

光致异构体开关特性的理论研究*

李英德^{1)2)†} 李宗良¹⁾ 冷建材³⁾ 李伟¹⁾ 王传奎¹⁾

1) (山东师范大学物理与电子科学学院, 济南 250014)

2) (潍坊学院物理与电子科学学院, 潍坊 261061)

3) (山东轻工业学院数理学院, 济南 250353)

(2010年12月24日收到; 2011年1月18日收到修改稿)

利用弹性散射格林函数方法,对4,4-二羧基1,2-二苯乙烯分子的两种异构体与金电极构成的单分子结进行了研究. 研究表明,该类分子是通过末端羧基化学吸附于金表面的,两种分子结电导特性的差异主要是因为分子与电极的相互作用所致. 对每一种分子来说,都存在三种不同的稳定电导值,分别对应着分子末端与金表面的不同接触方式. 分子与金表面的相互作用导致分子结电子结构的变化是其电导差异的主要原因. 理论结果与实验测量结果符合得较好.

关键词: 光致异构体, 伏安特性, 电子输运, 分子电子学

PACS: 31.15.A-, 31.15.E-, 31.15.eg, 31.10.+z

1. 引言

近年来,单分子科学在理论和实验上都有了很大的发展,一方面人们在实验室里对单分子与电极形成的分子结的电学特性进行了大量测量^[1-5];另一方面在实验取得重大进展的同时,理论工作者发展了各种方法来理解分子器件的工作原理,寻找分子结构和分子电学性质的关系,其中 Ratner, Datta, Hall 等人^[6-8]发展了弹性散射格林函数理论用于研究分子结的电子输运特性,我们利用此方法也进行了一系列研究工作,取得了较好的结果^[9-13].

分子开关是一种具有双稳态的量子化体系^[14-16]. 当外界条件发生变化时,分子可以在两种状态之间进行转换,这两种状态由于电导的高低不同而对应于电路的通或断,从而构成开关. 分子开关的构造有多种手段,例如可以利用氧化还原反应,即还原共轭体系中的双键或氧化其中的单键,均能破坏分子的共轭,从而大大降低其导电性构成开关;也可以通过光化学手段,使特定的分子体系发生异构化,产生电性能不同于基态的激发态,从而可能产生开关效应等.

最近 Martin 等人^[17]利用扫描隧道显微镜对4,4-二羧基1,2-二苯乙烯分子进行了系统研究,该分子体系有 E 和 Z 两种异构体,分别在紫外光和可见光照射下,两种异构体之间可以互相转化. 该分子通过羧基(COOH)与金电极构成一单分子结,实验发现两种异构体构成的分子结的电导相差很大,由于过程是可逆的,因此可以用来构建分子开关. 通过对实验的分析认为,Z 异构体的高电导特性主要取决于分子的特殊形状造成分子与电极的相互作用增强. 实验还发现该类分子电导对应三个稳定的平台,主要是由于金表面的缺陷导致分子末端与电极的接触类型不同而引起的.

本文对上述分子体系进行了理论研究,利用密度泛函理论对分子与金电极构成的分子结进行了电子结构的计算,并利用弹性散射格林函数方法对分子结的电导特性进行了研究,理论结果与实验符合较好.

2 模型和方法

选用的分子如图 1 所示. 实验发现在紫外光照射下,E 异构体可以转化为 Z 异构体,可见光照射

* 国家自然科学基金(批准号:10804064)和山东省自然科学基金(批准号:ZR2010AL024)资助的课题.

† E-mail: wfilyd@sohu.com

下,Z 异构体可以转化为 E 异构体,该过程是可逆的.

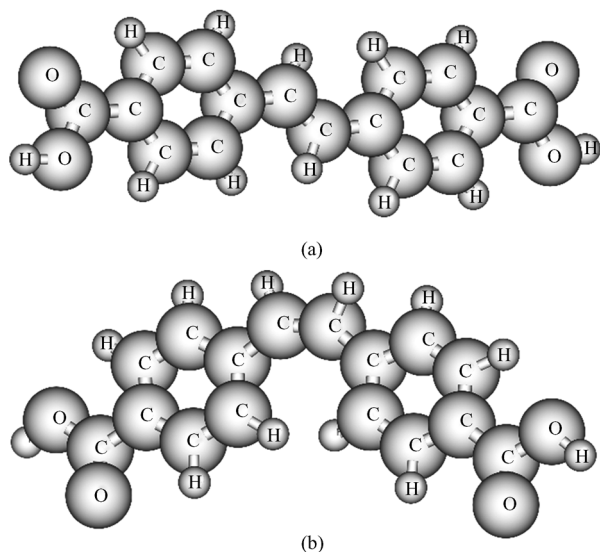


图1 单分子两种异构体 (a)E 异构体;(b)Z 异构体

因为金属-分子-金属结电导的理论计算要非常严格地依赖于有关电极与分子的结合形式,由于实验上还有很多因素无法控制和确定,在理论计算时只能假设分子与电极可能的连接方式,若理论方法正确而且设想接触构型接近实验构型,可以得出与实验结果相似的曲线,否则就会存在很大差别. 一般来说分子在与金电极形成接触的时候,存在物理接触与化学接触两种形式,我们分别进行了计算,并与实验结果进行了比较. 我们选 9 个金原子组成的金平面(111 面)来模拟金电极, Au-Au 之间的距离固定为金的晶格常数 0.288 nm.

我们首先对两种单分子进行了几何结构的优化,然后把优化后的分子置于金电极间,采用物理接触的形式放开金电极与分子的纵向坐标,对分子与两个金电极构成的分子结进行了几何结构的优化和电子结构的计算,优化后的电极距离分别为 2.04 nm(E 异构体)和 1.99 nm(Z 异构体). 分子结构如图 2 (a) 所示. 考虑到实验中电极距离为 1.59 nm(E 异构体),又考虑到分子本身的长度,显然实验中两电极对分子有力的作用,从而导致一方面分子纵向一定程度的压缩,另一方面分子与电极间存在一定的倾角,羧基与电极形成了化学吸附. 因此我们充分考虑分子两方面的变化,采用化学接触的形式,即分子在与金电极形成接触时,羧基中的氢原子被解离,氧原子利用孤对电子与具有空价轨道金原子形成配位键,固定金电极距离与实验一

致,分子结构如图 2(b) 所示.

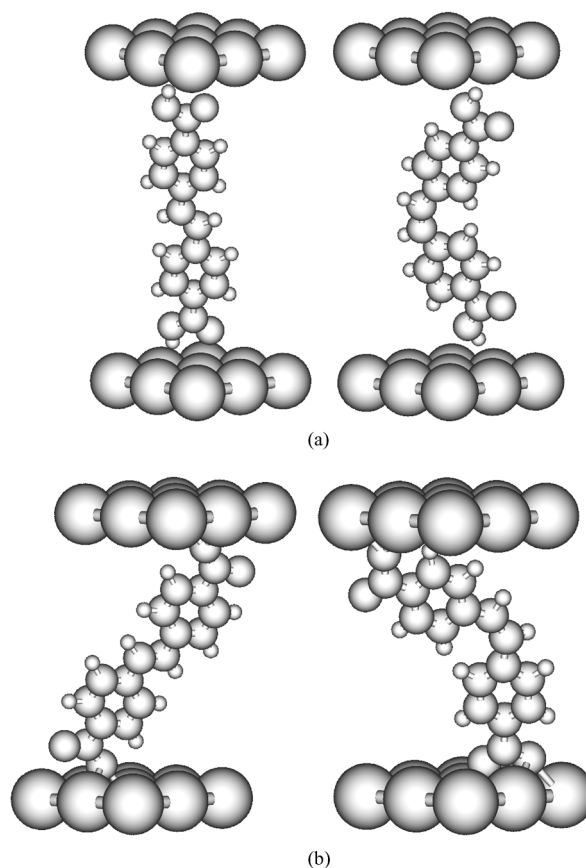


图2 单分子与电极形成的分子结 (a)物理接触;(b)化学接触

几何结构的优化和电子结构的计算在 Gaussian03 程序包上进行,计算方法采用杂化的密度泛函理论(B3LYP),选 LanL2DZ 作为基矢,分子结的电输运性质利用弹性散射格林函数方法在 QCME 程序包中完成.

对金属电极-分子-金属电极器件来说,仅考虑弹性散射过程,在 Z 方向上施加电压 V 后可得电流^[9-13]

$$I = \left(\frac{9\pi}{4}\right)^{1/3} \frac{9ek_B T}{16\hbar E_f^2} \times \int_{eV}^{\infty} \left\{ \ln \left[1 + \exp\left(\frac{E_f - E_z + eV}{k_B T}\right) \right] - \ln \left[1 + \exp\left(\frac{E_f - E_z}{k_B T}\right) \right] \right\} \times |T(E_z)|^2 \frac{dE_z}{E_z}, \quad (1)$$

其中, E_f 是费米能量, T 是温度, $T(E_z)$ 为利用弹性格林函数法得到的输运函数. 分子的电导可表示为

$$G = \frac{\partial I}{\partial V}. \quad (2)$$

根据弹性散射格林函数理论, 能量为 E 的电子从电极 S 到电极 D 的输运函数为

$$T(E) = \sum_{l', l} T_{l'l} = \sum_n \sum_{k', k} Y_{Dk'} \frac{\langle k' | n \rangle \langle n | k \rangle}{(E - E_n) + i\Gamma_n} Y_{kS}, \quad (3)$$

其中 k 代表不同的原子, n 代表分子结, Γ_n 是能级展宽, 分子与电极耦合常数

$$\begin{aligned} Y_{kS} &= \langle k | U | S \rangle = \sum_{n, \alpha, i} C_{n\alpha}^k \langle k_\alpha | U | S_i \rangle C_{ni}^S, \\ &= \sum_{n, \alpha, i} C_{n\alpha}^k \langle k_\alpha | H | S_i \rangle C_{ni}^S, \\ Y_{Dk'} &= \langle D | U | k' \rangle \\ &= \sum_{n, \beta, j} C_{nj}^D \langle D_j | U | k'_\beta \rangle C_{n\beta}^{k'}, \\ &= \sum_{n, \beta, j} C_{nj}^D \langle D_j | H | k'_\beta \rangle C_{n\beta}^{k'}. \end{aligned} \quad (4)$$

耦合常数的值可通过计算原子轨道间相互作用得到, 而原子轨道间相互作用的计算可以直接利用基函数进行积分求得, 也可利用 Gaussian03 程序的输出结果解矩阵方程获得.

3. 计算结果与分析

3.1. 异构体开关效应研究

利用弹性散射格林函数方法对上述两种接触类型分别进行了计算. 由于实验中固定偏压为 0.6 V, 因此我们给出了 0.4—0.8 V 区间的电导曲线, 计算结果如图 3 所示. 为了便于和实验结果比较, 表 1 给出了 0.6 V 时两种构型对应的电导值.

从图中可以看出, 在考虑的偏压范围内, 两种构型均表现出 Z 异构体电导明显大于 E 异构体, 这与实验结果是一致的. 由于通过不同波长的光照射, 两种异构体之间可以互相转化, 该过程是可逆的, 说明该分子可以用来构建分子开关. 进一步分析发现, 当分子物理吸附于金表面时, 电导值比化学吸附小 2—3 个数量级, 并且对 E 异构体来说, 电导值在考虑的偏压范围内呈下降趋势, 不满足欧姆特性, 并且 0.8 V 时两者趋于一致, 不满足分子开关的需要. 进一步分析由于该构型是自由优化的结果, 对应分子与电极之间处于平衡位置, 是一种理想的物理吸附, 而实际的测量中, 两电极之间总有一定的压力存在, 并且分子一般会有一定的倾斜角

度, 所以此类情况实验中出现的可能性极小. 从表 1 可以看出, 当分子化学吸附于金表面时, 两种分子电导与实验结果相比十分接近, 其中 E 异构体与实验结果基本一致, Z 异构体比实验结果略大, 但在一个数量级之内, 充分说明实验过程中分子是通过羧基化学吸附于金表面的.

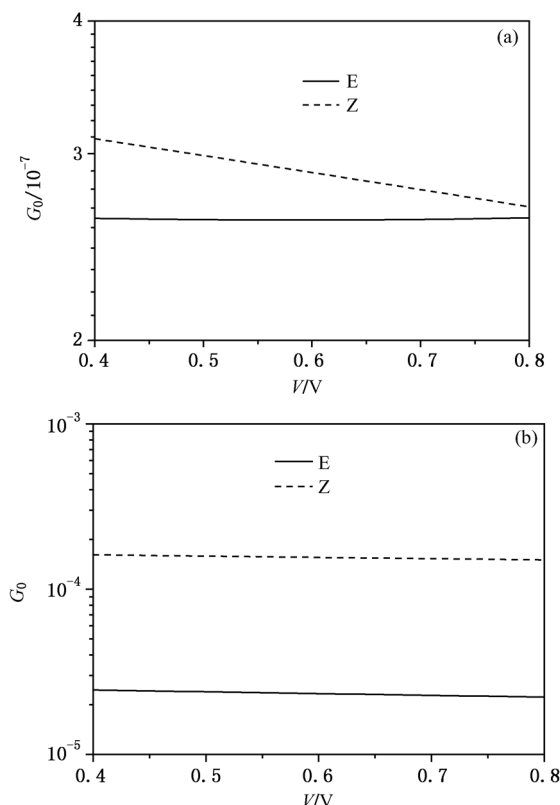


图 3 分子结电导特性曲线 (a) 物理接触; (b) 化学接触

表 1 分子结电导

	电导 (偏压 = 0.6 V)	
	物理接触 $G_0/10^{-6}$	化学接触 $G_0/10^{-4}$
E (理论计算)	0.260	0.233
E (实验结果)		0.18 ± 0.04
Z (理论计算)	0.288	1.560
Z (实验结果)		0.34 ± 0.09

表 2 分子与电极的相互作用能

	相互作用能/eV	
	物理接触	化学接触
E 异构体	0.896	2.136
Z 异构体	0.924	12.122

为了进一步理解造成两种分子结电导特性差异的原因, 我们首先计算了整个分子与两个电极的相互作用能, 如表 2 所示. 从中可以看出, 对物理吸

附来讲,两者差别不大,对电导值影响有限,与我们前面的计算结果是一致的;对化学吸附来讲,两者相差近一个数量级,这与计算的电导值也符合得很好,对照图 2(b)分析原因发现 Z 异构体由于本身分子构型的原因,其中一个苯环与对应的电极十分接近,从而大大增强了相互作用能,说明分子与电极的作用是导致两者电导特性差异的主要原因,这进一步验证了实验的分析.

进一步分析分子结本身的电子结构差异对电导的影响,我们对化学吸附情况计算了费米能级,

结果显示两者费米能级基本一致,都在 -5.1 eV 附近,而两者的能级分布存在一定程度的差异, HOMO(最高占据轨道)和 LUMO(最低未占据轨道)间的禁带宽度也不相同. 由于电子在分子内的输运主要是通过扩展的未占据分子轨道实现的,因此图 4 给出了化学吸附时两种分子结 LUMO 轨道的电荷密度分布图,从中可以看出,Z 异构体轨道扩展性略好于 E 异构体,更有利于电子的输运. 可以预见分子结电子结构的这些差异一定程度上都将影响分子结的电导特性.

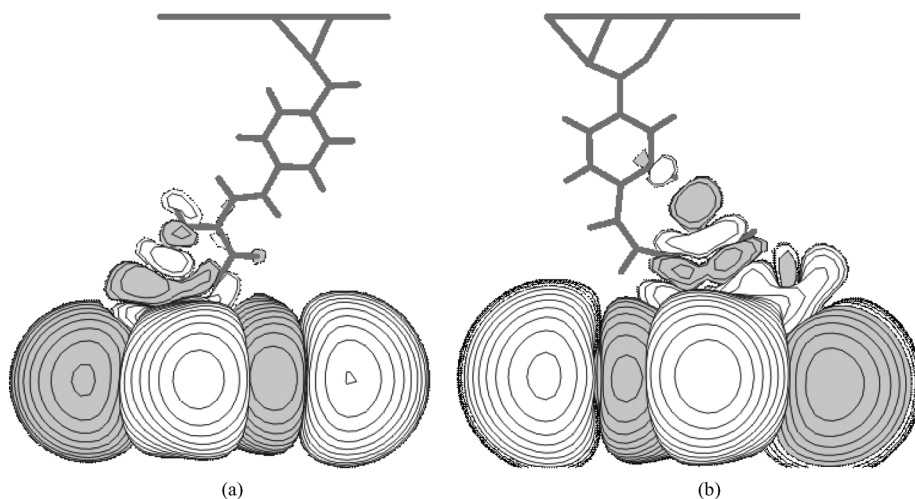


图 4 分子结 LUMO 轨道电荷密度分布图 (a)E 异构体;(b)Z 异构体

3.2. 电导三稳态现象研究

实验中发现对两种异构体构成的分子结来说,在相同偏压下,分子结电导不是唯一的,都对应着三种不同的电导平台,三种电导值都是稳定的,分别用 A (low), B (medium), C (high) 来代表. 实验

发现对每一个稳定态来说,Z 异构体电导总大于 E 异构体. 实验分析认为由于金电极表面存在缺陷,并不是绝对的平面结构,当分子两末端都位于平台位置时,电导表现出低电导 (low) 特性;分子一端位于阶梯位置时,由于羧基与阶梯金原子侧面接触,增加了相互作用,导致电导升高,表现出中电导

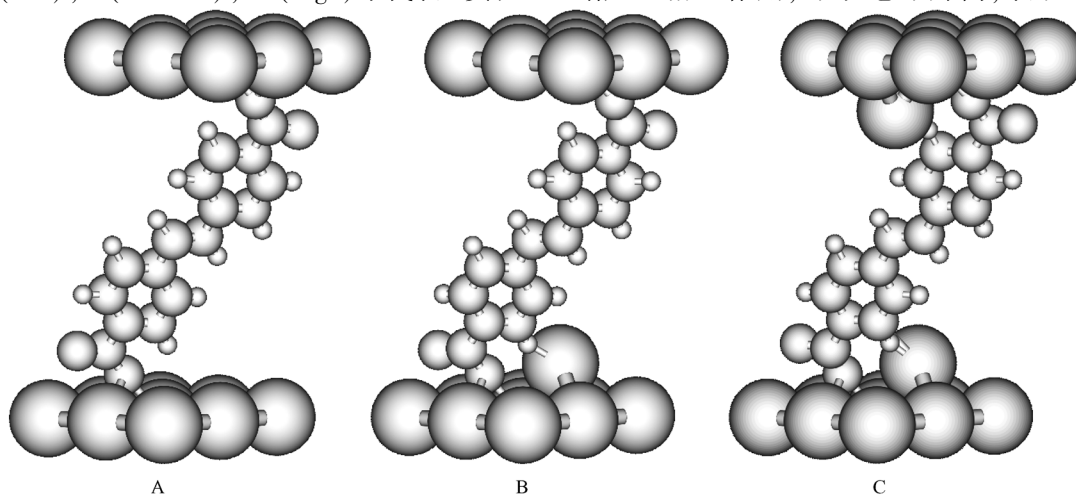


图 5 不同类型电极接触的分子结(E 异构体)

(medium) 特性;同理当分子两端都位于阶梯位置时,表现出高电导(high)特性.

我们对 E 异构体通过化学接触与金电极构成的分子结进行了理论计算. 固定金电极距离与实验一致为 1.59 nm,分子构型如图 5 所示,计算的电导如图 6 所示. 为了便于和实验结果比较,表 3 给出了 0.6 V 时三种构型对应的理论计算与实验测量电导值.

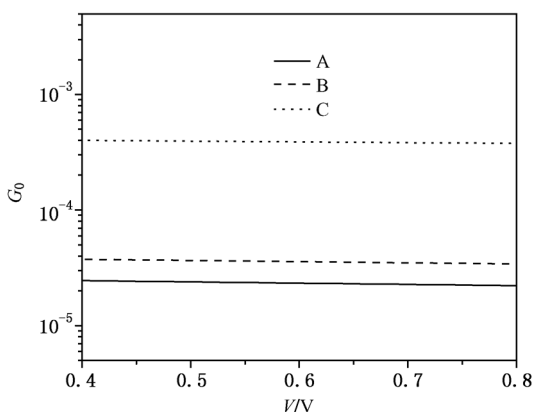


图 6 分子结电导特性曲线(E 异构体)

表 3 E 异构体与电极构成的分子结电导(偏压=0.6 V)

	电导 $G_0 \cdot 10^{-4}$		
	A	B	C
E(理论计算)	0.233	0.359	3.890
E(实验结果)	0.18 ± 0.04	0.69 ± 0.20	2.83 ± 0.31

从以上图表中可以看出,理论计算与实验结果非常接近,进一步说明了分子是以化学接触的形式吸附于金表面上的,同时三种电导值出现的原因也是与实验分析一致的,即分子末端与电极的不同接触类型导致了分子电导的三稳态类型. 为了进一步探求电导差异的原因,表 4 给出了三种构型下有关电子结构的数值,从中可以看出,发现由于阶梯原子的存在,分子与电极的相互作用能依次增加,三种类型电极接触分子轨道能级分布变化较大,尽管费米能级变化不大,但 HOMO 和 LUMO 间的禁带宽度明显减小,并且 C 的变化最为显著,图 7 给出的三种类型的能级分布(长的横线代表占据轨道,短的横线代表未占据轨道)也清楚的反映了这一点. 基于以上分析,说明由于阶梯原子的存在,大大增强了分子与电极的相互作用,导致了分子结体系本身电子结构发生了较大的变化,从而影响了电子的输运.

表 4 分子结有关电子结构(E 异构体)

	能量/eV		
	A	B	C
相互作用能	2.14	4.73	5.45
HOMO	-5.50	-5.51	-5.26
LUMO	-4.64	-4.72	-5.06
禁带宽度	0.86	0.79	0.20
费米能级	-5.07	-5.11	-5.16

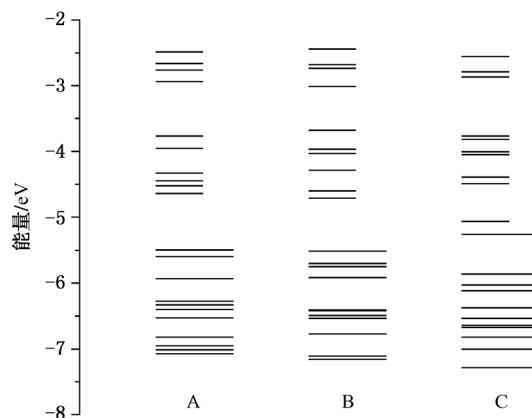


图 7 分子结能级分布(E 异构体)

4. 结 论

我们对 4,4-二羧基 1,2-二苯乙烯分子的两种异构体与两个金电极构成的单分子结利用弹性散射格林函数方法进行了系统研究,研究表明该类分子当通过末端羧基化学吸附于金表面时可以用来构建分子开关,理论结果与实验测量相比符合得较好. 需要说明的是分子结的电导多稳态结构,在不同的实验过程中对不同的体系都得到了验证^[18-26]. 一般有两种类型:三稳态和两稳态. 但是同一种现象却给出了不同的解释,例如在文献[25]中认为这种现象与分子与电极形成化学键时成键位置有关,两种电导状态分别对应顶位-顶位(Top-Top)与顶位-空位(Top-Hollow)连接;而在文献[24]中,把同一种现象归结为分子在两电极间的位置取向,两种电导状态分别对应垂直与倾斜两种情况. 分析其中的原因,由于实验上还有很多因素无法控制和确定,不同的实验中采取的方案不同,分子末端与电极的接触类型多种多样,从而造成电导多稳态现象的原因也就各不相同,但可以肯定的是,分子与电极的不同接触构型是造成这种现象的根本原因. 分

子器件要走向实用化,需要分子与电极间可靠的接触,为此需要开展大量的理论和实验研究工作.

- [1] Kockmann D, Poelsema B, Zandvliet H J W 2009 *Nano Lett.* **9** 1147
- [2] Martin S, Grace I, Bryce M R, Wang C S, Batsanov A S, Higgins S J, Lambert C J, Nichols R J 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 9157
- [3] Ricci A M, Calvo E J, Martin S, Nichols R J 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 2494
- [4] Hu H L, Zhang K, Wang Z X, Wang X P 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1430 (in Chinese) [胡海龙、张琨、王振兴、王晓平 2006 物理学报 **55** 1430]
- [5] Hu H L, Zhang K, Wang Z X, Kong T, Hu Y, Wang X P 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1674 (in Chinese) [胡海龙、张琨、王振兴、孔涛、胡颖、王晓平 2007 物理学报 **56** 1674]
- [6] Hall L E, Reimers J R, Hush N S, Silverbrook K 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 1510
- [7] Yaliraki S N, Kemp M, Rather M A 1999 *J. Am. Chem. Soc.* **121** 3428
- [8] Tian W, Datta S, Hong S, Reifenberger R, Henderson J I, Kubiak C P 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 2874
- [9] Wang C K, Fu Y, Luo Y 2001 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** 5017
- [10] Wang C K, Luo Y 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 4923
- [11] Luo Y, Wang C K, Fu Y 2003 *Chem. Phys. Lett.* **369** 299
- [12] Wang C K, Li H H, Li Y D, Luo Y, Fu Y 2003 *Science in China* **46** 13
- [13] Li Y D 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 2997 (in Chinese) [李英德 2006 物理学报 **55** 2997]
- [14] Donhauser Z J, Mantooth B A, Kelly K F 2001 *Science* **292** 2303
- [15] Tour J M, Wu R, Schummig S 1990 *J. Am. Chem. Soc.* **112** 5662
- [16] Tour J M, Jones L, Pearson D L 1995 *J. Am. Chem. Soc.* **117** 9529
- [17] Martin S, Haiss W, Higgins S J, Nichols R J 2010 *Nano Lett.* **10** 2019
- [18] Li X, He J, Hihath J, Xu B, Lindsay S M, Tao N 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 2135
- [19] Fu M D, Chen I W P, Lu H C, Kuo C T, Tseng W H, Chen C H 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 11450
- [20] Li C, Pobelov I, Wandlowski T, Bagrets A, Arnold A, Evers F 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 318
- [21] Fujihira M, Suzuki M, Fujii S 2006 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8** 3876
- [22] Haiss W, Martin S, Leary E, vanzalinge H, Higgins S J, Bouffier L, Nichols R J 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 5823
- [23] Chen F, Li X, Hihath J, Huang Z, Tao N 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 15874
- [24] Kamenetska M, Quek S Y, Whalley A C, Steigerwald M L, Choi H J, Louie S J, Nuckolls C, Hybertsen M S, Neaton J B, Venkataraman L 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 6817
- [25] Ko C H, Huang M J, Fu M D, Chen C H 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 756
- [26] Wang C S, Batsanov A S, Bryce M R, Martin S, Nichols R J, Higgins S J, Lambert C J 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 15647

Theoretical study on switching characteristic of photoisomers*

Li Ying-De^{1)2)†} Li Zong-Liang¹⁾ Leng Jian-Cai³⁾ Li Wei¹⁾ Wang Chuan-Kui¹⁾

1) (*College of Physics and Electronics, Shandong Normal University, Jinan 250014, China*)

2) (*College of Physics and Electronics, Weifang University, Weifang 261061, China*)

3) (*College of Mathematics and Physics, Shandong Institute of Light Industry, Jinan 250353, China*)

(Received 24 December 2010; revised manuscript received 18 January 2011)

Abstract

The electron transport properties of the single molecular junctions composed of isomers of 4,4-(ethene-1,2-diyl)dibenzoic acid and two gold electrodes are investigated systematically using elastic scattering Green's function method. The conductance characteristics are quite different for the two isomers which can be used to construct molecular switch. Our study shows that the molecules are chemically adsorbed on the gold surface by the terminal carboxyl group. Each molecular junction has three different stable conductances, which correspond to the different contact structures between the molecules and electrodes. The different conductances result mainly from the variation of the electronic structures, caused by the interaction between the molecules and the electrodes. Our theoretical simulation is consistent with the experimental measurement.

Keywords: photoisomer, current-voltage characteristics, electronic transport, molecular electronics

PACS: 31.15.A-, 31.15.E-, 31.15.eg, 31.10.+z

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10804064) and the Shandong Natural Science Foundation (Grant No. ZR2010AL024).

† E-mail: wfulyd@sohu.com