

# 分子传输

**María Camarasa-Gómez<sup>\*1,2</sup>, Daniel Hernangómez-Pérez<sup>\*3</sup>, Jan Wilhelm<sup>4</sup>, Alexej Bagrets<sup>5</sup>,  
and Ferdinand Evers<sup>\*4</sup>**

<sup>1</sup>Departamento de Polímeros y Materiales Avanzados: Física, Química y Tecnología, Facultad de Química, UPV/EHU, Apartado 1072, 20018 Donostia-San Sebastián, Spain

<sup>2</sup>Centro de Física de Materiales CFM/MPC (CSIC-UPV/EHU), Paseo Manuel de Lardizabal 5, 20018 Donostia-San Sebastián, Spain

<sup>3</sup>CIC nanoGUNE BRTA, Tolosa Hiribidea 76, 20018 San Sebastián, Spain

<sup>4</sup>Institute of Theoretical Physics and Regensburg Center for Ultrafast Nanoscopy (RUN), University of Regensburg, 93040 Regensburg, Germany

<sup>5</sup>Institute of Nanotechnology, Karlsruhe Institute of Technology, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany, and Steinbuch Centre for Computing, Karlsruhe Institute of Technology, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany (*currently at ITK Engineering GmbH*)

\*: 本项贡献的协调员

## 总结

单分子接头 [1, 2, 3, 4]——一种纳米级系统，其中分子连接到金属电极——为研究非平衡多体量子系统的电荷、自旋和能量传输提供了一个独特的平台，在凝聚态物理学的其他领域中几乎找不到类似的例子。在过去几十年里，这些系统揭示了一系列显著的量子现象，包括量子干涉 [1, 5]、非平衡自旋转换 [6]、二极管行为 [7] 或手性诱导的自旋选择性 [8]，以及其他许多现象 [2, 3]。为了详细理解，结果表明拥有基于可用从头计算的工具对于准确描述此类系统的量子输运是至关重要的 [2, 3]。需要被能够捕捉分子的复杂电子结构，有时在存在电子-电子或电子-声子相互作用的情况下，在非平衡环境中。这样的工具是必不可少的也是用于实验观察到的现象解释为参数化的紧束缚模型用于量子输运问题。

虽然 FHI-aims 也提供了专门的传输例程 [9, 10, 11]，例如用于化学功能化的纳米管或纳米管网，但在本节中我们的重点是设计用于单分子传输模拟的 AITRANSS 软件包 [12, 13, 14, 15]。AITRANSS 是一个独立的后处理工具，与 FHI-aims 结合可以计算电子传输性质，以及原子投影的态密度、自旋性质和分子结中扫描隧道显微镜图像的模拟。代码的试点版本将这些功能扩展到施加偏压下的非线性传输，并计划在未来发布的软件包中包含这些特性。

## 当前实施状态

AITRANSS 代码实现了非平衡格林函数形式主义 (NEGF) [3, 4, 16, 17]；AITRANSS 可以处理闭壳层和自旋极化接触 [14]，也可以处理自旋轨道耦合 [13, 18]。计算电子传输中的一个核心元素是（弹道）传输函数，可以通过迹公式 [19] 获得

$$T(E) = \text{Tr} \left[ \hat{\Gamma}_L \hat{G}(E) \Gamma_R \hat{G}^\dagger(E) \right], \quad (1)$$

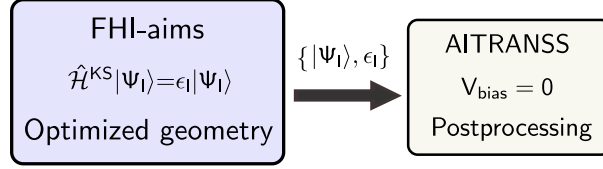


图 1: 仅包含后处理的循环结合 FHI-aims 和 AITRANSS 包的工作流程。

其中  $\hat{G}(E)$  表示在引线存在下的扩展分子的格林函数，即。源和漏。扩展分子包括一部分作为金属簇的引线，这些金属簇与分子接触；构建 AITRANSS 提供了多种优势，例如，电极之间的相对取向具有完全的灵活性。如 elsewhere[3] 所述，格林函数可以通过分区获得，

$$\hat{G} = (E\mathbb{I} - \hat{\mathcal{H}}^{KS} - \hat{\Sigma})^{-1}. \quad (2)$$

这里， $\mathbb{I}$  表示恒等算子， $\hat{\mathcal{H}}^{KS}$  表示 Kohn-Sham 哈密顿量， $\hat{\Sigma} = \hat{\Sigma}_L + \hat{\Sigma}_R$  表示左 ( $L$ ) 和右 ( $R$ ) 引线的自能算子。最后， $\hat{\Gamma}_{L,R}$  表示自能算符  $\Sigma_{L,R}$  的反厄米特部分。AITRANSS 的一个显著特点是其使用模型自能方法 [12, 14, 20] 实现了计算高效的吸收边界条件。在此方案中，自能由下式给出

$$\hat{\Sigma}_\alpha = \sum_{\tilde{\mu}, \tilde{\nu} \in \mathcal{S}_\alpha} |\tilde{\mu}\rangle [\delta\epsilon - i\eta] \delta_{\tilde{\mu}\tilde{\nu}} \langle \tilde{\nu}|, \quad (3)$$

其中， $\delta\epsilon$  是实际的能量偏移，而  $\eta$  则描述了虚部，这对应于散射区域外的局部、能量独立的材料特定泄漏率。请注意，自能仅应用于与扩展分子中最远离分子的导电原子相对应的子空间  $\mathcal{S}_\alpha$  中。

仅进行后处理的计算。最简单的操作模式是非自洽的，见图 1，即。没有反馈环路。该过程从使用来自 FHI-aims 的分子结优化几何的标准 DFT 计算开始。它提供了 Kohn-Sham 能量  $\{\epsilon_I\}$  和轨道

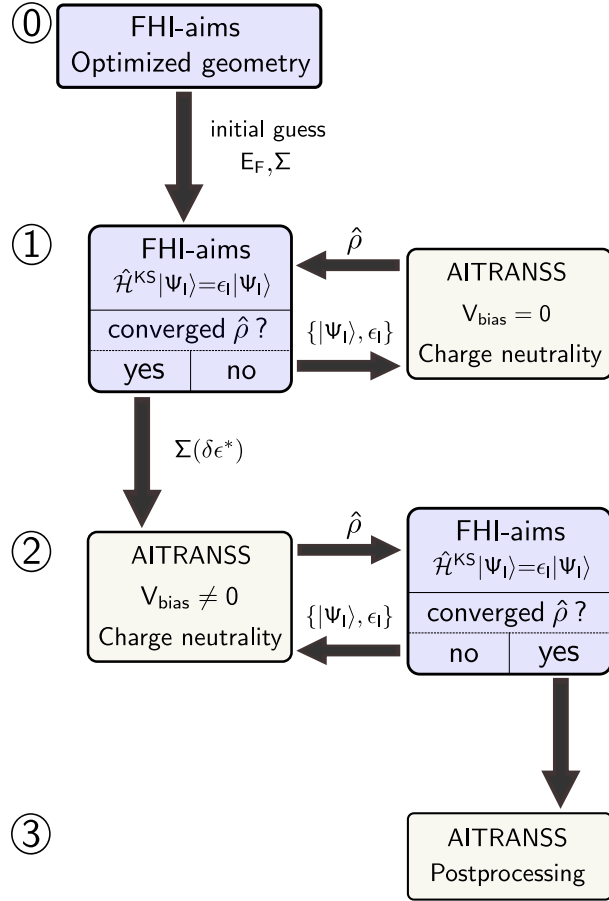
$$\Psi_I(\mathbf{r}) = \sum_{m=1}^{N_B} B_{ml} \varphi_m(\mathbf{r}), \quad (4)$$

其中  $N_B$  是轨道的数量， $B_{ml}$  是分子轨道系数， $\varphi_m$  表示 FHI-aims 基组。这些轨道被 AITRANSS 用于重构哈密顿量。由于基底是非正交的，AITRANSS 使用重叠矩阵  $S$  的 Löwdin 正交化过程 [21]

$$\varphi_{\tilde{m}}(\mathbf{r}) = \sum_{m'=1}^{N_B} S_{m',m}^{-1/2} \varphi_{m'}(\mathbf{r}), \quad (5)$$

来使用将状态正交化并重构正交基中的 Kohn-Sham 哈密顿量  $\hat{\mathcal{H}}^{KS} = S^{1/2} B \epsilon B^\dagger S^{1/2}$ 。所得哈密顿量随后用于计算方程。(1)-(2)。

自洽计算程序。在自洽计算模式下，FHI-aims 和 AITRANSS 执行一个反馈循环，参见图 2。正如仅进行后处理的变体一样，起点是一个针对扩展分子的标准 DFT 计算。反馈的作用是引入自洽性，也就是说 FHI-aims 中的 DFT 计算和 AITRANSS 中的格林函数计算都参照同一个（非平衡）密度矩阵  $\rho$ ：在每次迭代步骤中都会使用 NEGF[13, 14, 18] 构建的  $\hat{\rho}$  来更新 Kohn-Sham 哈密顿量。反馈环路确定了特定粒子数  $N$  下的费米能级  $E_F$  和自能的实部  $\delta\epsilon$ 。从物理上讲，该循环确保了结点处正确的电荷重新分布，考虑到了接触的宏观性质，并在维持电荷中性的同时屏蔽了有限大小聚集体外边界积累的过剩电荷 [12, 13, 14, 18, 22, 23]。在反馈环路过程中，自能的实部  $\Sigma(\delta\epsilon^*)$  逐渐变形，以在金属团簇的远端位点上强制实现电荷均匀化，并且在有限偏置电压  $V_{bias}$  下也是如此。物理可观测量在最终的后处理步骤中计算得出：传输函数、电流-电压特性、自旋轨道力矩等。



**图 2:** 工作流结合了 FHI-aims 和 AITRANSS 软件包的自洽循环。计算分为四个步骤：①，使用 FHI-aims 进行几何优化的初始准备工作；①，自能和费米能的参数化；②，在有限偏压下的自洽循环；③，后处理步骤，在此步骤中可以计算基于非平衡密度矩阵的可观测量。图改编自参考文献中的图 2。[13] (CC BY-NC 4.0)。

## 可用性和教程

AITRANSS 是自 2002 年以来持续开发的项目，目前以雷根斯堡大学为中心。当前的主要开发者是 María Camarasa-Gómez、Daniel Hernangómez-Pérez 和 Ferdinand Evers。源代码连同示例和基本电极库一起分发给 FHI-aims 软件包中。它位于子目录外部/人工智能翻译服务中。该目录包含源代码，用于准备 AITRANSS 必须的控制时间输入文件的脚本 `tcontrol.aims.x`，一个代表性的电极库，以及一个带有文档示例的文件夹，包括 FHI-aims 和 AITRANSS 的输入和输出文件。

编译说明、代码解释和可用关键字列表在 FHI-aims 手册中提供。作为一个独立的包，AITRANSS 拥有自己的构建系统，该系统已被整合到基于 FHI-aimscmake 的构建方案中，如 FHI-aims 手册版本 240507 中所述。当前发布的 AITRANSS 使用 OpenMP 指令进行了并行化，从而可以创建可执行文件的多线程版本。

没有自旋轨道耦合，使用强制关键字输出 `aitranss` 在控制. 输入文件中生成三个 ASCII 文件，在 FHI-aims 成功运行后：基础输出，其中包含关于基函数的信息，目标。，其中包含重叠积分，以及月目标，其中包含扩展分子的 Kohn-Sham 轨道和能量。如果执行开壳层计算，则月 将被两个文件称为阿尔法. 目标和贝塔目标所替换。然后在同一目录中运行 AITRANSS，该目录包含 FHI-aims 的输出文件。要包括自旋轨道相互作用，关键词

包含自旋轨道

输出 `soc_eigenvectors 1`

输出 `soc_aitranss`

还必须使用，如文献中所述。[18]。基组和分子轨道文件分别替换为基指标 `.soc`。输出和目标. 目的. 社会。自洽非平衡循环 (图 2) 的当前实现由外部 `shell` 脚本管理，并保持其在小分子接头方面的内存和计算需求性能。更多详细信息也可参见文献。[18]。

最后，作为一个持续扩展的项目，在 <https://aitranss.ur.de/> 的 AITRANSS 网页上可以访问在线教程和更新的信息。

## 未来计划与挑战

AITRANSS 软件包是一个持续开发的项目，未来将增加新的特性和功能。从计算角度来看，我们将专注于高效维护该软件包。代码目前正在重构以增强可读性，使其更加紧凑和易于管理。还将添加额外的例子和教程。此外，我们计划扩展并行化策略，超越 OpenMP (多线程)，通过引入 MPI 并行化，这也将独立于前者运行。进一步的改进包括用现代格式如 HDF5 替换过时的 ASCII 文件。

从功能角度来看，使用半局域泛函进行 Kohn-Sham 输运计算的局限性导致了一个显著问题，即 Kohn-Sham 谱特性与精确值之间的偏差。我们旨在通过基于混合泛函和像电荷校正的剪刀式操作技术来解决这一问题。此外，我们将扩展自旋轨道相互作用存在下的输运和动力学性质研究，例如在扫描隧道显微镜成像模拟中纳入自旋轨道效应。我们还计划继续开发电流诱导力 (包括机械力和自旋力) 的实现，并将光与太赫兹范围内的相互作用、局部电流 [24, 25, 26] 以及声子效应结合进来。最后，我们计划在 AITRANSS 中实施多端计算，特别是在电化学领域，在该领域静电效应至关重要。

## 致谢

我们感谢多年来与许多同事进行的愉快而富有成效的讨论：L. Venkataraman, M. S. Inkpen, R. Korytár, M. Kamenetska, M. Walz, G. Solomon, J. van Ruitenbeek. 感谢 P. Havu 和 V. Havu 对开发与 FHI-aims 接口连接的额外传输程序所做的贡献。M. C.-G. 感谢巴斯克政府-UPV/EHU [项目编号 IT1569-22] 的支持。D. H.-P. 对吉普斯夸自治区议会通过 Grants 2023-FELL-000002-01, 2024-FELL-000009-01 和来自西班牙 MICIU/AEI/10.13039/501100011033 的资助表示感激，项目编号为

PID2023-147324NA-I00。J. W. 感谢德国研究基金会 (DFG) 通过 Emmy Noether Programme (项目编号 503985532) 的资助。F. E. 对 DFG 通过 Collaborative Research Center (SFB) 1277 - 项目 ID 314695032 (子项目 AO3), 来自 GRK 2905 (项目-ID 502572516) 和国家重大仪器计划, INST 89/560-1 (项目编号 464531296) 的支持表示感激。

## 参考文献

- [1] T. A. Su, M. Neupane, M. L. Steigerwald, L. Venkataraman, and C. Nuckolls, *Chemical Principles of Single-Molecule Electronics*, Nat. Rev. Mater. **1**, 16002 (2016), <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.2>.
- [2] M. Thoss and F. Evers, *Perspective: Theory of Quantum Transport in Molecular Junctions*, J. Chem. Phys. **148**, 030901 (2018), <https://doi.org/10.1063/1.5003306>.
- [3] F. Evers, R. Korytár, S. Tewari and J. M. van Ruitenbeek, *Advances and Challenges in Single-Molecule Electron Transport*, Rev. Mod. Phys. **92**, 035001 (2020), <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.92.035001>.
- [4] J. C. Cuevas and E. Scheer, *Molecular Electronics*, World Scientific, 2<sup>nd</sup> ed. (2010), <https://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/7434>.
- [5] M. Camarasa-Gómez, D. Hernangómez-Pérez, M. S. Inkpen, G. Lovat, E.-D. Fung, X. Roy, L. Venkataraman, and F. Evers, *Mechanically Tunable Quantum Interference in Ferrocene-Based Single-Molecule Junctions*, Nano Lett. **20**, 6381 (2020), <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.0c01956>.
- [6] V. Meded, A. Bagrets, K. Fink, R. Chandrasekar, M. Ruben, F. Evers, A. Bernard-Mantel, J. S. Seldenthuis, A. Beukman, and H. S. J. van der Zant, *Electrical Control Over the Fe(II) Spin Crossover in a Single Molecule: Theory and Experiment*, Phys. Rev. B **83**, 245415 (2011), <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.245415>.
- [7] M. Elbing, R. Ochs, M. Koentopp, M. Fischer, C. von Hänisch, F. Weigend, F. Evers, H. B. Weber, and M. Mayor, *A Single-Molecule Diode*, Proc. Natl. Acad. Sci. **102**, 8815 (2005), <https://www.pnas.org/doi/abs/10.1073/pnas.0408888102>.
- [8] F. Evers, A. Aharony, N. Bar-Gill, O. Entin-Wohlman, P. Hedegård, O. Hod, P. Jelinek, G. Kamieniarz, M. Lemesko, K. Michaeli, V. Mujica, R. Naaman, Y. Paltiel, S. Refaely-Abramson, O. Tal, J. Thijssen, M. Thoss, J. M. van Ruitenbeek, L. Venkataraman, D. H. Waldeck, B. Yan, and L. Kronik, *Theory of Chirality Induced Spin Selectivity: Progress and Challenges*, Adv. Mater. **34**, 2106629 (2022), <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.202106629>.
- [9] P. Havu, M. J. Hashemi, M. Kaukonen, E. T. Seppälä, and R. M. Nieminen, *Effect of Gating and Pressure on the Electronic Transport Properties of Crossed Nanotube Junctions: Formation of a Schottky Barrier*, J. Phys. Condens. Matter **23**, 112203 (2011), <https://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/23/11/112203>.
- [10] P. Havu, A. Sillanpää, N. Runeberg, J. Tarus, E. T. Seppälä, and R. M. Nieminen, *Effects of Chemical Functionalization on Electronic Transport in Carbon Nanobuds*, Phys. Rev. B **85**, 115446 (2012), <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.115446>.
- [11] T. Ketolainen, V. Havu, and M. J. Puska, *Conductivity of AuCl<sub>4</sub>-Functionalized Carbon Nanotube Networks*, J. Phys. Chem. C **121**, 4627 (2017), <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b11644>.

- [12] A. Arnold, F. Weigend, and F. Evers, *Quantum Chemistry Calculations for Molecules Coupled to Reservoirs: Formalism, Implementation, and Application to Benzenedithiol*, J. Chem. Phys. **126**, 174101 (2007), <https://doi.org/10.1063/1.2716664>.
- [13] M. Camarasa-Gómez, D. Hernangómez-Pérez, and F. Evers, *Spin – Orbit Torque in Single-Molecule Junctions from ab Initio*, J. Phys. Chem. Lett. **15**, 5747 (2024), <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.4c00502>.
- [14] A. Bagrets, *Spin-Polarized Electron Transport Across Metal – Organic Molecules: A Density Functional Theory Approach*, J. Chem. Theory Comput. **9**, 2801 (2013), <https://doi.org/10.1021/ct4000263>.
- [15] J. Wilhelm, M. Walz, M. Stendel, A. Bagrets, and F. Evers, *Ab Initio Simulations of Scanning-Tunneling-Microscope Images with Embedding Techniques and Application to C<sub>58</sub>-Dimers on Au(111)*, Phys. Chem. Chem. Phys. **15**, 6684 (2013), <https://doi.org/10.1039/C3CP44286A>.
- [16] H. J. W. Haug and A.-P. Jauho, *Quantum Kinetics in Transport and Optics of Semiconductors*, Springer-Verlag, 2<sup>nd</sup> ed. (2008), <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-540-73564-9>.
- [17] M. Di Ventra, *Electrical Transport in Nanoscale Systems*, Cambridge University Press, 1<sup>st</sup> ed. (2008), <https://doi.org/10.1017/CB09780511755606>.
- [18] M. Camarasa-Gómez, *Ab Initio Electronic Transport in Single-Molecule Junctions: Quantum Interference Effects and Spin-Orbit Torque*, PhD Thesis, Universität Regensburg (2021), <https://epub.uni-regensburg.de/46138/>.
- [19] Y. Meir and N. S. Wingreen, *Landauer Formula for the Current Through an Interacting Electron Region*, Phys. Rev. Lett. **68**, 2512 (1992), <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.68.2512>.
- [20] F. Evers and A. Arnold, *Molecular Conductance from Ab Initio Calculations: Self Energies and Absorbing Boundary Conditions*, in: C. Röthig, G. Schön, M. Vojta (Eds.), CFN Lectures on Functional Nanostructures Vol. 2, Lecture Notes in Physics **820**, Springer, 2011, pp. 27-53, <https://doi.org/10.1007/978-3-642-14376-2>.
- [21] P.-O. Löwdin, *On the Non-Orthogonality Problem Connected with the Use of Atomic Wave Functions in the Theory of Molecules and Crystals*, J. Chem. Phys. **18**, 365 (1950), <https://doi.org/10.1063/1.1747632>.
- [22] M. A. García-Blázquez, W. Dednam, and J. J. Palacios, *Nonequilibrium Magneto-Conductance as a Manifestation of Spin Filtering in Chiral Nanojunctions*, J. Phys. Chem. Lett. **14**, 7931 (2023), <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.3c01922>.
- [23] S. Naskar, V. Mujica, and C. Herrmann, *Chiral-Induced Spin Selectivity and Non-equilibrium Spin Accumulation in Molecules and Interfaces: A First-Principles Study*, J. Phys. Chem. Lett. **14**, 694 (2023), <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.2c03747>.
- [24] M. Walz, J. Wilhelm, and F. Evers, *Current Patterns and Orbital Magnetism in Mesoscopic dc Transport*, Phys. Rev. Lett. **113**, 136602 (2014), <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.113.136602>.
- [25] M. Walz, A. Bagrets, and F. Evers, *Local Current Density Calculations for Molecular Films from Ab Initio*, J. Chem. Theory Comput. **11**, 5161 (2015), <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.5b00471>.
- [26] J. Wilhelm, M. Walz, and F. Evers, *Ab Initio Spin-Flip Conductance of Hydrogenated Graphene Nanoribbons: Spin-Orbit Interaction and Scattering with Local Impurity Spins*, Phys. Rev. B **92**, 014405 (2015), <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.92.014405>.