

F 取代对二芳烯分子光开关性能的影响*

赵 朋¹⁾²⁾ 房常峰¹⁾ 夏蔡娟¹⁾ 王一鸣¹⁾ 高 琨¹⁾ 刘德胜^{1)3)†} 解士杰¹⁾

1) 山东大学物理与微电子学院, 山东大学晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

2) 济南大学理学院, 济南 250022)

3) 山东济宁学院物理系, 曲阜 273100)

(2007 年 9 月 3 日收到, 2007 年 11 月 14 日收到修改稿)

以苯环连接二芳烯为研究对象, 利用第一性原理计算方法和非平衡格林函数理论, 研究了其开关机理及 F 取代对二芳烯分子开关的影响. 计算结果表明, 小偏压下通过闭环态体系的电流远大于通过开环态体系的电流, 说明小偏压下二芳烯体系的开关行为是稳定的, 而 F 取代会显著提高体系的开关性能.

关键词: 二芳烯, 分子开关, 取代

PACC: 7115A, 3450D, 8230F

1. 引 言

分子开关是分子器件中逻辑电路和存储电路的重要组成部分, 近年来逐渐受到人们的重视. 人们提出了各种不同的方法来实现分子开关, 如分子内部结构相对运动^[1, 2]、分子带电态的改变^[3, 4]等. 最近, 人们又提出了利用光致变色分子来实现分子光开关. 研究较多的光致变色分子有偶氮苯、螺吡喃和二芳烯^[5-9]. 其中, 含有杂环芳基的二芳烯具有热稳定性好、光敏感性强和抗疲劳性高的特点^[9], 最有希望在实际器件中得到应用.

溶液中, 开环态(open)二芳烯吸收紫外光(UV)发生环化作用转变为闭环态(closed)二芳烯, 闭环态二芳烯吸收可见光(VIS)发生开环作用转变为开环态二芳烯, 这种转变是可逆的, 见图 1.

当连接到金属电极之后, 情况发生了变化. Dulic 等人在二芳烯两端加上噻吩环做为连接, 利用可控力学劈裂法(MCBJ)连接到金电极上, 发现由于金电极的影响, 开环态二芳烯的环化作用被抑制, 所以只能单向开关^[10]. 这是因为环化能否发生取决于分子与金属电极的耦合程度, 耦合程度越小越有利于环化的发生, 所以可以在二芳烯两端加不同官能团做连接来改变分子与电极的耦合程度^[11, 12]. Katsonis 等人用苯环做连接, 发现环化可以产生, 实

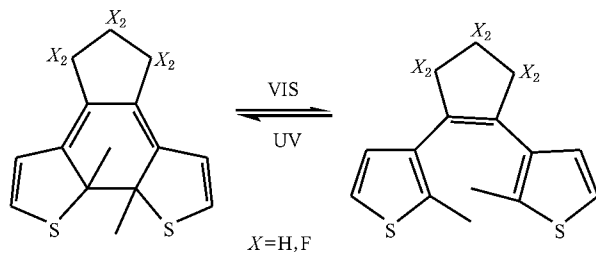


图 1 开环态和闭环态二芳烯

现了双向开关^[13]. He 等人发现将二芳烯分子中环烷部分的 H 用 F 取代, 也可以实现双向开关^[14]. Taniguchi 等人用 F 取代二芳烯制作了双向分子开关^[15].

为了理解二芳烯的光致开关行为, 人们进行了一些理论工作^[12, 16]. 但这些工作中, 电极采用的是团簇模型, 并且没有考虑 F 取代的影响. 本文以苯环连接二芳烯为研究对象, 从第一性原理出发, 利用密度泛函理论和非平衡格林函数理论计算了闭环态及开环态二芳烯体系在零偏压和有限偏压下的输运性质, 着重讨论了 F 取代对二芳烯分子开关的影响.

2. 模型和方法

选用 Au 作为金属电极, 建立了如图 2 所示的电

* 国家自然科学基金(批准号: 30574082, 10474056)和山东省自然科学基金(批准号: Z2005A01)资助的课题.

† 通讯联系人, E-mail: liuds@sdu.edu.cn

极-分子-电极的“三明治”结构模型,考虑到分子与电极相互作用的局域性等因素^[17,18],选用 4×4 的 Au(111)面模拟半无限大电极与分子间的相互作用^[19,20]. Au 与 Au 之间的距离固定为 Au 的晶格常数 0.288 nm ,自由分子的一端处于由 3 个 Au 原子组成的等边三角形的中心,即 hollow 位置上^[19-22],通过 S 原子化学吸附于 Au 表面. 整个系统包括三个部分,即左电极、右电极和中心散射区. 在中心散射区,与分子连接的三层 Au(111)面作为表面层与左右电极

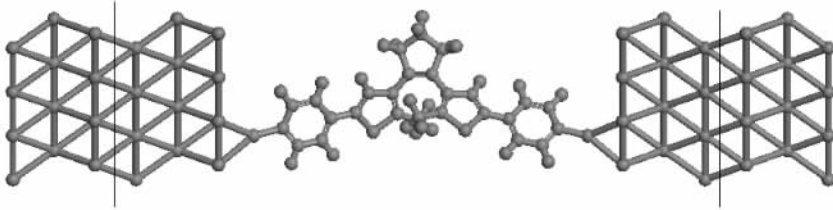


图2 电极-分子-电极的“三明治”结构模型(中心散射区即两条黑线所包括的区域,由左右各三层 4×4 的 Au(111)面及开环或闭环态二芳烯分子组成)

自由分子几何结构的优化、分子结体系的电子结构以及 $I-V$ 特性的计算利用基于非平衡态格林函数和密度泛函的 ATK2.0 程序包^[27-29]. 其中体系的电流可以由 Landauer-Buttiker 公式求出^[30],即

$$I = \frac{2e}{h} \int \mathcal{T}(E, V_b) [f_L(E - \mu_L) - f_R(E - \mu_R)] dE, \quad (1)$$

其中 e 为电子电量, h 为普朗克常数, 系数 2 代表考虑电子自旋, μ_L, μ_R 分别为左右电极的电化学势, V_b 为左右两端的电压, $V_b = (\mu_R - \mu_L) / e$, $\mu_L = E_f - \frac{V_b}{2}$, $\mu_R = E_f + \frac{V_b}{2}$ [μ_L, μ_R] 为能量的积分区间. $f(E - \mu_L), f(E - \mu_R)$ 是左右电极的电子费米分布函数. $\mathcal{T}(E, V_b)$ 为在能量 E 、外加偏压为 V_b 时体系的透射系数.

在计算中,内层电子用 Troullier-Martins 赝势^[31],价电子用 SIESTA 局域数值基组展开,其中二芳烯分子选 DZP(double ξ + polarization), Au 电极选 SZ(single ξ). 电子交换关联势为 LDA(local-density approximation)^[33].

3. 结果与讨论

3.1. 二芳烯体系的开关机理

图 3 为计算得到的闭环态和开环态二芳烯体系

采用相同的模型,用相同的参数进行描述^[19]. 在计算中,我们首先优化带 SH 的自由分子,再将优化好的分子置于电极之间(此时去掉 H 原子),根据文献选取 S 到 Au 电极表面距离为 0.2 nm ^[12,23-26]. 由于计算量巨大,我们没有再对整个分子结进行优化. 也就是说,我们忽略了分子与电极表面接触后对分子几何结构的影响. 这样的忽略主要是基于以下考虑: 分子发生开环、闭环部分距离电极足够远,即使优化后电极对其影响也不大^[25,26].

在 $[0, 1 \text{ V}]$ 偏压区间内的 $I-V$ 曲线.

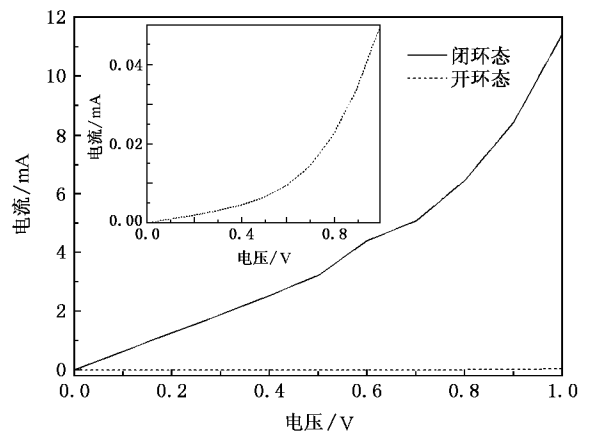


图3 闭环态和开环态二芳烯体系的 $I-V$ 特性比较

由图 3 可知,通过闭环态体系的电流明显大于通过开环态体系的电流. 当体系由闭环态变为开环态,分子也由开变为关. 为了表征电流的增强程度,定义电流开关比为 $R(V) = I_{\text{closed}} / I_{\text{open}}$. 例如,当偏压为 1.0 V 时,二芳烯体系的电流开关比为 232. 这说明小偏压下二芳烯体系的开关行为是稳定的.

当二芳烯体系由闭环态变为开环态后,不但其几何结构发生了显著的变化,其 π 电子共轭也发生了明显变化,即由线性共轭变为交叉共轭^[34],见图 4 中粗黑线所示. 共轭的变化导致转变后的最高占据分子轨道(HOMO)与最低未占据分子轨道(LUMO)

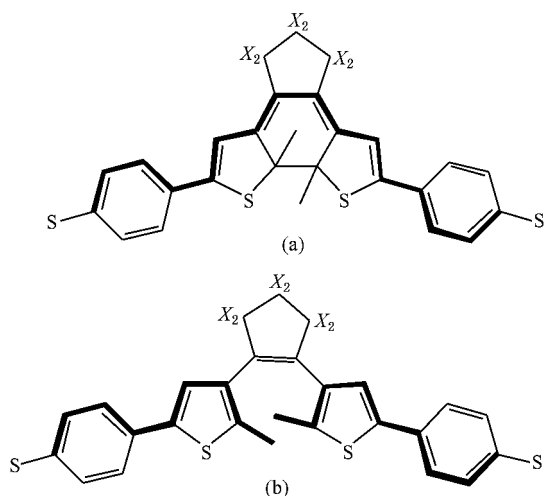


图 4 (a) 线性共轭 (闭环态) 和 (b) 交叉共轭 (开环态) 比较

之间的带隙 (E_g) 变宽. 计算发现闭环态体系的 $E_g = 1.09$ eV, 开环态体系的 $E_g = 2.71$ eV. 而小偏压下分子结体系导电能力的强弱与电极费米能级 ($E_F = 0$) 和分子 HOMO, LUMO 的相对位置有关^[35, 36]. 为此, 我们计算了两种体系的零偏压透射谱. 如图 5 所示, 两种体系的透射谱显著不同. 对闭环态体系而言, 在 -0.24 eV 和 0.88 eV 处各有一个强透射峰, 通过分析分子投影自洽哈密顿 (MPSH)^[36], 这两个强透射峰分别来自通过 MPSH-HOMO (-0.26 eV) 和 MPSH-LUMO (0.83 eV) 轨道的隧穿. 显然, 小偏压下, 对电流有贡献的主要是靠近 E_F 的 MPSH-HOMO. 当逐渐增大偏压时 (1) 式中的能量积分区间相应增大, 导致电流逐渐增大. 但对开环态体系而言, 在靠近 E_F 附近没有明显的透射峰, 所以小偏压下通过开环态体系的电流非常微弱.

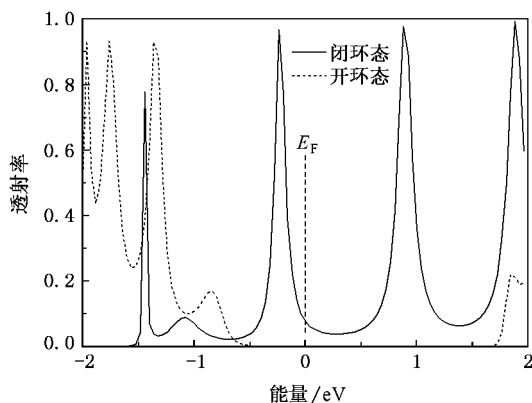


图 5 闭环态、开环态二芳烯体系的零偏压透射谱

上面的模型中将末端的 S 原子放在苯环的对位

(para) 上. Mayor 等人发现 S 在苯环上的相对位置对分子结的电导至关重要, 当 S 原子在苯环的位置由对位变为间位 (meta) 后, 通过分子结的电流减小了大约 2 个数量级^[37]. 我们计算了 S 原子在苯环的间位上时对二芳烯体系的影响. 图 6 是 S 原子在苯环对位和间位两种情况时的 $I-V$ 特性比较.

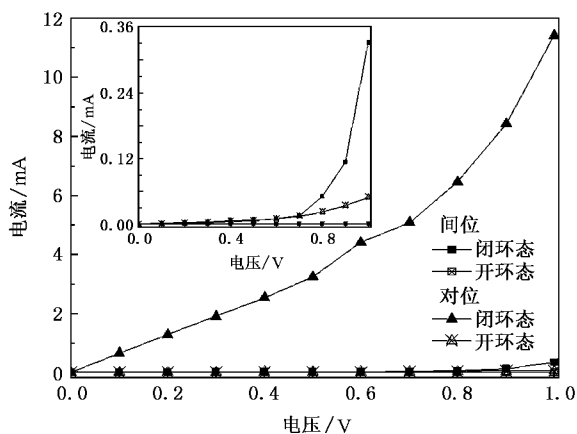


图 6 S 原子放在苯环对位和间位两种情况时的 $I-V$ 特性比较

由图 6 可知, 不管是闭环态还是开环态, 通过对位体系的电流比通过间位体系的电流大 2—3 个数量级, 与 Mayor 等人的实验结论相符^[37]. S 在苯环上的相对位置对电流开关比也产生了影响. 如图 7, 当偏压小于 0.8 V 时, 间位体系的电流开关比明显小于对位体系的; 当偏压大于 0.8 V 时, 情况正好相反, 间位体系的电流开关比大于对位体系的.

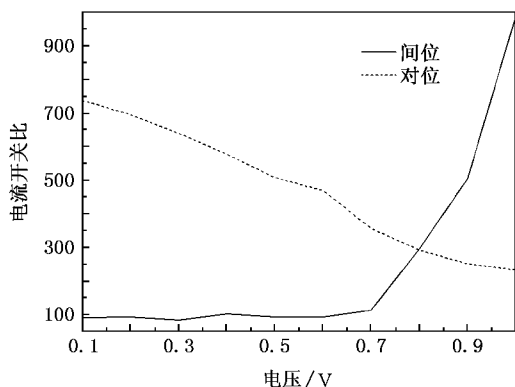


图 7 S 原子放在苯环对位和间位两种情况时的电流开关比

3.2. F 取代对分子开关的影响

图 8 为计算得到的 F 取代前后二芳烯体系对应的 $I-V$ 曲线. 由图 8 可知, F 取代对 $I-V$ 曲线有显著影响. 当偏压小于 0.75 V 时, 对闭环态而言, 通过 F

取代体系的电流要小于通过未取代体系的电流 ;当偏压大于 0.75 V 时 情况正好相反 .对开环态而言 ,通过 F 取代体系的电流一直小于通过未取代体系的电流(见图 8 中的插图).

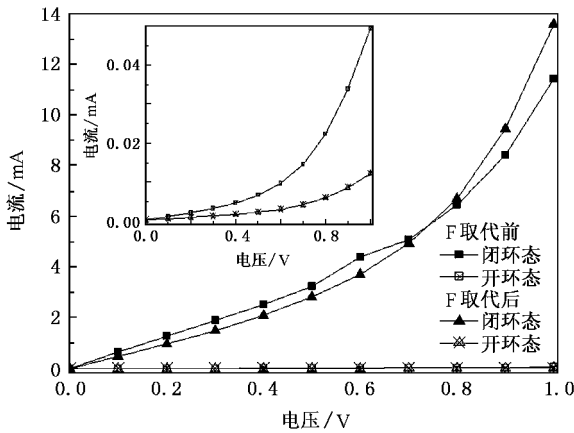


图 8 F 取代前后二芳烯体系的 I-V 特性比较

其原因可由透射谱随偏压的变化得出 .图 9 是取代前后闭环态体系在偏压分别为 0.7, 0.75 和 0.8 V 时的透射谱.

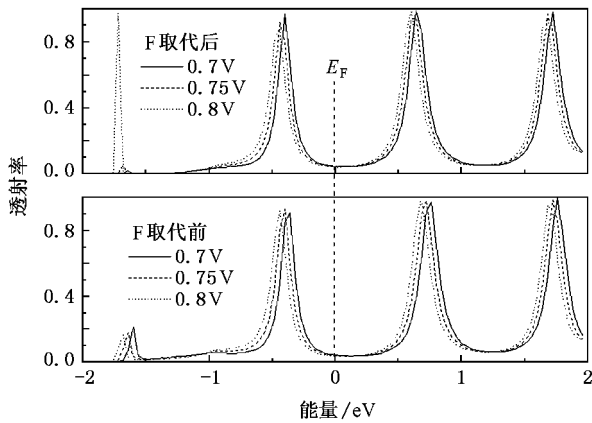


图 9 F 取代前后闭环态二芳烯体系的不同偏压透射谱

对闭环态而言 ,由图 9 可知 ,逐渐增大偏压时 ,取代前后体系的透射峰均整体向左偏移 .透射峰随偏压的响应可以根据 MPSH 轨道进行分析 .偏压可能引起透射峰位置及形状的变化 ,而透射峰位置的变化与 MPSH 轨道能量随偏压的变化基本一致 .图 10 给出了取代前后闭环态体系的 MPSH-HOMO 及 MPSH-LUMO 轨道能量与偏压的关系 .

由图 10 可知 ,二者的 MPSH-HOMO 和 MPSH-LUMO 轨道能量随偏压的增大而显著降低 .此时 ,MPSH-HOMO 逐渐远离 E_F ,而 MPSH-LUMO 逐渐接近 E_F ,使得 MPSH-LUMO 透射峰对导电的贡献越来越

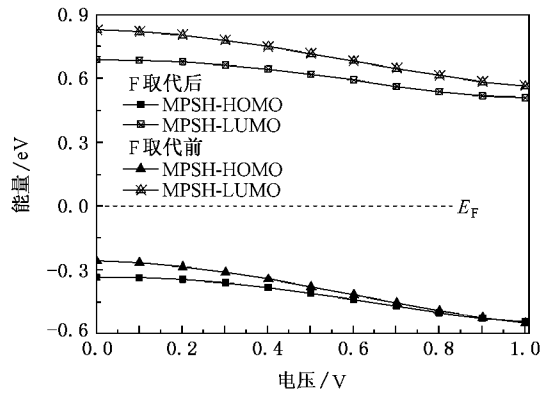


图 10 F 取代前后闭环态二芳烯体系的 MPSH-HOMO 及 MPSH-LUMO 能量随偏压的变化

大 .以偏压 0.7, 0.75 和 0.8 V 为例 ,三个偏压对应 1 式中的能量积分区间分别为 $[-0.35, 0.35 \text{ eV}]$, $[-0.375, 0.375 \text{ eV}]$ 和 $[-0.4, 0.4 \text{ eV}]$,相应三个能量积分区间内的透射谱见图 11 .

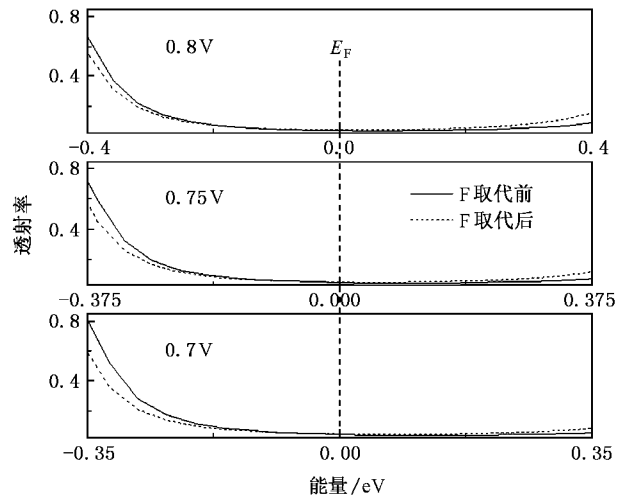


图 11 F 取代前后闭环态二芳烯体系在相应三个能量积分区间内的透射谱

由图 11 可知 ,随着偏压的增大 ,取代前后体系的 MPSH-HOMO 透射峰对导电贡献的差别越来越小 ,而 F 取代体系的 MPSH-LUMO 透射峰较未取代体系的 MPSH-LUMO 透射峰对导电的贡献越来越大 .当偏压为 0.75 V 时 ,取代前后体系的 MPSH-HOMO 透射峰和 MPSH-LUMO 透射峰对导电的贡献之和恰好相等 ,此时通过二者的电流也相等 .当偏压小于 0.75 V 时 ,二者的 MPSH-LUMO 透射峰对导电的贡献基本相等 ,而此时 F 取代体系的 MPSH-HOMO 透射峰对导电的贡献小于未取代体系的 ,所以偏压小于 0.75 V 时 ,通过 F 取代体系的电流小 .

当偏压大于 0.75 V 时,二者的 MPSH-HOMO 透射峰对导电的贡献差别减小,而此时 F 取代体系的 MPSH-LUMO 透射峰对导电的贡献大于未取代体系的,所以偏压大于 0.75 V 时,通过 F 取代体系的电流大.对开环态体系而言,在[0,1 V]偏压区间内,F 取代体系靠近费米能级的透射系数一直小于未取代体系的透射系数,所以通过取代后体系的电流一直小于通过未取代体系的电流.

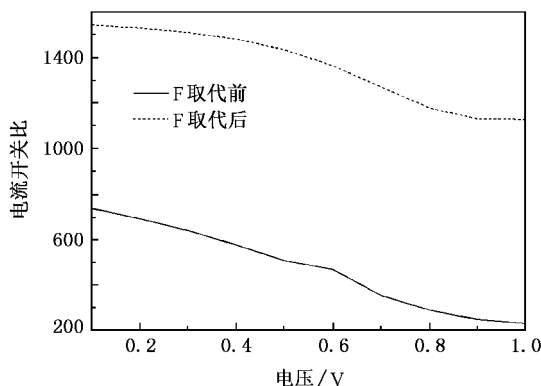


图 12 F 取代前后二芳烯体系的电流开关比

F 取代使得二芳烯体系的电流开关比显著增大,见图 12.例如,当偏压为 1.0 V 时,F 取代体系的开关比为 1129,而未取代体系的电流开关比为 232.所以 F 取代体系具有更好的开关行为.

4. 结 论

利用密度泛函理论和非平衡格林函数理论计算了闭环态及开环态二芳烯体系在零偏压和有限偏压下的输运性质.计算显示偏压小于 1.0 V 时,通过闭环态体系的电流远大于通过开环态体系的电流,说明小偏压下二芳烯体系的开关行为是稳定的.同时,我们讨论了 S 原子在苯环对位和间位两种情况时对体系的影响,发现通过间位体系的电流比通过对位体系的电流小 2—3 个数量级.最后我们重点讨论了 F 取代对分子开关的影响,发现 F 取代可以显著提高体系的电流开关比,从而使得二芳烯体系具有更好的开关行为.

- [1] Chen J, Reed M A, Rawlett A M, Tour J M 1999 *Science* **286** 1550
- [2] Seminario J M, Zacarias A G, Tour J M 1998 *J. Am. Chem. Soc.* **120** 3970
- [3] Seminario J M, Zacarias A G, Tour J M 2000 *J. Am. Chem. Soc.* **122** 3015
- [4] Seminario J M, Derosa P A, Bastos J L 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 10266
- [5] Nagele T, Hoche R, Zinth W, Wachtveit J 1997 *Chem. Phys. Lett.* **272** 489
- [6] Guo X F, Zhang D Q, Zhu D B 2004 *Adv. Mater.* **16** 125
- [7] Guo X F, Zhang F Q, Yu G, Wan M X, Li J C, Liu Y Q, Zhu D B 2004 *Adv. Mater.* **16** 636
- [8] Irie M, Mohri M 1988 *J. Org. Chem.* **53** 803
- [9] Irie M 2000 *Chem. Rev.* **100** 1685
- [10] Dulic D, van der Molen S J, Kudernac T, Jonkman H T, de Jong J J D, Bowden T N, van Esch J, Feringa B L, van Wees B J 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 207402
- [11] Li J, Speyer G, Sankey O F 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 248302
- [12] Zhuang M, Ernzerhof M 2005 *Phys. Rev. B* **72** 073104
- [13] Katsonic N, Kudernac T, Walko M, van der Molen S J, van Wees B J, Feringa B L 2006 *Adv. Mater.* **18** 1397
- [14] He J, Chen F, Liddell P A, Andreasson J, Straight S D, Gust D, Moore T A, Moore A L, Li J, Sankey O F, Lindsay S M 2005 *Nanotechnology* **16** 695
- [15] Taniguchi M, Nojima Y, Yokota K, Terao J, Sato K, Kamble N, Kawai T 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 15062
- [16] Kondo M, Tada T, Yoshizawa K 2005 *Chem. Phys. Lett.* **412** 55
- [17] Ke S H, Baranger H U, Yang W 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 15897
- [18] Mehrez H, Wlasenko A, Larade B, Taylor J, Grutter P, Guo H 2002 *Phys. Rev. B* **65** 195419
- [19] Geng H, Yin S W, Shuai Z G 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 12304
- [20] Xia C J, Fang C F, Hu G C, Li D M, Liu D S, Xie S J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 4884 [in Chinese] 夏蔡娟、房常峰、胡贵超、李冬梅、刘德胜、谢士杰 2007 *物理学报* **56** 4884]
- [21] Ke S H, Baranger H U, Yang W 2005 *Phys. Rev. Lett.* **123** 114701
- [22] Liu R, Ke S H, Baranger H U, Yang W 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 044703
- [23] Jiang F, Zhou Y X, Chen H, Note R, Mizuseki H, Kawazoe Y 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 084710
- [24] Sellers H, Ulman A, Shnidman Y, Eilers J E 1993 *J. Am. Chem. Soc.* **115** 9389
- [25] Das B, Abe S 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 23806
- [26] Das B, Abe S, Naitoh Y, Horikawa M, Yatabe T, Suzuki Y, Funaki T, Tsuzuki S, Kawanishi Y 2007 *J. Phys. Chem. B* **111** 3495
- [27] Taylor J, Guo H, Wang J 2001 *Phys. Rev. B* **63** 245407
- [28] Brandbyge M, Mozos J L, Ordejon P, Taylor J, Stokbro K 2002 *Phys. Rev. B* **65** 165401

- [29] Brandbyge M , Taylor J , Guo H 2006 *Atomistix Toolkit Version 2.0* (Copenhagen :Atomistix)
- [30] Datta S 1996 *Electronic Transport in Mesoscopic Systems* (Cambridge : Cambridge University Press)
- [31] Troullier N , Martins J 1991 *Phys. Rev. B* **43** 1993
- [32] Soler J M , Artacho E , Gale J D , Garcia A , Junquera J , Ordejon P , Portal D S 2002 *J. Phys. :Condens. Matter* **14** 2745
- [33] Ceperley D M , Alder B J 1980 *Phys. Rev. Lett.* **45** 566
- [34] Van Dijk E H , Myles D J T , Van der Veen M H , Hummeten J C 2006 *Organic Lett.* **8** 2333
- [35] Ventra M D , Pantelides S T , Lang N D 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 979
- [36] Heurich J , Cuevas J C , Wenzel W , Schon G 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 256803
- [37] Mayor M , Weber H B , Reichert J , Elbing M , von Hanisch C , Bechmann D , Fischer M 2003 *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** 5834

F-substituent on the photoswitchable performance of diarylethenes^{*}

Zhao Peng^{1,2)} Fang Chang-Feng¹⁾ Xia Cai-Juan¹⁾ Wang Yi-Ming¹⁾ Gao Kun¹⁾ Liu De-Sheng^{1,3)†} Xie Shi-Jie¹⁾

¹ *School of Physics and Microelectronics , State Key Laboratory of Crystal Materials , Shandong University , Jinan 250100 , China)*

² *School of Science , University of Jinan , Jinan 250022 , China)*

³ *Department of Physics , Jining University , Qufu 273100 , China)*

(Received 3 September 2007 ; revised manuscript received 14 November 2007)

Abstract

Based on *ab initio* methods and nonequilibrium Green 's function theory , we have investigated the photoswitching mechanism of diarylethenes with a phenyl linker and the effect of F-substituent on the photoswitchable performance. Numerical results show that the current through the closed-state system is larger than that through the open-state system under small bias , indicating the switching behavior is stable under small bias , and the photoswitchable performance can be improved by F-substituent significantly.

Keywords : diarylethenes , molecular switch , substituent

PACC : 7115A , 3450D , 8230F

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China(Grant Nos. 10574082 ,10474056) and the Natural Science Foundation of Shandong Province , China (Grant No. Z2005A01).

[†] Corresponding author , E-mail : liuds@sdu.edu.cn