

**MolSimTransport**  
**Version 1.0.2**

**U S E R   M A N U A L**



## 目录

1	引言 .....	4
2	安装说明 .....	7
3	程序使用说明 .....	10
3.1	程序结构及模块介绍 .....	10
3.2	L1 方案——孤立分子体系 .....	12
3.2.1	L1_EHT 模块 .....	12
3.2.2	L1_XTB 模块 .....	16
3.3	L2 方案——“扩展分子+团簇电极”体系 .....	20
3.3.1	构建“扩展分子+团簇电极”体系 .....	20
3.3.2	输运性质计算 .....	23
3.4	L3 方案——完整分子结体系 .....	26
3.4.1	构建分子结的 POSCAR 文件 .....	26
3.4.2	零偏压下输运性质计算 .....	29
3.4.3	绘制 MPSH 与分析透射本征态 .....	30
3.4.4	有限偏压下输运性质计算 .....	37
4	MolSimTransport 计算方法 .....	42
4.1	NEGF 理论 .....	42
4.2	哈密顿量与重叠积分 .....	43
4.2.1	EHT 中的哈密顿量和重叠积分 .....	43
4.2.2	GFN-xTB 中的哈密顿量 .....	45
4.3	电极自能 .....	47
4.3.1	孤立分子体系的电极自能 .....	47
4.3.2	“扩展分子+团簇电极”体系的电极自能 .....	48
4.3.2.1	团簇电极大小的截断 .....	48
4.3.2.2	团簇电极的自能处理 .....	49
4.3.3	完整分子结体系的电极自能 .....	50
4.3.3.1	电极主层 (PL) 自能的处理 .....	51
4.3.3.2	定义分子结的费米能级 .....	52
5	参考文献 .....	54

## 1 引言

**MolSimTransport** 是一款专为研究分子电子输运性质而设计的高效计算工具，能够帮助用户快速理解分子与电极体系中的电荷传输特性。

单分子结的电子输运研究是理解分子器件性能的关键。传统基于密度泛函理论 (DFT) 与非平衡格林函数 (NEGF) 相结合的计算方法通常因复杂的数学形式和计算量大而受限，尤其在模拟复杂体系（如包含界面效应的大型分子结）时难以兼顾效率和精度。**MolSimTransport** 在这一背景下应运而生，采用了一种灵活的问题驱动的分级计算 (**Question-Driven Hierarchical Computation, QDHC**) 策略，集成多种经验性理论模型（如扩展休克尔理论, Extended Hückel Theory, EHT 和扩展紧束缚模型, Extended Tight-Binding, xTB），计算体系的电子结构并生成哈密顿矩阵，并进一步通过求解(中心区的)格林函数分析体系的电子输运性质。软件提供从简单到复杂的三种计算方案。用户可以根据实际研究需求，灵活选择适当的模型和精度，轻松完成从分子本征特性到完整分子结输运特性的全方位分析。通过 **MolSimTransport**，用户可以：

1. 快速预测单分子体系的电子结构和输运特性；
2. 分析分子与电极界面耦合对输运行为的影响；
3. 模拟分子结在不同偏压条件下的电流-电压 (I-V) 特性；
4. 分析输运体系在不同能量下的透射本征态。

**MolSimTransport** 提供的三种计算方案：

➤ **L1 方案：计算孤立分子体系(Isolated Molecule)的输运性质。**

基于 EHT/xTB 方法计算纯分子体系的电子结构，通过宽带近似 (Wide Band Approximation, WBA)和简化的常数耦合强度模拟电极对孤立分子的影响。

➤ **L2 方案：计算“扩展分子+团簇电极”体系(Extended Molecule with Electrode Clusters)的输运性质。**

通过将分子连接到两个经过合理截断的有限大小团簇电极，模拟包含界面效应的输运计算。电极的自能矩阵基于金属的常数局域态密度(LDOS)生成。

➤ **L3 方案：计算包含完整电极主层的分子结体系(Molecular Junction with Electrode Principal Layer)的输运性质。**

采用预计算的特定电极的表面格林函数，避免了重复且耗时的电极计算过程。结合区域划分与系统格林函数折叠的策略，显著提高了完整分子结体系输运性质的计算效率。此外，通过在电子结构计算中施加均匀电场，还可以模拟分子结在有限偏压下的输运特性及电流-电压曲线。

图 1-1 和表 1-1 分别展示了不同体系的示意图和每种方案的计算策略和关注重点。

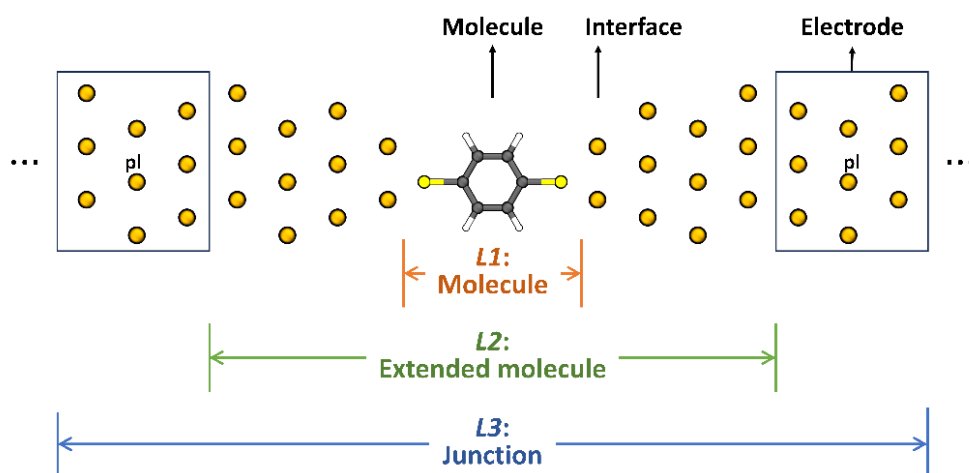


图 1-1 三种不同尺度体系的示意图

方案	研究体系	计算策略	关注重点
L1	孤立分子	提供不同方法计算分子体系的哈密顿量；电极自能采用 <b>WBA</b> 简化处理	分子本身的输运性质。 分子与电极的连接位点导致的量子干涉效应， 分子的构象效应等
L2	扩展分子+团簇电极	采用经过合理截断的有限大小的团簇电极；基于金属的常数 LDOS 近似构建电极自能	分子-电极界面对输运性质的影响。如界面处的耦合构象效应
L3	包含电极主层的完整分子结	预先计算电极主层的表面格林函数，并在输运计算中通过插值方法得到更高能量密度的电极自能；通过在电子结构计算中施加匀强电场模拟有限偏压下的输运性质	分子能级与电极费米能级的对齐，分子结的主导传输通道，偏压下的 <b>I-V</b> 特性等

表 1-1 不同方案的计算策略和关注重点

## 2 安装说明

MolSimTransport 基于 Python 语言编写，并在 Linux 系统中运行。安装前，请确保您的系统满足以下要求：

### 系统要求

- **操作系统：**Linux 环境
- **Python：**版本 3.10 或更高
- **DFTB+：**版本 23.1 或更高
- **Anaconda：**用于创建虚拟环境(推荐下载)

### ➤ 下载 MolSimTransport

进入 MolSimTransport 的 GitHub 网站 <https://github.com/yuxi-TJU/MolSimTransport>，在 README.md 中提供了下载安装包的 OneDrive 链接。

注意，由于 GitHub 不支持直接下载超过 100MB 的文件，如果在 Code 处下载 ZIP 格式的压缩包，还需要手动下载（找到相应文件，点击 Download raw file）并替换位于 **share/l3\_elec** 目录中的 mat 文件（预计算的电极 SGF 文件）。

### ➤ 安装 MolSimTransport

下载并解压安装包后，进入软件主目录(即 setup.py 文件所在目录)，在命令行中输入：

```
pip install -e .
```

该命令会自动安装所需的依赖库，并将 MolSimTransport 的各个模块添加至当前环境变量。-e 参数表示以开发者模式安装，此时 Python 会将程序目录直接作为源路径，这样可以通过相对路径或模块路径加载资源文件。

### ➤ 在虚拟环境下安装 MolSimTransport

推荐使用 Anaconda 创建虚拟环境（需自行安装 Anaconda），以便更方便地管理软件环境。创建和激活虚拟环境的命令如下：

- 创建虚拟环境：

```
conda create --name your_env python=3.10
```

- 激活环境：

```
conda activate your_env
```

之后进入软件主目录，运行安装命令即可在新建的环境下安装 MolSimTransport。

另一种创建虚拟环境的方法是使用 Python 自带的 venv 模块，这样不需要安装 Anaconda。

- 创建虚拟环境：

```
python3 -m venv your_env
```

如果要指定特定版本的 Python 解释器，可以将 python3 改为 python3.10 或更高版本。

- 激活环境：

```
source your_env/bin/activate
```

- 如果在安装过程中遇到某个库安装失败，可以尝试使用 pip 或 conda 手动安装缺失的库。



### ➤ 安装 DFTB+

DFTB+ 是一款基于密度泛函紧束缚方法 (DFTB) 快速计算体系电子结构的程序, 提供多种安装方式。详细信息可以参考 DFTB+ 官方网站 (<https://github.com/dftbplus/dftbplus> 或 <https://dftbplus.org/index.html>), 以下提供两种安装方法供参考。

#### • 基于 conda 安装 DFTB+:

1. 添加 conda-forge 通道

```
conda config --add channels conda-forge
```

2. 安装串行版本

```
conda install -c conda-forge dftbplus=24.1=nompi_*
```

3. 或基于 OpenMPI 的并行版本

```
conda install -c conda-forge dftplus=24.1=mpi_openmpi_*
```

#### • 基于 mamba 安装 DFTB+:

1. 添加 conda-forge 通道

```
conda config --add channels conda-forge
```

2. 安装 mamba

```
conda install -n base mamba
```

3. 通过 mamba 安装串行版本的 DFTB+

```
mamba install 'dftbplus=*nompi_*
```

4. 或安装并行版本的 DFTB+

```
mamba install 'dftbplus=*mpi_mpich_*
```

### 3 程序使用说明

MolSimTransport 为每种计算方案配备了相应的计算模块。本章将通过展示不同尺度下典型结构的计算过程（这些测试结构可以在 **test\_files** 目录中找到），逐一介绍每种方案及其对应模块的使用方法。

除了 3.4.4 节计算 I-V 曲线部分外，本手册所使用的测试环境均为 Bohrium 云平台计算节点，操作系统为 Ubuntu 22.04，机器配置为 4 核 CPU 和 8 GB 内存。

#### 3.1 程序结构及模块介绍

程序的主目录中包含了以下三个主要的子目录：

- **MolSimTransport:** 包含了计算所需的脚本，模块文件以及原子数据文件；
- **share:** 包含 L2 方案和 L3 方案的结构模板文件，L3 方案中预计算的电极主层哈密顿矩阵和表面格林函数文件、结构文件格式转换脚本，以及计算电流的脚本；
- **test\_files:** 包含本手册中展示的示例文件。

#### 程序模块介绍

安装完程序后，在命令行中输入：

```
MolSimTransport -h
```

即可查看程序的可用模块及相关介绍：

```
usage: MolSimTransport [-h]
{L1_EHT,L1_XTB,L2_Align,L2_Trans,L2_MPSH,L3_Trans,L3_EEF,L3_MPSH,L3_EC}
...

MolSimTransport: A Python package designed for the efficient calculation
of transport properties in molecular junctions
```

positional arguments:

{L1\_EHT,L1\_XTB,L2\_Align,L2\_Trans,L2\_MPSH,L3\_Trans,L3\_EEF,L3\_MPSH,L3\_EC}

#### Available modules

**L1\_EHT** Calculate the transport properties of an isolated molecule using the Extended Hückel Theory (EHT) method

**L1\_XTB** Calculate the transport properties of an isolated molecule using the xTB method

**L2\_Align** Align the user-defined Extended Molecule (EM) with the provided electrode clusters

**L2\_Trans** Calculate the transport properties of the "extended molecule + electrode cluster" system using the xTB method

**L2\_MPSH** Compute the Molecular Projected Self-Consistent Hamiltonian (MPSH) and generate a Molden file under the L2 scheme

**L3\_Trans** Calculate the transport properties of a molecular junction that includes the principal layer (PL) of the electrode using the xTB method

**L3\_EEF** Calculate the transport properties of a molecular junction containing the PL under an applied electric field

**L3\_MPSH** Compute the MPSH and generate a Molden file under the L3 scheme

**L3\_EC** Analyze the eigenstate at a specific energy point and generate a Molden file corresponding to the EigenChannel

options:

-h, --help show this help message and exit

### 3.2 L1 方案——孤立分子体系

在 L1 方案中，分子是电荷传输的主导因素，而电极及“分子-电极”界面则为次要因素。L1 方案专注于描述分子本身的特征，通过应用宽带近似(WBA)和常数自能来代替电极和“分子-电极”界面。L1 方案提供了扩展休克尔理论(EHT)和扩展紧束缚(xTB)两种计算电子结构的方法，以不同的精度描述分子本征特性，适应不同特点和复杂度的分子体系。不同精度的计算方法在捕捉分子结构特点的同时，保持了矩阵形式的简洁性，并合理简化了对电子相互作用的描述。

在 MolSimTransport 中，可以使用 **L1\_EHT** 和 **L1\_XTB** 模块分别计算 EHT 精度和 xTB 精度下的孤立分子体系的输运性质。接下来，我们以苯分子为例，介绍 **L1\_EHT** 模块的使用方法。

#### 3.2.1 L1\_EHT 模块

准备需要计算的体系的 XYZ 格式结构文件，为方便快速找到相应原子对应的序号，可以按照输运方向对结构坐标进行从小到大的排序，并通过可视化软件(如 Multiwfn<sup>[1]</sup>、GaussView、VESTA)查看需要连接到左右电极的原子序号(这些序号与 XYZ 文件中的顺序是一致的)，连接电极的原子可以是单个或多个。

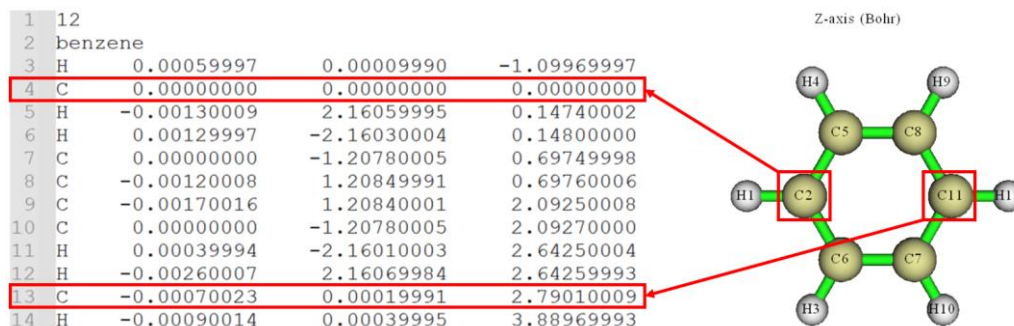


图 3-1 苯分子的 XYZ 结构文件和对应的原子序号

进入 **test\_files/L1** 目录中，苯分子的 XYZ 文件位于该目录中。**L1\_EHT** 模块提供两种方式来设置输入参数：第一种是通过命令行直接指定参数，第二种是通过交互模式，按照提示逐步输入参数。下面首先介绍第一种方式，考虑对位(para)

连接，将第 2 个原子(C)和第 11 个原子(C)分别连接至左右电极，在当前目录的命令行中输入：

```
L1_EHT -f benzene.xyz -L 2 -R 11
```

即可开始计算。计算结束后，屏幕会显示分子的 HOMO 和 LUMO 对应的轨道序号及其能量值，并提示计算完成：

```
HOMO index: 15
HOMO energy (eV): -12.803454539211794
LUMO index: 16
LUMO energy (eV): -8.309118733868578

Script executed in 0.01 minutes.
Done!
```

同时生成透射系数的 PNG 文件以及 TXT 文件。

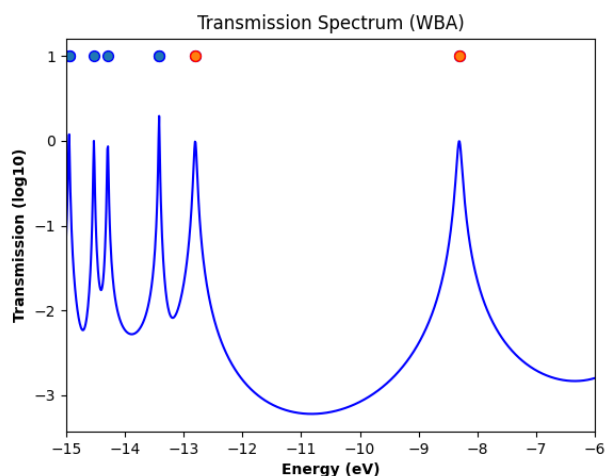


图 3-2 对位连接情况下苯分子的透射谱

- 生成的 PNG 文件中透射系数是对数形式，而 TXT 文件是线性形式，用户可以将 TXT 文件导入相关绘图软件自行绘制透射谱。
- 透射谱上方的点代表体系的本征能量(每个分子轨道对应的能量)，左右两个红点分别代表前线轨道 HOMO 和 LUMO。

通过在命令行中输入：

```
L1_EHT -h
```

可以查看可接受的参数：

```
usage: L1_EHT [-h] [-f FILE] [-L LEFT [LEFT ...]] [-R RIGHT [RIGHT ...]] [-C
COUPLING] [--Erange ERANGE ERANGE] [--Enum ENUM] [--interactive]
```

L1\_EHT Module: EHT method + WBA for isolated molecule

optional arguments:

```
-h, --help            show this help message and exit
-f FILE, --file FILE  Input xyz-file for calculations
-L LEFT [LEFT ...], --left LEFT [LEFT ...]
                        Input left atom numbers (separated by space)
-R RIGHT [RIGHT ...], --right RIGHT [RIGHT ...]
                        Input right atom numbers (separated by space)
-C COUPLING, --coupling COUPLING
                        Input GammaL_wba [default: 0.1]
--Erange ERANGE ERANGE
                        Specify the energy range [default: [-15, -6] eV]
--Enum ENUM           Specify the energy number [default: 900]
--interactive         Use interactive mode to input parameters
```

参数说明：

参数短/长名称	含义	接受数据类型
-f --file	指定结构文件名称	str
-L --left	指定左侧连接的原子序号(连接多个原子时以空格分离)	int
-R --right	指定右侧连接的原子序号(连接多个原子时以空格分离)	int
-C --coupling	指定耦合强度	float Default: 0.1
--Erange	指定能量范围，即最大值与最小值(以空格分离)	float Default: -15 -6
--Enum	指定能量点数	int Default: 900
--interactive	启用交互模式	-

➤ 没有默认值的参数必须指定

接下来考虑间位(meta)连接情况下的苯分子,将第1个原子(H)和第2个原子(C)连接至左电极,第7个原子(C)连接至右电极,耦合强度设置为0.2,能量范围选择[-14, -7], 能量点数设置为1000:

```
L1_EHT -f benzene.xyz -L 1 2 -R 7 -C 0.2 --Erange -14 -7 --Enum 1000
```

计算完成后生成相应的透射谱文件:

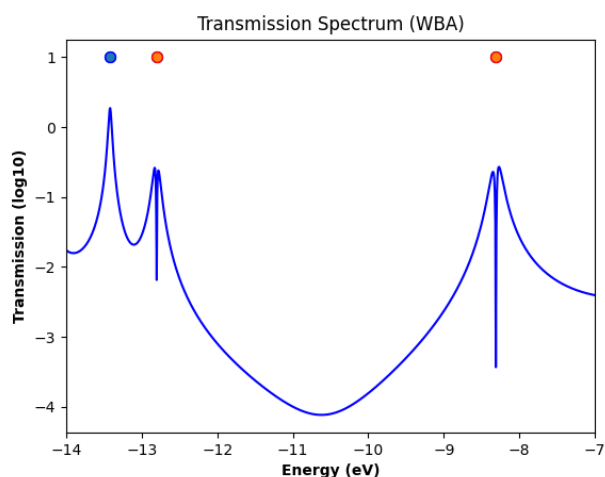


图 3-3 间位连接情况下苯分子的透射谱

另一种输入参数的方式是采用交互模式,在命令行中输入:

```
L1_EHT --interactive
```

根据提示逐步输入参数即可开始计算:

```
>>> Enter XYZ file name (e.g., coord.xyz): benzene.xyz
>>> Enter left atom numbers (separated by space): 2
>>> Enter right atom numbers (separated by space): 11
>>> Specify the coupling strength (e.g., 0.1): 0.1
>>> Specify the energy range (two values separated by space, e.g., -15 -6): -15 -6
>>> Specify the energy number (e.g., 900): 900

HOMO index: 15
HOMO energy (eV): -12.803454539211785
LUMO index: 16
LUMO energy (eV): -8.309118733868575

Script executed in 0.30 minutes.
Done!
```

使用 **L1\_EHT** 模块, 用户可以快速计算纯分子体系的透射谱, 以考察分子本身对运输的影响。以下展示了苯分子在不同连接方式下计算得到的透射谱。可以观察到, 当左右电极通过间位(meta)连接到苯分子时, 会出现量子相消干涉现象:

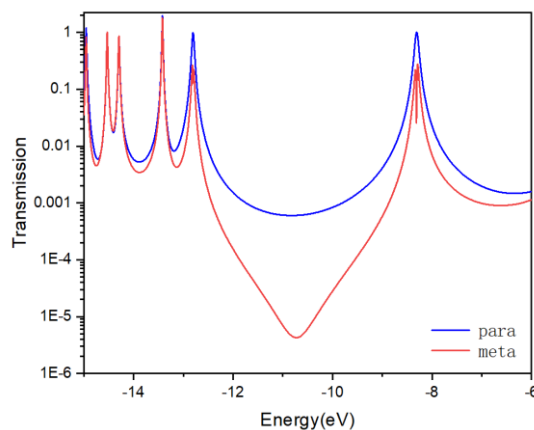


图 3-4 对位(para)和间位(meta)连接情况下, 苯分子的透射谱。左右电极均只连接一个碳原子, 耦合强度和能量点数采用默认值。

### 3.2.2 L1\_XTB 模块

在 MolSimTransport 中, 可以使用 **L1\_XTB** 模块在 xTB 精度下计算纯分子体系的运输性质。我们以具有交叉共轭体系的蒽醌分子(下面简称 AQ)为例, 介绍 **L1\_XTB** 模块的使用方法。

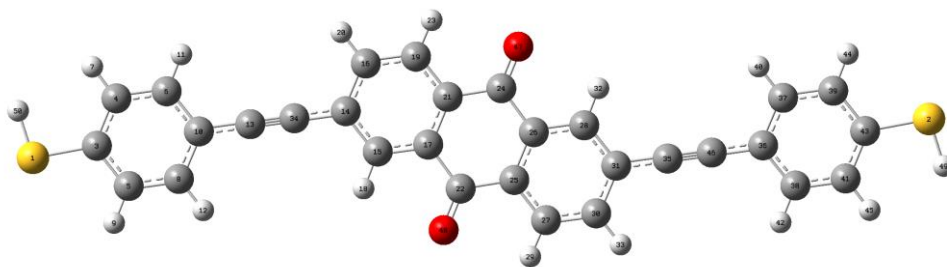


图 3-5 AQ 分子的结构示意图, 两个 S 原子对应的序号为 1 和 2。

AQ 分子的结构文件位于 **test\_files/L1** 目录, 在该目录的命令行中输入:



```
L1_XTB -f AQ.xyz -L 1 -R 2 -C 1 -m 1 --Erange 2 --Enum 1000
```

输入命令后，**L1\_XTB** 会首先调用 **tblite** 程序执行电子结构计算，生成体系的哈密顿矩阵和重叠积分矩阵。随后通过求解推迟格林函数来计算体系的透射系数。计算完成后，屏幕将显示计算方法、体系总轨道数、与左右电极连接的原子的轨道序号以及近似的“费米能量”：

```
-----
cycle      total energy    energy error    density error
-----
  1      -88.25623064661   -8.9640894E+01   7.3324689E-01
  2      -88.66941957252   -4.1318893E-01   4.3278338E-01
  3      -88.60315950392    6.6260069E-02   1.1313140E-01
  4      -88.67729410037   -7.4134596E-02   3.2234833E-02
  5      -88.69675651446   -1.9462414E-02   4.6662761E-03
  6      -88.69689916194   -1.4264748E-04   1.6157400E-03
  7      -88.69693035826   -3.1196316E-05   6.5948354E-04
  8      -88.69693278969   -2.4314365E-06   1.7915178E-04
  9      -88.69693289890   -1.0920668E-07   8.8936383E-05
 10      -88.69693291144   -1.2541548E-08   3.3897817E-05
 11      -88.69693291614   -4.6966733E-09   5.4948511E-06
-----

total:                                0.515 sec
Starting transport calculation...

Chosen method: GFN1-xTB
Total orbitals: 178
Indexes of the atomic basis on the left (start, end): [(1, 9)]
Indexes of the atomic basis on the right (start, end): [(10, 18)]
"Fermi energy" (Defined as the average of the HOMO and LUMO energies) (eV):
-10.332202124188644

Script executed in 0.10 minutes.
Done!
```

- **Indexes of the atomic basis:** 与电极相连接的原子对应的原子轨道序号。本示例中，与左右电极连接的两个 S 原子位于 XYZ 文件的前两位，每个 S 原子具有 9 个原子轨道。

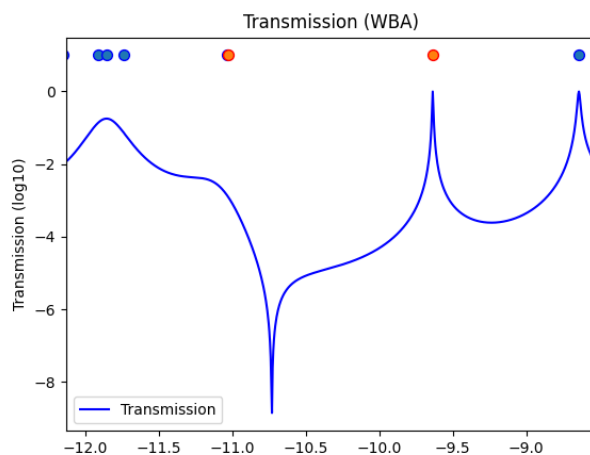


图 3-6 AQ 分子的透射谱，-11.0 到-10.5 eV 之间出现的量子相消干涉与文献<sup>[2]</sup>中一致。

**L1\_XTB** 模块也可以采用交互模式输入参数，在计算目录的命令行中输入：

```
L1_XTB --interactive
```

之后根据提示输入结构文件名称和相关参数即可：

```
>>> Enter XYZ file name (e.g., coord.xyz): AQ.xyz
>>> Enter left atom numbers (separated by space): 1
>>> Enter right atom numbers (separated by space): 2
>>> Specify the coupling strength (e.g., 1): 1
>>> Enter calculation method (1 for GFN1-XTB, 2 for GFN2-XTB, e.g., 1): 1
>>> (from 'Fermi energy' plus or minus 'energy range', e.g., 4): 2
>>> Specify the energy number (e.g., 800): 800
```

```
-----
cycle      total energy    energy error    density error
-----
1          -88.25623064661  -8.9640894E+01  7.3324689E-01
2          -88.66941957252  -4.1318893E-01  4.3278338E-01
3          -88.60315950392   6.6260069E-02  1.1313140E-01
4          -88.67729410037  -7.4134596E-02  3.2234833E-02
5          -88.69675651446  -1.9462414E-02  4.6662761E-03
6          -88.69689916194  -1.4264748E-04  1.6157400E-03
7          -88.69693035826  -3.1196316E-05  6.5948354E-04
8          -88.69693278969  -2.4314365E-06  1.7915178E-04
9          -88.69693289890  -1.0920668E-07  8.8936383E-05
10         -88.69693291144  -1.2541506E-08  3.3897817E-05
11         -88.69693291614  -4.6966591E-09  5.4948511E-06
```

```

-----

total:                                0.561 sec
Starting transport calculation...

Chosen method: GFN1-xTB
Total orbitals: 178
Indexes of the atomic basis on the left (start, end): [(1, 9)]
Indexes of the atomic basis on the right (start, end): [(10, 18)]
"Fermi energy" (Defined as the average of the HOMO and LUMO energies) (eV): -
10.332202124188676

Script executed in 0.29 minutes.
Done!

```

### 参数说明：

参数短/长名称	含义	接受数据类型
-f --file	指定结构文件名称	str
-L --left	指定左侧连接的原子序号(连接多个原子时以空格分离)	int
-R --right	指定右侧连接的原子序号(连接多个原子时以空格分离)	int
-C --coupling	指定耦合强度	float Default: 1
-m --method	指定计算方法(1: GFN1-xTB 2: GFN2-xTB)	int Default: 1
--Erange	指定能量范围, <i>LI_XTB</i> 模块将体系的“费米能级”定义为分子 HOMO 与 LUMO 能量的平均值。用户只需输入一个数值, 能量范围为“费米能级”加减这个数值	float Default: 4.0
--Enum	指定能量点数	int Default: 800
--interactive	启用交互模式	-

### ➤ 没有默认值的参数必须指定

### 3.3 L2 方案——“扩展分子+团簇电极”体系

L2 方案通过将分子连接至一个有限大小的团簇电极，进一步考虑了分子-电极界面对运输的影响。在计算整个体系的电子结构后，通过矩阵分块的方式得到扩展分子（EM）部分的哈密顿量，而团簇电极的自能则通过常数局部态密度（LDOS）近似处理。在 MolSimTransport 中，计算“扩展分子+团簇电极”体系需要分为两步：

1. 用户通过提供的结构模板文件和结构对齐模块 L2\_Align，创建自己的“扩展分子+团簇电极”体系；
2. 通过 L2\_Trans 模块计算体系的运输性质

#### 3.3.1 构建“扩展分子+团簇电极”体系

目前 MolSimTransport 提供了两种扩展分子结构模板和一种团簇电极结构模板 (模板文件位于目录 **share/em** 中)：

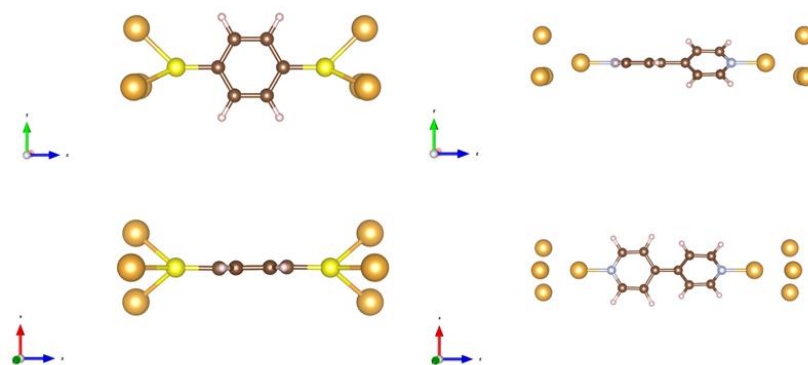


图 3-7 两种扩展分子结构模板，左右的扩展电极分别包含 3/4 个金原子，对应 trimer 和 pyramid 构型

左：3au-em.xyz 右：4au-em.xyz



图 3-8 团簇电极结构模板 (SuppliedCluster.xyz)

我们以 AH 分子<sup>[2]</sup>为例，演示构建“扩展分子+团簇电极”体系的步骤。AH 分子的结构(左右巯基上的氢原子已被去掉)如下图所示：

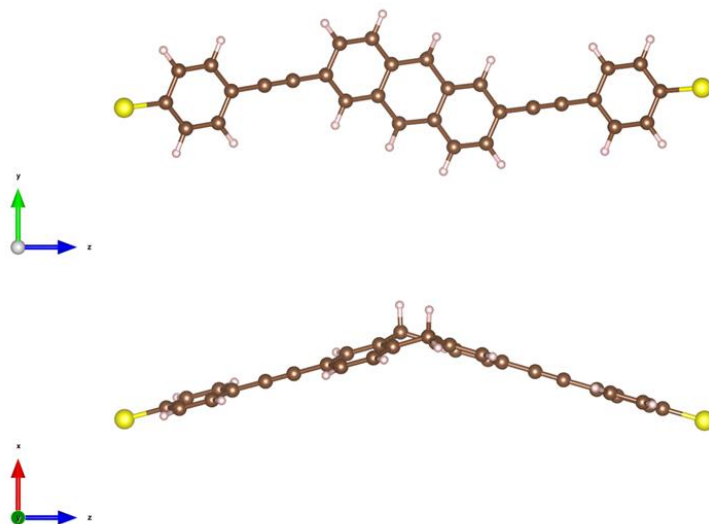


图 3-9 AH 分子结构

基于 **3au-em.xyz** 文件构建左右各包含 3 个金原子（即 trimer 构型）的扩展分子，构建结构部分需要借助其他的可视化软件实现，如 VESTA、Materials Studio、Device Studio 等等(本示例中使用 Device Studio)，构建好的扩展分子如图 3-10 所示。

是

进入 **test\_files/L2** 目录中，在命令行中输入：

```
L2_Align
```

根据提示输入扩展分子的结构文件名称，**L2\_Align** 将进行扩展分子与团簇电极的对齐，并删除重复的原子。对齐后得到的“扩展分子+团簇电极”体系将被命名

为 **aligned.xyz** (图 3-11)。

```
>>> Enter EM xyz file name (e.g., coord.xyz): 3au-AH.xyz
Alignment and combination completed. Output saved to 'aligned.xyz'.
```

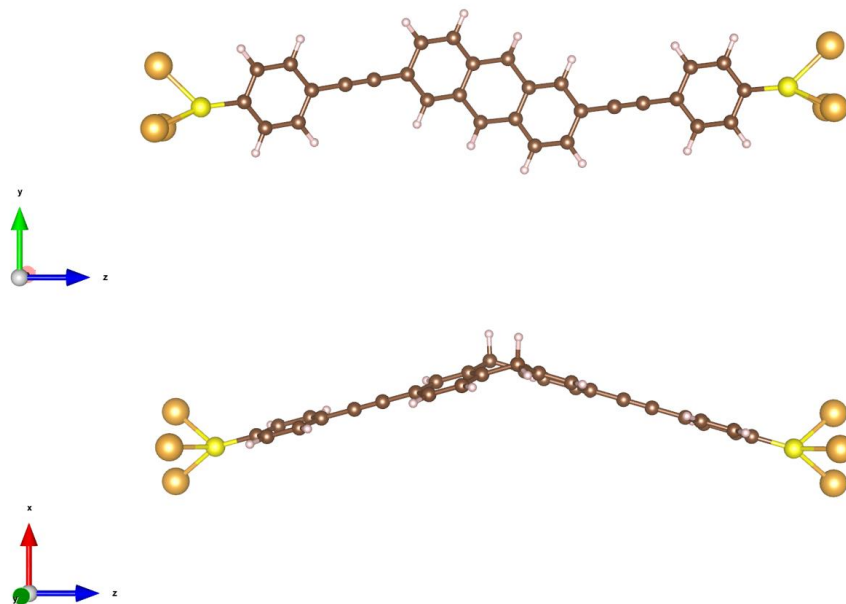


图 3-10 3au-AH 扩展分子结构

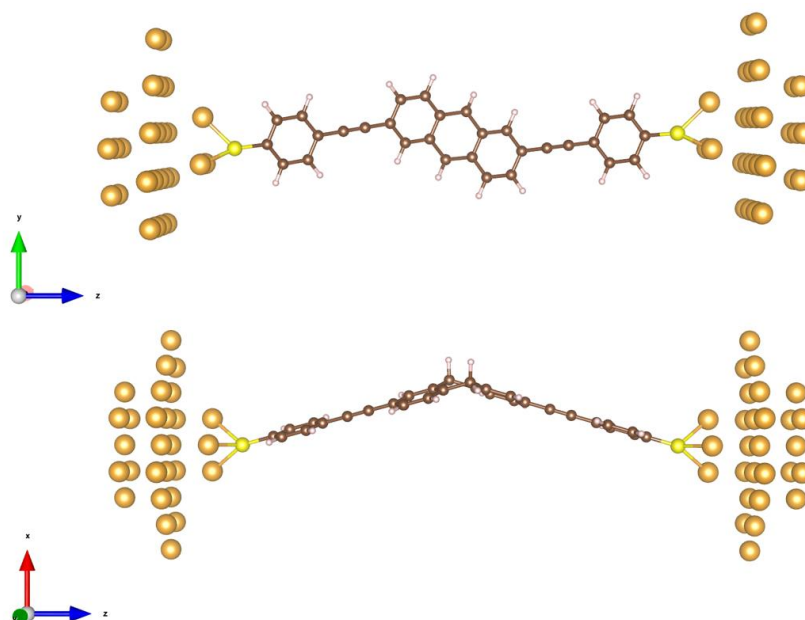


图 3-11 3au-AH 扩展分子+团簇电极结构示意图

- 关于扩展分子模板的选择, 通常根据需计算的分子所携带的锚定基团确定, 通常巯基 (-SH) 使用包含 3 个金原子的扩展电极, 氨基 (-NH<sub>2</sub>)、甲硫基 (-SCH<sub>3</sub>) 等使用包含 4 个金原子的扩展电极。
- 在使用提供的模板构建扩展分子时, 确保模板中的金原子部分始终保持一个整体移动, 即金原子之间的相对位置始终不发生改变。这包含两点要求: (1) 在可视化软件中移动金原子时, 它们之间的相对位置不变; (2) 构建完成后导出的 XYZ 文件中, 它们之间的相对顺序不变。第二点非常关键, 因为即使在构建扩展分子的过程中将金原子部分始终作为一个整体移动, 在导出为 XYZ 文件时, 也可能会改变它们之间的相对顺序, 导致 *L2\_Align* 模块无法正确的对齐扩展分子与团簇电极。(在出现这种情况时, 可以根据团簇电极的模板文件手动调整构建的扩展分子文件中金原子的顺序)。
- 构建完扩展分子后, 确保金原子部分 (3/4 个 Au) 始终位于 XYZ 文件的最上方和最下方 (图 3-12)。关于具体的对齐方法, 可以直接查看相应的脚本 (*MolSimTransport/l2\_em\_align.py*)。

1	18
2	3 Au atoms EM reference structure
3	Au 14.41878999 13.31949999 18.24097000
4	Au 12.97691000 15.81691000 18.24097000
5	Au 11.53503000 13.31949999 18.24097000
6	S 12.97690998 14.15197000 19.95011162
7	C 12.95047032 14.15188131 21.75520730
8	H 12.96456468 16.30007657 21.91498018
9	H 12.96442163 12.00367078 21.91509080
10	C 12.96768701 15.36102018 22.45958162
11	C 12.96761833 12.94278058 22.45960260
12	C 12.98635613 15.36103924 23.85446191
13	C 12.98605191 12.94280155 23.85451150
14	H 12.98897110 12.00370032 24.39904810
15	H 12.98974931 16.30010709 24.39904999
16	C 13.00339924 14.15191755 24.55887247
17	S 12.97695290 14.15221318 26.36397194
18	Au 12.97691000 15.81691000 28.07280997
19	Au 14.41878999 13.31950999 28.07280997
20	Au 11.53503000 13.31950999 28.07280997

1	28
2	4 Au atoms EM reference structure
3	Au 14.41879000 13.31950000 18.24097000
4	Au 12.97691000 15.81691000 18.24097000
5	Au 11.53503000 13.31950000 18.24097000
6	Au 12.97691000 14.15197000 20.59555000
7	N 12.97691000 14.15197000 22.69555000
8	H 15.03193000 14.16444000 22.81374000
9	H 10.92190000 14.13950000 22.81375000
10	C 14.11176000 14.16239000 23.39602000
11	C 11.84207000 14.14151000 23.39603000
12	C 14.16896000 14.16484000 24.78534000
13	C 11.78487000 14.13900000 24.78535000
14	H 15.13018000 14.15006000 25.29092000
15	H 10.82366000 14.15376000 25.29093000
16	C 12.97692000 14.15191000 25.51552000
17	C 12.97694000 14.15192000 26.99326000
18	H 14.67260000 15.47905000 27.21784000
19	H 11.28129000 12.82478000 27.21786000
20	C 13.92424000 14.87565000 27.72343000
21	C 12.02964000 13.42821000 27.72344000
22	C 13.87762000 14.84241000 29.11275000
23	C 12.07622000 13.46150000 29.11276000
24	H 14.60396000 15.40734000 29.69502000
25	H 11.34986000 12.89660000 29.69504000
26	N 12.97691000 14.15197000 29.81323000
27	Au 12.97691000 14.15197000 31.91323000
28	Au 12.97691000 15.81691000 34.26781000
29	Au 14.41879000 13.31951000 34.26781000
30	Au 11.53503000 13.31951000 34.26781000

图 3-12 两种扩展分子模板的 TXT 文件, 金原子部分分别位于文件的最上方和最下方

### 3.3.2 输运性质计算

在当前目录的命令行中输入:

L2\_Trans

根据提示输入体系的文件名称和计算方法后，脚本将调用 *tblite* 进行电子结构计算。*tblite* 计算完成后，按照提示逐步输入：

- **团簇电极中金原子的数量(25 或 28)：**在本示例中，EM 部分的金原子为 trimer 构型。若选择 25，左右团簇电极各含 25 个金原子，EM 中左右各含 3 个金原子（对于 pyramid 构型，则 EM 中左右各含 4 个金原子）；若选择 28，左右团簇电极各含 28 个金原子，EM 中左右则各含 0 个金原子（对于 pyramid 构型，则 EM 中左右各含 1 个金原子）。
- **计算和绘制透射谱的能量范围：**与 *LI\_XTB* 模块相同，能量范围为“费米能级”加减指定的能量数值，“费米能级”定义为团簇电极的“HOMO”能量。
- **能量间隔：**参考值为 0.01 eV。

输入完参数后开始进行输运计算：

```
>>> Enter XYZ file name (e.g., coor.xyz): aligned.xyz
>>> Enter calculation method (1 for GFN1-xTB, 2 for GFN2-xTB, e.g., 1): 1
```

cycle	total energy	energy error	density error
1	-301.6785017960	-3.0283091E+02	8.7373088E-01
2	-240.6442332933	6.1034269E+01	5.4521343E-01
3	1737.868226604	1.9785125E+03	2.8218878E+00
4	254.1183244099	-1.4837499E+03	1.1378378E+00
5	-215.8384675742	-4.6995679E+02	5.8776426E-01
6	1350.472542077	1.5663110E+03	1.9505968E+00
.....			
83	-303.7861172501	-2.8676112E-07	9.0930265E-05
84	-303.7861173061	-5.6019189E-08	7.8070023E-05
85	-303.7861173562	-5.0064045E-08	6.2133624E-05
86	-303.7861172165	1.3975352E-07	4.4615382E-05
87	-303.7861173563	-1.3983095E-07	3.1337424E-05
88	-303.7861174578	-1.0149688E-07	1.7685927E-05

```
total: 21.805 sec

>>> Specify the cluster atom number (25 or 28) (Select 25 unless you want to use
adatom in EM): 25
>>> Specify the energy range (from 'Fermi energy' plus or minus 'energy range',
e.g., 4) (eV): 3
```



```
>>> Specify the energy interval (e.g., 0.01) (eV): 0.01
```

```
Starting transport calculation...
```

```
Chosen method: GFN1-xTB
```

```
"Fermi energy" (Defined as the HOMO energy of 25 Au clusters) (eV): -11.50683
```

```
Script executed in 1.64 minutes.
```

```
Done!
```

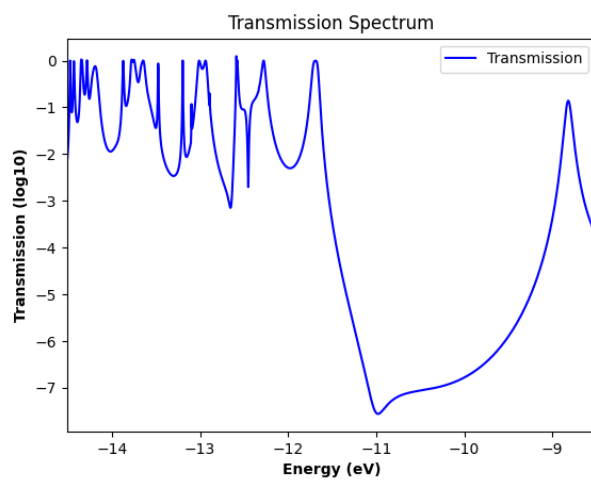


图 3-13 3au-AH 扩展分子+团簇电极的透射谱

### 3.4 L3 方案——完整分子结体系

在 MolSimTransport 中, 通过 *L3\_Trans* 模块计算包含电极主层的分子结在零偏压下的输运性质。首先, 创建分子结体系的 POSCAR 结构文件(根据提供的 XYZ 文件模板构建好需要计算体系的 XYZ 文件后, 通过 xyz2POSCAR.py 脚本将其转换为 POSCAR 格式), 并将其置于计算目录中。运行 *L3\_Trans* 模块后首先会调用 *DFTB+* 程序计算体系的电子结构并生成哈密顿量和重叠积分, 之后通过调用预计算的电极的哈密顿量以及表面格林函数文件计算分子结的输运性质。我们以联吡啶分子结为例, 演示完整分子结体系输运计算的方法。

#### 3.4.1 构建分子结的 POSCAR 文件

由于完整的分子结体系通常在 XY 方向上为周期性结构, 因此需要准备 POSCAR 格式的文件作为 *DFTB+* 程序计算的输入。MolSimTransport 提供了三种不同界面构型的 XYZ 格式的结构模板, 用户可以根据需求选择合适的模板, 将中间的分子部分替换为自己的体系(与 L2 方案中构建 EM 的步骤类似), 然后通过 *share* 目录中提供的 xyz2POSCAR.py 脚本将其转换为 POSCAR 格式。

- 在 *share* 目录中提供了两个转换格式的脚本, 分别为 xyz2POSCAR.py 和 xyz2POSCAR-non-periodic.py, 前者生成的 POSCAR 文件在 XY 方向具有周期性, Z 方向的真空长度可以在脚本中调整; 后者生成的 POSCAR 文件在 XYZ 三个方向均无周期性, 适用于较大的分子体系, 三个方向上的晶格长度均可在脚本中修改。
- 如果计算的体系在 XY 方向具有周期性时, 应考虑分子体系与电极之间的尺寸关系。若分子过大, 由于周期性边界条件的影响, 可能会与相邻分子发生相互作用。此时应使用 xyz2POSCAR-non-periodic.py 脚本, 并在 XY 方向添加适当的真空层, 以避免这种相互作用。

在 *share/device* 目录中提供了三种不同界面的 XYZ 模板文件:

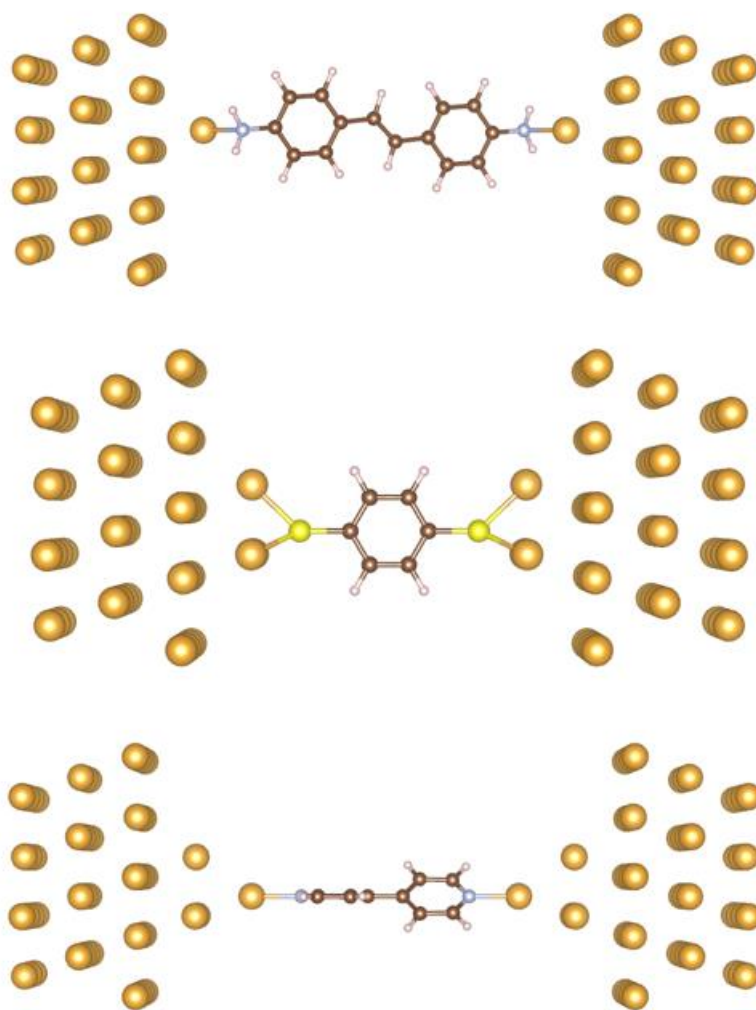


图 3-14 程序提供的完整体系的 XYZ 格式结构模板示意图。分子-电极界面处金原子的构型从上至下分别为 adatom, trimer 和 pyramid (EM 中每侧的金原子数量为 1/3/4)。

进入 **test\_files/L3/Trans** 目录中, 打开 xyz2POSCAR.py 脚本并将输入的文件名修改为需要转换格式的 XYZ 文件的名称:

```

104 #####
105 ##### Enter the name of the XYZ file to be converted to POSCAR here #####
106 xyz_filename = 'junction_example_adatom_amine.xyz' # Change to your XYZ file
107 atoms, comment, z_length = read_xyz(xyz_filename)
108
109 ##### Define the vacuum length of the system in the z-direction #####
110 lattice_z = z_length + 20 # Change the vacuum length in the z-direction
111 lattice_vectors = [
112     [8.6512700, 0.0, 0.0], # Example lattice vector
113     [0.0, 9.9896300, 0.0], # periodic in xy direction
114     [0.0, 0.0, lattice_z]]
115 #####
    
```

图 3-15 xyz2POSCAR.py 需要修改的部分

第 110 行中的数字 20 表示 Z 方向的真空长度, 一般 10 到 15 Å 左右即可屏蔽掉相邻体系之间的相互作用, 本示例中我们采用 20 Å 的真空长度。将文件名改为 **test\_files/L3/Trans** 目录中 XYZ 文件的名字后, 运行:

```
python xyz2POSCAR.py
```

脚本会将 XYZ 文件转换为 POSCAR 文件, 同时生成一个含有 EM 信息的 EM\_atom.txt 文件(后续计算 MPSH 和分析透射本征态时会用到这个文件)。转换完成后, 出现提示:

```
Conversion completed! The structure is periodic in the xy direction.
```

- 在转换过程中, 脚本会检查生成的 POSCAR 文件与 XYZ 文件中原子数量的差异。由于 XY 方向具有周期性, POSCAR 文件中的总原子数量会比 XYZ 文件少 20 个原子。如果差异与预期的数量不符, 脚本会给出相应的提示。

下图为生成的 POSCAR 文件的结构示意图:

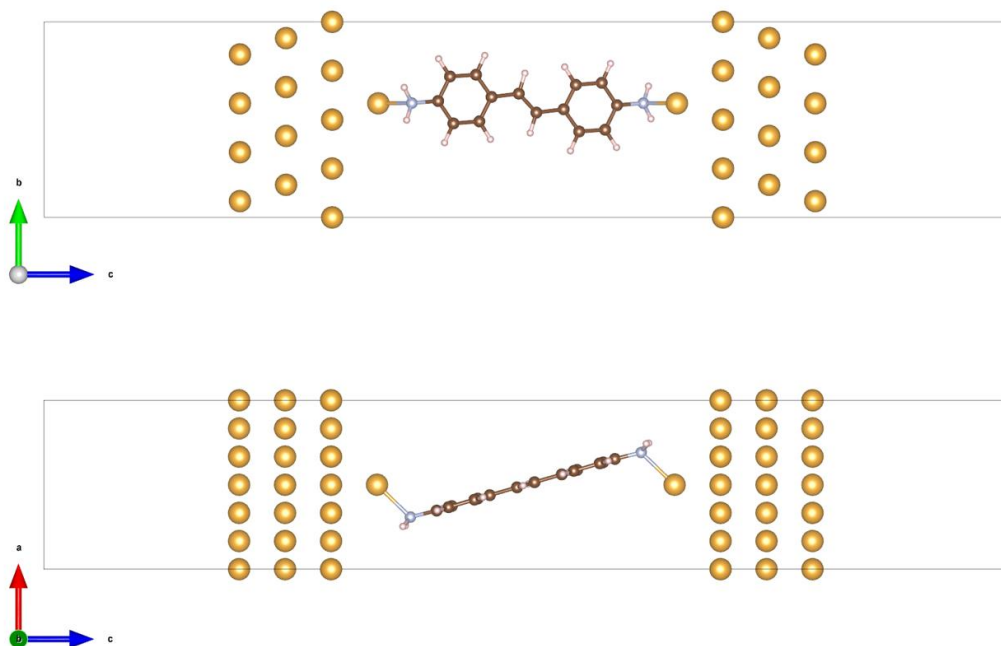


图 3-16 转换后的 POSCAR 文件结构示意图

- 在标准的 POSCAR 文件中，原子坐标会按照元素种类排序。而在 MolSimTransport 中，为了方便对哈密顿量和重叠积分矩阵进行分块处理，所有金原子中的一半会被移动到文件的最下方(如图 3-17 中的第 6、7 行所示)。

```

1 pyridine-junction Headline
2 1.0 Scaling factor
3 8.651270000000 0.000000000000 0.000000000000
4 0.000000000000 9.989630000000 0.000000000000
5 0.000000000000 0.000000000000 27.799600000000
6 Au C H N Au
7 37 10 8 2 37
8 Selective dynamics
9 Direct Atomic coordinates expressed as a proportion of the lattice constants
10 0.666667028164 0.333333384837 0.042346788948 T T T
11 0.166666757041 0.583333423465 0.042346788948 T T T
12 0.500000271123 0.583333423465 0.042346788948 T T T
13 0.166666757041 0.083333346209 0.042346788948 T T T
14 0.833333785206 0.583333423465 0.042346788948 T T T
15 0.000000000000 0.333333384837 0.042346788948 T T T
16 0.333333514082 0.333333384837 0.042346788948 T T T
17 0.833333785206 0.083333346209 0.042346788948 T T T
18 0.333333514082 0.833333462092 0.042346788948 T T T
19 0.000000000000 0.833333462092 0.042346788948 T T T
20 ...
21 ...
22 ...
97 -0.000000000000 0.333333384837 0.957653211052 T T T
98 0.333333514082 0.833333462093 0.957653211052 T T T
99 0.833333785206 0.583333423465 0.957653211052 T T T
100 0.166666757041 0.583333423465 0.957653211052 T T T
101 0.500000271123 0.583333423465 0.957653211052 T T T
102 0.666667028164 0.333333384837 0.957653211052 T T T
103 0.333333514082 0.333333384837 0.957653211052 T T T
104 ...

```

Atomic coordinates

图 3-17 POSCAR 文件示例

### 3.4.2 零偏压下输运性质计算

生成 POSCAR 文件后，在当前目录所在的命令行中输入：

```
L3_Trans
```

按照提示输入 POSCAR 文件名称，设定计算能量范围(注意在当前版本中，设置的能量范围最大不能超过 4 eV)和能量间隔后，**L3\_Trans** 模块首先会生成 **DFTB+** 的输入文件(dftb\_in.hsd)并调用 **DFTB+** 执行电子结构计算(此过程共分为两步：第一次计算生成的 charges.bin 文件将作为第二次计算的输入，后者将用于计算体系的哈密顿矩阵和重叠积分矩阵。计算完成后，会将两次计算所使用的输入文件分别重命名为 1st\_dftb\_in.hsd 和 2nd\_dftb\_in.hsd，以便于查看)。在 **DFTB+** 计算结束后，**L3\_Trans** 将加载预先计算的电极主层哈密顿矩阵和表面格林函数文件，

随后开始进行体系的输运性质计算。计算完成后，屏幕上会显示体系的费米能级和计算所用时间，并生成透射谱的 PNG 图像和 TXT 文件(*L3\_Trans* 模块会自动将费米能级移动至 0 处，因此 PNG 图像显示的能量范围为从 0 加减设置的能量范围，本示例中为  $\pm 2$  eV)：

```
>>> Enter POSCAR file name(e.g., coord.POSCAR): POSCAR
>>> Specify the energy range (from 'Fermi energy' plus or minus 'energy range',
The value cannot exceed 4 eV, e.g., 2) (float): 2
>>> Specify the energy interval, (e.g., 0.01) (eV) (float): 0.01
1st DFTB+ calculation done!
Note: The following floating-point exceptions are signalling: IEEE_UNDERFLOW_FLAG
ERROR STOP (*编译器版本原因, 不影响计算结果)
2nd DFTB+ calculation done!

Starting transport calculation...
Fermi energy (eV): -11.0293
Script executed in 5.59 minutes.
Done!
```

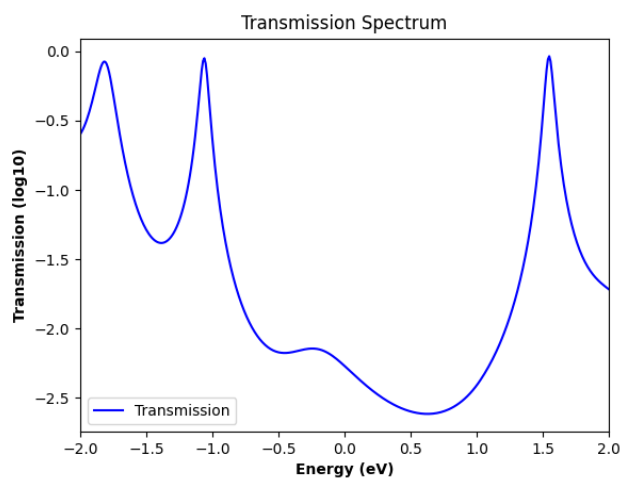


图 3-18 示例分子结的透射谱

### 3.4.3 绘制 MPSH 与分析透射本征态

输运计算完成后，除了透射谱文件外，程序还会另外生成五个文件：*mpsh\_eigenvalues*、*mpsh\_eigenvectors*、*Gr\_matrices.mat*、*GammaL\_matrices.mat* 和 *GammaR\_matrices.mat*。其中 *mpsh\_eigenvalues* 和 *mpsh\_eigenvectors* 是在计算完体系的电子结构后，提取 EM 部分对应的哈密顿量  $H_{EM}$  和重叠积分  $S_{EM}$ ，通过求解

本征方程得到的本征值和本征矢。根据这两个文件以及 EM\_atoms.txt 文件，利用 **L3\_MPSH** 模块即可生成用于可视化 MPSH 轨道的 Molden 文件，在相同目录的命令行中输入：

```
L3_MPSH
```

会生成用于绘制 MPSH 轨道的 Molden 文件 MPSH.molden。

```
MPSH.molden file has been generated!
```

将 MPSH.molden 导入支持 Molden 格式的可视化软件(如 Multiwfn, VMD 等)中，即可查看 MPSH 轨道。

- MPSH.molden 文件中的[MO]部分，能量为原子单位(通过 mpsh\_eigenvalues 文件中的能量换算得到)。
- 注意：[MO] 部分中的占据数是不正确的！该文件仅用于可视化 MPSH 轨道的形状！
- 在 L2 方案中，也可以使用 **L2\_MPSH** 模块生成 molden 文件。

根据 **L3\_Trans** 模块计算得到的透射谱文件，可以找到透射谱中每个峰值对应的能量和透射系数的大小：

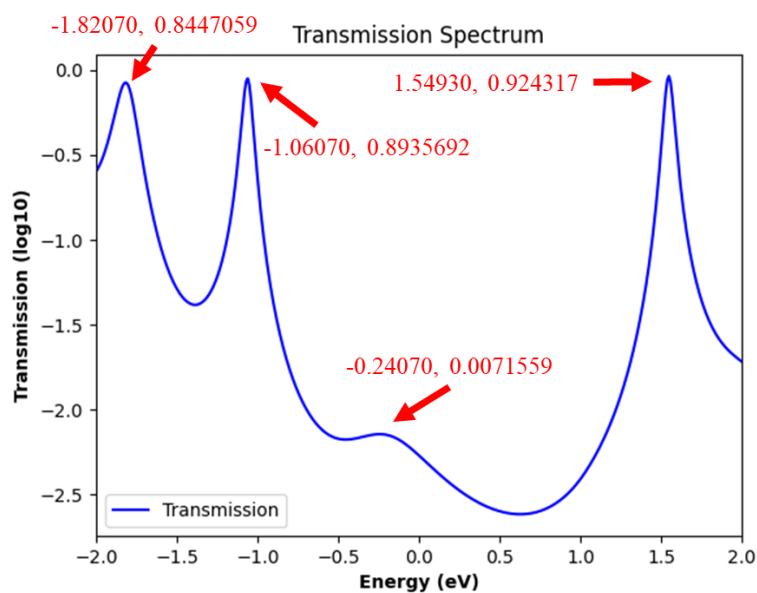


图 3-19 生成的透射谱中费米能级附近的几个峰值对应的能量和透射系数



接下来，通过 **L3\_EC** 模块对特定能量点下的透射本征态进行分析。**Gr\_matrices.mat**、**GammaL\_matrices.mat** 和 **GammaR\_matrices.mat** 三个文件分别存贮了不同能量点下的中心区推迟格林函数和左右电极的展宽因子矩阵。**L3\_EC** 模块通过读取这三个文件，以及 **EM\_atoms.txt** 和 **device\_s.dat** 文件，将特定能量点下的透射本征态投影至 **MPSH** 轨道，分析哪些轨道对该能量点的本征态有贡献，并生成该能量点下本征通道对应的 **Molden** 文件。

在命令行中运行：

```
L3_EC
```

之后按照提示输入需要计算的能量点，程序会自动查找与输入值最接近的能量点，并计算对这个能量点对应的的本征态有贡献的 **MPSH** 轨道。例如，要计算透射谱中费米能级左侧第三个峰值 (-1.82070 eV) 对应的本征态：

```
>>> Enter the energy point for calculating the eigenstate (float): -1.82

Found closest energy: -1.82070 eV.

The MPSH orbitals with projection weight greater than 0.001 in this eigenstate:

40 0.0049286486141645195
41 0.0037913069796244453
42 0.00805202666303971
43 0.003417327840059118
44 0.0013397186323407344
45 0.006832741140954668
48 0.052549135068966746
49 0.8849013538024878
50 0.01421572062566411
51 0.004081008752296304
52 0.010942634921493768
60 0.0010904154632591515

EigenChannel's Molden files have been generated!
```

输出结果中只会展示投影权重大于 0.001 的 **MPSH** 轨道，根据输出结果，可以看到第 49 号轨道对该能量点下的本征态贡献最大。接下来，可以使用生成的 **MPSH.molden** 文件来查看这些轨道。(将 **Molden** 文件导入 **Multiwfn** 程序查看，



或进一步在 Multiwfn 中生成相应轨道的 cub 文件导入 VESTA 中查看)。

将生成的 MPSH.molden 文件下载到本地，在 Windows 环境下拖到 Multiwfn 程序中，按 ENTER 键忽略警告后(警告是由于生成的 Molden 文件中错误的占据数导致，我们这里只关心轨道的分布)，再按数字 0 键即可产看每个轨道在实空间中的分布。另一种方法是按下 ENTER 键后依次输入 200, 3, 49(轨道数), 2, 1, 即可生成第 49 条轨道对应的 cub 文件。

通过与孤立分子的分子轨道(需自行计算)对比，可以确认第 49 条 MPSH 轨道对应孤立分子的 HOMO-1 轨道。

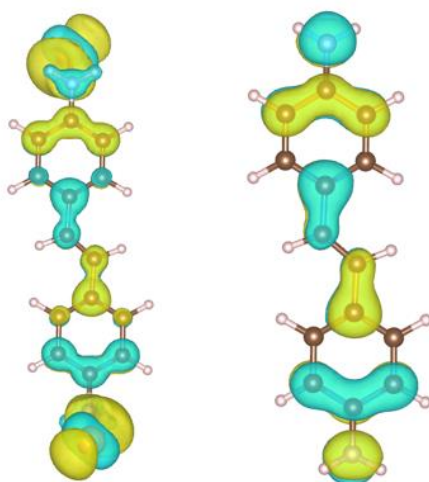


图 3-20 VESTA 程序中查看 cub 文件的结果。左：第 49 条 MPSH 轨道；右：孤立分子的 HOMO-1 轨道

在运行 **L3\_EC** 命令后，除了将输入的能量点对应的透射本征态投影至 MPSH 轨道，还会生成这个本征态对应的本征值 (Transmission eigenvalue) 和本征通道 (Eigenchannel) 的 Molden 文件。每个能量点对应的透射系数是由所有的本征值相加得到，通过查看 trans\_eigenvalues\_-1.82070.txt 文件可以发现，-1.82070 eV 能量下的透射系数几乎完全由第一个本征值贡献。

**L3\_EC** 会将第一个本征值对应的本征矢，按照与生成 MPSH.molden 文件相同的方法生成这个本征态 (即本征通道) 的 Molden 文件(包含绝对值、实部和虚部三个文件，通常只关心绝对值部分，见图 3-21)。

```
$ head -n 10 trans_eigenvalues_-1.82070.txt    # head -n 10 查看文件前 10 行
0.8447059243314619
0.0000000005722947
0.0000000000807136
0.000000000000838
0.000000000000014
0.000000000000002
0.000000000000000
0.000000000000000
0.000000000000000
0.000000000000000
```

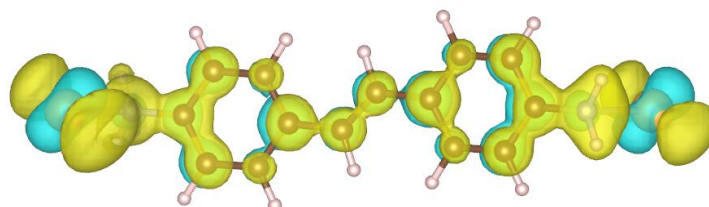


图 3-21 能量为-1.82 eV 时最大的本征值对应的本征态在实空间中的分布(绝对值)

- 使用同样的方法查看费米能级右侧第一个峰值：

```
>>> Enter the energy point for calculating the eigenstate (float): 1.549

Found closest energy: 1.54930 eV.

The MPSH orbitals with projection weight greater than 0.001 in this eigenstate:

51 0.01087964209994593
52 0.013215435097912306
53 0.9645567636118266
59 0.001737829659070285
60 0.0027768737423079716
62 0.0015201257352298258

EigenChannel's Molden files have been generated!
```

通过对比第 53 条 MPSH 轨道与孤立分子的分子轨道，可以确认其对应孤立分子的 LUMO 轨道（图 3-22）。

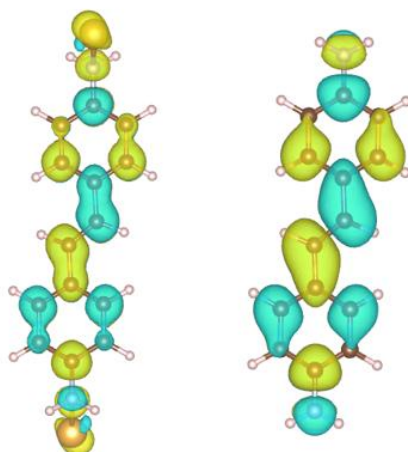


图 3-22 左：第 53 条 MPSH 轨道；右：孤立分子的 LUMO 轨道

- 通过对费米能级左侧第一个较小的峰值对应的本征态进行投影分析，可以发现该峰值的主要贡献来自于 EM 部分两侧金原子的轨道：

```
>>> Enter the energy point for calculating the eigenstate (float): -0.24

Found closest energy: -0.24070 eV.

The MPSH orbitals with projection weight greater than 0.001 in this eigenstate:

42 0.0013750759031299048
48 0.0011126563112467396
49 0.0016299614413309974
50 0.007752151698190489
51 0.46500682942830834
52 0.504129754705166
58 0.002656314807923281
59 0.006062811863880428
60 0.00359748167233238

EigenChannel's Molden files have been generated!
```

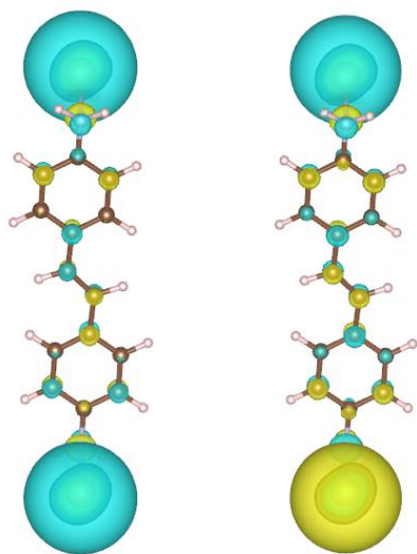


图 3-23 左：第 51 条 MPSH 轨道；右：第 52 条 MPSH 轨道

根据上面的分析，可以总结出 L3 方案中的计算流程：

- 使用 **L3\_Trans** 模块计算分子结体系的透射谱。
- 使用 **L3\_MPSH** 模块生成 MPSH.molden 文件，用于可视化 MPSH 轨道。
- 使用 **L3\_EC** 模块将透射谱中不同的峰值投影至 MPSH 轨道，查看有哪些轨道对这个峰值有贡献。进一步可以查看这些峰值对应的本征态在实空间中的分布(即 Eigenchannel)。

## 3.4.4 有限偏压下输运性质计算

MolSimTransport 提供了 **L3\_EEF** 模块用于计算分子结体系在非零偏压下的输运性质(包括透射谱与 I-V 曲线)。该方法通过在计算体系电子结构时加入有限大小的匀强电场来近似模拟加偏压的情况。由于调控的是电场强度( $E$ )，为了得到相应场强对应的偏压大小，需要事先测量出体系中扩展分子部分的长度( $L_{EM}$ )，然后通过公式  $V = E \times L_{EM}$  计算出相应的偏压大小。

➤ 注意单位换算，**DFTB+**中使用的场强单位为原子单位 $a.u.$ ；长度单位通常使用 $\text{\AA}$  ( $1 a.u. = 5.142 \times 10^{11} V/m$ ,  $1 \text{\AA} = 1 \times 10^{-10} m$ )。

要计算分子结在有限偏压下的输运性质，通常不会直接使用 **L3\_EEF** 模块，而是通过脚本 `current_serial.py` 或 `current_parallel.py`(位于 `share` 目录中，前者采用串行模式计算不同电场下的输运，后者采用并行计算)调用 **L3\_EEF** 执行计算。图 3-24 展示了 `current_parallel.py` 脚本需要手动修改的部分。

```

54 #####
55 poscar_file = "10fc3.POSCAR" # Modify to your POSCAR file name
56 length = 26.67057 # Modify to your extended molecule length (in Angstrom)
57 save_mat_files = False # Don't generate Gr, GammaL, GammaR mat files. Change to True if needed
58 input_energy_range = 2 # Energy range in eV (float)
59 input_energy_interval = 0.01 # Energy interval (float)
60 electric_field_range = np.arange(-0.0004, 0.0005, 0.0001) # Electric field range in atomic units(a.u.)
61 # electric_field_range = np.array([0.0002]) # If only a single bias point is calculated, comment out the line above
62
63 # Remove zero electric field value if present
64 electric_field_range = electric_field_range[~np.isclose(electric_field_range, 0, atol=1e-10)]
65
66 with ProcessPoolExecutor(max_workers=2) as executor:
67     futures = [executor.submit(create_and_run_for_field, base_dir, poscar_file, eefs, input_energy_range,
68                             input_energy_interval, save_mat_files)
69               for eefs in electric_field_range]
70     for future in as_completed(futures):
71         result = future.result()
72 #####

```

图 3-24 `current_parallel.py` 可以修改的部分

参数说明：

**poscar\_file** 为结构文件的名称；

**Length** 为分子结中 EM 部分的长度，单位为  $\text{\AA}$ 。可以通过可视化软件测量或者根据结构文件手动计算；

**save\_mat\_files** 控制是否生成 `Gr_matrices.mat`、`GammaL_matrices.mat` 和 `GammaR_matrices.mat` 三个文件(用于 **L3\_EC** 模块)。设为 'False' 时不生成 mat 文件；如果需要分析加电场下透射谱的本征态，将其设为 'True'。

**input\_energy\_range** 和 **input\_energy\_interval** 分别定义计算的能量范围和间隔 (注意: 在当前版本中设置的能量范围最大不能超过 4 eV);

**electric\_field\_range** 为计算的电场(偏压)范围, 图 3-24 展示的计算的范围为从 -0.0004 到 +0.0004 a.u., 间隔 0.0001 a.u. (不包括 0)。如果只需要计算单个电场点的输运性质, 可以注释掉这一行, 使用下面一行代码指定单个电场值。

通过 **ProcessPoolExecutor** 库可以同时执行多个偏压点下的计算, 调整“with **ProcessPoolExecutor** (max\_workers= 2) as executor:”中的 **max\_workers** 控制并行计算的任务数量, 默认为 2 (即同时计算两个偏压点)。

- 并行计算(尤其是能量密度较大时)对于内存的需求较高, 而电流的计算通常需要较大的能量密度(本示例中采用的能量间隔为 0.0025) 以确保计算的精确性。在云节点 (8GB 内存) 的测试中发现, 当能量间隔设置为 0.0025 时, 同时计算两个电场点会因为内存不足而导致任务被终止。因此, 如果选择并行计算, 请确保计算机具有足够的内存, 否则请选择串行计算或减少计算的电场点数。

我们以不对称的二茂铁-烷硫醇分子 (**10fc3**) 为例<sup>[3]</sup>, 展示 L3 方案在加入匀强电场情况下的计算流程。

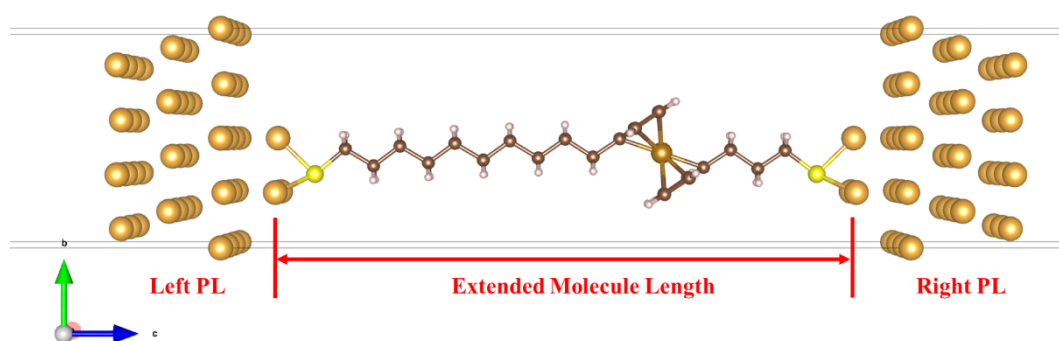


图 3-25 10fc3 分子结构以及 EM 长度示意图

首先展示计算多个偏压点时的情况, 计算 10fc3 分子结在 -0.0008 到 +0.0008 a.u. 共计 16 个不同电场下的透射谱和电流, 能量范围 2 eV, 能量间隔 0.0025 eV。

进入 **test\_files/L3/EEF** 目录, 修改 **current\_parallel.py** 为如下内容:

```

54 #####
55 poscar_file = "10fc3.POSCAR" # Modify to your POSCAR file name
56 length = 26.67057 # Modify to your extended molecule length (in Angstrom)
57 save_mat_files = False # Don't generate Gr, GammaL, GammaR mat files. Change to True if needed
58 input_energy_range = 2 # Energy range in eV (float)
59 input_energy_interval = 0.0025 # Energy interval (float)
60 electric_field_range = np.arange(-0.0008, 0.0009, 0.0001) # Electric field range in atomic units(a.u.)
61 # electric_field_range = np.array([0.0002]) # If only a single bias point is calculated, comment out the line above
62
63 # Remove zero electric field value if present
64 electric_field_range = electric_field_range[~np.isclose(electric_field_range, 0, atol=1e-10)]
65
66 with ProcessPoolExecutor(max_workers=2) as executor:
67     futures = [executor.submit(create_and_run_for_field, base_dir, poscar_file, eefs, input_energy_range,
68                             input_energy_interval, save_mat_files)
69               for eefs in electric_field_range]
70     for future in as_completed(futures):
71         result = future.result()
72 #####

```

图 3-26 计算多个偏压点(-0.0008 到 0.0008 a.u., 间隔 0.0001 a.u.) 的脚本

修改并保存脚本后，在命令行中输入：

```
python current_parallel.py
```

程序会按照设置的并行数(**max\_workers**)依次建立每个偏压点下的目录，并在其中执行相应偏压下的 DFTB+和输运计算，在完成所有偏压点下的计算后，程序会将每个偏压下的透射谱文件合并生成一个包含所有偏压的透射谱文件(**combined\_transmission.txt**)，并读取这个文件计算每个偏压下体系的电流，将结果保存至 **voltage\_current.txt** 中。

生成的 **voltage\_current.txt** 文件内容：

```

$ cat voltage_current.txt
Voltage(V) Current(A)
-1.0970      -1.56960379e-10
-0.9600      -1.46862745e-10
-0.8230      -1.21745538e-10
-0.6860      -4.63542978e-11
-0.5490      -1.62062596e-12
-0.4110      -9.60903973e-13
-0.2740      -6.58136082e-13
-0.1370      -3.09026773e-13
 0.1370       3.04510946e-13
 0.2740       6.83168873e-13
 0.4110       1.13008777e-12
 0.5490       1.67988348e-12
 0.6860       2.25915036e-12
 0.8230       2.76868536e-12
 0.9600       4.76128081e-12
 1.0970       3.26519349e-12

```

用户可以根据这些文件自行绘制相应的透射谱以及 I-V 曲线，下面的展示供参考：

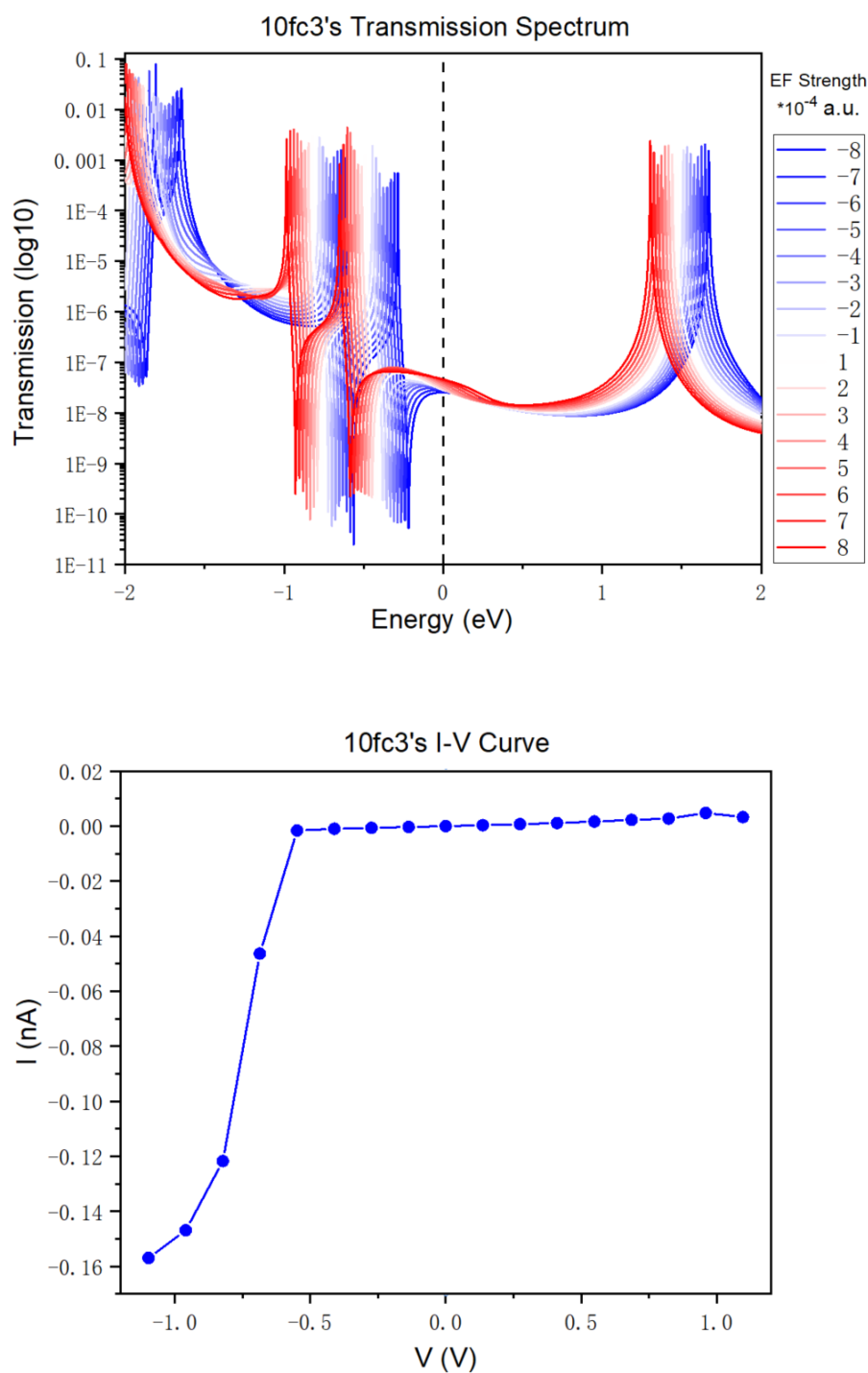


图 3-27 10fc3 分子结在不同电场(偏压)下的透射谱和 I-V 曲线

如果要计算单个电场(偏压)下的输运性质，例如 0.0006 a.u.大小的电场，将 `current_parallel.py` 修改为：



```

54 #####
55 poscar_file = "10fc3.POSCAR" # Modify to your POSCAR file name
56 length = 26.67057 # Modify to your extended molecule length (in Angstrom)
57 save_mat_files = False # Don't generate Gr, GammaL, GammaR mat files. Change to True if needed
58 input_energy_range = 2 # Energy range in eV (float)
59 input_energy_interval = 0.0025 # Energy interval (float)
60 # electric_field_range = np.arange(-0.0008, 0.0009, 0.0001) # Electric field range in atomic units(a.u.)
61 electric_field_range = np.array([0.0006]) # If only a single bias point is calculated, comment out the line above
62
63 # Remove zero electric field value if present
64 electric_field_range = electric_field_range[~np.isclose(electric_field_range, 0, atol=1e-10)]
65
66 with ProcessPoolExecutor(max_workers=1) as executor:
67     futures = [executor.submit(create_and_run_for_field, base_dir, poscar_file, eefs, input_energy_range,
68                               input_energy_interval, save_mat_files)
69               for eefs in electric_field_range]
70 for future in as_completed(futures):
71     result = future.result()
72 #####

```

图 3-28 计算单个偏压点时的 current\_parallel.py 脚本

修改并保存后,运行脚本即可。此时只会计算 0.0006 a.u.电场下的透射谱和电流。

## 4 MolSimTransport 计算方法

MolSimTransport 可以计算多种不同层次下的分子结体系的输运性质，包括最简单的纯分子体系、“扩展分子+团簇电极”体系以及完整的分子结体系。每种体系的计算对应 MolSimTransport 中不同的模块。本章中将介绍 MolSimTransport 对每种体系采用的计算方法。

### 4.1 NEGF 理论

MolSimTransport 通过 EHT 或 xTB 结合 Landauer 理论的方法来求解分子结的量子输运。在纳米尺度的分子结中，Landauer 理论是理解电子输运的一个重要框架。该理论将电子在分子结中的输运视为一个散射问题，即电子从一个电极出发，在中心区被散射，一部分被反射回来，另一部分则透射到另一个电极中，因此分子结的电导可以用电子的透射率来描述。电极对于中心区的影响则根据非平衡格林函数方法 (NEGF) 以自能的方式引入。在得到体系的哈密顿量和电子结构后，结合左右电极的自能即可求解系统的格林函数，之后通过求解 Landauer 公式可以计算不同偏压下的电流。

根据中心区推迟格林函数的计算公式 (采用局域轨道基组的情况)：

$$G_c^r(\varepsilon) = [(\varepsilon + i\eta)S_c - H_c - \Sigma_L - \Sigma_R]^{-1}$$

其中， $\eta$  为正的无穷小量，以避免数学上的发散； $H_c$  和  $S_c$  分别代表中心区 (即分子所在区域) (C) 的哈密顿量和重叠积分； $\Sigma_L$  和  $\Sigma_R$  分别代表左右电极 (L, R) 的自能，具有电极的表面格林函数与电极-中心区耦合项的乘积的形式：

$$\Sigma_\alpha(\varepsilon) = V_{c\alpha} G_\alpha^{surf}(\varepsilon) V_{\alpha c} \quad (\alpha = L, R)$$

一旦得到中心区的格林函数，就可以通过公式：

$$T(\varepsilon) = Tr[G_c \Gamma_L G_c^\dagger \Gamma_R]$$

计算体系在零偏压下的透射系数，其中  $\Gamma_L$  和  $\Gamma_R$  为左右电极的展宽因子：

$$\Gamma_{L,R} = i(\Sigma_{L,R} - \Sigma_{L,R}^\dagger) = -2 \text{Im} \Sigma_{L,R}$$

在左右电极施加不同的偏压时，流经分子结的电流通过求解 Landauer 公式得到：

$$I = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon [f_L(\varepsilon, \mu) - f_R(\varepsilon, \mu)] T(\varepsilon)$$

其中 $f_L(\varepsilon, \mu)$ 和 $f_R(\varepsilon, \mu)$ 分别代表左右电极在能量为 $\varepsilon$ ，化学势为 $\mu$ 时的费米分布函数。

从上面的公式可以看出,求解分子结输运问题的核心在于如何得到体系的哈密顿量和重叠积分以及左右电极的自能。在 MolSimTransport 中,体系的哈密顿量和重叠积分通是基于 EHT 或 xTB 方法计算得到的,而对电极自能的处理则有多种方式,包括在纯分子体系下使用常数项的自能矩阵;在“扩展分子+团簇电极”体系下使用常数局域态密度简化自能的计算;以及在完整分子结体系下通过数值迭代的方式处理电极的表面格林函数,进一步得到自能矩阵。

## 4.2 哈密顿量与重叠积分

在化学领域,半经验的休克尔分子轨道理论(HMO)最早被开发用于描述含有共轭双键的分子。HMO 通过在位能项和最近邻间的跃迁积分,以简洁的方式捕捉共轭分子系统的电子结构特性。但由于只考虑了轨道中的 $\pi$ 电子,HMO 仅适用于平面或接近平面的简单共轭系统。作为 HMO 的自然延伸,EHT 考虑了所有的价电子(包括 $\pi$ 电子和 $\sigma$ 电子),并采用半经验的方法考虑了原子轨道的重叠积分以及电子之间的相互作用(不包括电子间的排斥),从而能够提供更为精确的电子结构描述。EHT 特别适用于描述那些结构复杂、非平面或非共轭的分子系统。

### 4.2.1 EHT 中的哈密顿量和重叠积分

在化学领域,半经验的休克尔分子轨道理论(HMO)最早被开发用于描述含有共轭双键的分子。HMO 通过在位能项和最近邻间的跃迁积分,以简洁的方式捕捉共轭分子系统的电子结构特性。但由于只考虑了轨道中的 $\pi$ 电子,HMO 仅适用于平面或接近平面的简单共轭系统。作为 HMO 的自然延伸,EHT 考虑了所有的价电子(包括 $\pi$ 电子和 $\sigma$ 电子),并采用半经验的方法考虑了原子轨道的重叠积分以及电子之间的相互作用(不包括电子间的排斥),从而能够提供更为精确的电子结构描述。EHT 特别适用于描述那些结构复杂、非平面或非共轭的分子系统。

在 EHT 中，仅考虑体系的价电子，总的电子波函数被写成单个(价)电子波函数乘积的形式：

$$\psi_{total} = \prod_{j=1} \psi_j$$

每个 $\psi_j$ 代表一个分子轨道，即一个价电子在原子核与其它电子形成的有效势场中的波函数。每个分子轨道都可以写成原子轨道的线性组合(LCAO)：

$$\psi_j = \sum_{i=1} C_{ij} \phi_j$$

原子轨道 $\phi_j$ 同样只选取价电子部分(例如：对碳原子，选取 2s, 2px, 2py, 2pz 四个轨道，对氢原子选取 1s 一个轨道)，这些价电子对应的原子轨道构成一组最小基组。基组使用 Slater 形式的轨道，例如 1s、2s 和 2p 轨道具有如下形式：

$$\begin{aligned} \phi_{1s}(r) &= 2\zeta^{3/2} e^{-\zeta r} \\ \phi_{2s}(r) &= \phi_{2p}(r) = \left(\frac{4\zeta^5}{3}\right)^{1/2} r e^{-\zeta r} \end{aligned}$$

其中  $\zeta$  是描述屏蔽核电荷的参数，在由 Hoffmann 计算的扩展休克尔理论中， $H_{1s}$  轨道的 Slater 参数  $\zeta$  被定为 1.0， $C_{2s}$  和  $C_{2p}$  轨道的 Slater 参数  $\zeta$  为 1.652。

重叠矩阵中的矩阵元 $S_{ij}$ 可以通过下式直接求解：

$$S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle = \begin{cases} 1 & R_i = R_j \\ \int dr \phi_i^*(r - R_i) \phi_j(r - R_j) & R_i \neq R_j \end{cases}$$

这里的 $\phi_i$ 和 $\phi_j$ 分别是位于不同位置原子核 $R_i$ 和 $R_j$ 的原子轨道波函数。得到重叠矩阵后，哈密顿矩阵中的非对角矩阵元 $H_{ij}$ 通过 Wolfsberg-Helmholtz 关系求解：

$$H_{ij} = \frac{K}{2} (H_{ii} + H_{jj}) S_{ij} \quad (i \neq j)$$

上式说明能量与原子轨道相关，当原子轨道之间的重叠较大时，位于此处的电子的能量也相应的变大。重叠程度对能量的贡献通过参数 K 调控，通常设置为 1.75。 $\mathbf{H}$  中的对角矩阵元 $H_{ii}$ 则与自由原子中原子轨道的价态电离势(VSIPs)相关，通常由经验值给出。

得到哈密顿矩阵和重叠矩阵后，通过求解本征值方程可以得到体系的轨道及其对

应的能量:

$$HC = SC\epsilon$$

其中  $C$  是原子轨道的系数矩阵,  $\epsilon$  是轨道能量的对角矩阵。上式中所有的矩阵都是方阵, 其大小等于 LCAO 中用于所考虑分子的原子轨道数。

#### 4.2.2 GFN-xTB 中的哈密顿量

尽管 EHT 方法通过经验参数间接考虑了电子-电子相互作用(主要通过参数化的轨道能量来体现), 例如其哈密顿矩阵的对角元素基于原子轨道离域能量(这些能量参数间接的包含了电子-电子之间的相互作用, 因为它们来自于实验数据或者更高级别的计算), 非对角元素则通过经验公式计算, 与重叠积分成比例。然而, EHT 未显式处理电子-电子相互作用, 缺乏对库仑排斥和交换-相关效应的描述, 也没有自洽场(SCF)迭代来优化电子密度。因此, EHT 对电荷分布、电子极化和相关性的描述较为粗略, 无法准确处理强电子相互作用的体系, 如过渡金属配合物、离子化合物、重原子体系和涉及非共价相互作用的分子。

因此, 为了克服 EHT 的局限性, 获得对复杂体系电子结构的更准确描述。xTB 方法通过显式考虑电子-电子相互作用、自洽电荷分布以及分散修正等, 弥补了 EHT 在电子相互作用处理上的不足。它采用 SCF 迭代来优化电子密度, 能够准确描述电荷重分布、电子极化和相关性。这使得 xTB 方法在处理涉及强电子相互作用的体系以及涉及非共价相互作用(如氢键和范德华力)的分子时, 具有较高的精度。

MolSimTransport 提供基于 GFN-xTB 的方法来计算体系的电子结构, 包括 GFN1-xTB(一种参数化的全局 TB 模型, 用于分子几何优化和能量计算, 具有很好的通用性)和 GFN2-xTB(GFN1-xTB 的改进版本, 具有更好的几何和能量预测精度)。可以通过 tblite 的 Python 库或者调用程序 DFTB+来实现。

- **tblite**: 集成了 xTB 方法的轻量级 TB 工具库, 提供 Python 接口。
- **DFTB+**: 基于密度泛函紧束缚(DFTB)方法的高效电子结构计算软件, 支持使用 GFN-xTB 方法计算体系的哈密顿量。

GFN-xTB 中的哈密顿量是基于经验参数化的 TB 模型构造的。TB 模型假设电子主要在相邻原子之间相互作用，而忽略远距离的电子相互作用。GFN-xTB 通过对这些相互作用进行参数化，并加入特定的校正项，能够提高计算效率和精度。对于 GFN-xTB 详细的理论和实现方法可以参考文献<sup>[4,5]</sup>，这里只做简单的介绍。在 GFN-xTB 方法中，体系的总能量公式包括电子能量、原子对的排斥能、色散能和卤素键修正项：

$$E_{tot} = E_{el} + E_{rep} + E_{disp} + E_{XB}$$

我们主要介绍电子能量 $E_{el}$ ，因为电荷自洽 (SCC) 包含在这一部分， $E_{el}$ 的表达式为：

$$E_{el} = \sum_i^{occ.} n_i \langle \psi_i | H_0 | \psi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{A,B} \sum_{l(A)} \sum_{l'(B)} p_l^A p_{l'}^B \gamma_{AB,ll'} + \frac{1}{3} \sum_A \Gamma_A q_A^3 - T_{el} S_{el}$$

其中 $\psi_i$ 是占据数为 $n_i$ 的价态分子轨道， $H_0$ 是零阶哈密顿量， $T_{el} S_{el}$ 为电子的自由能。SCC 贡献由二阶项和三阶对角线贡献表示(上式中的第二项和第三项)， $q_A$ 是原子 A 的 Mulliken 电荷， $\Gamma_A$ 是原子 Hubbard 参数的电荷导数。

将表示为原子轨道的线性组合 (LCAO)：

$$\psi_i = \sum_{\mu}^{N_{AO}} c_{\mu i} \phi_{\mu}(\zeta, STO - mG)$$

通过将能量 $E_{el}$ 的表达式对线性系数 $c_{\mu i}$ 进行变分最小化，可以得到广义特征值问题：

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\varepsilon}$$

$\mathbf{F}$ 表示在原子轨道 (AO) 基中近似的紧束缚 Fock/Kohn-Sham 矩阵， $\mathbf{S}$ 是 AO 重叠积分矩阵， $\mathbf{C}$ 是对应特征值 $\boldsymbol{\varepsilon}$ 的分子轨道 (MO) 系数。通过求解 $\langle \phi_{\mu} | \mathbf{F} | \phi_{\nu} \rangle$ 即可得到 GFN-xTB 形式的哈密顿矩阵元，这里不作详细讨论，具体细节可以参考文献<sup>[4,6]</sup>。

### 4.3 电极自能

#### 4.3.1 孤立分子体系的电极自能

当器件的输运特性由分子主导时，可以将研究体系限定在纯分子部分，并通过宽带近似(WBA)处理电极的影响，电极与分子的耦合集中在分子的两个特定位点上。在这种情况下，透射函数可以被视为对分子固有电子结构的一种直观表达。因此，纯分子模型分析的核心任务是准确地获取分子的电子结构信息，而电极的自能则通过宽带近似被设置成具有恒定耦合强度的矩阵。具体来说，在宽带近似下，电极的电子密度状态在费米能级附近是平坦的。因此可以将电极的电子密度视为常数，自能简化为一个与能量无关的常数矩阵。自能可以分为厄米与非厄米的部分<sup>[7]</sup>：

$$\Sigma_{L,R}(\epsilon) = \Lambda_{L,R}(\epsilon) - \frac{i}{2}\Gamma_{L,R}(\epsilon)$$

当基组选取 LCAO 时， $\Lambda$ 和 $\Gamma$ 都是对称的实矩阵，分别对应分子轨道的移动和展宽。由于采用的是纯分子模型，不需要考虑分子的能级与电极费米能级的相对位置，并且在宽带近似下，自能与能量无关，因此自能可以简化为：

$$\Sigma_{L,R} = -\frac{i}{2}\Gamma_{L,R}$$

$\Gamma$ 和 $\Sigma$ 矩阵的大小与 LCAO 采用的原子轨道数相等，由于宽带近似下的电极通过与分子的两个位点相连来对分子施加影响，因此 $\Gamma$ 和 $\Sigma$ 矩阵只在两个位点处的原子(假设与位点处原子的所有轨道都有相互作用)所在的对角线上有非零元素。耦合强度的具体数值通常不是决定性的，关键在于它能够捕捉并反映透射谱的分子特征。这种简化方式使得自能矩阵的处理更加直接，同时保持了对系统关键特性的描述能力。

- 纯分子体系可以以一种更方便快捷的方式研究分子本身的电子结构对输运特性的影响，例如确定对传输起主要作用的分子轨道以及量子干涉效应。由于省去了复杂的电极自能计算以及对分子-电极界面处的轨道杂化的分析，使得计算成本大大降低。



### 4.3.2 “扩展分子+团簇电极”体系的电极自能

当需要考虑分子与电极的耦合，即分子-电极界面对器件输运特性的影响时，需要将分子连接到若干个电极原子，形成一个扩展分子结构，并与一个经过合理截断的团簇电极相连接，构成扩展分子+有限团簇电极的体系。在这种情况下可以考虑界面对输运的影响，例如界面处电极的形状、电极原子与分子的连接方式以及由于电极-分子间的电荷转移所导致的界面偶极效应等因素。由于采用的是有限大小的团簇电极，需要考虑两个关键问题，一是对于团簇大小的合理截断；二是对团簇电极自能的近似处理。

#### 4.3.2.1 团簇电极大小的截断

在完整的分子结体系中，通常用包含了几个金属层的周期性单元，称为主层(PL)来模拟块体电极，以确保其能够在输运方向上无限延伸。在扩展分子+团簇电极的体系中，对团簇电极大小的截断需要确保其能够有效地模拟块体电极的特性。截断过小的团簇可能无法准确反映块体电极的电子结构和输运性质，而过大的团簇则会增加计算复杂度。

MolSimTransport 采取的策略是首先计算一个较大的电极结构，例如一个完整的 PL，以保证能够充分描述电极-分子界面处的电子结构并作为参考。之后通过分析扩展分子与团簇之间的耦合矩阵，设置一个截断值将矩阵中耦合较小的元素剔除，从而在一个完整的 PL 中截取某个范围内的部分作为新的团簇电极进行后续的计算。具体步骤如下：

1. 计算完整电极结构：首先，计算一个相对较大的电极结构(如一个完整的 PL)，确保能够充分描述电极-分子界面处的几何结构和电子结构。
2. 分析耦合矩阵：通过计算完整体系的哈密顿量并进一步划分子矩阵，可以得到扩展分子与团簇电极之间的耦合矩阵。耦合矩阵中的元素反映了不同位置处扩展分子与电极之间的相互作用强度。
3. 设置截断值：为了简化计算和提高效率，设置一个合理的截断值，将耦合矩阵中耦合较小的元素剔除。这个截断值的选择需要在保持计算准确性和降低



计算复杂度之间找到平衡。

4. 截取团簇电极：根据截断值，从完整的 PL 结构中截取一个范围内的部分作为新的团簇电极。这个新团簇电极保留了主要的耦合特性，同时降低了计算量。
5. 后续计算：使用截取后的团簇电极进行后续的电子结构和输运性质计算。

#### 4.3.2.2 团簇电极的自能处理

MolSimTransport 对于团簇电极自能的计算，仍然是在宽带近似下简化处理的。与纯分子体系的区别在于构建自能时考虑了团簇电极与扩展分子的耦合项，团簇电极的表面格林函数则是通过将金属的局域态密度 (LDOS) 近似为常数计算得到的。通过对整个体系计算哈密顿矩阵  $\mathbf{H}$  和重叠积分矩阵  $\mathbf{S}$ ，再按照电极与扩展分子各自的大小划分子矩阵，可以分别得到扩展分子、左右 (团簇) 电极的哈密顿矩阵  $\mathbf{H}_C$  和  $\mathbf{H}_{L,R}$ ，以及扩展分子与电极之间的相互作用矩阵  $\mathbf{V}$  (重叠积分矩阵同理)：

$$\mathbf{H}_{\text{sys}} = \mathbf{H}_C \oplus \mathbf{H}_{L,R} = \begin{pmatrix} \mathbf{H}_L & \mathbf{V}_{LC} & \mathbf{H}_{LR} \\ \mathbf{V}_{CL} & \mathbf{H}_C & \mathbf{V}_{CR} \\ \mathbf{H}_{RL} & \mathbf{V}_{RC} & \mathbf{H}_R \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{S}_{\text{sys}} = \mathbf{S}_C \oplus \mathbf{S}_{L,R} = \begin{pmatrix} \mathbf{S}_L & \mathbf{S}_{LC} & \mathbf{S}_{LR} \\ \mathbf{S}_{CL} & \mathbf{S}_C & \mathbf{S}_{CR} \\ \mathbf{S}_{RL} & \mathbf{S}_{RC} & \mathbf{S}_R \end{pmatrix}$$

根据局域基组下自能的定义：

$$\Sigma_{\alpha=L,R}(\epsilon) = [\epsilon \mathbf{S}_{C\alpha} - \mathbf{V}_{C\alpha}] \mathbf{g}_{\alpha} [\epsilon \mathbf{S}_{\alpha C} - \mathbf{V}_{\alpha C}]$$

其中  $\mathbf{g}_{\alpha}$  ( $\alpha = L, R$ ) 是左右团簇电极在孤立时的格林函数 (表面格林函数)。在 MolSimTransport 中，有限团簇电极的孤立格林函数是通过对金属的恒定局域密度态 (LDOS) 近似构建的。由于金属中的电子态在费米能级附近的变化相对平缓，可以将其局域态密度近似为与能量无关的常数，根据 LDOS 与格林函数的关系：

$$LDOS = -\frac{1}{\pi} \text{Im } g(\epsilon)$$

在恒定 LDOS 的假设下，电极的表面格林函数  $\mathbf{g}_{\alpha}$  应该具有一个常数的虚部，其矩阵形式为对角元素全部相同的对角矩阵：

$$(g_{\alpha})_{ij} = -i\pi \text{LDOS}^{\text{const}} \delta_{ij}$$

$g_{\alpha}$ 的大小与电极团簇的大小有关。相应的，电极的自能为：

$$\Sigma_{\alpha}(\epsilon) = [\epsilon S_{C\alpha} - V_{C\alpha}] [-i\pi \text{LDOS}^{\text{constant}} * I] [\epsilon S_{\alpha C} - V_{\alpha C}]$$

$\Sigma_{\alpha}$ 的大小与中心区的扩展分子一致。例如电极的维度为 $N_{\alpha}$ ，扩展分子的维度为 $N_C$ ，根据电极自能的表达式，其大小为 $(N_C \times N_{\alpha}) \times (N_{\alpha} \times N_{\alpha}) \times (N_{\alpha} \times N_C) = N_C \times N_C$ 。

- 与纯分子体系下使用的 WBA 相同，将 LDOS 近似为常数的方法仅适用于金属电极。对于一维(如纳米线、碳纳米管)、二维(如石墨烯)或半导体电极，电子态密度在费米能级附近可能会表现出强烈的能量依赖性。因此，在这些系统中，假设 LDOS 为常数通常是不合理的。

由于电极部分采用的是有限大小的团簇，因此无法定义其准确的费米能级。MolSimTransport 采取的做法是假设团簇的“HOMO”与块体电极的费米能级相近，对电极团簇进行一次单独的计算，将团簇的“HOMO”对应的能量近似为费米能级：

$$E_F \sim E_{\text{HOMO}(\text{cluster})}$$

#### 4.3.3 完整分子结体系的电极自能

在“扩展分子+团簇电极”体系中，由于假设团簇的电子局域态密度在费米能级附近是恒定的，因此只能在平衡态下研究“扩展分子+团簇电极”的体系。当需要处理非平衡态下的输运计算，或是考察分子结在费米能级处的主导传输通道时，必须考虑能级对齐的问题，此时需要提供准确的电极费米能级，研究的对象进一步提升至包含完整主层的分子结体系。

MolSimTransport 提供了计算包含完整电极主层的分子结模型的功能，通过提供预计算的特定电极的表面格林函数，从而避免大量重复且耗时的电极计算。只需要对完整的分子结体系进行电子结构的计算得到哈密顿量和重叠积分后，在完整体系的哈密顿矩阵(以及重叠积分矩阵)中通过区域划分提取扩展分子与左右电

极 PL 的耦合矩阵，并与提供的电极的表面格林函数组合得到电极能量依赖的自能，即可进行后续的输运计算。

#### 4.3.3.1 电极主层(PL)自能的处理

在理想的分子结体系中，电极部分是半无限长的。当我们计算表面或界面的电子输运时，需要考虑从半无限电极深处传播到表面的电子波函数。因此对于一个半无限长的电极，我们只关心它在表面(边界)处的格林函数，在得到电极的表面格林函数后就可以结合电极与扩展分子间的耦合计算电极的自能。

MolSimTransport 采取了计算表面格林函数的一般方法，即通过递归迭代逐渐减小远层对表面格林函数的贡献，最终只保留与表面最相关的电子态信息。首先计算包含两个电极主层的周期性 Bulk 体系的电子结构，得到 Bulk 体系的费米能级  $E_F^{bulk}$ ，以及倒空间中一系列  $k$  相关的哈密顿量  $H_{bulk}^k$ ，之后通过傅里叶变换将倒空间中  $k$  相关的哈密顿量转换成实空间中 TB 形式的哈密顿量  $H_{bulk}^{TB}$ ：

$$H_{bulk}^{TB} = \sum_{all\ k} \frac{1}{N_k} e^{2i\pi k \cdot R_c} H_{bulk}^k$$

由于包含两个电极主层， $H_{bulk}^{TB}$  具有下面的形式(重叠积分类似)：

$$H_{bulk\ \alpha}^{TB} = \begin{bmatrix} H_{00} & H_{01} \\ H_{10} & H_{11} \end{bmatrix}$$

其中  $H_{00}$  和  $H_{11}$  分别代表每个主层的哈密顿量(两者的矩阵元素是相同的)， $H_{01}$  和  $H_{10}$  代表了两个主层之间的耦合部分。之后采用 Lopez-Sancho 的迭代方法计算电极的表面格林函数，通过不断迭代主层的哈密顿矩阵和耦合矩阵，使耦合矩阵的元素不断减小，从而逐步逼近表面格林函数的解。以下是迭代的简易流程<sup>[8]</sup>：

```

h ← H00
e ← H00
s ← S00
α ← H01
β ← αT
do {
    g ← [(ε + iη)s - e]-1
    h ← h + αgβ

```

```


$$\begin{aligned}
 e &\leftarrow e + \alpha g \beta + \beta g \alpha \\
 \alpha &\leftarrow \alpha g \alpha \\
 \beta &\leftarrow \beta g \beta \\
 \} &\text{ while } |\alpha| > \text{error tolerance} \\
 g_{00} &\leftarrow [(\varepsilon + i\eta)s - e]^{-1}
 \end{aligned}$$


```

上述流程在迭代完成后， $e$ 变为 $\mathbf{H}_{00}^{surf}$ ，表面格林函数 $\mathbf{g}_{00}$ 为：

$$\mathbf{g}_{00}^{surf}(\varepsilon) = [(\varepsilon + i\eta)\mathbf{S}_{00} - \mathbf{H}_{00}^{surf}]^{-1}$$

计算完成后，电极的表面格林函数会被存储为一个文件(同时包含左右电极)，由于表面格林函数是能量依赖的，在迭代之前需要先定义能量的范围和密度。在后续的输运计算中，需要从先前定义的能量范围内计算透射系数，而能量密度则可以通过插值的方法进行更高精度的计算。例如，在预计算的表面格林函数中包含  $n$  个能量点 $(\varepsilon_q, \mathbf{g}_{00}^{surf}(\varepsilon_q), q = 1, 2, \dots, n.)$ ，在输运计算中需要在某一范围内计算  $N$  个能量点：

$$\mathbf{g}_{00}^{surf}(\varepsilon_i) = \text{Interpolation}(\varepsilon_q, \mathbf{g}_{00}^{surf}(\varepsilon_q), \varepsilon_N), \varepsilon_i \in \varepsilon_N$$

在 MolSimTransport 中，采用的插值方法是 SciPy 库中的 PchipInterpolator，这是一种分段三次 Hermite 的插值方法。

根据自能的定义，还需要计算分子结体系中左右电极与中心区的相互作用项。在对完整体系进行 xTB 精度的电子结构计算后，通过划分子矩阵的方式可以得到中心区与电极之间的耦合矩阵(与计算“扩展分子+团簇电极”时类似)，即可计算左右电极的自能：

$$\Sigma_{\alpha=L,R}(\varepsilon_i) = [\varepsilon \mathbf{S}_{C\alpha} - \mathbf{V}_{C\alpha}] \mathbf{g}_{00}^{surf}(\varepsilon_i) [\varepsilon \mathbf{S}_{\alpha C} - \mathbf{V}_{\alpha C}]$$

#### 4.3.3.2 定义分子结的费米能级

尽管对周期性的 Bulk 电极进行电子结构的计算后可以得到其费米能级 $E_F^{bulk}$ ，但由于分子结体系中的电极部分所处的环境与周期性的 Bulk 电极所处的环境不同，因此不能直接将分子结体系的费米能级定义为 $E_F^{bulk}$ ，而是需要对其进行校正。做法是通过对比 Bulk 电极 TB 形式的哈密顿量 $H_{bulk}^{TB}$ 与分子结中(即输运结构)电极主层部分 Kohn-Sham 形式的哈密顿量 $H_{lead}^{KS}$ 的对角元素，以此计算出一个能量

校正值:

$$\Delta\phi = \frac{1}{n_{bas}} \sum_{i \in lead} \frac{(H_{ii}^{TB})_{bulk} - (H_{ii}^{KS})_{lead}}{(S_{ii}^{KS})_{lead}}$$

最终分子结的透射系数可以定义为以能量  $E_F^{\text{bulk}} - \Delta\phi$  为零点的函数，而非是绝对能量的函数，在此基础上可以进一步研究分子结的主导传输通道或是加偏压情况下的 I-V 曲线。

## 5 参考文献

- [1] Tian Lu, Feiwu Chen, J. Comput. Chem., **33**, 580-592 (2012).
- [2] Hennie Valkenier, Constant M. Guédon, Troels Markussen, Kristian S. Thygesen, Sense J. van der Molen and Jan C. Hummelen, Phys. Chem. Chem. Phys., **16**, 653-662 (2014).
- [3] Li Yuan, Nisachol Nerngchamnong, Liang Cao, *et.al.*, Nat. Commun., **6**, 6324 (2015).
- [4] Stefan Grimme, Christoph Bannwarth, and Philip Shushkov. J. Chem. Theory Comput. **13**, 1989–2009 (2017).
- [5] Christoph Bannwarth, Sebastian Ehlert, and Stefan Grimme, J. Chem. Theory Comput. **15**, 1652–1671 (2019).
- [6] Christoph Bannwarth, Eike Caldeweyher, Sebastian Ehlert, Andreas Hansen, Philipp Pracht, Jakob Seibert, Sebastian Spicher, Stefan Grimme, WIREs Comput. Mol. Sci., **11**, e1493 (2021).
- [7] C. J. O. Verzijl, J. S. Seldenthuis, and J. M. Thijssen, J. Chem. Phys. **138**, 094102 (2013).
- [8] J. -S. Wang, J. Wang and J. T. Lü, Eur. Phys. J. B **62**, 381–404 (2008).
- [x]