

分子器件电子输运性质的理论研究

中文摘要

近年来,单分子科学在理论和实验上都有了很大的发展。如人们所知,若要让一个分子具有电子器件如二极管、三极管等的性质时,分子中必须有能够在整个分子中自由移动的电子,如含有苯环结构的分子中具有离域的电子— π 电子。此外,为实现分子器件的功能,分子须化学吸附于金属表面上,以便形成稳定的分子结构。实验结果表明,以硫原子为末端的分子当和金属表面接触时,硫原子上的氢原子容易解离,从而硫原子和金属原子形成共价键,这样该类分子就可以化学吸附于金属表面。硫原子和金属原子团簇之间通过共价键相互作用,作用的结果使自由分子的轨道和金属轨道发生杂化,形成电子输运的通道。

我们选用 1,4-苯二硫酚有机分子来构造分子结,设金属电极由金来构成。为了研究电极和自由分子的相互作用,选用有限个金原子组成的金原子团簇来模拟电极与自由分子相连,有机分子处于两金原子团簇中间,从而形成了扩展分子。分子是易受电场影响的体系,因此,在研究分子的电输运性质时,需要考虑电场效应,即分子的非线性输运性质。我们首先从第一性原理出发,利用密度泛函的方法研究了电场对扩展分子影响以及不同金原子团簇模型下电势沿分子的分布规律。然后研究了分子结的非线性电输运特性。

在无电场时对一种金原子团簇模型扩展分子体系的计算结果显示自由分子带有不可忽略的净电荷,金原子团簇显示正电性,这表明硫与金之间的化学键主要是共价键,同时还存在离子键成分。分子与金表面的相互作用是通过自由分子的分子轨道和金原子团簇的轨道之间杂化实现的,杂化的结果使原来各部分的轨道发生耦合,形成一套全新的扩展分子的轨道。在这些轨道中,部分轨道扩展于金原子团和有机分子之中,正是它们为电子的输运提供了通道,而其它的轨道只局域于扩展分子的某一部分子之中,它们对电子的输运基本没有贡献。平衡态的费米能级位于 LUMO 与 HOMO 中部但更接近于 LUMO。

电场会使硫—金、硫—碳之间的键长发生较大的改变,从而使分子体系的几何结构发生变化,而且其变化随电场强度的增加而增加。分子体系几何结构的变化以及电场的存在引起体系电子结构的变化,主要表现自由分子所带的净电量发生了变化,各能级发

生了或多或少的移动, LUMO 与 HOMO 之间的能级间隔逐渐变小, 费米能级有所下降, 轨道的扩展性变差, 能态密度的峰值位置和峰值的大小都发生了变化。

对于体系内电势分布的研究结果表明, 电势沿分子轴线的分布因金原子团簇模型的选取不同而有差异, 但是总的分布趋势是一致的。在弱电场下电势在自由分子内部的分布是非常平坦的, 而较强电场下自由分子内部的电势分布会有起伏。选取金原子团簇的目的是为了模拟分子和金表面的相互作用, 因此在选取金原子团簇的形状和大小时, 既要能够较准确地模拟两者的相互作用, 又不能影响自由分子伏-安特性的计算结果。我们的计算结果表明利用三个金原子组成的团簇可以很好地模拟分子和金(111)面的相互作用。

在充分考虑以上因素的基础上, 利用我们最近发展的弹性散射格林函数法计算了分子体系的非线性输运性质, 得到了分子结的伏-安特性曲线。该结果和实验结果符合很好, 从而说明了在研究分子结的伏-安特性时, 需要仔细地研究外加电场对分子结构的影响。

全文共分五章内容: 其中第一章为综述部分, 从实验和理论两个角度介绍了分子电子学当前的发展情况; 第二章介绍了多粒子体系的单粒子模型的基本理论, 包括波恩—奥本海默近似、Hartree-Fock 近似和密度泛函理论; 在应用 Hartree-Fock 近似和密度泛函理论进行计算时都涉及到基函数的选取问题, 这在第三章做了具体阐述; 第四章则对本工作中研究分子结的伏-安特性所用的理论方法——弹性散射格林函数法进行了详细推导; 第五章介绍了本工作的计算过程和研究结果。

关键词: 电子输运, 分子电子学, 电势分布, 分子器件, 伏-安特性

分类号: O494, O561.4, O641.122

Theoretical Studies on Electronic Transport

Properties of Molecular Junctions

Abstract

Great development of single-molecule science has taken place in theoretical regions as well as in experimental regions in recent years. It is known that if a molecule has the similar characteristics as electronic devices such as diode or triode, the molecule must possess delocalized electrons. Therefore, the aromatic molecule is usually chosen to be studied because it has delocalized electrons—— π electrons. In addition, the molecule may service as electronic device greatly when it is chemically adsorbed on the surface of the metal. The experimental results show that when a molecule having thiol end groups connected with a gold cluster, the hydrogen is desorbed easily and the sulfur atom is directly bound to the gold surface. The bonding between sulfur and gold cluster is covalent interaction, which results in the hybrid of the molecular orbitals of the bare molecule and the metal, and forms the channels for the electrons to transport.

In our calculations, an organic molecule benzene-1,4- dithiol is chosen to structure molecular junctions, and the metal electrodes are presumed to be made up of gold. In order to study the interaction between molecule and metal electrodes, finite gold atoms are chosen to compose gold clusters to simulate connection between electrodes and molecule. The organic molecule is sandwiched between two gold clusters to form the extended molecule. The molecule is a system liable to being affected by the electric field, therefore when the electronic transport properties of molecule are studied, the effect of electric field should be considered, which induce the nonlinear electronic transport through the molecule. Based on the hybrid density functional theory, the effect of the electric field on the extended molecule and the potential distribution properties of several extended molecular systems are investigated at ab initio level. Then the nonlinear electronic transport properties of the molecular junctions are studied.

At first, we investigate one extended molecule without adding electric field. The results exhibit that the net charge of bare molecule is negative, and the net charge of gold electrodes

is positive, which indicates that the bond between sulfur atoms and gold clusters not only has covalent property, but also has some portion of electrovalent property. The interaction between bare molecule and the surfaces of the gold clusters has taken place by hybrid of the orbitals of them, and the result of the hybrid is to make the coupling of the original orbitals of subsystems take place to form a new set of orbitals. Some of these new orbitals extend throughout the extended molecule, and provide the channel for electronic transport. Other orbitals only localize on some atoms of the extended molecule, which have little contribution to the electronic transport. The equilibrium Fermi energy level lies between the highest occupied molecular orbital (HOMO) and the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO), and is nearer to the LUMO.

The external electric field has great effect on the bonds of the S-C and the distance of between sulfur atoms and the surfaces of the gold clusters, which consequently change the geometric structures of the extended molecular systems. In addition, the changing of the molecular geometric structures and the electric field cause the changing of the electronic structures, which is exhibited by the changing of the net charge of subsystems, the moves of the energy levels, the decrease of the gap between HOMO and LUMO, the declining of Fermi energy level, the less expansibility of the orbitals and the changing of the peak values of the energy density with the increasing of electric field.

The numerical results of potential distribution of the molecular system indicate that the potential distributions along the axis of the systems are different for the extended molecules connected with different gold cluster models, while the variation trend of the potential distributions are similar in the direction of external field. In the weak field, the potential distributions are even in the bare molecule, while in the strong field the voltage drop across the bare molecule can't be neglected. The purpose of using gold clusters is to simulate the interaction between molecule and gold surface, therefore in order to ensure the accurate simulating, the shapes and the size of gold clusters should be chosen accordingly. Our calculation results shows that the gold clusters composed of three gold atoms can simulate the interaction between bare molecule and the gold (111) surface finely.

Based on the consideration of above factors, the nonlinear electronic transport properties of the molecular junctions are investigated by the elastic scattering Green function method

which we have developed by us recently, and compared them with the experimental results and the other theoretical results that already achieved. The results are well agreed with the experimental results, which indicates that the effects of the electric field on the molecular structure should be investigated carefully.

The thesis consists of five chapters. In the first chapter, the current development of the molecular electronics is introduced from the point of theoretical work and experimental work. The theory of independent particle model for many-particle system is presented in the second chapter which includes Born-Oppenheimer approximation, Hartree-Fock self-consistent field and density functional theory. When we use Hartree-Fock method and density functional theory to do calculation, the selection of basis sets is needed, which is elucidated in the third chapter. In the fourth chapter, we detail the elastic scattering Green function method that is used in investigating the current-voltage properties. And our research process and numerical results are discussed in chapter five.

KEY WORDS: Electronic Transport, Molecular Electronics, Potential Distribution, Molecular Junction, Current-Voltage property

CLASSIFICATION: O494, O561.4, O641.122

独 创 声 明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得_____（注：如没有其他需要特别声明的，本栏可空）或其他教育机构的学位或证书使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名：李宗良

导师签字：王中奎

签字日期：2004年4月29日

签字日期：2004年4月29日

未经作者、导师同意
不得全文公布

第一章 综述

1.1 分子电子学是发展的需要

自从上世纪四十年代, 计算机产生以来, 人们为了追求计算机的高速化和小型化, 一直在探索新的电子材料。从上个世纪四、五十年代以电子管为基本电子器件的第一代计算机到五、六十年代晶体管为主要器件的第二代计算机, 再到七十年代以后直至现在利用集成电路、大规模、超大规模集成电路的第三、第四代计算, 计算机的计算速度平均每十八个月左右就会增长一倍。与之同时, 电路的集成度也以同样的速度向前发展, 1971年, 单个芯片上晶体管的数目为 2300 个左右, 而今天 Pentium4 处理器上已达到 42000000 个, 这就是 1965 年英特尔公司创始人之一 Gordon Moore 提出的著名的摩尔定律, 即单位平方英寸硅芯片上的晶体管的数目每过 18~24 个月就增加一倍。伴随着计算机运算速度的不断提高和电路集成度的飞速发展, 电子器件的一个明显发展趋势就是不断小型化, 目前, 电子器件的大小正由微米数量级向纳米数量级逼近, 计算机芯片的布线已经达到 0.18 微米。因为目前只有器件小型化才能带来计算机运算速度的提高^[1]。然而电子器件的这个发展趋势目前在以硅为主要半导体材料基础的情况下只能维持 10 到 20 年。当电子器件小到纳米量级时, 将进入到量子理论领域, 因此以前的理论将不再适用^[2]。

1.2 单分子科学的产生与发展

既然电子器件体积的减小代表着计算机运算速度的提高, 从上世纪七八十年代开始, 科学工作者便从分子入手探寻新的电子材料, 分子电子学从而应运而生。在分子层次上的电子器件又称为分子器件。分子器件是指利用分子构成有序系统, 通过分子层次上的物理和化学作用完成信息的检测、处理、传输和存储功能的器件。分子电子学主要是研究和合成具有等同于或类似于三极管、二极管、导体和当今微电子学其它关键元件功能的分子的一门学科。

早在量子力学建立的初期, 理查德·费曼就梦想着能在原子、分子尺度上观察和操纵世界。几百年来, 从简单的光学显微方法到电子显微方法, 从谱学方法到衍射方法, 从倒空间到实空间, 科学家们一直进行着不懈的努力, 取得了丰硕的成果。这些研究极大地丰富了原子分子理论, 推动了这一科学的发展。直到八十年代扫描隧道显微镜

(STM)、荧光探针方法、光镊技术等出现,进而 90 年代单分子科学的形成与发展才使人们真正实现了费曼的梦想^[3]。

单分子科学研究的重要工具首推扫描隧道显微术。1982 年,国际商业机器公司 (IBM) 瑞士苏黎世实验室的两位科学家 G. Binnig 和 H. Rohrer 共同研制成功了世界第一台新型的表面分析仪器,此仪器及与其相关的技术称之为扫描隧道显微术 (scanning tunneling microscopy, 简称 STM)^[4]。它的出现,使人类第一次能够在三维实空间下观察单个原子在物质表面的排列状态和与表面电子行为有关的物理、化学性质。在表面科学、材料科学、生命科学等研究领域立即引人注目,被国际科学界公认为 80 年代世界十大科技成就之一,为表彰 STM 发明者们对人类科学研究作出的杰出贡献,1986 年 Binnig 和 Rohrer 荣获诺贝尔物理学奖。扫描隧道显微术是将原子尺度的探针和被研究物质表面 (即样品) 作为两个电极,将它们之间的隧道电流检出,经过一系列的信息变换,样品的表面形貌将显示在计算机的荧光屏上。样品表面的电子结构不同,其反映出来的表面特征也不同。随后又诞生了原子力显微镜 (AFM)、静电力显微镜、扫描粒子电导显微镜等,形成了一个丰富的扫描探针体系。伴随着荧光探针方法^[5]、光镊技术^[6]等的相继出现,它们被广泛的应用于表面上的单分子研究^[7]。

1.3 分子电子学的发展

单分子科学的产生与发展推动了分子电子学的飞速发展。在实验方面,构筑和对器件性能进行测试,是科学家们在单分子科学研究方面的又一贡献。将两探针分别置于分子导线的两端,可以测量该导线的电阻、电导率等。Bumm 等人利用 STM 作为一个电极测量了一个有机分子的电导,该有机分子的一端化学吸附于作为另一个电极的金表面上,测量结果表明了该分子具有良好的导电特性^[8]。Reed 等人则采用两电极法在实验上第一次直接测量了一有机分子($C_6H_4S_2$)的电流-电压曲线,这是实验上第一次直接测量一个分子的伏-安特性。实验结果显示出两个主要的特征:(a) 在电压很小时,无电流流过分子,(b) 当电压增加时,电导增加并呈现出平台特征^[9]。随后,Chen 等人又设计了分子层次的共振隧穿二极管,其电流-电压测量结果表明在室温下该器件显示负微分电阻特性^[10,11]。Reed 等人又设计了分子层次的三极管,利用分子的极化特性来实现电流的增益^[2]。接着,Cui 等人重复测量了单分子的电导^[12]。最近,Xu 等又多次测量了连接于两金原子团中间的分子的电导特性,并利用 4,4'-二噻啉的同分异构体

2,2'-二噻啉分子验证了化学成键对于分子导电的重要性^[13]。实验结果表明,当电极和分子形成化学键接触时,测量出的分子电导值至少比非化学键接触时的值大 4 个数量级,并进一步指出,只有当电极和分子形成化学键时,人们才能测量出分子的本征电导。

在理论方面,理论工作者发展各种方法来理解分子器件的工作原理^[14-20],寻找分子结构和分子电学性质的关系。人们认识到分子器件的伏-安特性主要由两个因素决定:一是分子本身的电子结构,二是分子与金属表面的相互作用。因此,理论工作要模拟实验结果和设计分子器件必须较精确地描述分子的电子结构和分子与金属的相互作用。在目前计算分子伏-安特性的理论方法中,分子的电子结构根据哈特利-福克近似或密度泛函理论由从头计算法给出,而分子与金属表面的相互作用能常数由半经验方法给出,从而只能得到一些定性的结果,无法在定量上和实验一致。因此,准确地描述分子与金属的相互作用显得尤为重要。分子在固体表面上的吸附情况是一个令人关注的研究领域。一般说来,分子在金属表面上的吸附分为两类,即物理吸附和化学吸附^[21, 22]。对于物理吸附,分子通过弱的范德瓦尔斯力束缚于金属表面。而对于化学吸附,分子与金属形成强的化学键。实验表明,用作分子器件的分子一般通过化学吸附于金属表面才有利于电子的输运。分子与金属的相互作用不仅决定了分子的位置,而且决定了分子的趋向,并且对分子的构型亦有影响。

1.4 本文的工作

我们以有机分子 $C_6H_4S_2$ 为研究对象,在目前对该分子研究的理论模型中,都没有充分考虑由于电场而引起分子中电势的变化、电荷的重新分布和由此带来的分子能级的移动,因此计算结果不能很好的与实验结果相符合。本文利用密度泛函的方法对有限体系在加电场后电势在分子中的分布以及由此所带来的体系能态的变化做了详细的计算。并详细讨论了不同形状的金属原子团簇和不同的电场对分子内部的电势分布和电子结构的影响。计算结果表明金属原子团簇的形状、大小、维度以及自由分子与电极成键位置的不同,都会对电场中分子内部电势的分布有很大影响。电场的强度不同对分子内部电势分布的影响也不相同,而且电场强度的影响因电极而异。电极的影响、电场的影响,其实质都是改变了体系的电子分布状态,还不同程度的使自由分子净电荷量发生改变。最后在考虑以上因素的基础上,计算了分子体系的伏-安特性,并与已有理论和实验结果进行了比较。

第二章 多粒子体系的单粒子近似

分子体系是由原子核和大量电子组成的多粒子体系。在研究多粒子体系时，直接求解薛定谔方程是不可能的，需要采用各种近似的方法求解。

2.1 多粒子体系的薛定谔方程

现假定有一多粒子体系包括 I 个原子核和 J 个电子，其定态薛定谔方程可表示为：

$$[H_N(\mathbf{R}) + H_e(\mathbf{r}) + V_{N-e}(\mathbf{R}, \mathbf{r})]\psi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_I; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_J) = E\psi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_I; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_J) \quad (2.1)$$

(2.1) 式中 \mathbf{R}_i 是第 i 个原子核的坐标， \mathbf{r}_j 是第 j 个电子的坐标。

$$H_N(\mathbf{R}) = T_N(\mathbf{R}) + V_N(\mathbf{R}) = -\sum_{i=1}^I \frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{\mathbf{R}_i}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^I \frac{z_i z_j e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (2.2)$$

表示原子核的哈密顿量，其中 $T_N(\mathbf{R})$ 表示原子核的动能， $V_N(\mathbf{R})$ 表示原子核之间的相互作用能。

$$H_e(\mathbf{r}) = T_e(\mathbf{r}) + V_e(\mathbf{r}) = -\sum_{j=1}^J \frac{\hbar^2}{2m_j} \nabla_{\mathbf{r}_j}^2 + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j,j'=1 \\ j \neq j'}}^J \frac{e^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}|} \quad (2.3)$$

是电子的哈密顿量，其中 $T_e(\mathbf{r})$ 表示电子的动能， $V_e(\mathbf{r})$ 表示电子之间的相互作用能。

$$V_{N-e}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = -\sum_{i=1}^I \sum_{j=1}^J \frac{z_i e^2}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (2.4)$$

表示电子与原子核的相互作用能。

(2.1) 至 (2.4) 式就构成了多粒子体系非相对论情况下定态薛定谔方程，直接求解显然是不可能的，因此人们就采取各种各样的近似方法，其中著名的而且目前应用最广泛的就是波恩 (M. Born) — 奥本海默 (J. E. Oppenheimer) 近似。

2.2 波恩—奥本海默近似

由于原子核的质量远大于电子的质量，因此电子的运动远快于核的运动，所以可以将电子的运动与核的运动分开来考虑。考虑电子运动时可以认为原子核处在其瞬时位置上，电子在核的瞬时势场中运动；而核的每一步运动，电子都会迅速达到瞬时的平衡状态，因此可以认为原子核在电子的平均势场中缓慢运动^[24]。电子的定态薛定谔方程可表

示为:

$$\begin{aligned} & [H_e(\mathbf{r}) + V_{N-e}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) + V_N(\mathbf{R})] \phi_q(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_J; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_J) \\ & = E_q(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_J) \phi_q(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_J; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_J) \end{aligned} \quad (2.5)$$

在这里 $E_q(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_J)$ 表示当核处在 $(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_J)$ 的位置时电子的总能量, $(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_J)$ 在方程中相当于参量。 $\phi_q(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_J; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_J)$ 是当核处在 $(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_J)$ 的位置时电子的波函数, 对应所有位置 $(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_J)$ 的全部电子的波函数 $\phi_q(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_J; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_J)$ 构成正交完全集。这样体系总的波函数可以电子的波函数展开:

$$\psi(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_J; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_J) = \sum_q F_q(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_J) \phi_q(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_J; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_J) \quad (2.6)$$

其中展开系数 $F_q(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_J)$ 相当于电子处在 q 态时核运动。将 (2.6) 式代入 (2.1)

式中并向 ϕ_s ($s=1, 2, \dots$) 可得:

$$\sum_q \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_J \phi_s^* [T_N(\mathbf{R}) + V_N(\mathbf{R}) + H_e(\mathbf{r}) + V_{N-e}(\mathbf{R}, \mathbf{r})] F_q(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_J) \phi_q = 0 \quad s = 1, 2, \dots \quad (2.7)$$

利用 (2.5) 式和 ϕ_q 的正交关系可以得到:

$$\begin{aligned} & \sum_q \left| \int d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \cdots d\mathbf{r}_J \phi_s^* T_N(\mathbf{R}) \phi_q F_q(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_J) \right| \\ & + [E_s(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_J) - E] F_s(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_J) = 0 \end{aligned} \quad s = 1, 2, \dots \quad (2.8)$$

由于 ϕ_q 和 F_q 都与 \mathbf{R} 有关, 用 $T_N(\mathbf{R})$ 对 $\phi_q F_q$ 作可得:

$$T_N(\mathbf{R}) \phi_q F_q = \sum_{i=1}^N -\frac{\hbar^2}{2M_i} [F_q(\nabla_{\mathbf{R}_i}^2 \phi_q) + 2(\nabla_{\mathbf{R}_i} F_q \cdot \nabla_{\mathbf{R}_i} \phi_q) + \phi_q(\nabla_{\mathbf{R}_i}^2 F_q)] \quad (2.9)$$

波恩—奥本海默近似表现在当核的位置 $(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_J)$ 接近于平衡位置 $(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_J)_0$ 时, $|\nabla_{\mathbf{R}_i} \phi_q|$ 与 $|\nabla_{\mathbf{R}_i} F_q|$ 相比可以忽略。原因在于 $|\nabla_{\mathbf{R}_i} \phi_q|$ 相当于得出电子质心的动量项, 而电子的质心的移动是缓慢的, 更因为电子的质量远小于核的质量, 固 $|\nabla_{\mathbf{R}_i} \phi_q|$ 远小于

$|\nabla_{\mathbf{R}_s} F_s|$ 。 $|\nabla_{\mathbf{R}_s}^2 \phi_s|$ 相当于电子质心的动能项，为二阶小量，也忽略掉。从而原子核所满足的方程可写为：

$$\sum_{i=1}^I \left[-\frac{\hbar^2}{2M_i} \nabla_{\mathbf{R}_i}^2 + E_s(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_I) - E \right] F_s(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_I) = 0$$

$$s = 1, 2, \dots \quad (2.10)$$

(2.5) 式和 (2.10) 分别是电子的定态薛定谔方程和原子核的定态薛定谔方程，到此我们实现了电子的运动与核的运动的分离，这就是波恩—奥本海默绝热近似。它适用于弹性反应的多粒子体系。

2.3 哈特利自治场近似

根据波恩—奥本海默绝热近似将电子的运动和原子核的运动分开后，得到的电子运动所满足的定态薛定谔方程 (2.5) 仍然不能求解。由于在波恩—奥本海默绝热近似中原子核之间的相互作用 $V_N(\mathbf{R})$ 相当于常数，因此可将 (2.5) 式中的 $V_N(\mathbf{R})$ 移到方程的右边，从而将方程 (2.5) 改写成：

$$\begin{aligned} [T_e(\mathbf{r}) + V_e(\mathbf{r}) + V_{N-e}(\mathbf{R}, \mathbf{r})] \phi_n(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_I; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_J) \\ = E(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_I) \phi_n(\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_I; \mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_J) \end{aligned} \quad (2.11)$$

该方程求解的困难在于 $V_e(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{j,j'=1 \\ j \neq j'}}^J \frac{e^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}|}$ 为双电子相互作用，因此不能通过分离变量的方法来求解。假定没有该项，多电子问题就可变为单电子问题，即可用互不相关的单电子在给定势场中的运动来描述。这时多电子薛定谔方程简化为：

$$\sum_{j=1}^J H_j \phi = E \phi \quad (2.12)$$

它的波函数是每个电子波函数 $\phi_j(\mathbf{r}_j)$ 连乘积：

$$\phi(\mathbf{r}) = \phi_1(\mathbf{r}_1) \phi_2(\mathbf{r}_2) \cdots \phi_J(\mathbf{r}_J) \quad (2.13)$$

这种波函数被称为哈特利 (Hartree) 波函数。代入式 (2.12) 后分离变量，并令 $E = \sum_{j=1}^J E_j$

后就可得到单电子方程：

$$H_j \phi_j(\mathbf{r}_j) = E_j \phi_j(\mathbf{r}_j) \quad (2.14)$$

由于 $V_e(\mathbf{r})$ 与 $V_{N-e}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ 相比实际上处于同一个数量级, 显然是不能忽略的。尽管如此,

(2.13) 式所表示的单电子波函数连乘积仍可以看作多电子薛定谔方程 (2.11) 式的近似解, 这种近似称为哈特利近似。现用波函数式 (2.13) 计算能量期望值 $E = \langle \phi | H | \phi \rangle$,

假定 φ_j 正交归一化, 即 $\langle \varphi_j | \varphi_{j'} \rangle = \delta_{jj'}$, 就有

$$E = \langle \phi | H | \phi \rangle = \sum_{j=1}^J \langle \varphi_j | H_j | \varphi_j \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j, j'=1 \\ j \neq j'}}^J \langle \varphi_j \varphi_{j'} | H_{jj'} | \varphi_j \varphi_{j'} \rangle \quad (2.15)$$

根据变分原理, 每一 φ_j 描写的最佳基必给出系统能量 E 的极小值。将 E 对 φ_j 作变分,

E_j 作为拉格朗日乘子,

$$\delta \left[E - \sum_{j=1}^J E_j (\langle \varphi_j | \varphi_j \rangle - 1) \right] = 0 \quad (2.16)$$

将 (2.15) 式代入可得到:

$$\begin{aligned} & \langle \delta \varphi_j | H_j | \varphi_j \rangle + \sum_{j'(\neq j)} \langle \delta \varphi_j \varphi_{j'} | \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}|} | \varphi_j \varphi_{j'} \rangle - E_j \langle \delta \varphi_j | \varphi_j \rangle \\ & = \langle \delta \varphi_j | H_j + \sum_{j'(\neq j)} \langle \varphi_{j'} | \frac{1}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_{j'}|} | \varphi_{j'} \rangle - E_j | \varphi_j \rangle = 0 \end{aligned} \quad (2.17)$$

上式与 $\delta \varphi_j^*$ 无关, 因此省去位矢的下标后有:

$$\left[-\nabla^2 + V(\mathbf{r}) + \sum_{j'(\neq j)} \int d\mathbf{r}' \frac{|\varphi_{j'}(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \right] \varphi_j(\mathbf{r}) = E_j \varphi_j(\mathbf{r}) \quad (2.18)$$

(2.18) 式表示的正是单电子方程的形式, 称为哈特利方程。方程中左边的第一项是单电子的动能项, 第二项是单电子在原子核的势场中的势能项, 第三项表示单电子在其它电子势场中的势能项, 拉格朗日乘子 E_j 具有单电子能量的意义。若知道原子核和其它电子的势场分布情况, (2.18) 是可以直接求解的, 但是其它电子的势场分布又与其它电子波函数有关, 要求其它电子的波函数又必须知道该电子的波函数, 所以该方程只能通过给定一组初始的零级近似单电子波函数, 利用自洽迭代的方式求解, 即: 利用零级近似波函数求出每个单电子所处的其它电子建立的零级近似势场, 再利用零级近似势场求出各电子的一级近似波函数, 然后利用一级近似波函数求一级近似势场, 再利用一级近似势场求二级近似波函数……依次循环下去, 直到最后一次求得的波函数和能量

与其上一次比较不再变化或变化很小为止，我们就说其结果已经达到自洽。这就是自洽场方法。

2.4 哈特利—福克自洽场近似

由哈特利自洽场近似所得出的每个电子的量子态是不相同的，满足不相容原理，但是没有考虑费米子交换反对称性。为了使系统的波函数满足交换反对称性，现将(2.13)式中的单电子波函数加入自旋分量后，利用 Slater 行列式重新组合成反对称化的近似波函数：

$$\phi(\mathbf{x}) = \frac{1}{\sqrt{J!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\mathbf{x}_1) & \varphi_1(\mathbf{x}_2) & \cdots & \varphi_1(\mathbf{x}_J) \\ \varphi_2(\mathbf{x}_1) & \varphi_2(\mathbf{x}_2) & \cdots & \varphi_2(\mathbf{x}_J) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \varphi_J(\mathbf{x}_1) & \varphi_J(\mathbf{x}_2) & \cdots & \varphi_J(\mathbf{x}_J) \end{vmatrix} \quad (2.19)$$

这里 $\mathbf{x} \equiv (\mathbf{r}, \sigma)$ ，包括坐标和自旋两部分，并且满足正交归一化条件。不计自旋轨道相互作用，利用(2.19)式重新计算能量的期望值：

$$\begin{aligned} E = \langle \phi | H | \phi \rangle &= \sum_j \langle \varphi_j | H_j | \varphi_j \rangle + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j, j' \\ (j \neq j')}} \langle \varphi_j \varphi_{j'} | H_{jj'} | \varphi_j \varphi_{j'} \rangle - \frac{1}{2} \sum_{\substack{j, j' \\ (j \neq j')}} \langle \varphi_j \varphi_{j'} | H_{jj'} | \varphi_{j'} \varphi_j \rangle \\ &= \sum_j \int d\mathbf{r} \varphi_j^*(\mathbf{r}) H_j \varphi_j(\mathbf{r}) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{j, j' \\ (j \neq j')}} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{|\varphi_j(\mathbf{r})|^2 |\varphi_{j'}(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ &\quad - \frac{1}{2} \sum_{\substack{j, j' \\ (j \neq j')}} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\varphi_j^*(\mathbf{r}) \varphi_{j'}(\mathbf{r}') \varphi_{j'}^*(\mathbf{r}') \varphi_j(\mathbf{r})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \end{aligned} \quad (2.20)$$

在(2.20)式的计算中，已经将自旋部分进行积分，与(2.15)相比，(2.20)式多出一交换势能项。与(2.16)式同一理，将 E 对 φ_j 变分得：

$$\delta \left[E - \sum_{j, j'} \lambda_{jj'} (\langle \varphi_j | \varphi_{j'} \rangle - \delta_{jj'}) \right] = 0 \quad (2.21)$$

展开并整理可得：

$$\left[-\nabla^2 + V(\mathbf{r}) \right] \varphi_j(\mathbf{r}) + \sum_{j'} \int d\mathbf{r}' \frac{|\varphi_{j'}(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \varphi_j(\mathbf{r}) - \sum_{j'(j' \neq j)} \int d\mathbf{r}' \frac{\varphi_{j'}^*(\mathbf{r}') \varphi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \varphi_{j'}(\mathbf{r}) = \sum_{j'} \lambda_{jj'} \varphi_{j'}(\mathbf{r}) \quad (2.22)$$

容易证明上式左边的算符是厄密的。适当地选择变换矩阵 $u_{jj'}$ ，我们总是能通过一个变

换 $\varphi'_j = \sum_j u_{jj'} \varphi_j$, 使 $\lambda_{jj'}$ 成为对角形式, 即 $\lambda'_{jj'} = E_j \delta_{jj'}$ 。现在, 仍记 φ' 为 φ , (2.22) 式的右边写为 $E_j \varphi_j(\mathbf{r})$ 的形式, 于是 (2.22) 式可写成:

$$[-\nabla^2 + V(\mathbf{r})]\varphi_j(\mathbf{r}) + \sum_{j'} \int d\mathbf{r}' \frac{|\varphi_{j'}(\mathbf{r}')|^2}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \varphi_j(\mathbf{r}) - \sum_{j'(j' \neq j)} \int d\mathbf{r}' \frac{\varphi_{j'}^*(\mathbf{r}')\varphi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \varphi_j(\mathbf{r}) = E_j \varphi_j(\mathbf{r}) \quad (2.23)$$

上式的第二项为其它电子对该电子的库仑相互作用, 第三项为其它自旋与之平行的电子和该电子的交换相互作用。这两项的积分中均包含了与自身的相互作用, 看起来似乎不合理, 但由于符号相反, 因而实际相互抵消, 所以在求和中将 $j' = j$ 的条件省去。由于交换相互作用的存在, 此式不似哈特里方程那样具有单电子方程的形式, 为此将上式第三项改写为:

$$\sum_{j'(j' \neq j)} \int d\mathbf{r}' \frac{\varphi_{j'}^*(\mathbf{r}')\varphi_j(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \varphi_j(\mathbf{r}) = \sum_{j'(j' \neq j)} \int d\mathbf{r}' \frac{\varphi_{j'}^*(\mathbf{r}')\varphi_j(\mathbf{r}')\varphi_j^*(\mathbf{r})\varphi_j(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|\varphi_j^*(\mathbf{r})\varphi_j(\mathbf{r})} \varphi_j(\mathbf{r}) \quad (2.24)$$

并定义交换电荷密度:

$$\rho_j^{HF}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = - \sum_{j'(j' \neq j)} \frac{\varphi_{j'}^*(\mathbf{r}')\varphi_j(\mathbf{r}')\varphi_j^*(\mathbf{r})\varphi_j(\mathbf{r})}{\varphi_j^*(\mathbf{r})\varphi_j(\mathbf{r})} \quad (2.25)$$

且:

$$\int \rho_j^{HF}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') d\mathbf{r}' = -1$$

并定义电荷密度:

$$\rho(\mathbf{r}') = \varphi_j^*(\mathbf{r}')\varphi_j(\mathbf{r}') \quad (2.26)$$

这样 (2.23) 式可变为:

$$\left[-\nabla^2 + V(\mathbf{r}) - \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}') - \rho_j^{HF}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right] \varphi_j(\mathbf{r}) = E_j \varphi_j(\mathbf{r}) \quad (2.27)$$

上式等号左边算符中的 $\rho_j^{HF}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ 完全是由于泡利不相容原理引起的, 它表明了自旋平行电子之间的相关性。方程具有单电子方程的形式, 但是 $\rho_j^{HF}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ 中含有该方程要求解的该电子波函数 $\varphi_j(\mathbf{r})$, 同时 $\rho_j^{HF}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ 和 $\rho(\mathbf{r}')$ 都是与其它电子的波函数有关的, 此方程实际上包含了 J 个相互联立的方程组, 因此求解此方程也只能用自洽迭代的方法, 所以这种方法又称为哈特里—福克自洽场近似方法^[23, 25]。

2.5 密度泛函理论

单电子近似的近代理论基础是在密度泛函理论上发展起来的,建立在霍亨伯格—孔恩定理基础上的密度泛函理论,以及随后提出的孔恩—沈吕九(Kohn-Sham)方程,将相互作用多体系统的基态问题严格地转化为在有效势中运动的独立电子基态问题,从而给出了单电子近似的严格理论依据^[25, 26]。

2.5.1 Hohenberg--Kohn 定理

考虑含有 N 个电子的互作用系统,当假定总电子数和电子间相互作用的形式以及电荷和质量均不改变时,外扰势 V_{ext} [或定域外势 $V(r)$] 自然成为控制多电子系统物性的唯一变量。1964 年霍亨伯格和孔恩首先证明了一个基本的引理:作用在多体系统中每个电子上的定域外势 $V(r)$ 与系统的基态电子数密度 $\rho(r)$ 之间存在着——对应关系,即一个外势 $V(r)$ 仅仅对应于一个基态密度 $\rho(r)$ 。

当定域外势 $V(r)$ 为已知时,原则上是可以确定系统的基态波函数 $\Psi = \Psi[V]$, 不仅如此,还可以进一步确定系统的基态能、动能和电子间的相互作用。并将它们都写成泛函形式: $E[V]$ 、 $T[V]$ 和 $V_{ee}[V]$, 由于 V 与 ρ 一一对应, 又可以进一步将这些物理量写成系统基态密度 $\rho(r)$ 的泛函: $E[\rho]$ 、 $T[\rho]$ 和 $V_{ee}[\rho]$, 在这个意义上,基态密度 $\rho(r)$ 是描述相互作用多电子系统基态所有物理性能的基本变量。这是密度泛函理论的基本想法,它是建立在 P. Hohenberg 和 W. Kohn 的关于非均匀电子气理论基础上的,可归结为两个基本定理:

(1) 定理一: 不计自旋的全同费米子系统的基态能量是粒子束密度函数 $\rho(r)$ 的唯一泛函。它的核心是: 粒子束密度函数是一个决定系统基态物理性质的基本变量。

(2) 定理二: 能量泛函 $E[\rho]$ 在粒子数不变条件下对正确的粒子数密度函数取极小值,并等于基态能量。它的要点是: 在粒子数不变条件下能量泛函对密度函数的变分就得到系统基态的能量 $E_G[\rho]$ 。

这里所处理的基态是非简并的,不计自旋的全同费米子(这里指电子)系统的哈密顿量为

$$H = T + U + V \quad (2.28)$$

其中动能项为

$$T = \int dr \nabla \Psi^\dagger(r) \cdot \nabla \Psi(r) \quad (2.29)$$

库仑排斥项为

$$U = \frac{1}{2} \int dr dr' \frac{1}{|r-r'|} \Psi^\dagger(r) \Psi^\dagger(r') \Psi(r) \Psi(r') \quad (2.30)$$

V 为对所有粒子都相同的局域势 $v(r)$ 表示的外场的影响，即

$$V = \int dr v(r) \Psi^\dagger(r) \Psi(r) \quad (2.31)$$

这里 $\Psi^\dagger(r)$ 和 $\Psi(r)$ 分别表示在 r 处产生和湮灭一个粒子的费米子场算符。粒子数密度函数 $\rho(r)$ 定义为

$$\rho(r) = \langle \Phi | \Psi^\dagger(r) \Psi(r) | \Phi \rangle \quad (2.32)$$

对于给定的 $v(r)$ ，能量泛函 $E(\rho)$ 定义为

$$E(\rho) \equiv \int dr v(r) \rho(r) + \langle \phi | T + U | \phi \rangle \quad (2.33)$$

再定义一未知的，与外场无关的泛函 $F[\rho]$ ，

$$F(\rho) \equiv \langle \phi | T + U | \phi \rangle \quad (2.34)$$

它与能量泛函之间仅差一项外场的作用贡献。根据变分原理，粒子数不变时，任意态 ϕ' 的能量泛函 $E_G(\phi')$ ，

$$E_G(\phi') \equiv \langle \phi' | V | \phi' \rangle + \langle \phi' | T + U | \phi' \rangle \quad (2.35)$$

在 ϕ' 取基态 ϕ 时取极小值。令任意态 ϕ' 是与 $v'(r)$ 相联系的基态，而 ϕ' 和 $v'(r)$ 依赖于系统的密度函数 $\rho'(r)$ ，那么 $E_G(\phi')$ 必是 $\rho'(r)$ 的泛函。依照变分原理：

$$\begin{aligned} E_G[\phi'] &\equiv \langle \phi' | V | \phi' \rangle + \langle \phi' | T + U | \phi' \rangle \\ &= E_G[\rho'] \\ &= F[\rho'] + \int dr v'(r) \rho'(r) > E_G[\phi] \\ &= F[\rho] + \int dr v(r) \rho(r) = E_G[\rho] \end{aligned} \quad (2.36)$$

这样对于所有其它 $v'(r)$ 相联系的密度函数 $\rho'(r)$ 来说, $E_G[\rho]$ 为极小值, 也就是说, 如果得到了基态态密度, 那么也就确定了能量泛函的极小值, 并且这个极小值等于基态的能量。

上述泛函 $F[\rho]$ 是未知的, 从中分出与无相互作用粒子相当的项:

$$F(\rho) = T[\rho] + \frac{1}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + E_{xc}[\rho] \quad (2.37)$$

上式第一项和第二项分别与无相互作用粒子模型的动能项和库仑排斥项相对应, 第三项 $E_{xc}[\rho]$ 称为交换关联相互作用, 代表了所有未包含在无相互作用粒子模型中的相互作用项, 包含了相互作用的全部复杂性。 $E_{xc}[\rho]$ 仍然是 ρ 的泛函, 仍然是未知的。

上述内容说明粒子数密度函数是确定多粒子系统基态物理性质的基本变量以及能量泛函对粒子数密度函数的变分是确定系统基态的途径, 但仍有三个问题没有解决:

- (1) 如何确定粒子数密度 $\rho(r)$
- (2) 如何确定动能泛函 $T[\rho]$ 。
- (3) 如何确定交换关联能泛函 $E_{xc}[\rho]$ 。

其中第一和第二个问题, 由 W. Kohn 和 L. J. Sham (沈吕九) 提出的方法解决, 并由此得到 Kohn—Sham 方程。第三个问题一般通过采用所谓的局域密度近似 (Local Density Approximation, LDA) 得到。

2.5.2 Kohn--Sham 方程

根据 Hohenberg—Kohn 定理, 基态能量和基态粒子数密度函数可由能量泛函对密度函数的变分得到, 即

$$\int dr \delta\rho(r) \left[\frac{\delta T[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} + v(r) + \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} \right] = 0 \quad (2.38)$$

加上粒子数不变的条件: $\int dr \delta\rho(r) = 0$, 就有

$$\frac{\delta T[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} + v(r) + \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} = \mu \quad (2.39)$$

这里拉格朗日 μ 具有化学势的意义。如果上式表示粒子一有效势场中的形势, 只需

$$V_{eff}(r) = v(r) + \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (2.40)$$

而 $T[\rho]$ 仍是未知的。

由于对相互作用的动能项一无所知，因此 W. Kohn 和 L. J. Sham 提出：假定动能泛函 $T[\rho]$ 可用一个已知的无相互作用粒子的动能泛函 $T_s[\rho]$ 来代替，它具有与有相互作用的系统同样的密度数函数。这总是可以的，只需把 T 和 T_s 中无法转化的复杂部分归入 $E_{xc}[\rho]$ ，而 $E_{xc}[\rho]$ 仍是未知的。为完成单粒子图像，再用 N 个单粒子波函数 $\psi_i(r)$ 构成密度函数：

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\psi(r)_i|^2 \quad (2.41)$$

则

$$T_s(\rho) = \sum_{i=1}^N \int dr \psi_i^*(r) (-\nabla^2) \psi_i(r) \quad (2.42)$$

现在，对 ρ 的变分可用对 $\psi_i(r)$ 的变分来代替，拉格朗日因子用 E_i 来代替，就有

$$\delta \{ E[\rho(r)] - \sum_{i=1}^N E_i [\int dr \psi_i^*(r) \psi_i(r) - 1] \} / \delta \psi_i(r) = 0 \quad (2.43)$$

于是得到

$$\{ -\nabla^2 + V_{KS}[\rho(r)] \} \psi_i(r) = E_i \psi_i(r) \quad (2.44)$$

这里

$$V_{KS} = v(r) + V_{Coul}[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] = v(r) + \int dr' \frac{\rho(r')}{|r-r'|} + \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (2.45)$$

这样也得到了与哈特里—福克方程相似的单电子方程。式 (2.41)、(2.44)、(2.45) 一起称为 Kohn—Sham 方程。

Kohn—Sham 方程的核心是用无相互作用粒子模型代替有相互作用粒子哈密顿量中的相应项，而将有相互作用粒子的全部复杂性归入交换关联相互作用泛函 $E_{xc}[\rho]$ 中去从而导出单电子方程。此方程的描述是严格的，但遗憾的是 $E_{xc}[\rho]$ 仍是未知的。

2.5.3 局域密度近似

在 Hohenberg—Kohn—Sham 方程的框架下，多电子系统基态特性问题能在形式上转化为有效单电子问题，这种计算方案与哈特里—福克近似是相似的，但其解释比哈特里—福克近似更简单、更严密，然而只有在找到了交换关联势能泛函 $E_{xc}[\rho]$ 的准确的、便于表达的形式才有实际意义。

在具体计算中常用 W. Kohn 和 L. J. Sham 提出的交换关联泛函局域密度近似，这是一个简单而可行而富有实效的近似。其基本想法是在局域密度近似中，可用均匀电子气密度函数 $\rho(r)$ 来得到非均匀电子气中的交换关联泛函。如果对一变化平坦的密度函数，用一均匀电子气的交换关联密度 $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ 代替非均匀电子气的交换关联能密度

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int dr \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] \quad (2.45)$$

那么，Kohn—Sham 方程中的交换关联势近似为

$$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \approx \frac{d}{d\rho} (\rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)]) \quad (2.46)$$

从均匀电子气中的计算中得到 ε_{xc} ，在被插值拟合密度 $\rho(r)$ 的函数，进而得到交换关联势的解析形式。这种交换关联势的一般形式可用

$$V_{xc}(r) = f[\rho(r)] \rho^{1/3}(r) \quad (2.47)$$

表示，这里的函数 f 取决于所考虑的近似。将交换关联势用交换关联能密度 ε_{xc} 表示并用局域密度近似，得到

$$V_{xc}(\rho) = \varepsilon_{xc}(\rho) + \rho \frac{d\varepsilon_{xc}(\rho)}{d\rho} \quad (2.48)$$

如记

$$\rho^{-1} = (4\pi/3)r_s^3 \quad (2.49)$$

写成 r_s 的函数就得到

$$V_{xc}(r_s) = \varepsilon_{xc}(r_s) - \frac{r_s}{3} \frac{d\varepsilon_{xc}(r_s)}{dr_s} \quad (2.50)$$

再将交换关联能分成交换和关联两部分，即

$$\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c \quad (2.51)$$

其中交换部分用下面介绍的均匀电子气的结果

$$\varepsilon_x(r_s) = \frac{3e^2}{4\pi\alpha r_s} \quad (2.52)$$

而交换势为

$$V_x(r_s) = \frac{4}{3}\varepsilon_x(r_s) \quad (2.53)$$

另外还有以下几种常用的交换和关联近似，如 Slater 交换势、Becke3 交换势、Perdew-Wang91 交换势、Gill96 交换势、LYP 关联势、Perdew Local 关联势、Becke 96 关联势等。我们在计算中采用了 Becke3 交换势和 LYP 关联势。

第三章 自洽计算中基函数的选择

3.1 分子轨道的展开

在第二章所介绍的计算多粒子体系的各种方法中,最终都要用迭代自洽的方法才能求出各个单电子的波函数和能量。若所研究的多粒子体系是分子,则各单电子的波函数就是分子轨道。对于分子体系,各单电子方程组成相互联立的非线性方程组,求解这些方程组不可能用数值方法求解,更不可能求出解析解,解决这一困难的方法是把分子轨道按某个选定的完全基函数集合(简称基组)展开,用迭代方法求解。当然,这种解只是近似的,因为要精确逼近任意函数,必须用无限多项,而我们实际上只能取有限项。适当选取基组,可以用有限项展开式按一定精确度要求逼近精确的分子轨道。基组的选择是任意的,总的原则是“提高效率”,即要求基函数的数目尽可能小,而逼近精确度尽可能地高。人们最早想到的是将基组选为组成分子的原子轨道集合。

将分子轨道表达为原子轨道的线性组合的方法称为 LCAO-MO (Linear Combine of Atom Orbital) 方法,它的基本思想是分子轨道是分子中的单电子波函数,它是描写单个电子在分子中的运动状态的,属于整个分子,由分子的整个结构所决定。而原子轨道是原子中的单电子波函数,它是描写单个电子在原子中的运动状态的,属于某个原子,由原子结构所决定。但是当分子是由若干个原子所构成时,原子的内层电子分布变化很小,只有价电子层变化较大。用 LCAO 方法,能够只用很小的基组就把分子轨道的特征表达出来,这是用别的基组办不到的。另外,LCAO 方法还能把分子的性质和原子的性质联系起来,对于寻找化学现象的规律是很有帮助的。因此从数学处理上如果把这些原子轨道波函数适当的线性组合,就有可能得到反映电子在整个分子中运动的轨道函数。

由于在实际计算中所选基函数的数目总是有限的,因此,如何选择基函数才能使计算结果更接近精确解就显得尤为重要。通常由三种取法:

- (1) 价基集合: 只由体系每一原子的价电子组成。
- (2) 极小基集合: 由体系的每一原子的价电子轨道和内层原子轨道组成。
- (3) 扩张基集合: 在极小基集合的基础上,再加上任意数目的每个原子价壳层以外的原子轨道。

如 LiH 分子的价基集合应是锂的 2S,2P_X,2P_Y,2P_Z,原子轨道函数加上氢的 1s 原子轨道函

数，如再加上锂的 1s 轨道函数就成为极小基集合；如再加上锂的 3s,3p,3d...以及氢的 2s,2p,3s..., 就得到一个扩张基集合。但是不管怎样扩张，在实际计算中只能取有限数目的原子轨道函数，当然，基函数取得越多，近似程度就越小而计算工作量就越大（工作量一般随原子函数的 4 次方增加）

3.2 实际计算中基函数的选择

3.2.1 Slater 函数 (STO)

基函数的选择对于自洽场 (SCF) 计算是至关重要的，在实际应用 LCAO-MO 方法计算的时候常用 Slater 函数作为近似的原子轨道波函数，其函数的原点取在各原子中心处。Slater 函数最早是 Slater 提出来的，其形式为：

$$\chi_{nlm}(\mathbf{r}) = N_s R_n(\zeta, r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (3.1)$$

其中 N_s 为归一化常数，

$$N_s = \frac{(2\zeta)^{(2n+1)/2}}{\sqrt{(2n)!}} \quad (3.2)$$

$Y_{lm}(\theta, \phi)$ 为球谐函数，而 $R_n(\zeta, r) = r^{n-1} \exp(-\zeta r)$ ，其中 ζ 为与 (n, l) 有关的参数，我们可以用 STO 基组作原子的 SCF 计算，根据使总能量最低的原则来选择 ζ ，求出所有元素的电子占据轨道的 ζ_n 。 n, l, m 取整数值，变化范围与原子轨道中三个量子数的相同，即

$$l \geq 0, \quad n \geq l+1, \quad -l \leq m \leq l \quad (3.3)$$

与原子轨道不同之点在于它没有节点函数，具有相同 l, m 值的 χ_{nlm} 是不正交的。我们可以把它们用 Schmidt 方法正交化，从而得到正交的近似原子轨道。但是，从作为基组的角度看，STO 比有节点的正交原子轨道更好，两者的完备性是相同的，因为它们之间存在线性变换关系，但 STO 更能适应由分子环境引起的变化，环境会使原子的轨道发生形变，内层电子变形较小，外层变形较大，所以应当把原子轨道的内层部分和外层部分分开处理，用 STO 基组更容易满足上述要求，例如，当从原子形成分子时反映内层电子的基函数的指数和系数可以不变或少变，反映外层电子的基函数的指数和系数改变大一些或再多加一个基函数。而且，当 $r \rightarrow 0$ 和 $r \rightarrow \infty$ 时，STO 基具有正确波函数的

渐近行为。特别是 $r \rightarrow \infty$ 时的渐近行为保证它也满足精确的原子轨道在原点所满足的“歧点条件”。

对于组成原子的价电子层以下的每个原子轨道用一个 STO 代表的基组，称为最小基组。用最小基组的好处是能使分子轨道与组成原子的轨道有清晰的联系，对于定性讨论分子中原子间的成键是方便的，用于计算，结果一般能满意的预测分子几何构形，但是，用它一般不能得出有定量意义的结果。若对每个原子轨道用两个 ζ 不同的 STO 代表，对分子 SCF 计算的结果将大为改善，这种基组成为双 ζ 基组。基组越大，计算结果当然越好，任何大于双 ζ 基组的基组都称为扩展基组。扩展基组中最重要的是加“极化函数”的基组，所谓极化函数是指角量子数比价层角量子数大 1 或 1 以上的 STO。可以说，基组在达到了双 ζ 等级以后，最重要的扩充是加极化基。极化基的用处是照顾原子轨道的变形，因为分子中的电荷分布并不能看成原子电荷的简单叠加，毕竟有质的变形，可以想象，为了反映这种变形，可以使 STO 基的中心浮动。通常把中心在价键区域的基函数称为键函数，基组中添加键函数也像添加极化函数一样能有效地描述由原子形成分子时电子云的变化。但键函数的最优中心位置和指数随不同分子而异，比较难以预见。

由于使用 STO 基时计算三中心和四中心分子积分很困难，所以目前对于非线性分子的严格 SCF 计算仍很少直接用 STO 基组。对于双原子分子和线型分子，由于有较简便的方法计算分子积分，使用 STO 基组的较多。

3.2.2 Gauss 函数 (GTO)

对于多中心问题，利用 Gauss 函数进行计算就显得比较方便。Gauss 函数是 Boys 首先提出来的，它的形式为：

$$\chi_{n_g,lm} = N_g R_{n_g}(\alpha, r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (3.4)$$

$$R_{n_g}(\alpha, r) = r^n g^{-1} \exp(-\alpha r^2) \quad (3.5)$$

$$N_g = \left(\frac{\alpha^{2n_g+1} \cdot 2^{4n_g+3}}{\pi(2n_g-1)!!^2} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (3.6)$$

其中 N_g 为归一化常数， α 为与 (n_g, l) 有关的参数，像 Slater 函数一样，Gauss 函数的最

优指数也可通过原子的 SCF 计算决定。 n_g, l, m 具有 STO 中相应量子数的含义。在量子化学中, 计算包含 Slater 原子轨道的三中心和四中心积分通常要用 $1/r_{12}$ 的无穷级数展开式, 从而使运算十分复杂。Gauss 函数存在一个重要的乘积定理, Boys 证明, 对于 $(n-1)$ 为奇数的 GTO, 两个中心不同的函数可以合并为一个新的 Gauss 函数。连续使用这个定理, 就可以将多中心合并成一个中心, 因此多中心积分可以简化为单中心积分, 从而解决了计算多中心积分的困难。

像 Slater 函数一样, Gauss 函数的最优指数也可通过原子的 SCF 计算决定。将原子总能量表达为 Gauss 指数 $\{\alpha_\mu\}$ 和组合系数 $\{c_\mu\}$ 的函数, 调节 $\{\alpha_\mu\}$ 和 $\{c_\mu\}$, 使总能量取极小值, 从而确定它们的数值。或者先用数值方法或分析方法求出精确的 H-F 原子轨道, 再按最小二乘法用 GTO 的线性组合去拟合它们, 从而确定最优的组合系数和指数值。

GTO 的优点是计算分子积分非常方便, 但是它也有严重的缺点, 它没有正确的 $r \rightarrow 0$ 和 $r \rightarrow \infty$ 时的渐进行为, 不满足原子轨道的歧点条件。为了正确表达原子轨道的行为, 必须用很多个 GTO, 即展开收敛很慢, 由于基组的增大, 分子积分的数目增加很快, 例如, 双电子积分的数目差不多与基函数的数目的四次方成正比。所以直接使用 GTO 基组效率并不高。为了利用 GTO 的优点而避免其缺点, 人们想出用 GTO 的线性组合作基函数的方法, 这种基组称为简缩 Gauss 基组。一种很常用的方法是用 k 个 GTO 的线性组合逼近一个 STO, 称为 STO-KG 基组, 如 STO-3G 等。用一个 STO-KG 代替 K 个 GTO 进行分子计算, 需要计算的 GTO 积分的数目并未减少, 但需要存贮的分子积分的数目 (现在是按 STO 数目计算了) 则少许多。比 STO-KG 基组更好一些的是所谓“分裂价基”, 其中每个内层轨道用一个 STO-KG 逼近而每个价层轨道用两个 STO-KG 逼近, 作这种安排, 是因为预计当形成分子时, 原子的内层轨道变化较小, 而外层轨道变化较大。如 4-31G, 它用一个 STO-4G 逼近内层轨道而用一个 STO-3G 和一个 STO-1G 逼近价层轨道。更精确一些的基组就是双 ζ 等级的简缩 Gauss 基, 即每个轨道用两个 STO-KG 逼近, 内层轨道取较大的 K 值 (为了逼近歧点性质), 外层轨道取较小的 K 值。简缩 Gauss 基组加极化基, 结果会有较大改进, 由于 GTO 的原点很容易浮动, 所以加 GTO 型键基函数也很方便。另外, 人们还根据经验做出了很多其它形式的基组, 如 LanL2MB, LanL2DZ 等^[27]。

第四章 微观体系的伏—安特性

4.1 分子线的电流与电导

作为以电子为载流子的微观体系的电流可以通过下面的方法推导。设单位体积内的电子数目为 n ，电子的平均速度为 v ，则电流密度为：

$$i = evn \quad (4.1)$$

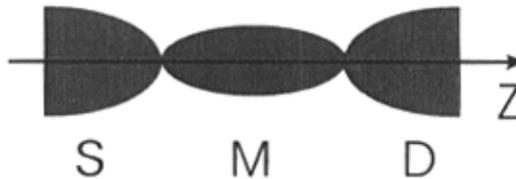


图 1 分子结示意图

下面由此式出发来研究一下图 1 中流过分子 M 的电流电流密度：图中两端的 S 和 D 为与分子相联的两电子源，在分子两端加上偏压 V 。电子的速度可以由电子态的波矢 k 求得为 $\frac{\hbar k}{m}$ ，而在此情况下，对电流有贡献的只是 k 沿分子方向的分量，图中设为 z 方向。所以：

$$v_z = \frac{\hbar k_z}{m} \quad (4.2)$$

由于电子的波矢密度在波矢空间中为：

$$\rho_k = \frac{V}{(2\pi)^3} \quad (4.3)$$

电子的费密分布为：

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp[(E - E_f) / k_B T]} \quad (4.4)$$

由 (4.3)、(4.4) 两式可以得出在体积 V 中，波矢为 k 的电子数目为：

$$dN = f(E(k)) \rho_k dk = f(E(k)) \frac{V}{(2\pi)^3} d^3k \quad (4.5)$$

所以单位体积中波矢为 k 的电子数目为：

$$dn = \frac{dN}{V} = f(E(k)) \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \quad (4.6)$$

考虑到电子的隧穿几率，由 (4.1)、(4.2)、(4.6) 可得穿过分子的电流密度为：

$$i = \int ev_z dn = \frac{e\hbar}{m} \int k_z f[E(k)] \{1 - f[E(k)]\} |T(k_z)|^2 \frac{2d^3k}{(2\pi)^3} \quad (4.7)$$

式中积分号后分子上的 2 由自旋引入， $|T(k_z)|^2$ 表示波矢为 k_z 的电子由分子的一端穿过分子到达另一端的几率，即跃迁几率。 $\{1 - f[E(k)]\}$ 表明只有能量为 $E(k)$ 的末态为未占据态时，相应能量的电子才能从初态进入末态。由于电子沿 z 轴方向的隧穿即有由 S 到 D 的电流 i_S ，又有由 D 到 S 的 i_D ，所以由 S 到 D 的净电流密度应为：

$$i_{SD} = i_S - i_D \quad (4.8)$$

其中：

$$i_S = \frac{e\hbar}{m} \int k_z f_S[E(k)] \{1 - f_D[E(k)]\} |T(k_z)|^2 \frac{2d^3k}{(2\pi)^3} \quad (4.9)$$

$$i_D = \frac{e\hbar}{m} \int k_z f_D[E(k)] \{1 - f_S[E(k)]\} |T(k_z)|^2 \frac{2d^3k}{(2\pi)^3} \quad (4.10)$$

$$f_S(E(k)) = \frac{1}{1 + \exp[(E(k) - eV - E_f) / k_B T]} \quad (4.11)$$

$$f_D(E(k)) = \frac{1}{1 + \exp[(E(k) - E_f) / k_B T]} \quad (4.12)$$

式中 $E(k)$ 可以写成：

$$E(k) = \frac{\hbar^2 k_{xy}^2}{2m} + E_z \quad (4.13)$$

若 $T(k)$ 只依赖于 k_z ，即：

$$T(k_z) = T(k) \quad (4.14)$$

将 (4.9) — (4.14) 式代入 (4.8) 式便可得在分子两端加偏压后通过分子的净电流密度随电压的变化关系：

$$i_{SD} = \frac{emk_B T}{2\pi^2 \hbar^3} \int_{E_C + eV}^{\infty} dE_z [\ln(1 + \exp(\frac{E_f + eV - E_z}{k_B T})) - \ln(1 + \exp(\frac{E_f - E_z}{k_B T}))] |T(k_z)|^2 \quad (4.15)$$

其中积分下限 $E_C + eV$ 为金属导带底部能量，上面在积分时利用 $dk_x dk_y = k_{xy} dk_{xy} d\theta$ 极坐标代换。根据求得的电流密度可以得到电流为： $I = Ai_{SD}$ ，其中 $A = \pi r^2$ 为有效注入面积， r 为电极金中每个自由电子所占的平均体积按球体计算的半径^[22]。

利用 (4.15) 式可以进一步得到分子线的微分电导为：

$$G = \frac{\partial I_{SD}}{\partial V_D} \quad (4.16)$$

4.2 弹性散射格林函数方法

在第 4.1 节的公式推导中用到了跃迁几率 $|T(k)|^2$ ，为了确定 $|T(k)|^2$ ，我们发展弹性散射格林函数理论^[28, 29]，在该理论中，转移算符定义为

$$T = U + UG^0 T = U + UGU \quad (4.17)$$

在上式中 G^0 和 G 是格林函数，

$$\begin{aligned} G^0(z) &= (z - H_0)^{-1} \\ G(z) &= (z - H)^{-1} \end{aligned} \quad (4.18)$$

如果处在电子源 S 中初态 $|i\rangle$ 的电子被散射到电子源 D 中末态 $|f\rangle$ ，则跃迁矩阵元表示为

$$T_{fi} = \langle f|T|i\rangle = \langle f|U|i\rangle + \langle f|UGU|i\rangle \quad (4.19)$$

为了计算 T_{fi} ，我们仍然选择如图 1 所示的分子结作为研究对象，该体系的哈密顿量可表示为，

$$H = H_0 + U \equiv H_0^S + H_0^M + H_0^D + U \quad (4.20)$$

其中 H_0^S, H_0^M, H_0^D 分别为分子结子系统的哈密顿量，

$$H_0^S = \sum_i E_i^0 |i\rangle\langle i|$$

$$\begin{aligned}
 H_0^D &= \sum_j E_j^0 |j\rangle\langle j| \\
 H_0^M &= \sum_\alpha E_\alpha^0 |\alpha\rangle\langle\alpha|
 \end{aligned}
 \tag{4.21}$$

而 U 为 M 和 S 以及 M 和 D 的相互作用量

$$U = \sum_{i\alpha} V_{i\alpha} |i\rangle\langle\alpha| + \sum_{j\beta} V_{j\beta} |\beta\rangle\langle j| + c.c.
 \tag{4.22}$$

在这里, $V_{i\alpha}$ ($V_{j\beta}$) 代表着分子轨道 α (β) 和电子源中的态 i (j) 的相互作用能常数。

在有效质量近似下, 金属中的态构成连续谱。

方程 (4.22) 是在能量表象中的表达式, 为了描述电荷在分子中的输运过程, 我们选择格点表象。在该表象中, 相互作用量可写为

$$\begin{aligned}
 U &= \sum_{i\alpha} \sum_k V_{i\alpha} d_{k\alpha}^* |i\rangle\langle k| + \sum_{j\beta} \sum_k V_{j\beta} d_{k\beta} |k\rangle\langle j| + c.c. \\
 &= \sum_i \sum_{k\alpha} V_{i\alpha} d_{k\alpha}^* |i\rangle\langle k| + \sum_j \sum_{k\beta} V_{j\beta} d_{k\beta} |k\rangle\langle j| + c.c.
 \end{aligned}
 \tag{4.23}$$

此时, 分子轨道按格点矢展开, 其中 $k=1, 2, \dots, N$ (设分子为一维体系, N 为分子体系的总格点数, 而格点 1 和 N 是分子的首端和末端), $\{d_{k\alpha}\}$ 和 $\{d_{k\beta}\}$ 是展开系数。对于电荷转移过程, 假设分子和电子源的直接作用仅通过分子的首端和末端^[21], 则方程 (4.23) 可简化为

$$U = \sum_i Y_{1i} |i\rangle\langle 1| + \sum_j Y_{jN} |N\rangle\langle j| + c.c.
 \tag{4.24}$$

这里

$$\begin{aligned}
 Y_{1i} &= \sum_\alpha V_{1\alpha} d_{1\alpha}^* \\
 Y_{jN} &= \sum_\beta V_{j\beta} d_{j\beta}
 \end{aligned}
 \tag{4.25}$$

为耦合常数. 将方程 (4.24) 引入 (4.19) 式,

$$\begin{aligned}
 T_{ll'} &= \langle l' | (\sum_i Y_{1i} |i\rangle\langle 1| + \sum_j Y_{jN} |N\rangle\langle j| + c.c.) | l \rangle + \\
 &\quad \langle l' | (\sum_i Y_{1i} |i\rangle\langle 1| + \sum_j Y_{jN} |N\rangle\langle j| + c.c.) G (\sum_i Y_{1i} |i\rangle\langle 1| + \sum_j Y_{jN} |N\rangle\langle j| + c.c.) | l \rangle
 \end{aligned}
 \tag{4.26}$$

考虑到两电子源没有直接的耦合, 上式中只有 $\langle l' | (\sum_j Y_{jN} |j\rangle\langle N|) G (\sum_i Y_{1i} |1\rangle\langle i|) | l \rangle$ 中的 $j=l'$ 且 $i=l$ 的式不等于 0, 从而最终我们就得到了

$$T_{ll'} = Y_{l'N} G_{Nl} Y_{1l}
 \tag{4.27}$$

式中 G_{NI}

$$G_{NI} = \langle N | \frac{I}{z-H} | I \rangle \quad (4.28)$$

设 $|v\rangle$ 为哈密顿量 H 的本征矢, $H|v\rangle = \varepsilon_v|v\rangle$, 则方程 (4.28) 可进一步表示为

$$\begin{aligned} G_{NI} &= \sum_v \langle N | \frac{I}{z-H} | v \rangle \langle v | I \rangle \\ &= \sum_v \frac{\langle N | v \rangle \langle v | I \rangle}{z - \varepsilon_v} \equiv \sum_v g_{NI}^v \end{aligned} \quad (4.29)$$

其中

$$g_{NI}^v = \frac{\langle N | v \rangle \langle v | I \rangle}{z - \varepsilon_v} \quad (4.30)$$

在格林函数表达式中 z 是一个复变量, $z = E_i + i\Gamma_i$, E_i 是入射电子的能量, 即散射过程被观测时的能量, 这也是被电子源 D 收集时电子的能量 (我们假设弹性散射过程), Γ_i 为能级展宽。

从 (4.29) 式易见, 只有当本征态 $|v\rangle$ 在分子的首末两端 1 和 N 上有投影时, 该态才对电子的迁移有大的贡献, 这些态也就是对分子和金属表面成键有贡献的态。为此, 我们重写方程 (4.29) 为

$$G_{NI} = \sum_{\eta} g_{NI}^{\eta} \quad (4.31)$$

在这里, $|\eta\rangle$ 是一有限哈密顿体系的本征矢, $H_f|\eta\rangle = \varepsilon_{\eta}|\eta\rangle$ 。该有限体系由两个金属原子团簇和有机分子组成, 有机分子处于两原子团簇的中间。由于单分子与金属表面成键的局域性, 该有限体系可以很好地描述成键态。我们需要指出的是, 利用方程 (4.31) 来代替方程 (4.29), 既保证了结果的准确性, 又使从第一性原理出发研究分子线的伏—安特性成为可能。

跃迁矩阵元最终可表示为

$$T = Y_{IS} Y_{DN} \sum_{\eta} \frac{\langle \eta | I \rangle \langle N | \eta \rangle}{z - \varepsilon_{\eta}} \quad (4.32)$$

在上式中我们用 S 和 D 来代替连续指标 l 和 l' 。如果我们忽略不同散射态之间的干涉效应, 跃迁几率可写为

$$|T|^2 = \sum_{\eta} |T(E_i)|_{\eta}^2 = \sum_{\eta} \frac{Y_{IS}^2 Y_{DN}^2 |\langle N|\eta\rangle|^2 |\langle I|\eta\rangle|^2}{(\varepsilon_{\eta} - E_i)^2 + \Gamma_{\eta}^2} \quad (4.33)$$

E_i 为入射电子的能量, $E_i = \frac{\hbar^2 k_i^2}{2m}$.

在上面的推导中的跃迁几率是针对于两电极之间只有一个分子的情况, 因此由此而得的电流电导公式也只适用于单分子组成的分子线。若有多个分子或一层分子连结于两电极或两金属平面之间, 由于分子之存在的相互作用会影响跃迁几率, 从而影响分子线的伏—安特性, 因此还需要对上述理论进行修正。

第五章 计算过程与结果讨论

5.1 计算步骤

近年来,单分子科学在理论和实验上都有了很大的发展^[30-32]。分子器件的电输运性质的研究更是具有现实意义的课题^[33-35]。若要让一个分子具有电子器件如二极管、三极管等的性质时^[36],分子中必须有能够在整个分子中自由移动的电子。含有苯环结构的分子中具有离域的电子— π 电子能够在整个苯环中自由移动,因此成为分子器件的首选结构。此外,为实现分子器件的功能,分子应化学吸附于金属表面上^[37-39],即分子和金属原子形成化学键。实验结果表明,以硫—氢原子团为末端的分子当和金属表面接触时,硫原子上的氢原子容易解离,从而硫原子和金属原子形成共价键,这样该类分子就可以化学吸附于金属表面。在本工作中,我们选择1,4-苯二硫酚分子和金原子团簇形成分子结为研究对象,从理论上研究了该分子的电学性质,并与已有的结果进行了比较。本文利用密度泛函的方法对该分子结体系加电场后电势在分子中的分布以及由此所带来的体系几何结构、电子结构等的变化做了详细的计算,并在考虑由电场影响所引起的电荷重新分布和能级移动等因素的基础上,进一步讨论了该分子的电子输运特性^[21],本工作的计算过程主要由以下几个步骤:

(1) 优化自由分子1,4-苯二硫酚的结构。

(2) 去掉两端连在硫上的氢原子,对称的将金原子团簇加到分子的两端,保持金—金之间的键长为固体金的晶格常数为0.288nm,同时固定金原子团簇的几何结构,放开自由分子的几何结构以及自由分子与金原子团簇之间的距离,加上不同的电场,对由自由分子和金原子团簇组成的扩展分子进行优化。

(3) 利用(2)中计算的结果,讨论金原子团簇、电场对扩展分子的电势分布、电子结构、几何结构、能态密度、能级和费米能级的影响。

(4) 在考虑以上因素的基础上,计算体系的电流与电导,给出体系的伏—安特征曲线,并与已有结果进行比较。

5.2 电场的强度对分子体系结构的影响

根据Reed等人实验研究的结果^[9],自由分子1,4-苯二硫酚吸附到金表面上时,自由分子与硫相连的氢原子发生解离,硫原子直接吸附到电极表面上,与金原子团形成以

共价键为主的化学键。若两电极的距离与自由分子的长度相当，则自由分子两端硫上的氢原子都会解离，而与金电极的表面形成化学键。

为了模拟和计算电极与自由分子间的相互作用，并考虑到化学成键的局域性，我们用有限个金原子构成金原子团簇与自由分子相连，形成扩展分子。

5.2.1 电场强度对分子体系几何结构的影响

硫与金表面成键的位置可能在正对金原子的直线上，可能在垂直金表面且平分金—金键的直线，也可能在金(111)面上由三个金原子组成的正三角形的中轴线上。而根据我们的计算结果，在不加外电场时，硫的平衡位置处在金(111)面正三角形的中轴线上距金平面 0.2338nm 位置，如图 2 (A) 所示。

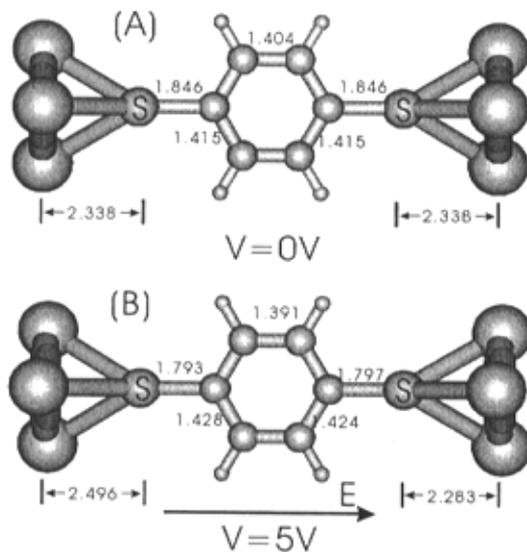


图 2 扩展分子的几何结构

图 2 扩展分子的几何结构是在 GAUSSIAN98 程序包上优化得到的^[40]，计算方法采用了杂化的密度泛函理论 (Becke3LYP)，选用 LanL2DZ 作为基矢。考虑到分子与金表面成键的局域性，在这里只选用了由三个金组成的正三角形金原子团簇来模拟金表面，根据他人的工作和我们的计算，该金原子团可以正确的展现分子与金形成的化学键的类型以及给出化学键的强弱，对于由不同金原子团簇模型的选取而带来的影响，在下文我们也作了详细的讨论。图 2 (A) 是在放开自由分子和金原子团簇距离的情况下优化得

到的结构,因此该结构从理论上应该是该扩展分子的稳定结构,也即是能量最低的结构。图中标出了各主要的键长和距离。与未和金原子团簇相连的自由分子相比较,各键长变化很小。图 2 (B) 是在两极间加 5V 电压后优化所得的结构,由于考虑到实验中在电压变化时不会再改变两电极之间的距离,在此优化过程中我们固定金不动。比较图 2(A) 与 2 (B) 可发现,电场对苯环的结构影响不大,对硫—金之间的距离以及硫—碳键长影响较大。其中电场的加入使硫—碳键长变短,使正极硫—金的距离变长,负极硫—金的距离变短。其原因是由随电场强度的增强,自由分子所带净电量升高,从而使自由分子与正极出现相对斥力而与负极出现相对引力所致,该设想在后面的讨论中得到了证实。

5.2.2 电场强度对分子体系电子结构的影响

电场的加入在引起几何结构变化的同时,也会引起电子结构的变化,而电子结构的变化会直接影响到分子器件的电子输运性质。图 3 为在电场下分子内电荷密度的变化,其中白色表示电荷密度增大,蓝色表示电荷密度减小。图中显示出,在电场作用下,从分子整体看,负电荷的中心向电场反方向偏移。但是自由分子本身并非只起导电的作用,其内部各原子的正负电荷中心也发生分离,而且各部分分离的幅度也不均匀。由于电场的作用,正负电荷的偏移会使金原子团簇的部分电荷进入分子,也会使分子的部分电荷转移到另一端的金原子团簇,当两者不相等时,就导致了自由分子所带的净电荷量在不同电场下不相等的现象。

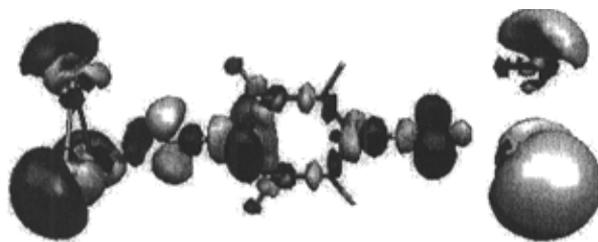


图 3 电荷密度在电场中的变化

图 4 为不同强度的电场下自由分子所带的净电荷量。图中显示出，当两金原子团簇间电势差较小时（小于 4.2V），自由分子显示负电性，当电势差小于 2V 时，自由分子上的净电荷量变化很小，当电势差大于 4.2V 时，自由分子会显示正电性，并且随电势差的升高电量迅速升高。从自由分子所带净电量不为 0 可以推知，硫与金之间不只是单纯的共价键，同时还有离子键的成分，加电场后离子键的成分还会加强。

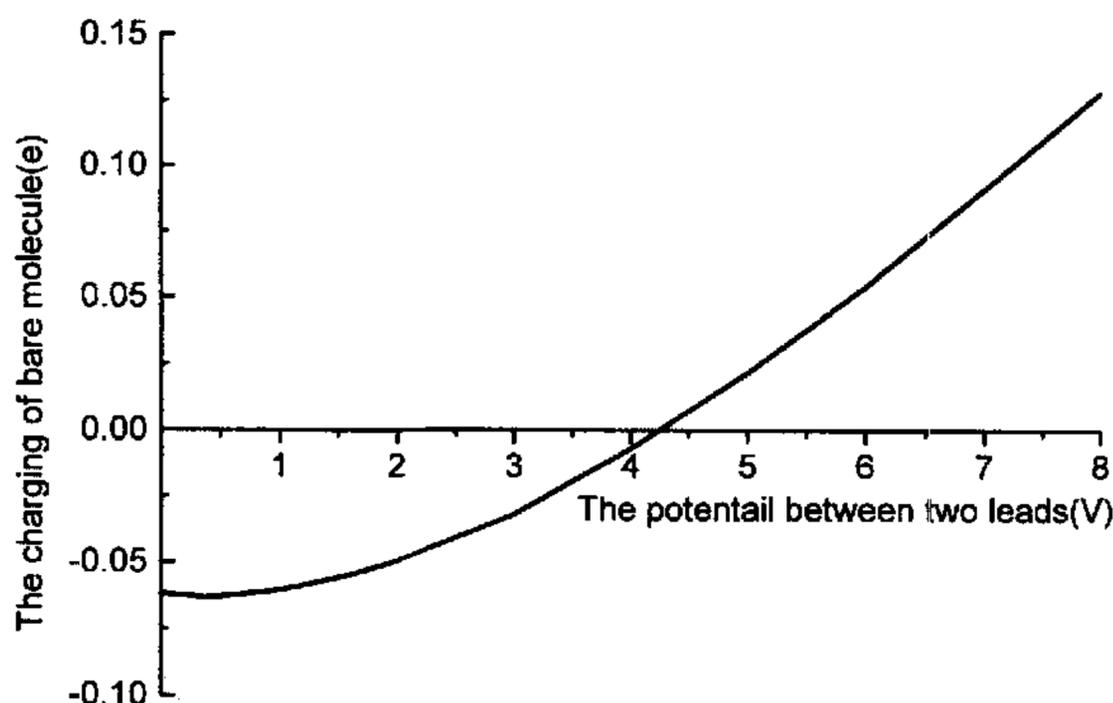


图 4 自由分子所带的净电荷量随电场强度的变化

自由分子所带净电量的变化反映出电子态的变化，因此一般在研究分子器件的导电性时，若不考虑电场对分子电子态的影响，只有低电压下的计算结果才正确反映分子器件的电学特性。

5.2.3 电场对体系能级和能态密度的影响

根据前线轨道理论，对分子导电贡献较大的轨道主要是 HOMO 特别是 LUMO 附近的轨道，因此分析电场对体系的 HOMO 和 LUMO 及其附近轨道的影响对于研究分子器件的导电性是至关重要的^[41]。图 5 是图 2 扩展分子体系的 HOMO 和 LUMO 及其附近的能级随外加偏压的变化趋势，由于费米能级在计算分子电导时起到非常重要的作用^[42]，因此体系的费米能级随外加偏压的变化情况也描绘到了图中。图中显示，电场对 HOMO 的影响较小，只是使 HOMO 在 4V 左右时能量略高；而电场对 LUMO 的影响是非常显

著的, LUMO 随电压的升高近似成线性降低。由此引起 HOMO 和 LUMO 的能级间隔迅速减小, 当电压为 2V 时, 能级间隔只有未加电场时的 70%, 而 4V 时只有 46%, 能级间隔的变化直接引起对分子电导的修正, 这主要表现在两个方面: ①考虑能级间隔的变化与不考虑能级间隔的变化相比会使分子的电导—电压 (G—V) 图的斜率降低。②能级间隔的减小会使开启电压降低。

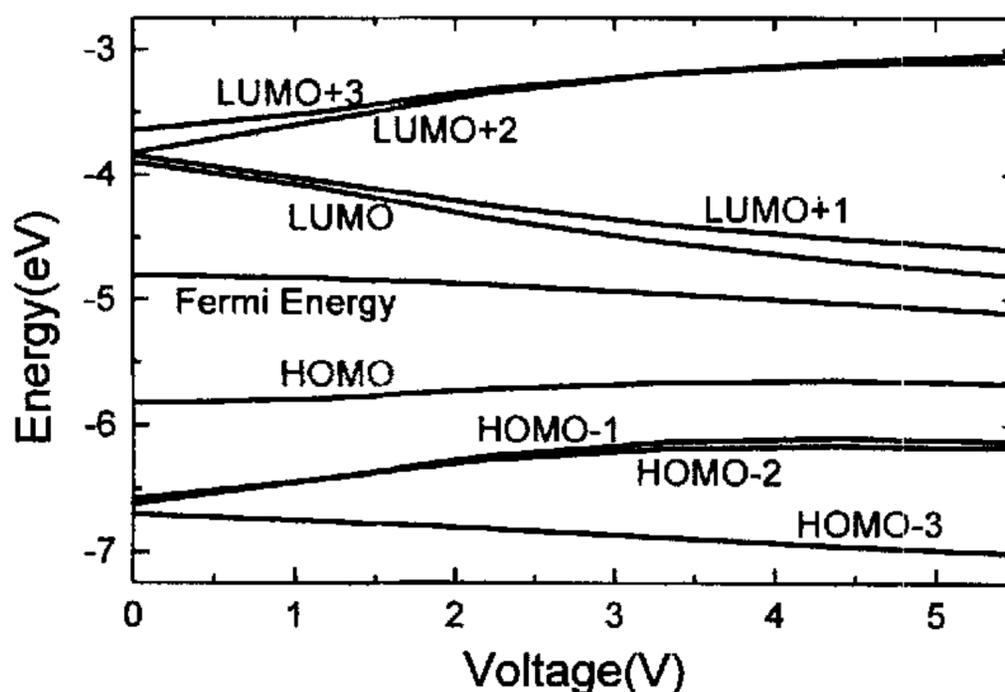


图 5 扩展分子的能级随电场强度的变化

各能级随电场的变化是不一致的, 由于 LUMO+1 与 LUMO 能量相差较小, 它随偏压的降低对电导—电压图的斜率降低和开启电压的降低也有非常大的贡献, LUMO+2, LUMO+3 以及以上能级的变化则会影响到较高电压下分子的伏—安特性。

对于该分子体系, 费米能级是利用下面公式确定的。

$$N(E_f) = \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{1}{e^{(E-E_f)/k_B T} + 1} \rho(E) \quad (5.1)$$

在此式中, N 是体系的总电子数, $N=166$, 其中每个碳原子提供 6 个电子, 每个氢原子提供 1 个电子, 每个硫原子提供 6 个电子, 每个金原子提供 19 个电子, $\rho(E)$ 是能态密度,

$$\rho(E) = \sum_i \frac{\Gamma}{2\pi[(E-E_i)^2 + (\Gamma/2)^2]} \quad (5.2)$$

其中, Γ 为能级展宽, 与温度有关, 其值约为几个 $k_B T$, 在室温可以近似取作常数 0.1eV 。

由图 5 可以发现，费米能级随电场略有下降，但是费米能级与 LUMO 之间的能量间隔是逐渐变小的，这也是影响开启电压的一个重要因素。

能级位置的变化同时也带来了能态密度的变化，图 6 是利用公式 (5.2) 计算出的不同电场下能态密度变化图。能态密度的变化反映了电子按能量分布的规律。

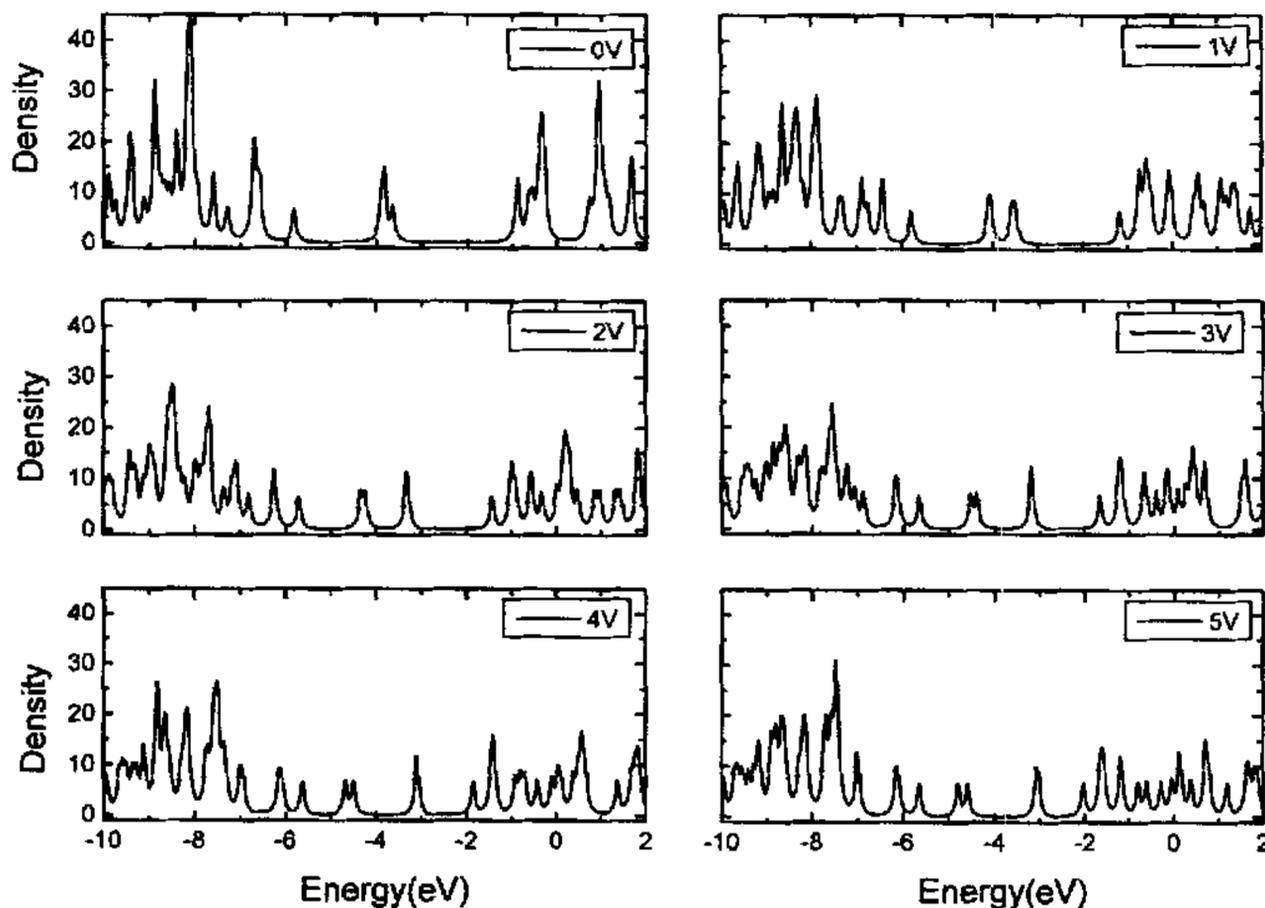


图 6 不同电场强度下能态密度的分布情况

从图中可以看出电场的变化即引起了能态密度峰值的变化，也带来了峰值位置的变化。在无外加偏压或外加偏压较低时，LUMO 附近的能态是很少的，而在 HOMO 以下能态的分布是很多的，从图上表现在 -6eV 以下能态密度的峰非常密而有特别高的峰出现。随着电压的升高，LUMO 与其它能态的间隔相对变小。

5.2.4 电场对分子轨道扩展性的影响

表 1 列出了从 HOMO-5 到 LUMO+15 的 20 条轨道的类型。轨道扩展性的确定是将扩展分子的分子轨道按各原子轨道展开，将展开系数模方相加，然后计算扩展分子中金原子团、硫原子、苯环等各子系统占总分子轨道的百分数。 π 轨道，即扩展性好的轨道可分布到体系的各个子系统中去，因此对体系的导电在很大的贡献，而 σ 轨道只局域某

个范围之内,对体系的导电基本没有贡献。其它轨道是介于 π 和 σ 之间扩展性不强的轨道,对电流有一些小的贡献。

表 1: 分子轨道的扩展性随外加偏压的变化情况

轨道	0V		1V		2V		3V		4V		5V	
	类型	能量										
HOMO-5	π	-6.72	σ	-6.89	σ	-7.11	σ	-7.22	σ	-7.33	σ	-7.43
HOMO-4	π	-6.71		-6.87		-7.07	σ	-7.07	σ	-7.02	π	-7.02
HOMO-3	π	-6.70	π	-6.75	π	-6.81	π	-6.88	π	-6.95	σ	-7.00
HOMO-2	π	-6.62		-6.43		-6.27	σ	-6.18	σ	-6.16	σ	-6.18
HOMO-1	π	-6.58		-6.43		-6.24	σ	-6.13	σ	-6.10	σ	-6.12
HOMO	π	-5.82	π	-5.79	π	-5.71	π	-5.66		-5.64	σ	-5.67
LUMO	π	-3.90	σ	-4.09	σ	-4.34	σ	-4.53	σ	-4.69	σ	-4.81
LUMO+1	π	-3.84	σ	-4.04		-4.24	π	-4.39	π	-4.51	π	-4.60
LUMO+2	π	-3.82	σ	-3.57	σ	-3.35	σ	-3.19		-3.12		-3.09
LUMO+3	π	-3.64	π	-3.50		-3.31		-3.19	σ	-3.10	σ	-3.04
LUMO+4	π	-0.89	σ	-1.17	σ	-1.45	σ	-1.67	σ	-1.87	σ	-2.04
LUMO+5	σ	-0.87		-0.74	σ	-1.02		-1.25		-1.46	σ	-1.67
LUMO+6	σ	-0.62	σ	-0.73	σ	-0.99	σ	-1.21	σ	-1.41	σ	-1.61
LUMO+7	π	-0.55		-0.61	σ	-0.91	σ	-1.17	σ	-1.41	σ	-1.58
LUMO+8	π	-0.40	π	-0.59	σ	-0.59	σ	-0.69	σ	-0.93	σ	-1.21
LUMO+9	σ	-0.39	σ	-0.53		-0.54	σ	-0.64	σ	-0.81	σ	-1.18
LUMO+10	π	-0.34	π	-0.45	σ	-0.33	σ	-0.40	σ	-0.72	σ	-0.81
LUMO+11	π	-0.32		-0.10	σ	0.01		-0.17		-0.43	π	-0.62
LUMO+12	σ	-0.32	σ	-0.08		0.14		-0.13	σ	-0.11	σ	-0.30
LUMO+13	π	-0.26		-0.01	σ	0.20	σ	0.09	π	0.03	σ	-0.06
LUMO+14		0.74	σ	0.47	π	0.20		0.27	σ	0.10	σ	0.11
LUMO+15	σ	0.90	σ	0.56		0.27	π	0.40	σ	0.37	π	0.14

从表中可见,随电压的升高,虽然电子的输运开通的通道变多,但由于轨道的扩展性变差,有些在低压下对电流有很大贡献的轨道会关闭。从而会使电导随电压上升的趋势变得较缓。

5.3 金原子团簇的选取对分子体系电势分布的影响

在实验中用的电极都是由大量的原子组成的,而在计算时不可能把所有的原子都考虑进去,其原因在于,一是离自由分子较远的原子对分子几乎没有作用,考虑进去是没有实际意义的;二是将过多的原子都计算进去,在目前的计算条件下也是无法实现的。

因此，在计算时，我们选用有限个金原子构成的金原子团簇连于自由分子两端，这样金原子团簇模型的选取将直接影响到计算结果的准确性和计算过程的可操作性^[43-45]。对于金原子团簇模型选取的影响，最直接的方法就是计算并比较不同金原子团簇模型下，加电场后电势在分子结中的分布。

5.3.1 理论模型

各种不同的金原子团簇模型如图 7 所示。外电场的方向与自由分子中两硫的连线平行，在图 7 中一律向左。

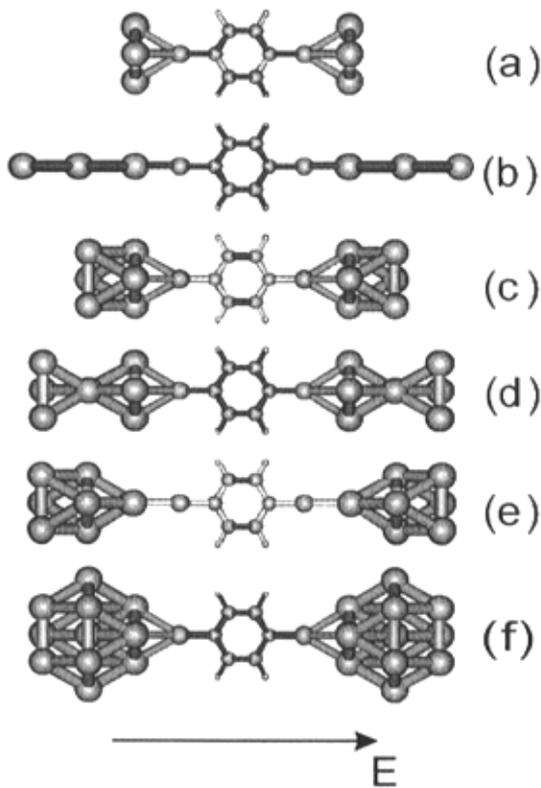


图 7 扩展分子体系结构示意图

体系在外场下的哈密顿量可写成：

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_M + \mathbf{H}_S + \mathbf{H}_D + \mathbf{U} + \sum_i q_i \mathbf{E} \mathbf{x} \quad (5.3)$$

其中 H_M , H_S , H_D 为体系各部分的哈密顿量，而 U 为各部分之间的相互作用能，最后一项为电场的附加能。电势的分布可利用 (5.4) 式解出：

$$V_0(\mathbf{E}, \mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}) = \sum_i \langle \varphi_i | \mathbf{V} | \varphi_i \rangle = \mathbf{E} \cdot \mathbf{x} + \sum_i \langle \varphi_i | \frac{1}{r(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})} | \varphi_i \rangle \quad (5.4)$$

因为我们更关心的是由于外电场而引起的体系内部电势的变化情况，所以利用(5.4)式我们进一步计算出了相对于未加电场时分子体系内部的电势分布为：

$$V(\mathbf{E}, \mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}) = V_0(\mathbf{E}, \mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}) - V_0(\mathbf{0}, \mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z}) \quad (5.5)$$

这里的计算仍然利用杂化的密度泛函的理论方法，采用 LanL2DZ 基矢组先对电子结构进行了优化，然后计算出体系内部电势的分布 $V_0(\mathbf{E}, \mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ 和 $V(\mathbf{E}, \mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ ，其中电子结构的优化和电势分布 $V_0(\mathbf{E}, \mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ 的计算是在 GAUSSIAN98 程序包上进行的， $V(\mathbf{E}, \mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$ 计算是在我们自己编写的 Fortran 程序上进行的，最后我们通过 Fortran 程序整理出电势在分子平面和分子轴线上的分布情况。

在本文的所有电势分布图中，横轴即是体系的轴线方向，也是外电场的方向，每个图中的四条曲线都代表两金原子团簇间外场电压分别为 1V、2V、3V、4V 时体系轴线上的电势分布情况。图中的虚线由中间向外依次是自由分子的中心，硫原子，金原子团的位置。

5.3.2 电势在分子平面和沿分子轴线的分布

对于电势分布特点的研究以在自由分子两端各连三个金原子组成的金原子团簇为例，体系的结构如图 7 (a) 所示，其中三个金构成金 (111) 正三角形结构，两个硫原子的连线与正三角形的中轴线重合，分子轴线上的电势分布和分子平面上的电势分布如图 8、图 9 所示。

图 8 表明，分子轴线电势变化最大的点靠近金原子团的外侧，在硫原子和苯环之间的电势变化相对比较小，而在 x 轴的负方向与硫相连的碳原子处的电势变化相对比较大，这一点表现在图 9 中，在硫原子的内侧附近出现一个相对凹陷区。而在该碳原子的位置上出现凸峰。

图 9 中的分子平面电势分布图显示，由电场引起的分子中电势的变化在金原子团簇外侧出现相反的峰状结构，而在体系的外围趋于零。其原因可以从量子力学和经典电磁学两角度解释：从量子力学角度看，外加电场改变了体系的电子结构，使电荷密度分布发生变化，体系发生极化，产生了附加电场；从经典电磁学角度看，体系可以看成一

个导体，在导体两端加电动势后，电场主要存在于导体内部，导体外部电场为零。

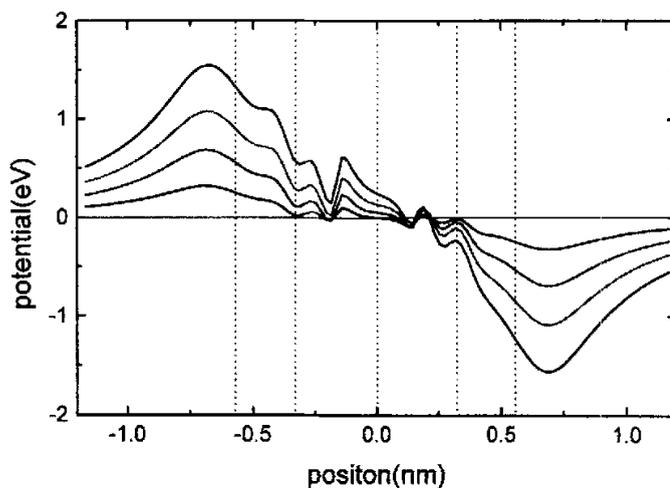


图 8 分子轴线电势分布曲线——三个金原子（正三角形）

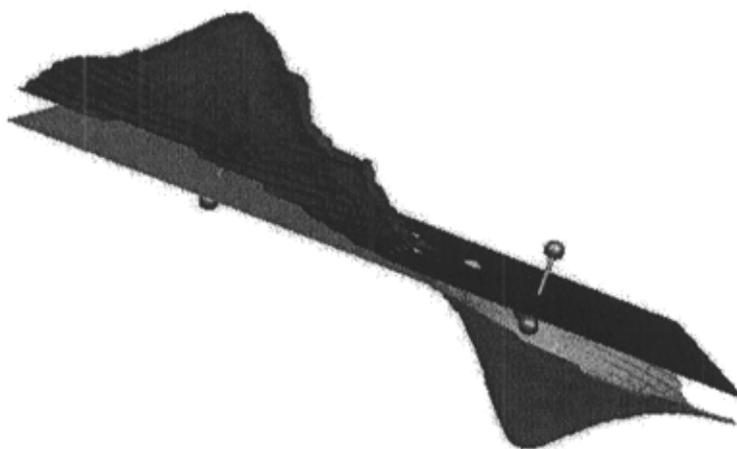


图 9 分子平面电势分布曲线——三个金原子（正三角形）

5.3.3 金原子团簇的形状对电势分布的影响

图 8、图 10 是分子两端的金原子团簇均选三个金的电势分布图，但图 10 的金原子

团簇是沿分子轴线成一维分布，体系的结构如图 7 (b) 所示，图 8 的金原子团簇是成正三角形，体系的结构如图 7 (a)。图 10 显示，由于电场而引起分子中电势的变化基本上关于分子中心对称分布，对于金原子和硫原子由曲线的台阶式结构可以明显看出正负电荷中心偏离的现象，特别中间的金原子所处的位置，其电势变化明显比其两侧小。但目前实验中还很难做出一维单原子链模式的金电极。

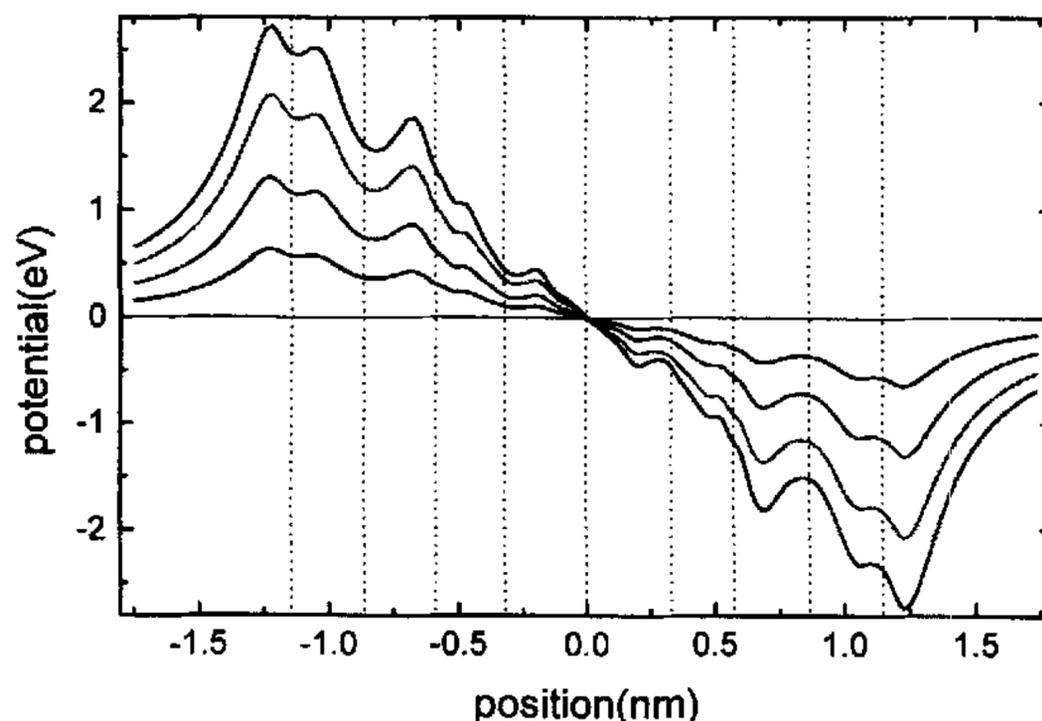


图 10 分子轴线电势分布曲线——三个金原子（直线型）

图 8 的电势变化则完全没有如上所述的对称性分布特点，主要表现在自由分子所在的空间电势升高的区域比电势降低的区域明显的大，由此可以推断，随着外电场强度的增加，流入自由分子的电量大于流出自由分子的电量，自由分子所带的净电量在升高。图 8 中还显示，电势的变化在自由分子的硫原子及与其相连的碳原子之间波动显著，这说明外电场对该种金原子团簇模型的影响是很大的。

5.3.4 金原子团簇的大小对电势分布的影响

图 8、图 11、图 12、图 13 分别对应图 7 中的 (a)、(c)、(d)、(f) 分子体系，在这几个分子体系中我们选择了不同大小的金原子团簇进行了计算。

对于金原子团簇只有三个金的图 7 (a) 的扩展分子体系，电势变化沿分子线的分布规律基本不受电场强度的影响，表现在图像上（图 8），即不同电场强度下的电势分

布图像除偏离 x 轴的幅度不同外,其变化趋势都是一致的。但是该体系的电势变化分布不关于自由分子中心对称,自由分子的平均电势在随外电场的增加而升高,这是自由分子部分净电量增加的表现。

对于金原子团簇由 6 个金组成的图 7 (c) 的扩展分子体系,我们按立方密排结构排成两层,每层的三个金都是正三角形结构。其电势的分布在体系内基本表现出线性变化的趋势(图 11),并且近似关于自由分子中心对称,这表明该体系在电场下电子态主要是整体发生移动,因此体系内部基本不出现电荷的聚集区,所以电势分布比较均匀。

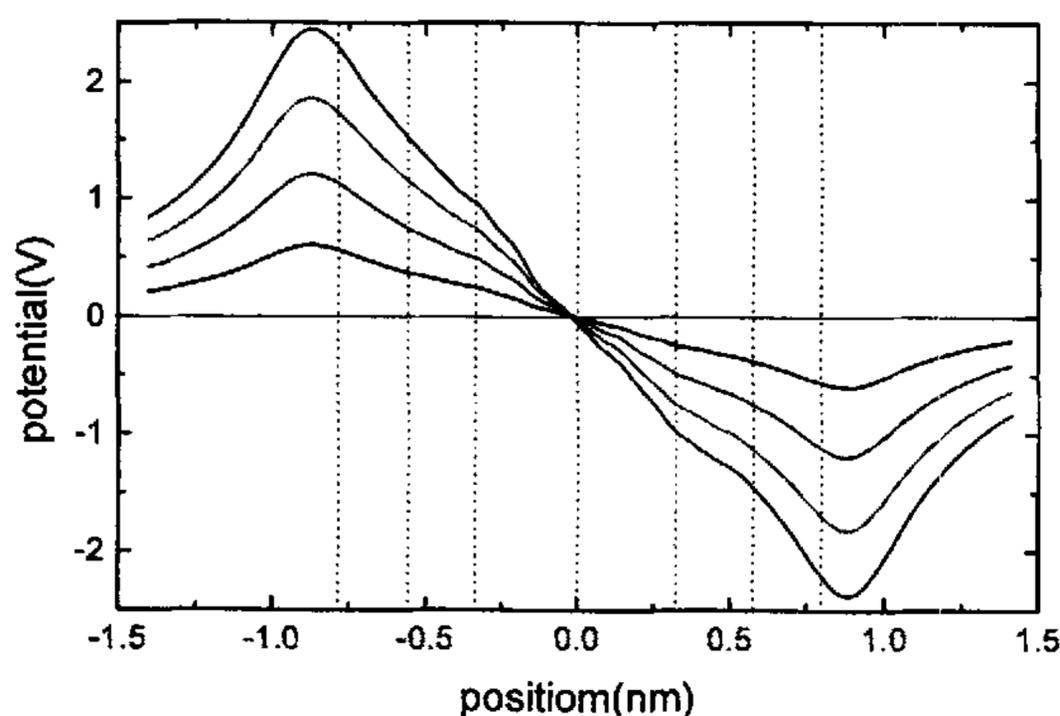


图 11 分子轴线电势分布曲线——十二个金原子

对于金原子团簇由 7 个金组成的图 7 (d) 扩展分子体系,相当于把图 7 (c) 的金原子团簇的两层金原子距离拉远,在中间加上一个金原子,其结构仍然符合立方密排。计算结果表明与前两者的差别都比较大,其电势分布受电场强度的影响比较大,弱电场下自由分子的电势分布较平坦,而负极硫原子的电势相对被提高,正极的最外端的金的电势相对被压低(图 12)。这表明自由分子的净电量在增加,而正极最外端金的位置出现负电荷聚集区。随着电场的增强,体系内的电势分布出现线性变化趋势,但是一直没有对称分布特点。

同样是三层金构成的金原子团簇,与图 7 (d) 相比图 7 (f) 体系的金原子团簇中间一层是由 7 个金原子构成的正六边形,整个金原子团簇由 13 个金原子按立方密排构

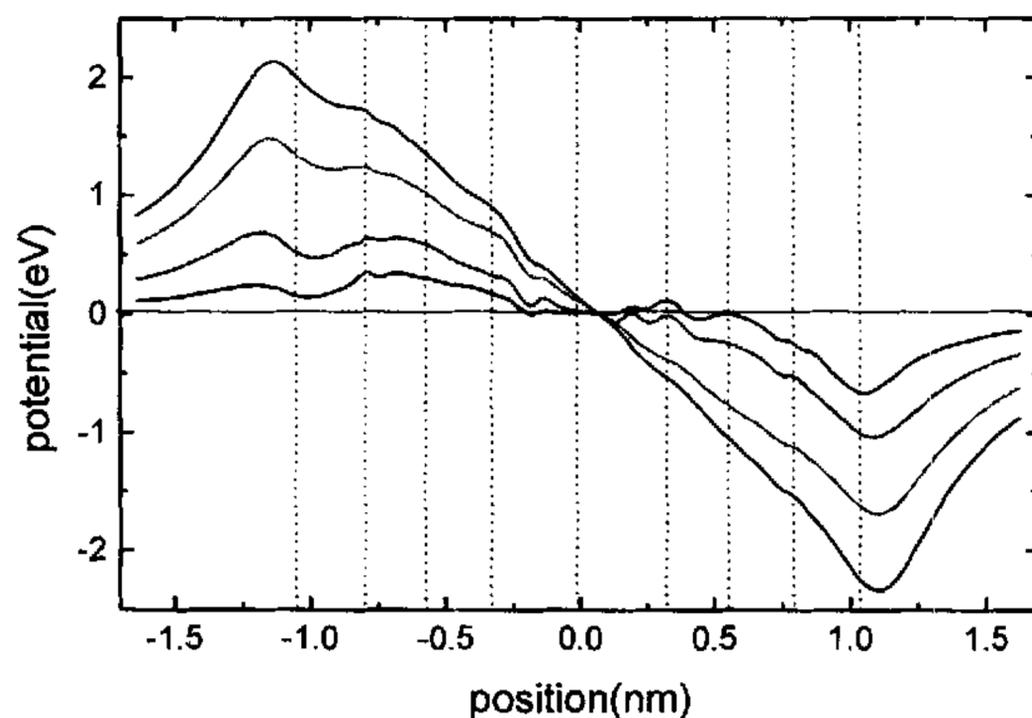


图 12 分子轴线电势分布曲线——十四个金原子（313 型排列）

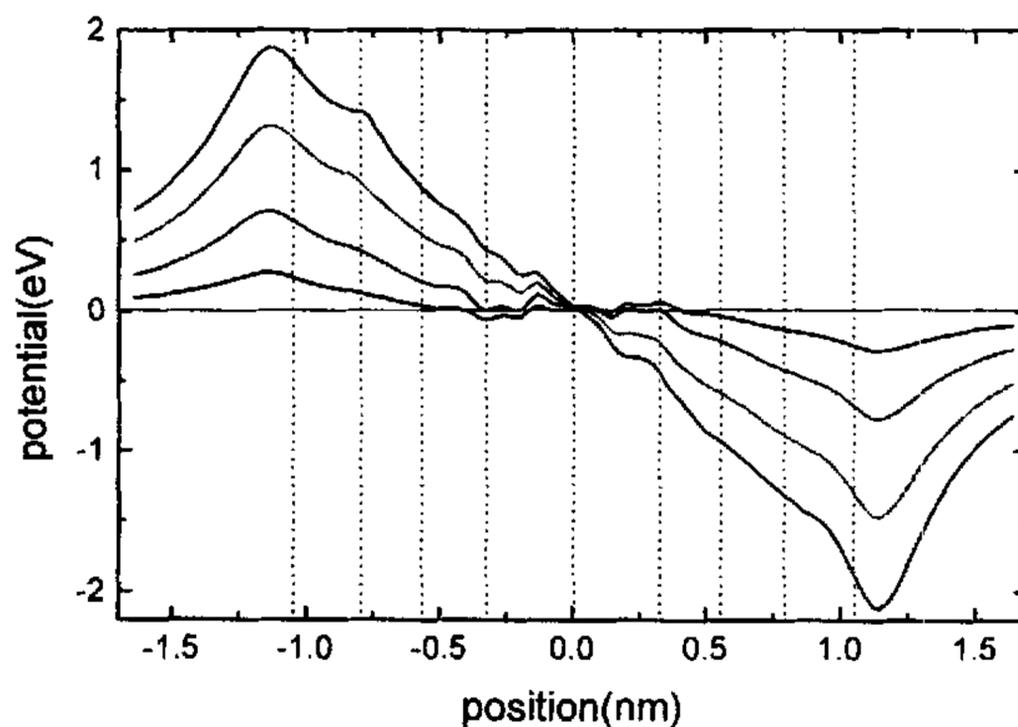


图 13 分子轴线电势分布曲线——二十六个金原子

成。这个金原子团簇体积上已比自由分子大了很多。图 13 是该体系在不同电场下的电势分布，图中显示出弱电场下，自由分子内部电势分布比较平坦，电场带来的电势差都分布到了金原子团簇上，自由分子显示出零电阻的特征。随着电场强度的增强，自由分子中也有分压，但相比金原子团簇还是小了很多。金原子团簇中的电势分布相对比较均

匀, 只有体系两端相对负电荷密度略大。另外, 由于相对于自由分子来说, 该金原子团簇已经足够大, 而且金原子团簇形状的选取也比较适合, 因此图 8 的电势分布更接近于实际。

从本节的比较可见, 金原子团簇的大小对电势分布的影响是显著的, 所以在理论计算中金原子团簇模型的选取直接关系到计算的准确性^[46]。

5.3.5 成键位置对电势分布的影响

图 12、图 14 两体系的金原子团簇均为一端 7 个金原子, 按照立方密排结构排列, 其中图 6 中硫原子连接在金 (111) 面正三角形的中轴线上, 而图 7 中硫原子连接在单个金原子的顶端, 体系的结构如图 7 (d)、(e)。

图中显示, 虽然两种金原子团簇的大小一样, 但由于成键的位置和排列方式的差别, 图 12 中横轴负方向上的硫和靠近硫的金的位置的电势成凸起状, 而图 14 中则正好

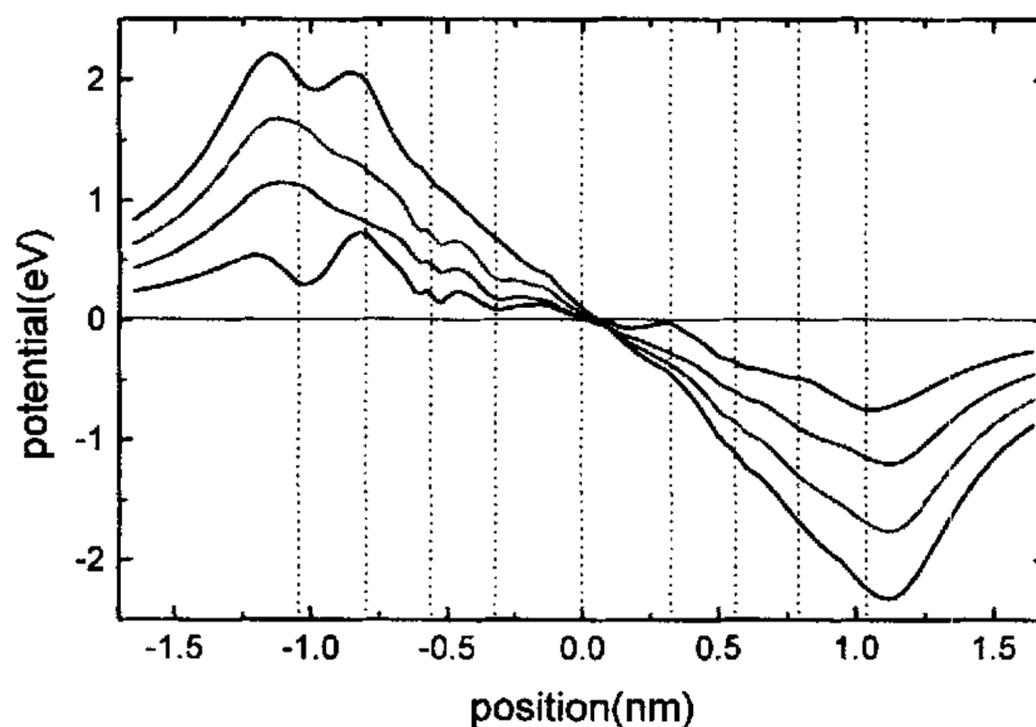


图 14 分子轴线电势分布曲线——十四个金原子 (133 型排列)

出现凹陷状, 这表明前者有负电荷从该位置移走, 而后者则有负电荷在此聚集。图 12 中横轴的负方向电势的沿横轴的变化趋势在不同强度的电场下基本一致, 而横轴正方向电势的变化则随电场强度的不同呈不同变化趋势; 图 14 的电势变化与电场的关系正好相反。图 12 中还表现出弱电场下自由分子所在的空间电势相对偏高, 而横轴负方向的金原子团簇电势偏低, 这表明在电场的作用下, 自由分子的带电量相对增加, 而左边的金

原子团簇带电量相对减小；图 14 中的自由分子的带电量在电场作用下则基本保持不变。

5.4 分子体系的伏—安特性

在前面的计算中，我们给出了电场对扩展分子的电子结构、能态密度和能级等的影响，在考虑以上因素的基础上，根据公式 (4.15) 重新计算了分子体系的电流和电导，并与实验结果以及以前计算的结果进行了比较。在这里选择由三个金组成的金 (111) 面来模拟金表面。这是因为从前面计算的不同扩展分子体系的电势分布可以看出，虽然电势的细微分布存有差别，但总体趋势是一致的。更重要的是影响分子结构的主要是金表面离硫最近的金原子，对导电起作用的主要是与自由分子有明显作用的扩展轨道，若金原子团簇选的较大，在扩展分子轨道中会有很多的金属轨道，这样将不符合 (4.15) 所需要的理论模型和金属的能带理论，因为我们计算的是分子的电导，而不是金属的电导。再者，对于由有限原子构成的金属原子团簇，其伏—安特性是非线性的，而且其非线性关系与自由分子又不一致。这样，金属子团簇不能太大，也不能太小，太大则既包含分子的伏—安特性，又包含了金属团簇的伏—安特性，太小则不能很好的模拟金属团簇和分子之间的相互作用。计算表明，采用三个金组成的金 (111) 面既能很好的显示分子与金表面的相互作用，又能更好的消除由于金的有限体积带来的非线性影响，从而能够更好的计算出分子的电流和电导的特性。

图 15 显示体系的电流、电导特性是在考虑了电场对体系能级和电子结构的影响后

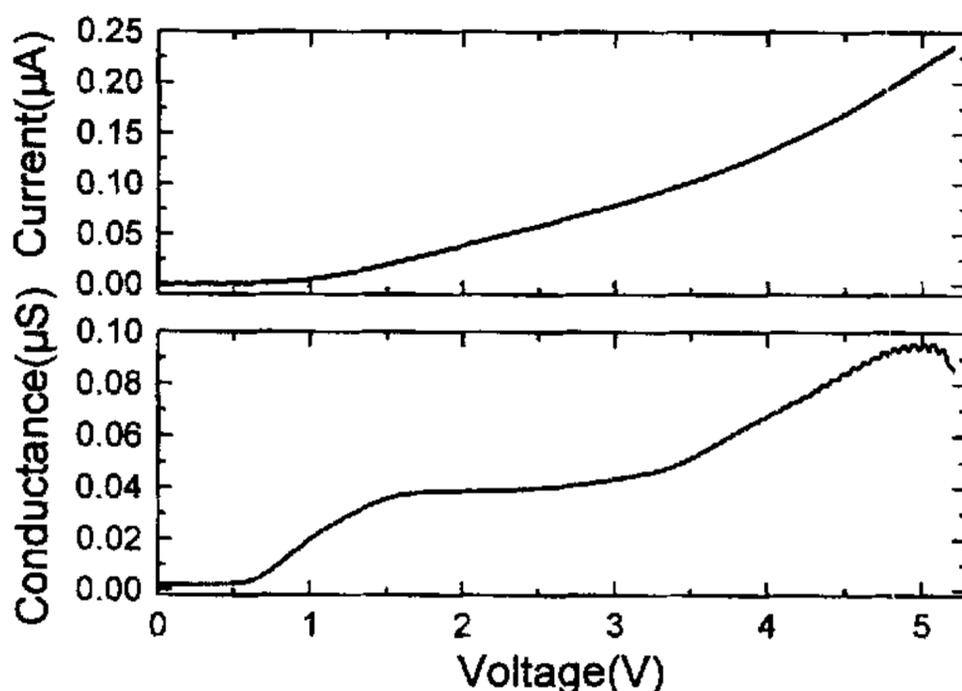


图 15(A)分子器件的电流和电导随外加偏压的变化曲线（考虑电场）

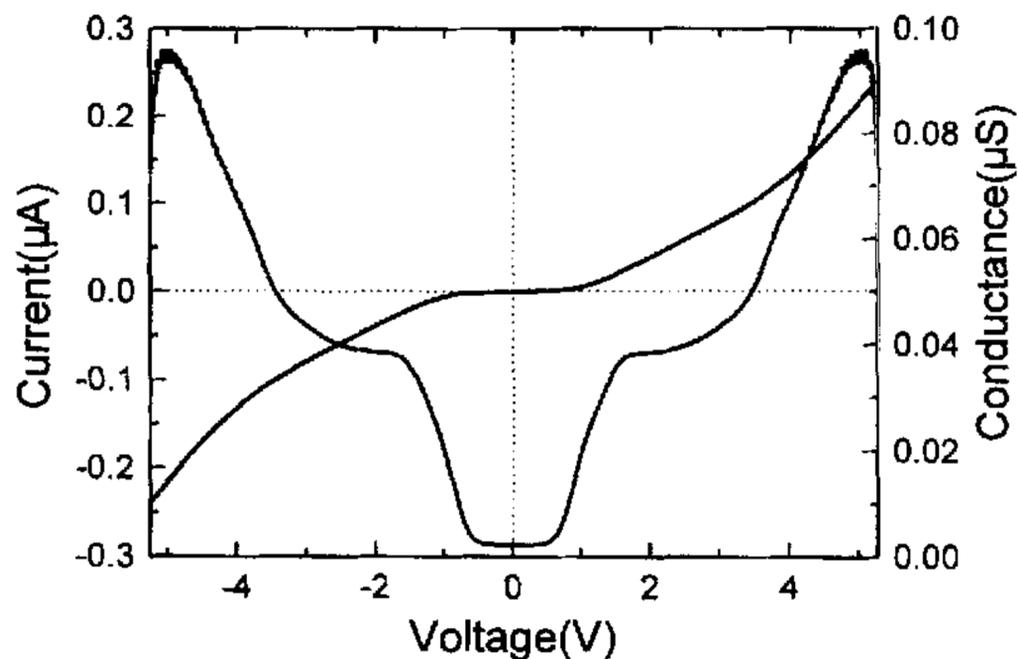


图 15(B) 分子器件的电流和电导随外加偏压的变化曲线（考虑电场）

计算所得到的结果，其中在 1V 左右，LUMO 和 LUMO+1 两条扩展性很好的轨道依次开通，电导出现迅速上升趋势，在 2.5V 到 5V 间，从 LUMO+2 到 LUMO+16 中有数条扩展性不太强的轨道依次开通，电导呈现逐渐上升趋势。以前的工作中由于没有考虑电场对体系能级和电子结构的影响，在计算中，当外加偏压变化时，将 (4.15) 式中的本征能量、轨道展开系数、费米能量、跃迁几率等物理量作为常量看待，电流的计算的结果（如图 16）和实验值符合的很好，但电导与实验还存在明显的差别，实验中的电导

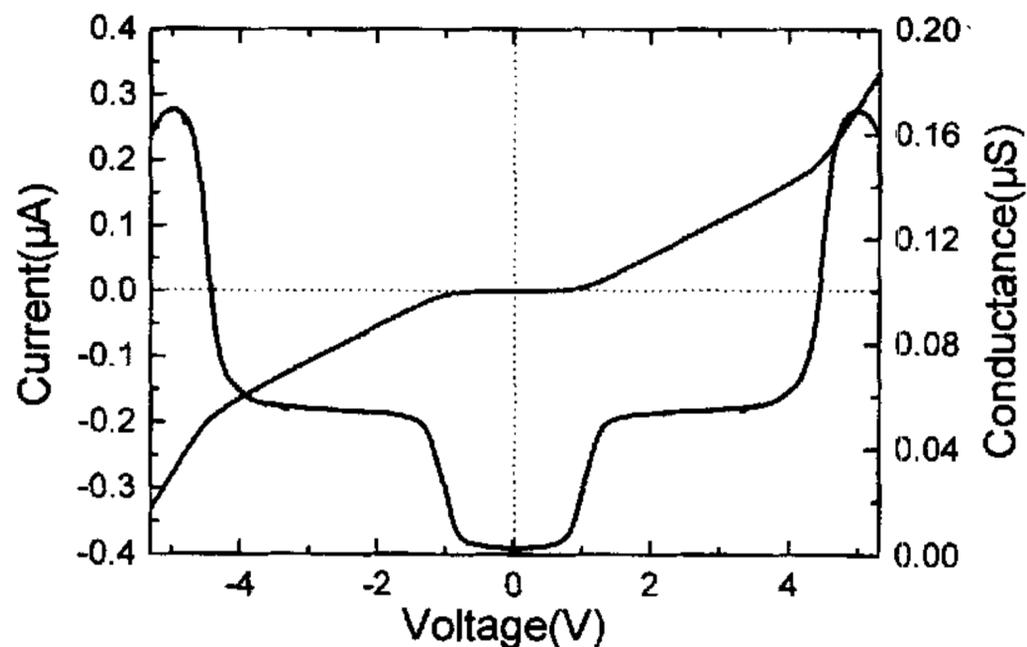


图 16 分子器件的电流和电导随外加偏压的变化曲线（不考虑电场）

(图 17-B) 没有出现如计算中从 1V 到 4V 那么宽的平台区, 也没出现在 1V 和 4V 附近明显的电导突变区。

图 17-A 为电导的理论计算结果, B 为实验结果, 图中显示, 理论结果除了在 4V 到 5.5V 较高偏压范围内比实验稍有偏高外, 其它范围内与实验结果符合的很好, 毕竟完全相符是不可能的, 因为实验在三次测量中也得出了三条不完全相同的曲线。虽然在较高偏压下的计算结果与实验稍有偏差, 但在此范围内计算结果也出现了如实验结果类似的振荡变化, 其原因在于当电压达到 4V 后, 由于金属导带底部的提高, 使得 LUMO、

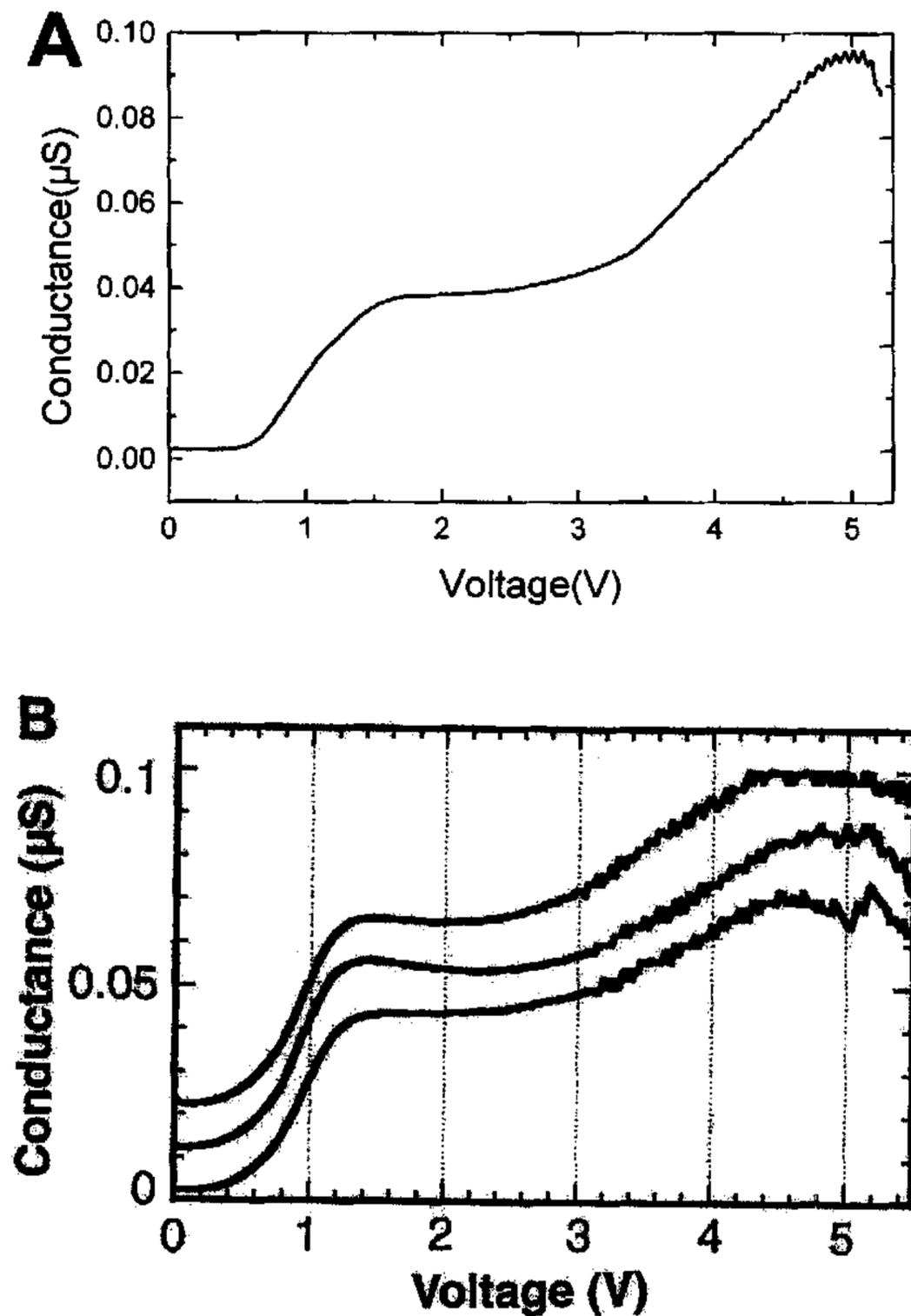


图 17 分子器件电导特性和理论结果与实验结果比较

(A 为理论结果, B 为实验结果)

LUMO+1 等轨道的贡献开始减小, 而同时又有新的轨道开通, 所以形成了电导升高和降低交替变化的情形。

与未考虑电场影响相比, 在电场影响下, 能级的变化, 特别是扩展能级的移动, 会使电导上升的位置发生变化, 电场对电子结构的影响也使轨道的扩展性发生变化, 一般使轨道的扩展性变差, 所以计算结果中在 4V 到 5.5V 之间电导图线不再出现突增, 电导的绝对值也相对变小, 电导图线中 5V 以上的部分出现下降趋势是由于外加偏压将电子源中的导带底部能量^[47]提的高于体系 LUMO、LUMO+1 等的能量所致, 从而使 LUMO、LUMO+1 等对导电基本没有贡献。

5.5 总结与问题

本文的主要工作是研究分子器件的电子输运的性质, 在计算的同时考虑了电场强度对分子体系的几何结构、电子结构、能级、能态密度以及能态密度的影响, 研究了不同电场下电势在分子中的分布情况。在考虑以上因素和以前计算结果的基础上, 重新计算了 1, 4-苯二硫酚分子的伏—安特性, 并与已有的理论和实验结果进行了比较。结果表明电场通过影响体系的电子结构和能级的位置与扩展性来影响体系的伏—安特性。电导图线的斜率和能级的位置以及能级的扩展性有着直接的关系。

在计算中, 分子体系的几何结构和电子结构的优化是在第一性原理的基础上, 利用密度泛函的方法进行的, 而分子结的电流和电导则是利用弹性格林函数方法得出的, 该方法仅适用于单分子线的情况。对电极之间连有多个分子的情况, 由于分子间存在着相互作用, 该方法还需要进行重新考虑。我们在计算时假定体系处于平衡结构, 而实验中是很难保证两电极间的距离等于平衡距离, 因此电极之间的距离和由电极带来的自由分子的形变还有待于考虑。另外, 分子与两极连接的方式是否对称, 分子的轴线是否与金表面完全平行也是进一步研究的方向。这些因素都将影响分子的伏—安特性, 影响到理论计算结果。

参考文献

- [1] Brennan K. F., Brown A. S., Theory of modern electronic semiconductor devices JOHN WILEY & SONS, INC. 2002 2~6
- [2] Reed M. A., Tour J. M., Computing with molecules *Scientific American*, **282**(2000) 86~93
- [3] 杨金龙 李震宇 候建国 朱清时, 单分子科学进展, 物理, **29**(2000), 579~583
- [4] Biannig G, Rohrer H., Gerber Ch. et al., Surface studies by scanning tunneling microscopy, *Phys. Rev. Lett.*, **49**(1982), 57
- [5] Uppenbrink J., Clery D., Single molecules, *Science*, **283**(1999), 1667
- [6] 李银妹 光镊原理、技术和应用 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1996: 3~15
- [7] 万立骏, 王琛, 白春礼 表面科学中的单分子研究, 物理, **30**(2001) 138~144
- [8] Bumm L. A., Arnold J. J., Cygan M. T., Dunbar T. D., Burgin T. P., Jones II L., Allara D. L., Tour J. M., Weiss P. S., Are single molecular vires conducting? *Science*, **271**(1996) 1705~1707
- [9] Reed M. A., Zhou C., Muller C. J., Burgin T. P., Tour J. M., Conductance of a molecule junction, *Science*, **278**(1997) 252~253
- [10] Chen J., Reed M. A., Rawlett A. M., Tour J. M., Large on-off ratios and negative differential resistance in a molecular electronic device, *Science*, **286**(1999) 1550~1552
- [11] Chen J., Wang W., Reed M. A., Rawlett A. M., Price D. W., Tour J. M., Room-temperature negative differential resistance in nanoscale molecular junctions, *Appl. Phys. Lett.*, **77**(2000) 1224~1226
- [12] Cui X. D., Primak A., Zarate X., J. Tomfohr, Sankey O. F., Moore A. L., Moore T. A., Gust D., Harris G., Lindsay S. M., Reproducible measurement of single- molecule conductivity, *Science*, **294**(2001),571~574
- [13] Xu B. Q., Tao N. J., Measurement of single-molecule resistance by repeated formation of molecular junctions, *Science*, **301**(2003), 1221~1223
- [12] Luo Y., Wang C-K., Fu Y., Electronic transport properties of single molecular junctions based on five-membered heteraromatic molecules, *Chem. Phys. Lett.*, **369**(2003), 299~304
- [15] Mujica V., Kemp M., Ratner M. A., Electron conduction in molecular wires. I. A scattering formalism, *J. Chem. Phys.* 1994, 101(8):6849~6855; Electron conduction in

- molecular wires. II. To scanning tunneling. *J. Chem. Phys.* **101**(1994) 6856~6864
- [16] Tian W., Datta S., Hong S., Reifengerger R., Henderson J. I., Kubiak C. P., Conductance spectra of molecular wires, *J. Chem. Phys.* **109**(1998) 2874~2882
- [17] Ventra M. D., Pantelides S. T., Lang N. D., First-principle calculation of transport properties of a molecule calculation of transport properties of a molecular device, *Phys. Rev. Lett.*, **84**(2000) 979~982
- [18] Damle P. S., Ghosh A. W., Datta S., First-principles analysis of molecular conduction using quantum chemistry software., *Chem. Phys.* **281**(2002) 171~187
- [19] Di Ventra M., Lang N. D., Pantelides S. T., Electronic transport in single molecules. *Chem. Phys.* **281**(2002) 189~198
- [20] Taylor J., Brandbyge M., Stokbro K., Conductance switching in a molecular device: The role of side groups and intermolecular interactions. *Phys. Rev. B*, **68**(2003) 121101-1~4
- [21] Wang C-K, Fu Y., Luo Y., A quantum chemistry approach for current-voltage characterization of molecular junctions, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**(2001) 5017~5023
- [22] Luo Y., Wang C-K, Fu Y., Effects of chemical and physical modifications on the electronic transport properties of molecular junctions *J. Chem. Phys.* **117**(2002) 10283~10290
- [23] 喀兴林 高等量子力学 北京: 高等教育出版社, 1999.6 553~560
- [24] B. H. Bransder, C. J. Joachaen, Physics of Atoms and Molecules 1980.7 386~389
- [25] 谢希德 陆栋 固体能带理论 上海: 复旦大学出版社 1998.12 4~12
- [26] 李正中 固体理论 (第二版) 北京: 高等教育出版社 2002.2 334~341
- [27] 徐光宪, 黎乐民, 量子化学, 北京: 科学出版社, 2001.1 802~817
- [28] 王传奎 李红海 李英德 罗毅 付英, 分子线伏-安特性第一性原理 中国科学(A) **32**(2002) 704~710
- [29] Hall L. E., Reimers J. R., Silverbrook K., Formalism, analytical model, and a priori Green's-function-based calculations of the current-voltage characteristics of molecular wires, *J. Chem. Phys.* **112**(2000) 1510~1521
- [30] Kummel A. C., How to Assemble a Molecular Junction, *Science*, **302**(2003), 69~76
- [31] Nazin G. V., Qiu X. H., Ho W., Visualization and spectroscopy of a metal-molecule-metal bridge, *Science*, **302**(2003), 77~81

- [32] Schön J. H., Meng H., Bao Z. N., Field-effect of the conductance of single molecules, *Science*, **294**(2001) 2138~2140
- [33] Nitzan A., Ratner M. A., Electron transport in molecular wire junctions, *Science*, **300**(2003), 1384~1389
- [34] Seminario J. M., Zacarias A. G., Tour J. M., Molecular current-voltage characteristics, *J. Phys. Chem. A* **103**(1999) 7883~7887
- [35] Rampi M. A., Whitesides G. M., A versatile experimental approach for understanding electron transport through organic materials, *Chem. Phys.* **281**(2002) 373~391
- [36] Chen J., Reed M. A., Electronic transport of molecular systems, *Chem. Phys.* **281**(2002) 127~145
- [37] 李红海 李英德 王传奎 物理学报 分子和金表面相互作用的第一性原理研究 **51**(2002)1239~1243
- [38] Johansson Å. Stafström S., Interactions between molecular wires and a gold surface, *Chem. Phys. Lett.* **322**(2000) 301~306
- [39] 李英德 李红海 王传奎 物理学报 分子线的电子输运特性 **51**(2002) 2350~2354
- [40] GAUSSIAN98 References in <http://www.gaussian.com>
- [41] 李英德 王传奎, 分子线电子输运特性的第一性原理研究 化学物理学报, **16**(2003) 363~367
- [42] Ghosh A. W., Zahid F., Datta S., Birge R. R., Charge transfer in molecular conductors-oxidation or reduction? *Chem. Phys.* **281**(2002), 225~230
- [43] Wang C-K, Luo Y., Current-voltage characteristics of single molecular junction: dimensionality of metal contacts, *J. Chem. Phys.* **119**(2003) 4923~4928
- [44] 李宗良 王传奎 罗毅 薛其坤 电极维度对单分子器件伏-安特性的影响 物理学报 **53**(2004) 220~225
- [45] Weber H. B., Reichert J., Weigend F., Ochs R., Bechmann D., Mayor M., Ahlrichs R., Löhneysen H.V., Electronic transport through single conjugated molecules, *Chem. Phys.* **281**(2002) 113~125
- [46] Palacios J.J., Pérez-Jiménez A.J., Louis E., Sanfabián E., Vergés J. A., First-principles approach to electrical in atomic-scale nanostructures, *Phys. Rev. B* **66**(2002) 035322-1~14
- [47] 黄昆 韩汝琦 固体物理学 北京: 高等教育出版社 1988.10 166~172

攻读硕士学位期间完成的论文

- [1] 李宗良, 王传奎, 罗毅, 薛其坤, “电极维度对单分子器件伏-安特性的影响”, 物理学报, 53 (2004): 220~225
- [2] 李宗良, 王传奎, “1,8-二巯基苊分子电学特性的理论研究”, 化学物理学报, (2004) (已接收)
- [3] Li Zongliang, Wang Chuankui, “*Potential Distribution of Molecular Junctions in External Electric Field*” (to be submitted)
- [4] Li Zongliang, Wang Chuankui, “*Effect of External Electric Field on a Molecular Junction and Conductance Properties of a Molecular Junction*” (to be submitted)

致 谢

至此论文完成之际，我要特别向我的导师王传奎教授表示感射。我在攻读项士的三年期间，不论在学习上，还是在生活上，都得到了王老师精心的指导和无微不至的关怀与帮助。王老师严谨的治学态度，渊博的学识，不断创新的精神，以及对事业和理想执着的追求都是我继续学习和工作的榜样，将使我受益终身。在论文撰写期间，从最初论文方向的确定、课题的研究内容和计算方法直到论文的最后定稿，都得到了王老师悉心的指导。王老师在生活上对学生关怀备至，在学术上对学生严格要求，在工作上严以律己、责任心强，这些都给我留下了深刻的印象。

在此，谨向王老师致以最衷心的感谢。

在我研究工作遇到困难的时候，得到了瑞典皇家工学院生物技术系理论化学组罗毅副教授及时的指导和鼓励。罗老师让我对科研有了新的认识，对自己有了更多的自信，对自己的课题有了更大的兴趣，使我学会了在研究中发现新问题和总结新规律。在此，谨向罗老师表示我最真挚的感谢。

同时，向原子与分子物理研究室的林圣路教授表示衷心的感谢。在我三年的学习生活中，林老师在学习和生活上都给予了莫大的帮助与关心。林老师为学生的基础理论学习做出了很大贡献，在科研方面给了我很多有益的指导。林老师治学严谨，平易近人，对学生的生活问寒问暖，深受学生的爱戴。

感谢原子与分子物理研究室的张悻慈教授、张庆刚教授和满宝元教授，也感谢张少龙副教授、张延惠副教授和孟庆田副教授，感谢他们在我的日常学习与科研中给予多方面的有益指导。特别感谢张少龙老师在计算机维护方面所给予的许多帮助。

还要感谢师兄李红海、师姐孙元红博士在科研方面给予的很多有益建议与帮助，感谢我的学友潘瑞芹同学、赵珂博士、王彦华博士、苏燕同学、邹斌同学、李洪玉同学和我在学习与研究方面所进行的有益探讨。对他们在学习和生活方面给我的许多帮助表示真诚的感谢。同时也要感谢学友赵文丽同学、高峰同学三年来对我的帮助与支持。另外还要感谢同实验室的刘新国博士以及李皓、张绪强、葛美华等同学，感谢实验室的所有老师与同学为我顺利完成学业所营造的良好学习氛围。

特别感谢我的父母对我一贯的关心与无私的付出，感谢我的妻子季文芳对我的支持以及学习上的帮助。

最后向在百忙之中审阅此文的老教师致以崇高的敬意。