korekcije istih oko njihovih ravnotežnih vrednosti. Upravo postupak kojim se iz Liuvilove jednačine

$$i\hbar \frac{d\hat{\rho}(t)}{dt} = [\hat{H}(t), \hat{\rho}(t)],$$

određuje linearna korekcija ravnotežnog statističkog operatora kao odgovor na vremenski zavisnu pobudu, pa samim tim i linearna dinamička korekcija veličina koje su nam od interesa, je sadržan u Kuboovom formalizmu. Kako je

$$\hat{\rho}(t) = \hat{U}(t_0, t) \hat{\rho}(t_0) \hat{U}(t, t_0), \quad (1.8)$$

gde je uzeto da je za svaki trenutak  $t \leq t_0$  sistem opisan ravnotežnim statističkim operatorom koji pod uticajem male perturbacije  $\hat{v}(t)$  koja počinje da deluje nakon trenutka  $t_0$ , počinje da evoluiru dajući neravnotežni operator  $\hat{\rho}(t > t_0)$ , program Kuboove teorije se sastoji u tome da se evolucionni operator  $\hat{U}(t, t_0)$  linearizuje po vremenski zavisnom doprinosu unutar hamiltonijana

$$\hat{H}(t) = \hat{h} + \hat{v}(t).$$

Ovde je  $\hat{h}$  ravnotežni, vremenski nezavisni deo Hamitonijana koji pored kvadratičnog doprinosa može da zadrži i doprinose usled interakcije koji ne mogu da budu uključeni kroz srednje polje. Kako se ukupan evolucionni operator može faktorisati

$$\hat{U}(t, t_0) = \hat{U}_h(t, t_0)\hat{U}_{v_h}(t, t_0),$$

gde je

$$\hat{U}_{v_h}(t, t_0) = \mathbb{T}(e^{-i/\hbar \int_{t_0}^t \hat{v}_h(t') dt'}),$$

evolucionni operator za vremenski deo Hamitonijana u interakcionoj slici, tj.  $\hat{v}_h(t) = \hat{U}_h(t_0, t)\hat{v}(t)\hat{U}_h(t, t_0)$ , linearizacija (prva Bornova aproksimacija)  $\hat{U}_{v_h}(t, t_0)$  vodi ka sledećoj aproksimaciji izraza (1.8)

$$\hat{\rho}(t) = \hat{\rho}_h(t) - \frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t \hat{U}_h(t, t')[\hat{\rho}_h(t'), \hat{v}(t')]\hat{U}_h(t', t) dt'. \quad (1.9)$$

Linearizacijom je postavljena osnova da se dinamičke korekcije observabli predstave usradnjavanjem po poznatom, ravnotežnom statističkom operatoru  $\hat{\rho}_h$ . Činjenica da se polazi od jednačine kretanja statističkog operatora zatvorenog sistema, strogo matematički gledano, znači unitarnu evoluciju  $N$ -čestičnog sistema. Zbog toga se program linearizacije, pored toga što se zahteva da vremenska perturbacija bude mala, oslanja i na zahtev da perturbacija bude dovoljno brza kako se unitarnost nametnuta Liuvil-fon Nojmanovom jednačinom ne bi značajnije narušila. Ono što Kuboov formalizam unosi jesu efekti retardacije, tj. memorijski efekti gde dinamička korekcija određene observable u nekom trenutku sada zavisi od svih trenutaka koji su posmatranom trenutku prethodili. Ovo je značajan pomak u odnosu na Bolcmanov formalizam, gde je istorija kretanja čestice bila nasumična između sudara. Kuboov formalizam nam pokazuje i da odgovor sistema, poput struje, na malu perturbaciju, tj. električno polje, u vezi sa korelacijama između spontano fluktuirajućih gustina struja. Fluktuciono-disipacioni teorem će matematički biti formulisan u teoriji Grinovich funkcija. Konceptualni problem zatvorenog sistema i čestična interpretacija transporta dovodi do Ladauer-Butikerove teorije.

## 1.10 Landauer-Butikerov formalizam

Kada se govorilo o Drudeovoj teoriji kao i o Bolcmanovom pristupu pa i o linearnom odgovoru na eksternu perturbaciju, podrazumevalo se da je zajednički imenitelj struja koja je pokrenuta električnim poljem koje je uspostavljeno u sistemu. Ideja koja leži iza Landauer-Butikerovog formalizma [7, 8, 24, 64, 72, 74, 83] je da se stuja može shvatiti kao posledica ubacivanja čestica iz rezervoara koji ostvaruju fizički kontakt sa provodnikom i koji su u stanju termodinamičke ravnoteže i koje sa određenom verovatnoćom mogu doći do suprotnog kraja uređaja gde bi bile prosleđene u rezervoar. Kretanje naelektrisanja kroz provodnik bi generisalo polje koje bi na naelektrisanja samousaglašeno delovalo. Time bi se došlo do viđenja transporta kao procesa kod kojih je struja ta koja generiše polje. Za idealan provodnik koji je spojen sa rezervoarima elektrona na svojim krajevima koji imaju vrednost elektrohemijskih potencijala  $\mu_L$  (levi) i  $\mu_R$  (desni) na apsolutnoj nuli se zna da je konduktansa

$$G_0 = \frac{2e^2}{h}, \quad (1.10)$$

gde je uzeto da je provodnik dovoljno uzan da dozvoljava postojanje samo jednog transferzalnog kanala energije manje od Fermijeve. Broj 2 koji stoji u izrazu dolazi od sume po spinu. Polje koje pokreće elektrone je zbir primenjenog elektročnog polja i gradijenta hemijskog potencijala i ono daje napon između rezervoara elektrona. Zato je elektrohemijski potencijal definisan kao zbir hemijskog i elektrostatičkog potencijala. Da bi se došlo do izraza za  $G_0$ , poći će se od talasne funkcije u provodniku

$$\psi_{nk_n} = \phi_n(y, z) \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ik_n x},$$

gde je uzeto da je dužina provodnika  $L$  mnogo veća od poprečnih dimenzija, pa je longitudinalno stanje opisano ravnim talasom dok je transferzalnom stanju pridružen kvantni broj  $n$ . On će prebrojavati mode tj. kanale duž koji talas propagira.

Energija ovakvog stanja je data kao

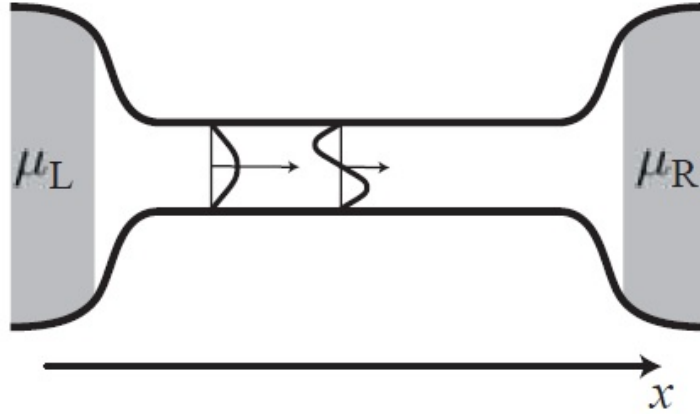
$$E_{nk_n} = E_n + \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m},$$

gde doprinos  $E_n$  dolazi od kvantizacije normalno na osu provodnika. Duboko u rezervoarima (elektrodama) stanja su definisana kao

$$\Psi_{nk_n}^R = \sum_{m \in R} t_{nm} \psi_{mk_m} \quad (1.11)$$

$$\Psi_{nk_n}^L = \psi_{nk_n} + \sum_{m \in L} r_{nm} \psi_{mk_m}^*, \quad (1.12)$$





Slika 1.7: Leva i desna elektroda povezane uskim provodnikom. Zbog razlike u vrednostima elektrohemijjskih potencijala ( $\mu_L > \mu_R$ ), elektronski talas propagira sa leve na desnu stranu. Zbog transferzalne konfirmiranosti mode imaju diskretne vrednosti. Slika je preuzeta iz reference [48].

gde su  $t_{nm}$  i  $r_{nm}$  koeficijenti u razvoju funkcija u desnoj odnosno u levoj elektrodi (važi da je zbog većeg elektrohemijjskog potencijala leve elektrode, kretanje elektrona usmereno od leve ka desnoj elektrodi). Dok izraz (1.11) ukazuje na stanje u desnoj elektrodi, koje je dobijeno kao zbir frakcija stanja koja su sleva nadesno propagirala, jednačina (1.12) je izraz sa stanje u levoj elektrodi koje je superpozicija početnog talasa kao i frakcije stanja povratnih talasa koji su se na svom putu rasejali tako da su se vratili u levu elektrodu. Pomenute frakcije stanja u desnoj i levoj elektrodi će biti povezane tako da evoluciju čuvaju unitarnom čime je održavana ukupna količinu naelektrisanja. Pitanje koje se postavlja na ovom mestu je kako elektroni populišu stanja? Pretpostavka od koje se pošlo je da su elektrode u termodinamičkoj ravnoteži ali sami elektroni na svom putu kroz provodnik to ne mogu biti. Mehanizam koji bi ih u ravnotežu doveo i samim tim im dodelio odgovarajuću Fermi raspodelu mora da sadrži sudarne procese tj. rasejanje. Ukoliko bi između različitih kanala postojala koherencija, moguća evolucija nekih elektrona bi mehanizam rasejanja osećala u meri u kojoj to ne bi iskusili elektroni koji bi nekoherentno, kroz jedan kanal, evoluirali. Ovo bi značilo i da raspodele u dva pomenuta scenarija ne bi mogle biti iste. Ako želimo da elektronima dodelimo jedinstvenu raspodelu, moralo bi da se odbaci koherencija između različitih kanala, što bi značilo da bi statistički operator bio u mešanom stanju. Za jednočestična stanja elektrona leve i

desne elektrode (1.11, 1.12), bi statistički operator glasio:

$$\hat{\rho} = \sum_{n, k_n \in L} |\Psi_{nk_n}^L\rangle \langle \Psi_{nk_n}^L| f_L(E_n) + \sum_{m, k_m \in R} |\Psi_{mk_m}^R\rangle \langle \Psi_{mk_m}^R| f_R(E_m) \quad (1.13)$$

gde su statističke težine date Fermi raspodelama

$$f_{L(R)}(E_n) = \left( e^{\frac{(E_n - \mu_{L(R)})}{k_B T}} + 1 \right)^{-1}.$$

Da bi se odredila struja polazi se od standardnog izraza za gustinu struje

$$j_{nk_n}^{L(R)} = -2 \frac{e\hbar}{2mi} (\Psi_{nk_n}^{L(R)} \nabla \Psi_{nk_n}^{*L(R)} - \Psi_{nk_n}^{*L(R)} \nabla \Psi_{nk_n}^{L(R)}),$$

gde je množenjem sa 2 uračunat i spin. Korišćenjem ((1.11), (1.12)), dobija se da su

$$\langle \Psi_{nk_n}^L | \hat{I} | \Psi_{nk_n}^L \rangle = I_{nk_n}^L = \int j_{nk_n}^L dydz = -\frac{2e\hbar}{mL} \sum_l k_l (\delta_{nl} - |r_{nl}|^2) \quad (1.14)$$

$$\langle \Psi_{nk_n}^R | \hat{I} | \Psi_{nk_n}^R \rangle = I_{nk_n}^R = \int j_{nk_n}^R dydz = -\frac{2e\hbar}{mL} \sum_l k_l |t_{nl}|^2. \quad (1.15)$$

Prelazeći na integral

$$\frac{1}{L} \sum_{k_l} \rightarrow \frac{1}{2\pi} \int dk$$

i

$$\int k dk \rightarrow \frac{m}{\hbar^2} \int dE,$$

i usrednjavanjem po (1.13), dobija se da je struja

$$I = -\frac{2e}{h} \int (f_L(E) - f_R(E)) T(E) dE, \quad (1.16)$$

gde je

$$T(E) = \sum_{nm} T_{nm}(E) = \sum_{nm} |t_{nm}|^2 \frac{k_n}{k_m} = \sum_{nm} |\mathbf{t}_{nm}|^2, \quad (1.17)$$

koeficijent transmisije. Pri tom suma po n ide po kanalima leve elektrode a suma po m po kanalima desne. Ovo znači da se izraz

$$T_n = \sum_n T_{nm},$$

može shvatiti kao koeficijent transmisije upadnog kanala što predstavlja verovatnoću da talas kroz kanal n bude transmitovan u bilo kojii od kanala m u desnoj elektrodi.

U poslednjoj jednakosti u izrazu (1.17) uvedena je amplituda transmisije

$$\mathbf{t}_{nm} = t_{nm} \frac{k_n}{k_m},$$

koja zadovoljava

$$T_{nm} = | \mathbf{t}_{nm} |^2 .$$

Na sličan način se ukupna refleksija definiše kao

$$R(E) = \sum_{nm} R_{nm}(E) = \sum_{nm} | r_{nm} |^2 \frac{k_n}{k_m} = \sum_{nm} | \mathbf{r}_{nm} |^2, \quad (1.18)$$

sa tom razlikom što ovde sume idu po kanalima iste elektrode pa bi  $R_n = \sum_m R_{nm}$  bio verovatnića da se upadni talas kanala  $n$  reflektuje u bilo koji od kanala iste elektrode (leve). Za amplitudu refleksije

$$\mathbf{r}_{nm} = r_{nm} \frac{k_n}{k_m},$$

važi

$$R_{nm} = | \mathbf{r}_{nm} |^2 .$$

U slučaju male razlike u elektrohemijским potencijalima nakon razvoja  $f_L(E) = f_R(E) - \frac{\partial f_R(E)}{\partial E}(\mu_L - \mu_R)$ , nalazi se da je

$$I = -\frac{2e}{h}(\mu_L - \mu_R) \int \left(-\frac{\partial f_R(E)}{\partial E}\right) T(E) dE,$$

što u slučaju temperatura blizu apsolutne nule za parcijalni izvod Fermi raspodele po energiji daje Dirakovu delta funkciju, pa to vodi ka uprošćenju

$$I = \frac{2e^2}{h} T(E_F) V, \quad (1.19)$$

gde je  $E_F = \frac{\mu_L + \mu_R}{2}$ , Fermi energija, a  $V = -\frac{\mu_L - \mu_R}{e}$ , napon između elektroda. Za slučaj da svaki od upadnih  $N_L$  kanala sigurno biva transmitovan u desnu elektrodu tj. da je za svako  $n \in 1, \dots, N_L$  koeficijent transmisije,  $T_n = 1$ , konduktansa bi iznosila

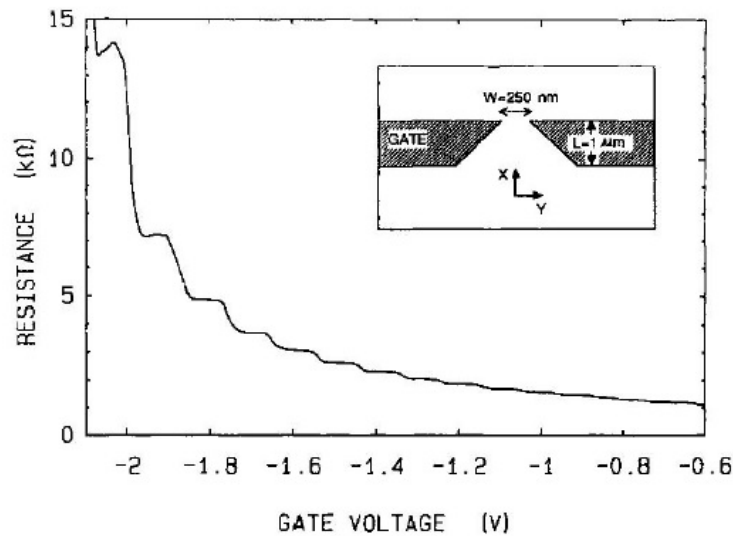
$$G = \frac{2e^2}{h} N_L, \quad (1.20)$$

što za jedan upadni kanal daje rezultat (1.10), i ova vrednost predstavlja kvant konduktanse. Gornja analiza je podrazumevala tzv. neadijabski transport gde je mogućnost transmisije postojala između različitih kanala. Adijabatski transport bi takve prelaze zanemarivao. Ponašanje koje ovaj jednostavan pristup daje je potvrđeno u eksperimentima gde se otpor dvodimenzionalnog elektronskog gasa merio kao funkcija napona kojim se kontrolisao broj kanal koji u transportu učestvuju.

Mereno otpor raste sa porastom napona budući da se broj kanala smanjivao. Ono što se primetilo su integralni platoi vrednosti otpora,

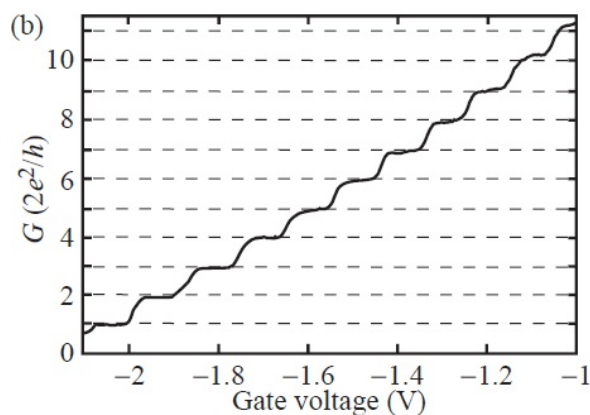
$$R_N = \frac{h}{2Ne^2}$$

[84]. Fenomen je primećen za srednji slobodni put veći od dimenzija uređaja, širina kanala je bila uporediva sa Fermi talasnom dužinom elektrona a temperature manje od energija transferzalnih moda čime su sprečene termalne ekscitacije.



Slika 1.8: Otpor QPC-a (quantum point contact) za dvodimenzionalni elektronski gas u zavisnosti od napona na gate-u. Ovim naponom se određuje širina QPC-a. Slika je preuzeta iz reference [84].

Konačnost vrednosti konduktanse čak i u slučaju idealnog provodnika bio je u suprotnosti sa činjenicom da u samom provodniku nema pada napona koji je sa otporom povezan. Kvantizacija konduktanse je temperaturno zavisna. Kao što je rečeno i u uvodu, za dovoljno nisku temperaturu gde je termalna energija manja od rastojanja između dva susedna energetske nivoa, termalne ekscitacije su sprečene i kvantna priroda konduktanse je vidljiva. Sa porastom temperature veza između konduktanse i napona na gate-u postaje sve linearnija. Omsko ponašanje podrazumeva da je otpor nužno povezan sa disipacijom. Postojanje otpora postavljalo je pitanje u vezi sa disipacijom energije i njenom vezom sa kvantom konduktanse. Odgovor leži u samim kontaktima sa elektrodama: otpor je posledica disipacije snage budući



Slika 1.9: Konduktansa istog QPC-a u zavisnosti od napona na gate-u. Slika je preuzeta iz reference [84].

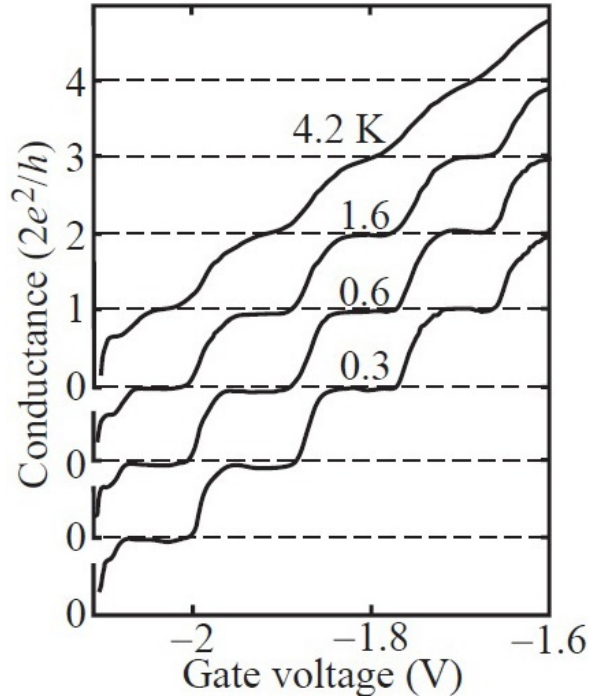
da injektovan elektron iza sebe ostavlja neravnotežnu šupljinu energije različite od elektrohemijskog potencijala leve elektrode a kada tunelira neravnotežni elektron je energije veće od elektrohemijskog potencijala desne elektrode. Proces relaksacije i stanja šupljine i stanja transmitovanog elektrona je opisan snagom

$$P = \frac{V^2}{R_N},$$

gde je  $R_N$  vrednost otpora koji je ekperimentalno ustanovljen i naziva se kontaktni otpor [48]. Neelastična rasejanja u rezervoarima dovode i do potpune randomizacije faze talasne funkcije. Jedna od najbitnijih stvari u formalizmu jeste koherentno kretanje elektrona kroz provodnik. Kako je Landauerov rezultat za konduktansu sugerisao,  $G = 2e^2 \frac{NT_1}{h}$ , u slučaju  $N$  kanala gde je svaki istog koeficijenta transmisije  $T_1$ . Ovo slika bi se mogla zamisliti kao jedan centar rasejanja po kanalu. Otpor koji se mogao pridružiti ovoj vrednosti dolazio je kako od kontakta, na kojima se isključivi pad napona događao u slučaju potpuno transparentnih kanala, tako i od centara rasejanja za slučaj kanala nejedinične transmisije. Izraz za takav otpor bi se predstavio kao

$$G^{-1} = \frac{h}{2e^2 N} + \frac{h}{2e^2 N} \frac{1-T}{T},$$

pa se vidi da sa porastom provodnih kanala kao i opadanjem koeficijenta transmisije, čime se približavamo klasičnom opis, kontakti otpor postaje sve manje i manje važan doprinos ukupnom otporu. Za transmisiju kroz veći broj barijera (centara rasejanja na putu propagacije elektrona) od kojih bi svaki posedovao određeni ko-



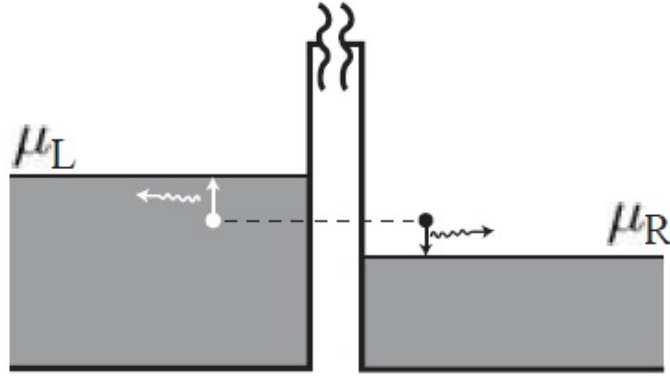
Slika 1.10: Zavisnost kvantizacije konduktanse od napona na gate-u i temperature. Slika je preuzeta iz reference [84].

eficijent transmisije  $T_i$  i gde bi između talasa pre i posle rasejanja interferenciono ponašanje bilo zanemareno, veza između ukupne i parcijalnih transmisija bi bila

$$\frac{1-T}{T} = \sum_i \frac{1-T_i}{T_i} N \langle \frac{1-T_i}{T_i} \rangle,$$

gde je izraz u zagradi podrazumevao usrednjavanje po svim centrima rasejanja, pa bi faktor prodružen transmisiji kroz provodnik,  $\frac{1-T}{T}$ , ukazivao da je otpor samog provodnika dolazi od klasične serijske veze većeg broja manjih otpornika koji bi odgovarali zasebnim segmentima provodnika gde bi svaki segment posedovao po jedan centar rasejanja po kanalu. Time bi se dobijeni izraz mogao shvatiti kao nekoherentni ili sekvencijani transport sa jasno definisanom hijerarhijom događaja (tuneliranje kroz segmente) koji nisu koherentno povezani. Za  $N$  takvih segmenata bi se ukupna transmisija mogla definisati kao

$$T = \frac{L_0}{L + L_0},$$



Slika 1.11: Disipacija energije elektrona koji propagira od leve ka desnoj elektrodi. Slika je preuzeta iz reference [48].

gde je  $L$  dužina posmatranog sistema kroz koji se tunelira, a

$$L_0 = \frac{N}{L} \frac{1 - T_1}{T_1}$$

dužina koja za slučaj male refleksije po segmentu može da se predstavi i kao

$$L_0 = \frac{L}{NR_1}$$

Veličina  $\frac{NR_1}{L}$  je verovatnoća za refleksiju po dužini segmenta, pa se  $L_0$  može shvatiti i kao srednji slobodni put. Kako je na osnovu uvedenog

$$\frac{1 - T}{T} = \frac{L}{L_0},$$

vidi se da je otor

$$G^{-1} = R = \frac{h}{2e^2} \frac{1}{N} \left(1 + \frac{L}{L_0}\right) = \frac{h}{2e^2} \frac{L}{W} \frac{\pi}{k_f L_0}, \quad (1.21)$$

gde je uzeto da je  $N = 2W/\lambda_f = k_f W/\pi$ , broj kanala u dvodimenzionalnom provodniku širine  $W$ . Vidi se da je ukupan otpor proporcionalan dužini žice a obrnuto proporcionalan njenoj širini, što je omska osobina. Ukoliko se dužina  $L_0$  identifikuje sa srednjim slobodnim putem kao  $2L_0/\pi = l_m$ , sa provodnost se dobija

$$\sigma = \frac{e^2}{h} k_f l_m.$$

Kako je elektronska gustina  $\rho_e = k_f^2/2\pi$  a srednji slobodni put je sa vremenom relaksacije impulsa povezan preko brzine na Fermi površi  $l_m = v_f \tau = \frac{k_f \hbar}{m} \tau$ , nalazi

se da je dobijena provodnost upravo standardni Drudeov rezultat. Ono što se može primetiti jeste važnost parametra  $k_f l_m$ . Za velike vrednosti lokalizacija elektrona je slaba pa se može govoriti o metalnom sistemu dok je za vrednosti  $k_f l_m \ll 1$  u pitanju jaka lokalizacija elektrona. Za malu gustinu nekoherentnih segmenata po dužini sistema,  $N/L$ , srednji slobodni put postaje jako velik. Istovremeno, to važi i u slučaju male refleksije svakog od njih. U tom slučaju kontakti otpor ne može biti zanemaren ali efekti kontaktnog otpora iščezavaju sa daljim porastom dužine budući tada

$$1 + \frac{L}{L_0} \approx \frac{L}{L_0}$$

postaje sve bolja aproksimacija. Ukoliko bi faza talasne funkcije ostala dobro definisana u aktu rasejanja za koeficijent transmisije kroz, na primer, dve barijere bi se dobilo da iznosi

$$T = \frac{T_1 T_2}{(1 - \sqrt{R_1 R_2})^2 + 2\sqrt{R_1 R_2}(1 - \cos \theta)},$$

gde je pored koeficijenata transmisije i refleksije za svaku od barijera, uvedena i faza  $\theta$  koju je talasna funkcija pokupila nakon rasejanja tj. refleksije. Za fazu koja bi bila nasumična nakon svake refleksije došlo bi se do nekoherentnog izraza

$$T = \frac{T_1 T_2}{1 - R_1 R_2}.$$

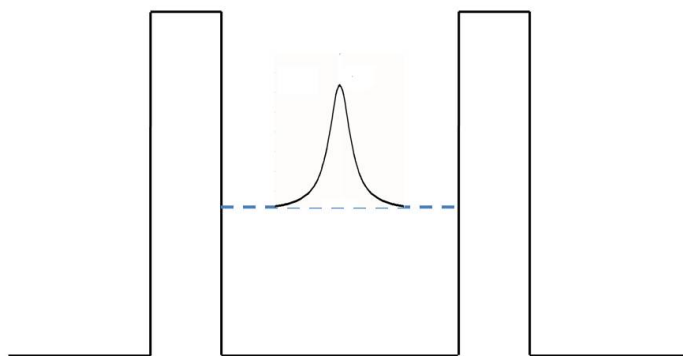
Ukoliko bismo uzeli da su koeficijenti kroz barijere mali ( $T_i \ll 1$ ), razvoj bi dao  $(1 - \sqrt{R_1 R_2})^2 \approx (\frac{T_1 + T_2}{2})^2$ . Najveću vrednost koeficijent transmisije bi uzeo za vrednosti ugla  $\theta_n = 2\pi n$ . Razvojem oko ove vrednosti izraza  $1 - \cos \theta$  kao i razvojem istog izraza oko odgovarajuće vrednosti energije  $\epsilon_n = \frac{k_n \hbar}{2m}$ , gde je  $\theta_n = k_n L$ , a  $L$  je rastojanje između barijera, nalazi se da je

$$2(1 - \cos \theta) \approx (\theta - \theta_n)^2 = \left(\frac{d\theta(\epsilon_n)}{d\epsilon}\right)^2 (\epsilon - \epsilon_n)^2 = \frac{mL^2}{2\hbar^2 \epsilon_n} (\epsilon - \epsilon_n)^2.$$

Definišući učestalost rasejanja na barijerama ("attempt frequency")  $\nu_n = \frac{k_n \hbar}{mL}$  dolazi se do važne veličine,  $\Gamma_n = \hbar \nu_n$ , koja predstavlja stopu raspada stanja, energije  $\epsilon_n$ . Koeficijent transmisije u blizini date energije je  $T_n = \frac{\Gamma_1 \Gamma_2}{(\Gamma_1 + \Gamma_2)^2 / 4 + (\epsilon - \epsilon_n)^2}$ , dok je ukupna transmisija  $T = \sum_n T_n$ . Važnost veličine  $\Gamma$  je u tome što ona, kako će se pokazati, predstavlja nehermitski doprinos hamiltonijanu centralnog regiona, čime je obezbeđena neunitarna evolucija. Kako se vidi, neunitarnost evolucije je direktno povezana sa koeficijentom transmisije. Ukoliko bismo molekuli ili centralni region



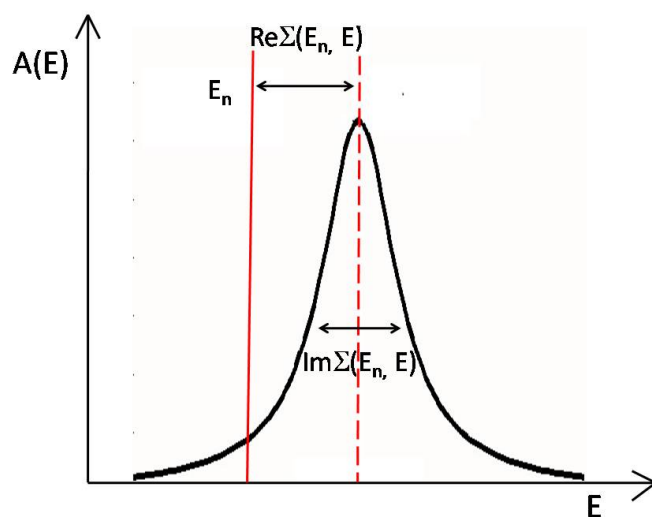
modelirali poput potencijalne jame u kojoj elektronski talas propagira, prvo što bi se moglo reći jeste da se u odsustvu rezervoara (analogno izolovanom molekulu sa beskonačno živućim stanjima), tj. Fermi mora, unutar jame formiraju diskretna stanja stojećih talasa. Mogućnost da se konfirmirajući potencijal napusti može da nastane ako barijere levo i desno postanu konačne širine. Kako će se u teoriji Grinovih funkcija videti, za ovakav mehanizam je neophodna sprega između između Fermi mora (elektroda) i jame. Ono što Landauer-Butikerov formalizam donosi jeste da je pomenuta sprega direktno odgovorna za transparentnost, inače stabilne strukture. Za vrednosti energija  $\epsilon_n$ , dobija se skok koeficijenta transmisije, odnosno rezonantno ponašanje sistema, iako su uzete vrednosti parcijalnih transmisija kroz barijere bile mnogo manje od 1 [85]. Za simetričnu potencijalnu dvostruku barijeru bi se se dobilo



Slika 1.12: Rezonantno stanje između dve barijere malog koeficijenta transmisije.

da je koeficijent transmisije  $T = 1$ . Sa ovim u vezi može se primetiti da jaka sprega smanjuje vrednost rezonantne transmisije i obrnuto. Takođe, rezonantna transmisija je u potpunosti kvantno koherentni fenomen koji dolazi usled interferencije između talasa pre i posle refleksije. Ono što se primećuje jeste i da su vrednosti energija diskretnih stanja tj. stojećeg talasa, za slučaj izolovane potencijalne jame i energija rezonanci, nakon što je sprega osvarena, jednake. Ovo je karakteristika opisa rasejanja u aproksimaciji limita široke provodne trake (WBL-wide band limit) [31], gde je renormalizacija energije diskretnih stanja u molekulu zanemarena, pa se rezonance

nakon formiranja spoja između elektroda i molekula javljaju na istim energijama na kojima su bila stanja pre sprege. Uz ovakav pristup moguće je, preko Fišer-Lijeve relacije [86], uspostaviti vezu između Grinovih funkcija i  $\mathcal{S}$ -matrice rasejanja. Grinovim funkcijama se može uvesti detaljni opis i struktura elektroda što je u teoriji rasejanja zanemareno. Na taj način se koriguje pretpostavka da je provodna traka elektroda daleko šira nego što su vrednosti enegetskih stanja u molekulu i njihovih međusobnih rastojanja. Ovo se postiže uvođenjem sopstvene energije usled ostvarenog kontakta između elektroda i molekula. Dok je imaginarnim delom retardirane sopstvene energije opisan konačan život molekulskih stanja, dotle realni deo retardirane sopstvene energije dovodi do pomeranja rezonantnih stanja u odnosu na prvobitna stacionarna. Kako je pokazano u poglavlju (4.12), u WBL aproksimaciji realni deo postaje nula a imaginarni deo retardirane sopstvene energije usled ostvarenog kontakta prestaje da zavisi od energije. Rezonantnu strukturu je moguće



Slika 1.13: Spektralna funkcija u zavisnosti od energije, dobijena u formalizmu Grinovih funkcija. U odsustvu sprege između elektroda i molekula, stanja u molekulu su stacionarna. Sprega sa elektrodama efektivnom hamiltonijanu pridružuje imaginarni deo (imaginarni doprinos sopstvene energije). Realni deo sopstvene energije usled ostvarene sprege utiče na pomeranje rezonance. Ovakva renormalizacija energije se u teoriji rasejanja ne dobija.

razlučiti ukoliko su širine rezonanci manje od rastojanja između energetske nivoa, što će biti ostvareno u slučaju slabe sprege, odnosno postojanja barijera malih par-

cijalnih transmisija. Rezonantno ponašanje podrazumeva da je vreme koherencije  $\tau_\phi$  dosta duže od vremena koje čestica provede u centralnom regionu odnosno kvantnoj tački  $\tau_D$ , što u slučaju slabe sprege može da bude ostvareno budući da je

$$\tau_D = \frac{\hbar}{\Gamma_1 + \Gamma_2}.$$

Sada se transmisija može napisati kao

$$T = \frac{\Gamma_1 \Gamma_2}{\Gamma_1 + \Gamma_2} \sum_n \frac{\Gamma}{(E - E_n)^2 + (\Gamma/2)^2}, \quad (1.22)$$

gde je  $\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2$  a pod sumom stoji spektralna funkcija lorencijanskog oblika

$$A(E) = \frac{\Gamma}{E^2 + (\Gamma/2)^2}.$$

Oдавde se na apsolutnoj nuli dobija za konduktansu

$$G = G_0 \frac{\Gamma_1 \Gamma_2}{\Gamma_1 + \Gamma_2} \sum_n A(E - E_n). \quad (1.23)$$

Koherentno povezani centri rasejanja sada čine da  $\frac{1-T_i}{T_i}$  više nije aditivna veličina, pa se za nasumično raspoređene centre rasejanja (ovo dovodi do različitih dimenzija svakog od segmenta sa svojim centrom rasejanja pa samim tim i različite vrednosti faza za svaki od njih) usrednjavanje prvo vrši integracijom po fazi dajući za dva segmenta

$$\left\langle \frac{1-T}{T} \right\rangle_\theta = \int \frac{d\theta}{2\pi} \frac{1 - \sqrt{R_1 R_2} \cos \theta + 2\sqrt{R_1 R_2} (1 - \cos \theta) - T_1 T_2}{T_1 T_2} = \frac{1 + R_1 R_2 - T_1 T_2}{T_1 T_2}. \quad (1.24)$$

Sad je veličina  $\left\langle \frac{1-T}{T} \right\rangle_\theta$  analogna nekoherentnoj  $\frac{1-T}{T}$  čije je ponašanje već analizirano. Nakon integracije se vidi da

$$\left\langle \frac{1-T}{T} \right\rangle_\theta = \frac{1-T_1}{T_1} + \frac{1-T_2}{T_2} + 2 \frac{1-T_1}{T_1} \frac{1-T_2}{T_2},$$

pa poslednji član sa desne strane dolazi od koherentne korekcije. Kao što je ukupan član za dva segmenta usrednjen po fazi,  $\rho \stackrel{def.}{=} \left\langle \frac{1-T}{T} \right\rangle_\theta$ , isto tako i sami segmenti mogu biti shvaćeni kao kompozitne strukture izgrađene od podsegmentata, dok god segmenti od kojih smo krenuli sadrže veliki broj centara rasejanja. Svaki takav sistem bi posedovao koherentno povezane podsisteme pa bi se usrednjavanje po fazi

vršilo dok god se broj centara rasejanja ne postane 1. Pretpostavimo da se takav infinitezimalno mali segment dužine  $dL$  pridružuje velikom segmentu dužine  $L$  čiji su gradivni elementi usrednjeni po fazi. Tada bi se dobilo na osnovu gornje jednačine

$$\rho(L + dL) = \rho(L) + \rho(dL) + 2\rho(L)\rho(dL),$$

gde bi važiolo  $\rho(dL) = dL/L_0$  pa bi diferencijalna jednačina dala

$$\rho(L) = \frac{1}{2}(e^{2L/L_0} - 1) \Rightarrow T(L) = 2(e^{2L/L_0} + 1)^{-1}. \quad (1.25)$$

Ovaj rezultat govori da je koherencija, za koju je uzeto da nije narušena u provodniku, veoma brzo sa porastom dužine sistema dovodi do rasta otpora odnosno opadanja transmisije. Razlog za ovakvo ponašanje je lokalizacija talasne funkcije usled destruktivne interferencije talasa između velikog broja rasejanja. Veličina  $L_0$  kojoj je u nekoherentnom transportu bila pridružena dužina srednjeg slobodnog puta sada može biti povezana sa dužinom lokalizacije  $\xi$ .

U zavisnosti od odnosa ove dužine i dužine koherencije razlikuju se režimi jake i slabe lokalizacije. U slučaju jake lokalizacije važi da je  $\xi/l_\phi \ll 1$  pa otpornost ekponencijalno divergira

$$\rho(L) \sim e^{2L/\xi},$$

što znači da sistem u režimu izolatora sa vrednošću konduktanse mnogo manje od  $G_0$ , dok je talasna funkcija  $|\psi(\mathbf{r})| \sim e^{-|\mathbf{r}|/\xi}$ . U ovom režimu transport je moguć dominantno usled termalne pobude gde se elektron kreće skačući sa jednog lokalizovanog stanja na drugo. Pritom sprega lokalizovane talasne funkcije sa fononima efikasno formira polaroniska stanja. U slučaju da je  $\xi/l_\phi \gg 1$  sistem se nalazi u režimu slabe lokalizacije pa ekponencijalna zavisnost se razvija u red

$$\rho(L) \sim \frac{L}{\xi} + \left(\frac{L}{\xi}\right)^2,$$

gde linarni član predstavlja klasičan Drudeov rezultat (Omov zakon) a korekcije višeg stepena dolaze usled efekata koherencije. Sistem je u metalnom režimu gde je konduktansa mnogo veća od  $G_0$ . Kako je kvantna korekcija otpornosti proporcionalna bar kvadratu klasične otpornosti, može se zaključiti da je kvantna korekcija konduktanse  $\sim -G_0$ . Objašnjenje za slabiju konduktansu u odnosu na klasičan rezultat u režimu slabe lokalizacije se nalazi u činjenica da ako nije narušena vremenska inverzija, povratno rasejanje u isti kanal je za faktor 2 pojačano u odnosu

na na bilo koji drugi kanal. Naime, kako se dve presecajuće vremenski inverzne trajektorije zadate amplitudama  $W_1$  i  $W_2$  mogu videti kao dva parcijalna talasa koji se posle višetrukih rasejanja vraćaju u istu tav cku  $A$  krećući se suprotnim smerovima, za verovatnoću za ovakav događaj se dobija

$$\text{Prob}_{AA} = \left| \sum_i W_i \right|^2 = \sum_i |W_i|^2 + 2 |W_1| |W_2| \cos(\phi_1 - \phi_2) = 4 |W|^2.$$

Ovde je iskorišćeno da je zbog očuvane vremenske inverzije  $W_1 = W_2 = W$ , pa se zbog interferencionog člana verovatnoća udvostručila u odnosu na kalsičan rezultat. Upravo su doprinosi koji dolaze od presecajućih vremenski inverznih putanja odgovorni za smanjenje srednje vrednosti konduktanse. Sa ovim rezultatom tesno u vezi je bilo još jedno ponašanje koje je koherentnom teorijom bilo obuhvaćeno: univerzalne fluktuacije konduktanse. U slučaju metalnog režima tj. slabe lokalizacije ovo znači da je

$$\langle (\delta G)^2 \rangle = \langle G^2 \rangle - \langle G \rangle^2 \sim G_0^2.$$

Univerzalnost fluktuacija je u tome što ne zavise od broja kanala kao ni od samog materijala i ne mogu biti izbegnute dok god je dužina koherencije veća od linearnih dimenzija provodnika. Sa porastom temperature one iščezavaju budući da se dužina koherencije smanjuje. Kako je uslov za slabu lokalizaciju bio očuvanje vremenske inverzije, jasno je da fazna koherencija dva parcijalna talasa biti umanjena ili skroz uništena primenom dovoljno jakog magnetnog polja. Sa tim u vezi su važno je vratiti se na Aharonov-Bomove [78] kao i Altšuler-Aronov-Spivakove oscilacije [79] (često se prvi naziva  $h/e$  a drugi  $h/2e$  Aharonov-Bomov efekat). Već je pomenuto, a ovde formalno i predstavljam poznati rezultat vezan za interferenciju dva parcijalna elektronska talasa koji se emituju iz istog izvora. Za solenoid sa homogenim magnetnim poljem, koji je postavljen unutar geometrijski zatvorene putanje tako da magnetno polje ne utiče na elektrone, pokazuje se da je fazna razlika amplituda jednaka  $2\pi \frac{\Phi}{\Phi_0} = \frac{e}{h} \Phi$  gde je  $\Phi$  vrednost obuhvaćenog fluksa, a  $\Phi_0 = h/e$  kvant fluksa. Ovaj rezultat se za zatvorenu petlju može shvatiti kao dodatna faza koja je kupljena, pored faze  $\frac{1}{h} \oint d\mathbf{r} \mathbf{p}$ , a posledica je Pajerlsove zamene  $\mathbf{p} \rightarrow \mathbf{p} - e\mathbf{A}$ . U geometriji provodnog prstena za slučaj magnetnog polja nedovoljno jakog da dovede do gubitka dobro definisane faze, koeficijent transmisije dobijen preko parcijalnih doprinosa,  $T_0$ , od obe polovine prstena iznosi

$$T = 2T_0 \left( 1 + \cos(\theta_{\mathbf{B}=0} + \frac{e}{h} \Phi) \right).$$

Ovde je  $\theta_{\mathbf{B}} = 0$  fazna razlika koju talasi imaju u odsustvu magnetnog polja. To je ista faza koju bi parcijalni talas pokupio kad bi jedan krug propagirao kroz prsten. Magnetokonduktansa odnosno magnetootpornost osciluje sa periodom od  $\Phi_0$ . Kako je ovakvo ponašanje zavisilo od konkretne geometrije sa jedinstvenom distribucijom centara rasejanja, usrednjavanje po fazi bi dovelo do uklanjanja efekata interferencije. Ono što kao eksperiment može da potvrdi bila bi geometrija dugačkog cilindra, višeg nego što je dužina koherencije (nekorelisani prsteni) ali se pokazuje da oscilacije opstaju sa tom razlikom što je period duplo kraći. Robustnost ovih oscilacija na usrednjavanje ukazuje na njihovo potpuno drugačije poreklo: one potiču od pojačanog povratnog rasejanja usled interferencije tj. znak su režima slabe lokalizacije. Ako bi se posmatrala geometrija prstena, ove oscilacije koegzistiraju. U najprostijem modelu gde se talas vraća unazad kroz scenario direktne refleksije ( $r_0$ ) kao i rasejanja unazad nakon što u jednom( $r_1$ ) odnosno drugom( $r_1^*$ ) smeru obiđe prsten, za refleksiju se nalazi

$$R = | r_o + r_1 + r_1^* |^2 =$$

$$= | r_0 |^2 + 2 | r_1 |^2 + 2 | r_0 || r_1 | \cos \theta_{\mathbf{B}=0} \cos 2\pi \frac{\Phi}{\Phi_0} + 4 | r_1 |^2 \cos 4\pi \frac{\Phi}{\Phi_0}.$$

Dok prva dva člana predstavljaju kašičnu kontribuciju, treći je posledica interferencije direktno reflektovanog talasa i talasa koji je napravo krug oko prstena i ovo su Aharanov-Bomove,  $h/e$  oscilacije. Četvrti doprinos dolazi usled interferencije dva talasa koja su propagirala jednom oko prstena u suprotnim smerovima. Ovaj član zato ne zavisi od faze koju bi talas pokupio pa su ove oscilacije, Altšuler-Spivak-Aronove  $h/2e$  oscilacije, vidljive i nakon usrednjavanja po fazi.

Landauer-Butikerova teorija je kroz opis koherentne propagaciju talasa bila u mogućnosti da objasni veliki broj kvantnih fenomena u mezoskopskom transportu. Ipak neunitarnost evolucije je dolazila isključivo od stepeni slobode koji su pridruženi okolini ali je precizan mikroskopski opis izostajao budući da se teorija nije bavila detaljima vezanim za strukturu rezervoara. Tek razmatranjem bend strukture elektroda kao i punim tretmanom interakcije u centralnom regionu bi se takav opis korigovao kroz dodatni imaginarni doprinos usled interakcione sopstvene energije. Ovo bi značilo da se procesi dekoherencije mogu javljati i unutar samog centralnog regiona, što Landauer-Butikerovom teorijom nije obuhvaćeno. Tek sa formalizom Grinovih funkcija može se doći do pomenutih korekcija.

Ono što je Landauer-Butikerova teorija podrazumevala ticalo se globalnih veličina, a činjenica da je u njenom opisu bio uključena asimptotski napon je u potpunoj suprotnosti sa Kuboovom teorijom. Ako ova dva pristupa nisu ekvivalentna onda totalna struja ne bi bila jedinstveno određena naponom već bi zavisila lokalno od oblika električnog polja. Tada bi bilo moguće naći dva različita električna eksterna polja koja bi davala iste asimptotske napone ali bi struje bile različite. Zbog linearnost teorije treće rešenje za struju bi bilo moguće korišćenjem prethodna dva, tj. njihove razlike. U tom slučaju bi se dobila nenulta struja zbog različitih polja ali bi naponi bili nula. Očigledno neekvivalentnost Kuboovog pristupa u stacionarnom limitu spoljašnjeg polja (perturbacije) i Landauer-Butikerove transportne teorije bi vodila ka ovom besmislenom zaključku. Ovo je razlog zašto je asimptotska teorija rasejanja mogla da dovede do ispravnih predikcija u režimu konačnog konstantnog napona: on u samoj teoriji ne figuriše kao perturbacija već kao granični uslov [87]. U modelu do sada su figurisali fenomenološki uvedeni koeficijent transmisije i refleksije. Teorija rasejanja (scattering) prepoznaje potencijale u elektrodama, potencijale u provodniku i potencijale na spojevima provodnika i elektroda kao izvor pomenutih koeficijenata. Ograničenje je to što je interakcija kroz pomenute potencijale uračunata na nivou srednjeg polja, što potencijale čini lokalnim veličinama. Već sama fermionska priroda elektrona uvodi izmensku, tj. Fokovu interakciju koja je nelokalna. Upravo je teorija rasejanja mesto gde se, preko Lipman-Švingerove jednačine, susreću srednje polje i jednočestični opis sa formalizmom Grinovih funkcija koje poseduju kapacitet da u čitavu priču unesu interakciju koja bi uključila i nelokalnosti. Nasuprot teoriji Grinovih funkcija formalizam DFT polazi od ideje da se realni interagujući sistem elektrona određene gustine, može mapirati na sistem slobodnih kvazi čestica iste gustine, Kon-Šamove elektrone, time zadržavajući potencijal srednjeg polja koji bi pored Hertrijeovog člana sadržao i izmensko-korelacioni. Ovaj drugi bi trebalo, iako lokalno, da uhvati nelokalne efekte, a egzistencija takvog rešenja je iskazana kroz odgovarajuće teoreme. Nakon što se predstavi Butikerova vremenski zavisna transportna teorija, preći će se na poglavlje koje će se baviti osnovama DFT-a.

## 1.11 Butikerova transportna teorija

U potpoglavlju (1.4), uveden je Butikerov mikroskopski opis vremenski zavisnog transporta. U realizaciji predstavljene ideje Butiker se koristi teorijom rasejanja [9,24–27,29]. Već je bilo reči o tome kako bi se asimptotski predstavila funkcija stanja talasa koji je inicijalno propagirao iz leve elektrode ka desnoj elektrodi. Sličnim rezonovanjem bi se mogla konstruisati i funkcija stanja talasa koji se kreće od desne ka levoj elektrodi. Generalno bi se asimptotska funkcija stanja koja bi opisivala ove procese mogla zapisati kao

$$\begin{aligned}\Psi_{nk_n}^L &= a_{Lnk_n} \psi_{nk_n} + b_{Lnk_n} \psi_{n-k_n}; \quad x \rightarrow -\infty \\ \Psi_{nk_n}^R &= a_{Rnk_n} \psi_{n-k_n} + b_{Rnk_n} \psi_{nk_n}; \quad x \rightarrow \infty.\end{aligned}\tag{1.26}$$

Ovde funkcije  $\psi_{nk_n}$  i  $\psi_{n-k_n}$  opisuju propagaciju kroz elektrode u smeru  $x$ -ose ( $k_n > 0$ ) odnosno u suprotnom smeru ( $k_n < 0$ ). Da li je propagacija opisana za levu ili desnu elektrodu zavisi od indeksa koji stoji u koeficijentima, odnosno *ingoing* amplitudama  $a_{R(L)n-k_n(k_n)}$  i *outgoing* amplitudama  $b_{R(L)nk_n(-k_n)}$ . Za, na primer, *ingoing* stanja u levoj elektrodi uzima se da su ortogonalna na *outgoing* stanja u istoj elektrodi kao i na sva stanja u desnoj elektrodi. Iz tog razloga je pogodno dopuniti notaciju tako da uz odgovarajuće amplitude stoje stanja koja imaju istu oznaku elektrode u indeksu. Onda za dobija da je

$$\langle \psi_{Lnk_n} | \psi_{Rmk_m} \rangle = 0,$$

kao i da je nezavisno od kanala u istoj elektrodi

$$\langle \psi_{L(R)nk_n} | \psi_{L(R)n-k_n} \rangle = 0.$$

Butikerova teorija ne oslanja se nužno na sistema dve elektode, pa je u slučaju postojanja dodatnog kontakta, na primer onog kojim bi se merio potencijal u centralnom regionu ili naprosto u slučaju većeg broja elektroda, pogodnije lokalno za svaku od elektroda uvesti kordinatni sistem. Tada bi se za svaku modu koja propagira ka centralnom regionu (uz takvu talasnu funkciju stajala bi odgovarajuća amplituda  $a_{\alpha n}$ , gde  $\alpha$  prebrojava elektrode a  $n$  prebrojava kanale elektrode  $\alpha$ ) mogao definisati odgovarajući predznak, dok bi za talas koji propagira od centralnog regiona (uz takvu funkciju stoji odgovarajuća amplituda  $b_{\beta m}$ , gde  $\beta$  prebrojava elektrode a  $m$  prebrojava kanale elektrode  $\beta$ ) uzeo suprotan predznak. Pitanje kojim se teorija



rasejanja bavi jeste kakva je veza između između skupa amplituda  $\{a_{\alpha n}\}$  i skupa amplituda  $\{b_{\beta m}\}$ ? Iz izraza koji su izvedeni u prethodnom poglavlju, dobija se da vektori outgoing amplituda leve i desne elektrode

$$\begin{aligned}\hat{b}_L &= \hat{r}_{LL}\hat{a}_L + \hat{t}_{LR}\hat{a}_R \\ \hat{b}_R &= \hat{t}_{RL}\hat{a}_L + \hat{r}_{RR}\hat{a}_R.\end{aligned}\quad (1.27)$$

Ovde su matrice  $\hat{a}(\hat{b})_L$  i  $\hat{a}(\hat{b})_R$  dimenzija  $N_L \times 1$  odnosno  $N_R \times 1$ , respektivno, gde je broj kanala u levoj elektrodi  $N_L$  a u desnoj  $N_R$ . Pritom su matrice  $\hat{r}(\hat{t})_{LL}$ ,  $\hat{r}(\hat{t})_{LR}$ ,  $\hat{r}(\hat{t})_{RL}$  i  $\hat{r}(\hat{t})_{RR}$  dimenzija  $N_L \times N_L$ ,  $N_L \times N_R$ ,  $N_R \times N_L$ , odnosno  $N_R \times N_R$ , respektivno. U pitanju su matrice čiji su matricni elementi  $r_{nm}$  odnosno  $t_{nm}$ , a koji su pomnoženi sa  $\sqrt{\frac{k_n}{k_m}}$  davali amplitude refleksije  $\mathbf{r}_{nm}$  i transmisije  $\mathbf{t}_{nm}$  iz kanala  $n$  u kanal  $m$  (1.17), (1.18). Koren  $\sqrt{\frac{k_n}{k_m}}$ , je bio posledica izabrane normalizacije talasne funkcije. Da bi u izrazima koji povezuju ingoing i outgoing amplitude, figurisali matricni elementi koji su amplitude refleksije i transmisije, standardno se uzima normalizacija na jedinični fluks  $\psi_{nk_n} = \frac{1}{\sqrt{v_n}}\phi_n(y, z)e^{ixk_n}$ , gde je  $v_n = \frac{\hbar k_n}{m}$ , čime se uspostavlja veza između outgoing i ingoing fluks amplituda,  $\hat{b}^f$  i  $\hat{a}^f$ , respektivno,

$$\begin{aligned}\hat{b}_L^f &= \hat{\mathbf{t}}_{LL}\hat{a}_L^f + \hat{\mathbf{t}}_{LR}\hat{a}_R^f \\ \hat{b}_R^f &= \hat{\mathbf{t}}_{RL}\hat{a}_L^f + \hat{\mathbf{t}}_{RR}\hat{a}_R^f.\end{aligned}\quad (1.28)$$

Sada su amplitude refleksije,  $\mathbf{r}_{nm}$ , i amplitude transmisije,  $\mathbf{t}_{nm}$ , elementi matrica  $\hat{\mathbf{t}}_{L(R)L(R)}$  i  $\hat{\mathbf{t}}_{L(R)R(L)}$ , respektivno. Matricno, veza između amplituda fluksa se predstavlja kao,

$$\begin{bmatrix} \hat{b}_L^f \\ \hat{b}_R^f \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \hat{\mathbf{t}}_{LL} & \hat{\mathbf{t}}_{LR} \\ \hat{\mathbf{t}}_{RL} & \hat{\mathbf{t}}_{RR} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \hat{a}_L^f \\ \hat{a}_R^f \end{bmatrix} = \hat{\mathcal{S}} \begin{bmatrix} \hat{a}_L^f \\ \hat{a}_R^f \end{bmatrix}, \quad (1.29)$$

gde je  $\hat{\mathcal{S}}$  matrica rasejanja najvažniji objekat koji se mora odrediti. Ova matrica na osnovu zakona održanja naelektrisanja zadovoljava

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{S}}^\dagger \hat{\mathcal{S}} &= \hat{\mathcal{S}} \hat{\mathcal{S}}^\dagger = I \\ \hat{\mathcal{S}}^\dagger &= (\hat{\mathcal{S}})^{-1},\end{aligned}\quad (1.30)$$

dok mikroreverzibilnost donosi da je

$$\hat{\mathcal{S}}^T = \hat{\mathcal{S}}.$$

U slučaju postojanja magnetnog polja  $B$ ,  $\hat{S}$  matrica će od njega zavisiti i mikrozibilnost znači da će važiti

$$\hat{S}(B)^T = \hat{S}(-B).$$

Ukupno stanje u levoj elektrodi se dobija sumacijom

$$\Psi^L = \sum_{n,k_n \in L} a_{Lnk_n} \psi_{Lnk_n} + b_{Lnk_n} \psi_{Lnk_n},$$

a slično se dobija i za stanje u desnoj elektrodi. Zbog normalizacije na jedinični fluks važi da je

$$\langle \psi_{L(R)nk_n} | \psi_{L(R)mk'_m} \rangle = \frac{2\pi}{v_{Ln}} \delta_{nm} \delta(k - k') = 2\pi \hbar \delta(E - E'), \quad (1.31)$$

gde poslednja jednakost dolazi od izraza za energiju  $E_{nk_n} = E_n + \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m}$ . Asimptotska stanja su obrazujuća pa se uzima da se talasna funkcija sa leve strane centralnog regiona može predstiviti kao kombinacija samo levih stanja i isto važi i za desna. Projektor na potprostor leve elektrode u  $k$ -domenu glasi

$$\frac{1}{2\pi} \sum_{n \in L} \int_{-\infty}^{\infty} dk v_{Ln}(k) | \psi_{Lnk} \rangle \langle \psi_{Lnk} | = \hat{P}_L,$$

gde trag od  $\hat{P}_L$  daje broj kanala u levoj elektrodi, a u energetsom domenu postaje

$$\frac{1}{2\pi \hbar} \sum_{n \in L} \int_0^{\infty} dE (| \psi_{Ln}^{in}(E) \rangle \langle \psi_{Ln}^{in}(E) | + | \psi_{Ln}^{out}(E) \rangle \langle \psi_{Ln}^{out}(E) |) = \hat{P}_L.$$

Ovde je pri prelasku za impulsnog na energetsom domen eksplicitno navedena notacija za ingoing ( $\psi_{Ln}^{in}(E)$ ) i outgoing ( $\psi_{Ln}^{out}(E)$ ) stanja koja glase [24, 29]

$$\begin{aligned} \psi_{Ln}^{in}(E) &= \frac{1}{\sqrt{v_{Ln}(E)}} \phi_n e^{ix \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E-E_n)}} \\ \psi_{Ln}^{out}(E) &= \frac{1}{\sqrt{v_{Ln}(E)}} \phi_n e^{-ix \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E-E_n)}}. \end{aligned} \quad (1.32)$$

Slično se rezonuje i za desnu elektrodu. Fermionska priroda elektrona se u teoriju uvodi konstrukcijom operatora polja koji će zadovoljavati fermionske antikomutacione relacije. Konstrukcija operatora polja oslanja se na koncept ingoing i outgoing amplituda koje postaju operatori anihilacije,  $\hat{a}_{Ln}(E)$  i  $\hat{b}_{Ln}(E)$ , i kreacije,  $\hat{a}_{Ln}^\dagger(E)$  i

$\hat{b}_{Ln}^\dagger(E)$ , stanja  $\psi_{Ln}^{in}(E)/\sqrt{2\pi\hbar}$  odnosno stanja  $\psi_{Ln}^{out}(E)/\sqrt{2\pi\hbar}$ , respektivno. Odabir da se ingoing i outgoing stanja dele sa  $\sqrt{2\pi\hbar}$ , obezbeđuje da antikomutacione relacije glase

$$\begin{aligned}\{\hat{a}_{Ln}(E), \hat{a}_{Lm}^\dagger(E')\} &= \{\hat{b}_{Ln}(E), \hat{b}_{Lm}^\dagger(E')\} = \delta_{nm}\delta(E - E') \\ \{\hat{a}_{Ln}^{(\dagger)}(E), \hat{a}_{Lm}^{(\dagger)}(E')\} &= \{\hat{b}_{Ln}^{(\dagger)}(E), \hat{b}_{Lm}^{(\dagger)}(E')\} = 0.\end{aligned}\quad (1.33)$$

Antikomutator operatora (nezavisno da li su kreacioni ili anihilacioni) ingoing i outgoing stanja uvek će davati nulu. Uz pomoć projektora na potprostor leve elektrode u energetskom domenu, dobija se da su operatori polja u levoj elektrodi [9, 24, 29]

$$\begin{aligned}\hat{\Psi}^L(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \sum_{n \in L} \int dE (\hat{a}_{Ln}(E)\psi_{Ln}^{in}(E) + \hat{b}_{Ln}(E)\psi_{Ln}^{out}(E)) \\ \hat{\Psi}^{L\dagger}(\mathbf{r}) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \sum_{n \in L} \int dE (\hat{a}_{Ln}^\dagger(E)\psi_{Ln}^{in*}(E) + \hat{b}_{Ln}^\dagger(E)\psi_{Ln}^{out*}(E)) \\ \{\hat{\Psi}^{L(\dagger)}(\mathbf{r}), \hat{\Psi}^{L(\dagger)}(\mathbf{r}')\} &= 0 \\ \{\hat{\Psi}^L(\mathbf{r}), \hat{\Psi}^{L\dagger}(\mathbf{r}')\} &= \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'),\end{aligned}\quad (1.34)$$

i slično se dobija i za desnu elektrodu. Konstrukcija operatora polja je u Butikerovoj teoriji važna budući da će se uz pomoć njih, nakon što budu predstavljeni u Hajzenbergovoj slici, odrediti operator struje. Rezultat koji se dobija u Hajzenbergovoj slici

$$\begin{aligned}\hat{\Psi}^L(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \sum_{n \in L} \int dE e^{-iEt/\hbar} (\hat{a}_{Ln}(E)\psi_{Ln}^{in}(E) + \hat{b}_{Ln}(E)\psi_{Ln}^{out}(E)) \\ \hat{\Psi}^{L\dagger}(\mathbf{r}, t) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \sum_{n \in L} \int dE e^{iEt/\hbar} (\hat{a}_{Ln}^\dagger(E)\psi_{Ln}^{in*}(E) + \hat{b}_{Ln}^\dagger(E)\psi_{Ln}^{out*}(E)),\end{aligned}\quad (1.35)$$

jasno ukazuje da je evolucionni operator dobijen iz kvadratnog hamiltonijana elektrode,

$$\hat{H}_L = \int \mathbf{r} \hat{\Psi}_L^\dagger(\mathbf{r}) H_L(\mathbf{r}) \hat{\Psi}_L(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\hbar}} \sum_n \int dE E (\hat{a}_{Ln}^\dagger(E)\hat{a}_{Ln}(E) + \hat{b}_{Ln}^\dagger(E)\hat{b}_{Ln}(E)),$$

što je posledica aproksimiranja Kulonove interakcije u centralnom regionu srednjim poljem. Za hamiltonijane leve i desne elektrode važi  $[\hat{H}_L, \hat{H}_R] = 0$ . Za operator

struje se dobija [29]

$$\begin{aligned}\hat{I}_L(t) &= \frac{ie\hbar}{m} \int dydz (\hat{\Psi}^{L\dagger}(\mathbf{r}, t) \frac{\partial \hat{\Psi}^L(\mathbf{r}, t)}{\partial x} - \frac{\partial \hat{\Psi}^{L\dagger}(\mathbf{r}, t)}{\partial x} \hat{\Psi}^L(\mathbf{r}, t)) \\ &= \frac{2e}{h} \int dE dE' e^{\frac{(E-E')t}{\hbar}} \sum_{n \in L} (\hat{a}_{Ln}^\dagger(E) \hat{a}_{Ln}(E') - \hat{b}_{Ln}^\dagger(E) \hat{b}_{Ln}(E')).\end{aligned}\quad (1.36)$$

Gornji izraz je dobijen pod pretpostavkom da se brzine prostiranja talasa neznatno razlikuju za energije  $E \neq E'$  za čiju razliku se uzima da je mnogo manja od vrednosti hemijskog potencijala, pa važi da je  $v_{Ln}(E) \approx v_{Ln}(E')$ . Ovim se zapravo zahteva da u transportu učestvuju naelektrisanja u blizini Fermi površi. Pretpostavka koja se nadalje uzima je da operatori  $\hat{a}_{Ln}^\dagger(E) \hat{a}_{Ln}(E')$  kreiraju (anihiliraju) stanja koja opisuju ravnotežna naelektrisanja sa Fermijevom distribucijom i koja polaze duboko iz elektroda gde se prisustvo centralnog regiona ne oseća (izolovane elektrode), dok  $\hat{b}_{Ln}^\dagger(E) \hat{b}_{Ln}(E')$  kreiraju (anihiliraju) resejana, neravnotežna stanja čija se potpunost može odrediti uz pomoć veze koju outgoing (neravnotežna) stanja preko  $\mathcal{S}$  matrice grade sa ingoing (ravnotežnim) stanjima. Dobija se

$$\begin{aligned}\langle \hat{a}_{Ln}^\dagger(E) \hat{a}_{Ln}(E') \rangle &= \delta_{nm} \delta(E - E') f_L(E) \\ \langle \hat{b}_{Ln}^\dagger(E) \hat{b}_{Ln}(E') \rangle &= \delta_{nm} \delta(E - E') ((\hat{\mathbf{t}}_{LL}^\dagger \hat{\mathbf{t}}_{LL})_{nm} f_L(E) + (\hat{\mathbf{t}}_{LR}^\dagger \hat{\mathbf{t}}_{LR})_{nm} f_R(E)).\end{aligned}\quad (1.37)$$

Na osnovu ovih relacija lako se nalazi poznati izraz za struju (DC)

$$\langle \hat{I}_L \rangle = I_L = \frac{2e}{h} \int dE \text{Tr}[\hat{\mathbf{t}}_{LR}^\dagger \hat{\mathbf{t}}_{LR}] (f_L - f_R),$$

što je predstavljalo osnovu Landauerove ideje da se klasično uvedene veličine poput struje i kontaktanse mogu povezati za kvantnim konceptom koeficijenta transmisije  $\text{Tr}[\hat{\mathbf{t}}_{LR}^\dagger \hat{\mathbf{t}}_{LR}]$ . U potpoglavlju (1.4) je uveden Butikerov pristup gde se dinamička struja u linearnom odgovoru ne određuje kroz vezu sa dinamičkim potencijalom u centralnom regionu, već kroz vezu sa eksternim vremenski zavisnim potencijalima u elektrodama budući da su to eksperimentalno kontrolisane veličine. Ukoliko bi se uzelo da u elektrodama postoji i vremenski zavisni potencijal za koji bismo, jednostavnosti radi, uzeli da glasi  $-eV_{L(R)}(\omega) \cos \omega t$  takav da je  $\hbar\omega \ll \mu_{L(R)}$ , onda bi ovim uslovom bilo obezbeđeno da elektrode ostaju u termalnoj ravnoteži i da dolazi jedino do rigidnog, vremenski zavisnog pomeranja nivoa u elektrodama gde se vrh i dno provodne trake u svakom trenutku pomeraju sinhronizovano za jednake vrednosti energije. Sada bi rešenje Šredingerove jednačine u levoj elektrodi za ingoing

stanja bilo [88]

$$\begin{aligned} (H_L - eV_L(\omega) \cos \omega t) \Psi_{Ln}(E, t) &= E \Psi_{Ln}(E, t) \\ \Rightarrow \Psi_{Ln}(E, t) &= \Psi_{Ln}^{in}(E) e^{-\frac{Et}{\hbar}} \sum_{l=-\infty}^{+\infty} J_l\left(\frac{eV_L}{\hbar\omega}\right) e^{il\omega t}, \end{aligned} \quad (1.38)$$

gde je Beselov polinom  $J_l$ , a suma koja se javlja došla je od izraza

$$e^{\frac{ieV_L}{\hbar\omega} \sin \omega t} = e^{\frac{eV_L}{2\hbar\omega} (e^{i\omega t} - e^{-i\omega t})} = \sum_{l=-\infty}^{+\infty} J_l\left(\frac{eV_L}{\hbar\omega}\right) e^{il\omega t},$$

gde je za poslednju jednakost iskorišćen izraz za generatorsku funkciju za  $J_l$

$$e^{\frac{x}{2}(y - \frac{1}{y})} = \sum_{l=-\infty}^{+\infty} J_l(x) y^l.$$

Za određivanje ukupne konduktanse, prvo se pribegava određivanju konduktanse čestica, gde se vremenski zavisna modulacija uzima da postoji duboko u elektrodama ali da se rasejanje događa na stacionarnom potencijalu, pa se naknadno samousaglašeno određuje korekcija koja sadrži i dinamički odgovor proširenog molekula. Operatori ingoing stanja na zadatoj energiji  $E$  u neposrednoj blizini centra rasejanja gde vremenske modulacije nema, predstavljaju sumu doprinosa operatora ravnotežnih stanja iz elektroda na energijama  $E + l\hbar\omega$  gde  $l \in \{-\infty, +\infty\}$  koja su otežinjena faktorom  $J_l(\frac{eV_L}{\hbar\omega})$  [88]. Teorija kojom se uspostavlja linearna veza između struje i spoljašnjih potencijala zahteva da  $eV_L/\hbar\omega \ll 1$ , pa se u sumi mogu zadržati članovi  $l = \{0, -1, 1\}$ , čime u izrazu za operatore polja opstaju polinomi

$$\begin{aligned} J_0\left(\frac{eV_L}{\hbar\omega}\right) &= 1 + \mathcal{O}\left(\frac{eV_L}{\hbar\omega}\right)^2; \\ J_1\left(\frac{eV_L}{\hbar\omega}\right) &= -J_{-1}\left(\frac{eV_L}{\hbar\omega}\right) = \frac{eV_L}{2\hbar\omega} + \mathcal{O}\left(\frac{eV_L}{\hbar\omega}\right)^3. \end{aligned} \quad (1.39)$$

Ovom aproksimacijom se dobija popunjenost ingoing stanja u oblasti bez vremenske modulacije

$$\begin{aligned} \langle \hat{a}_{Ln}^\dagger(E) \hat{a}_{Lm}(E') \rangle &= \delta_{nm} \delta(E - E') f_L(E) \\ &+ \delta_{nm} \frac{eV_L}{\hbar\omega} (\delta(E - E' - \hbar\omega) - \delta(E - E' + \hbar\omega)) (f_L(E) - f_L(E')). \end{aligned} \quad (1.40)$$

Unošenjem ove aproksimacije u izraze za operatore polja, korišćenjem operatora polja za određivanje operatora struje, usrednjavanjem operatora struje i primenjenjem Furijeove transformacije, dobija se veza između napona i dinamičke struje čestica  $i^p$ ,

$$i_{\alpha}^p(\omega) = \sum_{\beta} G_{\alpha\beta}^p(\omega) V_{\alpha}(\omega), \quad \alpha, \beta = L, R$$

gde je

$$G_{\alpha\beta}^p(\omega) = \frac{2e^2}{h} \int dE \text{Tr}[\hat{I}_{\alpha} \delta_{\alpha\beta} - \hat{S}_{\alpha\beta}^{\dagger}(E) \hat{S}_{\alpha\beta}(E + \hbar\omega)] \frac{f_{\beta}(E) - f_{\beta}(E + \hbar\omega)}{\hbar\omega}. \quad (1.41)$$

U gornjem izrazu matrica  $\hat{S}_{\alpha\beta}$  odgovara bloku u  $\hat{S}$  matrici koji opisuje refleksiju ( $\alpha = \beta$ ) ili transmisiju ( $\alpha \neq \beta$ ). Dobijeni izraz predstavlja eksternu, neekraniranu konduktansu kojom je opisan odgovor naelektrisanja na spoljašnje pobude ali nije uzet dinamički odgovor centralnog regiona pa se rasejanje događa na stacionarnom potencijalu. Ovakva konduktansa ne zadovoljava ni uslov konzervacije struje budući da je  $\sum_{\alpha} G_{\alpha\beta}^{ext.}(\omega) \neq 0$ , kao ni gejd invarijantnost jer je  $\sum_{\beta} G_{\alpha\beta}^{ext.}(\omega) \neq 0$ . Kako bi efekti struje pomeranja bili uračunati i na taj način se uklonio problem, nameće se shemu za struju uvodeći dinamički potencijal centralnog regiona  $U$  kao i odgovarajući interni odgovor  $G_{\alpha}^{int.}$ , a pritom se zahteva da simultana promena svih potencijala za istu vrednost neće dati observabilne efekte [24, 26, 27, 29]

$$\begin{aligned} i_{\alpha} &= \sum_{\beta} G_{\alpha\beta}^p V_{\beta} + G_{\alpha}^{int.} U = \sum_{\beta} G_{\alpha\beta}^p (V_{\beta} - U) \\ \Rightarrow \sum_{\alpha} i_{\alpha} &= -i\omega q = -i\omega C U = \sum_{\alpha\beta} G_{\alpha\beta}^p (V_{\beta} - U) \Rightarrow U = \frac{\sum_{\alpha\beta} G_{\alpha\beta}^p V_{\beta}}{\sum_{\alpha\beta} G_{\alpha\beta}^p - i\omega C}. \end{aligned} \quad (1.42)$$

Ovde je uveden klasični, geometrijski kapacitet centralnog regiona  $C$ . Kako za struju mora važiti da je za ukupnu konduktansu koja se traži,  $G_{\alpha\beta}$ ,

$$i_{\alpha} = \sum_{\beta} G_{\alpha\beta} V_{\beta},$$

izjednačavanjem ovog izraza sa gornjim izrazom, nalazi se konduktansa

$$G_{\alpha\beta} = G_{\alpha\beta}^p - \frac{\sum_{\gamma\rho} G_{\alpha\gamma}^p G_{\rho\beta}^p}{\sum_{\gamma\rho} G_{\gamma\rho}^p - i\omega C}, \quad (1.43)$$

koja zadovoljava konzervaciju naelektrisanja,  $\sum_{\alpha} G_{\alpha\beta} = 0$ , i gejdž invarijantnost,  $\sum_{\beta} G_{\alpha\beta} = 0$ . Dok je u izrazu za konduktansu prvi sabirak odgovoran za opis struje čestica, drugi sabirak daje struju pomeranja. Sličan rezultat za konduktansu je dobiten u formalizmu Grinovih funkcija u okviru fenomenološke Vang-Vang-Gou teorije [33], koja se nije bavila samousaglašenim postupkom određivanja dinamičkog potencijala u molekulu već joj je primarno bilo da se uvedu efekti struje pomeranja kroz prosto nagomilavanje naelektrisanja kao i njene particije. Prvobitna veza koja se u Butikerovoj teoriji uspostavlja između dinamičkog unutrašnjeg i spoljašnjih potencijala,  $U = \frac{\sum_{\alpha\beta} G_{\alpha\beta}^p V_{\beta}}{\sum_{\alpha\beta} G_{\alpha\beta}^p - i\omega C}$ , ukazivala je na postojanje linearne veze koja je zavisila od parametra klasičnog kapaciteta. Teorija za dovoljno malu gustinu stanja u slučaju geometrije kondenzatora, pokazuje da je klasičan kapacitet korigovan kvantnim kapacitetima koji su direktno proporcionalni gustini stanja na oblogama kondenzatora. Takođe se pokazuje postojanja univerzalnog otpora relaksacije naelektrisanja koji dolazi kao posledica nedostatka trenutne termalizacije elektrona na oblogama kondenzatora. Za ovu veličinu je u slučaju spinski polarizovanog sistema koji ima samo jednu potpuno transparentnu modu, pokazano da iznosi [26, 29]

$$R_q = \frac{h}{2e^2}.$$

Teorija rasejanja opisuje koherentno kretanje elektrona pa je nedostatak opisa dekoherencije na putu kroz centralni region bio motiv da Anantram i Data u formalizmu Grinovih funkcija naprave generalizaciju u teoriji široke provodne trake elektroda [32]. U predstavljenom modelu je izostao samousaglašeni postupak određivanja dinamičke komponente potencijala centralnog regiona, ali je ovaj rad ukazao na mogućnosti opisa vremenski zavisnog elektronskog transporta u teoriji linearnog odziva, u formalizmu Grinovih funkcija i prednosti koje takav opis ima u odnosu na teoriju rasejanja, a na prvom mestu je mogućnost opisa procesa dekoherencije. Vang-Vang-Guo teorija je problem izostanka struje pomeranja u Anantram-Datinom modelu rešila, a pokazano je da limit široke provodne trake elektroda, što je jedan od zahteva teorije rasejanja (samo u tom slučaju elektron koji je iz jedne elektrode prešao u drugu ne biva naknadno rasejan nazad u centralni region), nije nužno ograničenje u formalizmu Grinovih funkcija, koje mogu da daju realističan opis elektroda i njihove strukture. Geometrijski kapacitet koji se u Butikerovoj teoriji javljao u izrazu za dinamički potencijal molekula, mogao se eliminisati kroz karakteristične potencijale, pa je u tezi pažnja posvećena upravo primeni formalizma

Grinovich funkcija u kvantnom transportu gde se fizička slika oslanja na Butikerove argumente za definisanje proširenog molekula i na eksplicitno uvođenje dinamičkog potencijala molekula.

Kako su dinamičke korekcije predstavljale u linearnoj strujno-naponskoj vezi, modulaciju stacionarnih veličina, pitanje određivanja ovih veličina (vremenski nezavisnog hamiltonijana mnogočestičnog sistema a preko njega i vremenski homogenih Grinovich funkcija) je od velikog interesa i teorija funkcionala gustine je oruđe izbora. Za razliku od formalizma Grinovich funkcija gde su aproksimacije za izmenskorelacione efekte (sopstvena energija) ograničene na mali broj onih koje neće narušiti zakon održanja naelektrisanja, teorija funkcionala gustine otvara mogućnost sistematskog poboljšavanja velikog broja do sad primenjenih aproksimacija. Razlog za to je što je teorija funkcionala gustine, jedna teorija srednjeg polja i kao takva, nezavisno od aproksimacije, ne narušava zakon održanja naelektrisanja.



## Glava 2

# Teorija funkcionala gustine

Određivanje energije osnovnog odnosno ravnotežnog stanja mnogočestičnog zatvorenog sistema zavisi od poznavanja funkcije stanja koja se može dobiti dijagonalizacijom hamiltonijana ili od poznavanja rešenja Liuvil-fon Nojmanove jednačine što bi nam obezbedilo statistički operator. Dvočestična interakcija sadržana kroz Kulonov doprinos eksplicitno dijagonalizovanje hamiltonijana čini generalno neizvodljivim. Da li se talasna funkcija može zaobići u teoriji kojom bi se određivale vrednosti observabli u osnovnom ili ravnotežnom stanju i od čega bi gradivni elementi observabli (na prvom mestu energije) zavisili? Tomas-Fermi teorija [89] je prva teorija koja je pokazivala da se elektronska gustina u potpunosti može iskoristiti kako bi se modelovala kinetička energija sistema kroz aproksimaciju homogenog elektronskog gasa dok bi se elektronsko odbijanje opisivalo kroz klasičnu elektrostatičku Kulonovu repulziju koja je takođe u potpunosti zavisila od elektronske gustine. Teorija je dodatno mogla da se poboljša uključivanjem izmenske korekcije [90] dobijene u aproksimaciji homogenog elektronskog gasa kao i uvođenjem gradijentnih korekcija [91] koje su, uvođenjem nehomogenosti, popravljale na prvom mestu lošu procenu kinetičke energije. Tomas-Fermi teorija kao prva teorija funkcionala gustine (density functional theory-DFT) je bila aproksimacija koja je asimptotski egzaktna tek za nuklearna naelektrisanja tj. broj elektrona koji teže  $\infty$  [92] i do sredine 60-ih se smatralo da ništa osim aproksimacije ne može biti ni kvantna mehanika koja bi bila formulisana preko elektronske gustine, kada su Hohenberg i Koehn (HK) [17] pokazali da se na nula stepeni za sistem elektrona u proizvoljnom eksternom potencijalu sva svojstva u nedegenerisanom osnovnom stanju mogu u principu egzaktno odrediti iz elektronske gustine osnovnog stanja. Ovaj rezultat ima generalizaciju za  $T = 0$

i za slučaju degenerisanog osnovnog stanja [19] kao i za ravnotežno stanje sistema za  $T > 0$  [93, 94]. Kako je elektronska gustina direktno dolazila od redukovanog jednočestičnog statističkog operatora

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} \rho_1(\mathbf{x}; \mathbf{x}),$$

tvrđenje da bi energija osnovnog stanja bila samo funkcional gustine bi sugerisala da bi se mogla uvesti jednočestična interpretacija hamiltonijana ali kako je egzaktno važno (1.5)

$$E = \text{Tr} \hat{H}_1 \hat{\rho}_1 + \frac{1}{2} \text{Tr} \hat{W}_{12} \hat{\rho}_{12},$$

postavlja se pitanje na koji način bi se dvočestični statistički operator  $\hat{\rho}_{12}$  mogao predstaviti kao funkcija jednočestičnih? Odgovor je već bio dat kroz BBGKY hijerarhiju koja je jasno ukazivala da se statistički operatori viših redova mogu predstaviti kao funkcije operatora nižih redova jedino kroz određene aproksimacije što je naizgled bilo u kontradikciji sa HK teoremom, koja je u principu egzaktna. Najjednostavnija od tih aproksimacija, Hartree-Fockova, bi davala dvočestični operator u formi antisimetrične faktorizacije

$$\rho_{12}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1, \mathbf{x}'_2) \stackrel{\text{Hartree-Fock}}{=} \rho_1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_1) \rho_1(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_2) - \rho_1(\mathbf{x}_1; \mathbf{x}'_2) \rho_1(\mathbf{x}_2; \mathbf{x}'_1),$$

koja bi osim uvođenja izmenschkih u potpunosti zanemarivala efekte korelacija koje bi dolazile od interakcije. Svaki dalji pokušaj korekcije gornjeg izraza bi vodio ka napuštanju jednočestične slike koju je HK teorem sugerisao. Rešenje koje se nametalo je bilo jednostavno: pravi, interagujući fizički sistem se mapira na neinteragujući sistem kvazi-čestica pri čemu gustina interagujućih elektrona i neinteragujućih kvazi-elektrona mora biti ista čime bi bilo obezbeđeno da vrednosti observabli, koje su funkcionali gustine, za oba sistema ostaju iste. Na taj način bi radeći u neinteragujućem kvazi-sistemu sve dobijene vrednosti, pa i energija osnovnog stanja, bile i vrednosti pravog interagujućeg sistema. Predloženu šemu su uveli Kon i Šam (KS) [18] i pokazali da je egzaktna u slučaju egzaktno uvedene izmenschko-korelacionog funkcionala koji u jednočestičnoj aproksimaciji zadrži nelokalnosti. Iako je cilj DFT-a da se kvantna mehanika mnogočestičnog sistema prevede na rad sa gustinama, prisustvo talasne funkcije je nemoguće zaobići. Ipak ona će u DFT-u predstavljati pomoćni objekat kako bi bila određena elektronska gustina i prelazak na jednočestični KS opis je od presudne pomoći jer se modelna

funkcija osnovnog stanja kvazi-čestica može predstaviti kao Slejterova determinanta čime se  $N$ -čestična Šredingerova jednačina svodi na  $N$  jednočestičnih Šredingerovih jednačina čija rešenja su orbitale koje grade Slejterovu determinantu. Uz pomoć tih orbitala se određuje elektronska gustina iz koje se nadalje određuju elementi jednočestičnog hamiltonijana čijih  $N$  jednočestičnih jednačina daju nove KS orbitale što vodi i ka konstrukciji nove gustine čime se čitav postupak ponavlja sve dotle dok ne dođe do zadovoljavajuće konvergencije. Rad sa jednom Slejterovom determinantnom za  $T = 0$  i nedegenerisano osnovno stanje se u slučaju usrednjavanja po statističkom operatoru, bilo da je to zbog degeneracije osnovnog stanja na  $T = 0$  ili zbog  $T > 0$  svodi na rad sa većim brojem mnogočestičnih funkcija od kojih je svaka opet predstavljena Slejterovom determinantom.

Da bi se razumela ideja DFT-a, krenuće se operatora Kulonove interakcije iskazanog preko operatora polja u drugoj kvantizaciji:

$$\hat{W} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{x}d\mathbf{x}' \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x})\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}')w(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)\hat{\psi}(\mathbf{x}')\hat{\psi}(\mathbf{x}). \quad (2.1)$$

Ovde je kroz promenljivu  $\mathbf{x}$  uveden prostorno-spinski par  $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \sigma)$ . Srednja vrednost je preko statističkog operatora  $\hat{\rho} = e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})}/Z$  definisana kao  $\langle \dots \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho}\dots)$ , gde su  $\mu$ ,  $\hat{N}$  i  $Z = \text{Tr}(e^{-\beta(\hat{H}-\mu\hat{N})})$ , hemijski potencijal, operator broja čestica i particiona funkcija, respektivno, a  $\beta = 1/(k_B T)$ , je obrnuto proporcionalan proizvodu Bolcmanove konstante i temperature. Za slučaj da je  $T = 0$ , očekivana vrednost observabli u stanju  $|\Psi\rangle$  bila bi  $\langle \dots \rangle = \langle \Psi | \dots | \Psi \rangle$ . Kako je za konačno temperaturni slučaj uzet ravnotežni statističko operator, tako će se u slučaju  $T = 0$  podrazumevati osnovno stanje mnogočestičnog sistema

$$\lim_{\beta \rightarrow \infty} \hat{\rho} = |\Psi_{GS}\rangle\langle\Psi_{GS}|,$$

Usrednjeni operator Kulonove interakcije je

$$\begin{aligned} \langle \hat{W} \rangle &= \frac{1}{2} \int w(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \langle \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x})\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}')\hat{\psi}(\mathbf{x}')\hat{\psi}(\mathbf{x}) \rangle d\mathbf{x}d\mathbf{x}' \\ &= \frac{1}{2} \int w(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) (\langle \Delta\hat{n}(\mathbf{x})\Delta\hat{n}(\mathbf{x}') \rangle + n(\mathbf{x})n(\mathbf{x}') - \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}')n(\mathbf{x})) d\mathbf{x}d\mathbf{x}'. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Ovde su iskrišćene antikomutacione relacije

$$\{\hat{\psi}(\mathbf{x})\hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}')\} = \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'),$$

i

$$\{\hat{\psi}^{(\dagger)}(\mathbf{x}), \hat{\psi}^{(\dagger)}(\mathbf{x}')\} = 0,$$

a operator gustine čestica, gustina čestica, kao i devijacija definisani su kao

$$\hat{n}(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} \hat{n}(\mathbf{x}) = \sum_{\sigma} \hat{\psi}^{\dagger}(\mathbf{x})\hat{\psi}(\mathbf{x}); \quad n(\mathbf{r}) = \langle \hat{n}(\mathbf{r}) \rangle; \quad \Delta \hat{n}(\mathbf{r}) = \hat{n}(\mathbf{r}) - n(\mathbf{r}).$$

Ukoliko bismo interakciji priključili i kinetički član kao i mogući doprinos nekog eksternog polja  $v(\mathbf{x})_{ext.}$ , za ukupnu srednju vrednost energije bi se dobilo

$$\begin{aligned} \langle \hat{H} \rangle &= \int d\mathbf{x} \langle \hat{\psi}^{\dagger}(\mathbf{x}) \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \hat{\psi}(\mathbf{x}) \rangle + \int d\mathbf{x} n(\mathbf{x}) v(\mathbf{x})_{ext.} \\ &+ \frac{1}{2} \int d\mathbf{x} d\mathbf{x}' w(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) n(\mathbf{x}) n(\mathbf{x}') \\ &+ \frac{1}{2} \int d\mathbf{x} d\mathbf{x}' w(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) (\langle \Delta \hat{n}(\mathbf{x}) \Delta \hat{n}(\mathbf{x}') \rangle - \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') n(\mathbf{x})) \\ &= E_K + E_P + E_H + W_{XC}. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Prva tri člana predstavljaju kinetičku, potencijalnu i Hartri energiju gde gustine naelektrisanja međusobno interaguju i to je ono što je i klasičnom teorijom pokriveno. Poslednji član je kvantnomehantičkog porekla i predstavlja izmensko-korelacioni doprinos ukupnoj energiji. Ona može biti shvaćena kao interakciona energija čestice i izmensko-korelacione šupljine koja česticu okružuje,

$$W_{XC} = \int d\mathbf{x} n(\mathbf{x}) \left( \frac{1}{2} \int d\mathbf{x}' w(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) (\langle \Delta \hat{n}(\mathbf{x}) \Delta \hat{n}(\mathbf{x}') \rangle / n(\mathbf{x}) - \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') ) \right), \quad (2.4)$$

gde se izraz u velikoj zagradi može videti kao izmensko-korelacioni potencijal. Šupljina koja okružuje elektron iznosi

$$\int d\mathbf{x}' (\langle \Delta \hat{n}(\mathbf{x}) \Delta \hat{n}(\mathbf{x}') \rangle / n(\mathbf{x}) - \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}')) = -1, \quad (2.5)$$

što pokazuje da je broj čestica koji u svakoj izmensko-korelacionoj šupljini nedostaje iznosi tačno jednu česticu. Izmensko-korelaciona šupljina je presudne važnosti pri kvantnomehantičkom tretmanu interakcije. Dok je Hartrijev klasični doprinos bio dat kroz prosti proizvod elektronskih gustina u dve različite pun tretman bi zahtevao da se gustina u jednoj tački  $\mathbf{x}$  množi sa uslovnom gustinom u drugoj  $\mathbf{x}'$ . Ta uslovna gustina bi bila zbir obične gustine u  $\mathbf{x}'$  i pomenute izmensko-korelacione šupljine koja je centrirana oko  $\mathbf{x}$  i prati prvučesticu, pa se može manje ili više grubo predstaviti kao funkcija elektronske gustine u  $\mathbf{r}$ . Da bi se razumeo prelaz sa opisa interagujućih na opis slobodnih (srednje polje) čestica, uveće se parametar  $\lambda$  koji kontinualno može da uzima vrednosti između 0 i 1, i definisati hamiltonijan

$$\hat{H}_{\lambda} = \hat{H}_{0\lambda} + \lambda \hat{W},$$

koji opisuje sisteme od potpunog odsustva Kulonove interakcije ( $\lambda = 0$ ) do potpunog uračunavanja Kulonove interakcije ( $\lambda = 1$ ). Ovde je jednočestični

$$\hat{H}_{0\lambda} = \hat{T} + \hat{V}_{ext.\lambda},$$

gde uzeto da je eksterni potencijal glatka funkcija parametra  $\lambda$ , a  $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta$ . U skladu sa definicijom srednje vrednosti energije u rav notežnom stanju

$$E_\lambda = \text{Tr}(\hat{\rho}_\lambda \hat{H}_\lambda).$$

Važna pretpostavka koja se pravi na ovom mestu je adijabatičnost u smislu da postoji kontinualan i gladak prelaz od vrednosti  $\lambda = 0$  do  $\lambda = 1$  za svaku srednju vrednost  $\langle \dots \rangle_\lambda$ . Ukoliko bi eksterni potencijal bio i vemenski zavistan adijabatičnost bi podrazumevala da fizički sistem ostaje u osnovnom stanju (ravnotežnom) za svaku vrednost koje  $\lambda$  može da uzme dok god bi važno da je  $\frac{d\lambda}{dt} \rightarrow 0$ , čime bi npr. osnovno stanje sistema bilo razdvojeno od ekscitacionog spektra (gap). Ovo je suština Gelman-Lou [95] teorema čije zadovoljavanje je predstavljalo neophodan uslov za sprovođenje perturbativne tehnike ravnotežnih Grinovih funkcija. Upravo je potreba za perturbativnim tretmanom neravnotežnih procesa u mnogočestičnim sistemima dovelo do formulacije Grinovih funkcija na konturi u kompleksnoj vremenskoj ravni kako bi Gelman-Lou teorem bio zadovoljen. Uzimanjem parcijalnog izvoda

$$\frac{\partial \ln Z_\lambda}{\partial \lambda} = -\beta \left( \left\langle \frac{\partial \hat{V}_\lambda}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda + \langle \hat{W} \rangle_\lambda \right),$$

i integracije po  $\lambda$  u granicama od 0 do 1 dobija

$$\ln Z_1 = \ln Z_0 - \beta \int_0^1 \left( \left\langle \frac{\partial \hat{V}_\lambda}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda + \langle \hat{W} \rangle_\lambda \right) d\lambda.$$

Oдавde se zaključuje da za veliki potencijal  $\Omega$  važi

$$\Omega_{\lambda=1} = \Omega_{\lambda=0} + \int_0^1 \left( \left\langle \frac{\partial \hat{V}_\lambda}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda + \langle \hat{W} \rangle_\lambda \right) d\lambda. \quad (2.6)$$

Veliki potencijal definisan je kao  $\Omega_\lambda = -\frac{1}{\beta} \ln \text{Tr} Z_\lambda$ . Zahtev koji će voditi ka konačnoj formulaciji DFT-a jeste da se gustina čestica pri kontinualnoj promeni parametra  $\lambda$  ne menja,  $\frac{\partial n_\lambda}{\partial \lambda} = 0$ . Ovo vodi ka dekompoziciji ukupne energije gde se uzima da neinteragujući sistem smešten u eksterni potencijal  $v_{\lambda=0}$ , ima istu gustinu osnovnog stanja kao i interagujući koji je u eksternom potencijalu  $v_{\lambda=1}$ . U slučaju da ova

gustina dolazi od statističkog operatora velikog kanonskog ansambla, eksterni potencijali će biti nezavisni od  $\lambda$ . Zahvaljujući zahtevu za nepromenljivošću gustine, iz izraza (2.3) i (2.6) dobija se

$$\begin{aligned}
\Omega_{\lambda=1} &= \int d\mathbf{x} \langle \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}) \hat{T} \hat{\psi}(\mathbf{x}) \rangle_{\lambda=0} \\
&+ \int d\mathbf{x} n(\mathbf{x}) (v(\mathbf{x})_{ext.\lambda=1} - \mu) + \frac{1}{2} \int d\mathbf{x} d\mathbf{x}' w(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) n(\mathbf{x}) n(\mathbf{x}') \\
&+ \frac{1}{2} \int d\mathbf{x} d\mathbf{x}' w(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \left( \int_0^1 \langle \Delta \hat{n}(\mathbf{x}) \Delta \hat{n}(\mathbf{x}') \rangle_\lambda - \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') n(\mathbf{x}) \right) d\lambda + \frac{\langle \hat{\rho}_{\lambda=0} \rangle_{\lambda=0}}{\beta} \\
&= E_{K0}[n] + E_P[v_{ext.\lambda=1} - \mu] + E_H[n] + E_{XC}[n] + \frac{1}{\beta} \langle \hat{\rho}_{\lambda=0} \rangle_{\lambda=0} \\
&= E_K[n] + E_P[v_{ext.\lambda=1} - \mu] + E_H[n] + W_{XC}[n] + \frac{1}{\beta} \langle \hat{\rho}_{\lambda=1} \rangle_{\lambda=1}. \tag{2.7}
\end{aligned}$$

Upoređujući poslednja dva reda vidi se razlika u kinetičkoj energiji koja je zadata za sistem slobodnih čestica a izmensko korelacion član  $E_{XC}$  sada opisuje interakciju čestice sa Kon-Šamovom izmensko korelacionom šupljinom

$$\frac{1}{n(\mathbf{x})} \int_0^1 \langle \Delta \hat{n}(\mathbf{x}) \Delta \hat{n}(\mathbf{x}') \rangle_\lambda d\lambda - \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}'),$$

čija integracija po  $\mathbf{r}'$  isto kao i (2.5) daje  $-1$ . Da bi se pokazala zavisnost od gustine primetiće se da generalno, za bilo kakav pozitivno definitni operator jedini cnog traga,  $\hat{\rho}$ , može de se definiše funkcional [93]

$$\Omega[\hat{\rho}] = \text{Tr}[\hat{\rho}(\hat{H} - \mu\hat{N} + \frac{1}{\beta} \ln \hat{\rho})]$$

koji se u slučaju ravnotežnog operatora velikog kanonskog ansambla svodi na  $\Omega_\lambda$ . Pritom važi da je pri fiksiranoj temperaturi i hemijskom potencijalu

$$\Omega[\hat{\rho}] > \Omega_\lambda; \quad \hat{\rho} \neq \frac{e^{-\beta(\hat{H}_\lambda - \mu\hat{N})}}{\text{Tr}e^{-\beta(\hat{H}_\lambda - \mu\hat{N})}} \tag{2.8}$$

[93]. Kako je elektronska gustina  $n(\mathbf{r}) = \text{Tr}[\hat{\rho}\hat{n}(\mathbf{r})]$ , jasno je da će za zadati eksterni potencijal  $\hat{V}_{ext.}$  biti zadata i elektronska gustina, tj. da je gustina funkcional potencijala  $n[v_{ext.}]$ . Pri tome ova veza je injektivna u smislu da ne postoji neki drugi  $\hat{V}'_{ext.} \neq \hat{V}_{ext.}$  takav da će dati istu gustinu. Ukoliko bi se pretpostavilo suprotno zaključilo bi se da je na osnovu (2.8)

$$\begin{aligned}
\Omega[\hat{\rho}] &= \text{Tr}[\hat{\rho}(\hat{H} - \mu\hat{N} + \frac{1}{\beta} \ln \hat{\rho})] \\
&< \text{Tr}[\hat{\rho}'(\hat{H} - \mu\hat{N} + \frac{1}{\beta} \ln \hat{\rho})] = \Omega[\hat{\rho}'] + \text{Tr}[\hat{\rho}(\hat{V}_{ext.} - \hat{V}'_{ext.})]. \tag{2.9}
\end{aligned}$$

Kako je različitost eksternih potencijala podrazumevala nejednakost velikih potencijala, slično se moglo rezonovati i u slučaju da je ravnotežna gustina bila zadata hamiltonijanom koji sadrži potencijal  $\hat{V}'_{ext.}$  što bi vodilo ka zaključku da je

$$\Omega[\hat{\rho}'] > \Omega[\hat{\rho}] + \text{Tr}[\hat{\rho}(\hat{V}'_{ext.} - \hat{V}_{ext.})].$$

Sabiranjem ove nejednakosti sa (2.9) ulazimo u kontradikciju

$\Omega[\hat{\rho}] + \Omega[\hat{\rho}'] > \Omega[\hat{\rho}] + \Omega[\hat{\rho}']$ , čime se pokazuje da je eksterni potencijal kao funkcional gustine  $v_{ext.}[n]$ , jedinstveno zadat budući da je

$$v_{ext.} \neq v'_{ext.} \Rightarrow n[v_{ext.}] \neq n[v'_{ext.}],$$

odnosno

$$n[v_{ext.}] = n[v'_{ext.}] \Rightarrow v_{ext.} = v'_{ext.}.$$

Jedinstvenost preslikavanja sa prostora gustina koje se dobijaju iz nekog velikog kanonskog ansambla na prostor eksternih potencijala omogućava da se svaki funkcional od  $v_{ext.}$  zapravo može smatrati za funkcional od  $n$ . Dodatno, jedinstveno određeni  $v_{ext.}$  nadalje jedinstveno određuje i statistički operator (za slučaj velikog kanonskog ansambla) pa za gustinu koja dolazi od velikog kanonskog ansambla može napisati da postoji funkcional

$$\Omega[n] = F[n] + \text{Tr}[\hat{\rho}[n](\hat{V}_{ext.} - \mu)] = F[n] + \int d\mathbf{x} n(\mathbf{x})(v_{ext.}(\mathbf{x}) - \mu), \quad (2.10)$$

gde je  $F[n] = \text{Tr}[\hat{\rho}(\hat{T} + \hat{W} + \frac{1}{\beta} \ln \hat{\rho})]$ , funkcional samo od gustine  $n$  što se lako može videti i iz izraza (2.3). Pri tome ovakav funkcional je dobro definisan kako za potpunu interakciju ( $\lambda = 1$ ) tako i za potpuno odsustvo interakcije ( $\lambda = 0$ ). Konstrukcija ovakvog funkcionala bi, ako je moguća, značila veliku prednost u odnosu na talasnu funkciju budući da bi se tada radilo sa 3 umesto, ako npr. imamo  $N$  elektrona,  $3N$  stepeni slobode. Počednako je važno i to što je ovakav funkcional *univerzalan*, odnosno isti funkcional je primenljiv na bilo koji kulonovski sistem bilo da su to atomi, molekuli ili kristali! Određivanje minimalne, ravnotežne vrednosti  $\Omega$  podrazumeva traženje minimuma izraza  $F[n] + \int d\mathbf{x} n(\mathbf{x})v_{ext.}(\mathbf{x})$  na skupu  $D$  gustina  $n$  koje su dobijene iz statističkih operatora kojima su opisani veliki kanonski ansambl

$$\Omega_{\alpha=1}[v_{ext.}[n]] = \min_{n \in D} (F[n] + \int d\mathbf{x} n(\mathbf{x})v_{ext.}(\mathbf{x})). \quad (2.11)$$

Dekompozicija velikog potencijala gde figurišu veličine usrednjene po neinteragujućem operatoru (2.7)  $E_{K0}[n] + \frac{1}{\beta} \langle \hat{\rho}_{\lambda=0} \rangle_{\lambda=0}$  omogućava da se mnogočestične talasne funkcije  $\{ | \hat{\psi}^k \rangle \}$  koje grade  $N$ -čestični statistički operator zadaju kao Slejterove determinante. Da je  $N$ -čestično stanje čisto bilo, jednočestični operator bi u bazu orbitala koje su Slejterovu determinantu izgradile, bio dijagonalan sa jedinicama i nulama na dijagonali. Generalno, za mešano stanje dijagonalizacija jednočestičnog statističkog operatora bi kao svojstvene funkcije dala tzv. *prirodne orbitale*  $\{ | \phi^i \rangle \}$  [96] koje su ortogonalne i kojima bi odgovarale svojstvene vrednosti  $n_i \in [0, 1]$ . Prelazak na efektivno jednočestični opis pri čemu je uzeto da se gustina pri tom prelazu ne menja, a u bazu prirodnih orbitala iznosi  $n = \sum_i n_i | \phi^i |^2$ , sada nam omogućava da se program minimizacije sprovede varijaciono. Veza koja je jednočestičnim opisom uspostavljena između gustine i kvazi-jednočestičnih orbitala, rešava problem funkcionalnog izvoda kinetičke energije po gustini. Umesto njega se sada može varirati po orbitalama, dok bi funkcionalni izvod Hartri i XC doprinosa po orbitalama

$$\frac{\delta E_{H(XC)}}{\delta \phi^{i*}(\mathbf{x})} = \int d\mathbf{x}' \frac{\delta E_{H(XC)}}{\delta \phi^{i*}(\mathbf{x}')} \frac{\delta n(\mathbf{x}')}{\delta \phi^{i*}(\mathbf{x})} = n_i \frac{\delta E_{H(XC)}}{\delta n(\mathbf{x})} \phi^i(\mathbf{x}),$$

mogao da se izračuna jer je zbog jednočestičnog opisa

$$\frac{\delta n(\mathbf{x})}{\delta \phi^{i*}(\mathbf{x}')} = n_i \delta(\mathbf{x} - \mathbf{x}') \phi^i(\mathbf{x}').$$

Minimizacija traženog funkcionala je (2.11) [94]

$$\begin{aligned} \Omega = \min_{\phi^l, \phi^{l*}, n_l} & \left( \sum_l (n_l \langle \phi^l | (\hat{T} + v_{ext.} - \mu) | \phi^l \rangle) + \frac{1}{\beta} (n_l \ln n_l + (1 - n_l) \ln(1 - n_l)) \right. \\ & \left. + E_H[n] + E_{XC}[n] \mid \sum_l n_l | \phi^l |^2 = n \right). \end{aligned} \quad (2.12)$$

Gore je uzeto da za čestično stanje otežinjeno sa  $n_l$ , vakuumsko stanje je otežinjeno sa  $1 - n_l$ , ali kako su očekivane vrednosti hamiltonijana u vakuumskom stanju nula, vakuumska vrednost  $1 - n_l$  je prisutna samo u izrazu za entropiju. Varijacija po  $\phi^{l(*)}$  odnosno  $n_l$  daje

$$\begin{aligned} (\hat{T} + v_{ext.} + v_H + v_{XC}) \phi^l &= \epsilon_l \phi^l; \\ v_H &= \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n} = \int w(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) n(\mathbf{x}') d\mathbf{x}'; \quad v_{XC} = \frac{\delta E_{XC}[n]}{\delta n} \\ n_l &= (e^{\beta(\epsilon_l - \mu)} + 1)^{-1}, \quad n = \sum_l n_l | \phi^l |^2 \end{aligned} \quad (2.13)$$



gde su vrednosti  $\epsilon_l$  Lagranževi multiplikatori kako bi bio očuvan uslov normalizacije prirodnih orbitala. Pri tom važi da je  $\sum_l n_l = N$  broj čestica. Ovim postupkom je mnogočestični problem sveden na jednočestični kroz sistem jednačina koje se samousaglašeno moraju rešavati. Konačno temperaturni DFT ili Merminov DFT [93], je zapravo predstavljao generalizaciju Kon-Šamovog modela koji je važio na nula stepeni.

Elektronskom gustinom jedinstveno određen eksterni potencijal na  $T = 0$  je bio zaključak HK teoreme. Za računanje ukupne energije mnogočestičnog sistema kao i drugih fizičkih svojstava u osnovnom stanju dovoljno koristiti gustinu osnovnog stanja,  $n$ . Pri tom je energija zapravo funkcional gustine stanja,  $E[n]$ . Osnova DFT-a na nula stepeni se takođe ticala egzistencije univerzalnog funkcionala gustine,  $F$ , koji je nezavistan od eksternog potencijala a koji poseduje osobinu da je minimalna vrednost izraza

$$E[v_{ext.}] = F[n] + \int d\mathbf{x} v_{ext.} n,$$

osigurana ukoliko je  $n$  osnovno stanje, koje jedinstveno određuje eksterni potencijal,  $v = v[n]$ , pri čemu dva različita eksterna potencijala ne mogu davati isto gustinu osnovnog stanja. Ovo omogućava da se svaka zavisnost od  $v$  predstavi kroz zavisnost od gustne čestica, što predstavlja osnovu Hohenberg-Konove teoreme. Za razliku od konačnotemperaturnog slučaja i velikog potencijala  $\Omega$ , ovde je energija osnovnog stanja ta koja se nalazila minimizacijom gornjeg izraza variranjem po gustini

$$E = \min_n E[v[n]] = \min_n \left( F[n] + \int d\mathbf{x} v[n] n \right), \quad (2.14)$$

odnosno,

$$E = \min_{\phi^l, \phi^{l*}, n_l} \left( \sum_i (n_l \langle \phi^l | \hat{T} + v_{ext.} | \phi^l \rangle) + E_H[n] + E_{XC}[n] \mid \sum_l n_l |\phi^l|^2 = n; \langle \phi^i | \phi^j \rangle = \delta_{ij} \right). \quad (2.15)$$

Varijacija funkcionala je vodila ka jednočestičnim, Kon-Šamovim jednačinama koje su bile identične izrazima (2.13), sa tom razlikom što je za broj popunjenosti važno

$$n_l = 1 \mid \epsilon_l < \epsilon_N; \quad n_l \in [0, 1] \mid \epsilon_l = \epsilon_N; \quad n_l = 0 \mid \epsilon_l > \epsilon_N.$$

Slučaj frakcione popunjenosi najvišeg energetskog stanja ukazuje na usrednjavane po statističkom operatoru izgrađenom od degenerisanih osnovnih stanja. U slučaju

kada se npr. dogodi da postoji šupljina ispod najvišeg popunjenog nivoa (HOMO), mnogočestično stanje najmanje energije tada se dobija evaporacijom šupljine čime se povećava njena popunjenost a smanjuje popunjenost HOMO sve dotle dok oba nivoa ne postanu degenerisana [97]. Dok je za  $T = 0$  različitost mnogočestičnih stanja od kojih je izgrađivan statistički operator, dolazila samo usled različitosti orbitala na najvišem nivou (ovo je i bio razlog za frakcionu popunjenost stanja najviše energije) u konačno temperaturnom slučaju to nije slučaj. Ipak popunjenost stanja se ne sme striktno shvatiti kao Fermi raspodela budući da su energije  $\epsilon_i$  (Lagranževi multiplikatori) i temperaturno zavisne. Ovo je razlog zbog čega se slučaj  $T = 0$  ne može prevesti na  $T > 0$  prostim korišćenjem kvazi-jednočestičnih energija dobijenih u  $T = 0$ , pa naknadno ubačenih u Fermi raspodelu. Analiza DFT-a je uvela neke važne prepostavke. Jedna se tiče toga da postoji mapiranje sa sistema interagujućih na sistem neinteragujućih kvazi-elektrona i da je taj prelaz ostvaren bez promene gustine čestica. Drugi važan zahtev povezan je sa određivanjem energije osnovnog, odnosno revnotežnog stanja. Varijacioni princip zahteva minimizaciju velikog potencijala tj. energije kao funkcionala elektronske gustine. Problem koji se na  $T = 0$  javlja jeste da prostor gustina među kojima je i ona koja je gustina osnovnog stanja u HK teoriji nije dobro definisan. To znači da gustine koje bi dolazile od osnovnih stanja (za različite eksterne potencijale) nisu dovoljno gust skup, pa je pitanje egzistencije funkcionalnog izvoda po gustini stanja opravdano. Problemi vezani za definisanje prostora dozvoljivih eksternih potencijala kao i elektronskih gustina i pitanje egzistencije funkcionalnih izvoda vodili su ka revizijama originalne HK definicije univerzalnog funkcionala [98,99], da bi Eliot Lib postavio DFT na rigorozne matematičke osnove korišćenjem konveksne funkcionalne analize [99,100]. Ipak, i dalje ostaju problemi vezani za spinski DFT gde preslikavanje sa prostora gustina na prostor eksternih potencijala nije jedinstveno [101]. Za konačnotemperaturni slučaj, funkcionalni izvod postoji za svaku gustinu dobijenu iz velikog kanonskog ansambla čak i u slučaju spinski zavisnog DFT-a [94].

## 2.1 Samointerakcija

Iako u odnosu na rad sa talasnom funkcijom DFT predstavlja veliku prednost u mnogočestičnoj fizici, istovremeno pati i od hroničnih problema, koji se na prvom mestu tiču nepoznavanja egzaktnog XC funkcionala. Jedan od najznačajnijih nedo-

stataka dolazi iz prostog zahteva da elektron ne sme da interaguje sam sa sobom. Kad se mnogočestični opis svede ne jednu česticu, korelaciona energija mora biti nula dok bi Hartrijev i izmenski doprinos morali da se oduzimaju. U Hartri-Fokov teoriji upravo se to i događa, pa bi osnovno stanje izgrađeno od Slejterove determinante ovaj uslov ispunilo. Kad se pređe na funkcionalnu zavisnost od gustine u limitu jedne čestice DFT zbog aproksimativnih XC funkcionala daje nenulti doprinos što donosi i grešku usled samointerakcije u mnogočestičnom opisu [102–104]. Takođe, samointerakcija je odgovorna i za loše asimptotsko (dugodometno) ponašanja XC potencijala [105, 106]. Za posledicu ovo ima loš opis prelaznih stanja u hemijskim reakcijama kao i transfera naelektrisanja [107, 108]. Kada sistem razmenjuje čestice sa okolinom srednji broj elektrona može biti frakcion, a samointerakcija vodi ka nestabilnosti negativnih jona i do frakcionog naelektrisanja na disosovanim atomima [109, 110]. Postoje šeme kojima se uklanja, odnosno umanjuje greška usled samointerakcije [102, 111]. Iako je hemijski potencijal određen izvodom energije  $N$ -čestičnog sistema po broju čestica, činjenica da taj broj nije kontinualan kao zahtev postavlja postojanje diskontinuiteta izvoda kad god je broj elektrona celobrojan [112–114]. Neispunjenost zahteva za diskontinuitetom izvoda kod glatkih funkcionala kao što su LDA i GGA, što je takođe posledica greške usled samointerakcije, dovodi do loše procene gap-a kao i do metalnih osobina molekula koji su slabo vezani između dve elektrode pri čemu je i ocena vrednosti jonizacionog potencijal pogrešna [115]. Dok kod LDA izmensko-korelaciona šupljina nije dovoljno duboka zbog aproksimacije homogenog elektronskog gasa, iako ispravno daje vrednost  $-1$ , nehomogenosti koje GGA uvodi gradijentnim korekcijama gustine čak i narušavaju naelektrisanje šupljine, što nameće cutt-off u realnom prostoru kako bi se greška uklonila [116]. Kako će se u ovoj tezi pažnja posvetiti vremenski zavisnom transportu u linearnom odzivu, ideja će biti da se između ostalog proveriti da li dinamičke korekcije u Hartri-Fok aproksimaciji dobijene u formalizmu Grinovih funkcija unose dodatnu grešku usled samointerakcije, gde je DFT iskorišćen kao način za određivanje vremenski homogenih veličina uvođenjem efektivno jednočestičnog KS hamiltonijana.

# Glava 3

## Formalizam Grinovih funkcija

Evolucija  $N$ -čestične talasne funkcije koja zadovoljava Šredingerovu jednačinu određena je evolucionim operatorom  $U(t, t_0)$

$$|\psi(t)\rangle = U(t, t_0) |\psi(t_0)\rangle,$$

gde jednačine kretanja evolucionog operatora zadovoljavaju

$$i\hbar \frac{\partial U(t, t')}{\partial t} = H(t)U(t, t'); \quad i\hbar \frac{\partial U(t, t')}{\partial t'} = -U(t, t')H(t'), \quad (3.1)$$

što za  $t > t'$  daje rešenja

$$\begin{aligned} U(t, t') &= T\left(e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{t'}^t d\tau H(\tau)}\right) \\ &= 1 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-i)^n}{n!} \int_{t'}^t dt_1 \dots \int_{t'}^t dt_n T[H(t_1) \dots H(t_n)] \end{aligned} \quad (3.2)$$

gde je sa  $T$  definisano vremensko uređenje koje podrazumeva sumu po svim mogućim hronološkim proizvodima permutovanjem zadatog proizvoda. Pri tom je za fermionske operatore negativan predznak ispred proizvoda koji je dobijen nakon neparnog broja transpozicija. Kod bozonskih operatora predznak svakog proizvoda je pozitivan što važi i za hamiltonijan budući da je izgrađen od jednočestičnog doprinosa i od dvočestičnog doprinosa:

$$\hat{H}(t) = \int \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}) h(\mathbf{x}, t) \hat{\psi}(\mathbf{x}) d\mathbf{x} + \frac{1}{2} \int \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}') W(\mathbf{x}, \mathbf{x}') \hat{\psi}(\mathbf{x}') \hat{\psi}(\mathbf{x}) d\mathbf{x} d\mathbf{x}'. \quad (3.3)$$

Za jednočestični doprinos uzima da je

$$h(\mathbf{x}, t) = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \sum_l Z_l e^2 W(\mathbf{r}, \mathbf{R}_l) + v(\mathbf{r}, t).$$

Uvedena je standardna generička promenljiva  $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \sigma)$  koja uključuje i spinske stepene slobode  $\sigma$ . Pri tom važi da je  $\int d\mathbf{x} = \sum_{\sigma} \int d\mathbf{r}$ . U jednočestični doprinos urađeni su i efekti Kulonove interakcije elektrona sa pozitivnim jonima kao i moguć doprinos eksternog vremenski zavisnog potencijala. Hamiltonijan je reprezentovan u drugoj kvantizaciji preko fermionskih operatora polja koji preslikavaju stanja između Hilbertovih prostora sa različitim brojem čestica (za sve vrednosti od 0 do  $\infty$  čestica direktna suma Hilbertovih gradi Fokov prostor)

$$\begin{aligned} \{\hat{\psi}(\mathbf{x}), \hat{\psi}^{\dagger}(\mathbf{x}')\} &= \delta_{\sigma, \sigma'} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \\ \{\hat{\psi}(\mathbf{x}), \hat{\psi}(\mathbf{x}')\} &= \{\hat{\psi}(\mathbf{x})^{\dagger}, \hat{\psi}^{\dagger}(\mathbf{x}')\} = 0. \end{aligned} \quad (3.4)$$

Kulonova interakcija je simetrična i definisana  $W(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{qq'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}$ . Za slučaj da je  $t < t'$  za operator evolucije se dobija

$$\hat{U}(t, t') = \overline{T} \left( e^{\frac{i}{\hbar} \int_{t'}^t d\tau H(\tau)} \right),$$

gde je anti-hronološko uređenje uvedeno oznakom  $\overline{T}$ . Unitarnost evolucionog operatora je iskazana kroz  $\hat{U}(t, t') = \hat{U}^{\dagger}(t', t)$ . Za razliku od antikomutacionih (ili komutacionih) relacija operatora polja koje zahtevaju istovremenost (Hajzenbergova ili neka druga slika), vremenska uređenja omogućavaju da se ove operacije sprovede nezavisno od vrednosti vremenskih argumenata.

Generalno, srednja vrednost neke observable  $\hat{A}$  je data kroz poznavanje statističkog operatora  $\hat{\rho}$

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho} \hat{A}).$$

Sistem koji se studira inicijalno je uzet da bude u ravnoteži kada se u nekom konačnom trenutku uključilo eksterno polje koje ga izvodi iz ravnoteže. Ovo je razlog zašto se traži kanonsko usrednjavanje kojim se može opisati sistem koji je u termalnoj ravnoteži sa okolinom. Tada je može uvesti statistički operator velikog kanonskog ansambla  $\hat{\rho} = \frac{e^{\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})}}{\text{Tr}[e^{\beta(\hat{H} - \mu\hat{N})}]}$ . Kako je u nekom trenutku  $t > t_0$  uključena vremenski zavisna perturbacija, evolucija individualnih stanja ansambla se opisuje evolucionim operatorom u kome za razliku od vremenski nezavisnog slučaja hamiltonijan u različitim vremenskim trenucima ne mora više da komutira sam sa sobom što je i razlog za uvođenje operacije vremenskog uređenja. Sada je očekivana vrednost  $\langle \hat{A}(t) \rangle = \text{Tr}[\hat{\rho} \hat{A}_{\text{H}}(t)]$ , vremenski zavisna a trag se uzima po proizvodu ravnotežnog statističkog operatora i operatora  $A$  u Hajzenbergovoj slici. Generalno,

opis pomoću operatora velikog kanonskog ansambla može da se svede na kanonski tako što će hemijski potencijal biti ugrađen u jednov-cestični doprinos hamiltonijna  $h(\mathbf{x}, t) \rightarrow h(\mathbf{x}, t) - \mu$ . Ovo je moguće s obzirom na to da  $\int \hat{\psi}(\mathbf{x})^\dagger \hat{\psi}(\mathbf{x}) d\mathbf{x} = \hat{N}$ . Ukoliko smo uzeli da vremenski zavisna perturbacija ne obuhvata i tačku  $t_0$  lako se proverava da je u tom slučaju (ugradili smo  $-\mu\hat{N}$  u jednočestični hamiltonijan ) [35, 117]

$$e^{-\beta\hat{H}} = \hat{U}(t_0 - i\hbar\beta, t_0).$$

Sada se očekivana vrednost može predstaviti

$$\langle \hat{A}(t) \rangle = \frac{\text{Tr}[\hat{U}(t_0 - i\hbar\beta, t_0)\hat{U}(t_0, t)\hat{A}(t)\hat{U}(t, t_0)]}{\text{Tr}[\hat{U}(t_0 - i\hbar\beta, t_0)]}.$$

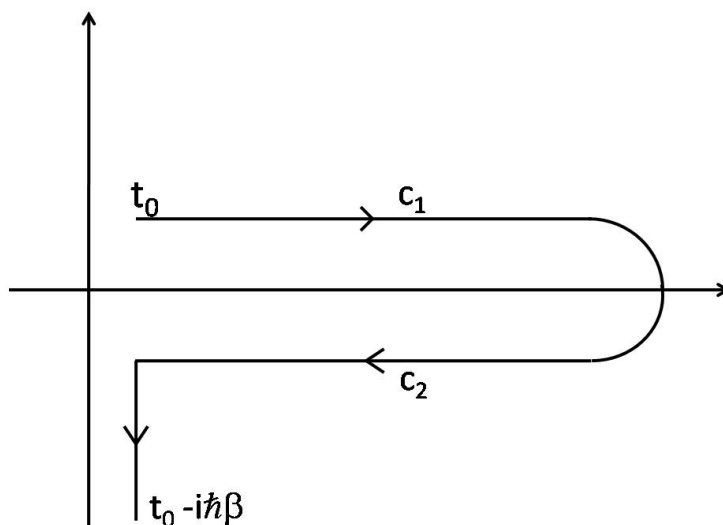
Razliku između  $\hat{A}(t)$  i  $\hat{A}_H(t)$  je u tome što  $\hat{A}_H(t) = \hat{U}(t_0, t)\hat{A}(t)\hat{U}(t, t_0)$  predstavlja operator u Hajzenbergovoj slici, a  $\hat{A}(t)$  je operator koji je vremensku zavisnost mogao da stiče ne preko vremenske zavisnosti operatora polja, već preko određenog vremenski zavisnog člana koji bi, ugrađen u neki od doprinosa hamiltonijana (jednočestični, dvočestični), bio nenulte vrednosti u trenutku  $t$  (poput vremenski zavisnog eksternog potencijala u jednočestičnom hamiltonijanu). Izraz za očekivanu vrednost se može interpretirati kao hronološka (temporalna) vremenska propagacija od trenutka  $t_0$  do trenutka  $t$  kada počinje da deluje operator  $\hat{A}(t)$ . Nakon toga evolucija postaje antihronološka (atemporalna) od  $t$  ka  $t_0$  da bi se završila na imaginarnoj vremenskoj osi idući od  $t_0$  do  $t_0 - i\hbar\beta$ . Izraz u imeniocu, iako prvobitno uzet da označi evoluciju duž imaginarne ose, može da uključi čitavu opisanu konturu budući da se hronološki i antihronološki doprinosi oduzimaju. Opisana kontura se naziva Keldiševa kontura,  $C_k$  [16, 35, 117]. Izabrana kontura se zbog invarijantnosti traga na ciklične permutacije može proširiti tako da  $C_1$  ide od  $t_0$  do  $+\infty$ , a  $C_2$  od  $+\infty$  do  $t_0$ , jer se hronološki doprinos koji ide od konačne vrednosti  $t$  do  $+\infty$  skraćuje antihronološkim do  $+\infty$  do  $t$  [16]. Na taj način se dolazi do ekstenzije Keldiševe konture.

Iako se pošlo od trenutka  $t_0$  generalno postoji sloboda da se u kompleksnoj ravni izabere i drugačiji inicijalni trenutak. Razlog za to je što se izraz za statistički operator,

$$e^{-\beta\hat{H}} = \hat{U}(t_0 - i\hbar\beta, t_0),$$

kojim se dolazilo do imaginarnog dela konture, može zapisati i kao

$$e^{-\beta\hat{H}} = \hat{U}(\tau_{\text{final}} - \tau_{\text{initial}}),$$



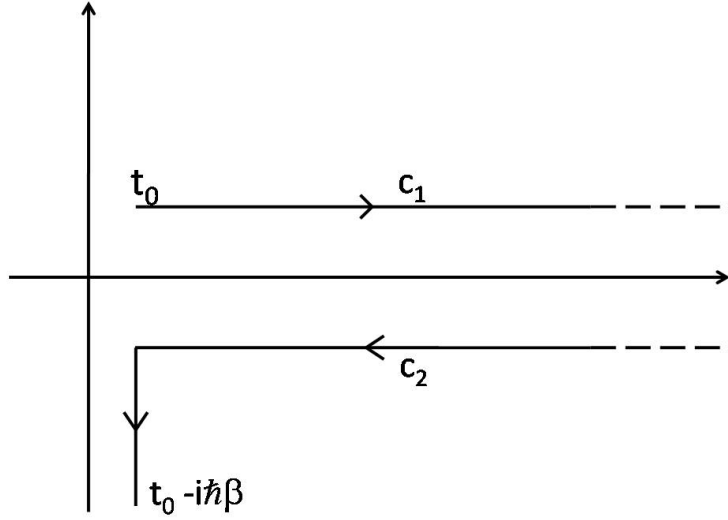
Slika 3.1: Keldiševa kontura. Duž  $C_1$  evolucija je hronološka. Duž  $C_2$  je antihronološka. Duž verikalnog dela konture evolucija je opisana vremenski nezavisnim hamiltonijanom.

za svaki inicijalnu ( $\tau_{\text{initial}}$ ) i finalnu ( $\tau_{\text{final}}$ ) tačku u vremenski kompleksnoj ravni za koje važi  $\tau_{\text{final}} - \tau_{\text{initial}} = -i\hbar\beta$  [16, 35]. Ova sloboda odabira inicijalnog i finalnog vremena, zbog jednostavnosti prirodno nam nameće  $t_0$  kao inicijalni trenutak.

Gornja analiza nam omogućava da se očekivana vrednost predstavi preko novog parametra, kompleksnog vremena  $\tau$ , za koji, iako je kompleksan, može da se definiše relacija poretka koja je određena gore opisanim smerom na Keldiševoj konturi

$$\langle \hat{A}(t) \rangle = \frac{\text{Tr} T_{C_k} [e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{C_k} d\tau \hat{H}(\tau)} \hat{A}(\tau)]}{\text{Tr} T_{C_k} [e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{C_k} d\tau \hat{H}(\tau)}]} \quad (3.5)$$

gde je sa  $T_{C_k}$  označeno vremensko uređenje na konturi. Jednačina korektno uzima u obzir inicijalno stanje sistema pre nego što je vremenska perturbacija počela da deluje. Ovo inicijalno stanje je u termalnoj ravnoteži sa okolinom. Ono što je važno jeste da je sistem sistem izolovan od okoline i da okolina ovde predstavlja mehanizam kojim se sistem dovodi u pomenuto inicijalno stanje. Kao i u Butikerovoj teoriji i ovde je reč o graničnim odnosno početnim uslovima koje okolina (elektrode, Fermi more) nameću posmatranom sistemu. Najjasniji pokazatelj da je i dalje reč o opisu zatvorenog sistema jeste unitarna evolucija. Izraz za očekivanu vrednost jedne observable sada



Slika 3.2: Ekstenzija Keldiševe konture.

se generalizuje na proizvoljan proizvod čime se uvode korelacione funkcije:

$$\begin{aligned}
 C(1, 2, 3, \dots, N) &= \langle T_{C_k} [A_{1,H}(\mathbf{x}_1, \mathbf{t}_1) \dots A_{N,H}(\mathbf{x}_N, \mathbf{t}_N)] \rangle = \\
 &= \frac{\text{Tr}[\hat{U}(t_0 - i\hbar\beta, t_0) T_{C_k} [A_{1,H}(\mathbf{x}_1, \mathbf{t}_1) \dots A_{N,H}(\mathbf{x}_N, \mathbf{t}_N)]]}{\text{Tr} T_{C_k} [e^{-i/\hbar \int_{C_k} d\tau \hat{H}(\tau)}]}. \quad (3.6)
 \end{aligned}$$

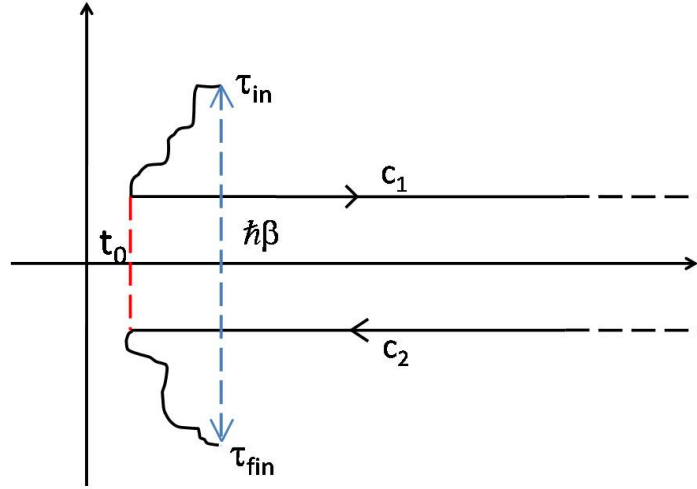
Funkcije od 4 parametara (dva prostorno-spinska i dva vremenska) koje su definisane na konturi generalno imaju sledeći oblik

$$f(1, 1') = f^\delta(1, 1') + \theta(\tau_1, \tau_{1'}) f^>(1, 1') + \theta(\tau_{1'}, \tau_1) f^<(1, 1'). \quad (3.7)$$

Ovde je  $1(1') = (\mathbf{x}_{1(1')}, \tau_{1(1')})$  i prvi član sa desne strane je opšteg oblika tipa  $(\frac{\partial}{\partial \tau_1})^n \delta(\tau_1, \tau_{1'})$  a oznake za veće i manje ukazuju na poredak vremenskih argumenata na konturi za koji odgovarajuće funkcije imaju nenulte vrednosti. Hevisajdova funkcija je definisana na konturi kao i Dirakova delta. Projektujući vremenski argument na realnu osu dobija da  $\delta(\tau, \tau') = \delta(t - t')$  kad god  $\tau$  i  $\tau'$  pripadaju hronološkom delu konture i  $\delta(\tau, \tau') = -\delta(t - t')$  kad god  $\tau$  i  $\tau'$  pripadaju antihronološkom delu konture. Projektujući sa konture na realnu osu uz pomoć Langretovih pravila analitičkog produženja, dobijaju se retardirana (advansirana) funkcija

$$f^{\text{R(A)}}(1, 1') = f^\delta(1, 1') + (-)\theta(t_{1(1')} - t_{1'(1)})(f^>(1, 1') - f^<(1, 1')). \quad (3.8)$$





Slika 3.3: Sloboda odabira inicijalnog i finalnog vremena u kompleksnoj ravni.

### 3.1 Grinove funkcije

Osnovna veličina kojom se operiše u teoriji jeste jednočestična Grinova funkcija [13, 16, 35, 117]

$$\begin{aligned}
 G(1, 1') &= -\frac{i}{\hbar} \frac{\text{Tr} T_{C_k} [e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{C_k} d\tau \hat{H}(\tau)} \hat{\psi}(\mathbf{x}_1) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}_{1'})]}{\text{Tr} T_{C_k} [e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{C_k} d\tau \hat{H}(\tau)}]} \\
 &= -\frac{i}{\hbar} \frac{\text{Tr} [\hat{U}(t_0 - i\hbar\beta, t_0) T_{C_k} [\hat{\psi}_H(1) \hat{\psi}_H^\dagger(1')]]}{\text{Tr} \hat{U}(t_0 - i\hbar\beta, t_0)} \\
 &= -\frac{i}{\hbar} \langle T_{C_k} [\hat{\psi}_H(1) \hat{\psi}_H^\dagger(1')] \rangle. \tag{3.9}
 \end{aligned}$$

Vremenska zavisnost operatora polja dolazi sa Hajzenbergovom slikom pa će osim ako drugačije nije rečeno pod oznakom broja u argumentu uvek da se podrazumeva Hajzenbergova slika. Definicija standardno podrazumeva kreaciju čestice u tački 2 kada  $N + 1$  čestični sistem evoluira sve dotle dok u tački 1 čestica ne bude uklonjena iz sistema. U zavisnosti od vremenskog uređenja događa se i obrnuti proces gde se u tački 1 kreira šupljina a pa  $N - 1$  čestični sistem evoluira sve dotle dok se u tački 2 šupljina ne ukloni. U skladu ranije iznetim, Grinova funkcija na konturi se može predstaviti kao

$$G(1, 1') = \theta(\tau_1, \tau_{1'}) G^>(1, 1') + \theta(\tau_{1'}, \tau_1) G^<(1, 1'), \tag{3.10}$$

gde su uvedene manje (lesser) Grinove funkcije i veće (greater) Grinove funkcije

$$\begin{aligned} G^<(1, 1') &= \frac{i}{\hbar} \langle \hat{\psi}^\dagger(1') \hat{\psi}(1) \rangle \\ G^>(1, 1') &= -\frac{i}{\hbar} \langle \hat{\psi}(1) \hat{\psi}^\dagger(1') \rangle, \end{aligned} \quad (3.11)$$

respektivno. Kao što se vidi Grinove funkcije ne poseduju singularni deo ne konturi već će se veličine jednog vremenskog parametra, na primer gustine, definisati kroz granični proces približavanja vremenskih parametara jedan drugom unutar Grinovih funkcija. Lesser i greater Grinova funkcija opisuju propagaciju šupljine odnosno čestice, respektivno. Greater Grinova funkcija je proporcionalna vjerovatnoći prelaza za proces u kome dodata čestica podiže energiju sistema i ta vjerovatnoća je mera gustine stanja koja je na rasplaganju dodatoj čestici, pa se greater Grinova funkcija može interpretirati i kao gustina stanja dostupna dodavanju čestice zdatog impulsa i energije (ovde se podrazumeva prostorno-vremenska homogenost i primena Furijeove transformacije). Lesser Grinova funkcija je proporcionalna procesu uklanjanja čestice što vodi ka opadanju energije sistema pa se može smatrati merom gustine čestica. Kako je u prvom slučaju opisana dinamika  $N + 1$  čestičnog sistema u drugom  $N - 1$  čestičnog sistema uvedene veličine sadrže informacije o afinitetu prema elektronu odnosno jonizaciji. Pored lesser i greater Grinovih funkcija, na realnoj vremenskoj osi se definišu i retardirana i advansirana Grinova funkcija

$$\begin{aligned} G^R(1, 1') &= -\frac{i}{\hbar} \theta(t_1 - t_{1'}) \langle \{\hat{\psi}(1), \hat{\psi}^\dagger(1')\} \rangle \\ G^A(1, 1') &= \frac{i}{\hbar} \theta(t_{1'} - t_1) \langle \{\hat{\psi}(1), \hat{\psi}^\dagger(1')\} \rangle \end{aligned} \quad (3.12)$$

Ovcektivana vrednost antikomutatora

$$\langle \{\hat{\psi}(1), \hat{\psi}^\dagger(1')\} \rangle = i\hbar(G^>(1, 1') - G^<(1, 1')) = A(1, 1')$$

definiše spektralnu funkciju  $A(1, 1')$ . Postupak određivanja Grinove funkcije spada u perturbativnu tehniku. Razlog je u tome što ravnotežni hamiltonijan koji je sadržan u statističkom operatoru nije nužno jednočestičan odnosno nije kvadratičan (bilinarna forma). Čak i uslučaju uračunavanja Kulonove interakcije moguće je napraviti aproksimacije srednjeg polja koja će korelacije ugraditi u efektivni jednočestični hamiltonijan. Generalno to nije slučaj. Posledica ovoga je što tada ne može da se primeni Vikova teorema. Zato je neophodno da se statističko usrednjavanje vrši po

kvadratnom doprinosu od ukupnog hamiltonijana. Uopšteno, hamiltonijan je zbir kvadratnog člana,  $\hat{H}_0$ , nekvadratnog člana,  $\hat{H}'$  (Kulonov doprinos), i vremenski promenljivog člana koji perturbuje sistem,  $\hat{v}(t)$ . Razlaganje hamiltonijana i izgradnja odgovarajućih evolucionih operatora će ići direktnom podelom  $\hat{H} = \hat{H}_0 + (\hat{H}' + \hat{v}(t))$  na dijagonalan doprinos i ostatak. Iz jednačina kretanja evolucionih operatora  $U(t, t')$  odnosno  $U_{H_0}(t, t') = T(e^{-i/\hbar \int_{t'}^t H_0(\tau) d\tau})$  nalazi se da je

$$\begin{aligned} \frac{i\hbar \partial \hat{U}_{H_0}(t', t) \hat{U}(t, t')}{\partial t} &= \hat{U}_{H_0}(t', t) (\hat{H}' + \hat{v}(t)) \hat{U}_{H_0}(t, t') \hat{U}_{H_0}(t', t) \hat{U}(t, t') \\ &\Rightarrow \hat{U}(t, t') = \hat{U}_{H_0}(t, t') \hat{U}_{(H'+v)_{H_0}}(t, t'); \quad t > t' \\ &\Rightarrow \hat{U}(t, t') = \hat{U}_{(H'+v)_{H_0}}(t, t') \hat{U}_{H_0}(t, t'); \quad t < t'. \end{aligned} \quad (3.13)$$

Ovde je

$$\hat{U}_{(H'+v)_{H_0}}(t, t') = T(e^{-i/\hbar \int_{t'}^t (\hat{H}' + \hat{v}(\tau))_{H_0} d\tau}),$$

a

$$(\hat{H}' + \hat{v}(\tau))_{H_0} = \hat{U}_{H_0}(t', \tau) (\hat{H}' + \hat{v}(\tau)) \hat{U}_{H_0}(\tau, t').$$

Sada se nalazi da je

$$\begin{aligned} \hat{U}(t_0, t) \hat{\psi}(\mathbf{x}) \hat{U}(t, t_0) \hat{U}(t_0, t') \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}') \hat{U}(t', t_0) &= \\ &= \hat{U}_{(H'+v)_{H_0}}(t_0, t) \hat{\psi}_{H_0}(\mathbf{x}, t) \hat{U}_{(H'+v)_{H_0}}(t, t') \hat{\psi}_{H_0}^\dagger(\mathbf{x}', t') \hat{U}_{(H'+v)_{H_0}}(t', t_0) = \\ &= T_{C'_k} [e^{-i/\hbar \int_{C'_k} (\hat{H}' + \hat{v}(\tau))_{H_0} d\tau} \hat{\psi}_{H_0}(\mathbf{x}, t) \hat{\psi}_{H_0}^\dagger(\mathbf{x}', t')] \end{aligned} \quad (3.14)$$

Ovde je definisano konturno vremensko uređenje na konturi  $C'_k$  koja ne sadrži imaginarni deo od  $t_0$  do  $t_0 - i\hbar\beta$ . Na ovaj način Grinova funkcija je transformisana

$$G(1, 1') = -\frac{i}{\hbar} \frac{\text{Tr}[\hat{U}(t_0 - i\hbar\beta, t_0) T_{C'_k} [e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{C'_k} d\tau (\hat{H}' + \hat{v})_{H_0}(\tau)} \hat{\psi}(1) \hat{\psi}^\dagger(1')]]}{\text{Tr}[\hat{U}(t_0 - i\hbar\beta, t_0)]}. \quad (3.15)$$

Ono što ostaje da se faktoriše jeste operator  $\hat{U}(t_0 - i\hbar\beta, t_0)$ . On se može posmatrati kao operator koji evoluirala samo duž imaginarne ose ali i kao evolucionni operator duž čitave Keldiševe konture. Razlog jeste u tome što bi se u drugom slučaju evolucije duž hronološkog i duž anti-hronološkog dela konture poništile, čime bi se opet sve svelo na evoluciju duž z imaginarnog dela. Ukoliko bismo posmatrali takvu evoluciju dobilo bi se da je

$$\hat{U}(t_0 - i\hbar\beta, t_0) = \hat{U}_{H_0}(t_0 - i\hbar\beta, t_0) \hat{U}_{H'_0}(t_0 - i\hbar\beta, t_0).$$

U indeksu operatora  $\hat{U}_{H'_{H_0}}(t_0 - i\hbar\beta, t_0)$  ne viguriše  $(H' + v(t))_{H_0}$  već  $H'_{H_0}$  budući da na imaginarnom delu konture koji se projektuje u početni trenutak  $t_0$ , vremenski zavisna perturbacija još nije počela da deluje što je uzeto na početku. Ovo nam daje slobodu da  $\hat{U}_{H'_{H_0}}(t_0 - i\hbar\beta, t_0)$  predstavimo u slici  $\hat{U}_{(H'+v(t))_{H_0}}(t_0 - i\hbar\beta, t_0)$ . Sada se izraz u Grinovoj funkciji

$$\hat{U}(t_0 - i\hbar\beta, t_0)T_{C'_k}[e^{-\frac{i}{\hbar}\int_{C'_k} d\tau(\hat{H}'+\hat{v})_{H_0}(\tau)}\hat{\psi}(1)\hat{\psi}^\dagger(2)]$$

predstavi kao

$$\hat{U}_{H_0}(t_0 - i\hbar\beta, t_0)T_{C_k}[e^{-\frac{i}{\hbar}\int_{C_k} d\tau(\hat{H}'+\hat{v})_{H_0}(\tau)}\hat{\psi}(1)\hat{\psi}^\dagger(2)].$$

Vidi se da je doprinos duž imaginarne ose  $\hat{U}_{(H'+v(t))_{H_0}}(t_0 - i\hbar\beta, t_0)$  sada ugrađen u vremensko uređenje duž čitave Keldiševe konture. Pokazana faktorizacija se primenjuje i na imenilac u Grinovoj funkciji čime se konačno dobija

$$G(1, 1') = -\frac{i}{\hbar} \frac{\text{Tr}[\hat{U}_{H_0}(t_0 - i\hbar\beta, t_0)T_{C_k}[e^{-\frac{i}{\hbar}\int_{C_k} d\tau(\hat{H}'+\hat{v})_{H_0}(\tau)}\hat{\psi}(1)\hat{\psi}^\dagger(1')]]}{\text{Tr}[\hat{U}_{H_0}(t_0 - i\hbar\beta, t_0)\hat{U}_{(H'+v(t))_{H_0}}(t_0 - i\hbar\beta, t_0)]}. \quad (3.16)$$

Dobijeni izraz se sada usrednjava po statističkom operatoru kvadratnog hamiltonijana  $\hat{H}_0$ . Pod ovim uslovom je moguća primena Vikove teoreme i perturbativan pristup određivanja Grinove funkcije.

U ravnotežnoj teoriji uslov za primenu Vikove teoreme [16, 35] je bio da se u sistemu adijabatski uključuje interakcija u trenutku  $t = -\infty$  kao i da se adijabatski uklanja u trenutku  $t = \infty$ . Adijabatski pristup bi sprečio prelazak između različitih energetske stanja, pa bi se početno neinteragujuće stanje i krajnje neinteragujuće stanje razlikovalo samo do na fazu. Ovo je zaključak Gelman-Lou teorema [16, 35]. Upravo je skalarni proizvod između početnog i krajnjeg stanja, sadržan u imeniocu ravnotežne Grinove funkcije, bio odgovoran za poništavanje doprinosa iz brojioca koji su sadržavali topološki nepovezane dijagrame. Adijabatsko uključivanje i isključivanje interakcije jeste bio neophodan korak kako bi se dobio izraz pogodan za perturbativnu ekspanziju. Sa druge strane, konturni formalizam ne nameće ovaj uslov. Ipak, unutar konturnog formalizma adijabatski pristup se može sprovesti ukoliko se za početni trenutak od kog posmatramo evoluciju ne bi uzelo konačno  $t_0$  već i svi trenuci koji bi ovom vremenu prethodili. Tada bi vreme  $t_0$  figurisalo u formalizmu kao trenutak početka delovanja vremenski zavisne perturbacije i zadate pune interakcije dok bi do tog trenutka evolucija sistema bila opisana hamiltonijanom

$$\hat{H}_\delta(t) = \hat{H}_0 + e^{-\delta|t-t_0|}\hat{H}'.$$

Sada se evolucionni operatori koji figurišu na levom i desnom kraju prvog reda sa desne strane jednakosti u izrazu (3.14) mogu proširiti i na trenutak  $\tilde{t} < t_0$

$$\hat{U}(\tilde{t}, t) = \hat{U}_{H_\delta}(\tilde{t}, t_0)\hat{U}(t_0, t); \quad \hat{U}(t', \tilde{t}) = \hat{U}(t', t_0)\hat{U}_{H_\delta}(t_0, \tilde{t}).$$

Pri tom bi se operator  $\hat{U}(t_0 - i\hbar\beta, t_0)$  koji je na vertikalnoj konturi opisivao evoluciju zadatu hamiltonijanom  $\hat{H}_0 + \hat{H}'$  i po kome se i vršilo usrednjavanje, sada za sve vremenske trenutke koji bi prethodili  $t_0$  modifikovao zbog evolucije zadate hamiltonijanom  $\hat{H}_\delta$

$$\begin{aligned} \hat{U}_{H_\delta}(\tilde{t} - i\hbar\beta, \tilde{t}) &= T(e^{-i/\hbar \int_{\tilde{t}}^{\tilde{t}-i\hbar\beta} (\hat{H}_0 + e^{-\delta|\tau-t_0|} \hat{H}') d\tau}) \\ &= T(e^{\beta\hat{H}_0} e^{-i/\hbar \int_{\tilde{t}}^{\tilde{t}-i\hbar\beta} e^{-\delta|\tau-t_0|} \hat{H}' d\tau}). \end{aligned} \quad (3.17)$$

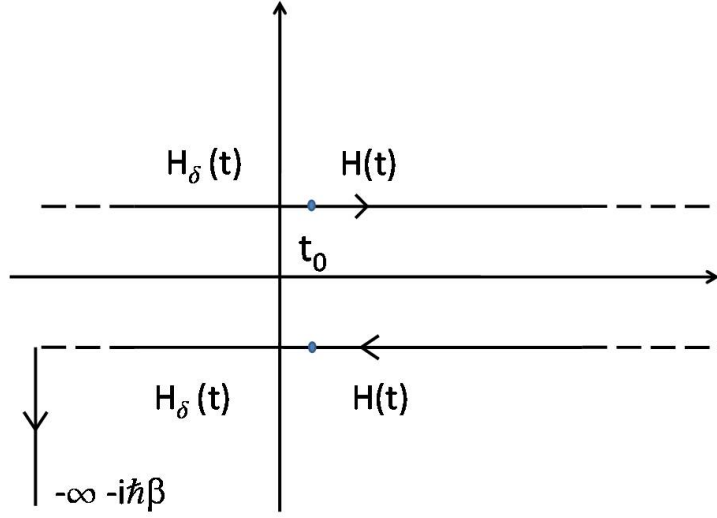
Ovde je iskorišćeno da pod operacijom vremenskog uređenja bozonski operatori komutiraju, pa se eksponent zbira operatora može napisati kao proizvod parcijalnih eksponenata. Sada imamo da

$$\begin{aligned} e^{\beta\hat{H}} \hat{U}(t_0, t) \hat{\psi}(\mathbf{x}) \hat{U}(t, t_0) \hat{U}(t_0, t') \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}') \hat{U}(t', t_0) \rightarrow \\ T(e^{\beta\hat{H}_0} e^{-i/\hbar \int_{\tilde{t}}^{\tilde{t}-i\hbar\beta} e^{-\delta|\tau-t_0|} \hat{H}' d\tau}) \hat{U}_{H_\delta}(\tilde{t}, t_0) \hat{\psi}(\mathbf{x}, t) \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}', t') \hat{U}_{H_\delta}(t_0, \tilde{t}) \\ \xrightarrow{\tilde{t} \rightarrow -\infty} e^{\beta\hat{H}_0} \hat{U}_{H_\delta}(-\infty, t_0) \hat{U}(t_0, t) \hat{\psi}(\mathbf{x}) \hat{U}(t, t_0) \hat{U}(t_0, t') \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{x}') \hat{U}(t', t_0) \hat{U}_{H_\delta}(t_0, -\infty). \end{aligned} \quad (3.18)$$

Istim postupkom se nalazi da u limitu  $t_0 \rightarrow -\infty$ , imenilac iznosi  $\text{Tr}[e^{\beta\hat{H}_0}]$ , pa se u adijabatskoj aproksimaciji dobija

$$G(1, 1') = -\frac{i}{\hbar} \frac{\text{Tr}[e^{\beta\hat{H}_0} T_{C'_k} [e^{-\frac{i}{\hbar} \int_{C'_k} d\tau (\hat{H}' + \hat{v})_{H_0}(\tau)} \hat{\psi}_{H_0}(1) \hat{\psi}_{H_0}^\dagger(1')]]}{\text{Tr}[e^{\beta\hat{H}_0}]}. \quad (3.19)$$

Prvobitna kontura  $C_k$  sada se svodi na  $C'_k$  tj. zanemaren je doprinos od imaginarnog dela konture. Pri tom se  $C'_k$  proteže od  $-\infty$  do  $\infty$  neposredno iznad realne ose u gornjoj poluravni i od  $\infty$  do  $-\infty$  ispod realne ose. Ova aproksimacija je dobra ukoliko nismo zainteresovani za dinamiku fenomena na vremenskoj skali uporedivoj sa srednjim vremenom između dva sudara ili vremenom koje je potrebno da inicijalne korelacije iščeznu.



Slika 3.4: Keldiševa kontura u adijabatskoj aproksimaciji. Evolucija duž imaginarnog dela konture je u adijabatskoj aproksimaciji opisana vremenski nezavisnim, kvadratnim hamiltonijanom  $H_0$ . Duž hronološkog dela konture, od  $-\infty$  do  $t_0$  evolucija sistema je opisana hamiltonijanom  $\hat{H}_\delta(t)$ , a od  $t_0$  do  $+\infty$  hamiltonijanom  $\hat{H}(t)$ . Duž antihronološkog dela konture od  $+\infty$  do  $t_0$  evolucija je u skladu sa  $\hat{H}(t)$ , a od  $t_0$  ka  $-\infty$  u skladu sa  $\hat{H}_\delta(t)$ .

## 3.2 Jednačine kretanja

Na osnovu definicije Grinovih funkcija, dobijaju se jednačine kretanja [16, 35]

$$\begin{aligned}
 i\hbar \frac{\partial G(1, 1')}{\partial t_1} &= \delta(1, 1') + h(1)G(1, 1') - i\hbar \int W(1, 2)G_2(1, 2; 1', 2^+)d2 \\
 i\hbar \frac{\partial G(1, 2)}{\partial t_2} &= -\delta(1, 2) - G(1, 2)h(2) + i\hbar \int W(1', 2)G_2(1, 2^-; 1', 2)d2. \quad (3.20)
 \end{aligned}$$

Jednačine važe kako na konturi tako i na realnoj osi vremenskih argumenata. Znak  $+$ ( $-$ ) koji stoji u eksponentu se odnosi na vremensku promenljivu koja je na konturi ili na realnoj osi pomerena unapred(unazad) za infinitezimalno malu vrednost. Dvočestična Grinova funkcija koja opisuje korelisanu propagaciju dve čestice je definisana kao

$$G_2(1, 2; 2'1') = \left( \frac{-i}{\hbar} \right)^2 \langle T_{C_k}[\hat{\psi}(1)\hat{\psi}(2)\hat{\psi}^\dagger(1')\hat{\psi}^\dagger(2')] \rangle.$$

Kako je  $W(1, 2) = W(r_1, r_2)\delta(t_1, t_2)$  vremensko-prostorna integracija  $\int \dots d2$  će se svesti samo na prostornu. Pomenuta BBGKY hijerarhija sada se vidi kroz zavisnost

jednočestične funkcije od dvočestične. Određivanje  $G_2$  iz njene jednačine kretanja, tražilo bi poznavanje  $G_3$ , itd. Dvočestična Grinova funkcija u zavisnosti od relativnog vremenskog uređenja opsuje korelisanu propagaciju dve čestice, dve šupljine ili čestice i šupljine. Uvođenjem sopstvene energije, jednačina kretanja jednočestične Grinove funkcije se zatvara

$$\begin{aligned}\int \Sigma(1, 2)G(2, 1')d2 &= -i\hbar \int W(1, 2)G_2(1, 2; 1', 2^+)d2 \\ \int G(1, 2)\Sigma(2, 1)d2 &= -i\hbar \int W(1', 2)G_2(1, 2^-; 1', 2)d2\end{aligned}\quad (3.21)$$

Generalno,  $N$ -čestična Grinova funkcija je definisana kao

$$G_N(1, 2, \dots, N; 1'2', \dots, N') = \left(\frac{-i}{\hbar}\right)^N \langle T_{C_k}[\hat{\psi}(1)\dots\hat{\psi}(N)\hat{\psi}^\dagger(N')\dots\hat{\psi}^\dagger(1')]\rangle,$$

i viši redovi Grinovih funkcija sadrže informacije odgovarajućih viših redova rasejanja indukovanih propagirajućom česticom. Uvođenjem sopstvene energije rešenje Grinove funkcije je samo-usglašena Dajsonova jednačina

$$\begin{aligned}G(1, 1') &= G_0(1, 1') + \int d3d4G_0(1, 3)\Sigma(3, 4)G(4, 1') \\ &= G_0(1, 1') + \int d3d4G(1, 3)\Sigma(3, 4)G_0(4, 1'),\end{aligned}\quad (3.22)$$

gde je  $G_0$  Grinova funkcija neinteragujućeg sistema za koju želi da je

$$\left(i\hbar\frac{\partial}{\partial t_1} - h(1)\right)G_0(1, 1') = \left(-i\hbar\frac{\partial}{\partial t_{1'}} - h(1')\right)G_0(1, 1') = \delta(1, 1'),$$

i za koju je moguće naći eksplicitno rešenje. Jednočestična slika koja je obezbeđena uvođenjem sopstvene energije je ekvivalentna redukovanju  $N$ -čestičnog statističkog operatora. Kako je u uvodu rečeno, redukcija dovodi do neunitarnog, disipativnog dela u kvantnoj master jednačini. U formalizmu Grinovih funkcija neunitarnost je uvedena upravo sa sopstvenom energijom koja više nije hermitski operator. Odustvo korelacija u formalizmu ostvareno je u Hartri aproksimaciji, dok Hartri-Fok aproksimacija unosi korelacije samo usled izmenske interakcije. Zato se za generalni oblik sopstvene energije dobija

$$\Sigma(1, 1') = \Sigma^\delta\delta(1, 1') + \theta(\tau_1, \tau_1')\Sigma^>(1, 1') + \theta(\tau_1', \tau_1)\Sigma^<(1, 1'),\quad (3.23)$$

gde je singularni doprinos  $\Sigma^\delta$  zbir vremenski lokalnih Hartri i Hartri-Fokovog člana. Efekti retradracije, tj. memorijski efekti su izbrisani iz ove dve aproksimacije. Korelacije (mimo one koja je uvedena sa izmenschom interakcijom) sada pripadaju drugom i trećem članu,  $\theta(\tau_1, \tau'_1)\Sigma^>(1, 1') + \theta(\tau'_1, \tau_1)\Sigma^<(1, 1')$ , koji uvode ne-markovljeve procese u razmatranje sa memorijom i korelacijama usled interakcije (ubuduće će se pod korelacijama podrazumevati upravo ove korelacije, dok će Hartri i Hartri-Fok biti aproksimacije bez memorije i korelacija, tj. aproksimacije srednjeg polja). Da li će korelacije biti važne zavisi od karakterističnih vremena nakon kojih one iščezavaju i odnosa tog (ili tih) vremena sa dinamikom sistema koji nas interesuje. Ukoliko je inicijalno vreme koje je potrebno da sistem relaksira kraće od korelacionog tada efekti inicijalnih korelacija (ultrabrzi fenomeni) ne mogu da se zanemare. Efekti velikog brojačestica potpadaju u dve velike grupe: kolektivni efekti poput plazmenih frekvencija i korelacioni efekti kad je kretanje čestice uslovljeno njenom interakcijom sa svim drugim česticama sistema. Za ovo je potrebno da domet binarne (Kulonove interakcije) bude veći od srednjeg rastojanja među česticama. Polarizacija i ekraniiranje su primeri ovih efekata. Dok je Bolcmanov formalizam uzimao da su korelacije već dostigle svoju ravnotežnu formu (to ovde znači njihovo potpuno nestajanje) kao i da je kinetička energija bila ta koja je održana a ne ukupna, Grinove funkcije unose u principu korekcije koje te nedostatke ispravljaju.

### 3.3 Aproksimacije sopstvene energije

Kako eksplicitan oblik sopstvene energije nije poznat, pribegava se aproksimacijama koje zadovoljavaju zakone konzervacije naelektrisanja, energije, impulsa i momenta impulsa. U te aproksimacije spadaju Hartijeva, Hartri-Fokova, druga Bornova, GW aproksimacija i T-matrična aproksimacija [16,35]. Za potrebe ove teze od značaja će biti Hartijeva i Hartri-Fokova do kojih se dolazi prostom faktorizacijom dvočestične Grinove funkcije na proizvod jednočestičnih

$$G_2(11'; 2, 2') = G(1, 2)G(1', 2'),$$

odnosno anti-simetričnom faktorizacijom

$$G_2(1, 1'; 2, 2') = G(1, 2)G(1', 2') - G(1, 2')G(1', 2), \quad (3.24)$$

respektivno.



U vezi sa pomenutim aproksimacijama i njihovom primenom na vremenski zavisni transport kroz otvorene sisteme, ideja bi bila da se eksterno kontrolisana vremenski zavisna pobuda primeni na elektrode čije dobre provodne osobine ekraniraju dato polje dajući prostorno homogenu pobudu, koja u centralnom regionu počinje da odstupa od prostorne homogenosti. Linearni dinamički odgovor centralnog regiona bi se tražio u Harti i/ili u Hartri-Fokovoj aproksimaciji. Uračunavanje samousaglašenog dinamičkog odgovora dovodi do ekraniranja Kulonove interakcije. Dinamička pobuda menja lokalno gustinu čestica što vodi ka promeni samousaglašenog polja. Tada tada čestice deluju jedna na drugu preko efektivnog polja koje je zbir eksternog i internog (samousaglašenog) polja. Interno polje u slučaju Hartri aproksimacije može se razviti u red proizvoljnog stepena po eksternim (prostorno homogenim) potencijalima u elektrodama. Ovo je moguće jer je Hartri prostorno lokalna aproksimacija pa su koeficijenti u razvoju, koji se javljaju u Butikerovoj teoriji, takođe prostorno lokalne funkcije, tzv. karakteristični potencijali. Njihove osobine su određene zahtevom da prelaz između potencijala u centralnom regionu i u elektrodama bude gladak, kao i da je centralni region elektroneutralna oblast. Hartri-Fokova aproksimacija nije pogodna za razvoj po eksternim potencijalima budući bi u tom slučaju koeficijenti u razvoju morali biti prostorno nelokalne funkcije. FaktORIZACIJA Harti-Fokove sopstvene energije na sumu proizvoda prostornog (ovo bi bili nekakvi generalizovani karakteristični potencijali) i vremenski zavisnog člana (potencijali u elektrodama) nije lako rešiv zadatak. Zato će u Hartri-Fokovoj aproksimaciji linearni dinamički odgovor implicitno sadržati sve redove po eksternim potencijalima, dok će u Hartri aproksimaciji eksplicitno biti uzeta linearna veza. Linearnom vezom između karakterističnih potencijala i internog odgovora sistema se na jednostavan način uvodi polarizacija sistema, dok se Poasonova jednačina svodi na jednačinu Lindhardovog tipa kojom se određuju karakteristični potencijali. Procedura linearizacije u Hartri i u Hartri-Fokov aproksimaciji još se naziva i RPA (Random Phase Approximation) odnosno GRPA (Generalized RPA) [13, 118], respektivno i u poglavljima koja se bave rezultatima, primena ovih aproksimacija će biti objašnjena.

### 3.4 Fizička interpretacija

Poznavanjem Grinovih funkcija mogu se odrediti gustina čestica i očekivana vrednost bilo kog jednočestičnog operatora:

$$\langle n(\mathbf{1}) \rangle = -i\hbar G(1, 1^+); \quad \langle \hat{A}(t) \rangle = -i\hbar \int d\mathbf{r}_1 \hat{A}(\mathbf{r}_1, t_1) G^<(1, 1'^+) |_{\mathbf{r}_1=\mathbf{r}'_1};$$

gustina struje:

$$\mathbf{j}(1) = -\frac{1}{2m} (\nabla - \nabla') G(1, 1'^+) |_{\mathbf{r}_1=\mathbf{r}'_1};$$

energija sistema:

$$\langle \hat{H}(t_1) \rangle = -\frac{i}{4} \int d\mathbf{r}_1 \left( i \frac{\partial}{\partial t_1} - i \frac{\partial}{\partial t'_1} + \frac{\hbar^2}{m} \nabla \nabla' \right) G^<(1, 1') |_{1=1'}.$$

Pomenuta spektralna funkcija  $A = i\hbar(G^> - G^<) = i\hbar(G^R - G^A)$  je izgrađena od lesser i greater Grinovih funkcija koje se u Lemanovoj reprezentaciji (iskoristi se relacija kompletnosti svojstvenog bazisa interegujućeg hamiltonijana) u stacionarnom slučaju mogu predstaviti kao [16, 118, 119]

$$\begin{aligned} G^<(1, 1') &= \frac{i}{\hbar} \sum_{lk} \frac{e^{-\beta\epsilon_l}}{\text{Tr}[e^{-\beta\hat{H}}]} \langle \phi_l | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}'_1) | \phi_k \rangle \langle \phi_k | \hat{\psi}(\mathbf{r}) | \phi_l \rangle e^{-(\epsilon_k - \epsilon_l)(t'_1 - t_1)} \\ G^>(1, 1') &= -\frac{i}{\hbar} \sum_{lk} \frac{e^{-\beta\epsilon_l}}{\text{Tr}[e^{-\beta\hat{H}}]} \langle \phi_l | \hat{\psi}(\mathbf{r}) | \phi_p \rangle \langle \phi_p | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}'_1) | \phi_l \rangle e^{-(\epsilon_p - \epsilon_l)(t_1 - t'_1)}. \end{aligned} \quad (3.25)$$

Za  $N$ -čestični hamiltonijan vektori  $|\phi_k\rangle$  i  $|\phi_p\rangle$  su vektori  $N + 1$ -čestičnog odnosno  $N - 1$ -čestičnog stanja. Prelaskom na energetska reprezentaciju gornji izrazi postaju

$$\begin{aligned} G^<(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1; E) &= 2\pi i \sum_{lk} \frac{e^{-\beta\epsilon_l}}{\text{Tr}[e^{-\beta\hat{H}}]} \langle \phi_l | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}'_1) | \phi_k \rangle \langle \phi_k | \hat{\psi}(\mathbf{r}) | \phi_l \rangle \delta(E - \epsilon_k + \epsilon_l) \\ G^>(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1; E) &= -\frac{i}{\hbar} \sum_{lp} \frac{e^{-\beta\epsilon_l}}{\text{Tr}[e^{-\beta\hat{H}}]} \langle \phi_l | \hat{\psi}(\mathbf{r}) | \phi_p \rangle \langle \phi_p | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}'_1) | \phi_l \rangle \delta(E - \epsilon_l + \epsilon_k). \end{aligned} \quad (3.26)$$

Korišćenjem Sohotski-Plemelj teorema [35]

$$\frac{1}{x \pm \delta} = P.V. \frac{1}{x} \mp i\pi\delta(x),$$

dobijaju se i izrazi za retardiranu i advansiranu Grinovu funkciju

$$G^{\text{R(A)}} = \sum_{lp} \frac{\langle \phi_l | \hat{\psi}(\mathbf{r}) | \phi_p \rangle \langle \phi_p | \hat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}'_1) | \phi_l \rangle}{E - \epsilon_p + \epsilon_l \pm i\delta} \left( \frac{e^{-\beta\epsilon_l}}{\text{Tr}[e^{-\beta\hat{H}}]} \mp \frac{e^{-\beta\epsilon_p}}{\text{Tr}[e^{-\beta\hat{H}}]} \right).$$

Kako je veza između statističkih operatora koji figurišu u gornjem izrazu određena razlikom u broju čestica  $N_p - N_l = 1$  (hemijski potencijal je bio ugrađen u jednočestični hamiltonijan), lako se dobija da je

$$G^>(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1; E) = -e^{(E-\mu)} G^<(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1; E)$$

odnosno da je

$$\begin{aligned} G^>(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1; E) &= -\frac{i}{\hbar}(1 - f(E - \mu))A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1; E) \\ G^<(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1; E) &= \frac{i}{\hbar}f(E - \mu)A(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1; E). \end{aligned} \quad (3.27)$$

Gornje relacije povezuju fluktuacije koje su sadržane u Grinovim funkcijama sa disipacijom koja je sadržana u spektralnoj funkciji, pa se novouspostavljena veza naziva i fluktuaciono-disipacioni teorem koji govori da je disipacija koja sistem dovodi u stanje ravnoteže praćena fluktuacijama koje ga iz ravnoteže izvode. Kako je lesser Grinova funkcija bila povezana sa gustinom čestica jasna je veza koja gore postoji: Fermi raspodela  $f(E - \mu)$  je odgovarala popunjenosti datog stanja energije  $E$  koja je otežinjena spektralnom funkcijom. Delta funkcije koje se pojavljuju u izrazima za lesser i greater Grinovu gunkciju ukazuju na peak-ove koji odgovaraju ekscitacionom spektru. U neinteragujućem slučaju oblik spektralne funkcije je takav da za svaki zadati impuls postoji tačno jedna vrednost energije. Generalno, u slučaju interakcije ovo ne može biti tačno. Polazeći od poznatog stanja uklonimo česticu iz sistema u trenutku  $t_0$  (kreiranje šupljine) i propagirajmo je do trenutka  $t_1$ . U drugom scenariju neka sistem evoluirao od  $t_0$  a neka se čestica uklanja u trenutku  $t_1$ . Ukoliko bi stanje sistema u  $t_1$  bilo isto u oba scenarija to bi značilo da nije došlo ni do kakvih relaksacionih procesa tj. da je šupljina opisana dobrim kvantnim brojevima. Šta više, koliko god vremenski trenuci bili udaljeni verovatnoća prelaza se neće promeniti i svako dodavanje ili oduzimanje čestice prizvešće stanje koje je beskonačno-živuće. U realnosti suma po Delta funkcijama dovešće do uobičajenog Lorencijanskog oblika spektralne funkcije. Širina takve funkcije odgovara disperziji energije i dobijeni spektar više ne odgovara česticama već kvazi-česticama koje imaju

konačan život. Disperzija odgovara stopi rasejanja tj. sudara i datu stopu  $\Gamma$  povezujemo sa interakcionom sopstvenom energijom

$$\Gamma = i(\Sigma^> - \Sigma^<) = i(\Sigma^R - \Sigma^A).$$

U slučaju da postoji još neka vrsta interakcije, poput sprege između okoline i otvorenog sistema, njeni doprinosi bivaju pridruženi interakcionoj sopstvenoj energiji.

## Glava 4

# Vremenski nehomogeni transport kroz kvantnu tačku u Harti-Fokovoj aproksimaciji u teoriji linearnog odziva

Izraz za struju kroz molekul/kvantnu tačku, koja je indukovana konačnim naponom uz dodatnu eksternu vremenski zavisnu perturbaciju, je izveden korišćenjem neravnotežnih Grinovih funkcija u standardnoj geometriji sa dve elektrode. Grinove funkcije kao i sopstvene energije su predstavljene kao zbir vremenski homogenih (TH-time homogeneous) i vremenski nehomogenih (TIH-time inhomogeneous) doprinosa, gde su prvi dobijeni u nultom razvoju celih dvovremenskih odgovarajućih veličina a drugi su određeni kao njihove linearne dinamičke korekcije. Vremenski promenljivo naelektrisanje u kvantnoj tački se sastoji kako od naelektrisanja koje je injektovano iz elektroda tako i od naelektrisanja koje je indukovano u tački. Vremenski zavisni potencijal indukovan u tački usled vremenski zavisnog naelektrisanja je tretiran samousaglašeno na Harti-Fok nivou kao vremenski nehomogeni deo samoenergije koja dolazi od Kulonove interakcije. Uzeto je da su vremenski homogene veličine dobijene ili ekzaktno ili aproksimativno, tj. korišćenjem DFT-a. Eksplicitno će se pokazati da teorija konzervise naelektrisanje kao i da je gejdž invarijantna. Doprinos vremenski zavisnog Harti-Fokovog potencijala ukupnoj interakcionoj energiji nestaje u slučaju postojanja samo jednog elektrona, odnosno greška usled samointerakcije, mimo one koja dolazi od DFT-a, nije unešena. Poznati rezultati u specijalnom slučaju vremenske homogenosti su dobijeni i prošireni na vremenski nehomogeni transport.

Problemi vezani za particiju struje kao i za struju pomeranja, rešeni su prirodno bez ijedne dodatne pretpostavke u vezi sa bilo kojom veličinom, kao posledica eksplicitnog uračunavanja potencijala u molekulu. Specijalni slučajevi limita široke provodne trake, nultog napona kao i kombinacije ova dva slučaja su razmatrani i za svaki od njih izveden je izraz za vremenski zavisnu struju. Teorija koja će biti predstavljena je pogodna za korišćenje u sprezi sa DFT-om, budući da obezbeđuje ab initio mikroskopski opis vremenski nehomogenih veličina u teoriji linearnog odgovora, koje su neophodne za računanje vremenski zavisne struje kroz molekule i spojeve na nano skali [120].

## 4.1 Opis problema

Jedan od glavnih izazova u mikroskopskom opisu protoka struje kroz kvantni sistem jeste kako tretirati Kulonovu interakciju unutar mnogočestičnog sistema, jer je upravo njom i korelisano kretanje čestice. Još od pionirskog rada Rolfa Landauera [7], teorija rasejanja je korišćena da bi se formulisala teorija koherentnog transporta kroz sistem u kontaktu sa elektronskim rezervoarima. U ravnotežnom slučaju transport je opisan uz pomoć koncepta provodnih kanala, direktno povezanih sa konduktansom sistema [72, 86].

U neravnotežnom slučaju, pristup je proširen na kvantno koherentni slučaj u mezoskopskom režimu korišćenjem teorije rasejanja u prisustvu vremenski promenljivog potencijala male frekvencije sa interakcijom u kvantnoj tački koja je tretirana na linearizovanom vremenski zavisnom Hartri nivou tj. u korišćenjem aproksimacije nasumičnih faza (RPA) [25], što je teorija čiji su rezultati potvrđeni i u eksperimentu gde su u režimu naizmenične struje određivani kvantizacija konduktanse i kontaktnog otpora potpuno provodnog kanala kao odgovora na redistribuciju naelektrisanja [4].

Kvantni mezoskopski sistem u prisustvu nekoherentnog rasejanja je takođe izučavan korišćenjem formalizma neravnotežnih Grinovih funkcija [32], koji je naknadno korišćen kako bi se formulisala gejdž invarijantna teorija koja je zadovoljavala održanje naelektrisanja ali bez eksplicitnog tretmana vremenski promenljivog potencijala koji bi bio indukovano injektovanim naelektrisanjem [33]. Veza između teorije rasejanja i rezultata dobijenih iz Grinovih funkcija za električnu struju u Hartri aproksimaciji u aproksimaciji široke provodne trake (WBL-wide band limit) je takođe izvedena [63].

U slučaju neravnotežnog transporta za konačni napon kombinujući Grinove funkcije i DFT, dobijen je numerički postupak za računanje konduktanse i direktne struje [20, 21, 23] tako što se elektronska gustina tretirala uz pomoć GF dok je Kulonova interakcija razmatrana na DFT nivou kroz Hartrijev i semi-lokalne izmenskorelacione (XC) funkcionalne.

DFT može da se koristi tako da GF bude povezana direktno sa efektivno jednočestičnim Kon-Šamovim (KS) Hamiltonijanom. Iz jednačina kretanja GF, tretman interakcije uključuje ekspanziju dvočestične GF kako bi se dobila interakciona samoenergija (SE) [13], dok uslovi konzervacije [14, 15], obezbeđuju specifične forme SE. Svi viši redovi ekspanzije dvočestične GF, preko Hartrijevog doprinosa, vode do prostorno nelokalne SE, koja je u razvoju preko Fokovog doprinosa i vremenski nelokalna [16].

Pristup koji će biti predstavljen teži da napravi vezu između TH i TIH delova GF i posledično između TH i TIH delova svih relevantnih veličina koje se iz GF korišćenjem Keldiševe tehnike [16, 119] primenjene na Kadanof-Bajmov (KB) formalizam [13–15], mogu dobiti. Uzimajući da je odnos između amplitude vremenski promenljivog napona i frekvencije mnogo manji od  $h/e$ , gde je  $h$  Plankova konstanta a  $e$  elementarno naelektrisanje, moguće je zanemariti nelinearne doprinose napona u vremenski promenljivoj struji [26, 32].

Usvojena je slika [31], gde je uzeto da zbog dobrih osobina ekraniranja, vremenski promenljivo polje uzrokuje homogeno pomeranje energetskih nivoa u elektrodama. Ova slika je narušena kada brzina promene eksternog polja premašuje plazmene frekvencije. Iz tog razloga trenutno uključivanje vremenski zavisnog potencijala ne može biti valjano opisano u našoj teoriji. Vreme porasta vremenski promenljivog napona mora biti sporije od perioda plazmenih frekvencija. Sprega DFT-a i NEGF-a je postignuta kroz DFT tretman vremenski homogenih doprinosa Grinovih funkcija, dok je KB/NEGF pristup obezbedio TIH deo interakcione SE, što je upravo vremenski zavistan HF potencijal u molekulu koji se samousaglašeno mora određivati. Polazna tačka je standardna particiona shema gde je hamiltonijan čitavog sistema reprezentovan kroz separate doprinose hamiltonijana elektroda, molekula i spojeva [10, 31].

Jednačina kretanja GF nije neophodna da se u vremenskom domenu razmatra kako bi se opisao neravnotežni ali stabilni režim konačnog napona, jer je zbog vremenske homogenosti moguće da se direktno radi sa matričnim jednačinama u ener-

getskom domenu. GF čitavog sistema je rezolventa ukupnog Hamiltonijana; veza između blok matrica pridruženih podsistemima i sadržana u jednačinama, obezbeđuje relevantne jednačine za molekule, elektrode i regione spojeva; i, SE spoja je dobijena kao funkcija GF izolovanih elektroda, hoppinga i mešanih matrica preklapanja [20, 23]. U režimu gde vremenska homogenost više ne važi rad sa jednačinom kretanja u vremenskom domenu omogućava uvođenje dvočestične GF [13, 16], a oslanja se na korišćenju kreacionih i anihilacionih operatora lokalizovanih stanja za koja biramo da budu ortogonalna [31–33].

Rad direktno sa dvočestičnim Grinovim funkcijama dozvoljava nam da trivijalno demonstriramo konzervaciju struje tj. dobijemo jednačinu kontinuiteta, korišćenjem jednačine kretanja jednočestične Grinove funkcije. Da bi se zahtev za konzervacijom struje (kao i impulsa i energije) zadovoljio, aproksimativne interakcije SE koje dolaze od razvoja dvočestične Grinove funkcije, moraju da imaju posebnu formu [14, 15]. Upravo je potreba za konzervacijom bio motiv da se DFT uvede u spregu sa NEGF. Naime, tretirajući vremenski homogeni režim uz pomoć DFT-a, a vremenski zavisni tj. vremenski nehomogeni doprinos korišćenjem Hartri-Fokovog razvoja dvočestične GF i zadržavajući njegov vremenski nehomogeni de, zadovoljava konzervaciju struje ali i gejdž invarijantnost što će biti pokazano. Pored toga, postupak ima prednost u odnosu na Hartrijevu samousaglašeni postupak za određivanje vremenski promenljivog unutrašnjeg potencijala u tome što uključivanje izmenskog člana u vremenski nehomogenom tretmanu, ne unosi grešku usled elektronske samointerakcije.

Naime, energija Kulonove interakcije, unutar vremenski promenljivog opisa u linearnom režimu, sastoji se od doprinosa koji dolaze vremenski nezavisne i vremenski zavisne gustine naelektrisanja koje interaguju preko vremenski homogene interakcije SE, kao i interakcije između vremenski nezavisnih gustina naelektrisanja koje interaguju preko vremenski nehomogene interakcije SE. Unutar predložene sheme, vremenski homogene GF se tretiraju uz pomoć DFT-a, dok je za linearne, vremenski nehomogene korekcije usvojena Hartri-Fok aproksimacija. Posledice su da je vremenski homogena SE zamenjena Hartijevom kao i izmenskimi i korelacionim doprinosima KS hamiltonijana. U slučaju postojanja jednog elektrona, prva dva doprinosa su nenulti, što je svojstvo karakteristično za DFT (greška usled samointerakcije) ali je treći doprinos nula usled poništavanja Hartijevog i Fokovog člana. Potreba za teorijom koja održava struju, koja je gejdž invarijantna a koja ne doprinosi dodatnoj samointerakciji u vremenski zavisnom transportu, bila je motiv da se



predloži ovakav hibridni pristup.

Ovo poglavlje je organizovano na sledeći način: u potpoglavlju 4.2, hamiltonijan i notacija su uvedeni ; u potpoglavlju 4.3, uspostavljene su veze između vremenski homogenih i vremenski nehomogenih veličina preko skupa jednačina za njihovo određivanje, dok je upotreba DFT-a za računanje vremenski homogenih veličina diskutovana u potpoglavlju 4.4; u potpoglavlju 4.5, ukazano je na problem samo-interakcije kao i na korist koja iz predloženog metoda proizilazi u vezi sa redukcijom pomenute greške; u potpoglavlju 4.6, izrazi za direktnu (4.7) i naizmeničnu struju su dobijeni (4.8, 4.9), a gejdž invarijantnost dobijenih izraza je pokazana u potpoglavlju 4.9; rešenje u vezi sa particijom struje je dato u 4.11; specijalni slučajevi limita široke provodne trake, nultog napona kao i njihove kombinacije su razmotreni u potpoglavlju 4.12, gde su odgovarajući izrazi za sva tri slučaja izvedeni; potpoglavlje 4.15 sumira rezultate ovog poglavlja.

## 4.2 Hamiltonijan

Standardni model sa dve elektrode i vremenski zavisnim energetskekim nivoima, koje su u kontaktu sa molekulom, opisan je hamiltonijanom,

$$H = H_L + H_{LD} + H_D + H_{RD} + H_R, \quad (4.1)$$

gde su  $H_{L/R}$  hamiltonijani leve i desne elektrode,  $H_D$  je hamiltonijan molekula, a  $H_{LD/RD}$  su hamiltonijani koji opisuju interakciju između elektroda i molekula. U drugoj kvantizaciji oni su zadati sledećom formom

$$H_\alpha = \sum_{k\alpha} \epsilon_{k\alpha}(t) c_{k\alpha}^\dagger c_{k\alpha}, \quad (4.2)$$

$$H_D = \sum_{nm} \epsilon_{nm} d_n^\dagger d_m + \frac{1}{2} \sum_{mnkl} W_{mn,kl} d_m^\dagger d_n^\dagger d_l d_k, \quad (4.3)$$

$$H_{\alpha D} = \sum_{k\alpha,n} \left( V_{k\alpha,n} c_{k\alpha}^\dagger d_n + \text{h.c.} \right), \quad (4.4)$$

gde je  $k$  talasni vektor takav da  $k\alpha$  svojstvena stanja elektrode  $\alpha = L, R$ ; indeks  $n$  označava vektore u molekulu čiji je hamiltonijan reprezentovan u bazu  $\{\phi_n(\mathbf{r})\}$ , gde je dvočestična interakcija opisana matricom  $W$ , dok eksplicitno spinski indeksi nisu predstavljeni pošto je uzeto da nema magnetnog polja u sistemu.

Kreacioni i anihilacioni operatori u molekulu  $d_n(t)$  i  $d_n^\dagger(t)$ , respektivno, kao i kreacioni i anihilacioni operatori u elektrodama  $c_{k\alpha}(t)$  i  $c_{k\alpha}^\dagger(t)$  respektivno, zadovoljavaju fermionske komutacione relacije dok operatori pridruženi različitim podsystemima antikomutiraju tj.  $\{c_{k\alpha}^\dagger(t), d_n^\dagger(t)\} = 0$ . Uzeto je da je  $\hbar = 1$ . Jednočestični energetske matrični elementi (kinetički plus externi potencijal) su

$$\varepsilon_{nm} = \int d\mathbf{r} \phi_n^*(\mathbf{r}) \left( -\frac{1}{2m} \Delta_{\mathbf{r}} + u(\mathbf{r}) \right) \phi_m(\mathbf{r}), \quad (4.5)$$

a Kulonova repulzija između elektrona je reprezentovana preko matričnih elemenata od  $W$  kao

$$W_{mn,kl} = e^2 \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \frac{\phi_m^*(\mathbf{r}) \phi_n^*(\mathbf{r}') \phi_k(\mathbf{r}) \phi_l(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (4.6)$$

Nadalje je usvojena standardna pretpostavka da dve elektrode ne interaguju između sebe i da jedina interakcija između molekula i elektroda dolazi kroz spregu  $V_{k\alpha,n}$ , tipično predstavljajući amplitudu tuneliranja kroz spoj između elektrode  $\alpha$  i molekula.

### 4.3 Uvođenje vremenske zavisnosti

Eksterno primenjena voltaža u elektrodi  $\alpha$ ,  $V_\alpha(t)$ , indukuje vremensku zavisnost energetske nivoa  $\epsilon_{k\alpha} = \epsilon_{k\alpha}(t)$ , time čineći čitav hamiltonijan vremenski zavisnim. Pitanje je kako vremenska zavisnost u elektrodama indukuje vremenski zavistan potencijal u molekulu i odgovod se nalazi u analizi Dajsonove jednačine. GF za hamiltonijan molekula  $H_D$  je

$$G_{nm}(t, t') = -i \langle T_C d_n(t) d_m^\dagger(t') \rangle, \quad (4.7)$$

gde je  $d_n$  ( $d_m^\dagger(t')$ ) anihilacioni (kreacioni) operator u Hajzenbergovoj slici a vremenski argumenti leže na Keldiševoj konturi  $C$ , na kojoj važi vremensko uređenje  $T_C$  [16, 119]. Jednačina kretanja operatora  $d_n$  je

$$i \dot{d}_n(t) = [d_n(t), H(t)]. \quad (4.8)$$

Procena komutatora je uprošćena budući da je  $[d_n(t), H_\alpha] = 0$ , usled  $\{d_n(t), c_{k\alpha}(t)\} = 0$ . Komutator  $[d_n(t), H_{\alpha D}(t)]$  daje doprinos SE spoja, dok  $[d_n(t), H_D(t)]$  daje interakcionu SE od  $H_D$  (druga suma u jednačini (4.3)). SE spoja  $\Sigma^{\text{jnc}}$ , dolazi od GF izolovanih elektroda [31],

$$g_{k\alpha}(t, t') = -i \langle T_C c_{k\alpha}^{(H_\alpha)}(t) c_{k\alpha}^{(H_\alpha)\dagger}(t') \rangle, \quad (4.9)$$

gde su operatori dati u Hajzenbergovoj slici u odnosu na hamiltonijan elektrode  $H_\alpha(t)$ , dok vremenska zavisnost interakcione SE u molekulu dolazi od dvočestične GF [13]

$$\begin{aligned} G_2(nt, mt', n_1t_1, m_1t'_1) \\ = (-i)^2 \langle T_C d_n(t)d_m(t')d_{m_1}^\dagger(t'_1)d_{n_1}^\dagger(t_1) \rangle. \end{aligned} \quad (4.10)$$

GF u gornjem izrazu, pomnožena sa matricom Kulonove interakcije, može u principu da se predstavi kao proizvod jednočestične GF i interakcione samoenergije  $\Sigma^{\text{int}}$ . Standardna pretpostavka u vezi sa elektronima u elektrodama je da oni interaguju preko Hartri potencijala a čiji zbir sa eksternim, daje efektivno prostorno homogeni potencijal. Na taj način eksplicitan tretman Kulonove interakcije sveden je na oblast molekula, pa je poznavanje  $\Sigma^{\text{int}}$  koja je lokalizovana u molekulu, važno kako bi se oblik vremenske zavisnosti mogao odrediti. Važno je naglasiti da se usled sprege između elektroda i molekula, vremenska zavisnost u elektrodama prenosi i na GF kao i na interakcionu SE u molekulu.

Zato se problemu pristupa tako što se vrši dekompozicija na TH i TIH delove [32], pravi razvoj dvočestične GF do Hartri-Fok nivoa [13], pa se TH doprinosi računaju korišćenjem DFT-a [100, 114, 121] u principu ekzaktno ili u praksi aproksimativno kroz Kon-Šamova jednočestična rešenja. Drugim rečima, perturbativna tehnika je iskorišćena da bi se odredio vremenski zavisni potencijal u molekulu (povezan sa TIH  $\Sigma^{\text{int}}$ ), dok se DFT koristi za tretman Kulonove interakcije (povezane sa TH  $\Sigma^{\text{int}}$ ).

TH deo od  $\Sigma^{\text{int}}$  se može uzeti polazeći od generalne dekompozicije na Hartri-Fokov lokalni deo i korelacioni (nepoznat oblik!) nelokalni doprinos [16]:

$$\begin{aligned} \Sigma^{\text{int}}(t, t') = \Sigma^{\text{int, HF}}(t, t')\delta(t - t') + \Sigma^{\text{int, >}}(t, t')\theta(t - t') \\ + \Sigma^{\text{int, <}}(t, t')\theta(t' - t), \end{aligned} \quad (4.11)$$

Bavimo se linearnim odgovorom, gde je Dajsonova jednačina za TIH deo izvedena uzimajući da je TIH mali i da zavisi od vremenski promenljive voltaže do na linearni član [32, 63], dajući sledeću jednačinu napisanu u matricnoj formi kao

$$i \frac{\partial G(t, t')}{\partial t} = \delta(t - t')I + \varepsilon G(t, t') + \int_C dt_1 \Sigma(t, t_1)G(t_1, t'), \quad (4.12)$$

gde je  $I$  jedinična matrica a  $\Sigma$  je ukupna SE koja se sastoji od interakcionog doprinosa kao i doprinosa od spoja,  $\Sigma = \Sigma^{\text{int}} + \Sigma^{\text{jnc}}$ , sa sledećim izrazima za svaki

od njih

$$\sum_l \int_C dt_1 \Sigma_{nl}^{\text{int}}(t, t_1) G_{lm}(t_1, t') = -i \sum_{jkl} W_{njkl} G_2(kt, lt; mt', jt^+), \quad (4.13)$$

$$\Sigma_{nl}^{\text{jnc}}(t, t_1) = \sum_{k\alpha} V_{k\alpha, n}^* g_{k\alpha}(t, t_1) V_{k\alpha, m}, \quad (4.14)$$

gde jednačina (4.13) opisuje Kulonovu interakciju između elektrona unutar molekula, izraz (4.14) opisuje spregu između molekula i elektroda, a  $g$  je GF izolovane elektrode, izraz (4.9). Vremenski argument  $t^+$ , znači  $t + \delta$  za infinitezimalno malo  $\delta > 0$ , a vremenska integracija ide po Keldiševoj konturi  $C$ . I  $G$  i  $\Sigma$  se dekomponuju na TH i TIH doprinose

$$G(t, t') = G(t - t') + g(t, t'), \quad (4.15)$$

$$\Sigma(t, t') = \Sigma(t - t') + \sigma(t, t'). \quad (4.16)$$

Izraz (4.15) dozvoljava separaciju jednačine kretanja GF (4.12), na dve jednačine, za TH i TIH doprinose,

$$i \frac{\partial G(t - t')}{\partial t} = \delta(t - t') I + \varepsilon G(t - t') + \int_C dt_1 \Sigma(t - t_1) G(t_1 - t'), \quad (4.17)$$

$$i \frac{\partial g(t, t')}{\partial t} = \varepsilon g(t, t') + \int_C dt_1 \Sigma(t - t_1) g(t_1, t') + \int_C dt_1 \sigma(t, t_1) G(t_1 - t'), \quad (4.18)$$

sa sledećim partikularnim rešenjem za TIH deo,

$$g(t, t') = \int_C dt_1 \int_C dt_2 G(t - t_1) \sigma(t_1, t_2) G(t_1 - t'). \quad (4.19)$$

Vremenski nehomogena sopstvena energija spoja  $\sigma^{\text{jnc}}(t, t')$ , direktno sledi iz izraza (4.14),

gde je TIH deo sadržan u GF izolovanih elektroda koje glase

$$g_{k\alpha}(t, t') = \theta(t - t') (-i) \langle c_{k\alpha} c_{k\alpha}^\dagger \rangle e^{-i(\epsilon_{k\alpha}(t-t') + \int_{t'}^t d\tau V_\alpha(\tau))} + \theta(t' - t) i \langle c_{k\alpha}^\dagger c_{k\alpha} \rangle e^{-i(\epsilon_{k\alpha}(t-t') + \int_{t'}^t d\tau V_\alpha(\tau))}, \quad (4.20)$$

sa retardiranom (R), advansiranom(A) i less.(<) GF,

$$\begin{aligned}
g_{k\alpha}^R(t, t') &= -i\theta(t - t')e^{-i\epsilon_{k\alpha}(t-t')} \\
&\quad -i\theta(t - t')e^{-i\epsilon_{k\alpha}(t-t')} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-i)^n}{n!} \left( \int_{t'}^t d\tau V_{\alpha}(\tau) \right)^n \\
g_{k\alpha}^A(t, t') &= i\theta(t' - t)e^{-i\epsilon_{k\alpha}(t-t')} \\
&\quad +i\theta(t' - t)e^{-i\epsilon_{k\alpha}(t-t')} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-i)^n}{n!} \left( \int_{t'}^t d\tau V_{\alpha}(\tau) \right)^n \\
g_{k\alpha}^<(t, t') &= i\langle c_{k\alpha}^{\dagger} c_{k\alpha} \rangle e^{-i\epsilon_{k\alpha}(t-t')} \\
&\quad +i\langle c_{k\alpha}^{\dagger} c_{k\alpha} \rangle e^{-i\epsilon_{k\alpha}(t-t')} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-i)^n}{n!} \left( \int_{t'}^t d\tau V_{\alpha}(\tau) \right)^n.
\end{aligned} \tag{4.21}$$

Linearna zavisnost od voltaže podrazumeva da zadržavamo samo prvi član razvoja ( $n = 1$ ), što daje TIH deo od SE spoja (4.14), izražen kroz zavisnost od TH doprinosa

$$\sigma^{\gamma}(t, t') = -i \sum_{\alpha} \int_{t'}^t d\tau V_{\alpha}(\tau) \Sigma_{\alpha}^{\gamma}(t - t'), \tag{4.22}$$

gde  $\gamma$  označava R, A, ili <. Nadalje, uzimajući da je interakcija u izolovanim elektrodama data kroz srednje polje, kvadratičnost hamiltonijana dozvoljava da se potpunosti jednočestičnih stanja  $k\alpha$  pridruži Fermi raspodela

$$\langle c_{k\alpha}^{\dagger} c_{k\alpha} \rangle = f_{\alpha}(\epsilon_{k\alpha}). \tag{4.23}$$

Sad kad je TIH SE spoja izražena u linearnoj aproksimaciji, pažnja se usmerava na interakcionu SE  $\Sigma^{\text{int}}$ , koja će se uzeti u Hartri-Fokovoj aproksimaciji [13],

$$\begin{aligned}
G_2(kt, lt; mt', jt^+) \\
\approx G_{km}(t, t') G_{lj}(t, t^+) - G_{kj}(t, t^+) G_{lm}(t, t'),
\end{aligned} \tag{4.24}$$

gde dva člana sa desne strane predstavljaju Hartijev i Fokov doprinos, respektivno. Ubacujući ovaj izraz u jednačinu (4.13) dobija se

$$\Sigma_{nl}^{\text{int}}(t, t_1) = \delta(t - t_1) \sum_{jk} (2W_{njlk} - W_{njkl}) \langle d_j^{\dagger}(t) d_k(t_1) \rangle. \tag{4.25}$$

Ovaj rezultat uz pomoć GF se izražava kao,

$$\Sigma_{nl}^{\text{int}}(t, t) = -i \sum_{jk} (2W_{njlk} - W_{njkl}) G_{kj}^<(t, t). \tag{4.26}$$

Nekoliko reči o izrazu (4.19).

To je linearna vremenski zavisna korekcija na TH GF usled eksterne vremenski zavisne perturbacije  $\sigma^{\text{jnc}}$  i indukovanog polja  $\sigma^{\text{int}}$ , pa se ukupna vremenski zavisna SE može shvatiti kao efektivno polje u molekulu. Ovo je analogno aproksimaciji nasumičnih faza (RPA) [118], sa tom razlikom da eksplicitno TIH SE (4.22), utiče na molekul i da je za razliku od RPA i vremenski zavisnog Hartrijevog potencijala, ovde upotrebljen Hartri-Fokov.

Indukovano polje se može shvatiti kao potencijal koji ekranira interakciju između čestica, pa neključivanje kratko dometnih efekata u RPA vodi ka precenjivanju uticaja ekraniranja [118]. Cilj je sada naći TIH deo od Hartri-Fokove SE koristeći dekompoziciju,

$$G^<(t, t') = G^<(t - t') + g^<(t, t').$$

TIH SE i TIH less. GF su povezane kroz

$$\sigma_{nm}^{\text{int}}(t, t) = -i \sum_{jk} (2W_{njmk} - W_{njkm}) g_{kj}^<(t, t), \quad (4.27)$$

dok se druga veza nalazi primenom Langretovih pravila [119] na izraz (4.19), dajući

$$\begin{aligned} g^<(t, t) = & \iint dt_1 dt_2 [G^{\text{R}}(t - t_1) \sigma^{\text{R}}(t_1, t_2) G^<(t_2 - t) \\ & + G^{\text{R}}(t - t_1) \sigma^<(t_1, t_2) G^{\text{A}}(t_2 - t) \\ & + G^<(t - t_1) \sigma^{\text{A}}(t_1, t_2) G^{\text{A}}(t_2 - t)] \\ & + \int dt_1 [G^{\text{R}}(t - t_1) \sigma^{\text{int}}(t_1, t_1) G^<(t_1 - t) \\ & + G^<(t - t_1) \sigma^{\text{int}}(t_1, t_1) G^{\text{A}}(t_1 - t)]. \end{aligned} \quad (4.28)$$

Prvi član može se interpretirati kao doprinos vremenski zavisnoj gustini naelektrisanja u molekulu usled injekcije naelektrisanja, a sve kao posledica eksternog vremenski zavisnog potencijala, dok je drugi član indukovana gustina naelektrisanja kao odgovor koji zavisi od ekranirajućeg Hartri-Fokovog potencijala. Konačno, less. TH GF je izražena preko Keldiševe jednačine [31, 119], validne za neinteragujuće (do na srednje polje) sisteme

$$G^<(t - t') = \iint dt_1 dt_2 G^{\text{R}}(t - t_1) \Sigma^<(t_1 - t_2) G^{\text{A}}(t_2 - t'). \quad (4.29)$$

Iz izraza izvedenih do sad može se formulisati samu-usaglašena shema za računanje potencijala u molekulu (4.27): ono što je potrebno je TIH deo od less. GF

(4.28), koji zavisi od retardirane, advansirane i less. TH GF, advansirane i less. SE spoja kao i TIH interakcione SE tj. od vremenski zavisnog potencijala u molekulu. Ovo nas vraća na izraz (4.27), kao novi ulaz sa jednačinu (4.28). Kao posledica linearnog odgovora, TH SE spoja daje i TIH SE spoja (4.22), koja je sadržana u jednačini (4.28), a TH less. GF, takođe prisutna u (4.28), kroz izraz (4.29) opisana je preko retardiranih i advansiranih TH GF kao i less. TH SE.

## 4.4 Vremenski homogene veličine

Skup izvedenih jednačina stvara osnovu za računanje male neizmenične struje, gde su TIH veličine izražene preko TH veličina tj. TH GF molekula i TH GF izolovanih elektroda, gde će ove druge dati i TH SE spojeva. Furijeova transformacija (FT) jednačine kretanja (4.17), daje

$$G(E) = (E - \varepsilon - \Sigma^{\text{jnc}} - \Sigma^{\text{int}})^{-1}. \quad (4.30)$$

Na ovom mestu DFT se može koristiti kako bi se obezbedio efektivno jednočestični hamiltonijan sistema u osnovnom stanju, mapiranjem interagujućeg na Kon-Šamov elektronski sistem, koji je pod uticajem lokalnog potencijala (srednje polje) generisanog elektronskom gustinom. Ovaj potencijal pored eksternog, sadrži u unutrašnji Hatrijev doprinos kao i izmensko korelacioni (XC) deo. Ključno mesto je da GF povezana efektivno jednočestičnim hamiltonijanom koji sdrži interakcionu SE i GF povezana sa Kon-Šamovim hamiltonijanom, daju jednake elektronske gustina. Korist od ovoga je u tome što se može koristiti GF dobijena iz Kon-Šamovog hamiltonijana, kako bi se odredila gustina (4.54). Istovremeno, efektivno neinteragujući, Kon-Šamov sistem dozvoljava da se mnogočestično stanje predstavi preko Slejterove determinante, dajući jednostavnu vezu između jednočestičnih, Kon-Šamovih stanja i gustine naelektrisanja. Ova stanja su rešenja svojstvenog problema tj. Šredingerovih jednačina [121]

$$\left(-\frac{1}{2m}\Delta + u[n] + v_{\text{H}}[n] + v_{\text{XC}}[n]\right)\phi_{\mu}^{\text{KS}}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{\mu}^{\text{KS}}\phi_{\mu}^{\text{KS}}(\mathbf{r}), \quad (4.31)$$

gde je  $n$  elektronska gustina  $n(\mathbf{r}) = \sum_{\mu} |\phi_{\mu}^{\text{KS}}(\mathbf{r})|^2$ , sa odgovarajućom GF

$$G = (E - \varepsilon^{\text{KS}} - \Sigma^{\text{jnc}})^{-1}. \quad (4.32)$$

Elementi Kon-Šamovog hamiltonijana u bazisu pridruženom molekulu su

$$\varepsilon_{nm}^{\text{KS}} = \int d\mathbf{r} \phi_n^*(\mathbf{r}) \left( -\frac{1}{2m} \Delta_{\mathbf{r}} + u + v_{\text{H}} + v_{\text{XC}} \right) \phi_m(\mathbf{r}). \quad (4.33)$$

Kon-Šamove orbitale se mogu razviti po ortonormiranom bazisu molekula  $\{\phi_n(\mathbf{r})\}$ ,

$$\phi_{\mu}^{\text{KS}}(\mathbf{r}) = \sum_n C_{n\mu} \phi_n(\mathbf{r}), \quad (4.34)$$

gde ortonormiranost obezbeđuje da ekspanzioni koeficijenti u (4.34) moraju da zadovolje [11]:

$$\sum_{nm} C_{n\beta}^* \varepsilon_{nm}^{\text{KS}} C_{m\alpha} = \varepsilon_{\alpha}^{\text{KS}} \delta_{\alpha\beta}, \quad \sum_n C_{n\beta}^* C_{n\alpha} = \delta_{\alpha\beta}. \quad (4.35)$$

Ono što preostaje jeste da se nađe SE spoja koja zavisi od GF izolovanih elektroda. U praksi to bi bio prvi korak na putu ka dobijanju GF molekula [122]. Iterativna procedura [20], je razvijena tako da nalazi inicijalnu elektronsku gustinu na Hartri nivou obezbeđujući početnu matricu Kon-Šamovog hamiltonijana (4.31). Matrica i SE spoja određuju i početnu GF (4.32), koja se onda koristi da bi se izračunala matrica gustine  $D$ , a iz nje i elektronska gustina  $n = \text{Tr } D$ . Postupak se zatim iterativno ponavlja do konvergencije gustine  $n$ .

## 4.5 Samointerakcija u predloženom modelu

Redukcija greške usled samointerakcije će biti pokazana. Neophodno je naći Potencijalnu energiju Kulonove interakcije. Iz izraza (4.17) i (4.18), moguće je naći energiju uzimajući trag vremenskog izvoda GF po prvom argumentu, ponoviti isti postupak po drugom vremenskom argumentu i naći razliku dobijenih rezultata [13]. Ukupno dobijena energija sadržaće kinetičku, elektrode-molekul interakcionu kao i Kulonovu interakcionu eneriju. Za ovu poslednju može se naći da iznosi [13]

$$E_{\text{int}}(t) \sim \text{Tr} \int dt' [(\Sigma^{\text{int}}(t, t') G(t', t))^< + (G(t, t') \Sigma^{\text{int}}(t', t))^<]. \quad (4.36)$$

Rastavljanjem  $G$  i  $\Sigma^{\text{int}}$  na TH i TIH delove, jednačine (4.15) i (4.16), usvajajući da je uz pomoć DFT-a određena TH GF i TH SE i tretirajući TIH SE u Hartri-Fokovoj aproksimaciji može se primetiti da jednačina (4.36) sadrži sledeće doprinose:



1) Doprinos usled stacionarnog naelektrisanja dobijenog iz less. TH GF, koje interaguje preko efektivnog Hartri+XC potencijala

$$\text{Tr}[(\varepsilon_{\text{H}}^{\text{KS}} + \varepsilon_{\text{XC}}^{\text{KS}})G^<],$$

2) Doprinos usled dinamičkog naelektrisanja dobijenog iz less. TIH GF koje interaguje preko efektivnog Hartri+XC potencijala

$$\text{Tr}[(\varepsilon_{\text{H}}^{\text{KS}} + \varepsilon_{\text{XC}}^{\text{KS}})g^<(t, t)],$$

3) Doprinos usled stacionarnog naelektrisanja koje interaguje preko unutrašnjeg TIH Hartri-Fokovog potencijala

$$\text{Tr}[\sigma^{\text{int}}(t, t)G^<].$$

Uzimajući postojanje samo jednog elektrona može se, podsećajući se izraza (4.27), pravolinijski dobiti da je treći doprinos nula (koeficijent 2 ispred Hartrijevog člana dolazi od sumacije po projekciji spina ali u slučaju jednog elektrona ta sumacija ne postoji). Problem sa greškom usled samointerakcije ostaje zbog toga što u DFT-u kretanje jednog elektrona je pod uticajem kako eksternog potencijala tj. SE spoja, tako u izvesnoj meri i Hartri+XC potencijala. Ovo je u suprotnosti sa fizičkom slikom gde bi ovaj potencijal morao biti konstantan jer Kulonova sila ne deluje na jedan elektron. Ovo se formalno može napisati kao

$$\begin{aligned} v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) &= v_{\text{H}}(\mathbf{r}) + v_{\text{X}}(\mathbf{r}) + v_{\text{C}}(\mathbf{r}); & (4.37) \\ v_{\text{H}}(\mathbf{r}) + v_{\text{X}}(\mathbf{r}) &= \text{const.}; \\ v_{\text{C}}(\mathbf{r}) &= 0. \end{aligned}$$

Ako bi ovo bilo zadovoljeno onda bi prva dva doprinosa interakcionoj energiji bila

$$\text{const.} \sum_{n,m} \delta_{nm} G_{mn}^<(t, t) = \text{const.}, \quad (4.38)$$

gde je jedinična vrednost traga ukupne less. GF uzeta u saglasnosti sa postojanjem jednog elektrona. Da bi se problem samointerakcije eliminisao (dodatno redukovao), DFT shema korekcije samointerakcije mora da se primeni [102, 115]. U to slučaju bi prva i druga kotribucija bile nula (konstanta) i to je ono što poznavanje egzaktnog funkcionala garantuje. Ipak, važno je reći da čak i u slučaju DFT-a koji bi bio oslobođen samointerakcije, linearna vremenski zavisna teorija koja se na

DFT oslanja, bi to bila jedino u okviru ovde predloženog modela Hartri-Fokovog vremenski zavisnog unutrašnjeg potencijala. Ovaj rezultat je jedan od najvažnijih zaključaka ovog rada. U nastavku poglavlja, simbol za SE (TH, TIH) označava SE spoja osim ako drugačije nije naglašeno.

## 4.6 Struja

Električna struja dolazi od elektroda koje se održavaju na konačnoj razlici potencijala, uz dodatni vremenski zavisni potencijal  $V_\alpha$  u elektrodi  $\alpha$ , koji je prostorno homogen a formiran je kao zbir primenjenog eksternog potencijala i rezultujućeg odgovora elektronskog sistema za koji se može uzeti da je momentalan. Zbog toga elektroni su opisani Fermi raspodelom, a razlika hemijskih potencijala je povezana sa naponom  $\mu_L - \mu_R = eV$ . Nakon što je eksterni vremenski zavistan potencijal primenjen na rezervoarima koji elektrodama obezbeđuju dotok naelektrisanja, formira se tok struje koja se sastoji od doprinosa koji je vremenski nezavistan a koji dolazi od razlike hemijskih potencijala, i od linearne vremenski zavisne korekcije. Elektroda  $\alpha$  obezbeđuje struju

$$I_\alpha(t) = -e \frac{d}{dt} \langle N_\alpha(t) \rangle = -ie \langle [H(t), N_\alpha(t)] \rangle, \quad (4.39)$$

gde je  $N_\alpha(t) = \sum_{k\alpha} c_{k\alpha}^\dagger(t) c_{k\alpha}(t)$  ukupan broj elektrona u elektrodi  $\alpha$ . Iz gornjeg komutatora 4.39 se dobija

$$I_\alpha(t) = ie \sum_{kn} (V_{k\alpha,n} \langle c_{k\alpha}^\dagger(t) d_n(t) \rangle - V_{k\alpha,n}^* \langle d_n^\dagger(t) c_{k\alpha}(t) \rangle). \quad (4.40)$$

Poslednja suma se može izraziti uz pomoć mešane less. GF, što uključuje analitičko produženje na osu realnog vremena [119], transformišući izraz (4.40) u

$$I_\alpha(t) = 2e \int_{-\infty}^t dt' \text{Tr} [G^R(t, t') \Sigma_\alpha^<(t', t) + G^<(t, t') \Sigma_\alpha^A(t', t) - \Sigma_\alpha^R(t, t') G^<(t', t) - \Sigma_\alpha^<(t, t') G^A(t', t)]. \quad (4.41)$$

Dvostruko sumiranje zbog spina je uključeno u gornju jednačinu. Podelom GF i SE na TH i TIH doprinose, onako kako je to urađeno u poglavlju 4.3, daje dva člana ukupnoj struji  $I_\alpha(t)$ , jedan vremenski nezavisni (DC)  $I_\alpha$ , a drugi vremenski zavisni (AC)  $i_\alpha(t)$ , raspektivno, na sledeći način:

$$I_\alpha(t) = I_\alpha + i_\alpha(t), \quad (4.42)$$

$$\begin{aligned}
I_\alpha &= 2e \int dt' \text{Tr} [G^{\text{R}}(t-t')\Sigma_\alpha^<(t'-t) \\
&\quad + G^<(t-t')\Sigma_\alpha^{\text{A}}(t'-t) - \Sigma_\alpha^{\text{R}}(t-t')G^<(t'-t) \\
&\quad \Sigma_\alpha^<(t-t')G^{\text{A}}(t'-t)],
\end{aligned} \tag{4.43}$$

$$\begin{aligned}
i_\alpha(t) &= 2e \int dt' \text{Tr} [g^{\text{R}}(t,t')\Sigma_\alpha^<(t'-t) + G^{\text{R}}(t-t')\sigma_\alpha^<(t',t) \\
&\quad + G^<(t-t')\sigma_\alpha^{\text{A}}(t',t) + g^<(t,t')\Sigma_\alpha^{\text{A}}(t'-t) \\
&\quad - \Sigma_\alpha^{\text{R}}(t-t')g^<(t',t) - \sigma_\alpha^{\text{R}}(t,t')G^<(t'-t) \\
&\quad - \Sigma_\alpha^<(t-t')g^{\text{A}}(t',t) - \sigma_\alpha^<(t,t')G^{\text{A}}(t'-t)],
\end{aligned} \tag{4.44}$$

gde indeks  $\alpha$  označava kontribuciju od elektrode  $\alpha$ . Langretova pravila [119] obezbeđuju retardiranu i advansiranu formu od TIH dela GF molekula, izraz (4.19),

$$\begin{aligned}
g^\gamma(t,t') &= \iint dt_1 dt_2 G^\gamma(t-t_1) [\sigma^\gamma(t_1, t_2) \\
&\quad + \sigma^{\text{int}}(t_1, t_2) \delta(t_1 - t_2)] G^\gamma(t_2 - t'),
\end{aligned} \tag{4.45}$$

gde  $\gamma$  stoji za  $R$  ili  $A$ . Primetimo da u ovom izrazu sve jednovremenske i dvovremenske odgovaraju TH i TIH članovima, respektivno, što ostaje da važi za sve veličine u ostatku poglavlja.

## 4.7 Jednosmerna struja

Nakon FT primenjene na izraz za DC (4.43), dobija se

$$I_\alpha = \frac{e}{\pi} \int \text{Tr} [G^{\text{R}}\Sigma_\alpha^< + G^<\Sigma_\alpha^{\text{A}} - \Sigma_\alpha^{\text{R}}G^< - \Sigma_\alpha^<G^{\text{A}}] dE, \tag{4.46}$$

gde, da bi se pojednostavila notacija, eksplicitna zavisnost veličina pod integralom od  $E$  biva izostavljena. Iz izraza (4.14), sledi

$$\Sigma_\alpha^\gamma = V_{\alpha\text{D}}^\dagger g_\alpha^\gamma V_{\alpha\text{D}}, \quad \gamma = \text{R}, \text{A}, <, \tag{4.47}$$

a iz jednačina (4.21) i (4.23), SE matrice koje opisuju uticaj elektroda su dobijene:

$$\Sigma_\alpha^{\text{A}} - \Sigma_\alpha^{\text{R}} = i\Gamma_\alpha, \tag{4.48}$$

$$\Sigma_\alpha^< = if_\alpha\Gamma_\alpha, \tag{4.49}$$

gde je propusni opseg  $\Gamma$ , koji je obrnuto proporcionalan dužini života stanja u molekulu, definisan kao

$$\Gamma = \sum_{\alpha} \Gamma_{\alpha}; \quad \Gamma_{\alpha}(E) = 2\pi V_{\alpha D}^{\dagger} \Delta_{\alpha}(E) V_{\alpha D}, \quad (4.50)$$

a  $\Delta_{\alpha}(E)$  je matrica gustine stanja izolovane elektrode  $\alpha$ . Iz izraza (4.48) sledi

$$\Gamma_{\alpha}(E) = -2\text{Im} \Sigma_{\alpha}^{\text{R}}(E) \quad (4.51)$$

a, znajući (4.32), (4.48), pokazuje se da je

$$\begin{aligned} [G^{\text{R}}]^{-1} - [G^{\text{A}}]^{-1} &= \Sigma^{\text{A}} - \Sigma^{\text{R}}, \\ i(G^{\text{R}} - G^{\text{A}}) &= G^{\text{R}} \Gamma G^{\text{A}}, \end{aligned} \quad (4.52)$$

što zajedno sa TH delom Keldiševe jednačine (4.29), daje izraz za DC u Karolijevoj formi [10]

$$I_{\alpha} = \frac{e}{\pi} \int dE (f_{\alpha} - f_{\beta}) \text{Tr}[\Gamma_{\beta} G^{\text{R}} \Gamma_{\alpha} G^{\text{A}}], \quad \alpha \neq \beta. \quad (4.53)$$

Ova jednačina je poznata od ranije a dobijena je Butikerovom primenom teorije rasejanja [24, 123], gde je interakcija u molekulu tretirana u elastičnoj aproksimaciji srednjeg polja i gde je vezu između S-matrice i GF uspostavljala Fišer-Lijeve relacija [86], pa je transmisija bila prepoznata u članu  $\text{Tr}[\Gamma_{\alpha} G^{\text{R}} \Gamma_{\beta} G^{\text{A}}]$ . Preko elastičnog rasejanja na lokalnom potencijalu srednjeg polja, jednakost između ovog izraza i koeficijenta transmisije više ne važi.

Izrazi za less. TH GF (4.29) i less. SE (4.49), zajedno sa jednačinom (4.52), određuju elektronsku matricu gustine

$$D = -iG^{<}(t - t^{+}) = \frac{1}{2\pi i} \int dE G^{<}(E). \quad (4.54)$$

FT primenjena na Keldiševu jednačinu (4.29), zajedno sa (4.48), daju less. TH GF

$$\begin{aligned} G^{<} &= G^{\text{R}} \Sigma^{<} G^{\text{A}} \\ &= G^{\text{R}} \sum_{\beta} i f_{\beta} \Gamma_{\beta} G^{\text{A}} \\ &= i f_{\beta} G^{\text{R}} \Gamma G^{\text{A}} + i(f_{\alpha} - f_{\beta}) G^{\text{R}} \Gamma_{\alpha} G^{\text{A}}. \end{aligned} \quad (4.55)$$

Ovde je uzeto da je  $\mu_{\alpha} > \mu_{\beta}$ , i dva člana od less. TH GF, respektivno, su ravnotežna matrica gustine prodružena stanjima elektrode  $k_{\beta}$  do vrednosti  $\mu_{\beta}$  i neravnotežna

matrica sa energijama vrednosti između hemijskih potencijala. Zbog izraza (4.52), ravnotežni deo je

$$if_{\beta}G^R\Gamma G^A = -2if_{\beta}\text{Im}G^R, \quad (4.56)$$

i on je analitički u gornjoj kompleksnoj poluravni izuzev polova od Fermi raspodele na imaginarnoj osi, pa integral može da se nalazi uz pomoć konturne integracije [20,21]. Neravnotežni deo nije analitički zbog istovremenog prisustva retardirane i advansirane GF, pa se integracija ovde mora raditi duž realne ose [20, 21, 23].

Jednosmerna struja je konzervisana, što može biti pokazano uzimajući zbir leve i desne vrednosti struje u izrazu (4.46), čime se dobija

$$\sum_{\alpha=R,L} I_{\alpha} = \frac{e}{\pi} \int \text{Tr}[(G^R - G^A)\Sigma^< + (\Sigma^A - \Sigma^R)G^<]dE. \quad (4.57)$$

Prvi redovi jednačina (4.52, 4.55), sada trivijalno vode ka nultosti gornjeg izraza dokazujući konzervaciju DC.

## 4.8 Vremenski zavisna struja

Izraz za vremenski promenljivu struju (4.44), može se uz pomoć (4.22), (4.27), (4.28) i (4.45), transformisati kako bi se dobio izraz koji sadrži samo TH veličine. Da bi se to postiglo prvo pravimo dvostruki FT primenjen na sve veličine sa dva vremenska argumenta, što transformiše izraz (4.44) u sumu sa četiri sabirka

$$\begin{aligned} i_{\alpha}(\omega) &= \frac{e}{\pi} \int dE \text{Tr}[i_{\alpha}^{(1)} + i_{\alpha}^{(2)} + i_{\alpha}^{(3)} + i_{\alpha}^{(4)}], \\ i_{\alpha}^{(1)} &= [G^R(E_+) - G^A(E)]\sigma_{\alpha}^{<}(E_+, E), \\ i_{\alpha}^{(2)} &= [\Sigma_{\alpha}^A(E) - \Sigma_{\alpha}^R(E_+)]g^{<}(E_+, E), \\ i_{\alpha}^{(3)} &= g^R(E_+, E)\Sigma_{\alpha}^{<}(E) - \Sigma_{\alpha}^{<}(E_+)g^A(E_+, E), \\ i_{\alpha}^{(4)} &= G^{<}(E_+)\sigma_{\alpha}^A(E_+, E) - \sigma_{\alpha}^R(E_+, E)G^{<}(E), \end{aligned} \quad (4.58)$$

gde  $E_+$  označava  $E + \omega$  (notacija je usvojena iz Ref. [32].) Prva tri člana odgovaraju rezultatu koji su dobili Anantram i Data (jed. 22 u Ref. [32]), koji su ih i interpretirali: prvi član,  $i_{\alpha}^{(1)}$ , odgovara korelisanoj injekciji elektrona iz elektrode  $\alpha$  na energijama  $E$  i  $E_+$ , dok je drugi član,  $i_{\alpha}^{(2)}$ , opisivao korelisanu injekciju elektrona iz molekula u elektrode; treći član,  $i_{\alpha}^{(3)}$ , odgovara injekciji elektrona iz elektroda na jednoj energiji menjajući gustinu stanja u molekulu. Četvrti član,  $i_{\alpha}^{(4)}$ , takođe je

formalno prisutan u [33, 63]. Razlika u odnosu na [33] jeste u tome što je ovde dinamički odgovor eksplicitno uračunat i teorija ne uzima aproksimaciju široke provodne trake. Aproksimacija široke provodne trake se koristi i u [63], gde je dinamički odgovor uračunat u Hartrijevoj aproksimaciji. Četvrti član,  $i^{(4)}$ , može biti interpretiran prateći njegovo poreklo u izrazu za TIH SE spoja (4.59). Ako se, uzmimo zbog jednostavnosti,  $\Sigma(E)$  menja linearно sa  $E$ , tada je  $\sigma_\alpha(E_+, E) = (-\partial\Sigma_\alpha(E)/\partial E)V_\alpha$ , tj. TIH SE je proizašla iz promene TH SE sa energijom. Dok je promena realnog dela pridružena pomeranju vrednosti energetskih nivoa, promena imaginarnog dela odgovara promeni širine nivoa u molekulu. Pošto ove promene potiču od spoja sa elektrodama, četvrti član opisuje proces koji je suprotan trećem, naime injekciji elektrona iz molekula u elektrode usled promenljive gustine stanja u njima. Ovaj član daje korekcije preko limita široke provodne trake (WBL), što će kasnije biti diskutovano kao specijalan slučaj opšteg izraza (4.58). Četiri doprinosa struji mogu biti grupisana u dve grupe:  $i^{(1)} + i^{(3)}$  odgovara transferu elektrona iz elektroda u molekul, dok  $i^{(2)} + i^{(4)}$  odgovara transferu elektrona iz molekula u elektrode.

## 4.9 Izraz za vremenski promenljivu struju

Konačan izraz za dinamičku struju se dobija polazeq'ci od FT primenjenog na izraz (4.22)

$$\sigma_\alpha^\gamma(E_+, E) = \frac{V_\alpha(\omega)}{\omega} [\Sigma_\alpha^\gamma(E) - \Sigma_\alpha^\gamma(E_+)], \quad (4.59)$$

gde  $\gamma$  obeležava A, R, ili  $<$ . FT od jednačine (4.45) je

$$g^\gamma(E_+, E) = G^\gamma(E_+) [U(\omega) + \sigma^\gamma(E_+, E)] G^\gamma(E), \quad (4.60)$$

gde  $\gamma$  označava A ili R, a  $U$  je Hartri-Fokov vremenski zavisni potencijal

$$U_{nm}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int dE \sigma_{nm}^{\text{int}}(E_+, E), \quad (4.61)$$

samousaglašeno određen. FT od TIH doprinosa od less. GF od molekula, izraz (4.28), je

$$\begin{aligned}
g^<(E_+, E) &= G^R(E_+) \sigma^R(E_+, E) G^<(E) \\
&+ G^R(E_+) \sigma^<(E_+, E) G^A(E) \\
&+ G^<(E_+) \sigma^A(E_+, E) G^A(E) \\
&+ G^R(E_+) U(\omega) G^<(E) \\
&+ G^<(E_+) U(\omega) G^A(E).
\end{aligned} \tag{4.62}$$

Samousaglašeni set jednačina sada uključuje jednačine (4.59), (4.61) i (4.62), kako bi se TIH veličine izrazile preko TH, rezultujući izrazom za struju gde su svi konstituenti funkcije ili od  $E$  ili od  $E + \omega$ . Ovo je razlog zbog koga će se eksplicitna zavisnost od  $E$  biti izostavljena, dok će zavisnost od  $E + \omega$  biti obeležena sa nadvučenom crtom iznad odgovarajuće veličine. Takođe,  $V$  i  $U$  zavise od  $\omega$  jedino, što neće biti eksplicitno pisano, a isto će važiti i za TIH veličine koje su nakon Furijeove transformacije funkcije od  $(E + \omega, E)$ . Uz ovakvu notaciju, računanje izraza za dinamičku struju na frekvenciji  $\omega$  je dato u potpoglavlju 7.1. Konačan rezultat je

$$\begin{aligned}
i_\alpha(\omega) &= \frac{e}{\pi} \int dE \text{Tr}(\overline{G}^R \tilde{U}_\alpha^R G^R \Sigma_\alpha^< - \overline{\Sigma}_\alpha^< \overline{G}^A \tilde{U}_\alpha^A G^A) \\
&+ \frac{e}{\pi} \int dE \text{Tr}\{[\Sigma_\alpha^A - \overline{\Sigma}_\alpha^R] \\
&\times [\overline{G}^R \tilde{U}_\alpha^R G^< + \overline{G}^< \tilde{U}_\alpha^A G^A \\
&+ \overline{G}^R \frac{V_\beta - V_\alpha}{\omega} (\Sigma_\beta^< - \overline{\Sigma}_\beta^<) G^A]\},
\end{aligned} \tag{4.63}$$

$$\tilde{U}_\alpha^\gamma = \frac{V_\beta - V_\alpha}{\omega} (\Sigma_\beta^\gamma - \overline{\Sigma}_\beta^\gamma) + U - V_\alpha; \quad \gamma = R, A; \quad \beta \neq \alpha, \tag{4.64}$$

gde  $\tilde{U}_\alpha$  može da se shvati kao efektivni potencijal koji uključuje TIH SE kao i indukovani potencijal u molekulu koji su pomereni za vrednost potencijala u elektrodi.

Prvi integral u izrazu (4.63) sadrži doprinose procesa  $i_\alpha^{(1,3)}$ , od elektrode prema molekulu. Prisustvo izraza  $\Sigma^<$  kao stope rasejanja u molekul, pokazuje da je opisani proces nije samo usled potencijala u elektrodama već i usled unutrašnjeg potencijala [12]. Drugi integral u izrazu (4.63), odgovara procesima  $i_\alpha^{(2,4)}$ , iz molekula u elektrode što se vidi kroz disipativni član  $G^<$  [12].

Gejdž invarijantna teorija struje podrazumeva da simultano pomeranje svih potencijala za istu vrednost, ne sme da ima observabilne efekte na struju tj. da struja zavisi samo od razlike potencijala [24,25,28]. Svaki od gornjih doprinosa struji ima to svojstvo i jasno ukazuje da je eksplicitno uključivanje unutrašnjeg potencijala neophodno kako bi se gejdž invarijantnost očuvala.

## 4.10 Konduktansa

Iako su AC i DC izrazi izvedeni kao i shema za kalkulaciju svih relevantnih veličina, veza sa konduktansom još nije uspostavljena. Butiker je napravio vezu između vremenski zavisnog Hartri potencijala u molekulu i potencijala elektroda koristeći formalizam karakterističnih potencijala [25], i dokazao gejdž invarijantnost svoje teorije. Da bi se razumeo bolje rezultat (4.63), posebno uloga struje pomeranja, izraz će formalno biti prepisan preko transportnih koeficijenata, admitanse pridružene struji čestica  $\tilde{G}^p(\omega)$ , i admitansi pridruženoj struji pomeranja  $i_\alpha^d$ , kao

$$i_\alpha(\omega) = \sum_{\alpha\beta} \tilde{G}_{\alpha\beta}^p(\omega) V_\beta(\omega) + i_\alpha^d(\omega), \quad (4.65)$$

ili, matricno kao

$$\begin{bmatrix} i_L \\ i_R \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \tilde{G}_L^p & \tilde{G}_{LR}^p \\ \tilde{G}_{RL}^p & \tilde{G}_R^p \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V_L \\ V_R \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} i_L^d \\ i_R^d \end{bmatrix}, \quad (4.66)$$

gde odgovarajuće komponente matrice admitanse lako mogu da se ekstrahuju iz (4.63). Dobijeni izraz je nehomogen po  $V_\alpha$  usled struje pomeranja  $i_\alpha^d(\omega)$ , jednako doprinosu prva četiri člana u izrazu (4.63) koji sadrži sve kontribucije vremenski zavisnog potencijala u molekulu,  $U(\omega)$ . Ovaj potencijal je određen samousaglašeno i indirektno zavisi od  $V_\alpha$ , što se može videti u nultom limitu amplituda potencijala  $V_\alpha$  u elektrodama.

U tom slučaju, za male frekvencije odgovor u molekulu takođe će biti mali i ekspanzija  $U$  po  $V_\alpha$  bi obezbedila konstantan član u najnižem redu koji bi se mogao ukloniti odabirom pogodnog gejdža i članove linearne po  $V_\alpha$  kao najveće netrivialne korekcije, stoga čineći struju pomeranja takođe linearnu po  $V_\alpha$ ,

$$i_\alpha^d = \sum_{\beta} \tilde{G}_{\alpha\beta}^d V_\beta.$$



Zato je glavni efekat struje pomeranja renormalizacija ukupne admitanse molekula,

$$i_\alpha(\omega) = \sum_{\alpha\beta} \tilde{G}_{\alpha\beta}(\omega) V_\beta(\omega), \quad \tilde{G}(\omega) = \tilde{G}^p(\omega) + \tilde{G}^d(\omega). \quad (4.67)$$

U limitu nultog  $V_\alpha(\omega)$  struja će padati na nulu dok god je  $\omega$  manje od energetske rastojanja u molekulu. Kad su te energije uporedive, postoji mogućnost formiranja prelaznih ekscitovanih stanja koja nisu dobro opisana u formalizmu linearnog odgovora [119]. Ovo postavlja gornji limit frekvencije polja na energetska rastojanja blizu Fermi energije u slučaju kvantne tačke odnosno HOMO-LUMO rastojanje u slučaju molekula.

Generalno, ako je  $V(\omega)$  nenulto,  $U(\omega)$  ne mora da bude linearno po  $V_\alpha(\omega)$ , gde je izvor nelinearnosti Kulonova interakcija u molekulu. Onda, usled doprinosa od  $U$  nelinearnih po  $V_\alpha$ , prosta relacija (4.67) predstavlja aproksimaciju i zahtevala dodatnu nelinearnost po  $V_\alpha$ , što je u predstavljenom formalizmu već uključeno u izrazu za dinamičku struju (4.63).

## 4.11 Particija struje

Kad pričamo o injektovanju elektrona između molekula i elektroda, treba reći da članovi u izrazu (4.58) uključuju ne samo strujučestica već i struju usled akumulacije naelektrisanja u molekulu tj. struju pomeranja  $i_d$ . Ovo je zbog toga što je sistem jednačina u potpoglavlju 4.3, uključio i interakciju u molekulu čiji je TIH doprinos upravo vremenski zavistan potencijal u molekulu. Leva i desna AC kontribucija iz (4.58), daju

$$i(\omega) = i_L(\omega) + i_R(\omega), \quad (4.68)$$

Uzimajući GF u Kon-Šamovoj formi (4.32), gornja suma daje

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha=R,L} i_\alpha(\omega) &= -e \frac{\omega}{\pi} \int dE \operatorname{Tr} [\bar{G}^R \sigma^< G^A + \bar{G}^< \sigma^A G^A + \bar{G}^R \sigma^R G^<] \\ &\quad - e \frac{\omega}{\pi} \int dE \operatorname{Tr} [\bar{G}^< U(\omega) G^A + \bar{G}^R U(\omega) G^<], \end{aligned} \quad (4.69)$$

gde je  $U$  Hartri-Fokov vremenski zavistan potencijal (4.61). Gornji rezultat se lako dobija ako se sume levog i desnog doprinosa u drugom članu izraza (4.58), transformišu

$$(\Sigma^A - \bar{\Sigma}^R) g^< = -\omega g^< + ([\bar{G}^R]^{-1} - [G^A]^{-1}) g^<.$$

Korišćenjem izraza (4.62), u drugom članu na desnoj strani, može se dobiti da je on poništen levom i desnom sumom od prvog, trećeg i četvrtog člana u jednačini (4.58), dajući izraz (4.69). Desna strana jednačine (4.69) jednaka je

$$-2ei\hbar \frac{\partial}{\partial t} \text{Tr} g^<(t, t).$$

Jednačina (4.69) sastoji se od dva doprinosa: struje koja dolazi od injektovanog naelektrisanja gde potencijal u elektrodama bio prepoznat u TIH SE spoja i struje pridružene indukovanom naelektrisanju sa odgovarajućim unutrašnjim potencijalom (4.61). Gustina struje pomeranja je divergencija vremenskog izvoda električnog polja generisanog gustinom naelektrisanja koja se sastoji od injektovanog i indukovanog dela unutar molekula.

Kontakt koji između njih postoji utiče i na molekule i na elektrode. Za metalne elektrode efekti sprege se očekuju da budu izekranirani na rastojanju Tomas-Fermijeve dužine, tipično nekoliko konstanti rešetke, sa uniformnim potencijalom dublje u elektrodama odnosno uniformnim elektro-hemijskim potencijalima. Ovim se mogu nametnuti korektni granični uslovi: sistem je podeljen na molekul što je centralni deo gde je fizikom molekulu pridružen deo elektroda neophodan da se polje izekranira (još se zove i prošireni molekul) i elektrode sa zahtevom da se njihovi potencijali i distribucije, ravnotežne u elektrodama a neravnotežne u molekulu, poklapaju na mestu kontakta. Zbog ekraniranja polja, elektroneutralnost u molekulu je održana ako su fizičkom molekulu pridruženi dovoljno veliki delovi elektroda [20, 22, 23].

Ovakav pristup je u vremenski zavisnom transportu u Hartrijskoj aproksimaciji ostvaren uvođenjem karakterističnih potencijala [25, 26, 28]. Na Hartri-Fokovom nivou koji je ovde studiran, uključivanje unutrašnjeg potencijala  $U$  u sistem jednačina kojima se određuje struja, ne zahteva karakteristične potencijale  $i$ , pošto izmenska interakcija kroz Fokov član rezultira redukovanom interakcijom za polovinu elektrona [124, 125], očekuje se da ekraniranje bude slabije u odnosu na Hartrijev slučaj. Za posledicu ovo ima prošireni molekul koji bi trebalo biti veći negu u RPA opisu. U predstavljenom modelu doprinos izmenske interakcije unutrašnjem potencijalu je skoncentrisan unutar molekula. Sa ovim na umu, odgovarajući granični uslovi bi bili: poklapanje vremenski zavisnog Hartri dela potencijala  $U$  sa  $V_{\alpha(\beta)}$ , nultost vremenski zavisne Fokove kontribucije i nametanje elektroneutralnosti za molekul,  $\text{Tr}[g^<(t, t)] = 0$

Može se reći da je desna strana jednačine (4.69), vremenski izvod zapreminskog integrala vremenski promenljive gustine naelektrisanja, koji je usled elektroneutralnosti, jednak nuli. Drugim rečima [25, 26, 28], linije električnog polja, koje dolaze od gustine naelektrisanja, ne penetriraju kroz površinu kojim je obuhvaćena zapremina molekula. Elektroneutralnost znači i da su potencijali u elektrodama dobro definisani [88]. Stoga, izraz (4.69), predstavlja konzervaciju struje kao i particiju na levi i desni doprinos. Efekti struje pomeranja su samousaglašeno uključeni kroz proces određivanja vremenski zavisnog potencijala u molekulu preko uključivanja Kulonove interakcije [25, 26, 28].

## 4.12 Limit široke provodne trake i nulti napon

Generalno, može se očekivati brzo ekraniranje električnog polja usled velike gustine naelektrisanja u elektrodama, efektivno kreirajući sistem nalik na kondenzator sa molekulom u sredini i približno konstantnom gustinom stanja na površini (kontaktu). Tada se može očekivati da bi aproksimacija široke provodne zone bil adekvatna, uprošćavajući izvedene relacije. Druga zanimljiva situacija bi bila u slučaju nultog konačnog napona gde bi postojala samo vremenski zavisna voltaža. Ove slučajeve ću odvojeno razmotriti dajući aproksimativne izraze za  $i_\alpha$ .

Kao što je rečeno (4.8), četvrta kontribucija  $i^{(4)}$ , dinamičke struje (4.58), odgovara injekciji naelektrisanja iz molekula u elektrode pritom menjajući gustinu stanja u njima.

Aproksimacije široke provodne trake (WBL-wide band limit) se sastoji u pretpostavci da takva promena ne postoji ili je dovoljno mala da se može zanemariti pa izraz (4.58) bez četvrtog člana vodi ka rezultatu kao u Ref. [32], sa velikom razlikom u tome što je ovde uključena samousaglašena interakcija u molekulu. Da bi se rezultat u WBL aproksimaciji dobio polazi se od izraza (4.14), koji nakon FT u matričnom zapisu ima oblik

$$\Sigma_\alpha^\gamma = V_\alpha^\dagger g_\alpha^\gamma V_\alpha, \quad \gamma = R, A.$$

Dodatni  $k$  indeks koji označava kanale je zamenjen i predstavljen preko gustine stanja, dajući odvojene realne i imaginarne doprinose kao

$$\Sigma_\alpha^\gamma = \int_{-W}^W d\epsilon \Delta_\alpha(\epsilon) V_\alpha^\dagger(\epsilon) [\text{Re } g_\alpha^\gamma(\epsilon) + \text{Im } g_\alpha^\gamma(\epsilon)] V_\alpha(\epsilon),$$

gde je  $W$  propusni opseg tj. širina trake. Nakon nalaženja odvojenih doprinosa SE iz realnog i imaginarnog dela retardirane TH GF izolovane elektrode (4.9), i primenom FT na nju

$$\begin{aligned} g_{\alpha}^{\text{R/A}}(\epsilon) &= \frac{1}{E - \epsilon \pm i\delta} \\ &= \text{PV}\left(\frac{1}{E - \epsilon}\right) \mp i\pi\delta(E - \epsilon), \end{aligned}$$

dobija se

$$\Sigma_{\alpha}^{\text{R/A}} = \mp i\pi V_{\alpha}^{\dagger} \Delta_{\alpha} V_{\alpha}^{\dagger} + \text{PV} \int_{-W}^W d\epsilon \Delta_{\alpha}(\epsilon) V_{\alpha}^{\dagger}(\epsilon) \frac{1}{E - \epsilon} V_{\alpha}(\epsilon). \quad (4.70)$$

Imaginarni deo je pridružen širini rezonanci u molekulu (4.50) tj. recipročnoj vrednosti srednjeg života stanja u njemu i uzimajući u WBL-u da je nazavistan od energije, dobija se

$$\Sigma_{\alpha}^{\text{R/A}} = \left( \frac{1}{2\pi} \ln \left| \frac{W + E}{W - E} \right| \mp \frac{i}{2} \right) \Gamma_{\alpha}. \quad (4.71)$$

Kad se nadalje uzme da je širina trake u elektrodi mnogo veća od bilo koje druge relevantne energetske skale (očigledno zanemaruje se detaljna struktura benda), kao što su amplitude vremenski zavisnih potencijala i širina rezonanci  $\Gamma$ , za realni deo SE se može uzeti da ide u nulu.

Kao što je rečeno, TIH SE deluje kao eksterna vremenski zavisna perturbacija. Po svojoj konstrukciji za izraz (4.14) SE spoja se očekuje da iščezava u elektrodi dalje od molekula. Generalno, evolucija molekula je neunitarna usled SE interakcije i SE spojeva. Jednačina kontinuiteta očuvava struju. U slučaju otvorenog sistema ovaj uslov se odnosi na interakcionu SE, dok je prisustvo SE spojeva uzrok narušenja jednačine kontinuiteta kao posledice granica gde se čestice pojavljuju ili nestaju.

WBL aproksimacija značajno precenjuje gustinu stanja u elektrodama i posledično i efekte ekraniranja, što vodi ka zanemarivanju eksternog perturbujućeg potencijala tj. promenama u TIH SE spojeva. Pored nestajućeg člana  $i_{\alpha}^{(4)}$ , WBL redukuje promenu gustine stanja u molekulu (bez samousaglašenog potencijala ne bi bilo uopšte promene), i utiče na korelisanu injekciju elektrona iz molekula u elektrode uklanjajući efekte eksternih potencijala u elektronskoj korelacionoj funkciji  $G^{<}$ . Izraz za dinamičku struju u WBL aproksimaciji sastoji se od dva doprinosa. Jenog usled struje čestica, pridruženog članovima koji sadrže samo eksterne poten-

cijale i drugog koji daje struju pomeranja i koji sadrži samo unutrašnji potencijal,

$$\begin{aligned} i_\alpha &= \frac{e}{\pi} \int dE \text{Tr} \{ i f_\alpha \bar{G}^R (U - V_\alpha) G^R - i \bar{f}_\alpha \bar{G}^A (U - V_\alpha) G^A \\ &\quad - \sum_{\gamma=L,R} \bar{G}^R [f_\gamma (U - V_\alpha) G^R \Gamma_\beta + \bar{f}_\gamma \Gamma_\gamma \bar{G}^A (U - V_\alpha)] G^A \Gamma_\alpha \\ &\quad - (f_\beta - \bar{f}_\beta) \frac{V_\beta - V_\alpha}{\omega} \bar{G}^R \Gamma_\beta G^A \Gamma_\alpha \}. \end{aligned}$$

Još jednom, može se videti da uključivanje struje pomeranja kroz samousaglašeno uvođenje unutrašnjeg potencijala, očuvava gejdž invarijantnost. Fermi distribucija dolazi od (4.49). Prva dva člana pod integralom su od korelisane injekcije naelektrisanja kao i injekcije praćene odgovarajućom promenom promenom gustine stanja u molekulu, dok preostali članovi odgovaraju korelisanoj injekciji u elektrode ali bez promene gustine stanja u njima.

### 4.13 Struja na nultom naponu

Još jedan specijalan slučaj jeste nulti DC napon, gde je molekul izložen dejstvu samo vremenski promenljivog polja. Tada su hemijski potencijali u elektrodama jednaki sa Fermi distribucijama bez različito pomerenih argumenata što vodi ka nula vrednosti DC a pojednostavljuje izraz za dinamičku struju (4.63), dajući

$$\begin{aligned} i_\alpha &= \frac{e}{\pi} \int dE \text{Tr} \left[ (f \tilde{U}_\alpha^R - \bar{f} \tilde{U}_\alpha^A) G^A (\Sigma_\alpha^A - \bar{\Sigma}_\alpha^R) \bar{G}^R \right. \\ &\quad + \bar{f} \tilde{U}_\alpha^A G^A (\Sigma_\alpha^A - \bar{\Sigma}_\alpha^A) \bar{G}^A - f \tilde{U}_\alpha^R G^R (\Sigma_\alpha^R - \bar{\Sigma}_\alpha^R) \bar{G}^R \\ &\quad \left. + \frac{V_\beta - V_\alpha}{\omega} \bar{G}^R (i f \Gamma_\beta - i \bar{f} \Gamma_\beta) G^A (\Sigma_\alpha^A - \bar{\Sigma}_\alpha^R) \right]. \end{aligned} \quad (4.72)$$

### 4.14 Struja na nultom naponu u limitu široke provodne trake

Konačno, razmatramo slučaj samo vremenski promenljive voltaže u WBL aproksimaciji, što značajno pojednostavljuje izraz za struju (4.63), dajući

$$\begin{aligned} i_\alpha(\omega) &= \frac{e}{\pi} \int dE \text{Tr} \{ (f - \bar{f}) \Gamma_\alpha \bar{G}^R \\ &\quad \times [i(U - V_\alpha) + \frac{V_\alpha - V_\beta}{\omega} \Gamma_\beta] G^A \}. \end{aligned} \quad (4.73)$$

Da bi uporedili dobijeni rezultat sa rezultatom u referenci [32], jednačina (27), pogodno je raditi u gejdžu koji odgovara eksperimentalnoj postavci iz reference (što je u našem slučaju moguće zbog gejdž invarijantnosti), puštajući  $V_\alpha \mapsto V_\alpha - V_\beta$  i  $V_\beta \mapsto 0$ , odnosno pomerajući potencijale u elektrodama za  $-V_\beta$ . U ovom gejdžu i zanemarujući vremenski zavistan potencijal u molekulu,  $U$ , izrazi se poklapaju.

## 4.15 Zaključak poglavlja

U zaključku ovog poglavlja, izveden je set jednačina koji opisuje neravnotežan transport kroz molekul, koji održava struju i gejdž invarijantan je, a što je ostvareno uključivanjem vremenski zavisnog potencijala u molekulu i pridružene struje pomeranja u Hartri-Fok aproksimaciji. Dobijen je izraz za dinamičku struju. Gejdž invarijantnost je eksplicitno pokazana za generalni slučaj linearne korekcije, kao i za specijalne slučajeve WBL aproksimacije, nultog DC napona i kombinacije ova dva i pritom je za svaki slučaj predstavljen izraz za struju. Teorija je pogodna za korišćenje sa DFT-om, koji može da obezbedi vremenski homogeni doprinos Kulonove interakcije u molekulu, obezbeđujući teorijsku osnovu za *ab initio* mikroskopski opis neravnotežnog kvantnog transporta u režimu linearnog odgovora, i računanje dinamičke električne struje kroz molekule, kvantne tačke, spojeve ili nano-uređaje.

U sprezi sa DFT-om u slučaju da je program korekcije greške usled samointerakcije (SIC) primenjen, predstavljena teorija, zbog toga što dodatnu grešku ne unosi, postaje pogodna za vremenski zavistan transport u slučajevima gde su jednočestivni efekti naelektrisanja od interesa, kao što je režim slabe sprege između molekula i elektroda. Kozervacija struje bazirana na kombinaciji DFT-a i GF, oslanja se na činjenicu da je vremenski zavistan, unutrašnji potencijal, aproksimiran srednjim poljem. Zato, unutar predložene sheme, moguća sistematska ekspanzija za interakcionu SE čiji bi cilj bio da se uključe nelokalni doprinosi, ne bi obezbedila kozervisanu struju. Ipak, to ne znači da je opis baziran na srednjem polju ovim iscrpljen budući da, na primer, aproksimacija srednjeg polja uvedena kao u referenci [125], ostavlja prostor za dalji progres.

## Glava 5

# Teorija vremenski zavisnog neravnotežnog transporta kroz molekul u neortogonalnom bazu

Mikroskopska teorija neravnotežnog elektronskog transporta pokrenutog vremenski promenljivom voltažom, kroz molekul koji je postavljen između dve polubeškonačne elektrode, je razvijen u neortogonalnom jednočestičnom bazu korišćenjem formalizma Grinovih funkcija. Ravnotežna Grinova funkcija elektronskog sistema u molekulu kao i sopstvene energije su korigovane odgovarajućim vremenski nehomogenim, dinamičkim doprinosima, izračunatim u Hatri aproksimaciji linearnog odziva. Pokazaće se da neortogonalnost doprinosi dinamičkom odgovoru, uvođenjem članova povezanih sa oblašću spoja između molekula i elektroda, a koji se pojavljuju samo u neortogonalnom slučaju. Izveden je izraz za struju gde neortogonalnošću indukovane dinamičke korekcije daju dodatnu struju koja ne postoji u ortogonalnom opisu. Pokazaće se da je tako dobijena struja gejdž invarijantna i da zanemarivanje novih, neortogonalnošću uvedenih članova, narušava gejdž invarijantnost dok za konzervaciju struje to nije jedinstveno određeno. Naime, budući da u slučaju potprostora sa neortogonalnim komplementom projektori nisu Hermitski, operatori broja čestica u odgovarajućim podsistemima nisu jedinstveno definisani. Pokazano je da u prelazu na ortogonalni opis, neortogonalnošću uvedeni članovi moraju da idu u nulu.

## 5.1 Opis problema

Numerički kodovi za računanje elektronskog transporta se baziraju na teorijama izvedenim u ortogonalnom bazu, ali je njihova implementacija realizovana u neortogonalnim bazisima [20, 23].

Kalkulacije u slučaju konačnog napona su invarijantne u odnosu na bazisni set. Kad je u pitanju vremenski promenljivi slučaj postoje studije koje pokazuju da je egzaktno tretman neortogonalnosti (korišćenje neortogonalnog bazisa bez bilo kakve transformacije) u elektronskom transportu neophodan za pouzdane rezultate [126–134]. Još od ranih dana razvoja molekularne orbitalne teorije, postoji podrška zaključku da neortogonalnost orbitala nije samo pogodni matematički alat [135–140]. Neortogonalnost u teorijama elektronskog transporta je bila predmet ortogonalizacionih shema ili kroz Levdinovu (Per-Olov Löwdin) ortogonalizaciju [141], ili kroz ortogonalizaciju između elektroda i molekula (lead-device orthogonalization) [142, 143]. Ipak, Levdinova ortogonalizacija se mora pažljivo primeniti ukoliko se razmatra transport kroz male otvorene sisteme pošto su novodobijene ortogonalne funkcije manje lokalizovane nego neortogonalne [144–146]. Takođe, lead-device ortogonalizacija može ispustiti pojavu antirezonantnog ponašanja molekula na određenim energijama, koje dolazi isključivo od neortogonalnosti [130–133]. Zato se direktan rad u neortogonalnom bazu nameće kao prirodan izbor.

U ovom poglavlju predstavice se teorija vremenski zavisnog transporta u geometriji molekula u kontaktu sa dve elektrode bez korišćenja ortogonalizacionih shema, direktno radeći u neortogonalnom bazu. Kao što je rečeno, rad u neortogonalnom bazu dovodi do pojave novih članova u izrazu za struju koji će biti povezani sa strujom pomeranja.

Atomske orbitale se nameću kao prirodan izbor za bazis u teorijskom opisu ali usled neortogonalnosti jednočestičnih elektronskih stanja javlja se niz problema: rasporak u opisu jačine hemijskih veza i rezonantnih molekularnih energija [135–138]; osetljivost reda veze i gustine naelektrisanja u heteromolekulima na vrednosti preklapanja između orbitala [139]; zavisnost atomskih sila privlačenja u molekulima od preklapanja orbitala [140]. Dodatno, neortogonalnost značajno utiče na problem populacione analize [147–151]. Takođe, ona dovodi do više mogućih projekcija hamiltonijana na neki potprostor, a nejednoznačnost dobijenih svojstvenih vrednosti, lokalnih gustina naelektrisanja i parcijalnih naelektrisanja je posledica neortogonal-



nosti između komplementarnih potprostora [152, 153]. U seriji radova [154–156], razvijena je mnogočestična neortogonalna teorija sa primenom na valentnu teoriju veza, dajući modifikaciju Vikove teoreme.

U teorijama elektronskog transporta neortogonalnost je bila predmet istraživanja i Prange [126] je razmatrao elementarni problem elektroskog tuneliranja kroz tanku barijeru, ukazujući na konceptualne poteškoće u vezi sa transfer hamiltonijanom koje su se prevazilazile uzimanjem neortogonalnosti između stanja levo i desno od barijere, odnosno nenultošću komutatora levog i desnog hamiltonijana. Neortogonalnost je kao rešenje bila predložena u vezi sa problemom transferabilnosti koji se javlja u ortogonalnom opisu [144, 157, 158] kao i instrument za razvoj metoda N-tog reda [145, 146, 159]; u radovima Stučebrova [127–129] razvijen je metod za računanje struja tuneliranja i elektronskog transfera u reakcijama. Usled preklapanja atomskih orbitala struje nisu bile jedinstveno definisane. Ipak, jednačine balansa su pokazale da je u slučaju Milikenove populacione analize teorija dobro definisana; značajni uvid u vezi sa pojavom antirezonanci usled neortogonalnosti i efektom prigušenja elektronskog transporta je objašnjeno pojavom jake sprege između određenog stanja u molekulu sa stanjima u elektrodama, a što je eksplicitno zavisilo od preklapanja. Postupak je podrazumevao specifičnu definiciju Hilbertovog prostora što je dovelo da toga da Hamiltonijan u takvom prostoru postaje zavistan od energije; pokazano je da se antirezonance mogu rekonstruisati u okviru TB sheme, gde je ukazano na vezu između neortogonalnog opisa sa hoppingom između najbližih suseda i ortogonalnog opisa sa hoppingom gde je uključen i drugi najbliži sused [132]. Ovaj zaključak je zapravo bio poznat iz ranije studije [160], koja je pokazala da neortogonalnost unosi antisimetriju u bend strukturu kao i porast/opadanje vrednosti efektivne mase na vrhu/dnu benda. Antirezonance su bile predmet izučavanja u tensorskom formalizmu [133], demonstrirajući energetska zavisnost efekata preklapanja. Efekti neortogonalnosti su bili izučavani i na tzv. strukturi T-spoja [161] ukazujući na pojavu antirezonanci kako unutar tako i na ivicama band-a. Franson [134] je studirao slabu spregu između kvantne tačke i elektroda u neortogonalnom slučaju Andersonovog hamiltonijana sa jakom Kulonovom repulzijom u kvantnoj tački. Neortogonalnost je transformisala efekte tuneliranja tako što je jačina sprege bila umanjena, a ovo je za posledicu imalo manju struju; Tigesen [143] je ortogonalizacionom shemom gde su potprostori elektroda i molekula postali međusobno ortogonalni ali su stanja u molekulu sad bila kontravarijantno reprezentovana, ostva-

rio ono što se zove elektrode-molekul ortogonalizacija. Ovaj rezultat je predstavljao generalizaciju Meir-Vingrinovog rezultata [162], za slučaj DC transporta sa proizvoljnim tipom interakcije u molekulu.

Unutar vremenski zavisnog DFT-a (TDDFT), bazirana na hijerarhijskim jednačinama kretanja, razvijena je teorija gde je problem preklapanja između stanja u elektrodama i molekulu rešen kroz ugrađivanje matrice preklapanja u izmenjenu definiciju sopstvene energije spoja [142]. Ipak, pokazuje se da je ovaj postupak ekvivalentan tzv. lead-device ortogonalizaciji. Kad su u pitanju vremenski zavisne pojave, u ortogonalnom formalizmu se vremenska zavisnost u elektrodama mogla ukloniti pogodnom unitarnom transformacijom [163], koja je za posledicu imala da je SE spojeva pomenutu vremensku zavisnost sada pokupila kao fazu. Neortogonalna ekstenzija ovakvog postupka je napravljena [141] u slučaju neinteragujućeg sistema, za koji je u ortogonalnom opisu već bio poznat egzaktan rezultat [163]. Postupak je bio ekvivalentan Levdinovoj ortogonalizaciji. Zanimljivo je da je u opisu jako korelisanih sistema neortogonalnost lokalizovanih stanja iskorišćena kako bi se konstruisao ekstenzivni Hilbertov prostor topoloških stanja u kvantnom Holovom efektu. Ovo je vodilo generalizaciji Paulijevog principa isključenja [164].

## 5.2 Metodologija

U ovom poglavlju se elektronski kvantni transport studira u uobičajenoj geometriji gde je sistem dekomponovan na tri dela: dve elektrode i molekul. Hamiltonijan i matrice preklapanja u neortogonalnom bazu uzimaju blok formu koja je određena particionisanjem sistema kroz bazisne funkcije koje moraju biti dobro lokalizovane kako bi se matični elementi mogli pridružiti jednom od podsistema odnosno oblasti njihovog spoja. Pri tom se uzima da ne postoje matični elementi hamiltonijana i preklapanja između stanja lokalizovanih u levoj i desnoj elektrodi. Razvijena teorija je pogodna za kombinovanje GF sa DFT-om budući da se TH veličine (translaciono invarijantne veličine u vremenskom domenu) mogu efikasno opisati uz pomoć DFT-a, kojim bi se tretirala interakcija [20–22]. Postupak koji će biti predstavljen ne oslanja se ni na ortogonalizacione sheme [142, 143] ni na unitarne transformacije [141]. Radeći direktno u neortogonalnom bazu cilj je da se u režimu linearnog odgovora na vremenski promenljivu pobudu u elektrodama nađu dinamičke korekcije GF i SE, koje izražene preko TH veličina, čine gradivne elemente izraza za vremenski promen-

ljivu struju, gde su efekti struje pomeranja samousaglašeno uračunati. Dinamička korekcija Kulonove interakcije je ovde tertirana preko linearizacije vremenski zavisne Hartri aproksimacije tj. korišćenjem RPA (random phase approximation) [13, 14] i izražena je uz pomoć Butikerovih karakterističnih potencijala [24, 25, 72]. Cilj je da se ove veličine, pored TH veličina, iskoriste za odeređivanje linearnih dinamičkih korekcija i odgovarajuće odgovore sistema. Pritom ne postoji nužno ograničenje samo na linearnu zavisnost po eksternim potencijalima, već se perturbativno mogu uvoditi i nelinearnosti. Postupak demonstrira pojavu netrivialnih doprinosa usled neortogonalnosti.

GF kroz definiciju pomoću operatora polja zavise od dve vremesko prostorne varijable, a reprezentacija u nekom setu jednočestičnih kreacionih i anihilacionih operatora zahteva razvoj operatora polja mnogočestičnog stanja po bazuju jednočestičnih [10, 11, 22, 30–34, 63, 66, 120, 162–167]. Kalkulacije bazirane na DFT-u razvijaju talasne funkcije po neortogonalnom bazuju [20, 21, 23, 168] što nas dovodi do pitanja u vezi sa prirodom kreacionih/anihilacionih operatora tj. šta su stanja koja ovi operatori kreiraju/anihiliraju i u kakvoj vezi stoje sa ekspanzionim koeficijentima (funkcije) operatora polja .

Razvoj talasne funkcije po datom neortogonalnom bazuju i njegova veza sa skupom koji kreiraju/anihiliraju operatori prisutni u razvoju operatora polja tiče se egzistencije biortogonalnog bazisa, gde su za stanja koja su kreirana/anihilirana kreacionim/anihilacionim operatorima, ekspanzione funkcije izomorfne prostoru linearnih funkcionala (dualni prostor) [169], a biortogonalizacija je povezana sa inverzijom matrice preklapanja datog bazisa [170–173]. Ovakav bazis daje dekompoziciju jedinice na sledeći način  $\sum_{ij} |\psi_i\rangle(S^{-1})_{ij}\langle\psi_j| = I$ , gde je  $S^{-1}$  inverzna matrica preklapanja, ali projektori na potprostore nisu Hermitski [152, 174]. Levdinova ortogonalizacija

$$\sum_k \sum_i |\psi_i\rangle(S^{-1/2})_{ik} \sum_j (S^{-1/2})_{kj} \langle\psi_j| = \sum_k |\bar{\psi}_k\rangle\langle\bar{\psi}_k| = I,$$

bi dala Hermitske projektore [137, 138]. Problem bi onda bio u tome što bi se prelaskom na ortogonalni bazis izgubilo spojsvo koje se standardno nameće a to je dobra lokalizovanost bazisnih funkcija, budući da je novi bazisni vektor

$$|\bar{\psi}_k\rangle = \sum_i |\psi_i\rangle(S^{-1/2})_{ik},$$

i dok matrica  $S$  ima elemente koji nisu daleko od dijagonale za ( $S^{-1/2}$ ) to generalno ne mora važiti.

Hamiltonijan elektronskog sistema koji interaguje kulonovski u drugoj kvantizaciji je dat

$$H = \int \widehat{\psi}^\dagger(\mathbf{r})h(\mathbf{r})\widehat{\psi}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{e^2}{2} \iint \widehat{\psi}^\dagger(\mathbf{r})\widehat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}')\frac{1}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}\widehat{\psi}(\mathbf{r}')\widehat{\psi}(\mathbf{r})d\mathbf{r}d\mathbf{r}', \quad (5.1)$$

gde operatori polja zadovoljavaju antikomutacione relacije

$$\{\widehat{\psi}(\mathbf{r}), \widehat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}')\} = \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}'), \quad \{\widehat{\psi}(\mathbf{r}), \widehat{\psi}(\mathbf{r}')\} = 0, \quad \{\widehat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}), \widehat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}')\} = 0, \quad (5.2)$$

a vremenska zavisnost je predstavljena kroz jednoqvc estični doprinos koji dolazi od eksterne vremenski zavisne pobude. Zbog jednostavnosti spinski indeksi su izostavljeni i u zeto je da  $\hbar = 1$ .

Sistem je prirodno dekomponovan na tri spregnuta podsistema, levu i desnu elektrodu kao i molekul (još se može nazvati i centralni region budući da nije reč o fizičkom molekulu, sa atributima koje kao izolovan poseduje, već od strukturi o kojoj se u uvodu već pisalo), sa respektivnim jednočestičnim stanjima  $\{\psi_{i_\alpha}(\mathbf{r}), \alpha = L, R, i_\alpha = 1, \dots\}$  and  $\{\psi_n(\mathbf{r}), n = 1, \dots\}$ . Standardno se uzima da interakcija između elektroda ne postoji.

### 5.3 Operatori u neortogonalnoj teoriji

Relacija kompletnosti tj. dekompozicija jedinice ovde uzima u obzir stanja definisana i u elektrodama i u molekulu, i za neortogonalni jednočestični bazis je data kao [169]

$$I = \sum_{ij} |\psi_i\rangle(S^{-1})_{ij}\langle\psi_j| \quad (5.3)$$

gde je  $S$  matrica preklapanja,  $S_{ij} = \langle\psi_i|\psi_j\rangle$ .

U sistemu koji se ovde studira  $S$  ima 3x3 blok formu koja je prirodno indukovana pomenutom dekompozicijom sistema, gde su blok matrice  $S_{\alpha\beta}$ ,  $S_{\alpha C}$ ,  $S_{C\alpha}$ ,  $S_C$  sa matričnim elementima jednakim elektroda-elektroda  $S_{i_\alpha j_\beta}$ , elektroda-molekul/molekul-elektroda  $S_{i_\alpha n}/S_{n j_\alpha}$ , i molekul-molekul  $S_{nm}$ , bazisnim vektorima.

Da bi se pojednostavila notacija, matrica preklapanja i njena inverzna matrica mogu da se reprezentuju kao kovarijantni i kontravarijantni tenzor, respektivno, gde

tenzorski element  $S^{ij}$  odgovara matričnom elementu  $(S^{-1})_{ij}$ . Svojstvo  $S^{-1}S = I$ , daje vezu između gornjih i donjih indeksa  $S^{ij}S_{jk} = \delta_k^i$ , gde je Ajuštajnova sumacija uzeta u obzir.

Uvođenje  $S^{ij}$  sada indukuje kontravarijantan bazisni skup,

$$|\psi^i\rangle = S^{ij}|\psi_j\rangle, \quad (5.4)$$

a relacija kompletnosti (5.3), sad se može napisati kao

$$I = |\psi_i\rangle S^{ij} \langle \psi_j| = |\psi_i\rangle \langle \psi^i| = |\psi^i\rangle \langle \psi_i|. \quad (5.5)$$

Ortogonalnost između kovarijantnih i kontravarijantnih stanja,

$$\langle \psi_i | \psi^j \rangle = \langle \psi^j | \psi_i \rangle = \delta_i^j, \quad (5.6)$$

omogućava da se  $\{|\psi^i\rangle\}$ , interpretira kao biortogonalan bazis.

Bilo koji operator  $O$  sada ima kontravarijantnu ( $O^{ij}$ ), kovarijantnu ( $O_{ij}$ ) i mešanu reprezentaciju ( $O_j^i$ ), koje su povezane metričkim tenzorima  $S_{ij}$  i  $S^{ij}$  na standardan način. Iz izraza (5.3) sledi ekspanzija [175] za elektronske kreacione operatore polja,

$$\widehat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}) = c_i^\dagger S^{ij} \psi_j^*(\mathbf{r}) = c^{i\dagger} \psi_i^*(\mathbf{r}) \quad (5.7)$$

i anihilacione operatore,

$$\widehat{\psi}(\mathbf{r}) = \psi_i(\mathbf{r}) S^{ij} c_j = c^i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (5.8)$$

gde operatori  $c^{i\dagger}$  ( $c^i$ ) kreiraju (anihiliraju) odgovarajuće jedno čestično stanje  $|\psi_i\rangle = \psi_i(\mathbf{r})$ , sa antikomutatorima gde operatori  $c^{i\dagger}$  ( $c^i$ ) kreiraju (anihiliraju) odgovarajuća jednočestična stanja  $|\psi_i\rangle = \psi_i(\mathbf{r})$  i poseduju sledeća antikomutaciona svojstva

$$\{c^{i\dagger}, c_j\} = \{c_j^\dagger, c^i\} = \delta_j^i \quad (5.9)$$

$$\{c^i, c_j\} = \{c_j, c^i\} = 0, \quad (5.10)$$

a operatori  $c_i$  ( $c_i^\dagger$ ) kreiraju (anihiliraju) stanje  $|\psi^i\rangle = S^{ij}|\psi_j\rangle$ , sa antikomutacionim relacijama

$$\{c^i, c^{j\dagger}\} = S^{ij}, \quad \{c^i, c^j\} = \{c^{i\dagger}, c^{j\dagger}\} = 0, \quad (5.11)$$

$$\{c_i, c_j^\dagger\} = S_{ij}, \quad \{c_i, c_j\} = \{c_i^\dagger, c_j^\dagger\} = 0. \quad (5.12)$$

Pretpostavka o nepreklapanju između stanja u različitim elektrodama prosto glasi  $S_{i\alpha j\beta} = 0, \alpha \neq \beta$ . Ovo međutim ne mora da važi za element  $S^{i\alpha j\beta}$ , koji je određen inverzijom  $S$ .

## 5.4 Grinove funkcije u neortogonalnoj reprezentaciji

GF elektronskog sistema je definisana kao

$$G(\mathbf{r}t; \mathbf{r}'t') = -i \langle T_c(\widehat{\psi}(\mathbf{r}t)\widehat{\psi}^\dagger(\mathbf{r}'t')) \rangle, \quad (5.13)$$

gde  $T_c$  predstavlja vremensko uređenje na Keldiševoj konturi [13, 16, 119] i gde su jednačine kretanja

$$\begin{aligned} i\partial_t G(\mathbf{r}t; \mathbf{r}'t') &= \delta(t-t')\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') + h(\mathbf{r}t)G(\mathbf{r}t; \mathbf{r}'t') \\ &+ \int d\mathbf{r}_1 \int_c dt_1 \Sigma^{\text{int}}(\mathbf{r}t; \mathbf{r}_1 t_1) G(\mathbf{r}_1 t_1; \mathbf{r}'t'), \end{aligned} \quad (5.14)$$

$$\begin{aligned} i\partial_{t'} G(\mathbf{r}t; \mathbf{r}'t') &= -\delta(t-t')\delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}') - h(\mathbf{r}'t')G(\mathbf{r}t; \mathbf{r}'t') \\ &- \int d\mathbf{r}_1 \int_c dt_1 G(\mathbf{r}t; \mathbf{r}_1 t_1) \Sigma^{\text{int}}(\mathbf{r}_1 t_1; \mathbf{r}'t'), \end{aligned} \quad (5.15)$$

sa  $\Sigma^{\text{int}}$  kao Kulon interakcionom sopstvenom energijom i integracijom duž Keldiševe konture. Nastavljamo sa kontravarijantnom reprezentacijom GF,

$$G(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t') = \psi_i(\mathbf{r}) G^{ij}(t, t') \psi_j^*(\mathbf{r}'), \quad (5.16)$$

koja se takođe koristi u numeričkim implementacijama u vremeski nezavisnom režimu [20, 23]. Ovakva reprezentacija ima prednost u tome što je hamiltonijan reprezentovan u datom kovarijantnom neortogonalnom bazu sa lokalizovanim funkcijama i posledično ekraniranje u oblasti molekula, gde interakcija igra važnu ulogu, ima intuitivno jasan opis. Zamena izraza (5.16) u jednačine kretanja (5.14, 5.15), daje

$$iS_{ij}\partial_t G^{jk}(t, t') = \delta(t-t')\delta_i^k + H_{ij}(t)G^{jk}(t, t') + \int_c dt_1 \Sigma_{ij}^{\text{int}}(t, t_1) G^{jk}(t_1, t') \quad (5.17)$$

$$-i\partial_{t'} G^{ij}(t, t')S_{jk} = \delta(t-t')\delta_k^i + G^{ij}(t, t')H_{jk}(t') + \int_c dt_1 G^{ij}(t, t_1)\Sigma_{jk}^{\text{int}}(t_1, t'). \quad (5.18)$$

Da bi se naglasila molekul-elektrode struktura, jednačina (5.17) se piše u blok

formi

$$\begin{aligned}
& \begin{bmatrix} S_L & S_{LC} & 0 \\ S_{CL} & S_C & S_{CR} \\ 0 & S_{RC} & S_R \end{bmatrix} i\partial_t \begin{bmatrix} G^L & G^{LC} & G^{LR} \\ G^{CL} & G^C & G^{CR} \\ G^{RL} & G^{RC} & G^R \end{bmatrix} (t, t') = \\
& \delta(t - t') \begin{bmatrix} \delta_{i_L}^{i_L} & 0 & 0 \\ 0 & \delta_n^n & 0 \\ 0 & 0 & \delta_{i_R}^{i_R} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} H_L & H_{LC} & 0 \\ H_{CL} & H_C & H_{CR} \\ 0 & H_{RC} & H_R \end{bmatrix} (t) \begin{bmatrix} G^L & G^{LC} & G^{LR} \\ G^{CL} & G^C & G^{CR} \\ G^{RL} & G^{RC} & G^R \end{bmatrix} (t, t') \\
& + \int_c dt_1 \begin{bmatrix} \Sigma_L^{\text{int}} & \Sigma_{LC}^{\text{int}} & 0 \\ \Sigma_{CL}^{\text{int}} & \Sigma_C^{\text{int}} & \Sigma_{CR}^{\text{int}} \\ 0 & \Sigma_{RC}^{\text{int}} & \Sigma_R^{\text{int}} \end{bmatrix} (t, t_1) \begin{bmatrix} G^L & G^{LC} & G^{LR} \\ G^{CL} & G^C & G^{CR} \\ G^{RL} & G^{RC} & G^R \end{bmatrix} (t_1, t'), \quad (5.19)
\end{aligned}$$

gde svaka oznaka u indeksu/stepenu matrica ukazuje na blok formiran od kovarijantnih/kontravarijantnih stanja podsistema, a nulte blok matrice od  $H$  i  $\Sigma$  su usled pretpostavke o odsustvu interakcije između različitih elektroda [20–23]. Slična blok matična za jednačine kretanja GF po  $t'$ , (5.15), se pravolinijski nalazi.

GF zadovoljavaju svojstvo traga,  $\int d\mathbf{r} G(\mathbf{r}t, \mathbf{r}t') = \text{Tr} G(t, t')$ , što u neortogonalnom bazisu u tenzorskoj notaciji za pod sisteme daje projekcije

$$\begin{aligned}
\int d\mathbf{r} G^{\alpha\beta}(\mathbf{r}t; \mathbf{r}t') &= S_{i_\beta i_\alpha} G^{i_\alpha i_\beta}(t, t') \\
\int d\mathbf{r} G^{\alpha C}(\mathbf{r}t; \mathbf{r}t') &= S_{n i_\alpha} G^{i_\alpha n}(t, t') \\
\int d\mathbf{r} G^{C\alpha}(\mathbf{r}t; \mathbf{r}t') &= S_{i_\alpha n} G^{n i_\alpha}(t, t') \\
\int d\mathbf{r} G^C(\mathbf{r}t; \mathbf{r}t') &= S_{nm} G^{mn}(t, t'), \quad (5.20)
\end{aligned}$$

gde je leva strana izraza definisana kao (5.16) po skupu bazisnih vektora označenih indeksima.

Elektronski transport je opisan jednačinom kontinuiteta,

$$\partial_t n(\mathbf{r}t) + \nabla \mathbf{j}(\mathbf{r}t) = 0, \quad (5.21)$$

gde su elektronska gustina i gustina struje date, respektivno,

$$n(\mathbf{r}t) = -iG(\mathbf{r}t, \mathbf{r}t^+), \quad (5.22)$$

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}t) = \frac{1}{2mi} (\nabla - \nabla') (-iG(\mathbf{r}t, \mathbf{r}'t^+))|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}'}, \quad (5.23)$$

gde  $t^+$  implicira na vrednost argumenta u  $G$  na Keldiševoj konturi [16].

## 5.5 Uvođenje vremenske zavisnosti

Specijalan slučaj od velikog interesa koji se ovde studira su dobra metalna svojstva i sposobnost efikasnog ekraniranja polja u elektrodama [25]. U tom slučaju vremenski zavisni potencijali su prostorno konstantni u elektrodama usled ekraniranja, dajući za rezultat prostorno konstantni pomeraj energetske nivoe što je u metalnim elektrodama zadovoljeno do na vrednost frekvencija koje su manje od plazmenih [31]. U blizini molekula konstantni pomeraj nivoe gde se dno i vrh provodne trake pomeraju u sinhronizmu, je narušen i vremenski promenljivi profil duž pravca transporta se menja zbog zavisnost od injektovanog i indukovanog vremenski zavisnog naelektrisanja. Ovo molekul tj. centralni region definiše kao izolovani molekul plus delovi elektroda gde se ekraniranje događa, a izvan tog regiona ekraniranje je skoro savršeno pa se uzima da nagomilavanja naelektrisanja nema.

Indukovano naelektrisanje uspostavlja ukupnu elektroneutralnost unutar molekula čije su granice određene delovima gde potencijal počinje da odstupa od uniformnog obrazca [26, 27, 29] Vremenska zavisnost u molekulu i njegovim spojevima sa elektrodama onda dolazi od dinamičkog doprinosa od interakcionih sopstvenih energija,  $\Sigma_C^{\text{int}}$  i  $\Sigma_{C\alpha(\alpha C)}^{\text{int}}$ , respektivno, dok je vremenska zavisnost u elektrodama integrisana u njihov jednočestični hamiltonijan.

Aproksimacija srednjeg polja za interakcionu SE,

$$\Sigma_\alpha^{\text{int}}(t, t') \approx \Sigma_\alpha^{\text{int}}(t, t')\delta(t - t'), \quad (5.24)$$

uvodi vremensku homogenost u SE i daje

$$H_\alpha(t) = H_\alpha + S_\alpha v_\alpha(t), \quad (5.25)$$

gde je prostorno uniformni vremenski zavistan potencijal uveden kroz drugi član, vremenski zavisnu voltažu koja dolazi kao suma od eksternog polja i dinamičke (TIH) kontribucije od interakcione SE elektrode. Nadalje, aproksimacija srednjeg polja dozvoljava da se uključi interakciona TH SE,  $\Sigma_\alpha^{\text{int}}$ , u jednočestični hamiltonijan (5.25),

$$H_\alpha^{\text{tot}}(t) = H_\alpha + \Sigma_\alpha^{\text{int}} + S_\alpha v_\alpha(t). \quad (5.26)$$

GF izolovane elektrode,  $G^{0\alpha}$ , ima matrice elemente definisane kao

$$G^{0i_\alpha j_\alpha}(t, t') = -i\langle T_c c^{0i_\alpha}(t) c^{0j_\alpha \dagger}(t') \rangle, \quad (5.27)$$



gde su operatori,

$$c^{0i\alpha} = S_{\alpha}^{i\alpha j\alpha} c_{j\alpha}, \quad c^{0j\alpha\dagger} = c_{i\alpha}^{\dagger} S_{\alpha}^{i\alpha j\alpha}, \quad (5.28)$$

i gde je evolucija opisana hamiltonijanom (5.26),

$$c^{0i\alpha}(t) = U_{H_{\alpha}^0}^{\dagger}(t, t_0) c^{0i\alpha} U_{H_{\alpha}^0}(t, t_0), \quad (5.29)$$

sa jednačinama kretanja,

$$\begin{aligned} i\partial_t U_{H_{\alpha}^0}(t, t_0) &= H_{\alpha}^0(t) U_{H_{\alpha}^0}(t, t_0) \\ H_{\alpha}^0(t) &= c^{0i\alpha\dagger} [H_{\alpha}^{\text{tot}}(t)]_{i\alpha j\alpha} c^{0j\alpha}. \end{aligned} \quad (5.30)$$

Jednačine kretanja od GF od izolovanih elektroda (5.27) su,

$$\begin{aligned} (S_{\alpha} i\overrightarrow{\partial}_t - H_{\alpha}^{\text{tot}}(t)) G^{0\alpha}(t, t') &= I_{\alpha}^{\alpha} \delta(t - t') \\ G^{0\alpha}(t, t') (i\overleftarrow{\partial}_{t'} S_{\alpha} + H_{\alpha}^{\text{tot}}(t')) &= -I_{\alpha}^{\alpha} \delta(t - t'), \end{aligned} \quad (5.31)$$

što daje sledeći sistem jednačina kretanja od GF čitavog sistema, dekomponovanog na podsistemaskе doprinose

$$\begin{aligned} G^{\alpha\beta}(t, t') &= G^{0\alpha}(t, t') \delta_{\alpha\beta} \\ &+ \int_{\mathbf{c}} \int_{\mathbf{c}} G^{0\alpha}(t, t_1) \overrightarrow{V}_{\alpha C}(t_1, t_2) \left( G^{C\alpha}(t_2, t') \delta_{\alpha}^{\beta} + G^{C\beta}(t_2, t') (1 - \delta_{\beta}^{\alpha}) \right) dt_1 dt_2 \end{aligned} \quad (5.32)$$

$$G^{C\alpha}(t, t') = \int_{\mathbf{c}} G^C(t, t_1) \overrightarrow{V}_{C\alpha}(t_1, t_2) G^{0\alpha}(t_2, t') dt_1 dt_2 \quad (5.33)$$

$$G^{\alpha C}(t, t') = \int_{\mathbf{c}} G^{0\alpha}(t, t_1) \overrightarrow{V}_{\alpha C}(t_1, t_2) G^C(t_2, t') dt_1 dt_2 \quad (5.34)$$

$$S_C i\partial_t G^C(t, t') = I_C^C \delta(t, t') + H_C G^C(t, t') + \int_{\mathbf{c}} \left( \Sigma_C^{\text{int}}(t, t_1) + \Sigma_C^{\text{junct}}(t, t_1) \right) G^C(t_1, t') dt_1 \quad (5.35)$$

$$\Sigma_C^{\text{junct}}(t, t') = \sum_{\alpha} \Sigma_{C\alpha}^{\text{junct}}(t, t') = \sum_{\alpha} \int_{\mathbf{c}} \int_{\mathbf{c}} \overrightarrow{V}_{C\alpha}(t, t_1) G^{0\alpha}(t_1, t_2) \overrightarrow{V}_{\alpha C}(t_2, t') dt_1 dt_2, \quad (5.36)$$

gde

$$\begin{aligned} \overrightarrow{V}_{\alpha C}(t, t') &= \delta(t, t') \left( H_{\alpha C} - S_{\alpha C} i\overrightarrow{\partial}_t \right) + \Sigma_{\alpha C}^{\text{int}}(t, t') \\ \overrightarrow{V}_{C\alpha}(t, t') &= \delta(t, t') \left( H_{C\alpha} - S_{C\alpha} i\overrightarrow{\partial}_t \right) + \Sigma_{C\alpha}^{\text{int}}(t, t'). \end{aligned} \quad (5.37)$$

Slično, izvod po vremenskom argumentu  $t'$  daje

$$G^{\alpha\beta}(t, t') = \delta_{\alpha\beta} G^{0\alpha}(t, t') + \int_{\mathbf{c}} \int_{\mathbf{c}} G^{\alpha C}(t, t_1) \left( \overleftarrow{V}_{C\alpha}(t_1, t_2) G^{0\alpha}(t_2, t') \delta_{\alpha}^{\beta} + \overleftarrow{V}_{C\beta}(t_1, t_2) G^{0\beta}(t_2, t') (1 - \delta_{\beta}^{\alpha}) \right) dt_1 dt_2 \quad (5.38)$$

$$G^{C\alpha}(t, t') = \int_{\mathbf{c}} \int_{\mathbf{c}} G^C(t, t_1) \overleftarrow{V}_{C\alpha}(t_1, t_2) G^{0\alpha}(t_2, t') dt_1 dt_2 \quad (5.39)$$

$$G^{\alpha C}(t, t') = \int_{\mathbf{c}} \int_{\mathbf{c}} G^{0\alpha}(t, t_1) \overleftarrow{V}_{\alpha C}(t_1, t_2) G^C(t_2, t') dt_1 dt_2 \quad (5.40)$$

$$i\partial_{t'} G^C(t, t') S_C = -I_C^C \delta(t - t') - G^C(t, t') H_C - \int_{\mathbf{c}} G^C(t, t_1) \left( \Sigma_C^{\text{int}}(t_1, t') + \Sigma_C^{\text{junct}}(t_1, t') \right) dt_1 \quad (5.41)$$

$$\Sigma_C^{\text{junct}}(t, t') = \sum_{\alpha} \Sigma_{C\alpha}^{\text{junct}}(t, t') = \sum_{\alpha} \int_{\mathbf{c}} \int_{\mathbf{c}} \overleftarrow{V}_{C\alpha}(t, t_1) G^{0\alpha}(t_1, t_2) \overleftarrow{V}_{\alpha C}(t_2, t') dt_1 dt_2, \quad (5.42)$$

gde

$$\begin{aligned} \overleftarrow{V}_{\alpha C}(t, t') &= (H_{\alpha C} + i\overleftarrow{\partial}_{t'} S_{\alpha C}) \delta(t, t') + \Sigma_{\alpha C}^{\text{int}}(t, t') \\ \overleftarrow{V}_{C\alpha}(t, t') &= (H_{C\alpha} + i\overleftarrow{\partial}_{t'} S_{C\alpha}) \delta(t, t') + \Sigma_{C\alpha}^{\text{int}}(t, t'). \end{aligned} \quad (5.43)$$

Uprkos sličnošću sa opisom u ortogonalnom slučaju [31, 32], ovde postoje neke značajne razlike. Pored korišćenja biortogonalnosti, gde su hamiltonijan i GF reprezentovani u dualnim bazisima, hoping matrice sad sadrže dodatne članove, ato su mešane matrice sa vremenskim izvodima (5.37, 5.43), što je rezultat prethodno poznat iz DC teorije kvantnog transporta u energetskom domenu [20–23] i interakcione SE koje za uzvrat utiču na oblik SE spojeva (5.36, 5.42). Vremenski zavisna komponenta ovih interakcionih SE na spojevima,  $\Sigma_{C\alpha(\alpha C)}$ , doprinosi ukupnom indukovanom potencijalu unutar regiona gde je elektroneutralnost održana. Ove dinamičke korekcije, koje potiču od elektrode-molekul hoping članova, izrazi (5.37, 5.43), utiču takođe na vremenski zavisne doprinose SE spojeva, izrazi (5.36, 5.42), čineći ih drugačijim u odnosu na iste veličine opisane u ortogonalnom bazisu. U nastavku teksta će se oznaka *junct.* izostavljati.

## 5.6 Kulonova interakcija

U formalizmu GF interakciona SE dolazi od Kulonove interakcije i veza između njih je uspostavljena kroz standardnu proceduru [13, 16] gde se prvo uzme jednačina kretanja od GF (5.13) sistema opisanog hamiltonijanom (5.1),

$$i\partial_t G(\mathbf{r}t; \mathbf{r}'t') = \delta(t - t')\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + h(\mathbf{r}t)G(\mathbf{r}t; \mathbf{r}'t') - i \int W(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|)G_2(\mathbf{r}t, \mathbf{r}_1t; \mathbf{r}'t', \mathbf{r}_1t^+)d\mathbf{r}_1, \quad (5.44)$$

gde je  $W$  Kulonova interakcija, a dvočestična GF je

$$G_2(\mathbf{r}t, \mathbf{r}_1t_1; \mathbf{r}'t', \mathbf{r}_2t_2) = (-i)^2 \langle T_c(\psi(\mathbf{r}t)\psi(\mathbf{r}_1t_1)\psi^\dagger(\mathbf{r}_2t_2)\psi^\dagger(\mathbf{r}'t')) \rangle. \quad (5.45)$$

Vremenski argument  $t^+$  u izrazu (5.44) je oznaka  $t + \delta$  na Keldiševoj konturi sa infinitezimalno malom vrednošću  $\delta$ . Interakciona SE reprezentuje efekte Kulonove interakcije kroz vezu

$$\iint_c \Sigma^{\text{int}}(\mathbf{r}t; \mathbf{r}_1t_1)G(\mathbf{r}_1t_1; \mathbf{r}'t')d\mathbf{r}_1dt_1 = -i \int W(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|)G_2(\mathbf{r}t, \mathbf{r}_1t; \mathbf{r}'t', \mathbf{r}_1t^+)d\mathbf{r}_1, \quad (5.46)$$

Forma SE zavisi od procedure kojom se dvočestična GF razvoja po jednočestičnim, a ovde se razmatra Hartri aproksimacija [13]

$$G_2(\mathbf{r}t, \mathbf{r}_1t_1; \mathbf{r}'t', \mathbf{r}_2t_2) = G(\mathbf{r}t; \mathbf{r}'t')G(\mathbf{r}_1t_1; \mathbf{r}_2t_2), \quad (5.47)$$

dajući

$$\Sigma_{\text{H}}^{\text{int}}(\mathbf{r}t; \mathbf{r}t) = -i \int W(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|)G^<(\mathbf{r}_1t; \mathbf{r}_1t)d\mathbf{r}_1, \quad (5.48)$$

$$G^<(\mathbf{r}_1t; \mathbf{r}_1t) = G(\mathbf{r}_1t; \mathbf{r}_1t^+).$$

Konačno, uzima se režim linearnog odgovora molekula na eksternu pobudu, tj. malu dinamičku korekciju ravnotežnih veličina (GF i SE) koje se mogu dekomponovati [32, 118]

$$G(t, t') = G(t - t') + g(t, t')$$

$$\Sigma(t, t') = \Sigma(t - t') + \sigma(t, t'), \quad (5.49)$$

Na ravnotežne TH veličine i TIH korekcije koje odgovaraju prvom odnosno drugom članu, respektivno.

Ovo onda deli i sistem jednačina. (5.31, 5.32, 5.33, 5.34, 5.35, 5.36, 5.37) na delove kojima se opisuju TH i TIH doprinosi.

## 5.7 Zatvaranje jednačina kretanja

Sada se bavimo zatvaranjem sistema jednačina u energetsom domenu uz pomoć Furijeove transformacije i Langretovih pravila [119,176] gde da bismo pojednostavili notaciju, odbacujemo eksplicitno pisanje energetskog argumenta dok će linija iznad odgovarjuće veličine ukazivati na njenu zavisnost od  $E + \omega$ . TIH veličine će biti obeležene malim slovima  $g$  i  $\sigma$ , a njihova zavisnost, koja neće eksplicitno figurisati, je po dva argumenta  $(E + \omega, E)$ . Veličine  $v_\alpha, i_\alpha$  u energetsom domenu su funkcije od  $\omega$ . Indeksi  $\alpha, \beta$  i  $\rho$  su oznake za elektrode i kako nisu pridruženi tenzorskim veličinama, njihovo ponavljanje ne implicira Ajnštajnovu sumaciju. Konačno, indeks  $\gamma$  će se često koristiti kako bi se označio tip GF, retardirana (R), advansirana (A) ili lesser ( $<$ ).

## 5.8 Vremenski homogeni doprinosi

TH doprinosi elektrode-molekul interakcije, izrazi (5.36, 5.37), su

$$\begin{aligned} V_{\alpha C} &= H_{\alpha C} + \Sigma_{\alpha C}^{\text{int}} - ES_{\alpha C} \\ V_{C\alpha} &= H_{C\alpha} + \Sigma_{C\alpha}^{\text{int}} - ES_{C\alpha} \\ \Sigma_C^\gamma &= \sum_\alpha \Sigma_{C\alpha}^\gamma = \sum_\alpha V_{C\alpha} G^{0\alpha\gamma} V_{\alpha C}; \gamma = \text{R, A, } <, \end{aligned} \quad (5.50)$$

a iz izraza . (5.33, 5.34, 5.35) slede izrazi za TH GF,  $G^\gamma$ ,  $\gamma = \text{R, A, } <$ ,

$$G^{C\gamma} = (ES_C - H_C - \Sigma_c^{\text{int}} - \Sigma_C^\gamma)^{-1}, \quad (5.51)$$

$$G^{C\alpha\gamma} = G^{C\gamma} V_{C\alpha} G^{0\alpha\gamma} \quad (5.52)$$

$$G^{\alpha C\gamma} = G^{0\alpha\gamma} V_{\alpha C} G^{C\gamma} \quad (5.53)$$

$$G^{\alpha\beta\gamma} = G^{0\alpha\gamma} \delta_\alpha^\beta + G^{0\alpha\gamma} V_{\alpha C} (G^{C\alpha\gamma} \delta_\alpha^\beta + G^{C\beta\gamma} (1 - \delta_\beta^\alpha)) \quad (5.54)$$

$$= G^{0\alpha\gamma} \delta_\alpha^\beta + G^{\alpha C\gamma} (V_{C\alpha} G^{0\alpha\gamma} \delta_\alpha^\beta + V_{C\beta} G^{0\beta\gamma} (1 - \delta_\beta^\alpha)) \quad (5.55)$$

kao i lesser GF,

$$G^{C<} = G^{CR}\Sigma_C^<G^{CA} \quad (\text{Keldysh Eq.}) \quad (5.56)$$

$$G^{C\alpha<} = G^{CR}V_{C\alpha}G^{0\alpha<} + G^{C<}V_{C\alpha}G^{0\alpha A} \quad (5.57)$$

$$G^{\alpha C<} = G^{0\alpha R}V_{\alpha C}G^{C<} + G^{0\alpha<}V_{\alpha C}G^{CA} \quad (5.58)$$

$$G^{\alpha\beta<} = G^{0\alpha<}\delta_\alpha^\beta + G^{0\alpha R}V_{\alpha C}(G^{C\alpha<}\delta_\alpha^\beta + G^{C\beta<}(1 - \delta_\beta^\alpha)) \\ + G^{0\alpha<}V_{\alpha C}(G^{C\alpha A}\delta_\alpha^\beta + G^{C\beta A}(1 - \delta_\beta^\alpha)) \quad (5.59)$$

$$= G^{0\alpha<}\delta_\alpha^\beta + G^{\alpha CR}(V_{C\alpha}G^{0\alpha<}\delta_\alpha^\beta + V_{C\beta}G^{0\beta<}(1 - \delta_\beta^\alpha)) \\ + G^{\alpha C<}(V_{C\alpha}G^{0\alpha A}\delta_\alpha^\beta + V_{C\beta}G^{0\beta A}(1 - \delta_\beta^\alpha)). \quad (5.60)$$

U jednačini (5.80), retardirane, advansirane i lesser TH GF su samo jednačine kretanja od izolovane elektrode, (5.31),

$$(S_\alpha E - H_\alpha - \Sigma_\alpha^{\text{int.}})G^{0\alpha R(A)} = I_\alpha \\ (S_\alpha E - H_\alpha - \Sigma_\alpha^{\text{int.}})G^{0\alpha<} = 0, \quad (5.61)$$

sa rešenjima

$$G^{0\alpha R} = (S_\alpha(E + i\delta) - H_\alpha - \Sigma_\alpha^{\text{int.}})^{-1} \\ G^{0\alpha A} = [G^{0\alpha R}]^\dagger \\ G^{0\alpha<} = f(G^{0\alpha A} - G^{0\alpha R}), \quad (5.62)$$

gde je  $f$  oznaka za Fermi raspodelu.

Standardni rezultat, izraz (5.62), koji ukazuje na regularnost retardirane (advansirane) GF u gornjoj (donjoj) poluravni, je dobijen.

## 5.9 Vremenski nehomogeni doprinosi elektroda

Linearizacijom, izraz (5.49), jednačina kretanja od GF elektrode daje za TIH deo

$$(S_\alpha i\vec{\partial}_t - H_\alpha - \Sigma_\alpha^{\text{int.}})G^{0\alpha}(t - t') = I_\alpha^\alpha \delta(t - t') \quad (5.63)$$

$$G^{0\alpha}(t - t')(i\overleftarrow{\partial}_{t'} S_\alpha + H_\alpha + \Sigma_\alpha^{\text{int.}}) = -I_\alpha^\alpha \delta(t - t') \quad (5.64)$$

$$(S_\alpha i\vec{\partial}_t - H_\alpha - \Sigma_\alpha^{\text{int.}})g^{0\alpha}(t, t') = S_\alpha v_\alpha(t)G^{0\alpha}(t - t'), \quad (5.65)$$

$$g^{0\alpha}(t, t')(i\overleftarrow{\partial}_{t'} S_\alpha + H_\alpha + \Sigma_\alpha^{\text{int.}}) = -v_\alpha(t')G^{0\alpha}(t - t')S_\alpha \quad (5.66)$$

gde poslednje dve jednačine predstavljaju TIH doprinose.

Izraz (5.66) obezbeđuje vezu između TH i TIH veličina

$$g^{0\alpha}(t, t') = \int_c dt_1 G^{0\alpha}(t - t_1) S_\alpha v_\alpha(t_1) G^{0\alpha}(t_1 - t'). \quad (5.67)$$

Ovo može dalje da se pojednostavi praveći se transformacija

$$G^{0\alpha}(t, t') \mapsto e^{-i \int_{t'}^t v_\alpha(\tau) d\tau} G^{0\alpha}(t, t'),$$

koja daje

$$(S_\alpha i \vec{\partial}_t - H_\alpha^{\text{tot}}(t)) e^{-i \int_{t'}^t v_\alpha(\tau) d\tau} G^{0\alpha}(t, t') = \delta(t, t') I_\alpha^\alpha + S_\alpha v_\alpha(t) e^{-i \int_{t'}^t v_\alpha(\tau) d\tau} G^{0\alpha}(t, t'). \quad (5.68)$$

Alternativno, iz jednačine kretanja od elektroda, (5.31), sledi

$$e^{-i \int_{t'}^t v_\alpha(\tau) d\tau} G^{0\alpha}(t, t') = G^{0\alpha}(t, t') + \int_c G^{0\alpha}(t, t_1) S_\alpha v_\alpha(t_1) e^{-i \int_{t'}^{t_1} v_\alpha(\tau) d\tau} G^{0\alpha}(t_1, t') dt_1, \quad (5.69)$$

što, nakon linearizacije, daje

$$-i \int_{t'}^t d\tau v_\alpha(\tau) G^{0\alpha}(t - t') = \int_c dt_1 G^{0\alpha}(t - t_1) S_\alpha v_\alpha(t_1) G^{0\alpha}(t_1 - t'), \quad (5.70)$$

Stoga, iz jednačina (5.67) i (5.70) sledi izraz za TIH deo od GF izolovanih elektroda,

$$g^{0\alpha}(t, t') = -i \int_{t'}^t d\tau v_\alpha(\tau) G^{0\alpha}(t - t'). \quad (5.71)$$

Gornja procedura je samo dala dinamičku korekciju koja je linearna po vremenski zavisnim potencijalima. Ovaj rezultat se lako generalizuje na pun dinamički odgovor

$$g_{\text{full}}^{0\alpha}(t, t') = (e^{-i \int_{t'}^t d\tau v_\alpha(\tau)} - 1) G^{0\alpha}(t - t').$$

U energetskom domenu, izrazi (5.70, 5.71), postaju

$$g^{0\alpha<} = \frac{v_\alpha}{\epsilon} (G^{0\alpha<} - \bar{G}^{0\alpha<}) = v_\alpha (\bar{G}^{0\alpha\text{R}} S_\alpha G^{0\alpha<} + \bar{G}^{0\alpha<} S_\alpha G^{0\alpha\text{A}}) \quad (5.72)$$

$$g^{0\alpha\gamma} = \frac{v_\alpha}{\epsilon} (G^{0\alpha\gamma} - \bar{G}^{0\alpha\gamma}) = v_\alpha \bar{G}^{0\alpha\gamma} S_\alpha G^{0\alpha\gamma}, \quad \gamma = \text{R, A}, \quad (5.73)$$

izražavajući TIH GF doprinose elektroda kroz TH GF. Ovi izrazi će biti korisni kasnije kad dinamičke korekcije od SE i GF spojeva budu preuređeni na način pogodan za poređenje sa rezultatima iz otogonalnog opisa kako bi se pokazivala gejdž invarijantnost.

## 5.10 Interakcioni vremenski zavisni doprinosi

U Hartrijevoj aproksimaciji Butiker je povezoao [25] potencijal indukovano u molekulu (TIH interakciona SE) usled eksterne pobude i samu eksternu pobudu, preko karakterističnih potencijala  $a^{[\alpha]}(\mathbf{r})$ ,

$$\sigma^{\text{int}}(\mathbf{r}t; \mathbf{r}t) = V_{\text{H}}(\mathbf{r}t) = \sum_{\alpha} a^{[\alpha]}(\mathbf{r})v_{\alpha}(t), \quad (5.74)$$

sa svojstvom da u slučaju dobro ekranirajućih elektroda  $\alpha$ , TIH SE dovoljno duboko u elektrodi  $\alpha$  mora da glatko prelazi u  $v_{\alpha}(t)$ , tj. da se  $a^{[\alpha]}(\mathbf{r})$  menja od 0 to 1 idući od elektrode  $\beta \neq \alpha$  ka elektrodi  $\alpha$ . Gejdž invarijantnost zahteva

$$\sum_{\alpha} a^{[\alpha]}(\mathbf{r}) = 1, \quad (5.75)$$

i predstavlja prost zahtev da simultana promena  $v_{\alpha}$  i  $v_{\beta}$  za neku konstantnu vrednost  $k$  mora da rezultira i promenom  $V_{\text{H}}$  za istu vrednost  $k$ ,

$$\sum_{\alpha} a^{[\alpha]}(\mathbf{r})(v_{\alpha} + k) = \sum_{\alpha} a^{[\alpha]}(\mathbf{r})v_{\alpha} + k \sum_{\alpha} a^{[\alpha]} = V_{\text{H}} + k.$$

Jasno, ovo samo kaže da su potencijali određeni do na konstantu pa će gornji zahtev za posledicu imati da je struja invarijantna na simultanu promenu potencijala za istu vrednost tj. da zavisi samo od njihove razlike. Gornji izraz se uz pomoć neortogonalnog bazisa reprezentuje

$$\sum_{\alpha} a_{\text{C}}^{[\alpha]} = S_{\text{C}}, \quad \sum_{\alpha} a_{\beta\text{C}}^{[\alpha]} = S_{\beta\text{C}}, \quad \sum_{\alpha} a_{\text{C}\beta}^{[\alpha]} = S_{\text{C}\beta}, \quad \sum_{\alpha} a_{\beta}^{[\alpha]} = \delta_{\alpha\beta}S_{\beta}. \quad (5.76)$$

Jedina preostala TIH veličina povezana sa interakcijom je TIH doprinos od SE spojeva (5.36),  $\sigma(t, t')$ , koja je povezana sa TIH GF od izolovanih elektroda i, u neortogonalnom opisu, od TIH hoppinga, (5.37). Ovo potonje nije ništa drugo nego TIH doprinos interakcione SE projektovane na spojeve.

## 5.11 Vremenski nehomogeni doprinosi Grinovih funkcija

TIH korekcija GF molekula, dobijena je nakon zamene (5.49) u izraze (5.35), (5.41), a u energetskom domenu je data kao

$$g^{\text{C}} = \overline{G}^{\text{C}}(U_{\text{C}} + \sigma_{\text{C}})G^{\text{C}}, \quad (5.77)$$

gde je  $U$  dat u izrazu (5.84). Izvođenje izraza za  $g^<$ , najvažniju veličinu u formalizmu povezanom sa vremenski promenljivim elektronskim transportom, kao i  $g^{R/A}$  je dosta dugačko i detalji su izloženi u apendiksu. Rezultat može biti izražen u bezkoordinatnoj reprezentaciji,

$$\begin{aligned} g^< &= \sum_{\alpha} v_{\alpha} \left( \bar{G}^R a^{[\alpha]} G^< + \bar{G}^< a^{[\alpha]} G^A \right) \\ &= \frac{v_{\alpha}}{\omega} (G^< - \bar{G}^<) + (v_{\beta} - v_{\alpha}) (\bar{G}^R a^{[\beta]} G^< + \bar{G}^< a^{[\beta]} G^A) \end{aligned} \quad (5.78)$$

$$\begin{aligned} g^{\gamma} &= \sum_{\alpha} v_{\alpha} (\bar{G}^{\gamma} a^{[\alpha]} G^{\gamma}) \\ &= \frac{v_{\alpha}}{\omega} (G^{\gamma} - \bar{G}^{\gamma}) + (v_{\beta} - v_{\alpha}) (\bar{G}^{\gamma} a^{[\beta]} G^{\gamma}), \gamma = R, A. \end{aligned} \quad (5.79)$$

Ovi doprinosi su putem jednačina (5.32, 5.33, 5.34, 5.38, 5.39, 5.40) povezani sa GF od izolovanih elektroda,

$$\begin{aligned} g^{0\alpha<} &= v_{\alpha} (\bar{G}^{0\alpha R} S_{\alpha} G^{0\alpha<} + \bar{G}^{0\alpha<} S_{\alpha} G^{0\alpha A}) \\ &= \frac{v_{\alpha}}{\omega} (G^{0\alpha<} - \bar{G}^{0\alpha<}), \\ g^{0\alpha,\gamma} &= v_{\alpha} \bar{G}^{0\alpha,\gamma} S_{\alpha} G^{0\alpha,\gamma} \\ &= \frac{v_{\alpha}}{\omega} (G^{0\alpha,\gamma} - \bar{G}^{0\alpha,\gamma}), \gamma = R, A. \end{aligned} \quad (5.80)$$

gde je drugi red u svakom od izraza dobijen iz (5.70). Korekcije su po formi iste kao i u ortogonalnom slučaju [32,63] sa tom razlikom što su TH i TIH GF reprezentovane u kontravarijantnom bazu.

Linearizacija veličine  $\Sigma_{C_{\alpha}}$ , izraz (5.36), u energetsom domenu,

$$\sigma_{C_{\alpha}}^{\gamma} = \bar{V}_{C_{\alpha}} \bar{G}^{0\alpha,\gamma} U_{\alpha C} + U_{C_{\alpha}} G^{0\alpha,\gamma} V_{\alpha C} + \bar{V}_{C_{\alpha}} g^{0\alpha,\gamma} V_{\alpha C}, \quad (5.81)$$

sadrži  $g^{0\alpha}$  koja je transformisana uz pomoć izraza (5.80), čime se dobija

$$\sigma_{C_{\alpha}}^{\gamma} = \frac{v_{\alpha}}{\omega} (\Sigma_{C_{\alpha}}^{\gamma} - \bar{\Sigma}_{C_{\alpha}}^{\gamma}) + \bar{V}_{C_{\alpha}} \bar{G}^{0\alpha,\gamma} (U_{\alpha C} - v_{\alpha} S_{\alpha C}) + (U_{C_{\alpha}} - v_{\alpha} S_{C_{\alpha}}) G^{0\alpha,\gamma} V_{\alpha C}, \quad (5.82)$$

gde je  $\gamma = R, A, <$ , a prvi član se bi se javljao i u ortogonalnom opisu, dok su poslednja dva člana dobijena iz  $\Sigma$  (5.36, 5.42) u energetsom domenu, koji je transformisan putem (5.70). Ova dva člana ne postoje u ortogonalnoj teoriji.

TIH doprinos SE molekulu koji dolazi od spoja sa elektrodom  $\alpha$ , izraz (5.82), uvodi nove članove koji se proznaju po eksplicitnoj zavisnosti od karakterističnih



potencijala projektovanih na oblast spojeva, (5.83). U WBL aproksimaciji [31], razlika  $\Sigma_{C_\alpha}^\gamma - \bar{\Sigma}_{C_\alpha}^\gamma$  postaje nula [31]. U ortogonalnom sučaju zato išečezava takođe TIH SE spojeva, dok u neortogonalnom slučaju, drugi i treći član u izrazu (5.82), ostaju nenulti.

Konačno, dinamički indukovani TIH potencijali u neortogonalnom slučaju imaju pored doprinosa iz samog molekula i doprinos koji dolazi od projekcije na spojeve i iskazano kroz karakteristične potencijale ti doprinosi glase

$$U_{C_\alpha(\alpha C)} = \frac{1}{2\pi} \int \sigma_{C_\alpha(\alpha C)}^{\text{int}} dE = \sum_{\beta} a_{C_\alpha(\alpha C)}^{[\beta]} v_{\beta} \quad (5.83)$$

$$U_C = \frac{1}{2\pi} \int \sigma_C^{\text{int}} dE = \sum_{\beta} a_C^{[\beta]} v_{\beta}. \quad (5.84)$$

Ovo zatvara jednačine kretanja od Grinovih funkcija gde su sada sve TIH predstavljene preko TH veličina. Ono što prostaje jesu karakteristični potencijali.

## 5.12 Vremenski nehomogeni doprinosi u prostornom domenu i karakteristični potencijali

Karakteristični potencijali su usamouslyaglašenoj vezi sa  $g^<$ , što se vidi kroz njihovu prostornu zavisnost koja je rešenje Poasonove jednačine,

$$\Delta V_H(\mathbf{rt}) = -4\pi e^2 \delta n(\mathbf{rt}), \quad (5.85)$$

$$\delta n(\mathbf{rt}) = n(\mathbf{rt}) - n_{\text{eq}}(\mathbf{r}), \quad (5.86)$$

gde su i Hartrijev potencijal,  $V_H$ , i fluktuacije elektronske gustine,  $\delta n$ , usled vremenski zavisne pobude, povezani sa  $a^{[\alpha]}$ : Hartrijev potencijal preko izraza (5.74), a  $\delta n$  preko izraza (5.78), za  $g^<$ . Neortogonalnost međutim unosi komplikaciju u vezi sa određivanjem elektronskih gustina podsistema. U ortogonalnom opisu, operator broja čestica u elektrodama je  $N_\alpha = \sum_{i_\alpha} c_{i_\alpha}^\dagger c_{i_\alpha}$ , a u molekulu  $N_C = \sum_n c_n^\dagger c_n$ , dok traga odgovarajuće GF obezbeđuje formalni okvir sa računanje broja čestica i struje. U neortogonalnom slučaju, ukupan ukupan broj čestica,  $\hat{N}$ , može se izraziti kao skalarni hermitski opeator na dva nezavisna načina

$$\hat{N} = c^{i\dagger} c_i = c^{n\dagger} c_n + \sum_{\alpha} c^{i_\alpha\dagger} c_{i_\alpha}, \quad (5.87)$$

$$= c_i^\dagger c^i = c_n^\dagger c^n + \sum_{\alpha} c_{i_\alpha}^\dagger c^{i_\alpha} = \hat{N}^\dagger, \quad (5.88)$$

što opet izražava dekompoziciju totalnog broja elektrona po podsistemskim doprinosima ali na dva načina, kao  $\hat{N} = \hat{N}_C + \sum_{\alpha} \hat{N}_{\alpha}$ , kao i  $\hat{N} = \hat{N}^{\dagger} = \hat{N}_C^{\dagger} + \sum_{\alpha} \hat{N}_{\alpha}^{\dagger}$ , gde

$$\hat{N}_C = c_n^{\dagger} c^n, \quad \hat{N}_{\alpha} = c_{i_{\alpha}}^{\dagger} c^{i_{\alpha}}, \quad (5.89)$$

predstavlja operatore broja elektrona u korespondentnim podsistemima. Lako se vidi da oba ova operatora nisu hermitski, sa posledicom da svaka linearna kombinacija oblika

$$x\hat{N}_C + (1-x)\hat{N}_C^{\dagger}, \quad 0 \leq x \leq 1$$

obežbeđuje mogući operator u molekulu (slično važi i za elektrode, tj. za  $\hat{N}_{\alpha}$ ). Među ovim mogućnostima, ipak postoji jedinstveno  $x$  kad su oba operatora hermitski, a to je  $x = 1/2$ , kad i  $N_C$  i  $N_{\alpha}$  mogu biti dobijeni kao svojstvene vrednosti hermitskih operatora

$$\frac{1}{2}(\hat{N}_C + \hat{N}_C^{\dagger}), \quad \frac{1}{2}(\hat{N}_{\alpha} + \hat{N}_{\alpha}^{\dagger}), \quad (5.90)$$

respektivno. Zato će se  $x = 1/2$  usvojiti u narednim kalkulacijama. U saglasnosti sa navedenim, devijacija broja čestica oko ravnotežnih vrednosti,  $\delta N(\omega) = N(\omega) - N$ , može biti određena za svaki podsistem,

$$\begin{aligned} \delta N_{\alpha}(\omega) &= -\frac{i}{2\pi} \int \text{Tr}(S_{\alpha} g^{\alpha<}) dE - \frac{i}{4\pi} \int \text{Tr}(S_{\alpha C} g^{C\alpha<} + S_{C\alpha} g^{\alpha C<}) dE \\ \delta N_C(\omega) &= -\frac{i}{2\pi} \int \text{Tr}(S_C g^{C<}) dE - \frac{i}{4\pi} \sum_{\alpha} \int \text{Tr}(S_{\alpha C} g^{C\alpha<} + S_{C\alpha} g^{\alpha C<}) dE. \end{aligned} \quad (5.91)$$

Nakon reprezentovanja GF u prostorno kontinualnom domenu, izrazi (5.16,5.20), projekcije Poasonove jednašne na oblast molekula daju

$$\sum_{\alpha} \Delta a^{[\alpha]}(\mathbf{r}) v_{\alpha} = 2ie^2 \int \left( g_{\mathbf{r}\mathbf{r}}^{C<} + \frac{1}{2} \sum_{\beta} (g_{\mathbf{r}\mathbf{r}}^{C\beta<} + g_{\mathbf{r}\mathbf{r}}^{\beta C<}) \right) dE, \quad (5.92)$$

sa graničnim uslovima određenim zahtevom za elektroneutralnošću,

$$\int \sum_{\alpha} \Delta a^{[\alpha]}(\mathbf{r}) v_{\alpha} d\mathbf{r} = 0 = \int \text{Tr} \left( S_C g^{C<} + \frac{1}{2} \sum_{\beta} (S_{\beta C} g^{C\beta<} + S_{C\beta} g^{\beta C<}) \right) dE. \quad (5.93)$$

Korišćenjem dobijenog izraza za  $g^{<}$ , (5.78), kako bi se izrazila TIH kontribucija preko  $G$ , uslov elektroneutralnosti se rasporeže na nezavisne jednašine za svaki od

karakterističnih potencijala,

$$\begin{aligned}\Delta a^{[\alpha]}(\mathbf{r}) &= 2ie^2 \left[ \int \psi_n(\mathbf{r}) (\overline{G}^R a^{[\alpha]} G^< + \overline{G}^< a^{[\alpha]} G^A)^{nm} \psi_m^*(\mathbf{r}) dE \right. \\ &+ \frac{1}{2} \int \psi_n(\mathbf{r}) (\overline{G}^R a^{[\alpha]} G^< + \overline{G}^< a^{[\alpha]} G^A)^{nj\beta} \psi_{j\beta}^*(\mathbf{r}) dE \\ &\left. + \frac{1}{2} \int \psi_{i\beta}(\mathbf{r}) (\overline{G}^R a^{[\alpha]} G^< + \overline{G}^< a^{[\alpha]} G^A)^{i\beta m} \psi_m^*(\mathbf{r}) dE \right].\end{aligned}\quad (5.94)$$

Pošto su rezultati dobijeni u Hartri aproksimaciji koja konzervise naelektrisanje [13], sumiranjem obe strane po  $\alpha$  morala bi se dobiti nula. Suma desne strane, usled normalizacije karakterističnih potencijala, jednčina Eq. (5.76), daje

$$\begin{aligned}\sum_{\alpha} \Delta a^{[\alpha]} &= 2ie^2 \left[ \int \psi_n(\mathbf{r}) (\overline{G}^R S G^< + \overline{G}^< S G^A)^{nm} \psi_m^*(\mathbf{r}) dE \right. \\ &+ \frac{1}{2} \left( \int \psi_n(\mathbf{r}) (\overline{G}^R S G^< + \overline{G}^< S G^A)^{nj\beta} \psi_{j\beta}^*(\mathbf{r}) dE \right. \\ &\left. \left. + \int \psi_{j\beta}(\mathbf{r}) (\overline{G}^R S G^< + \overline{G}^< S G^A)^{j\beta n} \psi_n^*(\mathbf{r}) dE \right) \right].\end{aligned}$$

Transformisanje ovog izraza je urađeno korišćenjem rezultata izvedenih u apendiksu, koji izražavaju članove tipa  $\overline{G} S G$  preko razlike  $G^< - \overline{G}^<$ , dajući

$$\frac{2ie^2}{\omega} \left[ \int (G_{\mathbf{rr}}^{C<} - \overline{G}_{\mathbf{rr}}^{C<}) dE + \frac{1}{2} \sum_{\beta} \int (G_{\mathbf{rr}}^{C\beta<} - \overline{G}_{\mathbf{rr}}^{C\beta<} + G_{\mathbf{rr}}^{\beta C<} - \overline{G}_{\mathbf{rr}}^{\beta C<}) dE \right].$$

Integrali u poslednjem izrazu nestaju jer su sve razlike u njima u formi  $\int_{-\infty}^{\infty} (F - \overline{F}) dE$ , koja je jednaka 0, na taj način dokazujući uslov elektroneutralnosti. Ovo takođe dokazuje da je  $\sum_{\alpha} \Delta a^{\alpha}(\mathbf{r}) = 0$ . Ukupna dinamička gustina naelektrisanja unutar molekula je sadržana na desnoj strani Poasonove jednačine (5.92), i sastoji se kako od injektovanog tako i indukovanog doprinosa. Ovaj prvi sadržan je u članovima sa karakterističnim potencijalima projektovanim na elektrode, dajući  $\delta_{\alpha\beta} S_{\beta}$ , a ovaj drugi je predstavljen projekcijama karakterističnih potencijala projektovanim na spojeve i na molekul. Svaki od dobijenih karakterističnih potencijala, (5.94), može biti formulisan u obliku Lindhardove jednačine [25]

$$\Delta a^{[\alpha]}(\mathbf{r}) = 4\pi e^2 \left( - \frac{dn(\mathbf{r}, \alpha)}{dE} + \int \Pi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) a^{[\alpha]}(\mathbf{r}') d\mathbf{r}' \right), \quad (5.95)$$

gde se za injektivnost elektrode  $\alpha$  (njena gustina stanja) dobija

$$\begin{aligned} \frac{dn(\mathbf{r}, \alpha)}{dE} = & -\frac{i}{2\pi} \iint \left[ \overline{G}_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}^{C\alpha R} G_{\mathbf{r}'\mathbf{r}}^{\alpha C<} + \overline{G}^{C\alpha<}(\mathbf{r}\mathbf{r}') G_{\mathbf{r}'\mathbf{r}}^{\alpha CA} \right. \\ & \left. + \frac{1}{2} \sum_{\gamma} \left( \overline{G}_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}^{C\alpha R} G_{\mathbf{r}'\mathbf{r}}^{\alpha\gamma<} + \overline{G}_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}^{C\alpha<} G_{\mathbf{r}'\mathbf{r}}^{\alpha\gamma A} + \overline{G}_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}^{\gamma\alpha R} G_{\mathbf{r}'\mathbf{r}}^{\alpha C<} + \overline{G}_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}^{\gamma\alpha<} G_{\mathbf{r}'\mathbf{r}}^{\alpha CA} \right) \right] dE d\mathbf{r}', \end{aligned} \quad (5.96)$$

dok polarizacija,  $\Pi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega)$ , ima molekul-molekul ( $\pi_C$ ), molekul-elektroda ( $\pi_\alpha$ ) i elektroda-elektroda ( $\pi_{\alpha\beta}$ ) komponentu,

$$\Pi(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) = \frac{i}{2\pi} \int dE \left( \pi_C(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) + \sum_{\alpha} \pi_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha\beta} \pi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) \right), \quad (5.97)$$

gde

$$\begin{aligned} \pi_C(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) &= \overline{G}_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}^{CR} G_{\mathbf{r}'\mathbf{r}}^{C<} + \overline{G}_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}^{C<} G_{\mathbf{r}'\mathbf{r}}^{CA} \\ \pi_{\alpha}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) &= \frac{1}{2} \left( \overline{G}_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}^{CR} G_{\mathbf{r}'\mathbf{r}}^{C\alpha<} + \overline{G}_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}^{C<} G_{\mathbf{r}'\mathbf{r}}^{C\alpha A} + \overline{G}_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}^{\alpha CR} G_{\mathbf{r}'\mathbf{r}}^{C<} + \overline{G}_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}^{\alpha C<} G_{\mathbf{r}'\mathbf{r}}^{CA} \right) \\ &\quad + \overline{G}_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}^{CR} G_{\mathbf{r}'\mathbf{r}}^{\alpha C<} + \overline{G}_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}^{C<} G_{\mathbf{r}'\mathbf{r}}^{\alpha CA} + \overline{G}_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}^{C\alpha R} G_{\mathbf{r}'\mathbf{r}}^{C<} + \overline{G}_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}^{C\alpha<} G_{\mathbf{r}'\mathbf{r}}^{CA} \\ \pi_{\alpha\beta}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \omega) &= \overline{G}_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}^{CR} G_{\mathbf{r}'\mathbf{r}}^{\alpha\beta<} + \overline{G}_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}^{C<} G_{\mathbf{r}'\mathbf{r}}^{\alpha\beta A} + \overline{G}_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}^{C\alpha R} G_{\mathbf{r}'\mathbf{r}}^{C\beta<} + \overline{G}_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}^{C\alpha<} G_{\mathbf{r}'\mathbf{r}}^{C\beta A} \\ &\quad + \overline{G}_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}^{\alpha CR} G_{\mathbf{r}'\mathbf{r}}^{\beta C<} + \overline{G}_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}^{\alpha C<} G_{\mathbf{r}'\mathbf{r}}^{\beta CA} + \overline{G}_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}^{\alpha\beta R} G_{\mathbf{r}'\mathbf{r}}^{C<} + \overline{G}_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}^{\alpha\beta<} G_{\mathbf{r}'\mathbf{r}}^{CA}. \end{aligned}$$

Sa Lindhardovom jednačinom (5.95) kojom se određuju karakteristični potencijali, teorija je zatvorena. Nastavljamo za izvođenjem izraza sa struju.

## 5.13 Vremenski promenljiva struja

Električna struja je pokrenuta eksternim vremenski zavisnim potencijalima  $v_{\alpha}(t)$ ,  $\alpha = L, R$ . Da bi se obezbedila konzervacija struje, struja pomeranja, usled naelektrisanja koje se gomila u molekulu, mora da bude uzeta u obzir [28]. Samousaglašeni postupak dobijanja dinamičkog odgovora uključuje efekte Kulonove interakcije, kreirajući povratnu reakciju, tj. indukovanu gustinu naelektrisanja koja ekranira naelektrisanja koje je injektovano iz elektroda. Posledično, integracija jednačine kontinuiteta po zapremini molekula daje konzervisanu struju. Uključivanje Kulonove interakcije izraz za struju čestica obezbeđuje da efekti struje pomeranja nisu zanemareni [25, 28], pa ukupna struja može da se dobije kao vremenski izvod broja čestica (naelektrisanje) izraženog preko GF, gde doprinosi struji pomeranja dolaze od

eksplicitne zavisnosti od konstituenata povezanih sa indukovanim potencijalom, odnosno, od karakterističnih potencijala. Vremenski izvod po dinamičkim doprinosima gustine naelektrisanja u elektrodi  $\alpha$  daće odgovarajuću vremenski promenljivu gustinu struje kao i samu struju posle integracije po zapremini podsistema od interesa što, uzimajući u obzir neortogonalnost bazisa, postavlja pitanje u vezi sa populi-sanošću podsistema. Kako je rešenje za taj problem već ponuđeno u prethodnom potpoglavlju, korišćenje tog rezulta daje za vremenski promenljivu struju

$$\begin{aligned}
i_\alpha(t) &= 2ei \left[ \text{Tr}(S_\alpha \partial_t g^{\alpha<}(t, t)) + \frac{1}{2} \text{Tr}(S_{\alpha C} \partial_t g^{C\alpha<}(t, t)) + \frac{1}{2} \text{Tr}(S_{C\alpha} \partial_t g^{\alpha C<}(t, t)) \right] \\
&= 2ei \left[ \text{Tr}(S_\alpha (\partial_t + \partial_{t^+}) g^\alpha(t, t^+)) + \frac{1}{2} \text{Tr}(S_{\alpha C} (\partial_t + \partial_{t^+}) g^{C\alpha}(t, t^+)) \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{2} \text{Tr}(S_{C\alpha} (\partial_t + \partial_{t^+}) g^{\alpha C}(t, t^+)) \right] \\
&= 2e \text{Tr} \left[ (H_{\alpha C} + \Sigma_{\alpha C}^{\text{int}} - S_{\alpha C} i \partial_t) g^{C\alpha}(t, t^+) + \sigma_{\alpha C}^{\text{int}}(t, t) G^{C\alpha}(t - t^+) \right. \\
&\quad \left. - g^{\alpha C}(t, t^+) (H_{C\alpha} + \Sigma_{C\alpha}^{\text{int}} + i \overleftarrow{\partial}_{t^+} S_{\alpha C}) - G^{\alpha C}(t - t^+) \sigma_{C\alpha}^{\text{int}}(t^+, t^+) \right] \quad (5.98)
\end{aligned}$$

$$+ \frac{i}{2} (S_{\alpha C} (\partial_t + \partial_{t^+}) g^{C\alpha}(t, t^+) + S_{C\alpha} (\partial_t + \partial_{t^+}) g^{\alpha C}(t, t^+)) \Big], \quad (5.99)$$

gde je koeficijent 2 došao zbog sumiranja po spinu. U energetskom domenu,

$$\begin{aligned}
i_\alpha(\omega) &= \frac{e}{\pi} \int \text{Tr} \left[ (H_{\alpha C} + \Sigma_{\alpha C}^{\text{int}} - (E + \omega) S_{\alpha C}) g^{C\alpha<} + U_{\alpha C} G^{C\alpha<} \right. \\
&\quad \left. - g^{\alpha C<} (H_{C\alpha} + \Sigma_{C\alpha}^{\text{int}} - E S_{C\alpha}) - \overline{G}^{\alpha C<} U_{C\alpha} \right] dE \\
&\quad + \omega \frac{e}{2\pi} \int \text{Tr} (g^{C\alpha<} S_{\alpha C} + S_{C\alpha} g^{\alpha C<}) dE. \quad (5.100)
\end{aligned}$$

Posle algebre koja podrazumeva manipulaciju izrazima za TIH doprinose,  $g^<$ , za molekul i elektrode, (5.78, 5.80), i TIH doprinos od SE spoja,  $\sigma$  (5.82), dobija se

$$\begin{aligned}
i_\alpha &= \frac{e}{\pi} \int \text{Tr} \left( \overline{G}^{CR} \sigma_{C\alpha}^< + \overline{G}^{C<} \sigma_{C\alpha}^A + g^{CR} \Sigma_{C\alpha}^< + g^{C<} \Sigma_{C\alpha}^A \right. \\
&\quad \left. - \sigma_{C\alpha}^R G^{C<} - \sigma_{C\alpha}^< G^{CA} - \overline{\Sigma}_{C\alpha}^R g^{C<} - \overline{\Sigma}_{C\alpha}^< g^{CA} \right) dE \\
&\quad - \omega \frac{e}{2\pi} \int \text{Tr} (g^{C\alpha<} S_{\alpha C} + S_{C\alpha} g^{\alpha C<}) dE, \quad (5.101)
\end{aligned}$$

što je, zajedno sa izrazima koji TIH predstavljaju preko TH veličina, (5.78, 5.79, 5.80, 5.82), glavni rezultat ovog poglavlja. Prvi integral u izrazu (5.101) formalno sadrži članove koji su slični kao i u ortogonalnom opisu [33,63]. Razlika je u kontra-varijantnim GF, tj. njihovom reprezentacijom u dualnom bazisu ali i u eksplicitnoj

energetskoj zavisnosti sopstvene energije. Drugi integral u jednačini (5.101) dolazi od vremenski zavisnog naelektrisanja na spojevima usled neortogonalnosti stanja između elektroda i molekula, uvodeći nenulte  $S_{\alpha C}, S_{C\alpha}$ , i u ortogonalnom opisu ne postoji.

## 5.14 Konzervacija struje i gejdž invarijantnost

Suma struja (5.98), daje

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} i_{\alpha}(t) = & -2e \sum_{\alpha} \text{Tr} \left( (H_{C\alpha} + \Sigma_{C\alpha}^{\text{int}} - i\partial_t S_{C\alpha}) g^{\alpha C}(t, t^+) + \sigma_{C\alpha}^{\text{int}}(t^+, t^+) G^{\alpha C}(t - t^+) \right. \\ & - g^{C\alpha}(t, t^+) (H_{\alpha C} + \Sigma_{\alpha C}^{\text{int}} + i\overleftarrow{\partial}_{t^+} S_{\alpha C}) - G^{C\alpha}(t - t^+) \sigma_{\alpha C}^{\text{int}}(t, t) \\ & \left. + \frac{i}{2} (S_{\alpha C}(\partial_t + \partial_{t^+}) g^{C\alpha}(t, t^+) + S_{C\alpha}(\partial_t + \partial_{t^+}) g^{\alpha C}(t, t^+)) \right), \end{aligned} \quad (5.102)$$

i može biti transformisana prepisujući prve dva reda koristeći se GF EOM (5.19), da bi se dobilo

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} i_{\alpha}(t) = & -2ei \text{Tr} \left[ S_C(\partial_t + \partial_{t^+}) g^C(t, t^+) \right. \\ & \left. + \sum_{\alpha} \frac{1}{2} (S_{\alpha C}(\partial_t + \partial_{t^+}) g^{C\alpha}(t, t^+) + S_{C\alpha}(\partial_t + \partial_{t^+}) g^{\alpha C}(t, t^+)) \right], \end{aligned}$$

što u energetskom domenu glasi

$$\sum_{\alpha} i_{\alpha}(\omega) = -\frac{e}{\pi} \omega \int \text{Tr}(S_C g^{C<}) dE - \frac{e}{2\pi} \omega \sum_{\alpha} \int \text{Tr}(S_{\alpha C} g^{C\alpha<} + g^{\alpha C<} S_{C\alpha}) dE, \quad (5.103)$$

gde je izraz sa desne strane jednak nuli iz uslova elektroneutralnosti (5.93), što konačno daje da je  $\sum_{\alpha} i_{\alpha}(\omega) = 0$ . Da bi se proverila gejdž invarijantnost, potencijali će promeniti vrednost za neku konstantu,  $v_{\alpha} \mapsto v_{\alpha} + K$ , pa će se tržiti rezultujuća struja  $i_{\alpha}$ .

Promena koja se uvodi sada menja i TIH veličine, (5.78, 5.79, 5.82),

$$\begin{aligned} g^{\gamma} & \mapsto g^{\gamma} + K(\overline{G}SG)^{\gamma} = g^{\gamma} + \frac{K}{\omega} (G^{\gamma} - \overline{G}^{\gamma}), \quad \gamma = <, A, R; \\ \sigma_{C\alpha}^{\gamma} & \mapsto \sigma_{C\alpha}^{\gamma} + \frac{K}{\omega} (\Sigma_{C\alpha}^{\gamma} - \overline{\Sigma}_{C\alpha}^{\gamma}), \end{aligned} \quad (5.104)$$

gde je normalizacija karakterističnih potencijala iskorišćena, (5.76), dok je jednakost

$$(\overline{G}SG)^\gamma = \frac{1}{\omega}(G^\gamma - \overline{G}^\gamma),$$

dokazana u apendiksu. Podsećajući se rezultata za TIH doprinose  $g^<$  i  $\sigma$  (5.104), struja se menja na sledeći način,

$$\begin{aligned} i_\alpha \mapsto i_\alpha + \frac{eK}{\pi\omega} \int \text{Tr} \left( \overline{G}^{CR}(\Sigma_{C_\alpha}^< - \overline{\Sigma}_{C_\alpha}^<) + \overline{G}^{C<}(\Sigma_{C_\alpha}^A - \overline{\Sigma}_{C_\alpha}^A) \right. \\ + (G^{CR} - \overline{G}^{CR})\Sigma_{C_\alpha}^< + (G^{C<} - \overline{G}^{C<})\Sigma_{C_\alpha}^A - (\Sigma_{C_\alpha}^R - \overline{\Sigma}_{C_\alpha}^R)G^{C<} \\ \left. - (\Sigma_{C_\alpha}^< - \overline{\Sigma}_{C_\alpha}^<)G^{CA} - \overline{\Sigma}_{C_\alpha}^R(G^{C<} - \overline{G}^{C<}) - \overline{\Sigma}_{C_\alpha}^<(G^{CA} - \overline{G}^{CA}) \right) dE \\ - \frac{eK}{2\pi} \int \text{Tr}((G^{C\alpha<} - \overline{G}^{C\alpha<})S_{\alpha C} + S_{C\alpha}(G^{\alpha C<} - \overline{G}^{\alpha C<}))dE, \end{aligned} \quad (5.105)$$

gde se ispod integrala pojavljuju samo članovi tipa  $\int_{-\infty}^{\infty}(F - \overline{F})dE = 0$ , što pokazuje da  $i_\alpha \mapsto i_\alpha$ .

## 5.15 Značaj projekcija na spojeve molekula i elektroda

Da bi se demonstriralo narušavanje gejdž invarijantnosti ukoliko bi projekcije SE na spojeve (5.83) bile izostavljene, sada se traže korekcije zanemarujući projekcije na spojeve pri čemu ostaju  $a_C^{[\alpha]}$ . Sada, izrazi (5.50, 5.82), postaju

$$\begin{aligned} V_{C\alpha(aC)} &= H_{C\alpha(aC)} - ES_{C\alpha(aC)} \\ \Sigma_{C_\alpha}^\gamma &= V_{C_\alpha}G^{0\alpha,\gamma}V_{\alpha C} \\ \sigma_{C_\alpha}^\gamma &= \overline{V}_{C_\alpha}g^{0\alpha,\gamma}V_{\alpha C}, \end{aligned}$$

dok su TIH doprinosi

$$\begin{aligned} \sigma_{C_\alpha}^\gamma &= \frac{v_\alpha}{\omega}(\Sigma_{C_\alpha}^\gamma - \overline{\Sigma}_{C_\alpha}^\gamma) - v_\alpha(S_{C_\alpha}G^{0\alpha,\gamma}V_{\alpha C} + \overline{V}_{C_\alpha}\overline{G}^{0\alpha,\gamma}S_{\alpha C}), \quad \gamma = R, A, < \\ g^< &= \sum_\beta v_\beta((\overline{G}^R(a_C^{[\beta]} + S_\beta)G^<) + (\overline{G}^<(a_C^{[\beta]} + S_\beta)G^A)) \\ g^\gamma &= \sum_\beta v_\beta\overline{G}^\gamma(a_C^{[\beta]} + S_\beta)G^\gamma. \end{aligned} \quad (5.106)$$

Provera za struju se svodi na isti postupak praveljenja pomeraja  $v_\alpha$  za neko  $K$ ,

$$\begin{aligned}
\sigma_{C_\alpha}^\gamma &\mapsto \sigma_{C_\alpha}^\gamma + \frac{K}{\omega}(\Sigma_{C_\alpha}^\gamma - \bar{\Sigma}_{C_\alpha}^\gamma) - K(S_{C_\alpha}G^{0\alpha\gamma}V_{\alpha C} + \bar{V}_{C_\alpha}\bar{G}^{0\alpha\gamma}S_{\alpha C}) \\
g^{ij<} &\mapsto g^{ij<} + \frac{K}{\omega}(G^{ij<} - \bar{G}^{ij<}) \\
&\quad - K \sum_{\rho} (\bar{G}^{iCR}S_{C\rho}G^{\rho j<} + \bar{G}^{i\rho R}S_{\rho C}G^{Cj<} + \bar{G}^{iC<}S_{C\rho}G^{\rho jA} + \bar{G}^{i\rho<}S_{\rho C}G^{CjA}) \\
g^{ij\gamma} &\mapsto g^{ij\gamma} + \frac{K}{\omega}(G^{ij\gamma} - \bar{G}^{ij\gamma}) - K \sum_{\rho} (\bar{G}^{iC\gamma}S_{C\rho}G^{\rho j\gamma} + \bar{G}^{i\rho\gamma}S_{\rho C}G^{Cj\gamma}), \quad \gamma = R, A.
\end{aligned} \tag{5.107}$$

Poređenja radi, isti pomeraj, u slučaju nezanimarivanja spojeva, menja veličine (5.78, 5.79, 5.82), na sledeći način

$$\begin{aligned}
g^{ij\gamma} &\mapsto g^{ij\gamma} + \frac{K}{\omega}(G^{ij\gamma} - \bar{G}^{ij\gamma}), \quad \gamma = <, A, R; \\
\sigma_{C_\alpha}^\gamma &\mapsto \sigma_{C_\alpha}^\gamma + \frac{K}{\omega}(\Sigma_{C_\alpha}^\gamma - \bar{\Sigma}_{C_\alpha}^\gamma),
\end{aligned} \tag{5.108}$$

što pokazuje da sve tri veličine posle pomeranja potencijala stiču dodatne članove u odnosu na pun opis sa uračunatim spojevima.

Ova razlika dolazi od zanemarivanja  $U_{C_\alpha}, U_{\alpha C}$  u  $\sigma_{C_\alpha}^\gamma$ , (5.81), što posledično, kroz jednačine (5.78, 5.79, 5.82), utiče na sve druge TIH veličine.

Struja se menja tako što dobija dva doprinosa,

$$i_\alpha \mapsto i_\alpha - K \frac{e}{\pi} i'_\alpha + K \omega \frac{e}{2\pi} i''_\alpha, \tag{5.109}$$

gde

$$\begin{aligned}
i'_\alpha &= \int \text{Tr} \left[ \bar{G}^{C_\alpha<} S_{\alpha C} - S_{C_\alpha} G^{\alpha C<} + \bar{G}^{CR} S_{C_\alpha} G^{0\alpha<} V_{\alpha C} + \bar{G}^{C<} S_{C_\alpha} G^{0\alpha A} V_{\alpha C} \right. \\
&\quad \left. - \bar{V}_{C_\alpha} \bar{G}^{0\alpha R} S_{\alpha C} G^{C<} - \bar{V}_{C_\alpha} \bar{G}^{0\alpha<} S_{\alpha C} G^{CA} \right. \\
&+ \sum_{\beta} (\bar{G}^{CR} S_{C\beta} G^{\beta CR} + \bar{G}^{C\beta R} S_{\beta C} G^{CR}) \Sigma_{C_\alpha}^< - \bar{\Sigma}_{C_\alpha}^< (\bar{G}^{CA} S_{C\beta} G^{\beta CA} + \bar{G}^{C\beta A} S_{\beta C} G^{CA}) \\
&+ \sum_{\beta} (\bar{G}^{CR} S_{C\beta} G^{\beta C<} + \bar{G}^{C<} S_{C\beta} G^{\beta CA} + \bar{G}^{C\beta R} S_{\beta C} G^{C\beta<} + \bar{G}^{C\beta<} S_{\beta C} G^{C\beta A}) \\
&\quad \left. \times (\Sigma_{C_\alpha}^A - \bar{\Sigma}_{C_\alpha}^R) \right] dE
\end{aligned} \tag{5.110}$$



i

$$\begin{aligned}
i''_{\alpha} = \int \text{Tr} \left[ \sum_{\beta} \left( \overline{G}^{C\beta R} S_{\beta C} G^{C\alpha <} + \overline{G}^{CR} S_{C\beta} G^{\beta\alpha <} \right. \right. \\
\left. \left. + \overline{G}^{C\beta <} S_{\beta C} G^{C\alpha A} + \overline{G}^{C <} S_{C\beta} G^{\beta\alpha A} \right) S_{\alpha C} \right. \\
\left. + S_{C\alpha} \left( \overline{G}^{\alpha\beta R} S_{\beta C} G^{C <} + \overline{G}^{\alpha CR} S_{C\beta} G^{\beta C <} + \overline{G}^{\alpha\beta <} S_{\beta C} G^{CA} + \overline{G}^{\alpha C <} S_{C\beta} G^{\beta CA} \right) \right] dE, \quad (5.111)
\end{aligned}$$

od kojih nijedan ne iznosi nula. Zato izostavljanje indukovanih potencijala na spjevima  $U_{C\alpha}$  and  $U_{\alpha C}$ , daje teoriju gde je gejdž invarijantnost narušena.

## 5.16 Od neortogonalnosti ka ortogonalnosti

Doprinosi od TIH GF,  $g$  izvedeni ovde, (5.78, 5.79, 5.82), zavise od elektrode-molekul interakcione SE  $\Sigma_{C\alpha(\alpha C)}^{\text{int}}$ . U prethodnom potpoglavlju eksplicitno je pokazano da oni ne mogu biti zanemareni ukoliko se želi gejdž invarijantna teorija. U ortogonalnom slučaju, struje koje gejdž narušavaju, (5.110, 5.111), postaju nula kad se uzme da su matrice  $S_{\alpha C}, S_{C\alpha}$ , nulte.

Ovo međutim znači samo da zanemarivanje elektrode-molekul SE u ortogonalnom slučaju ne narušava gejdž invarijantnost. Sad će se izvesti izraz za struju u ortogonalnom opisu gde elektrode-molekul SE *nije* zanemarena. Rezultat za struju, (5.101), u ortogonalnom slučaju, korišćenjem izraza (5.78, 5.79, 5.82) (sa uslovom  $S_{\alpha C} = S_{C\alpha} = 0$ ), postaje

$$\begin{aligned}
i_{\alpha}^{\text{ortho}} = (v_{\beta} - v_{\alpha}) \frac{e}{\pi} \int \text{Tr} \left( \overline{G}_{C\alpha}^{<} a_{\alpha C}^{[\beta]} - a_{C\alpha}^{[\beta]} G_{\alpha C}^{<} + \overline{G}_{C\alpha}^R a_{C\alpha}^{[\beta]} G_{\alpha}^{0 <} V_{\alpha C} + \overline{G}_{C\alpha}^{<} a_{C\alpha}^{[\beta]} G_{\alpha}^{0A} V_{\alpha C} \right. \\
- V_{C\alpha} \overline{G}_{\alpha}^{0R} a_{\alpha C}^{[\beta]} G_C^{<} - V_{C\alpha} \overline{G}_{\alpha}^{0 <} a_{\alpha C}^{[\beta]} G_C^A \\
+ (\overline{G}^R a^{[\beta]} G^R)_C \Sigma_{C\alpha}^{<} - \overline{\Sigma}_{C\alpha}^{<} (\overline{G}^A a^{[\beta]} G^A)_C \\
\left. + (\overline{G}^R a^{[\beta]} G^{<} + \overline{G}^{<} a^{[\beta]} G^A)_C (\Sigma_{C\alpha}^A - \overline{\Sigma}_{C\alpha}^R) \right) dE, \quad (5.112)
\end{aligned}$$

gde su svi brojevi pisani u indeksu pošto su kovarijantna i kontravarijantna reprezentacija jednake usled trivijalne metrike  $S = S^{-1} = I$  u slučaju ortogonalnog bazisa jednočestičnog bazisa. Zbog nultog preklapanja između stanja u elektrodama i molekulu, hopping matrice  $V_{C\alpha(\alpha C)}$ , (5.50), su sad energetske nezavisne. Struja može biti podeljena na struju čestica,  $i_{\alpha}^p$  i na molekul-molekul  $i_{\alpha}^{d'}$ , i elektrode-molekul  $i_{\alpha}^{d''}$ ,

struje pomeranja.

$$i_{\alpha}^{\text{ortho}} = i_{\alpha}^{\text{p}} + i_{\alpha}^{\text{d}'} + i_{\alpha}^{\text{d}''},$$

gde prva dva člana,

$$\begin{aligned} i_{\alpha}^{\text{p}} &= (v_{\beta} - v_{\alpha}) \frac{e}{\pi} \int \text{Tr} \left[ \overline{G}_{C\beta}^{\text{R}} G_{\beta C}^{\text{R}} \Sigma_{C\alpha}^{\leq} - \overline{\Sigma}_{C\alpha}^{\leq} \overline{G}_{C\beta}^{\text{A}} G_{\beta C}^{\text{A}} \right. \\ &\quad \left. + (\overline{G}_{C\beta}^{\text{R}} G_{\beta C}^{\leq} + \overline{G}_{C\beta}^{\leq} G_{\beta C}^{\text{A}}) (\Sigma_{C\alpha}^{\text{A}} - \overline{\Sigma}_{C\alpha}^{\text{R}}) \right] dE, \\ i_{\alpha}^{\text{d}'} &= (v_{\beta} - v_{\alpha}) \frac{e}{\pi} \int \text{Tr} \left[ \overline{G}_{C\alpha}^{\text{R}} a_{\alpha C}^{[\beta]} G_C^{\text{R}} \Sigma_{C\alpha}^{\leq} - \overline{\Sigma}_{C\alpha}^{\leq} \overline{G}_{C\alpha}^{\text{A}} a_{\alpha C}^{[\beta]} G_C^{\text{A}} \right. \\ &\quad \left. + (\overline{G}_{C\alpha}^{\text{R}} a_{\alpha C}^{[\beta]} G_C^{\leq} + \overline{G}_{C\alpha}^{\leq} a_{\alpha C}^{[\beta]} G_C^{\text{A}}) (\Sigma_{C\alpha}^{\text{A}} - \overline{\Sigma}_{C\alpha}^{\text{R}}) \right] dE, \end{aligned}$$

odgovaraju ortogonalnom rezultatu i obe struje su gejdž invarijantne. Dodatna, elektrode-molekul kontribucija ukupnoj struji na spoju,

$$\begin{aligned} i_{\alpha}^{\text{d}''} &= (v_{\beta} - v_{\alpha}) \frac{e}{\pi} \int \text{Tr} \left[ \overline{G}_{C\alpha}^{\text{R}} a_{\alpha C}^{[\beta]} G_{\alpha}^{0<} V_{\alpha C} + \overline{G}_{C\alpha}^{\leq} a_{\alpha C}^{[\beta]} G_{\alpha}^{0\text{A}} V_{\alpha C} \right. \\ &\quad \left. - V_{C\alpha} \overline{G}_{\alpha}^{0\text{R}} a_{\alpha C}^{[\beta]} G_C^{\leq} - V_{C\alpha} \overline{G}_{\alpha}^{0<} a_{\alpha C}^{[\beta]} G_C^{\text{A}} \right. \\ &\quad \left. + \sum_{\rho} (\overline{G}_{C\rho}^{\text{R}} a_{\rho C}^{[\beta]} G_C^{\text{R}} + \overline{G}_{C\rho}^{\text{A}} a_{\rho C}^{[\beta]} G_C^{\text{R}}) \Sigma_{C\alpha}^{\leq} - \overline{\Sigma}_{C\alpha}^{\leq} \sum_{\rho} (\overline{G}_{C\rho}^{\text{A}} a_{\rho C}^{[\beta]} G_C^{\text{A}} + \overline{G}_{C\rho}^{\text{R}} a_{\rho C}^{[\beta]} G_C^{\text{A}}) \right. \\ &\quad \left. + \sum_{\rho} (\overline{G}_{C\rho}^{\text{R}} a_{\rho C}^{[\beta]} G_C^{\leq} + \overline{G}_{C\rho}^{\text{A}} a_{\rho C}^{[\beta]} G_C^{\leq} + \overline{G}_{C\rho}^{\leq} a_{\rho C}^{[\beta]} G_C^{\text{A}} + \overline{G}_{C\rho}^{\text{A}} a_{\rho C}^{[\beta]} G_C^{\text{A}}) (\Sigma_{C\alpha}^{\text{A}} - \overline{\Sigma}_{C\alpha}^{\text{R}}) \right. \\ &\quad \left. + \overline{G}_{C\alpha}^{\leq} a_{\alpha C}^{[\beta]} - a_{\alpha C}^{[\beta]} G_{\alpha C}^{\leq} \right] dE, \end{aligned} \tag{5.113}$$

je takođe gejdž invarijantna. Ona se sastoji u potpunosti od članova koji sadrže karakteristične potencijale oblika,  $a_{C\alpha}^{[\beta]}$ ,  $a_{\alpha C}^{[\beta]}$ . Uslov normalizacije karakterističnih potencijala, (5.76), u ortogonalnom slučaju postaje

$$\sum_{\beta} a_{\alpha C}^{[\beta]} = \sum_{\beta} a_{C\alpha}^{[\beta]} = 0, \tag{5.114}$$

ali ne garantuje rigorozno da je svaki sabirak u sumi jednak nuli. Zaista, iako svaki  $a$  uzima vrednosti od 0 do 1 idući od jedne elektrode kroz molekul do druge elektrode, to ne mora da znači da je striktno nenegativan što bi bio dovoljan uslov da njihovu nultost u slučaju ortogonalnosti (5.114). Da bi se procenile vrednosti tih potencijala, koristi se blok forma od  $S$ , (5.19), koja je dekomponovana uz pomoć

identiteta  $S = S_D + S_O$  [177] na blok dijagonalni,  $S_D$ , i blok vandijagonalni deo,  $S_O$ ,

$$S = \frac{1}{2}(S_D(I + S_D^{-1}S_O) + (I + S_O S_D^{-1})S_D),$$

$$S_D = \begin{pmatrix} S_L & 0 & 0 \\ 0 & S_C & 0 \\ 0 & 0 & S_R \end{pmatrix}, \quad S_O = \begin{pmatrix} 0 & S_{LC} & 0 \\ S_{CL} & 0 & S_{CR} \\ 0 & S_{RC} & 0 \end{pmatrix}.$$

Korišćenjem uslova da je  $a_\beta^{[\alpha]} = 0$  u elektrodi  $\beta \neq \alpha$ , posle nešto računa se dobija da  $a_{C\beta}^{[\alpha]}$  i  $a_{\beta C}^{[\alpha]}$  mogu biti napisani

$$a_{C\beta}^{[\alpha]} = \frac{1}{2}(a_C^{[\alpha]} S_C^{-1} + \delta_{\alpha\beta}) S_{C\beta}$$

$$a_{\beta C}^{[\alpha]} = \frac{1}{2} S_{\beta C} (\delta_{\alpha\beta} + S_C^{-1} a_C^{[\alpha]}), \quad (5.115)$$

što pokazuje da u limitu prelaza sa neortogonalnosti na ortogonalnost, kad  $S_O \rightarrow 0$ , ovakve se da i potencijali na spojevima idu u nulu pa samim tim struja  $i_\alpha^{d''} \rightarrow 0$ , čime se rekonstruiše ortogonalni rezultat.

## 5.17 Model i numerički rezultati

Što se tiče numeričkog aspekta ovog rada, centralne veličine koje se moraju odrediti su karakteristični potencijali. Kao što je pokazano, svaka druga vremenski nehomogena veličina direktno zavisi od karakterističnih potencijala i vremenski homogenih Grinovih funkcija. Oni se dobijaju kao rešenja Lindhardove jednačine gde je elektroneutralnost graničnim uslovom. DFT je pogodan da se sprovede kao bi se odredile vremenske homogene Grinove funkcije uključujući Grinove funkcije molekula, mešane Grinove funkcije, kao i Grinove funkcije izolovanih elektroda. Ove poslednje, koje se u literaturi često nazivaju i površinske Grinove funkcije [20, 21, 23], mogu biti određene kroz odvojenu kalkulaciju, što je moguće usled ekraniranja. Unutar ovakve odvojene kalkulacije, određuju se i sopstvene energije spoja. Iako su komponente neophodne za rešavanje Lindhardove jednačine u principu obezbeđene, uključivanje polarizacionog kernela može biti kompjutaciono veoma zahtevno. Prvi korak prema pojednostavljenu bi bio da se lokalizuje polarizacioni kernel, odnosno da se usvoji Tomas-Fermi aproksimacija, za koju se kao kvazistatičku očekuje da izostavlja efekte poput Fridelovih oscilacija.

Ipak, Tomas-Fermi aproksimacija može biti dobar izbor za dozvoljeni opseg frekvencija. Nadalje, uslov kvazi-neutralnosti može se nametnuti. Još jedno veliko pojednostavljenje bi bilo ako se zanemari energetska zavisnost sprege između elektroda i molekula (limit široke trake-WBL), što može biti opravdano dok god je širina provodne trake značajno veća od vrednosti amplituda napona i širina rezonanci. Sa svim ovim aproksimacijama kalkulacija unutar mikroskopske teorije je i dalje veoma zahtevna zato što se mora sprovesti za svaku tačku realnog prostora. Za početak mnogo je lakše krenuti od fenomenološkog pristupa gde je eksplicitan dinamički odgovor zanemaren pa je struja pomeranja određena zahtevom za gejdž invarijantnošću. Prednost fenomenološkog pristupa je manja kompjutaciona cena, pošto se kalkulacija sprovodi na orbitalnom prostoru. Ovde je razvijen jednostavan model u neortogonalnom bazu kako bismo testirali teoriju unutar fenomenološkog pristupa. Model se sastoji od interagujućeg sistema povezanog neinteragujućim jednodimenzionalnim TB lancima. Interagujući sistem sastoji se od dva čvora  $C^L$  i  $C^R$ . Uzeto je da su u ortogonalnom opisu njihova stanja  $|C^L\rangle$  i  $|C^R\rangle$ , dok su stanja u lancima označena sa  $|i\rangle$ , gde  $i$  ide od  $-\infty$  do  $-1$  i od  $1$  do  $\infty$  za levi i desni lanac, respektivno. Neortogonalnost je uvedena kroz linearne kombinacije [132],

$$\begin{aligned} |C_n^L\rangle &= \sin\phi \sin\theta | -1\rangle + \cos\theta |C^L\rangle + \cos\phi \sin\theta |C^R\rangle; \\ |C_n^R\rangle &= \sin\phi \sin\theta |1\rangle + \cos\phi \sin\theta |C^L\rangle + \cos\theta |C^R\rangle. \end{aligned} \quad (5.116)$$

Lako je videti da,

$$\begin{aligned} \langle -1 | C_n^L \rangle &= \langle 1 | C_n^R \rangle = \sin\phi \sin\theta = \bar{s}; \\ \langle C_n^L | C_n^R \rangle &= \sin 2\theta \cos\phi = S, \end{aligned} \quad (5.117)$$

reprezentuje preklapanje između molekula i lanaca,  $\bar{s}$ , kao i preklapanje unutar centarlnog regiona,  $S$ . Usvojili za matrice elemente hamiltonijana, date u ortogonalnom bazu [34],

$$\begin{aligned} H_{C_{ij}} &= h_{C_{ij}} + v_{ij}; \quad h_{C_{ij}} = \delta_{ij} - 1; \quad v_{ij} = 1.5 + 0.75(1 - \delta_{ij}), \\ h_{-1C^L} &= h_{C^L-1} = h_{1C^R} = h_{C^R1} = -\bar{t} = -0.5, \\ -t &= h_{ii\pm 1} = -2. \end{aligned}$$

Iznad,  $H_C$  označava hamiltonijan u centralnom regionu, gde su prisutni jednočestični doprinos  $h_C$  i Kulonova doprinos  $v_{ij}$ . Dodatno, hopping između lanaca i molekula  $\bar{t}$ , kao i hopping najbližih suseda u žicama  $t$ , je uveden. Energija na čvoru  $\varepsilon$  je jednaka Fermi energiji. U neortogonalnom slučaju matricni elementi hoppinga su

$$V_{C_n^R,1} = \langle C_n^R | h - E | 1 \rangle = \langle C_n^L | h - E | -1 \rangle = V_{C_n^L,-1} = \bar{s}(\varepsilon - E) - \bar{t} \cos \theta;$$

$$V_{C_n^R,2} = \langle C_n^R | h - E | 2 \rangle = \langle C_n^L | h - E | -2 \rangle = V_{C_n^L,-2} = -t\bar{s};$$

$$V_{C_n^L,1} = \langle C_n^L | h - E | 1 \rangle = \langle C_n^R | h - E | -1 \rangle V_{C_n^R,-1} = -\bar{t} \sin \theta \cos \phi.$$

Iz gornjih izraza pravolinijski se nalaze sopstvene nergije spoja

$$\Sigma_{C_n}^{\text{R(A)}} = \sum_{\alpha} V_{C_n \alpha} G_{\alpha}^{\text{0R(A)}} V_{\alpha C_n}$$

gde je Grinova funkcija izolovane elektrode (lanca) dobijena iz polubeskonačne matrice

$$\hat{h} = \begin{bmatrix} \varepsilon & -t & 0 & 0 & 0\dots \\ -t & \varepsilon & -t & 0 & 0 & 0\dots \\ 0 & -t & \varepsilon & -t & 0 & 0 & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \end{bmatrix}, \quad (5.118)$$

gde je

$$\begin{aligned} G_{ij}^{\text{0R(A)}}(E) &= \text{P.V.} \sum_k U_{ik} \frac{1}{E - \epsilon_k} (U^\dagger)_{kj} \\ &\mp i\pi \sum_k U_{ik} \delta(E - \epsilon_k) (U^\dagger)_{kj} \\ G_{ij}^{\text{0<}}(E) &= i f(E) 2\pi \sum_k U_{ik} \delta(E - \epsilon_k) (U^\dagger)_{kj}, \end{aligned} \quad (5.119)$$

a matrica  $U_{ij} = \sqrt{\frac{2}{M+1}} \sin \frac{ij\pi}{M+1}$  dijagonalizuje hamiltonijan. Svojtveni problem

$$\hat{h} | \bar{k} \rangle = \varepsilon_k | \bar{k} \rangle,$$

daje

$$| \bar{k} \rangle = \sqrt{\frac{2}{M+1}} \begin{bmatrix} \sin \frac{k\pi}{M+1} \\ \sin \frac{2k\pi}{M+1} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ \sin \frac{Mk\pi}{M+1} \end{bmatrix}, \quad (5.120)$$

sa svojstvenim vrednostima

$$\varepsilon_k = \varepsilon - 2t \cos \frac{k\pi}{M+1}.$$

Puštajući da beskonačna suma (5.119) ide u kontinuum, korišćenjem konturne integracije je dobijeno

$$\begin{aligned} G_{11}^{0R(A)} &= \frac{1}{t} \left( \frac{E - \varepsilon}{2t} \mp i \sqrt{1 - \left( \frac{E - \varepsilon}{2t} \right)^2} \right) \Theta(2t - |E - \varepsilon|) \\ &\quad + \frac{1}{t} \left( \frac{E - \varepsilon}{2t} - \sqrt{\left( \frac{E - \varepsilon}{2t} \right)^2 - 1} \right) (1 - \Theta(2t - |E - \varepsilon|)) \\ G_{12}^{0R(A)} &= G_{21}^{0R(A)} = G_{-1,-2}^{0R(A)} = G_{-2,-1}^{0R(A)} = -2 \left( \frac{E - \varepsilon}{2t} \right) G_{11}^{0R(A)} + \frac{1}{t} \\ G_{22}^{0R(A)} &= G_{-2-2}^{0R(A)} = -2 \left( \frac{E - \varepsilon}{2t} \right) G_{12}^{0R(A)} \\ G_{ij}^{0<} &= f(E) (G_{ij}^{0A} - G_{ij}^{0R}). \end{aligned} \quad (5.121)$$

Da bi se našla Grinova funkcija centralnog regiona, izvodi se hamiltonijan

$$\begin{aligned} (HC)_{C_n^L, C_n^L} &= (HC)_{C_n^R, C_n^R} = \bar{s}^2 \varepsilon - 2\bar{s}t \cos \theta + (1 - \bar{s}^2)(h_{C_{11}} + v_{11}) + S(h_{C_{12}} + v_{12}) \\ (HC)_{C_n^R, C_n^L} &= (HC)_{C_n^L, C_n^R} = -2\bar{s}t \sin \theta \cos \phi + (1 - \bar{s}^2)(h_{C_{12}} + v_{12}) + S(h_{C_{11}} + v_{11}). \end{aligned} \quad (5.122)$$

Znajući da je

$$(E\hat{S} - HC_n - \Sigma_{C_n})G_{C_n} = I,$$

gde su

$$\begin{aligned} A &\stackrel{\text{def.}}{=} E - (HC)_{C_n^{L(R)}, C_n^{L(R)}} - \Sigma_{C_n^{L(R)}, C_n^{L(R)}}^{R(A)} \\ &= (1 - \bar{s}^2)(E - (h_C)_{11} - v_{11} - G_{11}^{0R(A)}\bar{t}^2) - S((h_C)_{12} + v_{12}), \\ B &\stackrel{\text{def.}}{=} ES - (HC)_{C_n^{L(R)}, C_n^{R(L)}} - \Sigma_{C_n^{L(R)}, C_n^{R(L)}}^{R(A)} \\ &= S(E - (h_C)_{11} - v_{11} - G_{11}^{0R(A)}\bar{t}^2) - (1 - \bar{s}^2)((h_C)_{12} + v_{12}), \end{aligned} \quad (5.123)$$

nalazi se

$$G_{C_n} = (A^2 - B^2)^{-1} \begin{bmatrix} A & -B \\ -B & A \end{bmatrix}. \quad (5.124)$$

Ovde je usvojen fenomenološki pristup [33]. Ovaj metod je ekvivalentan mikroskopskom samousaglašenom modelu u kvazi-neutralnoj aproksimaciji gde je polarizacija

u centralnom regionu zanemarena. Pošto dinamički indukovano naelektrisanje nije uračunato, ukupna struja pomeranja je particionisana na doprinose svake od elektroda, dajući za konduktansu

$$G_{\alpha\beta} = G_{\alpha\beta}^p - G_{\beta}^d \frac{\sum_{\gamma} G_{\alpha\gamma}^p}{\sum_{\gamma} G_{\gamma}^d},$$

gde su

$$\begin{aligned} G_{\alpha\beta}^p &= \\ &= \frac{2e^2}{h} \text{Tr} \int dE ((\overline{GI}_{\beta}G)_{\alpha C_n}^{\leftarrow} + \frac{1}{2}(\overline{GS}_{C_n\beta}G)_{\alpha C_n}^{\leftarrow} + \frac{1}{2}(\overline{GS}_{\beta C_n}G)_{\alpha C}^{\leftarrow}) (V_{C_n\alpha} - \frac{\hbar\omega}{2} S_{C_n\alpha}) \\ &\quad - (V_{\alpha C_n} - \frac{\hbar\omega}{2} S_{\alpha C_n}) ((\overline{GI}_{\beta}G)_{C_n\alpha}^{\leftarrow} + \frac{1}{2}(\overline{GS}_{C_n\beta}G)_{C_n\alpha}^{\leftarrow} + \frac{1}{2}(\overline{GS}_{\beta C_n}G)_{C_n\alpha}^{\leftarrow}) \\ &\quad + \frac{1}{2} \delta_{\alpha\beta} \frac{2e^2}{h} \text{Tr} \int dE (\overline{G}_{\alpha C_n}^{\leftarrow} S_{C_n\alpha} - S_{\alpha C_n} \overline{G}_{C_n\alpha}^{\leftarrow}) \\ G_{\beta}^d &= -\hbar\omega \frac{e^2}{h} \text{Tr} \sum_{\alpha} \int [S_{\alpha C_n} ((\overline{GI}_{\beta}G)_{C_n\alpha}^{\leftarrow} + \frac{1}{2}(\overline{GS}_{C_n\beta}G)_{C_n\alpha}^{\leftarrow} + \frac{1}{2}(\overline{GS}_{\beta C_n}G)_{C_n\alpha}^{\leftarrow}) \\ &\quad + ((\overline{GI}_{\beta}G)_{C_n\alpha}^{\leftarrow} + \frac{1}{2}(\overline{GS}_{C_n\beta}G)_{\alpha C_n}^{\leftarrow} + \frac{1}{2}(\overline{GS}_{\beta C_n}G)_{\alpha C_n}^{\leftarrow}) S_{C_n\alpha}] \\ &\quad - \hbar\omega \frac{2e^2}{h} \text{Tr} \int S_{C_n} ((\overline{GI}_{\beta}G)_{C_n}^{\leftarrow} + \frac{1}{2}(\overline{GS}_{C_n\beta}G)_{C_n}^{\leftarrow} + \frac{1}{2}(\overline{GS}_{\beta C_n}G)_{C_n}^{\leftarrow}), \end{aligned} \quad (5.125)$$

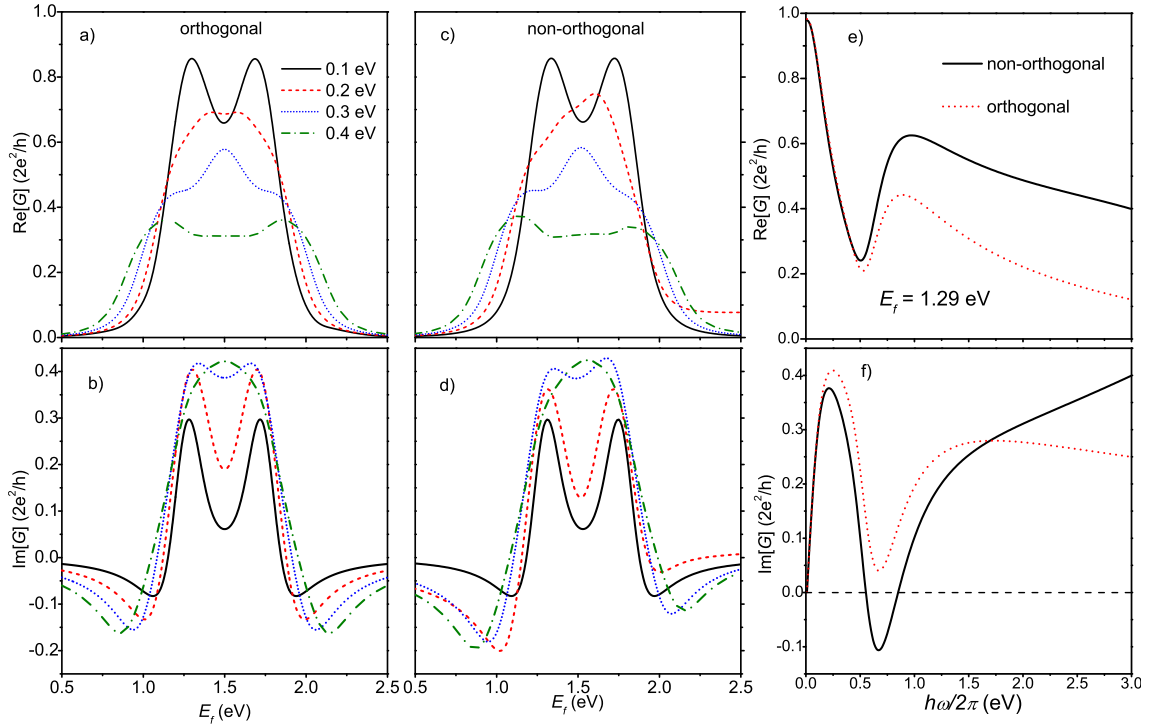
$G_{\alpha\beta}^p$  i  $G_{\alpha\beta}^d$  koduktanse pridružene struji čestica i struji pomeranja, respektivno. Gornji izrazi su izvedeni iz naše mikroskopske teorije. Korišćenjem izraza (5.78, 5.79), struja može biti razvijena po voltažama

$$i_{\alpha} = \sum_{\beta} G_{\alpha\beta} V_{\beta}.$$

Voltaže su  $V_{\alpha} = -v_{\alpha}/e$ , gde je  $v_{\alpha}$  eksterni potencijal. Pošto je dinamički smousa-glašeni odgovor zanemaren, elektroneutralnost nije zadovoljena. Ovo je razlog za particiju člana sa desne strane iz izraza (5.103), na odvojene doprinose od leve i desne elektrode. Ovo vodi ka projekcijama karakterističnih potencijala na spojeve (5.115),

$$a_{C_n\beta}^{[\alpha]} = \frac{1}{2} \delta_{\alpha\beta} S_{C_n\beta}; \quad a_{\beta C_n}^{[\alpha]} = \frac{1}{2} S_{\beta C_n} \delta_{\alpha\beta}. \quad (5.126)$$

Ovo je razlog za postojanje koeficijenta 1/2 ispred člana na spojevima u izrazu (5.125). U našem modelu je  $S_{\beta C_n} = S_{C_n\beta} = \bar{s}$ ;  $S_{C_n} = S$ .



Slika 5.1: Konduktansa,  $G$ , kroz centralni region koji se sastoji od dva čvora koji su spregnuti sa dve polubeskonačne jednodimenzionalne žice. Realni  $a)$  i imaginarni  $b)$  delovi konduktanse u ortogonalnom bazu za različite frekvencije date u eV, kao funkcije od Fermi energije  $E_f$ . Realni  $c)$  i imaginarni  $d)$  delovi konduktanse u neortogonalnom bazu za različite frekvencije date u eV, kao funkcije od Fermi energije  $E_f$ . Realni  $e)$  i imaginarni  $f)$  delovi konduktanse za  $E_f = 1.29$  eV kao funkcija od frekvencije u neortogonalnom i ortogonalnom slučaju. Da bismo opisali neortogonalnost biramo  $(\theta, \phi) = (\pi/6, \pi/8)$ .

Na levom panelu gornje slike realni i imaginarni delovi konduktanse dobijeni u ortogonalnom i neortogonalnom opisu, su nacrtani [178]. Čak i fenomenološka teorija primenjena na prost model, pokazuje jasno vidljive razlike između neortogonalnog i ortogonalnog opisa. Neortogonalnost uvodi asimetrični odgovor u odnosu na minimum između dva peak-a.

Ovo je u saglasnosti sa ranije dobijenim rezultatima [160,161]. Ponašanje realnih delova konduktanse oko rezonantnih energija, gde je odgovor sistema induktivan, je očekivano [33] i može da bude shvaćeno kroz klašičnu sliku gde struja kasni za naponom usled inercije elektrona [66]. Takođe, porast frekvencije uzrokuje da imaginarni deo bude sve više naglašen, dok su realni doprinosi potisnuti porastom frekvencije.



Na desnoj strani panela, za fiksiranu Fermi energiju od 1.29 eV, predstavljeni su odgovori na promenu frekvencije. Imaginarni deo konduktanse u ortogonalnom slučaju je uvek pozitivan što je znak induktivnog ponašanja. Međutim u neortogonalnom opisu postoji opseg frekvencija gde je imaginarni deo negativan što znači da je dominantan kapacitivni odgovor. U poređenju sa ortogonalnim slučajem, neortogonalni vodi ka porastu dodatne struje pomeranja odnosno struje punjenja kondenzatora. Sa porastom frekvencije induktivno ponašanje postaje naglašenije u neortogonalnom opisu što se može povezati sa većom efektivnom masom elektrona u neortogonalnom nego ortogonalnom opisu, što je posledica dužeg vremena života stanja. Do naglašenog induktivnog odgovora za visoke frekvencije dolazi nakon tzv. photon assisted tunneling-a kada sistem provodi kroz drugu rezonancu, što se vidi kroz pojavu lokalnog maksimuma u realnom delu konduktanse. Gornja slika jasno demonstrira razliku između ortogonalnosti i neortogonalnosti u opisu dinamičke struje u teoriji linearnog odgovora.

# Glava 6

## Zaključak

U ovoj disertaciji je izvedena mikroskopska teorija za računanje vremenski promenljive struje koja protiče kroz dve provodne elektrode između kojih se nalazi molekul ili kvantna tačka. Dobijena teorija počiva na analitički i numerički implementiranoj vezi između formalizma Grinovih funkcija i teorije funkcionala gustine, a oslanja se na ideje sadržane u Butikerovoj vremenski zavisnoj transportnoj teoriji. Kao korak dalje u odnosu na Butikerov doprinos, razvijen je pristup u kome se samousaglašeni odgovor određuje u formalizmu Grinovih funkcija.

U svrhu dobijanja izraza za dinamičku struju korišćene su linearizovana Hartri-Fokova, odnosno linearizovana Hartriјеva aproksimacija u formalizmu Grinovih funkcija za čije se vremenski homogene doprinose uzelo da su dobijeni korišćenjem teorije funkcionala gustine. Teorija izvedena u Harti-Fokovoj aproksimaciji je reprezentovana u bazu ortogonalnih dobro lokalizovanih atomskih orbitala, a teorija razvijena u Hartriјеvoj aproksimaciji je reprezentovana uz pomoć dobro lokalizovanih neortogonalnih atomskih orbitala. Izvedena je teorija elektronskog transporta u kojoj je samousaglašenim postupkom dobijen dinamički odgovor u linearizovanoj Hartri-Fokovoj aproksimaciji. Ovim postupkom konstruisan je ekranirajući potencijal preko koga čestice interaguju. Potencijal u sebi sadrži unutrašnji odgovor sistema koji ne podrazumeva linearizaciju po spoljašnjim vremenski zavisnim potencijalima već implicitno sadrži sve redove razvoja. Takođe, postupkom se izbegava korišćenje Poasonove jednačine. Konačni oblik ekranirajućeg potencijala jasno ukazuje da je čitava teorija gejdž invarijantna. Najvažnije, ne unosi se dodatna greška usled samo-interakcije, osim one prisutne u teoriji funkcionala gustine. Zbog toga linearizovana vremenski zavisna Hartri-Fokova teorija postaje dobar kandidat za opis sistema gde

jednočestični efekti poput Kulonove blokade mogu biti značajni. U geometriji kojom se ova teza bavi, efekat dinamičke izmenske interakcije bi bio vidljiv u vremenski zavisnom režimu slabe sprege između elektroda i molekula. Složenost generalizovanja linearizovane Hartri-Fokove teorije na slučaj kada jednočestična lokalizovana stanja nisu ortogonalna, bio je razlog da se usvoji Butikerov pristup. Uvođenjem neortogonalnosti bazisnih funkcija nametnuo se problem gejdž invarijantnosti struje u mikroskopskom opisu, pa je zahtev za njenim očuvanjem doveo do eksplicitnog uključivanja dinamičkog odgovora i na spojeve između molekula i elektroda. Fizičko preklapanje talasne funkcije molekula sa stanjima u elektrodi dolazi usled male širine barijera između molekula i elektroda i jedino ga je moguće opisati u bazu neortogonalnih dobro lokalizovanih orbitala. Neortogonalnost daje nenulte antikomutacione relacije između anihilacionih/kreacionih operatora stanja u elektrodama i kreacionih/anihilacionih operatora stanja u molekulu. Ovo je za rezultat dovelo do novog izraz za dinamičku struju čija su svojstva ispitivana u ovoj tezi.

U modelu jake veze dva jednodimenzionalna lanca sa dva atoma kao molekulom, numerički je ispitivano ponašanje konduktanse koja se iz izvedene teorije dobijala u Tomas-Fermijevoj aproksimaciji. Za male frekvencije rezistivni odgovor je dominantan i razlika ne postoji između odgovora sistema opisanog u bazu ortogonalnih i neortogonalnih orbitala. Sa porastom frekvencije u oba opisa dominantno induktivni odgovor je u blizini rezonanci, dok dalje od rezonanci sistem pokazuje tendenciju da počne da kapacitivno provodi. Daljim porastom frekvencije dolazi do supresije rezonantnih maksimuma realnog dela konduktanse ali se u neortogonalnom slučaju ovo događa asimetrično. Kapacitivni prelaz se dešava samo u neortogonalnom opisu kada imaginarni deo konduktanse postaje negativan. Frekvencije visokih vrednosti elektronu daju dovoljnu energiju čime se stanje više energije u molekulu uključuje u provođenje (photon assisted tunneling). Ovo provodjenje je induktivno. Razlika u odgovoru između neortogonalnog i ortogonalnog opisa se može shvatiti kroz efekat izraženijeg nagomilavanja naelektrisanja na spoju odnosno interfejsu između elektroda i molekula u neortogonalnom nego u ortogonalnom opisu. Neortogonalnost dovodi do slabije sprege između pod sistema što rezultuje i dužim vremenom koje elektron provodi u proširenom molekulu. Ovim se objašnjava induktivno-kapacitivni prelaz u neortogonalnom slučaju kao i izraženiji induktivni odgovor u neortogonalnom opisu nego u ortogonalnom za slučaj visokih frekvencija (nakon photon assisted tunneling-a).

Kako su plazmene frekvencije kod dobrih metala oko  $2 - 2,5$  PHz, procenjena gornja granica frekvencije spoljnjih vremenski zavisnih potencijala moraju biti manje od  $1200$  THz ( $250$  nm). Donja granica dolazi od linearnosti teorije i nametnuta je nejednakošću  $eV/h\nu < 1$ , gde su  $e$ ,  $V$ ,  $h$  i  $\nu$  elementarno naelektrisanje, amplituda primenjenog napona, Plankova konstanta i frekvencija, respektivno. Za amplitudu napona od  $0,1$  mV donja granica frekvencije je  $20$  GHz. Izvedena veza između vremenski homogenih veličina i njihovih dinamičkih korekcija omogućava da se promenljiva struja može računati korišćenjem stacionarnih rezultata. Posebno je važan doprinos razvijene teorije u neortogonalnom bazu jer se za dobijanje dinamičke struje mogu koristiti numerički kodovi izvorno napravljeni za računanje samo jednosmerne struje, koji zbog računarske efikasnosti koriste neortogonalne orbitale. Upravo ovo teoriju razvijenu u ovoj tezi čini praktičnom za opis vremenski zavisnog transporta kroz atome, molekule i spojeve.

# Glava 7

## Dodatak

### 7.1 Dokazi izraza za struju i dinamički potencijal u ortogonalnom slučaju

U ovom potpoglavlju će biti izveden izraz za dinamičku struju. Polazi se od izraza (4.58) i odvojeno se razmatraju dve kontribucije: prva opisuje injekciju naelektrisanja,

$$i_{\alpha}^{\text{inj}} = \frac{e}{2\pi} \int dE \text{Tr}(i_{\alpha}^{(1)} + i_{\alpha}^{(3)}), \quad (7.1)$$

a druga je povezana sa emisijom naelektrisanja,

$$i_{\alpha}^{\text{emi}} = \frac{e}{2\pi} \int dE \text{Tr}(i_{\alpha}^{(2)} + i_{\alpha}^{(4)}). \quad (7.2)$$

Jednačina (7.1) se transformiše korišćenjem izraza (4.58), (4.59), (4.60), (4.62) što vodi ka

$$\begin{aligned} i_{\alpha}^{\text{inj}} &= \frac{e}{2\pi} \int dE \text{Tr} \left[ \frac{V_{\alpha}}{\omega} (\bar{G}^{\text{R}} - G^{\text{A}}) (\Sigma_{\alpha}^{\leq} - \bar{\Sigma}_{\alpha}^{\leq}) \right. \\ &\quad + \bar{G}^{\text{R}} \sigma^{\text{R}} G^{\text{R}} \Sigma_{\alpha}^{\leq} \\ &\quad - \bar{\Sigma}_{\alpha}^{\leq} \bar{G}^{\text{A}} \sigma^{\text{A}} G^{\text{A}} \\ &\quad \left. + \bar{G}^{\text{R}} U G^{\text{R}} \Sigma_{\alpha}^{\leq} - \bar{\Sigma}_{\alpha}^{\leq} \bar{G}^{\text{A}} U G^{\text{A}} \right]. \end{aligned} \quad (7.3)$$

Pošto integracija ide po svim energijama, prvi doprinos sa desne strane se transformiše dajući

$$\begin{aligned} &\int dE \text{Tr} [(\bar{G}^{\text{R}} - G^{\text{A}}) (\Sigma_{\alpha}^{\leq} - \bar{\Sigma}_{\alpha}^{\leq})] \\ &= \int dE \text{Tr} [(\bar{G}^{\text{R}} - G^{\text{R}}) \Sigma_{\alpha}^{\leq} - \bar{\Sigma}_{\alpha}^{\leq} (\bar{G}^{\text{A}} - G^{\text{A}})]. \end{aligned} \quad (7.4)$$

Izrazi

$$\overline{G}^\gamma - G^\gamma, \quad \gamma = A, R, \quad (7.5)$$

moгу da se transformišu na osnovu definicije KS GF odakle direktno sledi

$$(\overline{G}^\gamma)^{-1} - (G^\gamma)^{-1} = \omega + \Sigma^\gamma - \overline{\Sigma}^\gamma, \quad (7.6)$$

što, nakon množenja sa  $\overline{G}^\gamma$  sa leva i množenjem sa  $G^\gamma$  sa desna, daje

$$G^\gamma - \overline{G}^\gamma = \omega \overline{G}^\gamma G^\gamma + \overline{G}^\gamma (\Sigma^\gamma - \overline{\Sigma}^\gamma) G^\gamma. \quad (7.7)$$

Konačno, podsećajući se izraza (4.59), dobijamo

$$\frac{V_\alpha}{\omega} (\overline{G}^\gamma - G^\gamma) = -\overline{G}^\gamma \left( V_\alpha + \sigma_\alpha^\gamma + \frac{V_\alpha}{V_\beta} \sigma_\beta^\gamma \right) G^\gamma, \quad (7.8)$$

gde je  $\alpha \neq \beta$ . Ovaj rezultat se ubaci na desnu stranu od (7.4) i dobijeni izraz se dodaje ostatku jednačine (7.3) da bi se dobilo

$$i_\alpha^{\text{inj}} = \frac{e}{2\pi} \int dE \text{Tr} (\overline{G}^R \tilde{U}_\alpha^R G^R \Sigma_\alpha^< - \overline{\Sigma}_\alpha^< \overline{G}^A \tilde{U}_\alpha^A G^A), \quad (7.9)$$

gde je  $\tilde{U}$  efektivni potencijal (4.64). Slična procedura se primenjuje na (7.2) dajući

$$\begin{aligned} i_\alpha^{\text{emi}} = & \frac{e}{2\pi} \int dE \text{Tr} [(\Sigma_\alpha^A - \overline{\Sigma}_\alpha^R) (\overline{G}^R U G^< + \overline{G}^< U G^A \\ & + \overline{G}^R \sigma^R G^< + \overline{G}^< \sigma^A G^A + \overline{G}^< \sigma^< G^A) \\ & + \overline{G}^< \sigma_\alpha^A - G^< \sigma_\alpha^R] \end{aligned} \quad (7.10)$$

Doprinos sa poslednje linije je transformisan kao što je urađeno i sa izrazom (7.4),

$$\begin{aligned} & \int dE \text{Tr} [\overline{G}^< (\Sigma_\alpha^A - \overline{\Sigma}_\alpha^A) - G^< (\Sigma_\alpha^R - \overline{\Sigma}_\alpha^R)] \\ & = \int dE \text{Tr} [(\overline{G}^< - G^<) (\Sigma_\alpha^A - \overline{\Sigma}_\alpha^R)]. \end{aligned} \quad (7.11)$$

Da bi se našao pogodan izraz za less. GF, koristimo Keldiševu jednačinu (4.29). U slučaju  $\overline{G}^<$ , biće od koristi jednačina (7.7) u kojoj će se uzeti da  $\gamma$  označava advansiranu funkciju. Uzimajući proizvod ove jednačine sa  $V_\alpha/\omega$ , a onda i sa  $\overline{G}^R \overline{\Sigma}^<$  sa leva, dobijamo

$$\frac{V_\alpha}{\omega} \overline{G}^< = \frac{V_\alpha}{\omega} \overline{G}^R \overline{\Sigma}^< G^A - \overline{G}^< (V_\alpha + \sigma_\alpha^A + \frac{V_\alpha}{V_\beta} \sigma_\beta^A) G^A. \quad (7.12)$$

Koristi se isti postupak i za  $G^<$ , sa tom razlikom da u izrazu (7.7), sada  $\gamma$  označava retardirane funkcije i uzima se proizvod  $\Sigma^<G^A$  sa desna. Ovo vodi ka

$$\frac{V_\alpha}{\omega}G^< = \frac{V_\alpha}{\omega}\bar{G}^R\Sigma^<G^A + \bar{G}^R(V_\alpha + \sigma_\alpha^R + \frac{V_\alpha}{V_\beta}\sigma_\beta^R)G^<. \quad (7.13)$$

Ubacivanje izraza (7.12),(7.13) na desnu stranu jednačine (7.11), a ono što je dobijeno u jednačinu (7.10), daje

$$i_\alpha^{\text{emi}} = \frac{e}{2\pi} \int dE \text{Tr}\{[\Sigma_\alpha^A - \bar{\Sigma}_\alpha^R] \\ \times [\bar{G}^R \tilde{U}_\alpha^R G^< + \bar{G}^< \tilde{U}_\alpha^A G^A + \bar{G}^R(V_\beta - V_\alpha) \frac{\Sigma_\beta^< - \bar{\Sigma}_\beta^<}{\omega} G^A]\}. \quad (7.14)$$

Sabiranjem izraza (7.9) i (7.14), dolazimo do jednačine za struju (4.63).

## 7.2 Dokaz izraza za dinamičku korekciju Grinove funkcije u neortogonalnom slučaju

Dobijanje izraza za vremenski nehomogene Grinove funkcije, (5.78), zahteva poduži račun, pa će prvi korak biti da se izvede rezultat

$$g^\gamma = \sum_\alpha v_\alpha (\bar{G}a^{[\alpha]}G)^\gamma; \quad \gamma = R, A, <. \quad (7.15)$$

Izvođenje je urađeno za vremenski nehomogene projekcije Grinove funkcije na elektrode  $\alpha$ ,  $g^{\alpha,\gamma}$ , pošto je ovo najzahtevnija projekcija za izračunati od svih koje su nam potrebne. Izvođenje će takođe dati i izraz za  $g^{C\alpha}$ , dok se preostale projekcije mogu dobiti na sličan način. U nastavku će se preskočiti korišćenje indeksa  $\gamma$  kako bi se pojednostavila notacija, budući da su dobijeni izrazi validni za sva tri tipa Grinovih funkcija, i pišaćemo proizvod  $(\bar{G}a^{[\alpha]}G)^\gamma$  uzimajući Langretova pravila za njihov razvoj, dok se prava kalkulacija zapravo radi u vremenskim domenu i tek nakon ekspanzije rezultat se pomoću Furijeove transformacije prevodi u vremenski domen. Polazeći od jednačine kretanja za  $G^{\alpha\beta}$ , (5.32), razdvajajući jednačinu kretanja na jednečine za vremenski homogene i vremenski nehomogene doprinose, nalazimo

$$g^\alpha = g^{0\alpha} + \bar{G}^{0\alpha} \bar{V}_{\alpha C} g^{C\alpha} + \bar{G}^{0\alpha} U_{\alpha C} G^{C\alpha} + g^{0\alpha} V_{\alpha C} G^{C\alpha}. \quad (7.16)$$

Gornji izraz sadrži vremenski nehomogene doprinose  $g^{0\alpha}$ ,  $g^{C\alpha}$ ,  $U_{\alpha C}$ , i sad se traži svaki od njih.  $g^{0\alpha}$  je dobijen iz jednačine (5.67) u energetskom domenu,

$$g^{0\alpha} = v_\alpha \bar{G}^{0\alpha} S_\alpha G^{0\alpha}. \quad (7.17)$$

$g^{C\alpha}$  je upravo linearizivani vremenski nehomogeni deo od  $G^{C\alpha}$ , (5.33),

$$g^{C\alpha} = \bar{G}^C \bar{V}_{C\alpha} g^{0\alpha} + \bar{G}^C U_{C\alpha} G^{0\alpha} + g^C V_{C\alpha} G^{0\alpha}, \quad (7.18)$$

što zajedno sa izrazom (7.17) transformiše prva dva člana u

$$v_\alpha \bar{G}^{C\alpha} S_\alpha G^{0\alpha} + \sum_\beta v_\beta \bar{G}^C a_{C\alpha}^{[\beta]} G^{0\alpha}, \quad (7.19)$$

gde je  $U$  izražen preko karakterističnih potencijala  $a$ . Treći član,  $g^C V_{C\alpha} G^{0\alpha}$ , je teži za transformaciju zbog prisustva  $g^C$ , (5.77). Iz jednačina (5.82, 5.84, 5.52, 5.54, 5.55), za treći član sa desne strane jednačine (7.18), dobija se

$$\begin{aligned} \bar{G}^C U_C G^{C\alpha} + \bar{G}^C \sigma_C G^{C\alpha} &= \sum_\beta \left( v_\beta \bar{G}^C a_C^{[\beta]} G^{C\alpha} + \bar{G}^{C\beta} U_{\beta C} G^{C\alpha} \right. \\ &\quad \left. + \bar{G}^C U_{C\beta} (G^{\beta\alpha} - \delta_\beta^\alpha G^{0\beta}) + v_\beta \bar{G}^{C\beta} S_\beta (G^{\beta\alpha} - \delta_\beta^\alpha G^{0\beta}) \right). \end{aligned} \quad (7.20)$$

Uzimajući dobijeno iz jednačina (7.19, 7.20), daje razvoj

$$g^{C\alpha} = \sum_\beta v_\beta (\bar{G} a^{[\beta]} G)^{C\alpha}, \quad (7.21)$$

dokazujući jednačinu (7.15) za  $g^{C\alpha}$ . Još jedna način da se transformiše  $g^<$  (7.16), jeste da se napravi transformacija njegovih članova sa  $g^{0\alpha}$ ,

$$\begin{aligned} A &= g^{0\alpha} + g^{0\alpha} V_{\alpha C} G^{C\alpha} \\ &= v_\alpha \bar{G}^{0\alpha} S_\alpha G^{0\alpha} + v_\alpha \bar{G}^{0\alpha} S_\alpha (G^\alpha - G^{0\alpha}) \\ &= v_\alpha \bar{G}^{0\alpha} S_\alpha G^\alpha, \end{aligned} \quad (7.22)$$

da se treći v član izrazi kroz karakteristične potencijale,

$$B = \bar{G}^{0\alpha} U_{\alpha C} G^{C\alpha} = \sum_\beta v_\beta \bar{G}^{0\alpha} a_{\alpha C}^{[\beta]} G^{C\alpha}, \quad (7.23)$$

i da se korišćenjem (7.21), transformiše preostali, drugi član,

$$\begin{aligned} C &= \bar{G}^{0\alpha} \bar{V}_{\alpha C} g^{C\alpha} = \sum_\beta v_\beta \bar{G}^{\alpha C} (a^{[\beta]} G)^{C\alpha} + \sum_\beta v_\beta \sum_\rho (\bar{G}^{\alpha\rho} - \delta_{\alpha\rho} \bar{G}^{0\rho}) (a^{[\beta]} G)^{\rho\alpha} \\ &= \sum_\beta v_\beta \left( \bar{G}^{\alpha C} (a^{[\beta]} G)^{C\alpha} + \sum_\rho \bar{G}^{\alpha\rho} (a^{[\beta]} G)^{\rho\alpha} \right) - \sum_\beta \bar{G}^{0\alpha} (a^{[\beta]} G)^{\rho\alpha} \\ &= \sum_\beta v_\beta (\bar{G} a^{[\beta]} G)^\alpha - A - B, \end{aligned} \quad (7.24)$$



što nakon što se saberu,  $g^\alpha = A + B + C$ , a eksplicitno vrate indeksi  $\gamma = R, A, <$ , daje

$$g^{\alpha,\gamma} = \sum_{\beta} v_{\beta} (\overline{G}a^{[\beta]}G)^{\alpha,\gamma}, \quad (7.25)$$

dokazući jednačinu (7.15). Sada se vraćam na izraz ((5.78)), transformišući (7.25) korišćenjem svojstva  $\sum_{\gamma} a^{[\gamma]} = S$ ,

$$g^{\alpha<} = v_{\beta} (\overline{G}SG)^{\alpha<} + (v_{\alpha} - v_{\beta}) (\overline{G}a^{[\alpha]}G)^{\alpha<}. \quad (7.26)$$

Koristiće se lesser vremenski nehomogene Grinove funkcije sa eksplicitnim označavanjem članova dobijenih nakon primene Langretovih pravila. Računa se  $(\overline{G}SG)^{\alpha<}$  tako što će se analizirati njegovi doprinosi, jedan po jedan. Prvi,

$$A_1 = (\overline{G}^{\alpha C} S_C G^{C\alpha})^<,$$

sadrži, nakon urađenog razvoja, članove  $\overline{G}^{CR(A)} S_C G^{CR(A)}$ ,  $\overline{G}^{CR} S_C G^{C<}$  i  $\overline{G}^{C<} S_C G^{CA}$ . Podsećajući se izraza za retardirane/advansirane Grinove funkcije, (5.51), sledi

$$[\overline{G}^{CR(A)}]^{-1} - [G^{CR(A)}]^{-1} = \omega S_C + \Sigma_C^{R(A)} - \overline{\Sigma}_C^{R(A)}, \quad (7.27)$$

što, nakon množenja sa  $\overline{G}^{CR(A)}$ , sa leve i množenja sa  $G^{CR(A)}$  sa desne strane daje

$$\overline{G}^{CR(A)} S_C G^{CR(A)} = \frac{G^{CR(A)} - \overline{G}^{CR(A)}}{\omega} - \overline{G}^{CR(A)} \frac{\Sigma_C^{R(A)} - \overline{\Sigma}_C^{R(A)}}{\omega} G^{CR(A)}. \quad (7.28)$$

Množenjem dobijenog izraza sa  $\overline{G}^{CR} \overline{\Sigma}_C^<$  sa leve strane za slučaj advansirane Grinove funkcije i sa  $\Sigma_C^< G^{CA}$  za slučaj retardirane Grinove funkcije, uz pomoć Keldiševe jednačine (5.56), dobija se

$$\begin{aligned} \overline{G}^{CR} S_C G^{C<} &= \frac{G^{C<} - \overline{G}^{CR} \Sigma_C^< G^{CA}}{\omega} - \overline{G}^{CR} \frac{\Sigma_C^R - \overline{\Sigma}_C^R}{\omega} G^{C<} \\ \overline{G}^{C<} S_C G^{CA} &= \frac{\overline{G}^{CR} \overline{\Sigma}_C^< G^{CA} - \overline{G}^{C<}}{\omega} - \overline{G}^{C<} \frac{\Sigma_C^A - \overline{\Sigma}_C^A}{\omega} G^{CA}. \end{aligned} \quad (7.29)$$

Uz pomoć (7.28, 7.29), kako bi se transformisali vremenski homogeni izrazi za  $G^{C\alpha}, G^{\alpha C}$ , (5.52, 5.53, 5.57, 5.58), dobija se

$$\begin{aligned}
A_1 &= \bar{G}^{\alpha CR} S_C G^{C\alpha<} + \bar{G}^{\alpha C<} S_C G^{C\alpha A} \\
&= \bar{G}^{0\alpha R} \bar{V}_{\alpha C} \left( \bar{G}^{CR} S_C G^{CR} \right) V_{C\alpha} G^{0\alpha<} + \bar{G}^{0\alpha R} \bar{V}_{\alpha C} \left( \bar{G}^{CR} S_C G^{C<} \right) V_{C\alpha} G^{0\alpha A} \\
&\quad + \bar{G}^{0\alpha R} \bar{V}_{\alpha C} \left( \bar{G}^{C<} S_C G^{CA} \right) V_{C\alpha} G^{0\alpha A} + \bar{G}^{0\alpha<} \bar{V}_{\alpha C} \left( \bar{G}^{CA} S_C G^{CA} \right) V_{C\alpha} G^{0\alpha A} \\
&= \frac{1}{\omega} \left( \bar{G}^{0\alpha R} \bar{V}_{\alpha C} G^{C\alpha<} + \bar{G}^{0\alpha<} \bar{V}_{\alpha C} G^{C\alpha A} - \bar{G}^{\alpha CR} V_{C\alpha} G^{0\alpha<} - \bar{G}^{\alpha C<} V_{C\alpha} G^{0\alpha A} \right. \\
&\quad \left. + \bar{G}^{\alpha CR} (\bar{\Sigma}_C^R - \Sigma_C^R) G^{C\alpha<} + \bar{G}^{\alpha CR} (\bar{\Sigma}_C^{<} - \Sigma_C^{<}) G^{C\alpha A} \right. \\
&\quad \left. + \bar{G}^{\alpha C<} (\bar{\Sigma}_C^A - \Sigma_C^A) G^{C\alpha A} \right). \tag{7.30}
\end{aligned}$$

Drugi karakteristični doprinos dolazi od  $(\bar{G}SG)^{\alpha<}$ ,

$$\begin{aligned}
A_2 &= \sum_{\beta} \bar{G}^{\alpha CR} S_{C\beta} G^{\beta\alpha<} + \bar{G}^{\alpha C<} S_{C\beta} G^{\beta\alpha A} + \bar{G}^{\alpha\beta R} S_{\beta C} G^{C\alpha<} + \bar{G}^{\alpha\beta<} S_{\beta C} G^{C\alpha A} \\
&= \sum_{\beta} \bar{G}^{\alpha CR} S_{C\beta} (G^{0\alpha} \delta_{\alpha}^{\beta} + G^{0\beta} V_{\beta C} G^{C\alpha})^{<} + \bar{G}^{\alpha C<} S_{C\beta} (G^{0\alpha} \delta_{\alpha}^{\beta} + G^{0\beta} V_{\beta C} G^{C\alpha})^A \\
&\quad + (\bar{G}^{\alpha C} \bar{V}_{C\beta} \bar{G}^{0\beta} + \bar{G}^{0\alpha} \delta_{\alpha}^{\beta})^R S_{\beta C} G^{C\alpha<} + (\bar{G}^{\alpha C} \bar{V}_{C\beta} \bar{G}^{0\beta} + \bar{G}^{0\alpha} \delta_{\alpha}^{\beta})^{<} S_{\beta C} G^{C\alpha A}, \tag{7.31}
\end{aligned}$$

što se našlo uz pomoć izraza (5.54, 5.59) za  $G^{\beta\alpha A}$  i  $G^{\beta\alpha<}$ , respektivno, i korišćenjem izraza (5.55, 5.60) za  $\bar{G}^{\alpha\beta R}$  i  $\bar{G}^{\alpha\beta<}$ , respektivno. Nakon množenja i primene Langretovih pravila, se dobija

$$\begin{aligned}
A_2 &= \bar{G}^{\alpha CR} S_{C\alpha} G^{0\alpha<} + \bar{G}^{\alpha C<} S_{C\alpha} G^{0\alpha A} + \bar{G}^{0\alpha R} S_{\alpha C} G^{C\alpha<} + \bar{G}^{0\alpha<} S_{\alpha C} G^{C\alpha A} \\
&\quad + \frac{1}{\omega} \sum_{\beta} \left( \bar{G}^{\alpha CR} (\omega S_{C\beta} G^{0\beta R} V_{\beta C} + \bar{V}_{C\beta} \bar{G}^{0\beta R} \omega S_{\beta C}) G^{C\alpha<} \right. \\
&\quad \left. + \bar{G}^{\alpha CR} (\omega S_{C\beta} G^{0\beta<} V_{\beta C} + \bar{V}_{C\beta} \bar{G}^{0\beta<} \omega S_{\beta C}) G^{C\alpha A} \right. \\
&\quad \left. + \bar{G}^{\alpha C<} (\omega S_{C\beta} G^{0\beta A} V_{\beta C} + \bar{V}_{C\beta} \bar{G}^{0\beta A} \omega S_{\beta C}) G^{C\alpha A} \right). \tag{7.32}
\end{aligned}$$

Jedini preostali član,

$$A_3 = \sum_{\beta} (\bar{G}^{\alpha\beta R} S_{\beta} G^{\beta\alpha<} + \bar{G}^{\alpha\beta<} S_{\beta} G^{\beta\alpha A}), \tag{7.33}$$

se transformiše na isti način kao i  $A_2$ , dajući

$$\begin{aligned}
A_3 = & \bar{G}^{0\alpha R} S_\alpha G^{0\alpha<} + \bar{G}^{0\alpha<} S_\alpha G^{0\alpha A} + \bar{G}^{0\alpha R} S_\alpha G^{0\alpha R} V_{\alpha C} G^{C\alpha<} + (\bar{G}^{0\alpha R} S_\alpha G^{0\alpha<} \\
& + \bar{G}^{0\alpha<} S_\alpha G^{0\alpha A}) V_{\alpha C} G^{C\alpha A} \\
& + \bar{G}^{\alpha C<} \bar{V}_{C\alpha} \bar{G}^{0\alpha A} S_\alpha G^{0\alpha A} + \bar{G}^{\alpha CR} \bar{V}_{C\alpha} (\bar{G}^{0\alpha R} S_\alpha G^{0\alpha<} + \bar{G}^{0\alpha<} S_\alpha G^{0\alpha A}) \\
& + \sum_{\beta} [\bar{G}^{\alpha CR} \bar{V}_{C\beta} \bar{G}^{0\beta R} S_\beta G^{0\beta R} V_{\beta C} G^{C\alpha<} + \bar{G}^{\alpha C<} \bar{V}_{C\beta} \bar{G}^{0\beta A} S_\beta G^{0\beta A} V_{\beta C} G^{C\alpha A} \\
& + \bar{G}^{\alpha CR} \bar{V}_{C\beta} (\bar{G}^{0\beta R} S_\beta G^{0\beta<} + \bar{G}^{0\beta<} S_\beta G^{0\beta A}) V_{\beta C} G^{C\alpha A}]. \tag{7.34}
\end{aligned}$$

Suma  $A_1 + A_2$  se pojednostavljuje putem izraza za vremenski homogeni  $\Sigma_C$ , (5.50),

$$\begin{aligned}
A_1 + A_2 = & \sum_{\beta} [\bar{G}^{\alpha CR} \bar{V}_{C\beta} \frac{\bar{G}^{0\beta R} - G^{0\beta R}}{\omega} V_{\beta C} G^{C\alpha<} + \bar{G}^{\alpha CR} \bar{V}_{C\beta} \frac{\bar{G}^{0\beta<} - G^{0\beta<}}{\omega} V_{\beta C} G^{C\alpha A} \\
& + \bar{G}^{\alpha C<} \bar{V}_{C\beta} \frac{\bar{G}^{0\beta A} - G^{0\beta A}}{\omega} V_{\beta C} G^{C\alpha A}] \\
& - \frac{1}{\omega} [\bar{G}^{\alpha CR} \bar{V}_{C\alpha} G^{0\alpha<} + \bar{G}^{\alpha C<} \bar{V}_{C\alpha} G^{0\alpha A} - \bar{G}^{0\alpha R} V_{\alpha C} G^{C\alpha<} - \bar{G}^{0\alpha<} V_{\alpha C} G^{C\alpha A}]. \tag{7.35}
\end{aligned}$$

Ovde su od značaja izrazi (5.72, 5.73), jer oni pokazuju poništavanje članova u sumi po  $\beta$  od  $A_3$ , (7.34), sa odgovarajućim članovima u sumi po  $\beta$  od  $A_1 + A_2$ , Eq. (7.35). Zato gornje veze anuliraju sumu u (7.34) i sumu u (7.35), dok preostali članovi u  $A_1 + A_2 + A_3$ , preko izraza (5.54, 5.55, 5.59, 5.60), zajedno sa jednačinama za  $g^{0\alpha}$ , (5.72, 5.73), daju upravo  $(G^{\alpha<} - \bar{G}^{\alpha<})/\omega$ . Da se sumira,

$$(\bar{G}^R S G^<)^\alpha + (\bar{G}^< S G^A)^\alpha = A_1 + A_2 + A_3 = \frac{G^{\alpha<} - \bar{G}^{\alpha<}}{\omega}. \tag{7.36}$$

Primenjujući poslednji identitet na jednačinu (7.26) potvrđuje da

$$g^{\alpha<} = v_\alpha \frac{G^{\alpha<} - \bar{G}^{\alpha<}}{\omega} + (v_\beta - v_\alpha) (\bar{G}^R a^{[\beta]} G^< + \bar{G}^< a^{[\beta]} G^A)^\alpha,$$

što se upravo jednačina (5.78). Koristeći sličan postupak, dokazuje se i izraz (5.79).

### 7.3 Konduktanse i Mathematica kod

Uz pomoć (5.78, 5.79, 5.80, 5.82, 5.83, 5.84), kao i uz pomoć izraza za TH veličine navedene u (4.4), dobija se da u izrazu za konduktansu (5.125), figurišu matrice:

$$\begin{aligned}
 (\overline{G}s_\alpha G)_{C\alpha}^< &= \overline{G}_C^R \overline{V}_{C\alpha} \frac{g_\alpha^{0<} - \overline{g}_\alpha^{0<}}{\hbar\omega} + \overline{G}_C^< \overline{V}_{C\alpha} \frac{g_\alpha^{0A} - \overline{g}_\alpha^{0A}}{\hbar\omega} \\
 &+ \overline{G}_C^R \overline{V}_{C\alpha} \frac{g_\alpha^{0<} - \overline{g}_\alpha^{0<}}{\hbar\omega} V_{\alpha C} G_C^A V_{C\alpha} g_\alpha^{0A} + \overline{G}_C^< \overline{V}_{C\alpha} \frac{g_\alpha^{0A} - \overline{g}_\alpha^{0A}}{\hbar\omega} V_{\alpha C} G_C^A V_{C\alpha} g_\alpha^{0A} \\
 &+ \overline{G}_C^R \overline{V}_{C\alpha} \frac{g_\alpha^{0R} - \overline{g}_\alpha^{0R}}{\hbar\omega} V_{\alpha C} G_D^R V_{C\alpha} g_\alpha^{0<} + \overline{G}_C^R \overline{V}_{C\alpha} \frac{g_\alpha^{0R} - \overline{g}_\alpha^{0R}}{\hbar\omega} V_{\alpha C} G_C^< V_{C\alpha} g_\alpha^{0A},
 \end{aligned} \tag{7.37}$$

$$\begin{aligned}
 (\overline{G}s_\alpha G)_{\alpha C}^< &= \frac{g_\alpha^{0R} - \overline{g}_\alpha^{0R}}{\hbar\omega} V_{\alpha C} G_C^< + \frac{g_\alpha^{0<} - \overline{g}_\alpha^{0<}}{\hbar\omega} V_{\alpha C} G_C^A \\
 &+ \overline{g}_\alpha^{0R} \overline{V}_{\alpha C} \overline{G}_C^R \overline{V}_{C\alpha} \frac{g_\alpha^{0R} - \overline{g}_\alpha^{0R}}{\hbar\omega} V_{\alpha C} G_C^< + \overline{g}_\alpha^{0R} \overline{V}_{\alpha C} \overline{G}_C^R \overline{V}_{C\alpha} \frac{g_\alpha^{0<} - \overline{g}_\alpha^{0<}}{\hbar\omega} V_{\alpha C} G_C^A \\
 &+ \overline{g}_\alpha^{0R} \overline{V}_{\alpha C} \overline{G}_C^< \overline{V}_{C\alpha} \frac{g_\alpha^{0A} - \overline{g}_\alpha^{0A}}{\hbar\omega} V_{\alpha C} G_C^A + \overline{g}_\alpha^{0<} \overline{V}_{\alpha C} \overline{G}_C^A \overline{V}_{C\alpha} \frac{g_\alpha^{0A} - \overline{g}_\alpha^{0A}}{\hbar\omega} V_{\alpha C} G_C^A,
 \end{aligned} \tag{7.38}$$

$$\begin{aligned}
 (\overline{G}s_\beta G)_{C\alpha}^< &= \overline{G}_C^R \overline{V}_{C\beta} \frac{g_\beta^{0<} - \overline{g}_\beta^{0<}}{\hbar\omega} V_{\alpha C} G_C^A V_{C\alpha} g_\alpha^{0A} + \overline{G}_C^< \overline{V}_{C\beta} \frac{g_\beta^{0A} - \overline{g}_\beta^{0A}}{\hbar\omega} V_{\beta C} G_C^A V_{C\alpha} g_\alpha^{0A} \\
 &+ \overline{G}_C^R \overline{V}_{C\beta} \frac{g_\beta^{0R} - \overline{g}_\beta^{0R}}{\hbar\omega} V_{\beta C} G_C^R V_{C\alpha} g_\alpha^{0<} + \overline{G}_C^R \overline{V}_{C\beta} \frac{g_\beta^{0R} - \overline{g}_\beta^{0R}}{\hbar\omega} V_{\beta C} G_C^< V_{C\alpha} g_\alpha^{0A},
 \end{aligned} \tag{7.39}$$

$$\begin{aligned}
 (\overline{G}s_\beta G)_{\alpha C}^< &= \overline{g}_\alpha^{0R} \overline{V}_{\alpha C} \overline{G}_C^R \overline{V}_{C\beta} \frac{g_\beta^{0R} - \overline{g}_\beta^{0R}}{\hbar\omega} V_{\beta C} G_C^< + \overline{g}_\alpha^{0R} \overline{V}_{\alpha C} \overline{G}_C^R \overline{V}_{C\beta} \frac{g_\beta^{0<} - \overline{g}_\beta^{0<}}{\hbar\omega} V_{\beta D} G_C^A \\
 &+ \overline{g}_\alpha^{0R} \overline{V}_{\alpha C} \overline{G}_C^< \overline{V}_{C\beta} \frac{g_\beta^{0A} - \overline{g}_\beta^{0A}}{\hbar\omega} V_{\beta C} G_C^A + \overline{g}_\alpha^{0<} \overline{V}_{\alpha C} \overline{G}_D^A \overline{V}_{C\beta} \frac{g_\beta^{0A} - \overline{g}_\beta^{0A}}{\hbar\omega} V_{\beta C} G_C^A,
 \end{aligned} \tag{7.40}$$

$$\begin{aligned}
 (\overline{G}s_\alpha G)_C^< &= \overline{G}_C^R \overline{V}_{C\alpha} \frac{g_\alpha^{0R} - \overline{g}_\alpha^{0R}}{\hbar\omega} V_{\alpha C} G_C^< + \overline{G}_C^R \overline{V}_{C\alpha} \frac{g_\alpha^{0<} - \overline{g}_\alpha^{0<}}{\hbar\omega} V_{\alpha C} G_C^A \\
 &+ \overline{G}_C^< \overline{V}_{C\alpha} \frac{g_\alpha^{0A} - \overline{g}_\alpha^{0A}}{\hbar\omega} V_{\alpha C} G_C^A,
 \end{aligned} \tag{7.41}$$

$$\begin{aligned}
 (\overline{G}s_{\alpha C} G)_{\alpha C}^< &= \overline{g}_\alpha^{0R} S_{\alpha C} G_C^< + \overline{g}_\alpha^{0<} S_{\alpha C} G_C^A \\
 &+ \overline{g}_\alpha^{0R} \overline{V}_{\alpha C} \overline{G}_C^R \overline{V}_{C\alpha} \overline{g}_\alpha^{0R} S_{\alpha C} G_C^< + \overline{g}_\alpha^{0R} \overline{V}_{\alpha C} \overline{G}_C^R \overline{V}_{C\alpha} \overline{g}_\alpha^{0<} S_{\alpha C} G_C^A \\
 &+ \overline{g}_\alpha^{0R} \overline{V}_{\alpha C} \overline{G}_C^< \overline{V}_{C\alpha} \overline{g}_\alpha^{0A} S_{\alpha C} G_C^A + \overline{g}_\alpha^{0<} \overline{V}_{\alpha C} \overline{G}_C^A \overline{V}_{C\alpha} \overline{g}_\alpha^{0A} S_{\alpha C} G_C^A,
 \end{aligned} \tag{7.42}$$

$$\begin{aligned}
(\overline{G}S_{\beta C}G)_{\alpha C}^{\leq} &= \overline{g}_{\alpha}^{0R}\overline{V}_{\alpha C}\overline{G}_C^R\overline{V}_{C\beta}\overline{g}_{\beta}^{0R}S_{\beta C}G_C^{\leq} + \overline{g}_{\alpha}^{0R}\overline{V}_{\alpha C}\overline{G}_C^R\overline{V}_{C\beta}\overline{g}_{\beta}^{0<}S_{\beta C}G_C^A \\
&+ \overline{g}_{\alpha}^{0R}\overline{V}_{\alpha C}\overline{G}_C^{\leq}\overline{V}_{C\beta}\overline{g}_{\beta}^{0A}S_{\beta C}G_C^A + \overline{g}_{\alpha}^{0<}\overline{V}_{\alpha C}\overline{G}_C^A\overline{V}_{C\beta}\overline{g}_{\beta}^{0A}S_{\beta C}G_C^A, \quad (7.43)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(\overline{G}S_{\alpha C}G)_{C\alpha}^{\leq} &= \overline{G}_C^R\overline{V}_{C\alpha}\overline{g}_{\alpha}^{0R}S_{\alpha C}G_C^R V_{C\alpha}g_{\alpha}^{0<} + \overline{G}_C^R\overline{V}_{C\alpha}\overline{g}_{\alpha}^{0R}S_{\alpha C}G_C^{\leq} V_{C\alpha}g_{\alpha}^{0A} \\
&+ \overline{G}_C^R\overline{V}_{C\alpha}\overline{g}_{\alpha}^{0<}S_{\alpha C}G_C^A V_{C\alpha}g_{\alpha}^{0A} + \overline{G}_C^{\leq}\overline{V}_{C\alpha}\overline{g}_{\alpha}^{0A}S_{\alpha C}G_C^A V_{C\alpha}g_{\alpha}^{0A}, \quad (7.44)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(\overline{G}S_{\beta C}G)_{C\alpha}^{\leq} &= \overline{G}_C^R\overline{V}_{C\beta}\overline{g}_{\beta}^{0R}S_{\beta C}G_C^R V_{C\alpha}g_{\alpha}^{0<} + \overline{G}_C^R\overline{V}_{C\beta}\overline{g}_{\beta}^{0R}S_{\beta C}G_C^{\leq} V_{C\alpha}g_{\alpha}^{0A} \\
&+ \overline{G}_C^R\overline{V}_{C\beta}\overline{g}_{\beta}^{0<}S_{\beta C}G_C^A V_{C\alpha}g_{\alpha}^{0A} + \overline{G}_C^{\leq}\overline{V}_{C\beta}\overline{g}_{\beta}^{0A}S_{\beta C}G_C^A V_{C\alpha}g_{\alpha}^{0A}, \quad (7.45)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(\overline{G}S_{C\alpha}G)_{\alpha C}^{\leq} &= \overline{g}_{\alpha}^{0R}\overline{V}_{\alpha C}\overline{G}_C^R S_{C\alpha}g_{\alpha}^{0R}V_{\alpha C}G_C^{\leq} + \overline{g}_{\alpha}^{0R}\overline{V}_{\alpha C}\overline{G}_C^R S_{C\alpha}g_{\alpha}^{0<}V_{\alpha C}G_C^A \\
&+ \overline{g}_{\alpha}^{0R}\overline{V}_{\alpha C}\overline{G}_C^{\leq} S_{C\alpha}g_{\alpha}^{0A}V_{\alpha C}G_C^A + \overline{g}_{\alpha}^{0<}\overline{V}_{\alpha C}\overline{G}_C^A S_{C\alpha}g_{\alpha}^{0A}V_{\alpha C}G_C^A, \quad (7.46)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(\overline{G}S_{C\beta}G)_{\alpha C}^{\leq} &= \overline{g}_{\alpha}^{0R}\overline{V}_{\alpha C}\overline{G}_C^R S_{C\beta}g_{\beta}^{0R}V_{\beta C}G_C^{\leq} + \overline{g}_{\alpha}^{0R}\overline{V}_{\alpha C}\overline{G}_C^R S_{C\beta}g_{\beta}^{0<}V_{\beta C}G_C^A \\
&+ \overline{g}_{\alpha}^{0R}\overline{V}_{\alpha C}\overline{G}_C^{\leq} S_{C\beta}g_{\beta}^{0A}V_{\beta C}G_C^A + \overline{g}_{\alpha}^{0<}\overline{V}_{\alpha C}\overline{G}_C^A S_{C\beta}g_{\beta}^{0A}V_{\beta C}G_C^A, \quad (7.47)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(\overline{G}S_{C\alpha}G)_{C\alpha}^{\leq} &= \overline{G}_C^R S_{C\alpha}g_{\alpha}^{0<} + \overline{G}_C^{\leq} S_{C\alpha}g_{\alpha}^{0A} \\
&+ \overline{G}_C^R S_{C\alpha}g_{\alpha}^{0R}V_{\alpha C}G_C^R V_{C\alpha}g_{\alpha}^{0<} + \overline{G}_C^R S_{C\alpha}g_{\alpha}^{0R}V_{\alpha C}G_C^{\leq} V_{C\alpha}g_{\alpha}^{0A} \\
&+ \overline{G}_C^R S_{C\alpha}g_{\alpha}^{0<}V_{\alpha C}G_C^A V_{C\alpha}g_{\alpha}^{0A} + \overline{G}_C^{\leq} S_{C\alpha}g_{\alpha}^{0A}V_{\alpha C}G_C^A V_{C\alpha}g_{\alpha}^{0A}, \quad (7.48)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
(\overline{G}S_{C\beta}G)_{C\alpha}^{\leq} &= \overline{G}_C^R S_{C\beta}g_{\beta}^{0R}V_{\beta C}G_C^R V_{C\alpha}g_{\alpha}^{0<} + \overline{G}_C^R S_{C\beta}g_{\beta}^{0R}V_{\beta C}G_C^{\leq} V_{C\alpha}g_{\alpha}^{0A} \\
&+ \overline{G}_C^R S_{C\beta}g_{\beta}^{0<}V_{\beta C}G_C^A V_{C\alpha}g_{\alpha}^{0A} + \overline{G}_C^{\leq} S_{C\beta}g_{\beta}^{0A}V_{\beta C}G_C^A V_{C\alpha}g_{\alpha}^{0A}, \quad (7.49)
\end{aligned}$$

$$(\overline{G}S_{C\alpha}G)_{C\alpha}^{\leq} = \overline{G}_C^R S_{C\alpha}g_{\alpha}^{0R}V_{\alpha C}G_C^{\leq} + \overline{G}_C^R S_{C\alpha}g_{\alpha}^{0<}V_{\alpha C}G_C^A + \overline{G}_C^{\leq} S_{C\alpha}g_{\alpha}^{0A}V_{\alpha C}G_C^A, \quad (7.50)$$

$$(\overline{G}S_{\alpha C}G)_{C\alpha}^{\leq} = \overline{G}_C^R\overline{V}_{C\alpha}\overline{g}_{\alpha}^{0R}S_{\alpha C}G_C^{\leq} + \overline{G}_C^R\overline{V}_{C\alpha}\overline{g}_{\alpha}^{0<}S_{\alpha C}G_C^A + \overline{G}_C^{\leq}\overline{V}_{C\alpha}\overline{g}_{\alpha}^{0A}S_{\alpha C}G_C^A. \quad (7.51)$$

U potpoglavlju (5.17) analitički su izvedene sve veličine koje su neophodne kako bi se gornji izrazi odredili. U nastavku priloga navodi se kod u programu Mathematica u kome su ovi izrazi dobijeni kao i konduktansa.

## Mathematica kod

ClearAll

h11 = 0; (\*Jednočestični doprinos energiji na čvoru u cent. regionu (h11 = h22)\*)

h12 = -1; (\*Jednočestični doprinos energiji između čvorova u centralnom regionu (h12 = h21)\*)

v11 = 1.5; (\*Elektron – elektron interakcija na čvoru u centralnom regionu (v11 = v22)\*)

v12 = 0.75; (\*Elektron – elektron interakcija između čvorova u centralnom regionu (v12 = v21)\*)

hoppz = 2; (\*Hopping u žicama (najbliži susedi)\*)

hopperz = 0.5; (\*Hopping između centralnog regiona i žica (najbliži susedi)\*)

beta = 90; (\*produkt Boltzmanove konstante i temperature\*)

omega = (\*Za fiksirane vrednosti omega (0.1, 0.2, 0.3, 0.4), energija na čvoru (y) uzima vrednosti od Emin do Emax, a za fiksiranu vrednost

Fermi energije (y = 1.29), omega uzima vrednost od Emin do Emax.

Energija na čvoru je jednaka Fermijevoj energiji – elektrode su polupopunjene\*);

Emin = 0.001;

Emax = 3;

dE = 0.001;

(\*Gore uvedene vrednosti za jednočestične i dvočestične doprinose odnose se na ortogonalni bazis.

Sad se uvodi ugao theta koji je presudan za neortogonalni opis, a Cos[theta] određuje stepen neortogonalnosti.

Kad theta postaje nula, prelazi se u ortogonalni opis\*)

theta = Pi/6;

phi = Pi/8; (\*phi se uvodi kako bi vektor bio jedinične dužine\*)

S = Cos[phi]Sin[2 \* theta]; (\*Overlap u centralnom regionu\*)

mS = {{1, S}, {S, 1}}; (\*Overlap matrica\*)

overlapcrz = Sin[phi]Sin[theta]; (\*Overlap između centralnog regiona i žica\*)

(\*Matrica overlapa između centralnog regiona i leve žice\*)

moverlapcrzLD = {{overlapcrz, 0}, {0, 0}};

```

moverlapcrzDL = {{overlapcrz, 0}, {0, 0}};
(*Matrica overlapa između centralnog regiona i desne žice*)
moverlapcrzRD = {{0, overlapcrz}, {0, 0}};
moverlapcrzDR = {{0, 0}, {overlapcrz, 0}};
(*Matricni elementi hamiltonijana centralnog regiona*)
HC11[y_]:=y * Sin[phi]^2 * Sin[theta]^2 - hoppcrz * Sin[phi] * Sin[2 * theta]
+(1 - Sin[phi]^2 * Sin[theta]^2) * (h11 + v11) + S * (h12 + v12);
HC12 = -hoppcrz * Sin[2 * phi] * Sin[theta]^2+
(1 - Sin[phi]^2 * Sin[theta]^2) * (h12 + v12) + S * (h11 + v11);
(*Matrični element 1, 1 tj. - 1, -1 Grinove funkcije žice*)
g011[x_, y_]:=1/hoppz((x - y)/(2hoppz) - I * Sqrt[1 - (x - y)^2/(4hoppz^2)])*
UnitStep[2hoppz - Abs[x - y]] + 1/hoppz((x - y)/(2hoppz)
-Sqrt[(x - y)^2/(4hoppz^2) - 1]) * (1 - UnitStep[2hoppz - Abs[x - y]]);
(*Grinova funkcija žice sa argumentom pomerenim za vrednost omega*)
og011[x_, y_]:=g011[x + omega, y];
(*Matrični elementi 1, 2 i 2, 2 Grinove funkcije žice*)
g012[x_, y_]:= - 2(x - y)/(2hoppz) * g011[x, y] + 1/hoppz;
og012[x_, y_]:=g012[x + omega, y];
g022[x_, y_]:= - 2(x - y)/(2hoppz) * g012[x, y];
og022[x_, y_]:=g022[x + omega, y];
(*Fermi raspodela gde beta iznosi 90*)
f[x_, y_]:=1/(Exp[beta(x - y)] + 1);
(*Elementi lesser Grinove funkcije žice*)
gl011[x_, y_]:=f[x, y] * (Conjugate[g011[x, y]] - g011[x, y]);
gl012[x_, y_]:=f[x, y] * (Conjugate[g012[x, y]] - g012[x, y]);
gl022[x_, y_]:=f[x, y] * (Conjugate[g022[x, y]] - g022[x, y]);
ogl011[x_, y_]:=gl011[x + omega, y];
ogl012[x_, y_]:=gl012[x + omega, y];
ogl022[x_, y_]:=gl022[x + omega, y];
(*Matrice Grinove funkcija žice*)
mg0R[x_, y_]:={{g011[x, y], g012[x, y]}, {g012[x, y], g022[x, y]}};
mg0A[x_, y_]:=ConjugateTranspose[mg0R[x, y]];
mg0l[x_, y_]:={{gl011[x, y], gl012[x, y]}, {gl012[x, y], gl022[x, y]}};
omg0R[x_, y_]:=mg0R[x + omega, y];

```

$\text{omg0A}[x_-, y_-] := \text{mg0A}[x + \text{omega}, y];$   
 $\text{omg0l}[x_-, y_-] := \text{mg0l}[x + \text{omega}, y];$   
 (\*Hopping između centralnog regiona i žice, najbliži susedi\*)  
 $V1[x_-, y_-] := -\text{Sin}[\text{phi}] * \text{Sin}[\text{theta}] * (x - y) - \text{Cos}[\text{theta}] * \text{hoppcrz}$   
 (\*Hopping između čvorova centralnog regiona levo (desno) sa čvorovima žice desno (levo)\*)  
 $V3 := -\text{Cos}[\text{phi}] * \text{Sin}[\text{theta}] * \text{hoppcrz};$   
 (\*Hopping između centralnog regiona i žice, drugi najbliži susedi\*)  
 $V2 = -\text{hoppz} * \text{Sin}[\text{phi}] * \text{Sin}[\text{theta}];$   
 (\*Hopping sa pomerenim argumentom\*)  
 $\text{oV1}[x_-, y_-] := V1[x + \text{omega}, y];$   
 (\*Desni hopping, matrica\*)  
 $\text{VDR}[x_-, y_-] := \{\{V3, 0\}, \{V1[x, y], V2\}\};$   
 $\text{VRD}[x_-, y_-] := \{\{V3, V1[x, y]\}, \{0, V2\}\};$   
 $\text{oVDR}[x_-, y_-] := \{\{V3, 0\}, \{\text{oV1}[x, y], V2\}\};$   
 $\text{oVRD}[x_-, y_-] := \{\{V3, \text{oV1}[x, y]\}, \{0, V2\}\};$   
 (\*Levi hopping, matrica\*)  
 $\text{VDL}[x_-, y_-] := \{\{V1[x, y], V2\}, \{V3, 0\}\};$   
 $\text{VLD}[x_-, y_-] := \{\{V1[x, y], V3\}, \{V2, 0\}\};$   
 $\text{oVDL}[x_-, y_-] := \{\{\text{oV1}[x, y], V2\}, \{V3, 0\}\};$   
 $\text{oVLD}[x_-, y_-] := \{\{\text{oV1}[x, y], V3\}, \{V2, 0\}\};$   
 (\*Self – energy matrice, retardirane i advansirane koje dolaze od spoja sa levom i desnom žicom\*)  
 $\text{SigRL}[x_-, y_-] := \text{VDL}[x, y].\text{mg0R}[x, y].\text{VLD}[x, y];$   
 $\text{SigAL}[x_-, y_-] := \text{VDL}[x, y].\text{mg0A}[x, y].\text{VLD}[x, y];$   
 $\text{SigRR}[x_-, y_-] := \text{VDR}[x, y].\text{mg0R}[x, y].\text{VRD}[x, y];$   
 $\text{SigAR}[x_-, y_-] := \text{VDR}[x, y].\text{mg0A}[x, y].\text{VRD}[x, y];$   
 (\*Self – energy na istim čvorovima centralnog regiona\*)  
 $\text{Sigma1}[x_-, y_-] := (V1[x, y]^2 + V3^2) * g011[x, y] + V2^2 * g022[x, y]$   
 $+ 2 * V1[x, y] * V2 * g012[x, y];$   
 (\*Self – energy na različitim čvorovima centralnog regiona\*)  
 $\text{Sigma2}[x_-, y_-] := 2V1[x, y] * V3 * g011[x, y] + 2 * V2 * V3 * g012[x, y];$   
 (\*Izrazi za lesser self – energy\*)  
 $\text{Sigma1l}[x_-, y_-] := (V1[x, y]^2 + V3^2) * gl011[x, y] + V2^2 * gl022[x, y]$



```

+2 * V1[x, y] * V2 * gl012[x, y];
Sigma2[x_, y_]:=2V1[x, y] * V3 * gl011[x, y] + 2 * V2 * V3 * gl012[x, y];
(*Self – energy sa pomerenimm argumentom*)
oSigma1[x_, y_]:=Sigma1[x + omega, y];
oSigma2[x_, y_]:=Sigma2[x + omega, y];
oSigm1[x_, y_]:=Sigm1[x + omega, y];
oSigm2[x_, y_]:=Sigm2[x + omega, y];

(*Self – energy matrice i pomoćne matrice za određivanje Grinovih funkcija*)
SigR[x_, y_]:={{Sigma1[x, y], Sigma2[x, y]}, {Sigma2[x, y], Sigma1[x, y]}};
SigA[x_, y_]:=ConjugateTranspose[SigR[x, y]];
Sigl[x_, y_]:={{Sigm1[x, y], Sigm2[x, y]}, {Sigm2[x, y], Sigm1[x, y]}};
oSigR[x_, y_]:={{oSigm1[x, y], oSigm2[x, y]}, {oSigm2[x, y], oSigm1[x, y]}};
oSigA[x_, y_]:=ConjugateTranspose[oSigR[x, y]];
oSigl[x_, y_]:={{oSigm1[x, y], oSigm2[x, y]}, {oSigm2[x, y], oSigm1[x, y]}};
A1[x_, y_]:= (overlpcrz * hoppcrz * g011[x, y])^2 –
2 * overlpcrz * hoppcrz * g011[x, y] * Cos[theta] + 1 – overlpcrz^2;
A2[x_, y_]:=S – 2 * overlpcrz * hoppcrz * g011[x, y] * Sin[theta] * Cos[phi];
G1[x_, y_]:= (x – h11 – v11 – hoppcrz^2 * g011[x, y]) /
((x – h11 – v11 – hoppcrz^2 * g011[x, y])^2 – (h12 + v12)^2);
G2[x_, y_]:= (h12 + v12) /
((x – h11 – v11 – hoppcrz^2 * g011[x, y])^2 – (h12 + v12)^2);
(*Matrica retardirane Grinove funkcije centralnog regiona*)
GR[x_, y_]:={{A1[x, y] * G1[x, y] + A2[x, y] * G2[x, y],
A1[x, y] * G2[x, y] + A2[x, y] * G1[x, y]},
{A1[x, y] * G2[x, y] + A2[x, y] * G1[x, y],
A1[x, y] * G1[x, y] + A2[x, y] * G2[x, y]}};
(*Matrica advansirane Grinove funkcije cent. regiona*)
GA[x_, y_]:=ConjugateTranspose[GR[x, y]];
(*Matrica lesser Grinove funkcije cent. regiona*)
GL[x_, y_]:=f[x, y] * (-GR[x, y] + GA[x, y]);
(*Grinove funkcije cent. regiona sa pomerenim argumentom*)
oGR[x_, y_]:=GR[x + omega, y];
oGA[x_, y_]:=GA[x + omega, y];

```

$oGL[x_-, y_-] := GL[x + \omega, y]$ ;

(\*Sada se određuju matrice koje su ugrađene u definiciju  
konduktanse struje čestica  $i$  konduktanse struje pomeranja\*)

$oGsRGIDR[x_-, y_-] := 1/\omega * (oGR[x, y].oVDR[x, y].(mg0l[x, y] - omg0l[x, y]) +$   
 $oGL[x, y].oVDR[x, y].(mg0A[x, y] - omg0A[x, y]) +$   
 $oGR[x, y].oVDR[x, y].(mg0l[x, y] - omg0l[x, y]).$   
 $VRD[x, y].GA[x, y].VDR[x, y].mg0A[x, y] +$   
 $oGL[x, y].oVDR[x, y].(mg0A[x, y] - omg0A[x, y]).$   
 $VRD[x, y].GA[x, y].VDR[x, y].mg0A[x, y]$   
 $+ oGR[x, y].oVDR[x, y].(mg0R[x, y] - omg0R[x, y]).$   
 $VRD[x, y].GR[x, y].VDR[x, y].mg0l[x, y] +$   
 $oGR[x, y].oVDR[x, y].(mg0R[x, y] - omg0R[x, y]).$   
 $VRD[x, y].GL[x, y].VDR[x, y].mg0A[x, y]);$

$oGsLGIDL[x_-, y_-] := 1/\omega * (oGR[x, y].oVDL[x, y].(mg0l[x, y] - omg0l[x, y]) +$   
 $oGL[x, y].VDL[x, y].(mg0A[x, y] - omg0A[x, y]) +$   
 $oGR[x, y].oVDL[x, y].(mg0l[x, y] - omg0l[x, y]).$   
 $VLD[x, y].GA[x, y].VDL[x, y].mg0A[x, y] +$   
 $oGL[x, y].oVDL[x, y].(mg0A[x, y] - omg0A[x, y]).$   
 $VLD[x, y].GA[x, y].VDL[x, y].mg0A[x, y]$   
 $+ oGR[x, y].oVDL[x, y].(mg0R[x, y] - omg0R[x, y]).$   
 $VLD[x, y].GR[x, y].VDL[x, y].mg0l[x, y] +$   
 $oGR[x, y].oVDL[x, y].(mg0R[x, y] - omg0R[x, y]).$   
 $VLD[x, y].GL[x, y].VDL[x, y].mg0A[x, y]);$

$oGsRGIRD[x_-, y_-] := 1/\omega * ((mg0R[x, y] - omg0R[x, y]).VRD[x, y].GL[x, y] +$   
 $(mg0l[x, y] - omg0l[x, y]).VRD[x, y].GA[x, y] +$   
 $omg0R[x, y].oVRD[x, y].oGR[x, y].oVDR[x, y].$   
 $(mg0R[x, y] - omg0R[x, y]).VRD[x, y].GL[x, y] +$   
 $omg0R[x, y].oVRD[x, y].oGR[x, y].oVDR[x, y].$   
 $(mg0l[x, y] - omg0l[x, y]).VRD[x, y].GA[x, y] +$   
 $omg0R[x, y].oVRD[x, y].oGL[x, y].oVDR[x, y].$   
 $(mg0A[x, y] - omg0A[x, y]).VRD[x, y].GA[x, y] +$

$$\begin{aligned} & \text{oG0l}[x, y].\text{oVRD}[x, y].\text{oGA}[x, y].\text{oVDR}[x, y]. \\ & (\text{mg0A}[x, y] - \text{omg0A}[x, y]).\text{VRD}[x, y].\text{GA}[x, y]; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{oGsLGILD}[x_-, y_-] := & 1/\omega * ((\text{mg0R}[x, y] - \text{omg0R}[x, y]).\text{VLD}[x, y].\text{GL}[x, y] + \\ & (\text{mg0l}[x, y] - \text{omg0l}[x, y]).\text{VLD}[x, y].\text{GA}[x, y] + \\ & \text{omg0R}[x, y].\text{oVLD}[x, y].\text{oGR}[x, y].\text{oVDL}[x, y]. \\ & (\text{mg0R}[x, y] - \text{omg0R}[x, y]).\text{VLD}[x, y].\text{GL}[x, y] + \\ & \text{omg0R}[x, y].\text{oVLD}[x, y].\text{oGR}[x, y].\text{oVDL}[x, y]. \\ & (\text{mg0l}[x, y] - \text{omg0l}[x, y]).\text{VLD}[x, y].\text{GA}[x, y] + \\ & \text{omg0R}[x, y].\text{oVLD}[x, y].\text{oGL}[x, y].\text{oVDL}[x, y]. \\ & (\text{mg0A}[x, y] - \text{omg0A}[x, y]).\text{VLD}[x, y].\text{GA}[x, y] + \\ & \text{omg0l}[x, y].\text{oVLD}[x, y].\text{oGA}[x, y].\text{oVDL}[x, y]. \\ & (\text{mg0A}[x, y] - \text{omg0A}[x, y]).\text{VLD}[x, y].\text{GA}[x, y]); \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{oGsRGIDL}[x_-, y_-] := & 1/\omega * (\text{oGR}[x, y].\text{oVDR}[x, y].(\text{mg0l}[x, y] - \text{omg0l}[x, y]). \\ & \text{VRD}[x, y].\text{GA}[x, y].\text{VDL}[x, y].\text{mg0A}[x, y] + \\ & \text{oGL}[x, y].\text{oVDR}[x, y].(\text{mg0A}[x, y] - \text{omg0A}[x, y]). \\ & \text{VRD}[x, y].\text{GA}[x, y].\text{VDL}[x, y].\text{mg0A}[x, y] + \\ & \text{oGR}[x, y].\text{oVDR}[x, y].(\text{mg0R}[x, y] - \text{omg0R}[x, y]). \\ & \text{VRD}[x, y].\text{GR}[x, y].\text{VDL}[x, y].\text{mg0l}[x, y] + \\ & \text{oGR}[x, y].\text{oVDR}[x, y].(\text{mg0R}[x, y] - \text{omg0R}[x, y]). \\ & \text{VRD}[x, y].\text{GL}[x, y].\text{VDL}[x, y].\text{mg0A}[x, y]); \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{oGsLGIDR}[x_-, y_-] := & 1/\omega * (\text{oGR}[x, y].\text{oVDL}[x, y].(\text{mg0l}[x, y] - \text{omg0l}[x, y]). \\ & \text{VLD}[x, y].\text{GA}[x, y].\text{VDR}[x, y].\text{mg0A}[x, y] + \\ & \text{oGL}[x, y].\text{oVDL}[x, y].(\text{mg0A}[x, y] - \text{omg0A}[x, y]). \\ & \text{VLD}[x, y].\text{GA}[x, y].\text{VDR}[x, y].\text{mg0A}[x, y] + \\ & \text{oGR}[x, y].\text{oVDL}[x, y].(\text{mg0R}[x, y] - \text{omg0R}[x, y]). \\ & \text{VLD}[x, y].\text{GR}[x, y].\text{VDR}[x, y].\text{mg0l}[x, y] + \\ & \text{oGR}[x, y].\text{oVDL}[x, y].(\text{mg0R}[x, y] - \text{omg0R}[x, y]). \\ & \text{VLD}[x, y].\text{GL}[x, y].\text{VDR}[x, y].\text{mg0A}[x, y]); \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{oGsRGILD}[x_-, y_-] := & 1/\omega * (\text{omg0R}[x, y].\text{oVLD}[x, y].\text{oGR}[x, y].\text{oVDR}[x, y]. \\ & (\text{mg0R}[x, y] - \text{omg0R}[x, y]).\text{VRD}[x, y].\text{GL}[x, y] + \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \text{omg0R}[x, y].\text{oVLD}[x, y].\text{oGR}[x, y].\text{oVDR}[x, y]. \\
& (\text{mg0l}[x, y] - \text{omg0l}[x, y]).\text{VRD}[x, y].\text{GA}[x, y] + \\
& \text{omg0R}[x, y].\text{oVLD}[x, y].\text{oGL}[x, y].\text{oVDR}[x, y]. \\
& (\text{mg0A}[x, y] - \text{omg0A}[x, y]).\text{VRD}[x, y].\text{GA}[x, y] + \\
& \text{omg0l}[x, y].\text{oVLD}[x, y].\text{oGA}[x, y].\text{oVDR}[x, y]. \\
& (\text{mg0A}[x, y] - \text{omg0A}[x, y]).\text{VRD}[x, y].\text{GA}[x, y]);
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \text{oGsLGIRD}[x_-, y_-] := 1/\omega * (\text{omg0R}[x, y].\text{oVRD}[x, y].\text{oGR}[x, y].\text{oVDL}[x, y]. \\
& (\text{mg0R}[x, y] - \text{omg0R}[x, y]).\text{VLD}[x, y].\text{GL}[x, y] + \\
& \text{omg0R}[x, y].\text{oVRD}[x, y].\text{oGR}[x, y].\text{oVDL}[x, y]. \\
& (\text{mg0l}[x, y] - \text{omg0l}[x, y]).\text{VLD}[x, y].\text{GA}[x, y] + \\
& \text{omg0R}[x, y].\text{oVRD}[x, y].\text{oGL}[x, y].\text{oVDL}[x, y]. \\
& (\text{mg0A}[x, y] - \text{omg0A}[x, y]).\text{VLD}[x, y].\text{GA}[x, y] + \\
& \text{omg0l}[x, y].\text{oVRD}[x, y].\text{oGA}[x, y].\text{oVDL}[x, y]. \\
& (\text{mg0A}[x, y] - \text{omg0A}[x, y]).\text{VLD}[x, y].\text{GA}[x, y]);
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \text{oGsLGID}[x_-, y_-] := 1/\omega * (\text{oGR}[x, y].\text{oVDL}[x, y].(\text{mg0R}[x, y] - \text{omg0R}[x, y]). \\
& \text{VLD}[x, y].\text{GL}[x, y] + \\
& \text{oGR}[x, y].\text{oVDL}[x, y].(\text{mg0l}[x, y] - \text{omg0l}[x, y]).\text{VLD}[x, y].\text{GA}[x, y] + \\
& \text{oGL}[x, y].\text{oVDL}[x, y].(\text{mg0A}[x, y] - \text{omg0A}[x, y]).\text{VLD}[x, y].\text{GA}[x, y]);
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \text{oGsRGID}[x_-, y_-] := 1/\omega * (\text{oGR}[x, y].\text{oVDR}[x, y].(\text{mg0R}[x, y] - \text{omg0R}[x, y]). \\
& \text{VRD}[x, y].\text{GL}[x, y] + \\
& \text{oGR}[x, y].\text{oVDR}[x, y].(\text{mg0l}[x, y] - \text{omg0l}[x, y]).\text{VRD}[x, y].\text{GA}[x, y] + \\
& \text{oGL}[x, y].\text{oVDR}[x, y].(\text{mg0A}[x, y] - \text{omg0A}[x, y]).\text{VRD}[x, y].\text{GA}[x, y]);
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& \text{oGSDLGILD}[x_-, y_-] := \text{omg0R}[x, y].\text{oVLD}[x, y].\text{oGR}[x, y]. \\
& \text{moverlapcrzDL.mg0R}[x, y].\text{VLD}[x, y].\text{GL}[x, y] + \\
& \text{omg0R}[x, y].\text{oVLD}[x, y].\text{oGR}[x, y].\text{moverlapcrzDL.mg0l}[x, y]. \\
& \text{VLD}[x, y].\text{GA}[x, y] + \text{omg0R}[x, y].\text{oVLD}[x, y].\text{oGL}[x, y]. \\
& \text{moverlapcrzDL.mg0A}[x, y].\text{VLD}[x, y].\text{GA}[x, y] + \\
& \text{omg0l}[x, y].\text{oVLD}[x, y].\text{oGA}[x, y].\text{moverlapcrzDL.} \\
& \text{mg0A}[x, y].\text{VLD}[x, y].\text{GA}[x, y];
\end{aligned}$$



$\text{oGSDRGIDR}[x_-, y_-] := \text{oGR}[x, y].\text{moverlapcrzDR}.\text{mg0l}[x, y] +$   
 $\text{oGL}[x, y].\text{moverlapcrzDR}.\text{mg0A}[x, y] +$   
 $\text{oGR}[x, y].\text{moverlapcrzDR}.\text{mg0R}[x, y].\text{VRD}[x, y].$   
 $\text{GR}[x, y].\text{VDR}[x, y].\text{mg0l}[x, y] +$   
 $\text{oGR}[x, y].\text{moverlapcrzDR}.\text{mg0R}[x, y].\text{VRD}[x, y].$   
 $\text{GL}[x, y].\text{VDR}[x, y].\text{mg0A}[x, y] +$   
 $\text{oGR}[x, y].\text{moverlapcrzDR}.\text{mg0l}[x, y].\text{VRD}[x, y].$   
 $\text{GA}[x, y].\text{VDR}[x, y].\text{mg0A}[x, y] +$   
 $\text{oGL}[x, y].\text{moverlapcrzDR}.\text{mg0A}[x, y].\text{VRD}[x, y].$   
 $\text{GA}[x, y].\text{VDR}[x, y].\text{mg0A}[x, y];$

$\text{oGSDLGIDR}[x_-, y_-] := \text{oGR}[x, y].\text{moverlapcrzDL}.\text{mg0R}[x, y].$   
 $\text{VLD}[x, y].\text{GR}[x, y].\text{VDR}[x, y].\text{mg0l}[x, y] +$   
 $\text{oGR}[x, y].\text{moverlapcrzDL}.\text{mg0R}[x, y].$   
 $\text{VLD}[x, y].\text{GL}[x, y].\text{VDR}[x, y].\text{mg0A}[x, y] +$   
 $\text{oGR}[x, y].\text{moverlapcrzDL}.\text{mg0l}[x, y].\text{VLD}[x, y].$   
 $\text{GA}[x, y].\text{VDR}[x, y].\text{mg0A}[x, y] +$   
 $\text{oGL}[x, y].\text{moverlapcrzDL}.\text{mg0A}[x, y].\text{VLD}[x, y].$   
 $\text{GA}[x, y].\text{VDR}[x, y].\text{mg0A}[x, y];$

$\text{oGSDRGIDL}[x_-, y_-] := \text{oGR}[x, y].\text{moverlapcrzDR}.\text{mg0R}[x, y].$   
 $\text{VRD}[x, y].\text{GR}[x, y].\text{VDL}[x, y].\text{mg0l}[x, y] +$   
 $\text{oGR}[x, y].\text{moverlapcrzDR}.\text{mg0R}[x, y].$   
 $\text{VRD}[x, y].\text{GL}[x, y].\text{VDL}[x, y].\text{mg0A}[x, y] +$   
 $\text{oGR}[x, y].\text{moverlapcrzDR}.\text{mg0l}[x, y].\text{VRD}[x, y].$   
 $\text{GA}[x, y].\text{VDL}[x, y].\text{mg0A}[x, y] +$   
 $\text{oGL}[x, y].\text{moverlapcrzDR}.\text{mg0A}[x, y].\text{VRD}[x, y].$   
 $\text{GA}[x, y].\text{VDL}[x, y].\text{mg0A}[x, y];$

$\text{oGSLDGLD}[x_-, y_-] := \text{omg0R}[x, y].\text{moverlapcrzLD}.\text{GL}[x, y] +$   
 $\text{omg0l}[x, y].\text{moverlapcrzLD}.\text{GA}[x, y] +$   
 $\text{omg0R}[x, y].\text{oVLD}[x, y].\text{oGR}[x, y].\text{oVDL}[x, y].$   
 $\text{omg0R}[x, y].\text{moverlapcrzLD}.\text{GL}[x, y] +$

$\text{omg0R}[x, y].\text{oVLD}[x, y].\text{oGR}[x, y].\text{oVDL}[x, y].$   
 $\text{omg0l}[x, y].\text{moverlapcrzLD}.\text{GA}[x, y]+$   
 $\text{omg0R}[x, y].\text{oVLD}[x, y].\text{oGL}[x, y].\text{oVDL}[x, y].$   
 $\text{omg0A}[x, y].\text{moverlapcrzLD}.\text{GA}[x, y]+$   
 $\text{omg0l}[x, y].\text{oVLD}[x, y].\text{oGA}[x, y].\text{oVDL}[x, y].$   
 $\text{omg0A}[x, y].\text{moverlapcrzLD}.\text{GA}[x, y];$

$\text{oGSRDGIRD}[x-, y-]:=\text{omg0R}[x, y].\text{moverlapcrzRD}.\text{GL}[x, y]+$   
 $\text{omg0l}[x, y].\text{moverlapcrzRD}.\text{GA}[x, y]+$   
 $\text{omg0R}[x, y].\text{oVRD}[x, y].\text{oGR}[x, y].\text{oVDR}[x, y].$   
 $\text{omg0R}[x, y].\text{moverlapcrzRD}.\text{GL}[x, y]+$   
 $\text{omg0R}[x, y].\text{oVRD}[x, y].\text{oGR}[x, y].\text{oVDR}[x, y].$   
 $\text{omg0l}[x, y].\text{moverlapcrzRD}.\text{GA}[x, y]+$   
 $\text{omg0R}[x, y].\text{oVRD}[x, y].\text{oGL}[x, y].\text{oVDR}[x, y].$   
 $\text{omg0A}[x, y].\text{moverlapcrzRD}.\text{GA}[x, y]+$   
 $\text{omg0l}[x, y].\text{oVRD}[x, y].\text{oGA}[x, y].\text{oVDR}[x, y].$   
 $\text{omg0A}[x, y].\text{moverlapcrzRD}.\text{GA}[x, y];$

$\text{oGSLDGIRD}[x-, y-]:=\text{omg0R}[x, y].\text{oVRD}[x, y].\text{oGR}[x, y].$   
 $\text{oVDL}[x, y].\text{omg0R}[x, y].\text{moverlapcrzLD}.\text{GL}[x, y]+$   
 $\text{omg0R}[x, y].\text{oVRD}[x, y].\text{oGR}[x, y].\text{oVDL}[x, y].$   
 $\text{omg0l}[x, y].\text{moverlapcrzLD}.\text{GA}[x, y]+$   
 $\text{omg0R}[x, y].\text{oVRD}[x, y].\text{oGL}[x, y].\text{oVDL}[x, y].$   
 $\text{omg0A}[x, y].\text{moverlapcrzLD}.\text{GA}[x, y]+$   
 $\text{omg0l}[x, y].\text{oVRD}[x, y].\text{oGA}[x, y].\text{oVDL}[x, y].$   
 $\text{omg0A}[x, y].\text{moverlapcrzLD}.\text{GA}[x, y];$

$\text{oGSRDGILD}[x-, y-]:=\text{omg0R}[x, y].\text{oVLD}[x, y].\text{oGR}[x, y].$   
 $\text{oVDR}[x, y].\text{omg0R}[x, y].\text{moverlapcrzRD}.\text{GL}[x, y]+$   
 $\text{omg0R}[x, y].\text{oVLD}[x, y].\text{oGR}[x, y].\text{oVDR}[x, y].$   
 $\text{omg0l}[x, y].\text{moverlapcrzRD}.\text{GA}[x, y]+$   
 $\text{omg0R}[x, y].\text{oVLD}[x, y].\text{oGL}[x, y].\text{oVDR}[x, y].$   
 $\text{omg0A}[x, y].\text{moverlapcrzRD}.\text{GA}[x, y]+$   
 $\text{omg0l}[x, y].\text{oVLD}[x, y].\text{oGA}[x, y].\text{oVDR}[x, y].$

omg0A[x, y]moverlapcrzRD.GA[x, y];

oGSLDGIDL[x\_, y\_]:=oGR[x, y].oVDL[x, y].omg0R[x, y].  
moverlapcrzLD.GR[x, y].VDL[x, y].mg0l[x, y]+  
oGR[x, y].oVDL[x, y].omg0R[x, y].moverlapcrzLD.  
GL[x, y].VDL[x, y].mg0A[x, y]+  
oGR[x, y].oVDL[x, y].omg0l[x, y].moverlapcrzLD.  
GA[x, y].VDL[x, y].mg0A[x, y]+  
oGL[x, y].oVDL[x, y].omg0A[x, y].moverlapcrzLD.  
GA[x, y].VDL[x, y].mg0A[x, y];

oGSRDGIDR[x\_, y\_]:=oGR[x, y].oVDR[x, y].omg0R[x, y].  
moverlapcrzRD.GR[x, y].VDR[x, y].mg0l[x, y]+  
oGR[x, y].oVDR[x, y].omg0R[x, y].moverlapcrzRD.  
GL[x, y].VDR[x, y].mg0A[x, y]+  
oGR[x, y].oVDR[x, y].omg0l[x, y].moverlapcrzRD.  
GA[x, y].VDR[x, y].mg0A[x, y]+  
oGL[x, y].oVDR[x, y].omg0A[x, y].moverlapcrzRD.  
GA[x, y].VDR[x, y].mg0A[x, y];

oGSLDGIDR[x\_, y\_]:=oGR[x, y].oVDL[x, y].omg0R[x, y].  
moverlapcrzLD.GR[x, y].VDR[x, y].mg0l[x, y]+  
oGR[x, y].oVDL[x, y].omg0R[x, y].moverlapcrzLD.  
GL[x, y].VDR[x, y].mg0A[x, y]+  
oGR[x, y].oVDL[x, y].omg0l[x, y].moverlapcrzLD.  
GA[x, y].VDR[x, y].mg0A[x, y]+  
oGL[x, y].oVDL[x, y].omg0A[x, y].moverlapcrzLD.  
GA[x, y].VDR[x, y].mg0A[x, y];

oGSRDGIDL[x\_, y\_]:=oGR[x, y].oVDR[x, y].omg0R[x, y].  
moverlapcrzRD.GR[x, y].VDL[x, y].mg0l[x, y]+  
oGR[x, y].oVDR[x, y].omg0R[x, y].moverlapcrzRD.  
GL[x, y].VDL[x, y].mg0A[x, y]+  
oGR[x, y].oVDR[x, y].omg0l[x, y].moverlapcrzRD.



GA[x, y].VDL[x, y].mg0A[x, y]+  
oGL[x, y].oVDR[x, y].omg0A[x, y].moverlapcrzRD.  
GA[x, y].VDL[x, y].mg0A[x, y];

oGSDLGID[x\_, y\_]:=oGR[x, y].moverlapcrzDL.  
mg0R[x, y].VLD[x, y].GL[x, y]+  
oGR[x, y].moverlapcrzDL.mg0l[x, y].VLD[x, y].GA[x, y]+  
oGL[x, y].moverlapcrzDL.mg0A[x, y].VLD[x, y].GA[x, y];

oGSDRGID[x\_, y\_]:=oGR[x, y].moverlapcrzDR.  
mg0R[x, y].VRD[x, y].GL[x, y]+  
oGR[x, y].moverlapcrzDR.mg0l[x, y].VRD[x, y].GA[x, y]+  
oGL[x, y].moverlapcrzDR.mg0A[x, y].VRD[x, y].GA[x, y];

oGSLDGID[x\_, y\_]:=oGR[x, y].oVDL[x, y].  
omg0R[x, y].moverlapcrzLD.GL[x, y]+  
oGR[x, y].oVDL[x, y].omg0l[x, y].moverlapcrzLD.GA[x, y]+  
oGL[x, y].oVDL[x, y].omg0A[x, y].moverlapcrzLD.GA[x, y];

oGSRDGID[x\_, y\_]:=oGR[x, y].oVDR[x, y].  
omg0R[x, y].moverlapcrzRD.GL[x, y]+  
oGR[x, y].oVDR[x, y].omg0l[x, y].moverlapcrzRD.GA[x, y]+  
oGL[x, y].oVDR[x, y].omg0A[x, y].moverlapcrzRD.GA[x, y];

oGILD[x\_, y\_]:=omg0R[x, y].oVLD[x, y].oGL[x, y]+  
omg0l[x, y].oVLD[x, y].oGA[x, y];

oGIRD[x\_, y\_]:=omg0R[x, y].oVRD[x, y].oGL[x, y]+  
omg0l[x, y].oVRD[x, y].oGA[x, y];

GIDL[x\_, y\_]:=GR[x, y].VDL[x, y].mg0l[x, y]+  
GL[x, y].VDL[x, y].mg0A[x, y];

GIDR[x\_, y\_]:=GR[x, y].VDR[x, y].mg0l[x, y]+

GL[x, y].VDR[x, y].mg0A[x, y];

GLd = -1/2 \* Parallelize[Table[omega \* NIntegrate  
 [Tr[moverlapcrzLD.(oGsLGIDL[x, y] + 0.5 \* oGSDLGIDL[x, y]+  
 0.5 \* oGSLDGIDL[x, y]) + (oGsLGILD[x, y] + 0.5 \* oGSDLGILD[x, y]+  
 0.5 \* oGSLDGILD[x, y]).moverlapcrzDL+  
 moverlapcrzRD.(oGsLGIDR[x, y] + 0.5 \* oGSDLGIDR[x, y]+  
 0.5 \* oGSLDGIDR[x, y]) + (oGsLGIRD[x, y]+  
 0.5 \* oGSDLGIRD[x, y] + 0.5 \* oGSLDGIRD[x, y]).moverlapcrzDR+  
 2 \* mS.(oGsLGID[x, y] + 0.5 \* oGSDLGID[x, y] + 0.5 \* oGSLDGID[x, y])],  
 {x, -8, 8}, MaxRecursion -> 50,  
 Method -> {GlobalAdaptive, MaxErrorIncreases -> 10000}],  
 {y, Emin, Emax, dE}], Method -> "FinestGrained"];

GLLp = Parallelize[Table[NIntegrate  
 [Tr[(oGsLGILD[x, y] + 0.5 \* oGSDLGILD[x, y] + 0.5 \* oGSLDGILD[x, y]).  
 (VDL[x, y] - 0.5 \* omega \* moverlapcrzDL)-  
 (VLD[x, y] - 0.5 \* omega \* moverlapcrzLD).  
 (oGsLGIDL[x, y] + 0.5 \* oGSDLGIDL[x, y]+  
 0.5 \* oGSLDGIDL[x, y]) + 0.5 \* oGILD[x, y].moverlapcrzDL-  
 0.5 \* moverlapcrzLD.GIDL[x, y]],  
 {x, -8, 8}, MaxRecursion -> 50,  
 Method -> {GlobalAdaptive, MaxErrorIncreases -> 10000}],  
 {y, Emin, Emax, dE}], Method -> "FinestGrained"];

GLRp = Parallelize[Table[NIntegrate  
 [Tr[(oGsRGILD[x, y] + 0.5 \* oGSDRGILD[x, y] + 0.5 \* oGSRDGILD[x, y]).  
 (VDL[x, y] - 0.5 \* omega \* moverlapcrzDL)-  
 (VLD[x, y] - 0.5 \* omega \* moverlapcrzLD).  
 (oGsRGIDL[x, y] + 0.5 \* oGSDRGIDL[x, y]+  
 0.5 \* oGSRDGIDL[x, y])], {x, -8, 8}, MaxRecursion -> 50,  
 Method -> {GlobalAdaptive, MaxErrorIncreases -> 10000}],  
 {y, Emin, Emax, dE}], Method -> "FinestGrained"];

```

GRd = -1/2 * Parallelize[Table[omega * NIntegrate
[Tr[moverlapcrzLD.(oGsRGIDL[x, y] + 0.5 * oGSDRGIDL[x, y]+
0.5 * oGSRDGIDL[x, y]) + (oGsRGILD[x, y] + 0.5 * oGSDRGILD[x, y]+
0.5 * oGSRDGILD[x, y]).moverlapcrzDL+
moverlapcrzRD.(oGsRGIDR[x, y] + 0.5 * oGSDRGIDR[x, y]+
0.5 * oGSRDGIDR[x, y]) + (oGsRGIRD[x, y]+
0.5 * oGSDRGIRD[x, y] + 0.5 * oGSRDGIRD[x, y]).moverlapcrzDR+
2 * mS.(oGsRGID[x, y] + 0.5 * oGSDRGID[x, y] + 0.5 * oGSRDGID[x, y])],
{x, -8, 8}, MaxRecursion -> 50,
Method -> {GlobalAdaptive, MaxErrorIncreases -> 10000}],
{y, Emin, Emax, dE}], Method -> "FinestGrained"];

```

(\*Kad se  $y$  fiksira na vrednost rezonantne energije od 1.29, u gornjim izrazima za konduktansu se umesto  $y$  unosi omega kao promenljiva u Table\*)

$$GLR = GLRp - GRd * (GLLp + GLRp)/(GRd + GLd)$$

# Bibliografija

- [1] Arieh Aviram and Mark A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **29**, 277 (1974).
- [2] Amar H. Flood, J. Fraser Stoddart, David W. Steuerman, James R. Heath, *Science* **306**, 2055 (2004).
- [3] James R. Heath and Mark A. Ratner, *Physics Today*, 43 (2003).
- [4] J. Gabelli, G. Feve, J.-M. Berroir, B. Placais, A. Cavanna, B. Etienne, Y. Jin, and D. C. Glattli, *Science* **313**, 499 (2006).
- [5] L Zhang, FX Gu, JM Cha, AZ Wang, RS Langer and OC Farokhzad, *CLINICAL PHARMACOLOGY AND THERAPEUTICS* **83**, 761 (2008); A. Cavalcanti, B. Shirinzadeh, Robert A. Freitas Jr, and Ta Hogg, *Nanotechnology* **19**, 015103 (2008); P. Couvreur and C. Vauthier, *Pharm. Res.* **23**, 1417 (2006); Adriano Cavalcanti, Bijan Shirinzadeh, Mingjun Zhang and Luiz C. Kretly, *Sensors* **8**, 2932 (2008); Fernando Patolsky, Brian P. Timko, Guihua Yu, Ying Fang, Andrew B. Greytak, Gengfeng Zheng and Charles M. Lieber, *Science* **313**, 1100 (2006).
- [6] A. Meller, L. Nivon, and D. Branton, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3435 (2001); Francis S. Collins, Eric D. Green, Alan E. Guttmacher, and Mark S. Guyer, *Nature* **422**, 835 (2003); Michael Zwolak and Massimiliano di Ventra, *Nano Lett.* **5**, 421 (2005); Robert F. Service, *Science* **311**, 1544 (2006); Radomir Zikic, Predrag S. Krstić, X.-G. Zhang, Miguel Fuentes-Cabrera, Jack Wells, and *Phys. Rev. E* **74**, 011919 (2006); Johan Lagerqvist, Michael Zwolak, and Massimiliano Di Ventra, *Nano Lett.* **6**, 779 (2006); Michael Zwolak and Massimiliano Di Ventra, *Rev. Mod. Phys.* **80**, 141 (2008); Jay Shendure and Hanlee Ji, *Nature Biotechnology* **26**, 1135 (2008).

- [7] Rolf Landauer, IBM J. Res. Dev., **1** (1957).
- [8] Yoseph Imry and Rolf Landauer, Rev. Mod. Phys. **71**, S306 (1999).
- [9] Michael V. Moskalets, *Scattering Matrix Approach to Non-Stationary Quantum Transport* (Imperial College Press, 2012).
- [10] C. Caroli, R. Combescot, P. Nozieres, and D. Saint-James, J. of Phys. C: Solid State Physics **4**, 916 (1971).
- [11] A. R. Williams, Peter J. Feibelman, and N. D. Lang, Phys. Rev. B **26**, 5433 (1982).
- [12] Supriyo Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems* (Cambridge University Press, 1995).
- [13] L.P. Kadanoff and G. Baym, *Quantum Statistical Mechanics: Green's Function Methods in Equilibrium and Nonequilibrium Problems* (Advanced Book Classics Series, Basic Books, 1994).
- [14] Gordon Baym, Phys. Rev. **127**, 1391 (1962).
- [15] U. von Barth, N. E. Dahlen, R. van Leeuwen, and G. Stefanucci, Phys. Rev. B **72**, 235109 (2005); C.-O. Almbladh, U. von Barth, and R. van Leeuwen, Int. J. of Mod. Phys. B, **13**, 535 (1999).
- [16] Pawel Danielewicz, Annals of Physics **152**, 239 (1984).
- [17] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136**, B864 (1964).
- [18] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133(1965).
- [19] W. Kohn, Density Functional Theory: Fundamentals and Applications, in *Highlights of Condensed Matter Theory*, edited by F. Bassani, F. Fumi, and M. P. Tosi (North-Holland, Amsterdam, 1985), pp. 115.
- [20] Mads Brandbyge, José-Luis Mozos, Pablo Ordejón, Jeremy Taylor, and Kurt Stokbro, Phys. Rev. B **65**, 165401 (2002).
- [21] Jeremy Taylor, Hong Guo, and Jian Wang, Phys. Rev. B **63**, 121104 (2001).

- [22] Yongqiang Xue, Supriyo Datta, and Mark A. Ratner, Chem. Phys. **281**, 151 (2002).
- [23] A. R. Rocha, V. M. Garcia-Suarez, S. Bailey, C. Lambert, J. Ferrer, and S. Sanvito, Phys. Rev. B **73**, 085414 (2006).
- [24] Markus Büttiker, Phys. Rev. B **46**, 12485 (1992).
- [25] M. Büttiker, J. Phys.:Condens. Matter **5**, 9361 (1993).
- [26] M. Büttiker, A. Prêtre, and H. Thomas, Phys. Rev. Lett. **70**, 4114 (1993).
- [27] M. Büttiker, H. Thomas, and A. Prêtre, Physics Letters A **180**, 364 (1993).
- [28] M. Büttiker, IL NOUVO CIMENTO **110**, 509 (1995).
- [29] A. Prêtre, H. Thomas, and M. Büttiker, Phys. Rev. B **54**, 8130 (1996).
- [30] HM Pastawski, Phys. Rev. B **44**, 6329 (1991).
- [31] Antti-Pekka Jauho, Ned S. Wingreen, and Yigal Meir, Phys. Rev. B **50**, 5528 (1994).
- [32] M. P. Anantram and S. Datta, Physical Review B **51**, 7632 (1995).
- [33] Baigeng Wang, Jian Wang, and Hong Guo, Phys. Rev. Lett. **82**, 398 (1999).
- [34] P. Myöhänen, A. Stan, G. Stefanucci, and R. van Leeuwen, Phys. Rev. B **80**, 115107(2009).
- [35] Gianluca Stefanucci and Robert van Leeuwen, *NONEQUILIBRIUM MANY-BODY THEORY OF QUANTUM SYSTEMS* (Cambridge University Press, 2013).
- [36] Erich Runge and E. K. U. Gross, Phys. Rev. Lett. **52**, 997 (1984).
- [37] Ralph Gebauer and Roberto Car, Phys. Rev. B **70**, 125324 (2004).
- [38] Kieron Burke, Roberto Car, and Ralph Gebauer, Phys. Rev. Lett. **94**, 146803 (2005).

- [39] S. Kurth, G. Stefanucci, C.-O. Almbladh, A. Rubio, and E.K.U. Gross, *Phys. Rev. B* **72**, 035308 (2005).
- [40] Xiao Zheng, Fan Wang, ChiYung Yam, Yan Mo, and GuanHua Chen, *Phys. Rev. B* **75**, 195127 (2007).
- [41] Carsten A. Ulrich, *Time-Dependent Density-Functional Theory* (Oxford University Press Inc., New York , 2012).
- [42] LEO P. KOUWENHOVEN, CHARLES M. MARCUS, PAUL L. MCEUEN, SEIGO TARUCHA, ROBERT M. WESTERVELT, AND NED S. WINGREEN, *ELECTRON TRANSPORT IN QUANTUM DOTS* in Mesoscopic Electron Transport (NATO ASI Series, Series E: Applied Sciences-Vol. 45, Springer-Science+Business Media, B.V.).
- [43] Y. Alhassid, *Rev. Mod. Phys.* **72**, 895 (2000).
- [44] Stephanie M. Reimann and Matti Manninen, *Rev. Mod. Phys.* **74**, 1283 (2002).
- [45] W. G. van der Wiel, S. D. Franceschi, J. M. Elzerman, T. Fujisawa, S. Tarucha, and L. P. Kouwenhoven, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 1 (2003).
- [46] A. P. Alivisatos, *Science* **271**, 933 (1996); Cherie R. Kagan, Efrat Lifshitz, Edward H. Sargent and Dmitri V. Talapin, *Science* **353**, 885 (2016).
- [47] J. Stangl, V. Holý, and G. Bauer, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 725 (2004); B. J. Riel, *American Journal of Physics* **76**, 750 (2008).
- [48] Thomas Ihn, *Semiconductor Nanostructures Quantum States and Electronic Transport* (Cambridge University Press, 2008).
- [49] Stefan Fölsch, Jesús Martnez-Blanco, Jianshu Yang, Kiyoshi Kanisawa and Steven C. Erwin, *Nature Nanotechnology* **9**, 505 (2014).
- [50] Herman Gudjonson, Mikhail A. Katsa, Kun Liub, Zhihong Nied, Eugenia Kumachevac, and Federico Capasso, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **111**, E639 (2013); B. Douçot and L. B. Ioffe, *Rep. Prog. Phys.* **75**, 072001 (2012); Y. S. Weinstein and C. S. Hellberg, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 110501 (2007).

- [51] P. C. Snijders and H. H. Weitering, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 307 (2010); V. Mourik, K. Zuo, S. M. Frolov, S. R. Plissard, E. P. A. M. Bakkers and L. P. Kouwenhoven, *Science* **336**, 1003 (2012); J. Alicea, *Prog. Phys.* **75**, 076501 (2012); M. Bayer, P. Hawrylak, K. Hinzer, S. Fafard, M. Korkusinski, Z. R. Wasilewski, O. Stern and A. Forchel, *Science* **291** 451 (2001); H. Jeong, A. M. Chang and M. R. Melloch, *Science* **293**, 221(2001).
- [52] Ángel Rivas and Susana F. Huelga, *Open Quantum Systems* (Springer, 2012).
- [53] Sebastian Fortin, Olimpia Lombardi and Mario Castagnino, *Braz. J. Phys.* **44** 138 (2013).
- [54] Wojciech Hubert Zurek, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 715 (2003).
- [55] S. Nakajima, *Prog. Theor. Phys.* **20**, 948 (1958).
- [56] R. Zwanzig, *J. Chem. Phys.* **33**, 1338 (1960).
- [57] G. Lindblad, *Commun. Math. Phys.* **48**, 119 (1976).
- [58] Michael Bonitz, *Quantum Kinetic Theory* (Springer, second Ed. 2016).
- [59] A. Akbari, M. J. Hashemi, A. Rubio, R. M. Nieminen, and R. van Leeuwen, *Phys. Rev. B* **85**, 235121 (2012).
- [60] Maximilian Schlosshauer, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 1267 (2004).
- [61] U. Hohenester and W. Pötz, *Phys. Rev. B* **56**, 13177 (1997).
- [62] M. D. Ventra, *Electrical transport in nanoscale systems* (Cambridge University Press, 2008).
- [63] Yadong Wei and Jian Wang, *Phys. Rev. B* **79**, 195315 (2009).
- [64] Yoseph Imry, *INTRODUCTION TO MESOSCOPIC PHYSICS* (Cambridge University Press, 1997).
- [65] Yunjin Yu, Bin Wang, and Yadong Wei, *J. Chem. Phys.* **127**, 104701 (2007).
- [66] T. Yamamoto, K. Sasaoka, and S. Watanabe, *Phys. Rev. B* **82**, 205404 (2009).



- [67] Altshuler, B.L., A.G. Aronov, and D.E. Khmel'nitsky, *J. Phys. C.* **15**, 7367 (1982).
- [68] Maximilian Schlosshauer, *DECOHERENCE AND THE QUANTUM-TO-CLASSICAL TRANSITION* (Springer, 2007).
- [69] Eric Akkermans and Gilles Montambaux, *Mesoscopic Physics of Electrons and Photons* (Cambridge University Press, 2007).
- [70] Esteban A. Calzetta and Bei-Lok B. Hu, *Nonequilibrium Quantum Field Theory* (Cambridge University Press, 2008).
- [71] J. B. Johnson, *Phys. Rev.* **32**, 97 (1928); H. Nyquist, *Phys. Rev.* **32**, 110 (1928).
- [72] M. Büttiker, Y. Imry, R. Landauer, and S. Pinhas, *Phys. Rev. B* **31**, 6207 (1985).
- [73] R. Landauer, *Physica Scripta*, **T42**, 110 (1992).
- [74] M. Büttiker, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 1761 (1986).
- [75] Gerd Bergmann, *Physics Reports* **107**, 1 (1984).
- [76] *Physics of Quantum Electron Devices*, ed. F. Capasso, (Springer, 1990).
- [77] Yoseph Imry, *Europhys. Lett.* **1**, 249 (1986); S. Feng and P. A. Lee, *Science* **251**, 633 (1991); B. L. Altshuler, *JETP Lett.* **41**, 648; P.A. Lee and A.D. Stone, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1623 (1985).
- [78] R. A. Webb, S. Washburn, C. P. Umbach, and R. B. Laibowitz, *Phys. Rev. Lett.* **54**, 2696 (1985).
- [79] B.L. Altshuler, A.G. Aronov and B.Z. Spivak, *JETP Lett.* **33**, 101 (1981); D.Yu. Sharvin and Yu.V. Sharvin, *JETP Lett.* **34**, 272 (1981).
- [80] B.L. Altshuler, P.A. Lee and R.A. Webb, *editors*, MODERN PROBLEMS IN CONDENSED MATTER SCIENCES **30**, MESOSCOPIC PHENOMENA IN SOLIDS, NORTH-HOLLAND (1991).

- [81] R. Landauer, *Philos. Mag.* **21**, 863 (1970); D. J. Thouless, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1167 (1977); N. Giordano, *Phys. Rev. B* **22**, 5635 (1980); P. W. Anderson, D. J. Thouless, E. Abrahams and D. S. Fisher, *Phys. Rev. B* **22**, 3519 (1980).
- [82] P. Drude, *Annalen der Physik* **1**, 566 (1900); L.W. Boltzmann, *Ber. Wien. Akad.* **66**, 275 (1872); R. Kubo, *J. Phys. Soc. Japan* **12**, 570 (1959).
- [83] R. Landauer, *IBM J. Res. Dev.* **32**, 306 (1988).
- [84] B.J. van Wees, H. van Houten, C.W.J. Beenakker, J.G. Williamson, L.P. Kouwenhoven, D. van der Marel and C.T. Foxon, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 848 (1988); B.J. van Wees, L.P. Kouwenhoven, E.M.M. Willems, C.J.P.M. Harmans, J.E. Mooij, H. van Houten, C.W.J. Beenakker, J.G. Williamson, and C.T. Foxon, *Phys. Rev. B* **43**, 12431 (1991).
- [85] Kenji Hirose and Nobuhiko Kobayashi, *Quantum Transport Calculations for Nanosystems* (CRC Press, 2014).
- [86] Daniel S. Fisher and Patrick A. Lee, *Phys. Rev. B* **23**, 6851 (1981).
- [87] Fernando Sols, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2874 (1991).
- [88] Morten Holm Pedersen and Markus Büttiker, *Phys. Rev. B* **58**, 12993 (1998).
- [89] L. H. Thomas, *Proc. Camb. Philos. Soc.* **23**, 542 (1927); E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei* **6**, 602607 (1927).
- [90] P. A. M. Dirac, *Proc. Camb. Phil. Soc.* **26**, 376 (1930).
- [91] C. F. von Weizsäcker, *Z. Physik* **96**, 431 (1935).
- [92] Elliott H. Lieb, *Rev. Mod. Phys.* **53**, 603 (1981).
- [93] N. David Mermin, *Phys. Rev.* **137**, A1441 (1965).
- [94] Helmut Eschrig, *Phys. Rev. B* **82**, 205120 (2010); Attila Cangi and Aurora Pribram-Jones *Phys. Rev. B* **92**, 161113(R) (2015).
- [95] M. Gell-Mann and F. Low, *Phys. Rev.* **84**, 350 (1951); L.G. Molinari, *J. Math. Phys.* **48**, 052113 (2007).

- [96] Per-Olov Löwdin and Harrison Shull, *Phys. Rev.* **101**, 1730 (1956).
- [97] F. W. Averill and G. S. Painter, *Phys. Rev. B* **15**, 2498 (1992); S. G. Wang and W. H. E. Schwarz *J. Chem. Phys.* **105**, 4641 (1996); P. R. T. Schipper, O. V. Gritsenko and E. J. Baerends, *Theor. Chem. Acc.* **99**, 329 (1998); P. R. T. Schipper, O. V. Gritsenko and E. J. Baerends *J. Chem. Phys.* **111**, 4056 (1999).
- [98] M. Levy, *Phys. Rev. A* **26**, 1200 (1982).
- [99] E. H. Lieb, *Int. J. Quant. Chem.* **24**, 243 (1983).
- [100] Helmut Eschrig, *The fundamentals of density functional theory* (Teubner-Texte zur Physik, Teubner, 1996).
- [101] H. Eschrig and W. E. Pickett, *Solid State Commun.* **118**, 123 (2001); W. Kohn, A. Savin and C. A. Ullrich, *Int. J. Quantum Chem.* **100**, 20 (2004).
- [102] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).
- [103] Y. Zhang and W. Yang, *J. Chem. Phys.* **109**, 2604 (1998).
- [104] M. Lundberg and P. E. M. Siegbahn, *J. Chem. Phys.* **122**, 224103 (2005).
- [105] R. G. Parr and W. Yang, *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, (Oxford University, Oxford, 1989).
- [106] W. Koch and M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, (Wiley-VCH, New York, 2000).
- [107] B. G. Johnson, C. A. Gonzales, P. M. W. Gill, and J. A. Pople, *Chem. Phys. Lett.* **221**, 100 (1994).
- [108] L. Deng, V. Branchadell, and T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **116** 10645, (1994).
- [109] R. Merkle, A. Savin, and H. Preuss, *J. Chem. Phys.*, **97**, 9216 (1992).
- [110] T. Bally and G. N. Sastry, *J. Phys. Chem. A*, **101**, 7923 (1997).

- [111] C. Legrand, E. Suraud and P. G. Reinhard, *J. Phys. B* **35**, 1115, (2002); I. Ciofini, H. Chermette and C. Adamo, *Chem. Phys. Lett.* **380**, 12 (2003); U. Ludin and O. Eriksson, *Int. Journal of Quant. Chem.* **81**, 247 (2001); J. Garza, R. Vargas, J. A. Nichols and D. A. Dixon, *J. Chem. Phys.* **114**, 639 (2001); S. Patchkovskii and T. Ziegler, *J. Chem. Phys.* **116**, 7806 (2002).
- [112] J. F. Janak, *Phys. Rev. B* **18**, 7165 (1978).
- [113] J. P. Perdew, R. G. Parr, M. Levy and J. L. Balduz, Jr., *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1691 (1982); J. P. Perdew and M. Levy, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 1884 (1983).
- [114] R.M. Dreizler and E.K.U. Gross, *Density Functional Theory: An Approach to the Quantum Many-Body Problem* (Springer-Verlag, 1990).
- [115] C. Toher, A. Filippetti, S. Sanvito, and Kieron Burke, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 146402 (2005).
- [116] C. Fiolhais, F. Nogueira, and M. Marques, *A Primer in Density Functional Theory*, (Springer-Verlag, New York, 2003).
- [117] Jørgen Rammer, *Rev. Mod. Phys.* **63**, 781 (1991).
- [118] G. Rickayzen, *Green's functions and condensed matter* (Academic Press, 1980).
- [119] Hartmut Haug and Antti-Pekka Jauho, *Quantum kinetics in transport and optics of semiconductors* (Springer, 2008), Second Ed.
- [120] M. Dražić, V. Cerovski, and R. Žikić, *Physica Status Solidi b* **251**, 1438 (2014).
- [121] Walter Kohn, *Rev. Mod. Phys.* **71**, 1253 (1999).
- [122] M. P. Lopez Sancho, J. M. Lopez Sancho, and J. Rubio, *J. of Phys. F: Metal Physics* **14**, 1205 (1984).
- [123] Vanević Mihajlo, Ph.D. thesis, University of Basel, (2008).
- [124] J. Hubbard, *Proc. R. Soc. Lond. A* **243**, 336 (1958).
- [125] K. S. Singwi, M. P. Tosi, and R. H. Land, *Phys. Rev.* **176** (1968).

- [126] R. E. Prange, Phys. Rev. **131**, 1083 (1963).
- [127] Alexei A. Stuchebrukhov, J. Chem. Phys. **105**, 10819 (1996).
- [128] Alexei A. Stuchebrukhov, J. Chem. Phys. **107**, 6495 (1997).
- [129] Alexei A. Stuchebrukhov, J. Chem. Phys. **108**, 8510 (1998).
- [130] E. Emberly and G. Kirczenow, Phys. Rev. Lett. **81**, 5205 (1998).
- [131] E. G. Emberly and G. Kirczenow, J. Phys.: Condens. Matter **11**, 6911 (1999).
- [132] S.T. Rittenhouse and B.L. Johnson, Phys. Rev. B **71**, 035118 (2005).
- [133] K. W. Sulston, S. G. Davison, Phys. Rev. B **67**, 195326 (2003).
- [134] J. Fransson, O. Eriksson, and I. Sandalov, Phys. Rev. B **64**, 153403 (2001).
- [135] R. S. Mulliken and C. A. Rieke, J. Am. Chem. Soc. **63**, 1770 (1941).
- [136] G. W. Wheland, J. Am. Chem. Soc. **63**, 2025 (1941).
- [137] P.-O. Löwdin, J. Chem. Phys. **18**, 365 (1949).
- [138] P.-O. Löwdin, Adv. Phys. **5**, 1 (1956).
- [139] B. H. Chirgwin and C. A. Coulson, Proc. R. Soc. A **201**, 196 (1950).
- [140] G. D. Re, *The non-orthogonal problem and orthogonalization procedures in Quantum science, methods and structure* Springer science+business media, LLC, (1976).
- [141] Yanxia Xing, Bin Wang, and Jian Wang, Phys. Rev. B **82**, 205112(2010).
- [142] Yan Ho Kwok, Hang Xie, Chi Yung Yam, Xiao Zheng, and Guan Hua Chen, J. Chem. Phys. **139**, 224111 (2013).
- [143] K. S. Thygesen, Phys. Rev. B **73**, 035309 (2006).
- [144] D. Sánchez-Portal, E. Artacho, and J. M. Soler, J. Phys.: Condens. Matter **8**, 3859 (1996).
- [145] Pablo Ordejón, Comput. Mater. Sci. **12**, 157 (1998).

- [146] José Soler, Emilio Artacho, Julian D Gale, Alberto García, Javier Janquera, Pablo Ordejón, and Daniel Sánchez-Portal, *J. Phys.:Condens. Matter* **14**, 2745 (2002).
- [147] Alan E. Reed, Robert B. Weinstock, and Frank Weinhold, *J. Chem. Phys.* **83**, 735 (1985).
- [148] Aurora E. Clark, Ernest R. Davidson, *Int. J. Quant. Chem.* **93**, 384 (2003).
- [149] Raul Carbó -Dorca, Patrick Bultinck, *J. Math. Chem.* **36**, 231 (2004).
- [150] Soumen Saha, Ram Kinkar Roy, and Paul W. Ayers, *Int. J. Quant. Chem.* **109**, 1790 (2008).
- [151] Jordan J. Philips, Mathew A. Hudspeth, Philip M. Browne Jr. and Juan E. Peralta, *Chem. Phys. Lett.* **495**, 146 (2010).
- [152] Paulo C. P. de Andrade and José A. Freire, *J. Chem. Phys.* **118**, 6733 (2003).
- [153] M. Soriano, and J.J. Palacios, *Phys. Rev. B* **90**, 075128 (2015).
- [154] Zhenhua Chen, Xun Chen, and Wei Wu, *J.Chem.Phys.* **138**, 164119 (2013).
- [155] Zhenhua Chen, Xun Chen, and Wei Wu, *J.Chem.Phys.* **138**, 164120 (2013).
- [156] Zhenhua Chen, Xun Chen, Fuming Ying, Junjing Gu, Huaiyu Zhang, and Wei Wu, *J.Chem.Phys.* **141**, 134118 (2014).
- [157] C. M. Goringe, D. R. Bowler, and E. Hernández, *Rep. Prog. Phys.* **60**, 1447 (1997).
- [158] M. Elstner, D. Porezag, G. Jungnickel, J. Elsner, M. Haugk, T. Frauenheim, S. Suhai, and G. Seifert, *Phys. Rev. B* **58**, 7260 (1998).
- [159] E. Artacho, D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, A. Garcia, and J.M. Soler, *Phys. Status Solidi b* **215**, 809 (1999).
- [160] D. A. Mirabella, C. M. Aldao, and R. R. Deza, *Am. J. Phys.* **62**, 162 (1993).
- [161] K. W. Sulston, S. G. Davison, *Int. J. Quant. Chem.* **113**, 1498 (2013).

- [162] A. Meir and N. S. Wingreen, Phys. Rev. Lett. **68**, 2512 (1992).
- [163] Joseph Maciejko, Jian Wang, and Hong Wang, Phys. Rev. B **74**, 185324 (2006).
- [164] F. D. M. Haldane, Phys. Rev. Lett. **67**, 937 (1991).
- [165] J. Q. You, C.-H.Lam, and H. Z. Zheng, Phys. Rev. B **62**, 1978 (2000).
- [166] H. Ness and L. K. Dash, Phys. Rev. B **84**, 235428 (2011).
- [167] O. Svetsov and X. Waintal, Phys. Rev. B **87**, 085304 (2013).
- [168] M. Strange, C. Rostgaard, H. Häkkinen, and K. S. Thygesen, Phys. Rev. B **83**,115108 (2011).
- [169] E. Artacho and L. M. del Bosch, Phys. Rev. B **43**, 5770 (1991).
- [170] J. M. Norbeck and R. Mcweeny, Chem. Phys. Lett **34**, 206 (1975).
- [171] L. Lathouwers, *Biorthonormal Bases in Hilbert Space in Quantum science, methods and structure* (Springer science+business media, LLC, 1976).
- [172] J. P. Dahl, Int. J. Quant. Chem. **14**, 191 (1978).
- [173] C. E. Heil, *A Basis Theory Primer* (Birkhäuser, 2011).
- [174] C. D. Meyer, *Martix Analysis and Applied Linear Algebra* (SIAM, 2004).
- [175] A. Altland and B. Simons, *Condensed Matter Field Theory* (Cambridge University Press, 2010).
- [176] D. C. Langreth, *Linear and nonlinear response theory with applications in Linear and Nonlinear Electron Transport in Solids* (Springer science+business media, LLC, 1976).
- [177] R. Carbo and C. Arnau, Int. J. Quant. Chem. **14**, 209 (1978).
- [178] Miloš S. Dražić, Viktor Cerovski and Radomir Zikic, Int. J. Quant. Chem. **117**, 57 (2017).

## BIOGRAFIJA

Miloš Dražić je rođen 1978. godine u Zemunu, gde je završio osnovnu školu i gimnaziju, a potom je upisao Fizički fakultet Univerziteta u Beogradu, smer teorijska i eksperimentalna fizika. Nakon što je diplomirao 2008. upisuje doktorske studije na Fizičkom fakultetu Univerziteta u Beogradu. Od januara 2009. godine do zaposlenja na Institutu za fiziku u Beogradu januara 2011. godine, Miloš Dražić je bio stipendista Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Vlade Republike Srbije. Trenutno je angažovan na projektu "Elektronske, transportne i optičke osobine nanofaznih materijala", Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja, a 2014. je izabran u zvanje istraživač saradnik. Do sada je u međunarodnim časopisima objavio dva rada.

Naučno istraživanje Miloša Dražića je usmereno na teorijsko proučavanje i opis elektronskog, vremenski promenljivog kvantnog transporta kroz mezoskopske sisteme, korišćenjem formalizma Grinovih funkcija i mogućnostima njegove sprege sa teorijom funkcionala gustine.



# Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Милош Дражић

Број индекса 8028/2015

## Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Теорија електронског транспорта кроз квантне тачке и молекуле

---

---

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

**Потпис аутора**

У Београду, 10. 4. 2017.



---

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Милош Дражић

Број индекса 8028/2015

Студијски програм Физика кондензоване материје и статистичка физика

Наслов рада Теорија електронског транспорта кроз квантне тачке и молекуле

Ментор др Виктор Церовски

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

**Потпис аутора**

У Београду, 10. 4. 2017.



A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Miroslav Dragic', is written over a horizontal line.

## Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Теорија електронског транспорта кроз квантне тачке и молекуле

---

---

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.  
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

**Потпис аутора**

У Београду, 10. 4. 2017.



1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.