

# 单分子器件电输运中基于量子干涉效应的调控策略\*

李瑞豪 刘俊扬<sup>†</sup> 洪文晶<sup>†</sup>

(固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学化工学院, 厦门 361005)

## 摘 要

单分子器件电输运中的量子干涉效应是电子在分子独立的轨道能级内传输时因保持量子相干性, 从而在不同能级之间发生相互干涉的现象。这种现象导致了电子在单分子器件内透射概率的增加或减小, 在实验中体现为单分子器件电导值的升高或降低。近些年, 利用量子干涉效应对不同的单分子器件进行调控在实验中被证实是有效的调控手段, 如对单分子开关、单分子热电器件、单分子自旋器件等器件性能的调控。本文介绍了量子干涉效应的相关理论与预测、实验观测与证实, 以及其在不同单分子器件上的调控作用。

**关键词:** 分子电子学; 单分子器件; 量子干涉效应

**PACS:** 73.40.Gk; 85.35.-p; 85.30.Mn; 85.35.Ds;

**基金:** 本文得到国家自然科学基金(批准号: 21933012, 31871877)、国家重点研发计划(批准号: 2017YFA0204902)和中央高校基本科研业务费专项资金(批准号: 20720200068, 20720190002)的资助。

<sup>†</sup> 通讯作者. E-mail: whong@xmu.edu.cn 电话: 18759275713

第一作者邮箱: E-mail: lrhxm@stu.xmu.edu.cn

## 简介

分子电子学旨在利用功能化的单分子器件进行逻辑电路的构筑, 随着对单分子器件本征电输运性质的深入研究, 一些量子尺度的新奇现象也逐渐被发现<sup>[1-3]</sup>。其中, 在室温下对单分子器件的量子干涉效应进行观测受到了持续和广泛的关注。

一方面，很多单分子器件电输运性能的提升都与量子干涉造成的共振输运有关；另一方面，量子干涉又受到分子构象<sup>[4]</sup>、分子拓扑<sup>[5]</sup>、电荷分布和前线轨道的影响<sup>[6]</sup>，从而可以通过分子构型、极化和氧化还原等物理或化学方式来进行调控<sup>[7-9]</sup>。所以，通过人为设计分子结构或通过化学或电化学方式来调控单分子内的量子干涉效应进而显著改变分子器件性能将是一种有效的调控策略。本文主要总结了近年来利用电输运中量子干涉效应对分子器件，如单分子开关器件、单分子热电器件、单分子自旋器件等新奇性能进行调控的一系列进展（图1）。

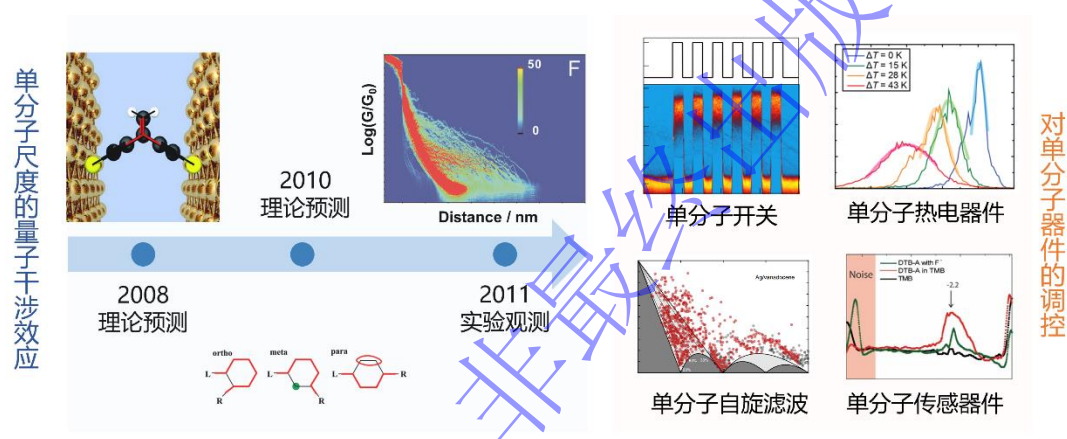


图1 单分子器件量子干涉效应的理论预测、实验观测以及对于器件性能的调控。

Fig 1 Theoretical prediction, experimental observation and regulation of quantum interference effect in single-molecule devices.

## 1 分子电子学中的量子干涉效应

自1974年 Ratner 基于理论模拟预测报道了第一个单分子器件——单分子整流器之后<sup>[10]</sup>，越来越多的单分子功能器件在实验中得到证实并被报道出来<sup>[11-13]</sup>。在单分子器件中由于存在多个分立的轨道能级，电子在不同的能级之间进行传输时会发生相互干涉从而导致其电导增强或者抑制的现象，就是单分子器件电输运过程的量子干涉效应<sup>[14]</sup>（Quantum Interference, QI）。对于单分子器件来说，当量子干涉引起电子的透射概率降低，从而导致分子的电输运能力减小时，我们称之为

为相消量子干涉效应 (Destructive Quantum Interference, DQI); 反之, 相增量子干涉效应 (Constructive Quantum Interference, CQI) 则导致电子的透射概率增加, 进而提升了分子的电输运能力。

### 1.1 单分子器件量子干涉效应的理论研究

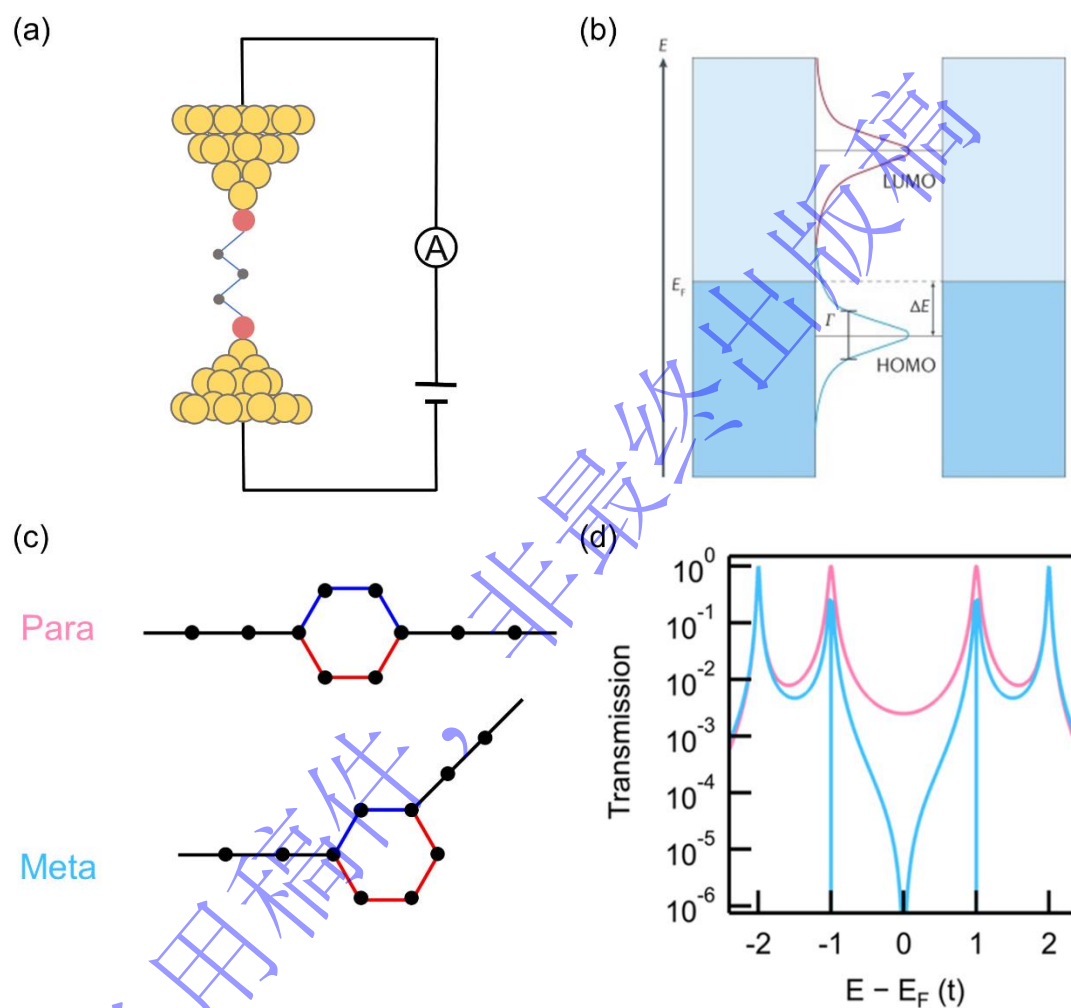


图 2 (a) 分子结的电学测量示意图; (b) 分子结的电输运原理图; (c) 分别为通过苯环的对位和间位进行连接的分子上的电输运通路; (d) 具有相增量子干涉效应 (红色) 和相消量子干涉效应 (蓝色) 的分子的透射谱。

Fig 2 (a) Schematic of the electrical measurement of molecular junction; (b) The mechanism of electron transport in a molecular junction; (c) Different electron transport

pathways in Para and Meta site connected benzene ring; (d) The transmission spectrum of molecules with CQI (red) and DQI (blue) effects respectively.

对分子器件电输运性质的研究首先需要进行分子结的构筑,通过在分子骨架两端修饰上可与金属电极相互作用的锚定基团,目标分子可与两个金属电极耦合从而实现纳米电极对单个目标分子的捕获<sup>[15]</sup> (图 2a)。电子在分子结的输运过程中如果受到了分子内电子或者原子核的散射,导致了电子的相位发生变化,进而导致相干性被破坏,这种输运机制被称为非相干输运。相反,如果电子通过分子结时相位得到保持,那么就称其为相干输运。相干输运通常发生在较短的分子中,此类分子具有比较大的 HOMO-LUMO (Highest Occupied Molecular Orbital - Lowest Unoccupied Molecular Orbital) 间隙,使得电极的费米能级处于分子的 HOMO 与 LUMO 轨道能级之间<sup>[16]</sup>。此时,电极费米能级与分子相近的输运轨道之间会形成势垒 $\Delta E$ 。如果费米能级与分子的 HOMO 轨道更接近,那么此时电输运过程以 HOMO 为主导;相反,如果费米能级更接近分子的 LUMO 轨道,此时以 LUMO 为主导 (图 2b)。分子结的电导与电子在分子内的透射概率相关,在零偏压和温度为零的限制条件下,分子结的电导值  $G$  可以通过朗道尔公式进行计算:

$$G = (2e^2 / h) * T(E_F) \quad (1)$$

其中  $e$  是电子电荷,  $h$  是普朗克常数,  $E_F$  为金属电极的费米能级,  $T(E)$  是电子从分子的一端到达另一端的透射概率<sup>[17, 18]</sup>。通常,透射概率与分子轨道和金属电极能带之间的杂化程度相关,并且与分子内部非平衡态格林函数 ( $g(E_F)$ ) 的平方成正比,即  $T(E_F) \propto g(E_F)^2$ 。当分子与电极是弱耦合时,并且金属费米能级处于分子

HOMO 与 LUMO 轨道能级之间时，在费米能级处的格林函数可以表示为：

$$g_{ij}(E_F) = \sum_k \frac{C_{ik}C_{jk}^*}{E_F - \varepsilon_k \pm i\eta} \approx \frac{C_{iHOMO}C_{jHOMO}^*}{E_F - \varepsilon_{HOMO} \pm i\eta} + \frac{C_{iLUMO}C_{jLUMO}^*}{E_F - \varepsilon_{LUMO} \pm i\eta} \quad (2)$$

其中， $C_{ik}$  表示入射  $i$  位点第  $k$  个分子轨道系数， $C_{jk}$  表示出射  $j$  位点第  $k$  个分子轨道系数， $\varepsilon_k$  表示第  $k$  个分子轨道的能量， $\eta$  是一个由局域态密度和格林函数虚部之间关系决定的一个无限小的数。上式说明分子的格林函数可由各个轨道的贡献叠加得到，且分子轨道能级和费米能级越接近，其对格林函数的贡献越大。

对于孤立分子内的 QI 而言，由于系统是封闭的，我们可以通过求解薛定谔方程<sup>[19]</sup>：

$$H|\varphi_n\rangle = E_n|\varphi_n\rangle \quad (3)$$

来得到分子轨道  $\{|\varphi_n\rangle\}$  以及离散能级谱  $\{E_n\}$ 。但是当分子两端连接在电极之间形成分子结时，系统是开放的，所以电子可以连续地通过分子。在这种情况下，当知道了哈密顿量  $H$ ，就可以计算分子的透射谱  $T(E)$ ，并利用该透射谱来描述从电极进入分子电子的德布罗意波的传输。如图 2c 所示，以中心为苯环的分子模型为例，此时简化为苯环上每个  $\pi$  电子都占据一个轨道，此时六个电子占据了最低的三个能级。能量为  $E$  的电子从一端入射分子的透射系数可由无量纲波向量  $k(E)$  得到<sup>[14]</sup>。由公式 (4) 所示：

$$K(E) = \cos^{-1}(\varepsilon_0 - E/2\gamma) \quad (4)$$

当  $E$  在 HOMO-LUMO 间隙中间时有  $E = \varepsilon_0$ ，可以得到此时  $k(E) = \pi/2$ 。由于电子的透射系数正比于  $|1 + e^{iKL}|^2$ ，且  $L$  是图 2c 中苯环上两种电输运路径的长度之差。此时，如果连接的位点在苯环的对位 (Para)，那么两个电子通路的长度差  $L$  为 0 ( $e^{iKL} = 1$ )，此时电子透射概率增加，即形成了相增量子干涉；但是对于间位 (Meta) 连接的分子，由于长度差  $L$  为 2 ( $e^{iKL} = -1$ )，所以导致波函数相互抵消，

从而形成了相消量子干涉效应<sup>[14]</sup>。由如图 2d 所示，对于具有相消量子干涉效应的分子，在其透射谱(蓝色)的费米能级附近可以观测到明显的波谷(反共振峰)，而具有相增量子干涉效应的分子在费米能级处的透射概率变化则较为平缓，呈现出相对缓和的“U”型(红色)<sup>[20]</sup>。

## 1.2 单分子量子干涉效应的实验观测

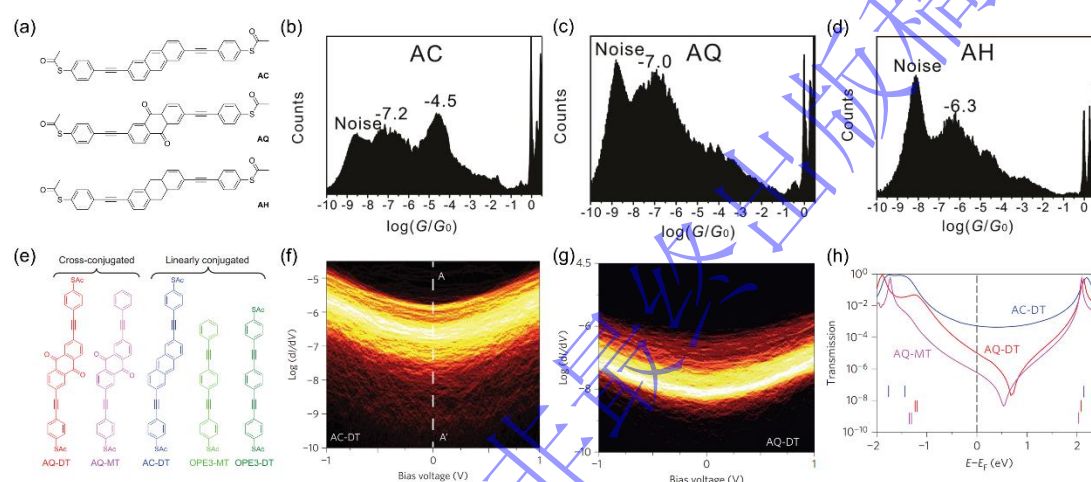


图3 (a) 分子 AC, AQ 和 AH 的结构; (b-d) 分别为 AC, AQ 和 AH 的单分子一维电导图; (e) 分子 AQ-DT, AQ-MT, AC-DT 以及 OPE3-DT 的分子结构; (f-g) 分别为 AC-DT 和 AQ-DT 分子层的 I-V 特性曲线; (h) 理论计算的 AQ-MT, AC-DT 以及 AQ-DT 的透射谱。

Fig 3 (a) The molecular structure of AC, AQ and AH respectively; (b-d) The 1D Conductance histogram of AC, AQ and AH respectively; (e) The molecular structure of AQ-DT, AQ-MT, AC-DT and OPE3-DT; (f-g) The 2D I-V histogram of AC-DT and AQ-DT respectively; (g) The transmission spectrum of AQ-MT, AC-DT, and AQ-DT.

在实验中，基于电学测量过程中电极对的距离是否发生改变，单分子器件电



输运性能的测量技术可以主要分为静态结技术和动态结技术<sup>[21]</sup>。静态结构筑技术的原理是利用分子的热运动以及分子和电极的相互作用使得分子能够随机桥接在事先构筑好的固定间距的电极对之间<sup>[22, 23]</sup>，主要包括电迁移构筑技术<sup>[24]</sup>、石墨烯电极静态结技术<sup>[25]</sup>以及扫描显微镜静态捕捉技术<sup>[26]</sup>等。动态结技术则是基于分子结的动态构筑，比如机械可控裂结技术（Mechanically Controllable Break Junction, MCBJ）<sup>[27-29]</sup>、扫描隧穿裂结技术（Scanning Tunneling Microscope-Break Junction, STM-BJ）<sup>[30, 31]</sup>以及导电探针原子力裂结技术（conductive probe AFM-Break Junction, cpAFM-BJ）<sup>[32]</sup>。该类技术的原理主要是基于反复形成可以与分子长度相匹配的电极对纳米间隙从而实现分子结的多次构筑，并通过对这样的过程所测得的大量数据进行统计来获得单分子的电导值<sup>[33, 34]</sup>。由于相消量子干涉效应能够抑制电子的透射概率，从而使得单分子电导显著减小，所以上述测试技术中的电流检测极限成为了制约单分子量子干涉效应的直接实验观测的主要因素。

2011 年，Hong 等人利用自主研发的具有超高电流测量灵敏度的 MCBJ 装置对具有相似结构的 AC、AQ 和 AH 分子进行了单分子电导的测量（图 3a）。如图 3b-3d 所示，实验发现具有交叉共轭的 AQ 分子其电导（ $10^{-7} G_0$ ， $1G_0 = 77.6 \mu S$ ）显著低于 AC（ $10^{-4.5} G_0$ ）和 AH（ $10^{-6.3} G_0$ ）两个分子<sup>[35]</sup>。通过理论计算发现，AC 和 AH 分子其透射谱在费米能级处变化较为平缓，但 AQ 分子的透射谱在费米能级处具有显著的反共振特征，从而表现出相消量子干涉效应，使得其分子电导较另外两个分子显著降低<sup>[35]</sup>。该工作被“分子电子学之父”Mark A. Ratner 评价为“首次通过实验观测到了具有 DQI 效应分子的超低电导”<sup>[36]</sup>。2012 年 Guédon 等人利用 AFM 研究了五种单分子导线，观测到了由交叉共轭引起的相消量子干涉效应。如图 3e 所示，其中 AQ-DT 和 AQ-MT 是具有  $\pi$  交叉共轭特性的，而另

外三个分子 AC-DT、OPE3-MT 和 OPE3-DT 是线性共轭的<sup>[37]</sup>。该实验通过获得组装在金基底上单分子层的 I-V 特性曲线，发现具有交叉共轭的 AQ-DT 分子比线性共轭的 AC-DT 分子的电导统计值低了近两个数量级（图 3f-3g）。通过理论计算，在透射图中可以发现 AC-DT 在费米能级附近的透射变化则较为平缓，但是 AQ-DT 和 AQ-MT 则呈现出了非常明显的反共振特征，导致了相消量子干涉效应。作者推测由于 AQ-DT 分子有三个定域分子轨道（HOMO、HOMO-1 和 LUMO），导致电子在分子的 HOMO-LUMO 间隙内输运时有两个可能的路径，两种路径相差了  $\pi$  相位差，从而导致了相消量子干涉效应。如图 3h 所示，在 AQ-DT 分子的透射谱中两个路径的透射大小相等点处的电子透射概率降至最低，呈现出了明显的波谷。这些几乎在同一时期的研究证实了单分子器件的量子干涉效应是可以在室温下被观测到，这也为利用量子干涉效应对单分子器件的性能进行调控提供了可能。

## 2 单分子器件电输运中基于量子干涉效应的调控策略

### 2.1 基于量子干涉效应的单分子开关器件调控

单分子开关是最基本的功能性分子器件之一<sup>[30, 38, 39]</sup>，而如何有效提高器件的开关比一直以来都是一个十分重要的问题<sup>[40]</sup>。开关器件是基于在不同激励下器件表现出的不同电输运能力，以此来实现开关的特性。由于相消量子干涉效应导致电子在费米能级附近有极低的透射概率，使得器件具有更低的电输运能力，所以利用量子干涉效应对单分子开关器件的开关比进行调控来达到更高的开关比一直受到广泛的关注。下面简单列举几种通过量子干涉效应对单分子开关进行调控的方法。通过设计合成的方法来引入量子干涉效应包括：改变侧链基团连接位点<sup>[6]</sup>、



引入杂原子<sup>[41, 42]</sup>、引入 $\sigma$ 体系量子干涉效应<sup>[43, 44]</sup>等方法。另一种手段是对量子干涉进行直接的调控，包括机械力调控<sup>[28, 45]</sup>、化学调控<sup>[46, 47]</sup>、电化学门控<sup>[31, 48]</sup>等方法。

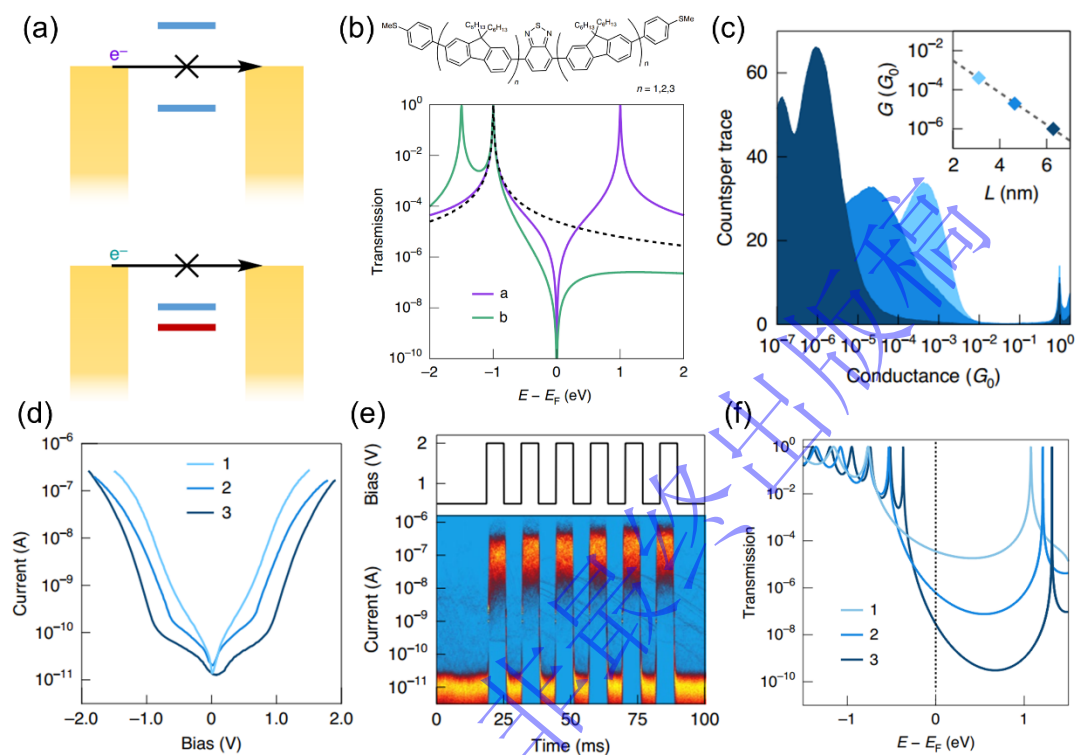


图 4 (a) 上方图表示费米能级在两个相同相位的分子轨道之间引起的相消量子干涉示意图，下方图表示费米能级在两个具有相反相位的分子轨道上方引起的相消量子干涉示意图；(b) 分别对应图 a 中两种相消量子干涉效应的透射谱；(c) 三个目标分子的一维电导统计图；(d) 三个目标分子的 I-V 特性曲线图；(e) 3 号分子在方波电压激励下的电流响应；(f) 三个目标分子的透射谱

Fig 4 (a) The schematic diagram of DQI caused by Fermi level between two molecular orbitals with the same phase (upper) and the schematic diagram of DQI caused by Fermi level above two molecular orbitals with opposite phase; (b) The transmission spectrum corresponding to the two DQI mechanisms shown in (a); (c) 1D Conductance histograms of three target molecules; (d) I-V curves of three target molecules; (e) The

current response square wave voltage modulation of molecular3; (f) Transmission spectrum of three target molecules.

其中, 基于电化学门控技术来对单分子器件的相消量子干涉效应进行调控被证实是一种直接和高效的调控策略, 其原理是通过调控费米能级的相对位置来影响 HOMO 与 LUMO 轨道之间的耦合, 并最终实现对分子中量子干涉效应的调控。2019 年, 洪文晶课题组与陶农建课题组同时发表了基于电化学门控技术来调控单分子器件内量子干涉效应的研究, 基于该技术两个课题组都实现了对具有相消量子干涉效应的分子的电导高达两个数量级开关比的调控<sup>[31, 48]</sup>。

为了使单分子开关器件具有能够比拟甚至超越现代集成电路中元器件的性能, 器件的 I-V 特性必须具有极强的非线性。一种常见的方法是通过分子骨架设计, 使得其 HOMO 与 LUMO 轨道间的 DQI 尽量靠近费米能级从而在该处产生较强的非线性特性, 但是这种利用调控分子前线轨道和费米能级的方法仍然不够高效。2021 年 Latha 课题组通过抑制 HOMO-LUMO 之间的 CQI, 与此同时增强在 HOMO 和具有相反相位的强耦合已占据轨道之间的 DQI (图 4a-4b), 获得了具有四个数量级开关比的单分子开关<sup>[49]</sup>。他们设计了一系列具有苯并噻二唑核心单元分子, 并用 STM-BJ 来对该系列分子进行单分子电导测试, 实验发现该系列分子的电导随着分子的长度增加而减小 (图 4c)。如图 4d 所示, 通过对三个分子进行 I-V 特性曲线的测试, 发现三个分子都有明显的非线性特性, 并且非线性的程度随着中心苯并噻二唑核心个数的增加而增强。为了进一步验证该分子器件在高偏压下的稳定性, 作者通过优化仪器使其具有施加脉冲信号的功能。在图 4e 可以看到, 当施加在 3 号分子的偏压从 0.1 V 阶跃到 2 V 后分子的电流值从  $10^{-11}$

A 变化到  $10^{-7}$  A，并且电流的增强在脉冲区间可以稳定维持，这表明了该分子器件具有较好的鲁棒性和较大的非线性特性。作者计算了三个分子的透射函数来解释相消量子干涉效应和非线性 I-V 特性的关系。如图 4f 所示，分子 1 到分子 3 的 HOMO 轨道逐渐靠近费米能级，而 LUMO 轨道逐渐远离费米能级，所以三个分子的 HOMO-LUMO 能级基本不随分子长度的改变而改变。DFT 计算表明在分子 1-3 中 LUMO 是有效解耦合的，且多对相反相位(HOMO 与 HOMO-1、HOMO-1 与 HOMO-2 等)的共振之间的 DQI 抑制了费米能级附近的电输运，并且这种 DQI 随着分子长度的增加而增加，从而实现了分子器件开关比四个数量级的调控。

## 2.2 基于量子干涉效应的单分子热电器件调控

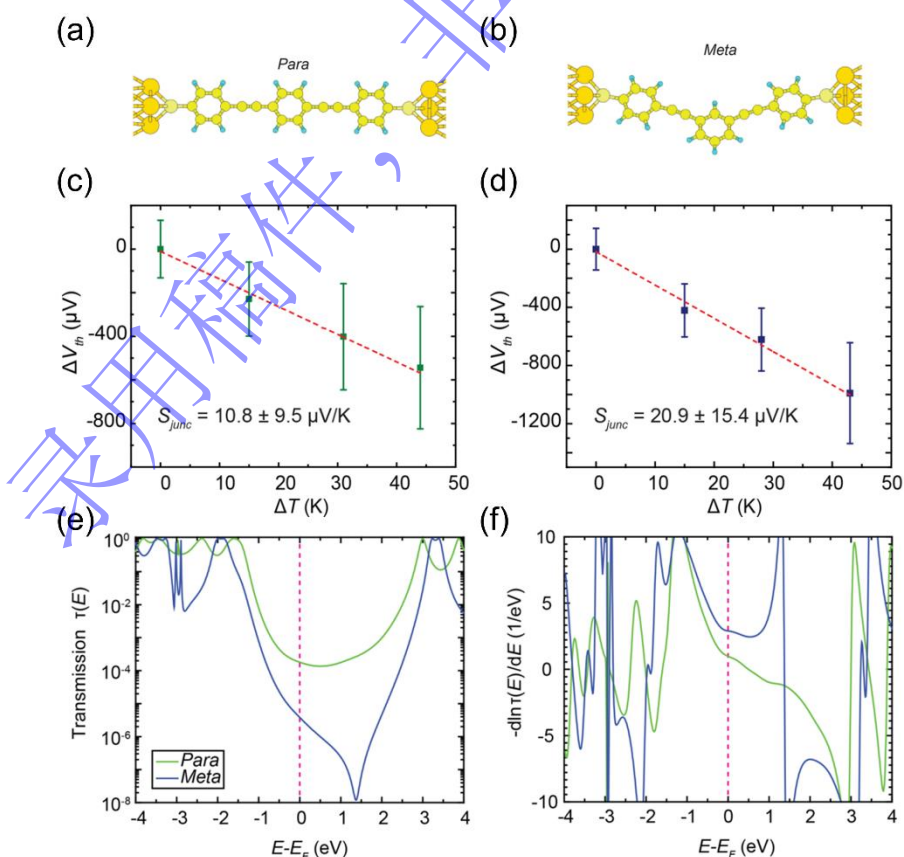


图 5 (a-b) 分别为 Para-OPE3 和 Meta-OPE3 的分子结构；(c-d) 分别为 Para-OPE3 和 Meta-OPE3 在不同温度下的热电势；(e) Para-OPE3 和 Meta-OPE3 的透射谱；(f) 由透射谱得到的 Para-OPE3 和 Meta-OPE3 的透射概率斜率随能级的变化谱

Fig 5 (a-b) The geometry of Para-OPE3 and Meta-OPE3 molecular junctions respectively; (c-d) The thermoelectric voltages as a function of  $\Delta T$  of Para-OPE3 and Meta-OPE3 respectively; (e) The transmission spectrum of Para-OPE3 and Meta-OPE3; (f) the slope of transmission at logarithm scale of Para-OPE3 and Meta-OPE3.

热电材料是一种利用材料内部载流子的迁移来实现热能和电能互相转化的功能材料<sup>[50-55]</sup>。由于有机材料具有不亚于无机材料的转化效率以及相对更低的成本和对环境更加友好等优点，所以有机热电材料为发展新型热电材料提供了可能<sup>[56-58]</sup>。从单分子尺度对有机分子的热电性质进行研究有助于理解分子的本征性质<sup>[59-61]</sup>，因此受到了越来越广泛的关注<sup>[62-64]</sup>。衡量单分子热电材料转换效率的参数为热电优值  $ZT$ ，且有公式：

$$ZT = \frac{S^2 * GT}{\kappa} \quad (5)$$

其中  $S$  为塞贝克系数， $G$  为电导值， $T$  为环境温度， $\kappa$  为热导值。而对于塞贝克系数又有公式：

$$S = -\Delta V / \Delta T \quad (6)$$

其中  $\Delta T$  为分子结两端的温度差， $\Delta V$  是分子结两端由于温度差导致的电势差。

所以提升热电优值的方法是尽可能的提高塞贝克系数和分子的电导值，并且尽可能降低热导值。经过理论计算有如下公式：

$$S(T) \approx -\alpha e T \left( \frac{d \ln T(E)}{dE} \right)_{E=E_F} \quad (7)$$

其中  $T(E)$  是分子的透射系数，所以  $d \ln T(E)/dE$  就是分子在不同能级下透射的斜率， $E_F$  是电极的费米能级。从上面的公式我们可以看出，要想提高分子的塞贝克系数可以提高分子费米能级处透射随能级变化的斜率。前述我们知道，对于具有相消量子干涉效应的分子，由于其透射谱在费米能级附近存在反共振的波谷，就使得其费米能级附近透射斜率的升高。所以理论上具有相消量子干涉效应的分子更有可能具有较大的塞贝克系数，从而可能具有更大的热电优值<sup>[65-69]</sup>。

2018 年 Miao 测试了具有相消量子干涉的 Meta-OPE3 (oligo phenylene ethynylene) 分子和不具有相消量子干涉效应的 Para-OPE3 分子 (图 5a-b)。实验发现相比 Para-OPE3 分子而言，Meta-OPE3 分子具有高达两倍的塞贝克系数<sup>[69]</sup>。他们首先利用改造后的 STM-BJ 装置对两个分子的塞贝克系数进行了测试，在测试过程中当仪器检测到有分子被纳米电极对捕捉到，就停止针尖的运动同时将电路切换到电势测试回路，在经过一定时间之后将电路切回电流测量回路并继续进行裂结过程。通过反复执行此操作，就可以得到大量数据进行统计分析来得到不同温差下的电势差。通过对相同间隔温度差下几个热电势对温差的斜率便可以得到分子的塞贝克系数，如图 5c-d 所示。通过实验发现具有相消量子干涉效应的 Meta-OPE3 分子 ( $20.9 \pm 15.4 \mu\text{V/K}$ ) 的塞贝克系数比 Para-OPE3 分子 ( $10.8 \pm 9.5 \mu\text{V/K}$ ) 大了一倍。为了确保试验结论可靠，作者还用改造后的 AFM 测试了两个分子的单分子层塞贝克系数，测试发现 Meta-OPE3 分子的塞贝克系数为  $2.5 \pm 1.1 \mu\text{V/K}$ ，而 Para-OPE3 分子的塞贝克系数为  $8.0 \pm 0.8 \mu\text{V/K}$ ，结论同样是相消量子干涉能够提高分子的塞贝克系数。作者对两个分子进行了理论计算，在透射谱中可以看到 Meta-OPE3 在费米能级附近存在反共振的波谷，而 Para-OPE3 分子的



透射变化则较为平缓（图 5e）。进一步计算透射的斜率（图 5f）之后可以发现，在费米能级处，Meta-OPE3 分子的斜率显著大于 Para-OPE3 分子的斜率，从而解释了 Meta-OPE3 分子较大的塞贝克系数的来源。2020 年，Grace 等人设计了具有不同锚定基团的对位和间位连接的联苯分子，并对该系列分子的塞贝克系数进行了测试<sup>[70]</sup>。测试发现对于具有相同锚定基团的间位联苯分子，其塞贝克系数均比对位联苯分子的塞贝克系数更大。这些研究证明了利用相消量子干涉，可以显著调控单分子热电器件在费米能级处透射的斜率，从而实现对其塞贝克系数的调控。

### 2.3 基于量子干涉效应的单分子自旋滤波器件调控

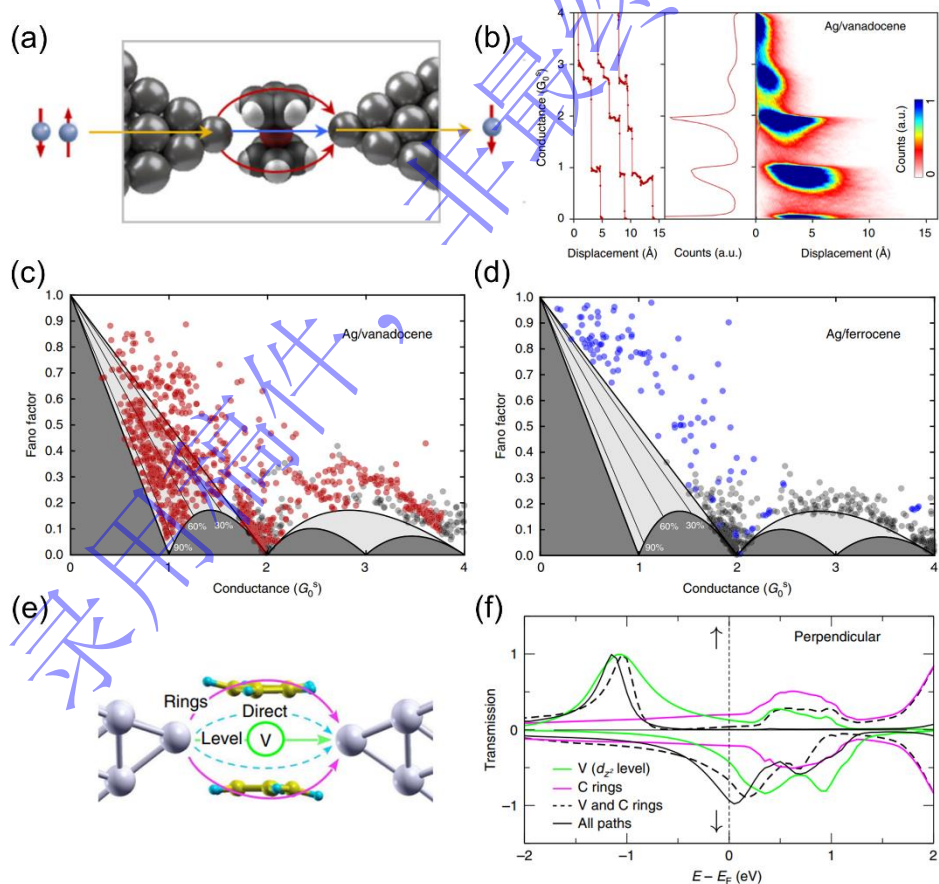


图 6 (a) 银/钒烯/银单分子结量子电流通路引起的自旋滤波示意图；(b) 银/钒烯/银单分子结的自旋极化电导图；(c-d) 分别为银/钒烯/银和银/二茂铁/银单



分子结的法诺系数；(e) 银/钒烯/银单分子结垂直构型电子输运路径；(f) 不同输运路径的自旋分辨电子输运透射概率。

Fig 6 (a) Schematic of the Ag/vanadocene/Ag molecular junction of spin filter that induced by quantum interference; (b) Schematic of the Ag/vanadocene molecular spin polarization junction; (c-d) Fano factor of Ag/vanadocene/Ag and Ag/ferrocene/Ag junctions respectively; (e) Spin transmission across the junction of perpendicular molecular junction; (f) Spin transmission in different charge transport pathways.

自旋电流承载了电子的自旋信息，是自旋电子学研究的基础。关键的自旋输运现象，包括磁阻和自旋转移扭矩，如果没有自旋极化电流的参与就无法被激活。现代自旋电子学研究已经拓展到纳米尺度，但是在该尺度下由于铁磁电极无法通过自旋轨道相互作用进行有效的自旋分裂抑制了自旋电流产生的产生。一些理论计算的文章，已经从理论的角度预测了利用量子干涉效应对分子器件的自旋进行调控的可能<sup>[71, 72]</sup>。2019 年 Oren Tal 等人证实在没有磁成分或者磁场的银/钒烯/银单分子结（图 6a）中也可以产生自旋极化电流，并且发现这种自旋电流接近理想弹道运输的极限<sup>[73]</sup>。通过对比分子结的电导、散粒噪声与理论计算的结果，作者提出了一种基于自旋相干量子干涉的机制，利用该机制能产生非常有效的自旋滤波，即使得特定自旋方向的电子通过。钒烯分子具有三明治结构，核心的钒离子在两个环戊二烯共轭环之间。在气相中，该分子的总自旋  $S = 3/2$ 。通过对银原子和钒烯分子进行电导测试，发现相比于银原子在  $\sim 2 G_0^s$  ( $1 G_0^s = e^2/h$ ) 处的自旋极化量子化电导（电导  $G$  由朗道尔公式给出，作为来自不同自旋向上和自旋向下传输通道贡献总和），钒烯分子还在  $\sim 1 G_0^s$  位置出现了一个新的电导统计峰

(图 6b)。这种  $1 G_0$  的电导通常被简单归结为只有一个自旋类型的电导，但是同样的电导也可以通过开放所有的单自旋通道来获得，所以还需要其他的信息来评估电导自旋极化率的大小。当电流通过量子导体时，电子会以一定的概率透射或者反弹，由此导致的时域电流波动被称为散粒噪声 (Shot noise)。由于散粒噪声和法诺系数 (Fano factor) 的关系有：

$$S = 2eIF \quad (8)$$

上式中  $S$  为散粒噪声， $I$  为电流， $F$  为法诺系数。并且同时电导自旋极化率 ( $P_G$ ) 和法诺系数 ( $F$ ) 存在以下关系：

$$P_G \geq \left[ \left( \frac{2G_0^s(1-F)}{G} \right) - 1 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

所以，可以通过分子的散粒噪声测试来求得电导自旋极化率的下限。作者对单分子结和作为对照的银/二茂铁/银单分子结的散粒噪声进行了测试，结果显示银/钒/银单分子结有高达 90% 的传导自旋极化率 (图 6c-d)，这表明该分子结可以被用作为一种比较高效的单分子自旋滤波器件。为了解释该分子结的自旋滤波效应，作者利用自旋极化密度函数理论 (DFT) 进行计算。计算发现，通过碳环和钒  $d_{z2}$  轨道是其两种主要的输运路径，在费米能级处对自旋向上和自旋向下的电子分别表现出了相消量子干涉和相增量子干涉效应，从而使得自旋向上的电子透射概率减小和自旋向下电子透射概率的增加，并最终导致了对于电子自旋的滤波作用 (图 6e-f)。以上研究表明了利用相增量子干涉效应对单分子器件的一个自旋方向的电子透射概率提升，与此同时利用相消量子干涉效应对相反自旋方向电子的透射概率进行抑制，可以在实验上实现对单分子自旋器件的自旋滤波效应。

## 2.4 基于量子干涉效应的单分子传感器

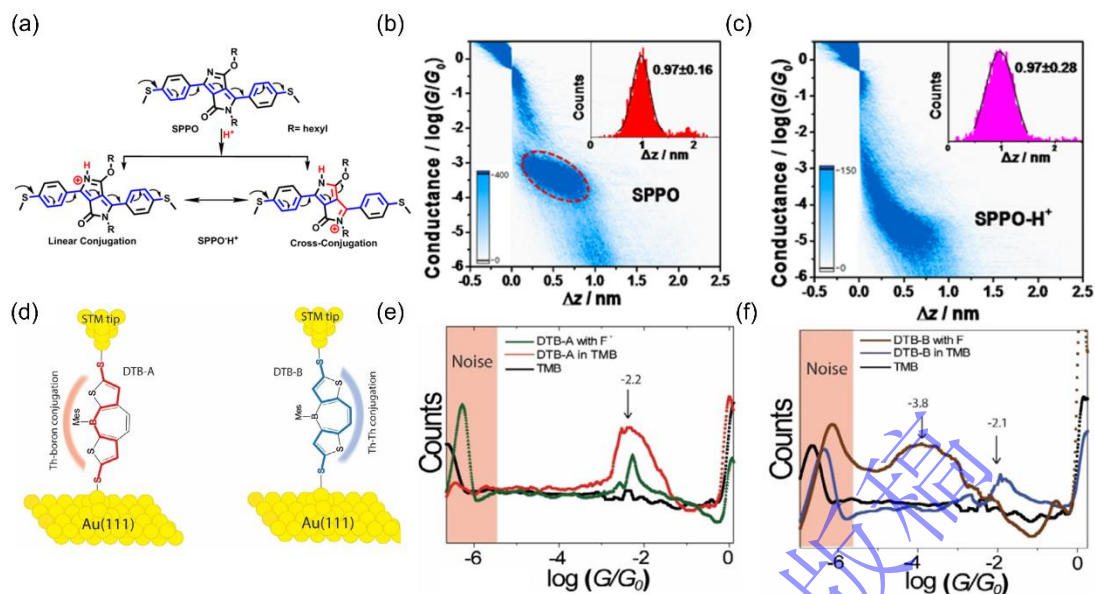


图 7 (a) SPPO 分子加酸之后的两种共振式；(b-c) 分别为 SPPO 分子以及加酸之后形成的 SPPO-H<sup>+</sup> 的二维电导-长度统计图，插入的小图为台阶长度统计图；(d) DTB-A 与 DTB-B 分子结构示意图；(e-f) 分别为 DTB-A 与 DTB-B 加氟离子前后一维电导图。

Fig 7 (a) Two resonance structures of SPPO after protonation with acid; (b-c) The 1D conductance-displacement histogram of SPPO and SPPO-H<sup>+</sup> respectively. Inset is the displacement count histogram; (d) The molecular structure of DTB-A and DTB-B; (e-f) The 1D conductance histograms of DTB-A and DTB-B in TMB solvent and introduction of the fluoride ion respectively.

识别和鉴定同分异构体对基础研究和实际应用都有很重要的价值，利用单分子传感器进行同分异构体的区分一直以来都是一个巨大的挑战。2018 年 Zhang 等人采用 MCBJ 技术利用去质子化引起的量子干涉效应对吡咯并吡咯二酮(DPP)衍生物两种同分异构体 SDPP 和 SPPO (图 7a) 进行了有效的识别<sup>[74]</sup>。通过单

分子电导测试，他们发现两个分子的电导值分别为  $10^{-3.46} G_0$  (SDPP) 和  $10^{-3.38} G_0$  (SPPO)，与此同时，经过长度统计发现两个分子的相对拉伸长度分别为 0.98 nm (SDPP) 和 0.97 nm (SPPO) (图 7b-c)，因此在常规的单分子测试中难以直接利用二者的电导值和拉伸长度对其进行区分。两个分子的区别在于 N 原子上的烷基链，SDPP 分子上的两个 N 原子都有烷基链，但是 SPPO 分子上只有一个 N 与烷基链相连，所以另外的一个 N 原子可以被质子化和去质子化。通过对两个分子进行加酸处理后发现，SDPP 分子加酸前后的电导值并没有变化，但是 SPPO 分子的电导加酸之后变为  $10^{-4.62} G_0$ ，相比不加酸之前的电导降低了一个数量级。SPPO 加酸之后变为 SPPO-H<sup>+</sup>，其可能存在两种共振结构：线性共轭结构和交叉共轭结构。其中，线性共轭结构的电输运能力与 SPPO 分子相接近，但是共轭交叉结构由于电输运通路被打断，从而导致了相消量子干涉效应，最终显著降低其电输运能力。经过进一步的理论计算发现，交叉共轭结构的分子长度与实验中得到的 SPPO-H<sup>+</sup> 的统计长度相一致，这也就说明了具有交叉共轭的结构在两种共轭结构中占据主导地位，所以导致了质子化后的 SPPO-H<sup>+</sup> 电导值相比 SPPO 分子电导值具有一个数量级的降低。

通过化学方法控制分子结的电输运对于提升单分子传感器的灵敏度是至关重要的，2019 年 Baghernejad 等人利用量子干涉效应将氟离子传感的灵敏度提升了高达四个数量级<sup>[75]</sup>。作者选取了二噻吩硼烷 (dithienoborepin, DTB) 的两个异构体 DTB-A 和 DTB-B (图 7d)，单分子电导测试显示两个分子的电导值接近。但是，当在两个分子溶液中加入氟离子后，DTB-B 分子的电导下降了一个数量级，而 DTB-A 分子的电导直接下降到噪声背景以下，下降幅度高达四个数量级 (7e-f)。经过理论计算发现，在透射谱中 DTB-A 存在明显的反共振现象，但是

DBT-B 的变化则呈比较缓和的 U 形。作者推测由于氟离子和 DBT-A 分子内的硼原子相结合形成 B-F 键打断了该分子的电输运通路，从而产生了相消量子干涉效应，并最终导致了该分子的电导急剧降低，而 DTB-B 的电输运通路并没有被打断，故电导下降较小。以上的研究表明，利用化学反应的方法使分子传感器件产生量子干涉效应，从而可以利用其产生的电导差异来识别同分异构体或者提高传感的灵敏度。

### 3 总结与展望

量子干涉效应是单分子器件独特的尺度效应之一，得益于能够显著调节电子在分子器件内输运时的透射概率，量子干涉效应可以作为一种调控手段来显著得改变单分子器件的性能。本文简述了量子干涉效应在单分子器件电输运中的调控作用，包括对于单分子开关器件开关比的提升、对于单分子器件热电器件的塞贝克系数进行调控、对于单分子自旋器件的自旋滤波特性的提升，以及在单分子器件的检测和传感方面的应用。

在未来对于采用量子干涉效应对单分子器件的电输运进行调控可能还可以进行以下两方面的探索：一是通过引入法诺共振来更加显著调控器件的电输运能力，比如法诺共振兼具了相增量子干涉效应对电输运能力的增强和相消量子干涉效应对电输运能力的抑制的特点，所以可以通过调控费米能级位置来显著改变电子的透射概率变化率<sup>[14]</sup>；二是探索利用量子干涉效应对更加多样的单分子器件性能的调控，比如分子器件的近藤效应调控<sup>[76, 77]</sup>等。

### 4 参考文献

- [1] Xiang D, Wang X, Jia C, Lee T, Guo X 2016 *Chem. Rev.* **116** 4318
- [2] Lü J-T, Brandbyge M, Hedegård P, Todorov T N, Dundas D 2012 *Phys. Rev. B* **85** 245444
- [3] Lü J-T, Hedegård P, Brandbyge M 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 046801
- [4] Huang C, Jevric M, Borges A, Olsen S T, Hamill J M, Zheng J-T, Yang Y, Rudnev A, Baghernejad M, Broekmann P, Petersen A U, Wandlowski T, Mikkelsen K V, Solomon G C, Nielsen M B, Hong W 2017 *Nat. Commun.* **8** 15436
- [5] Sangtarash S, Huang C, Sadeghi H, Sorohhov G, Hauser J, Wandlowski T, Hong W, Decurtins S, Liu S-X, Lambert C J 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 11425
- [6] Manrique D Z, Huang C, Baghernejad M, Zhao X, Al-Owaedi O A, Sadeghi H, Kaliginedi V, Hong W, Gulcur M, Wandlowski T, Bryce M R, Lambert C J 2015 *Nat. Commun.* **6** 6389
- [7] Carlotti M, Kovalchuk A, Waechter T, Qiu X, Zharnikov M, Chiechi R C 2016 *Nat. Commun.* **7** 13904
- [8] Huang B, Liu X, Yuan Y, Hong Z-W, Zheng J-F, Pei L-Q, Shao Y, Li J-F, Zhou X-S, Chen J-Z, Jin S, Mao B-W 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 17685
- [9] Liu J, Huang X, Wang F, Hong W 2019 *Acc. Chem. Res.* **52** 151
- [10] Aviram A, Ratner M A 1974 *Chem. Phys. Lett.* **29** 277
- [11] McCreery R L, Bergren A J 2009 *Adv. Mater.* **21** 4303
- [12] Sun L, Diaz-Fernandez Y A, Gschneidner T A, Westerlund F, Lara-Avila S, Moth-Poulsen K 2014 *Chem. Soc. Rev.* **43** 7378
- [13] Gao H J, Gao L 2010 *Prog. Surf. Sci.* **85** 28
- [14] Lambert C J 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 875
- [15] Chen F, Hihath J, Huang Z, Li X, Tao N J 2007 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **58** 535
- [16] Su T A, Neupane M, Steigerwald M L, Venkataraman L, Nuckolls C 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 16002
- [17] Yoshizawa K 2012 *Acc. Chem. Res.* **45** 1612
- [18] Zhao X, Geskin V, Stadler R 2017 *J. Chem. Phys.* **146** 092308
- [19] Nelson E 1966 *Phys. Rev.* **150** 1079
- [20] Gunasekaran S, Greenwald J E, Venkataraman L 2020 *Nano Lett.* **20** 2843
- [21] Cheng P, Li Y, Chang S 2020 *Acta Phys. Chim. Sin.* **36** 1909043
- [22] Zhang K, Wang C, Zhang M, Bai Z, Xie F-F, Tan Y-Z, Guo Y, Hu K-J, Cao L, Zhang S 2020 *Nat. Nanotechnol.* **15** 1019
- [23] Guo X, Liang W-j 2019 *Chin. Phys. Lett.* **36** 127301
- [24] Noguchi Y, Nagase T, Kubota T, Kamikado T, Mashiko S 2006 *Thin Solid Films* **499** 90
- [25] Jia C, Ma B, Xin N, Guo X 2015 *Acc. Chem. Res.* **48** 2565
- [26] Quintans C S, Andrienko D, Domke K F, Aravena D, Koo S, Díez-Pérez I, Aragonès A C 2021 *Appl. Sci.* **11** 3317
- [27] Xiang D, Jeong H, Lee T, Mayer D 2013 *Adv. Mater.* **25** 4845
- [28] Frisenda R, Janssen V A E C, Grozema F C, van der Zant H S J, Renaud N 2016 *Nat. Chem.* **8** 1099
- [29] Moreno-Garcia P, Gulcur M, Manrique D Z, Pope T, Hong W, Kaliginedi V, Huang C, Batsanov A S, Bryce M R, Lambert C, Wandlowski T 2013 *J. Am. Chem. Soc.* **135** 12228
- [30] Su T A, Li H, Steigerwald M L, Venkataraman L, Nuckolls C 2015 *Nat. Chem.* **7** 215
- [31] Bai J, Daaoub A, Sangtarash S, Li X, Tang Y, Zou Q, Sadeghi H, Liu S, Huang X, Tan Z, Liu J, Yang Y, Shi J, Meszaros G, Chen W, Lambert C, Hong W 2019 *Nat. Mater.* **18** 364



- [32] Hybertsen M S, Venkataraman L 2016 *Acc. Chem. Res.* **49** 452
- [33] Xu B Q, Tao N J J 2003 *Science* **301** 1221
- [34] Zhao Z, Liu R, Mayer D, Coppola M, Sun L, Kim Y, Wang C, Ni L, Chen X, Wang M, Li Z, Lee T, Xiang D 2018 *Small* **14** 1703815
- [35] Hong W, Valkenier H, Meszaros G, Manrique D Z, Mishchenko A, Putz A, Garcia P M, Lambert C J, Hummelen J C, Wandlowski T 2011 *Beilstein J. Nanotechnol.* **2** 699
- [36] Saraiva-Souza A, Smeu M, Zhang L, Souza Filho A G, Guo H, Ratner M A 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 15065
- [37] Guedon C M, Valkenier H, Markussen T, Thygesen K S, Hummelen J C, van der Molen S J 2012 *Nat. Nanotechnol.* **7** 304
- [38] Zhang J L, Zhong J Q, Lin J D, Hu W P, Wu K, Xu G Q, Wee A T S, Chen W 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 2998
- [39] Yin X, Zang Y, Zhu L, Low J Z, Liu Z-F, Cui J, Neaton J B, Venkataraman L, Campos L M 2017 *Sci. Adv.* **3** eaao2615
- [40] Chen J, Reed M A, Rawlett A M, Tour J M 1999 *Science* **286** 1550
- [41] Liu X, Sangtarash S, Reber D, Zhang D, Sadeghi H, Shi J, Xiao Z-Y, Hong W, Lambert C J, Liu S-X 2017 *Angew. Chem. Int. Ed.* **56** 173
- [42] Yang Y, Gantenbein M, Alqorashi A, Wei J, Sangtarash S, Hu D, Sadeghi H, Zhang R, Pi J, Chen L, Huang X, Li R, Liu J, Shi J, Hong W, Lambert C J, Bryce M R 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 14965
- [43] Nitzan A 2001 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **52** 681
- [44] Borges A, Fung E D, Ng F, Venkataraman L, Solomon G C 2016 *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 4825
- [45] Stefani D, Weiland K J, Skripnik M, Hsu C, Perrin M L, Mayor M, Pauly F, van der Zant H S J 2018 *Nano Lett.* **18** 5981
- [46] Yang G, Sangtarash S, Liu Z, Li X, Sadeghi H, Tan Z, Li R, Zheng J, Dong X, Liu J, Yang Y, Shi J, Xiao Z, Zhang G, Lambert C, Hong W, Zhang D 2017 *Chem. Sci.* **8** 7505
- [47] Soni S, Ye G, Zheng J, Zhang Y, Asyuda A, Zharnikov M, Hong W, Chiechi R C 2020 *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** 14308
- [48] Li Y, Buerkle M, Li G, Rostamian A, Wang H, Wang Z, Bowler D R, Miyazaki T, Xiang L, Asai Y, Zhou G, Tao N 2019 *Nat. Mater.* **18** 357
- [49] Greenwald J E, Cameron J, Findlay N J, Fu T, Gunasekaran S, Skabara P J, Venkataraman L 2021 *Nat. Nanotechnol.* **16** 313
- [50] He R, Schierning G, Nielsch K 2018 *Adv. mater. Technol.* **3** 1700256
- [51] Boulanger C 2010 *J. Electron. Mater.* **39** 1818
- [52] Yang J, Yip H-L, Jen A K Y 2013 *Adv. Energy Mater.* **3** 549
- [53] Zeng Y-J, Wu D, Cao X-H, Zhou W-X, Tang L-M, Chen K-Q 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 1903873
- [54] Kroon R, Mengistie D A, Kiefer D, Hynynen J, Ryan J D, Yu L, Muller C 2016 *Chem. Soc. Rev.* **45** 6147
- [55] Petsagkourakis I, Tybrandt K, Crispin X, Ohkubo I, Satoh N, Mori T 2018 *Sci. Technol. Adv. Mater.* **19** 836
- [56] Zhang Q, Sun Y, Xu W, Zhu D 2014 *Adv. Mater.* **26** 6829
- [57] Wang H, Yu C 2019 *Joule* **3** 53
- [58] Russ B, Glaudell A, Urban J J, Chabinyk M L, Segalman R A 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 16050

- [59] Zhang F, Zang Y, Huang D, Di C-a, Gao X, Sirringhaus H, Zhu D 2015 *Adv. Funct. Mater.* **25** 3004
- [60] Zhang F, Zang Y, Huang D, Di C-a, Zhu D 2015 *Nat. Commun.* **6** 8356
- [61] Xie F, Chen K-Q, Peng X-F, Wang Y G, Zhang Z H 2010 *Phys. Lett. A* **374** 2062
- [62] Cui L, Hur S, Akbar Z A, Klockner J C, Jeong W, Pauly F, Jang S-Y, Reddy P, Meyhofer E 2019 *Nature* **572** 628
- [63] Lee W, Kim K, Jeong W, Angela Zotti L, Pauly F, Carlos Cuevas J, Reddy P 2013 *Nature* **498** 209
- [64] Gehring P, Sowa J K, Hsu C, de Bruijkere J, van der Star M, Le Roy J J, Bogani L, Gauger E M, van der Zant H S J 2021 *Nat. Nanotechnol.* **16** 426
- [65] Almughathawi R, Hou S, Wu Q, Liu Z, Hong W, Lambert C 2021 *ACS Sens.* **6** 470
- [66] Lambert C J, Sadeghi H, Al-Galiby Q H 2016 *C.R. Phys.* **17** 1084
- [67] Strange M, Seldenthuis J S, Verzijl C J O, Thijssen J M, Solomon G C 2015 *J. Chem. Phys.* **142** 084703
- [68] Sadeghi H 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 12556
- [69] Miao R, Xu H, Skripnik M, Cui L, Wang K, Pedersen K G L, Leijnse M, Pauly F, Warnmark K, Meyhofer E, Reddy P, Linke H 2018 *Nano Lett.* **18** 5666
- [70] Grace I M, Olsen G, Hurtado-Gallego J, Rincon-Garcia L, Rubio-Bollinger G, Bryce M R, Agrait N, Lambert C J 2020 *Nanoscale* **12** 14682
- [71] Rai D, Galperin M 2012 *Phys. Rev. B* **86** 045420
- [72] Chen K-W, Su Y-H, Chen S-H, Chen C-L, Chang C-R 2013 *Phys. Rev. B* **88** 035443
- [73] Pal A N, Li D, Sarkar S, Chakrabarti S, Vilan A, Kronik L, Smogunov A, Tal O 2019 *Nat. Commun.* **10** 5565
- [74] Zhang Y-P, Chen L-C, Zhang Z-Q, Cao J-J, Tang C, Liu J, Duan L-L, Huo Y, Shao X, Hong W, Zhang H-L 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 6531
- [75] Baghernejad M, Van Dyck C, Bergfield J, Levine D R, Gubicza A, Tovar J D, Calame M, Broekmann P, Hong W 2019 *Chem. Eur. J* **25** 15141
- [76] Roura-Bas P, Tosi L, Aligia A A, Hallberg K 2011 *Phys. Rev. B* **84** 073406
- [77] Mitchell A K, Pedersen K G L, Hedegard P, Paaske J 2017 *Nat. Commun.* **8** 15210

# Regulation strategies based on quantum interference in electrical transport of single-molecule devices

Ruihao Li<sup>1)</sup> Junyang Liu<sup>1)†</sup> Wenjing Hong<sup>1)†</sup>

1) State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Department of Chemical and Biochemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005

## Abstract

The quantum interference effect in single-molecule devices is a phenomenon in which electrons are coherently transported through different frontier molecular orbital with multiple energy levels the interference will occur between different energy levels. This phenomenon leads to an increment or decrement in the probability of electron transmission in the electrical transport of the single-molecule device, and it is manifested in the experiment as an increase or decrease in the conductance value of the single-molecule device. In recent years, the use of quantum interference effects to control the electron transport in single-molecule devices has been proved to be an effective method, such as single-molecule switches, single-molecule thermoelectric devices, and single-molecule spintronic devices. This article introduces the related theories of quantum interference effects, early experimental observations, and their regulatory role on single-molecule devices.

**Keywords:** Molecular electronics; Molecular electronic devices; Quantum interference effects

\* Project supported by National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21933012, 31871877), the National Key R&D Program of China (Grant No. 2017YFA0204902), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities (Grant Nos. 20720200068, 20720190002).