上讲回顾：其他输运问题

- 热导率：金属中热传导主要是电子的贡献，原子的热振动是次要的；对**Wiederman-Franz**定律的**Lorenz**数作了修正
- 热电势：在电子导热过程中，电子—声子散射作用要复杂得多，不但要维持温度梯度，还要建立电场使电流为零→**Seebeck**效应，金属中电子对热电动势贡献等于电子比热
- 磁电阻：**Bloch**电子条件下，即把晶体中所有电子都看作具有相同的有效质量、速度、弛豫时间，没有磁电阻；如采用双能带模型，则

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0}=\frac{\rho-\rho_0}{\rho_0}=\frac{\sigma_{10}\sigma_{20}\left(\mu_1-\mu_2\right)^2B^2}{\left(\sigma_{10}+\sigma_{20}\right)^2+\left(\mu_1\sigma_{10}+\mu_2\sigma_{20}\right)^2B^2}$$

本讲目的：量子输运问题(基本概念、困难及应对)

- **Boltzmann(分布函数)方程→半经典处理方法**
  - * **Bloch**电子→质量为有效质量的电子
  - * 声子→晶体中原子整体振动的能量子
  - * 分布函数的运动方程←**Bloch**电子、声子之间的相互作用←满足经典运动方程
- **分子中电子输运→量子输运→量子方法处理**
  1. 关键(困难)是什么？
  2. 如何处理？
  3. 所采用的处理方法的前提是什么？
  4. 电导取何种形式？
  5. 目前尚存哪些困难？

本讲所涉问题：电流经过单个分子时会发生什么？如何描写？

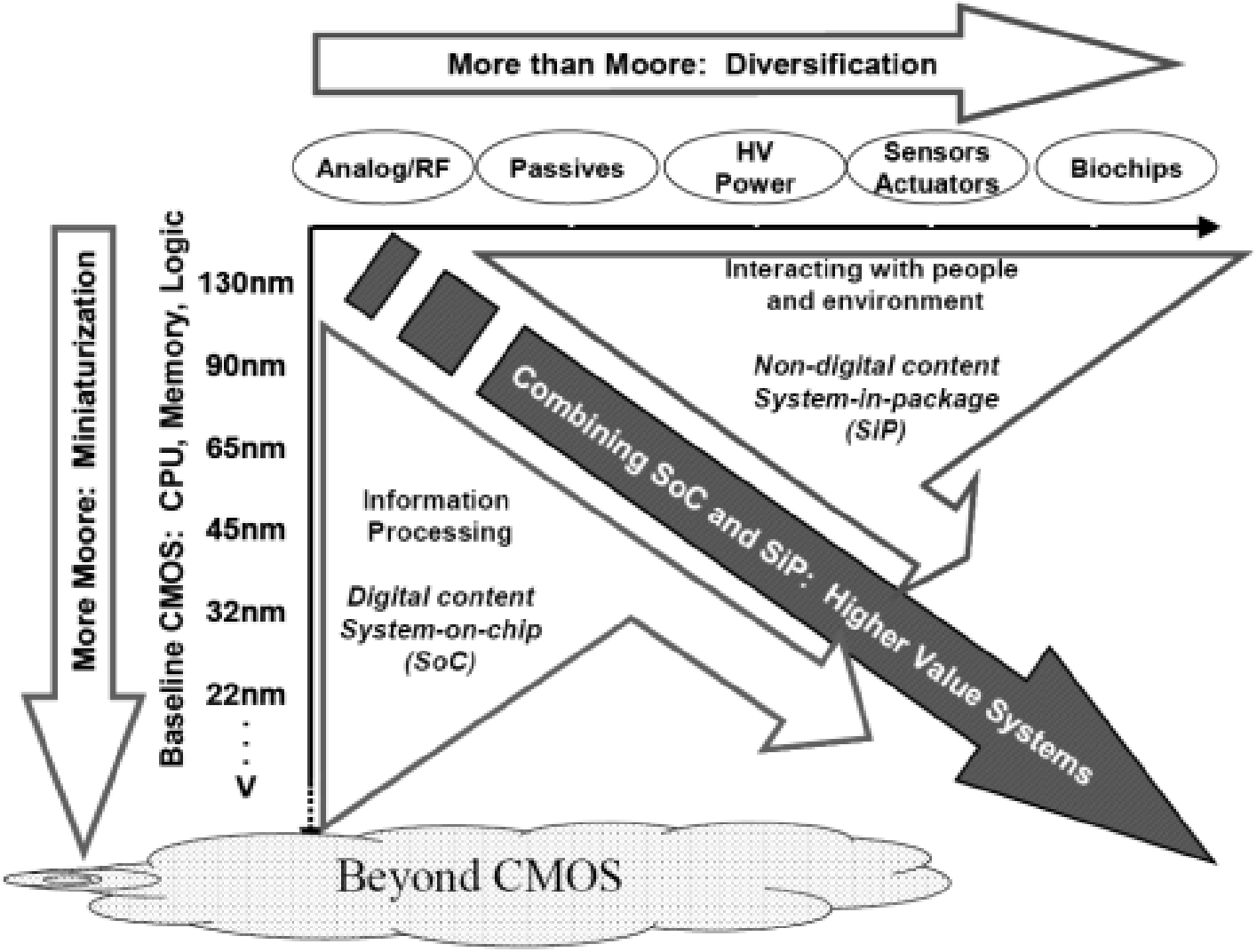
- 技术背景：电子器件的日益微型化，以**Boltzmann**方程为基础的微电子学很快(估计到~**2020**年)将要走到尽头！
- 物理背景：回答该问题的理论→分子电子学(设想的基本结构单元是分子)与微电子学(基本结构单元是**pn**结)的关系→仅仅是补充？还是最终取代？

第31讲、专题：量子输运理论基础

1. 预备知识
2. 两个重要概念
3. Landauer公式
4. 非平衡态格林函数方法

附录、局域轨道表象中的格林函数方法

1、预备知识：Moore定律难以持续？

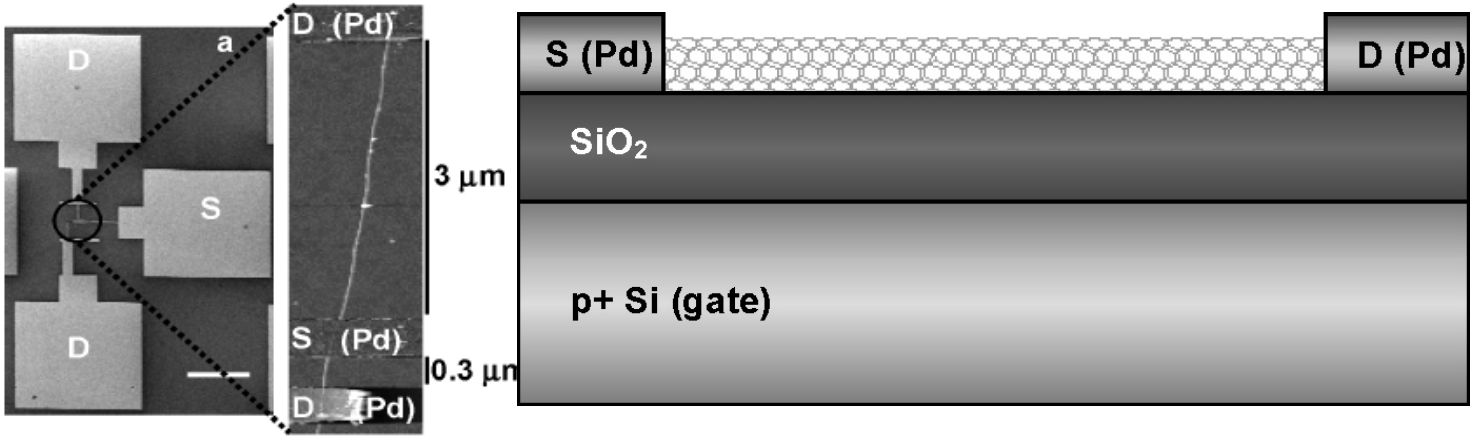


微型化？

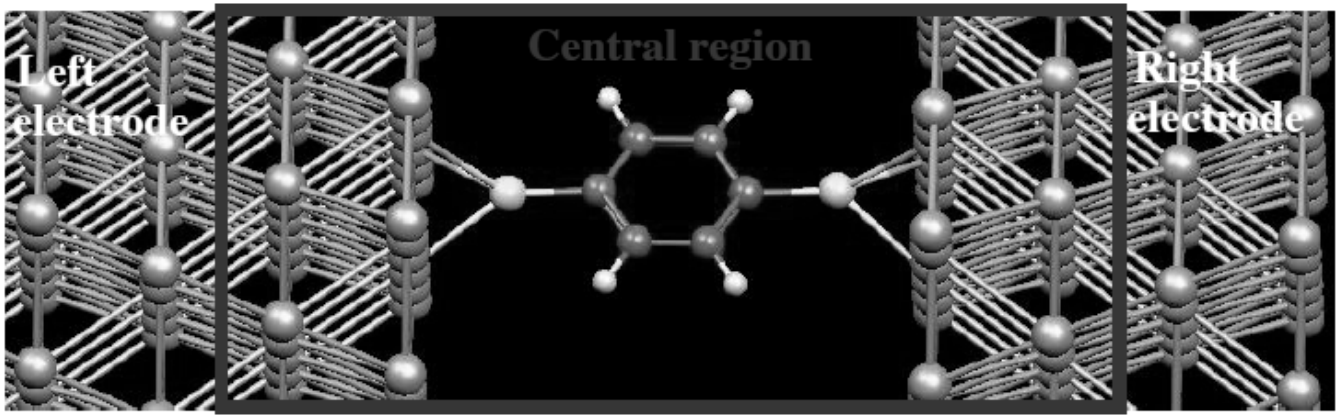
- 电子器件在过去的几十年里持续微型化，由于技术和经济原因，难以再延续下去
  - * 光刻技术达到物理分辨率约**70nm**的极限
  - * 另一方面，新工艺设备的成本指数增长
  - * **top-down vs. bottom-up**
- **1974年Ratner提出分子器件概念**
  - * 随着**STM**，**IBM**、**AT&T**和**Siemens**资助下兴起
  - * 近年来由于极限将至，研究又受到极大的重视
  - * 重要意义：分子电子器件→下一代电子器件？
  - * **bottom-up**技术还能够整个地改变电子器件的概念
- 该领域的研究仍然处于初始阶段
  - * 真正意义上的分子电子器件刚刚在实验室实现

核心问题：非线性*I*~*V*关系？

- 纳米器件



- 分子器件



量子输运理论发展的几个重要阶段

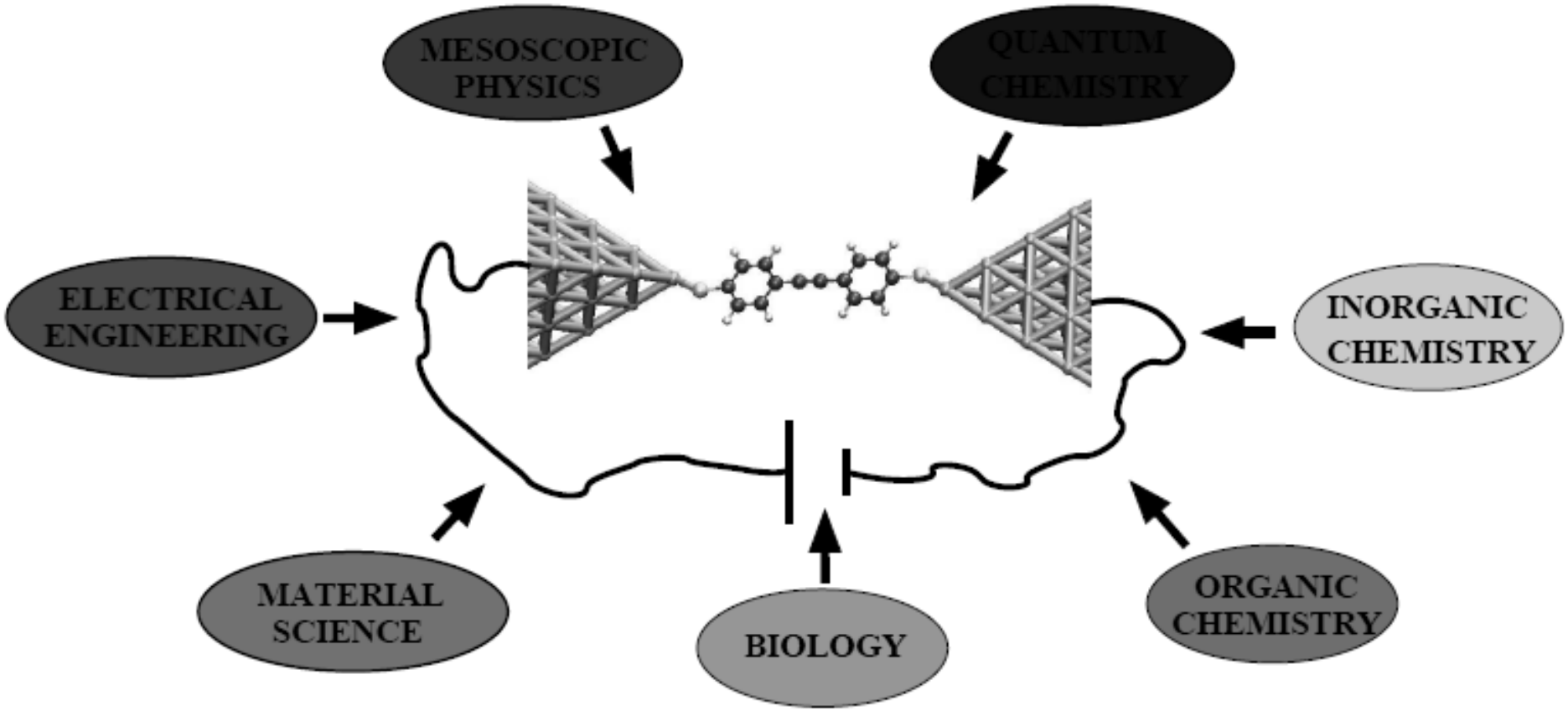
- 非自洽方法，紧束缚方法
  - * **M. A. Ratner, Chem. Phys. Lett. 29, 277 (1974) ,** 该工作最早提出分子器件概念
- 第一性原理超原胞方法，仅电导率
  - * **Choi and Ihm, PRB 59, 2267 (1999)**
- **Lippman-Schwinger**近似，第一性原理，边界用**matching**方法，但电极一般用**jellium**模型
  - * **Lang and Di Ventra, PRL84, 979 (2000)**
- 非平衡态格林函数方法，第一性原理，**DFT**
  - * **Taylor, Guo, PRB 63, 245407 (2001)**

分子电子器件的计算机模拟

- 器件的电极是半无限的，**Bloch**定理不能用；
- **Green**函数可以处理半无限问题
  - * 可以精确描写表面束缚态(真空和体内都处在禁带中)和表面共振态(真空处在禁带，体内处在允许能带中)
  - * 但由于**Green**函数方法不是能量本征值方法，非常耗费时间，很少在第一性计算中用来研究表面问题
  - * 对于量子输运问题，涉及到电极，需要半无限地处理电极，因此，**Green**函数方法引起重视
- 电极上有不同电压，是个非平衡态问题？
  - * ？

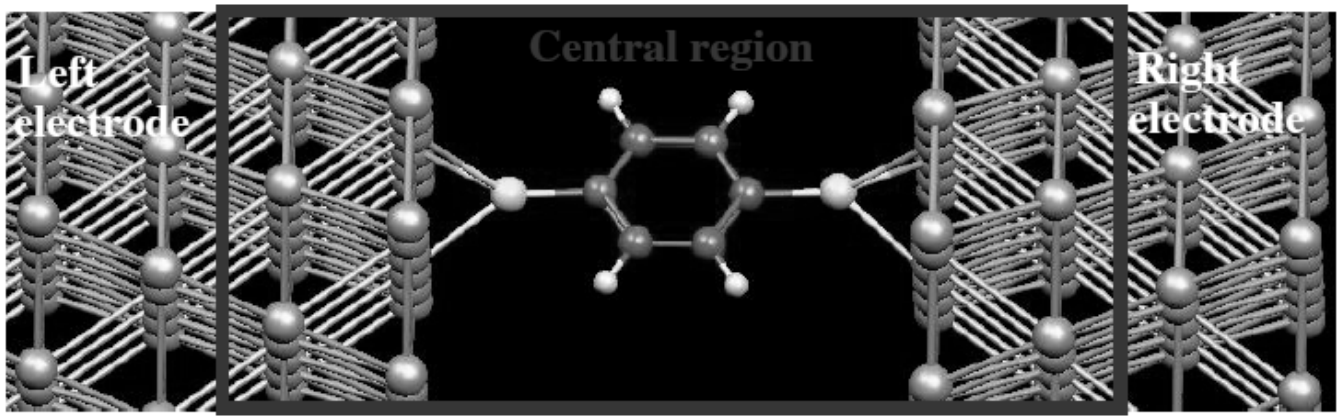
交叉学科→涉及很多学科研究的基础

- 本专题仅关心量子输运的理论(不涉及实验制备)



现在已经是解决这个问题的时候了！

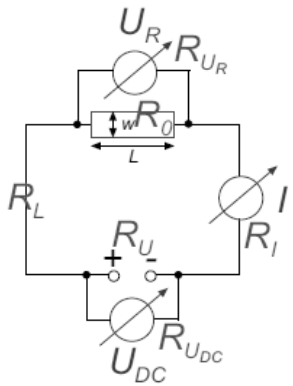
- **70**年代已经提出这个问题，但直到现在，我们开始真正有能力在科学的层面上认真地解决之，而不再象在**70**年代那样，只是空想！
- 有赖于两方面的进步
  * 实验上：已经达到能够制备、测量纳米级别电子器件的技术
  * 理论上：电子输运的量子理论，高性能计算的软、硬件技术的发展



思考：如图所示分子器件*I*~*V*性能描写的关键是什么？如何处理？

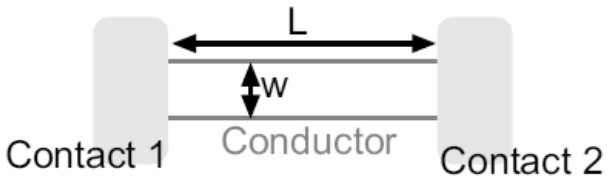
- 如图所示的分子器件结构，中间区域表示分子，两边表示半无限的电极，将加上电压
- 关键的问题是：这是个输运过程，有电势差，意味着是非平衡态！

1、两个重要概念



- 欧姆电阻测量 $$R_0 = \frac{U_R}{I}$$
- 用与几何形状无关的电导率(电阻率)表示

$$R_0 = G_0^{-1} = \frac{L}{\sigma w}$$



- 但是，如果***w,L*→0**，会怎样？

$$\lim_{w,L\to 0} R_0 = ?$$

- 这就是量子输运问题

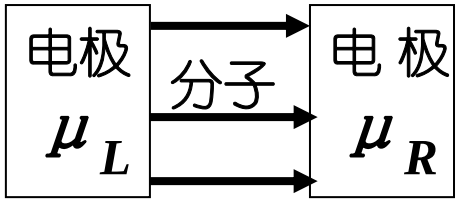
问题的提出

$$R = \frac{1}{\sigma}\frac{L}{w} \qquad R = \lim_{L,w\to 0} R = ?$$

- 这里***L***和***w***分别是样品的几何尺寸长度和面积
  - * 实验发现，R_0与***w***有关，而与***L***无关，即电导率在这时已经没有意义
    - # 注意：与宽度有关，而与长度无关，很重要。我们看一些应用的误区就产生自对此的误用！如果不满足，**ballistic**输运不成立，**Landauer**公式不成立，非平衡态问题无法用现在所提方法处理
- 量子输运的核心问题就是
  - * 当***L***和***w***趋于零时，预期电导（或电阻）是多少？

思考：电导？也即电子受到某种散射所导致的！现在除了与电极接触界面不太清楚外，理论上描写电导能有什么问题呢？

确实，散射不是重要的，主要是边界散射。但是，关键是存在电势差，因此这是一个非平衡态



关键问题：如何确定分布函数？

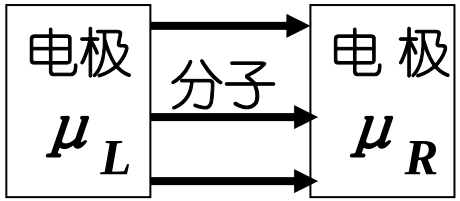
导体两端的电势差将建立稳定的、从右向左的电流，是非平衡态！

关键是：确定分布函数也即如何确定电子能级的占据？

对于平衡态，很简单，可通过费米分布函数

$$N=\int_{-\infty}^{\infty} f_{\text{费米分布}}(E-\mu)D(E)dE \underset{T=0}{=} \int_{-\infty}^{\mu} D(E)dE$$

来确定占据能级

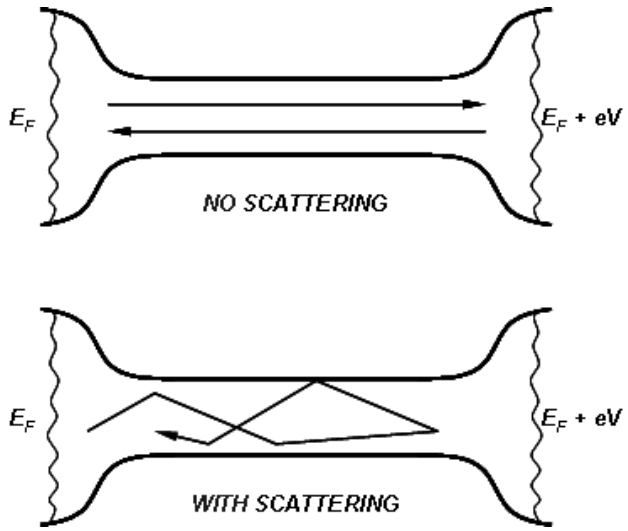


但是，现在是非平衡态？电子该如何占据哪些轨道？

- 避免类似**Boltzmann**方程的方法，求解分布函数的前提涉及到两个重要的关键的概念
  1. 弹道输运
  2. 无反射接触

重要概念： 弹道(Ballistic)输运

- 如果用传输几率(**transmission probability, *T*)**描写输运
  - * 传输几率=通过导体的几率
- 反射几率(**reflection probability, *T*-1)**
  - * 被导体反射的几率
- **Ballistic**输运
  - * 理想的***T*=1**的输运
    - # 全部穿透，没有反射的导体
    - # 关键是电子从一个方向进入导体后不会因散射而变成相反方向



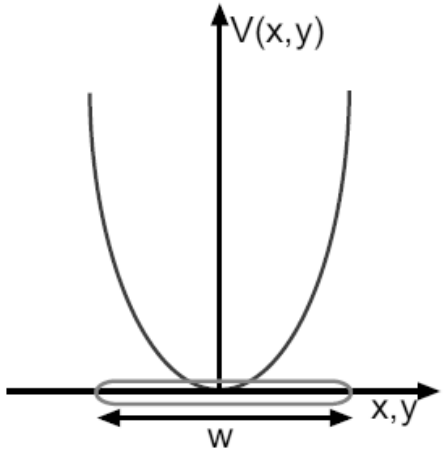
思考：传输几率T=1，表示没有电阻吗？

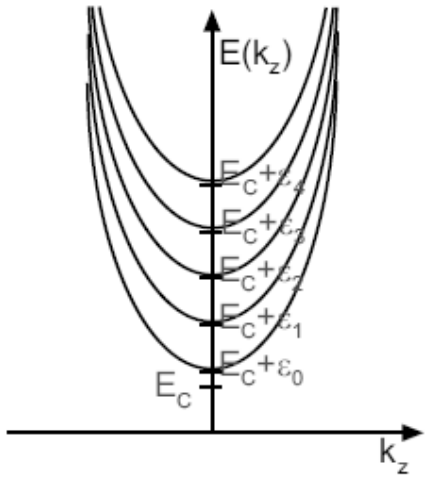
重要概念：无反射接触

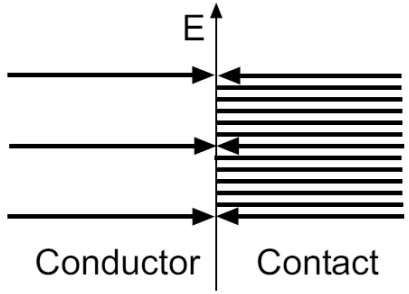
- 与横向模(transverse modes)有关
  - * 如果分子导体横向势有限制，则导致这个方向能谱分立，形成窄带→横向模

$$\left[\frac{p_x^2+p_y^2}{2m^*}+V(x,y)-\varepsilon_n\right]\chi_n(x,y)=0 \quad E_n(k_z)=E_C+\varepsilon_n+\frac{\hbar^2k_z^2}{2m^*}$$

- 无反射接触(reflectionless contact)
  - * 窄带上的电子总可以在电极中找到空态（在电极中这种空态几乎是无限多），无反射地激发进入电极
  - * 相反，电极中的电子要进入分子导体，必须具有与分子导体中的横向模的空态完全相等的能量才能进入，否则被反射



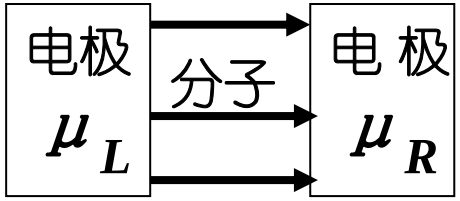




思考：这两个概念反映了电子在分子器件输运中具有什么重要性质？

电子从电极一端进入器件，到从另一电极出去，只沿着一个方向行进！

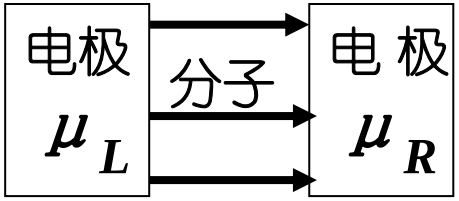
这两个关键概念的意义



1. **Ballistic输运**
   * 全部穿透，即电子不会被反射会相反方向
2. 无反射接触
   * 从电极进入导体有反射，从导体进入电极无反射

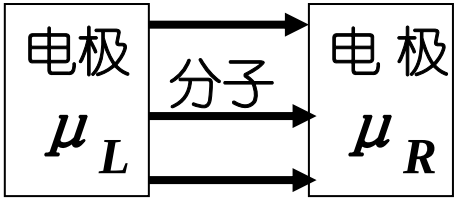
- 结果导致：在导体中，弹道输运电子不被反射回相反方向；这样，由左向右行进电子全来自左电极，由右向左行进电子来自右电极
  * 这样的过程可以处理：在导体中，从左向右行进电子因都来自于左电极，故应该用左电极的化学势，同理，从右向左行进电子用右电极的化学势
  * 因此，考虑到同一时刻每一模只能被自旋不同的两个电子所占据，只需对两个化学势之间的横向模计数就可确定电流的大小

评论：理论处理方法框架的关键



- 注意**ballistic**导体和无反射接触的特点，这是理论处理方法框架的关键
- 只有这样，才能区分两种方向行进的电子，用左、右不同的分布函数， $+k$用$f_+(E)$；$-k$用$f_-(E)$
- $+k$电子($-k$电子也类似)由左电极进入**ballistic**导体时由T决定，反射部分回到电极，当然仍然是$f_+(E)$，而出**ballistic**导体进入右电极时，无反射，所以，从左电极进入**ballistic**导体的$+k$电子，在**ballistic**导体中就永远是$+k$电子，分布函数是明确的；反过来也一样

评论：理论处理方法框架的关键



- 否则+k电子部分穿透，而部分经右电极反射变成-k，如果这部分仍要用$f_+(E)$，这样问题就比较复杂。就得区分在**ballistic**导体中这部分-k电子从哪儿来
- 在导体区域-k总是从右电极来，+k电子总是从左电极来，+k用$f_+(E)$分布；-k用$f_-(E)$分布
- 在电极中，$f_+(E)= f_L(E)$和$f_R(E) = f_-(E)$分布

2、Landauer公式

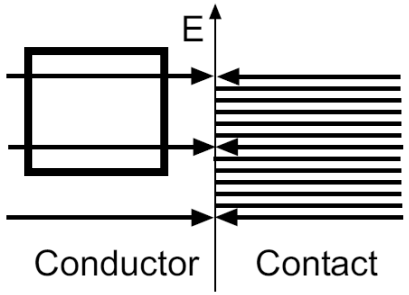
- 先看分布函数：设热力学平衡，***T*=0**
  - ＊费米分布函数，与化学势有关。左、右电极分别位于电势μ_L和μ_R，那么绝对温度为零度时的分布函数对左右电极就分别是

$$f_L(E) \underset{T=0K}{=} \theta(\mu_L - E) \qquad f_R(E) \underset{T=0K}{=} \theta(\mu_R - E)$$

- 在分子中，由于弹道输运的特殊性，往右行进的电子是由左边进入的态，所以由左电极的电子分布决定；反过来也一样。所以只需区分两个行进方向，它们的分布函数分别是

$$f_+(E) = f_L(E) \underset{T=0K}{=} \theta(\mu_L - E) \quad f_-(E) = f_L(E) \underset{T=0K}{=} \theta(\mu_L - E)$$

无反射接触



- 分子导体中分立的横向模
  - * 由于分子导体区域横向势的限制，导致分子导体在这个方向形成窄带
- 电极中连续能带
  - 半无限电极中电子允许的能级连续形成能带
- 电子从分子导体进入电极区域时
  - 在这些窄带上的电子总可以在电极中找到未占据的空态（在电极中这种空态几乎是无限多的），无反射地激发进入电极；这时向右行进的电子(记为+)对电流有贡献为，同样得到反向行进(记为−)
- 而电子从电极到分子导体，情况正好相反
  - 要进入导体，必须具有与导体中的横向模的空态完全相等的能量

- 横向模数：对电流有效的电子态显然位于 μ_L 和 μ_R之间，我们需要对此计数。就相当于对导体中在处于 μ_L和 μ_R之间的分立态计数，这是对电流有贡献的态

  * 对能量E_n为横向模n，由能达到能量E的状态数得到

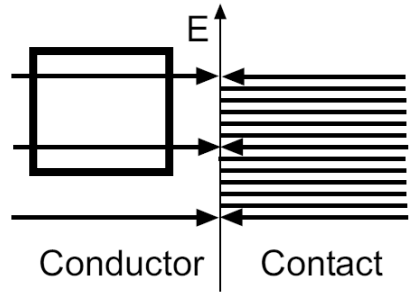
$$M(E)=\sum_n \theta(E-E_n)$$

- 对于从左到右的+k态，模n的占据情况由 $f_+(E)=f_L(E)$确定。电流$I=Nev$，这里$N=1/L$是在长度为L的导体中电子密度，而是v电子速度，可由能带对波矢的偏导数给出。对所有的**k**态的求和再转换成对E的积分，即

$$\sum_k = \frac{L}{2\pi}\int d\mathbf{k} = \frac{2L}{2\pi}\int \frac{1}{\hbar\hbar^{-1}dE/dk}dE = \frac{2L}{2\pi}\int \frac{1}{\hbar v}dE$$

- 该模占据，则**I**为 $I_n^+ = \frac{e}{L}\sum_k v f_+(E(k)) = \frac{2e}{h}\int_{E_n}^{\infty} f_+(E)dE$

电导(电阻)是量子化的！



- 加上所有的模的贡献

$$I^{+}=\sum_{n}I_{n}^{+}=\frac{2e}{h}\sum_{n}\int_{E_n}^{\infty}f_{+}(E)dE=\frac{2e}{h}\int_{-\infty}^{\infty}f_{+}(E)\sum_{n}\theta(E-E_n)dE=\frac{2e}{h}\int_{-\infty}^{\infty}f_{+}(E)M(E)dE$$

- 接触电阻：在低偏压时，在**ballistic**导体内可以认为模是常数，即$M(E)=M$，因此，对于$\mu_L>E>\mu_R$，这称为费米边缘输运，电流为

$$I=I^{+}-I^{-}=\frac{2e}{h}(\mu_L-\mu_R)M=\frac{2e^2}{h}M\frac{(\mu_L-\mu_R)}{e}$$

- 接触电导为

$$G_C=\frac{I}{U}=\frac{2e}{h}M$$

* U是电势差，$U=\mu_L-\mu_R$，这即**Landauer**公式

Landauer公式

- 如考虑传输几率，对于弹道输运，

$$G_{\text{tot}} = \frac{2e^2}{h} MT$$

- 已经包括：接触电阻，分立模，欧姆定律。可将电阻分成两部分

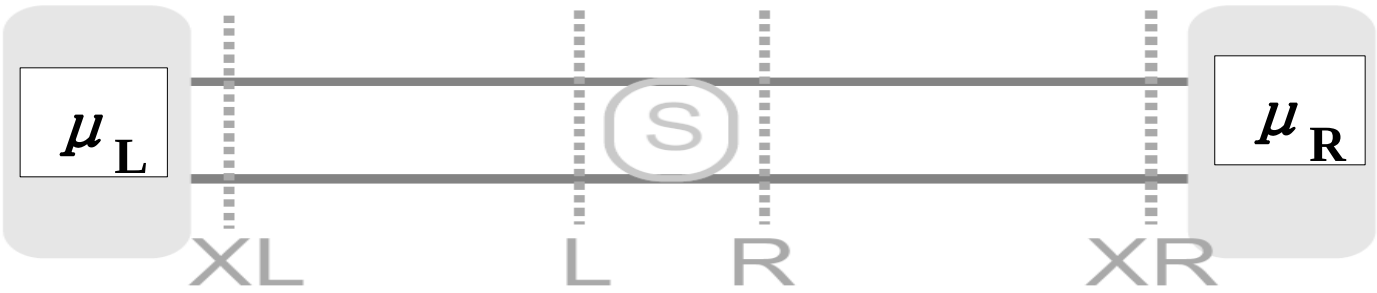
$$G^{-1} = \frac{h}{2e^2 MT} = \frac{h}{2e^2 M} + \frac{h}{2e^2 M}\frac{1-T}{T}$$

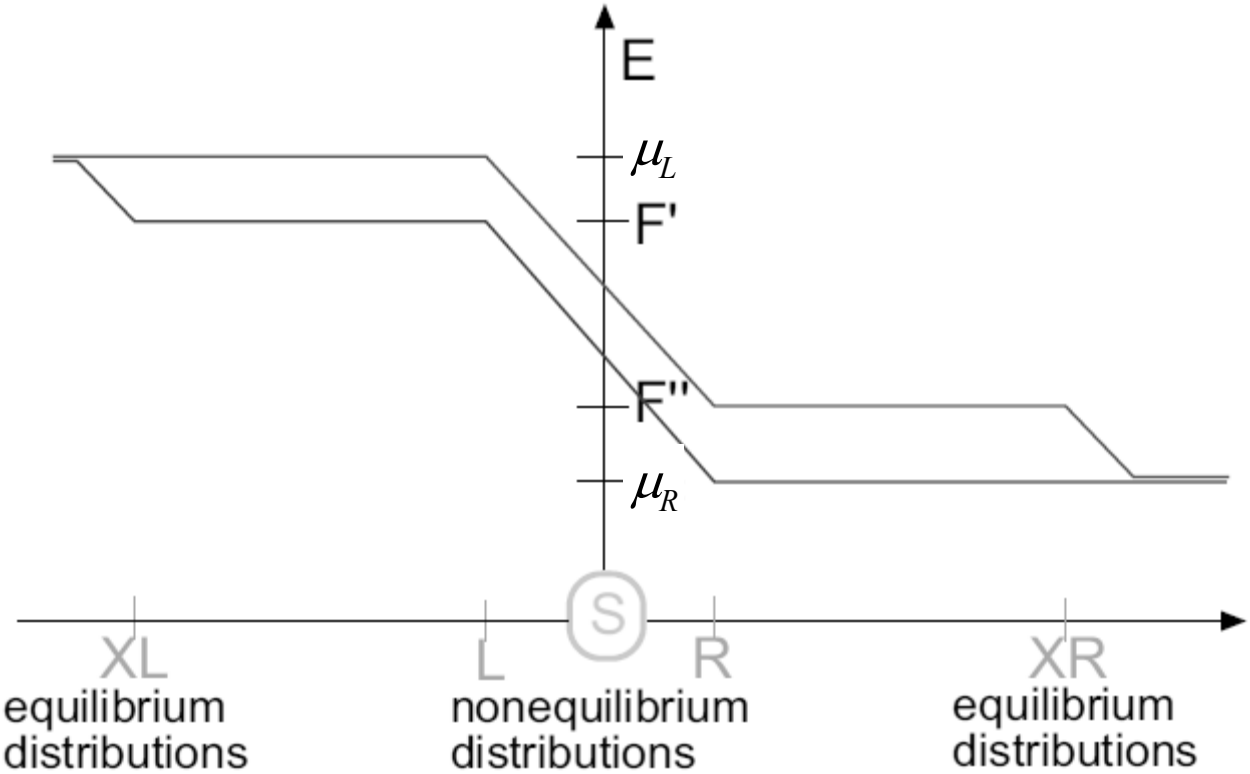
  * 写成这种形式，前一项是导体内的电阻，后一项是电极接触处的电阻和导体内剩余散射电阻

- 类似地推导，可以得到同样的介观导体的电导

- 在散射区域电势变化图
  * 红色：+**k**态，蓝色：−**k**

$$eV_s^+ = \mu_L - F'' = (1-T)\Delta\mu = eG_s^{-1}I$$
$$eV_s^- = F' - \mu_R = (1-T)\Delta\mu = eG_s^{-1}I$$
$$eV_C = T(\mu_L - \mu_R) = eG_C^{-1}I$$





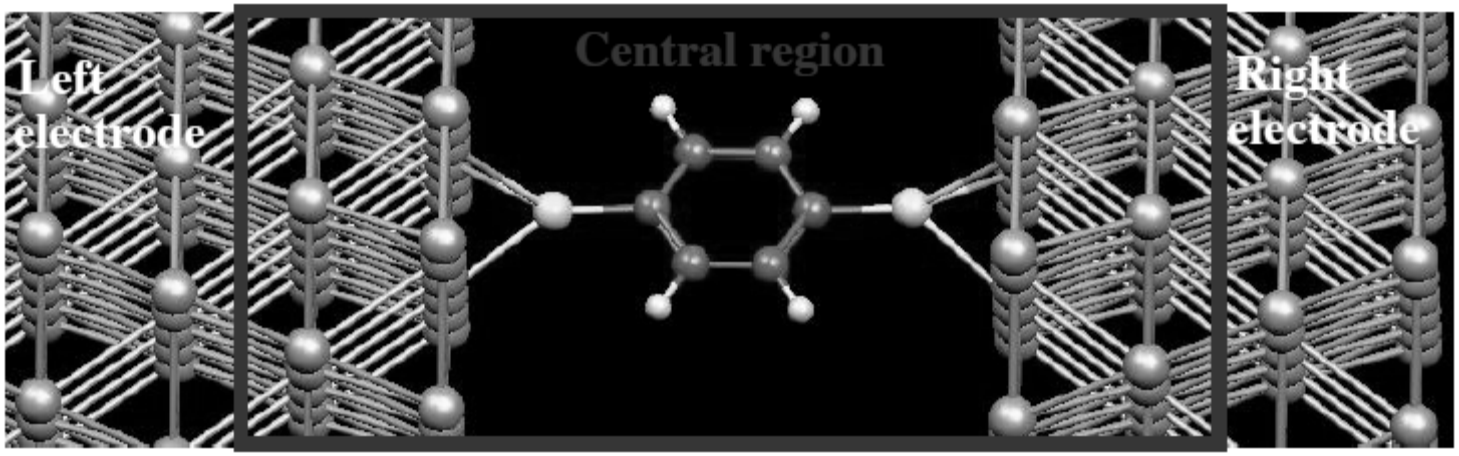
3、非平衡态格林函数方法

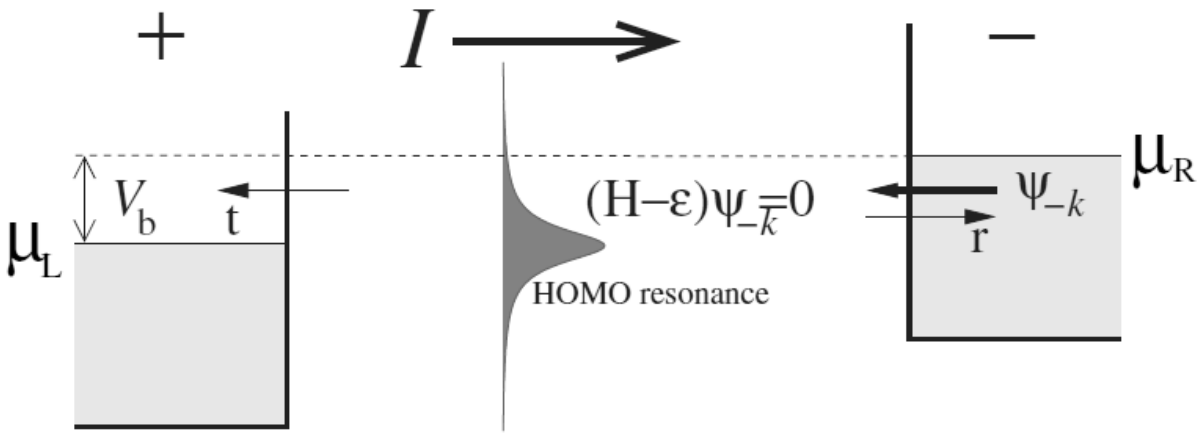
- 按前面非平衡态问题的前提，可以假定电子分成左右行进
  - * 由前图，电势需自洽求解，由电荷密度用泊松方程求解。为确定这些态该如何占据，需知道它们从左、右电极中的哪些态散射而来。这样，电荷密度由两部分组成，分别是左、右行进的散射态的贡献

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{k_L,k_R}\left[\left|\psi_{k_L}\right|^2 f_{费米}\left(E_{k_L}-\mu_L\right)+\left|\psi_{k_R}\right|^2 f_{费米}\left(E_{k_R}-\mu_R\right)\right]$$

    # Ψ是散射态，下标$\boldsymbol{k}_{\mathbf{L}}$和$\boldsymbol{k}_{\mathbf{R}}$分别是来自左右电极的体本征态，$\boldsymbol{E}_{\boldsymbol{k}}$是其能量；而 $\mu_{\mathbf{L}}$和 $\mu_{\mathbf{R}}$分别是左、右电极的电位(化学势)，$\boldsymbol{f}_{费米}$是费米分布函数

    # 左右电极上的化学势($\mu_{\mathbf{L}}$和 $\mu_{\mathbf{R}}$)是由所施加的偏压(**bias**), $\boldsymbol{U}$, 决定的： $\mu_{\mathbf{L}}-\mu_{\mathbf{R}}=\boldsymbol{eU}$。$\boldsymbol{e}$是电子电量





- 分子区域的散射态将以它们在电极中状态***k***来标记。散射态将通过解分子区的薛定谔方程并将其解与电极中体本征态在边界处匹配来确定

  1、Matching方法；**2**、非平衡态格林函数方法

Comment on the matching method

- **Matching**过程：首先对于电极和分子区域分别计算体的本征态和分子的分立态，然后利用边界条件，选择**matching**分子分立态的体内本征态→散射态
- **Matching**方法可以有多种物理量比如波函数、电荷密度等等的**matching**
  - * 以半无限(表面)问题的**matching**方法为例：通常是体、过渡区薄片(**slab**)、真空这三个区域之间进行**matching,**
  - * 先得到三个区域各自的解，然后在两个界面匹配
  - * 如匹配波函数的话，还要避免波函数被界面反射
  - * 自洽过程比较复杂，费时，…

格林函数方法：Dyson方程

- **Matching**方法实际上相当于分子区域的态，用电极的态展开**(matching)**，或电极的态往分子态上投影，以得到散射态
  - * 可以一步步迭代求解
- 对格林函数方法来说，**Dyson**方程实际上即一种递归**(recursion)**，按定义

$$\hat{H} = \hat{H}^0 + \hat{U} \qquad \hat{G}^0 = \left[\varepsilon^+\hat{1} - \hat{H}^0\right]^{-1} \qquad \hat{G} = \left[\varepsilon^+\hat{1} - \hat{H}\right]^{-1}$$

$$\hat{G} = \hat{G}^0 + \hat{G}^0\hat{U}\hat{G} \qquad \hat{G} = \left(\hat{1} - \hat{G}^0\hat{U}\right)^{-1}\hat{G}^0$$

  - * 前一式就是**recursion**方式，定义***T***算符 $\hat{T} = \hat{U}\left(\hat{1} - \hat{G}^0\hat{U}\right)^{-1}$
  - * 则转换为矩阵运算 $\hat{G} = \hat{G}^0 + \hat{G}^0\hat{T}\hat{G}^0$
    - # 可见***T***矩阵就是散射矩阵，特别注意，***T***仅仅与微扰和电极格林函数有关。分子←微扰

Comment on the GF method

- 一个有效的计算方法是用格林函数处理电极的半无限问题，得到最终的算符形式是

$$\rho(\mathbf{r}) = -\hat{G}\,\mathrm{Im}\left[\hat{\Sigma}^{L}(\varepsilon) + \hat{\Sigma}^{R}(\varepsilon)\right]\hat{G}^{+}$$

  * 这里的$\boldsymbol{\Sigma}$称为自能算符，如同微扰算符，耦合电极与导体区域的格林函数，**G**和$\mathbf{G}^{+}$算符分别如前面的$\mathbf{G}^{0}$和$\mathbf{G}^{\mathbf{Surf}}$算符的地位
- 格林函数方法因为要写出半无限电极、导体等等微扰，必须用局域轨道表象
  * 而**Matching**方法可以用平面波表象
- 格林函数方法的效率在于只计算物理量的差值

Matching与GF比较：看一个例子

- 把一个原本是整体的金属棒，人为地分成电极，分子区域(可以非常窄)，会有什么结果？
- 如果用matching方法，界面处有反射！
  - * 分析：分子区域的态不可能与体内态相当，边界接触处一定有散射
- 而用格林函数方法，中间的分子区域也用与表面格林函数类似的方法产生，就完全相同
  - * 分析：关键是格林函数缩减成二维时，垂直于二维方向是投影

电极	分子	电极

思考：能用这个模型模拟金属棒的电导吗？

- **Ballistic**输运？
- 电势差无法加载！

附录、局域轨道表象中的格林函数方法

- 即晶体波函数用局域轨道展开 $\psi(\mathbf{r})=\sum_i c_i\varphi_i(\mathbf{r})$
  - * 在此表象中，久其方程，哈密顿和交迭矩阵元分别是

$$\left|H_{ij}-ES_{ij}\right|=0 \qquad H_{ij}=\left\langle\varphi_i\,|\,\hat{H}_L\,|\,\varphi_j\right\rangle \qquad S_{ij}=\left\langle\varphi_i\,|\,\varphi_j\right\rangle$$

  - * 用**L, I, R**分别标记左电极，作用和右电极区域，则整个系统的哈密顿为

    # 注意***L***与***R***之间无相互作用

$$\overline{H}=\begin{pmatrix}\overline{H}_{LL} & \overline{H}_{LI} & 0\\ \overline{H}_{IL} & \overline{H}_{II} & \overline{H}_{IR}\\ 0 & \overline{H}_{RI} & \overline{H}_{RR}\end{pmatrix}$$

  - * 定义密度算符和密度矩阵

$$\hat{\rho}(\varepsilon)=\delta\left(\varepsilon-\hat{H}\right) \qquad \hat{D}=\int_{-\infty}^{\infty}\hat{\rho}(\varepsilon)f_{费米}(\varepsilon-\mu)d\varepsilon$$

  - * 可得密度函数为密度矩阵的迹**(Trace)** →对角元和

$$\rho(\mathbf{r})=\mathrm{Tr}\hat{D}$$

- 这样，在局域轨道表象中，密度函数为

$$\rho(\mathbf{r})=\sum_{\alpha}\psi_{\alpha}^{*}(\mathbf{r})\hat{D}\psi_{\alpha}(\mathbf{r})=\sum_{\alpha}\int_{-\infty}^{\infty}\left|\psi_{\alpha}(\mathbf{r})\right|^{2}\delta(\varepsilon-\varepsilon_{\alpha})f_{\text{费米}}(\varepsilon-\mu)d\varepsilon$$

$$=\sum_{\alpha}\left|\psi_{\alpha}(\mathbf{r})\right|^{2}f_{\text{费米}}(\varepsilon_{\alpha}-\mu)$$

- 另一方面，按格林函数算符定义

$$\hat{G}(\varepsilon)=\left(\varepsilon^{+}\hat{1}-\hat{H}\right)^{-1}$$

* 其中 $\varepsilon^{+}\equiv\varepsilon+i\delta$

* 格林函数算符与密度算符的关系是 $\hat{\rho}(\varepsilon)=\frac{1}{\pi}\operatorname{Im}\hat{G}(\varepsilon)$

- 写成矩阵形式

$$\overline{G}(\varepsilon)=\left(\varepsilon^{+}\overline{S}-\overline{H}\right)^{-1}$$

$$\overline{\rho}(\varepsilon)=\frac{1}{\pi}\operatorname{Im}\overline{G}(\varepsilon)$$

$$\overline{D}=\int_{-\infty}^{\infty}\overline{\rho}(\varepsilon)f_{\text{费米}}(\varepsilon-\mu)d\varepsilon$$

$$\rho(\mathbf{r})=\sum_{i,j}D_{ij}\varphi_{i}^{*}(\mathbf{r})\varphi_{j}(\mathbf{r})$$

不同区域格林函数的耦合

- 按定义，三个区域中的格林函数的矩阵形式为

$$\overline{G}_{LL}^{0}(\varepsilon)=\left(\varepsilon^{+}\overline{S}_{LL}-\overline{H}_{LL}\right)^{-1} \qquad \overline{G}_{II}^{0}(\varepsilon)=\left(\varepsilon^{+}\overline{S}_{II}-\overline{H}_{II}\right)^{-1}$$

$$\overline{G}_{RR}^{0}(\varepsilon)=\left(\varepsilon^{+}\overline{S}_{RR}-\overline{H}_{RR}\right)^{-1}$$

* 记 $\tilde{H}_{LI}(\varepsilon)=\overline{H}_{LI}-\varepsilon^{+}\overline{S}_{LI} \quad \tilde{H}_{RI}(\varepsilon)=\overline{H}_{RI}-\varepsilon^{+}\overline{S}_{RI}$

* 则 $\overline{G}_{II}(\varepsilon)=\overline{G}_{II}^{0}(\varepsilon)+\overline{G}_{II}^{0}(\varepsilon)\left[\overline{\Sigma}_{II}^{L}(\varepsilon)+\overline{\Sigma}_{II}^{R}(\varepsilon)\right]\overline{G}_{II}(\varepsilon)$

* $\boldsymbol{\Sigma}^{L}$耦合左电极与分子格林函数，而$\boldsymbol{\Sigma}^{R}$耦合右电极与分子格林函数，称为自能算符相应的自能矩阵

$$\overline{\Sigma}_{II}^{L}(\varepsilon)=\tilde{H}_{IL}(\varepsilon)\overline{G}_{LL}^{0}(\varepsilon)\tilde{H}_{IL}^{+}(\varepsilon)$$

$$\overline{\Sigma}_{II}^{R}(\varepsilon)=\tilde{H}_{IR}(\varepsilon)\overline{G}_{RR}^{0}(\varepsilon)\tilde{H}_{IR}^{+}(\varepsilon)$$

- 相互作用区的格林函数按**Dyson**方程的形式现在为

$$\overline{G}_{II}(\varepsilon)=\left[\varepsilon^{+}\overline{S}_{II}-\overline{H}_{II}-\overline{\Sigma}_{II}^{L}(\varepsilon)+\overline{\Sigma}_{II}^{R}(\varepsilon)\right]^{-1}$$

- 可以进而得到密度矩阵元和密度函数分别是

$$D_{ij}=\int_{-\infty}^{\infty}\rho_{ij}(\varepsilon)f_{\text{费米}}(\varepsilon-\mu)d\varepsilon=\int_{-\infty}^{\mu}\frac{1}{\pi}\operatorname{Im}G_{ij}(\varepsilon)d\varepsilon$$

$$\rho(\mathbf{r})=\sum_{i,j}D_{ij}\varphi_{i}^{*}(\mathbf{r})\varphi_{j}(\mathbf{r})$$

非平衡态格林函数 $\hat{\rho}(\varepsilon)=\hat{\rho}^{L}(\varepsilon)+\hat{\rho}^{R}(\varepsilon)$

- 按前面讨论过的图象，将电荷密度分成两部分贡献，这样非平衡态的密度矩阵将由填充产生自左右的态得到

$$\hat{D}=\int_{-\infty}^{\infty}\left[\hat{\rho}^{L}(\varepsilon)f_{费米}(\varepsilon-\mu_{L})+\hat{\rho}^{R}(\varepsilon)f_{费米}(\varepsilon-\mu_{R})\right]d\varepsilon$$

- 而

$$\hat{\rho}^{L}(\varepsilon)=-\hat{G}(\varepsilon)\operatorname{Im}\hat{\Sigma}^{L}(\varepsilon)\hat{G}^{+}(\varepsilon) \qquad \hat{\rho}^{R}(\varepsilon)=-\hat{G}(\varepsilon)\operatorname{Im}\hat{\Sigma}^{R}(\varepsilon)\hat{G}^{+}(\varepsilon)$$

- 将它们代入前面的和式，并利用与**Dyson**方程的关系，可得

$$\hat{G}^{+}(\varepsilon)=\hat{G}(\varepsilon)\left[\varepsilon^{+}\hat{1}-\hat{H}-\hat{\Sigma}^{L}(\varepsilon)-\hat{\Sigma}^{L}(\varepsilon)\right]\hat{G}^{+}(\varepsilon)$$

- 于是得到前面给出的关系

$$\hat{\rho}(\varepsilon)=\frac{1}{\pi}\operatorname{Im}\hat{G}(\varepsilon)=\frac{1}{2\pi}\left[\hat{G}(\varepsilon)+\hat{G}^{+}(\varepsilon)\right]=-\hat{G}(\varepsilon)\operatorname{Im}\left[\hat{\Sigma}^{L}(\varepsilon)+\hat{\Sigma}^{R}(\varepsilon)\right]\hat{G}^{+}(\varepsilon)$$

从格林函数得到传输系数和电流

- 电荷或者说电势自洽完成后，输运性质由散射态确定，按**Landauer**公式

$$I=\frac{2e}{h}\int_{-\infty}^{\infty}\left[T_L(\varepsilon)f_{费米}(\varepsilon-\mu_L)-T_R(\varepsilon)f_{费米}(\varepsilon-\mu_R)\right]d\varepsilon$$

- 因时间反演对称，传输系数矩阵相等，故有

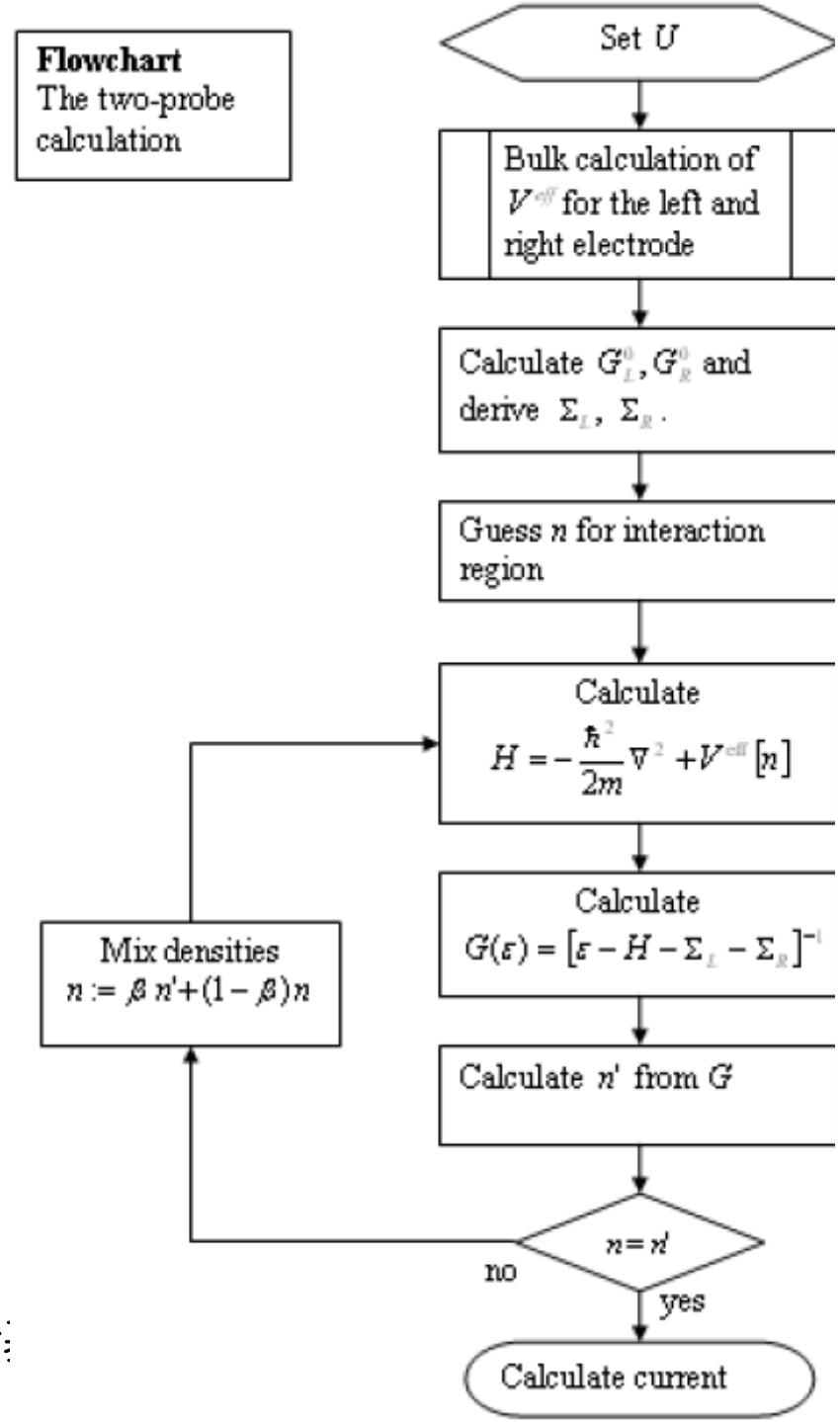
$$I=\frac{2e}{h}\int_{-\infty}^{\infty}T(\varepsilon)\left[f_{费米}(\varepsilon-\mu_L)-f_{费米}(\varepsilon-\mu_R)\right]d\varepsilon$$

- 而

$$T(\varepsilon)=\mathrm{Tr}\left[\mathrm{Im}\,\hat{\Sigma}^L(\varepsilon)\hat{G}^+(\varepsilon)\mathrm{Im}\,\hat{\Sigma}^R(\varepsilon)\hat{G}(\varepsilon)\right]$$

计算流程

- 注意，如前面所说，自能矩阵只需计算一次，每次调整的是$H=T+V$中的库仑势。而且也是利用泊松方程，由$\Delta\rho$修正ΔV
  - * 计算精度的关键在于电荷密度，但是，必须对能量积分
    - # 平衡态和非平衡态部分



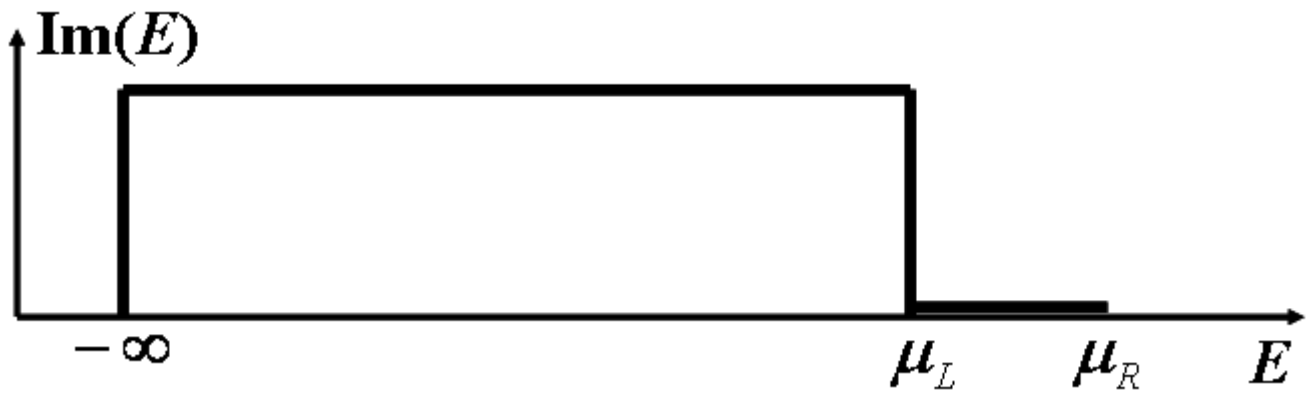
平衡态和非平衡态电荷密度

- 由于格林函数在不同区域的解吸性质不同，把密度函数分成两个部分，平衡态部分和非平衡态部分

$$\hat{D}=\int_{-\infty}^{\infty}\hat{\rho}(\varepsilon)f_{费米}(\varepsilon-\mu_L)d\varepsilon+\int_{-\infty}^{\infty}\hat{\rho}^R(\varepsilon)\left[f_{费米}(\varepsilon-\mu_R)-f_{费米}(\varepsilon-\mu_L)\right]d\varepsilon=\hat{D}^{\mathrm{eq}}+\hat{D}^{\mathrm{neq}}$$

- 平衡态部分的密度函数解析性质好，可以把积分外推至复能量平面，而非平衡态部分的密度函数解析性质不好，在能量实轴上有奇点，必须沿着能量实轴积分

  * 步长？



评论：NEGF应用的困难

1. 第一性原理计算的激发态没有定义
   * 这个问题来自于密度泛函理论，与平衡态时的问题是一样的，目前有一些方法可以改进
2. 能量轴积分自洽的精度控制
   * 格林函数方法本质上能谱方法，而不是能带方法；自洽求解过程需要在能量平面上对能量积分；因此，数值计算精度这个积分依赖于离散格子的划分和精度——计算量非常大，不易自洽

非平衡态格林函数方法应用

- 计算***I~V***曲线，非平衡态，记住两个适用前提
  - * **ballistic**输运和无反射接触
  - * 但是电导或者说**transmission**是可以的
- 所以涉及到***I~V***，比如
  - * 分子器件？
  - * 整根碳纳米管？
  - * 两电极之间夹一薄膜？

本讲小结：兼答本讲目的所提问题

- 关键问题：电子分布函数！
- 回避实际求解非平衡分布函数方法的前提
  1. 弹道导体
  2. 无反射接触
- 处理方法：非平衡态格林函数方法
- 结果：**Landauer**电导公式→电导量子化！
- 目前尚存困难：计算精度控制！
  * 格林函数方法本质上能谱方法，而不是能带方法；自洽求解过程需要在能量平面上对能量积分；因此，数值计算精度这个积分依赖于离散格子的划分和精度——计算量非常大，不易自洽

回家作业

- 复习习题**1~30**
  - * 特别是注有“要求独立完成，熟记所有细节”的习题，计有

    习题**2**（第一章）

    习题**10**（第二章）

    习题**19+20**（第三、四章）

    习题**24+26**（第五章）

真正弄懂、掌握，即可立于不败之地