

偶氮类分子结的异构开关与整流特性*

孔程昱 葛云龙 贾兆戈 李敏 朱容金 张广平 李宗良[†] 邱帅[‡]

(山东师范大学物理与光电学院, 济南 250358)

(2025 年 12 月 11 日收到; 2026 年 3 月 3 日收到修改稿)

含偶氮中心的分子由于具有顺反两种立体异构体, 在单分子功能器件设计中受到广泛关注. 本文在密度泛函理论基础上, 利用非平衡格林函数方法研究了偶氮苯和偶氮萘分子结体系的电输运性质. 计算表明采用不对称连接的硫酚末端锚接基不仅可以使偶氮苯和偶氮萘分子结体系产生很好的整流特性, 而且能够明显提高低偏压下分子结在顺反立体异构变化中的开关比. 分子体系的电输运特性由最低未占据分子轨道 (LUMO) 贡献的透射峰主导, 负偏压下 LUMO 贡献的透射峰远离费米能级, 抑制了电子在分子结中的透射概率, 从而使偶氮苯和偶氮萘分子体系产生了较高的整流比. 计算结果显示, 处于“关”态的分子结体系, 分子末端与漏极的连接点一般位于电子透射本征态的节面附近, 这导致了电子进入漏电极时产生了明显量子干涉相消效应. 因此控制电子透射波的量子干涉可以有效提高分子结的开关与整流性能. 侧基调控不仅可以有效提高反式偶氮萘分子体系在低偏压下的整流性能, 而且使偶氮萘分子的立体异构开关特性在正负偏压下发生翻转, 这一特性可以用于设计单分子逻辑电路.

关键词: 分子器件, 偶氮苯分子结, 分子整流器, 分子开关**DOI:** 10.7498/aps.75.20251703**CSTR:** 32037.14.aps.75.20251703

1 引言

在电子器件不断小型化、芯片集成度不断提高的今天, 硅基半导体材料的局限性逐渐凸显出来. 尽管最先进的芯片制程已达到 2 nm, 但这一技术指标仅仅描述了集成电路的最小线宽, 决定电路核心性能的关键半导体电子器件的尺寸仍未突破 10 nm 瓶颈. 因为电子器件小到纳米尺度时, 显著的量子效应将导致其无法按通常的原理正常工作. 由于分子具有相对稳定的结构和量子化能级分布^[1], 利用单分子设计功能器件为电子器件进一步小型化提供了一条有效途径. 随着单分子控制技术的不断提高^[2-5], 研究人员通过组装各种单分子结实现了开关^[6-9]、整流^[10-13]、场效应^[14-16]、逻辑计算^[17-19]等功能特性. 精准控制单个分子组装分子

结不仅可以设计功能分子器件, 而且可以在单分子层次理解物质内在的物理学、化学以及材料学性质, 这一目标推动着单分子科学不断发展.

控制单分子在高电导与低电导状态之间实现可逆转换, 是构筑分子开关^[20-27]、分子存储器^[28,29]、分子传感器^[30-32]的基本前提. 含偶氮中心的分子因为存在顺反两种立体异构体, 而且可以在光照或电场作用下发生立体异构^[33-35]转换并导致电导变化而引起广泛关注. 实验发现含偶氮中心的分子在紫外光下可以由反式转变为顺式, 而在可见光下可以由顺式转变为反式^[36-41]. 许多课题组研究了不同锚接基团的偶氮苯分子在顺反异构变化中表现出的开关特性, 发现其开关比一般都比较低 (<10)^[42,43]. 在以前的研究中, 偶氮苯两端的锚接基团连接在分子的对称位置上, 因此分子结在正负偏压下的电输运特性都是对称的^[44,45]. 我们的计算发

* 国家自然科学基金 (批准号: 12474286, 22573060, 12204281) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lizongliang@sdsu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: qiushuai@sdsu.edu.cn

现以偶氮苯和偶氮萘为分子主体, 若两端的硫酚基连接到不对称位置上, 分子同时表现出了良好的开关和整流特性. 其中末端硫酚基的不对称连接能够导致最低未占据分子轨道 (LUMO) 在正负偏压下向着相反的方向移动, 从而使分子结展现出明显的整流特性. 进一步利用侧基调控分子轨道^[46-49], 不仅可以在低偏压下提高分子的整流性能, 而且可以实现正负偏压开关翻转功能, 这在分子逻辑电路的设计中具有广阔的应用前景.

2 理论模型与计算过程

偶氮苯和偶氮萘分子结体系如图 1 所示, 整个分子结包括 3 部分, 即左电极、右电极以及中心散

射区域, 图 1 中只显示了中心散射区域, 为保证功能分子横向之间作用可忽略, 两端无限大电极采用 $6 \times 6 \times 3$ 单胞周期性延拓. 考虑到实验常采用扫描隧道显微-裂结技术 (STM-BJ) 进行分子结的反复组装与测量, 而每次测量后探针电极先与基底电极接触后再拉断, 界面处金原子在拉断过程中因相互作用往往形成较尖的锥形电极, 因此我们在计算中采用了锥形电极连接于分子两端的硫原子上. 图 1(a), (b) 分别为反式和顺式偶氮苯分子结 (简记为 M1-T 和 M1-C), 左端的硫酚基连接在偶氮基的对位上, 而右端的硫酚基连接在偶氮基的间位上. 图 1(c), (d) 为反式和顺式偶氮萘分子结 (简记为 M2-T 和 M2-C), 左端的硫酚基连接在偶氮基的对位上, 而右端的硫酚基连接在与偶氮基关于萘中

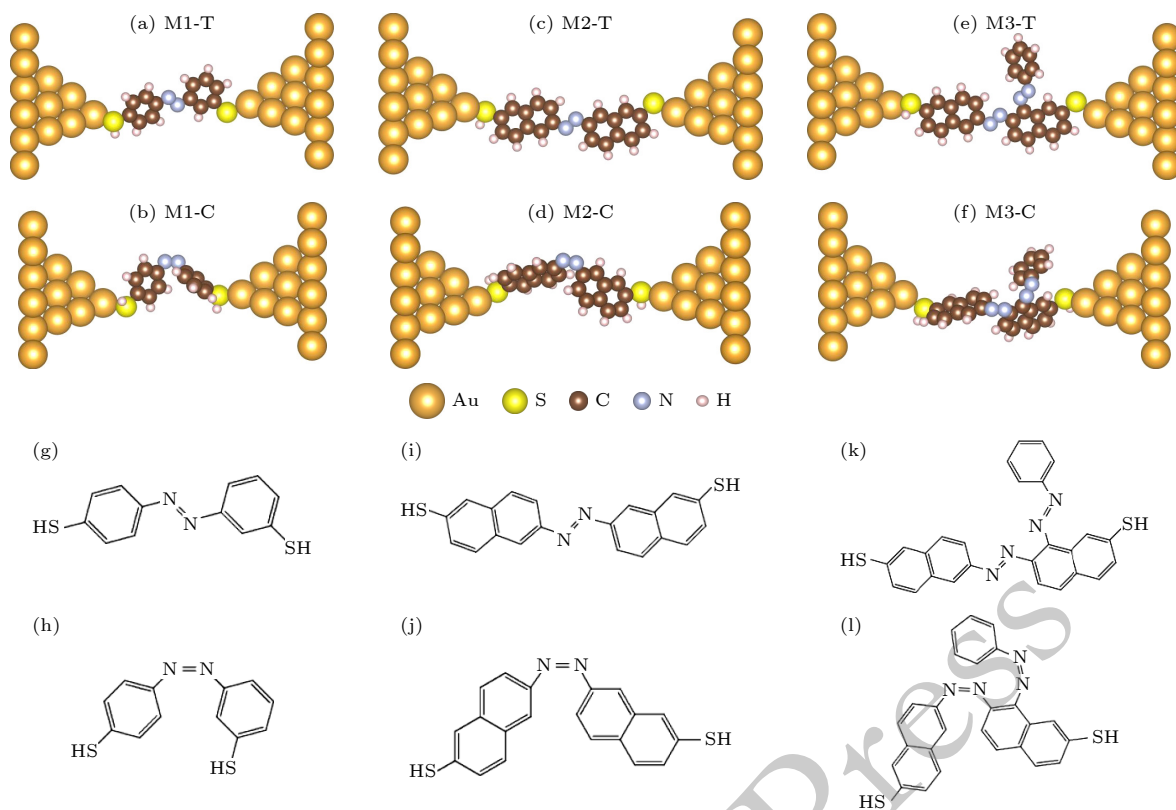


图 1 偶氮苯分子结和偶氮萘分子结示意图, 其中左端的硫酚基连接在偶氮中心的对位上, 右端的硫酚基连接在偶氮中心的间位上 (a), (b) 反式和顺式偶氮苯分子结 (简记为 M1-T 和 M1-C); (c), (d) 反式和顺式偶氮萘分子结 (简记为 M2-T 和 M2-C); (e), (f) 苯偶氮基反式和顺式偶氮萘分子结 (简记为 M3-T 和 M3-C); (g), (h) 偶氮苯分子 M1-T, M1-C 分子化学结构式; (i), (j) 偶氮萘分子 M2-T, M2-C 分子化学结构式; (k), (l) 苯偶氮基偶氮萘分子 M3-T, M3-C 分子化学结构式

Fig. 1. The schematic structures of the azobenzene and azo-naphthalene molecular junctions, where the left-hand thiol group is bonded to the para-position of the azo centre and the right-hand thiophenol group to the meta-position: The structures of (a) and (b) are the trans and cis dithiol azobenzene molecular junctions (abbreviated as M1-T and M1-C); the structures of (c) and (d) are the trans and cis dithiol azo-naphthalene molecular junctions (abbreviated as M2-T and M2-C); the structures of (e) and (f) are the trans and cis dithiol benzene-azo-azonaphthalene molecular junctions (abbreviated as M3-T and M3-C); (g) molecular chemical structure formula of the azobenzene molecule M1-T and (h) M1-C; (i) molecular chemical structure formula the azonaphthalene molecule M2-T and (j) M2-C; molecular chemical structure formula the phenyl azobenzene azonaphthalene molecules (k) M3-T and (l) M3-C.

心 C—C 键成镜面对称的位置上, 图 1(e), (f) 为苯偶氮基反式和顺式偶氮萘分子结 (简记为 M3-T 和 M3-C), 左右两端的硫酚基连接位置与 M2-T 和 M2-C 相同. 为了清楚地展示各分子的组成结构, 图中同时给出了各分子的化学结构式 (图 1(g)—(l)), 关键的分子几何结构以及末端 S 原子与金电极尖端之间距离等信息如表 1 所示.

表 1 M1-T, M1-C, M2-T, M2-C, M3-T 和 M3-C 分子长度 (S—S 距离)、C—N=N—C 二面角以及与两端金电极的距离

Table 1. Molecular lengths (S—S distances), C—N=N—C dihedral angles, and distances from both gold electrode ends for M1-T, M1-C, M2-T, M2-C, M3-T, and M3-C molecules.

	分子长度 (S-S距离)/Å	扭转角 (C—N=N—C) /(°)	左侧Au-S 距离/Å	右侧S-Au 距离/Å
M1-T	11.54	-179.51	2.51	2.50
M1-C	9.35	-13.95	2.51	2.50
M2-T	16.13	-174.29	2.51	2.51
M2-C	13.64	-14.09	2.53	2.50
M3-T	16.32	-177.61	2.50	2.50
M3-C	13.58	-21.04	2.51	2.51

计算基于密度泛函理论 (DFT) 和非平衡格林函数 (NEGF) 的方法, 首先对体系进行结构优化, 然后计算各体系的电输运性质. 在进行结构优化时, 分子中各原子的坐标以及与分子最邻近的两层金原子的坐标完全放开, 而外层金原子则在保持晶格结构不变的情况下放开了电极距离方向的坐标, 从而保证了各分子结均在最稳定电极距离达到最稳定结构. 相关计算在 Quantum ATK 程序包中进行, 使用 Heyd-Scuseria-Ernzerhof 2006(HSE06) 杂化泛函进行计算, 并与广义梯度近似 (GGA) 下的 PBE(Perdew-Burke-Ernzerh) 泛函计算结果进行比较, 金原子采用单 ζ 极化基组 (SZP) 描述, 其他原子采用双 ζ 极化基组 (DZP) 描述. 截断能为 150 Hartree. 采用 $(5 \times 5 \times 100)$ 网格的 k 点采样. 其余参数为默认值进行电荷密度计算, 得到电荷密度后使用 (5×5) k 点计算偏压下的透射谱. 分子结的电流通过 Landauer-Buttiker 公式计算^[50]:

$$I(V) = \frac{2e}{h} \int T(E, V) [f(E - \mu_L) - f(E - \mu_R)] dE,$$

其中 $f(E)$ 为费米分布函数, h 为普朗克常数, e 为电子电量, μ_L 和 μ_R 为两电极的化学势, $T(E, V)$ 是不同偏压下的透射概率.

3 计算结果与讨论

3.1 分子结的整流与开关特性

图 2 是偶氮苯和偶氮萘分子在反式和顺式构型下电流随偏压的变化曲线以及相应的整流与开关特性. 在负偏压下各体系的电流都非常低, 特别是 M2-C 在负偏压下的电流只有不到 3 nA, 表现出了非常好的“关”态, 只有 M1-T 的电流略高于其他体系. 在正偏压下 M1-T 和 M2-T 的电流随着偏压的增大逐渐增大, 但 M1-C, M2-C 和 M3-C 的电流在偏压低于 1.0 V 时仍然非常低, 在高于 1.0 V 才随偏压逐渐增大. M3-T 的电流在 0.3—0.6 V 之间表现出了快速上升趋势, 在偏压高于 0.8 V 时开始下降, 表现出了明显的负微分电导特性.

比较正负偏压下的电流可以发现, 除 M3-C 外, 其他体系的电流均表现出了明显的不对称

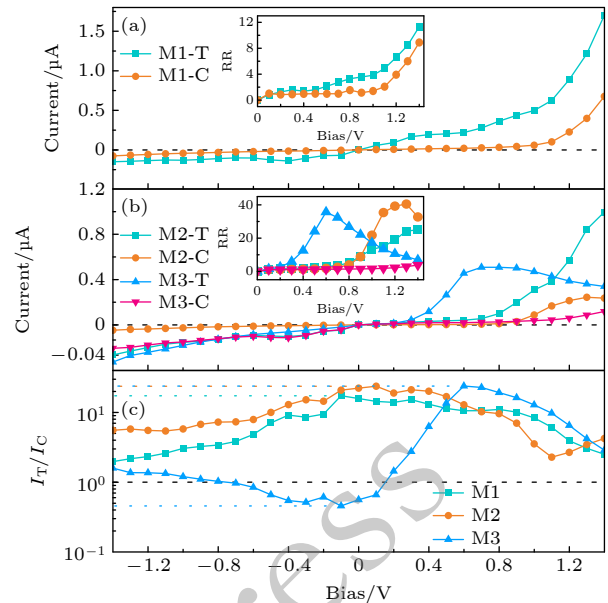


图 2 (a) 偶氮苯分子结 M1-T 和 M1-C 的伏-安特性曲线; (b) 偶氮萘分子结 M2-T, M2-C, M3-T 和 M3-C 的伏-安特性曲线; (a), (b) 中插图分别为各分子结的整流比随偏压的变化; (c) M1, M2 和 M3 分子结在顺反异构变化中的开关比随偏压的变化, 图中 I_T 是反式分子结电流, I_C 是顺式分子结电流

性,即表现出了显著的整流特征.计算整流比发现,M1-T,M1-C和M2-T的整流比均随偏压的增大而增大,其中M1-T和M1-C的整流比在1.4 V时可以达到10左右,M2-T的整流比在1.4 V时超过了20.M2-C和M3-T的整流比随偏压先增大后减小,M2-C的整流比在1.3 V时达到最大值41,M3-T分子在0.3—0.6 V的低偏压范围内的整流比明显高于其他分子,0.6 V时达到最大值36.这明显高于Díez-Pérez等^[51,52]通过实验测量的非对称的二苯二噻啉分子结的整流比(≈ 5)以及Wang等^[53]实验测量Au-SH-B-NH₂-Au分子结整流比(≤ 5),但是低于二茂铁分子结的整流比(≈ 100)^[54,55].

比较顺反异构体的电流可以发现,M1分子体系和M2分子体系在顺式结构下电流较低,而反式结构下具有更好的导电性能,即表现出反式为“开”态、顺式为“关”态的开关特性.计算开关比可以发现(图2(c)),偶氮苯分子在-0.1 V时开关比达到最大值18,偶氮萘分子在0.1 V左右开关比可以达到24.带有侧基的偶氮萘分子M3开关比在低偏压以及负偏压下相对较小,在正偏压为0.6 V时达到最大24的开关比.3组不对称连接的分子结的开关比明显高于Wu等^[56]实验测量的1,4-二硫甲基偶氮苯分子结的开关比(≈ 2)和Tan等^[44]测量的1,4-二氨基偶氮苯分子结开关比(≈ 4).我们同时也计算了对称连接的含硫末端偶氮苯分子结,其开关比约等于3^[45],与实验测量基本一致.因此与对称连接的偶氮苯分子结相比,末端连接基团采用不对称连接后,开关比有了显著提高.值得关注的是,当偏压在0.1—0.7 V时,M3分子结的开关比出现了翻转,这是由于在这一偏压范围内,虽然顺式和反式的M3分子结体系电流都很低,但顺式分子结相对于反式分子结具有更好的导电性.

3.2 分子结的透射谱

为了理解偶氮苯和偶氮萘分子结的整流和开关特性,图3给出了各分子结在不同偏压下的透射谱.可以发现,所有体系的电子输运均是由最低未占据轨道(LUMO)贡献的透射峰尾部主导的.比较费米能级(0 eV)附近不同偏压下的透射谱可以发现,M1-T分子结在0 V偏压下透射谱最高(图3(a)),所以在0 V附近,M1-T分子结电流随偏压的增大趋势明显比其他分子快.在正负偏压下M1-T分子结费米能级附近的透射谱均随偏压

呈一定的下降趋势,且在负偏压下,LUMO贡献的透射峰较快地远离费米能级,因此在负偏压下M1-T分子结的电流相对较低且随偏压变化不大.而在正偏压下,偏压较低时LUMO贡献的透射峰位置变化很小.随着正偏压升高,透射峰虽然小幅度远离费米能级,但透射峰的高度逐渐变高,所以在正偏压下电流高于负偏压下的电流,且随着透射峰进入偏压窗,正偏压下的电流快速升高.因此其整流比也随着偏压的升高而快速升高.M1-C分子结的透射谱(图3(b))相对M1-T分子结明显偏低,但由于M1-C分子结的透射谱变化趋势与M1-T分子结的透射谱基本一致,所以M1-C分子结整流比的变化趋势与M1-T分子结也基本相似.只是由于M1-C分子结的透射峰随负偏压的增大出现了小幅升高趋势,所以导致M1-C分子结的整流比低于M1-T分子结.

M2-T分子结的透射谱的变化趋势与M1-T分子结的透射谱较为接近,因此不管是电流还是整流比的变化趋势都与M1-T分子接近,但相比于M1-T分子结,M2-T分子结正偏压下的透射概率更高于负偏压下的透射概率,因此表现出更好的整流效果.M2-C分子结在费米能级附近的透射谱明显低于其他分子体系,因此其电流相对偏低.在正偏压下,LUMO透射峰没有明显的移动,而在负偏压下,LUMO透射峰明显远离费米能级,并且其在费米能级处的透射概率低于正偏压下的透射概率,进而导致负偏压下的电流低于正偏压下的电流,从而产生整流效果.特别是当偏压等于1.3 V时,LUMO透射峰进入偏压窗,导致电流明显增大,因此在1.3 V时出现了高达40的整流比.M3-T分子结的LUMO透射峰在负偏压下与其他分子结一样随偏压升高而远离费米能级,因此导致费米能级附近的透射谱变低以及负偏压下低的电导率.但与其他分子结明显不同的是在零偏压和正偏压下,M3-T分子结的LUMO透射峰离费米能级非常近,且在低的正偏压下有靠近费米能级的趋势,因此0.6 V时透射峰进入偏压窗,并导致电流出现大幅度升高以及较低偏压下的高整流比.但随着正偏压的继续升高,LUMO透射峰以及费米能级附近的透射谱均出现了不同程度的下降,所以导致M3-T分子结在较高的正偏压下出现了负微分电导效应.与其他分子结完全不同的是M3-C分子结的LUMO透射峰在正偏压和负偏压下都随偏压升高而远离费米能

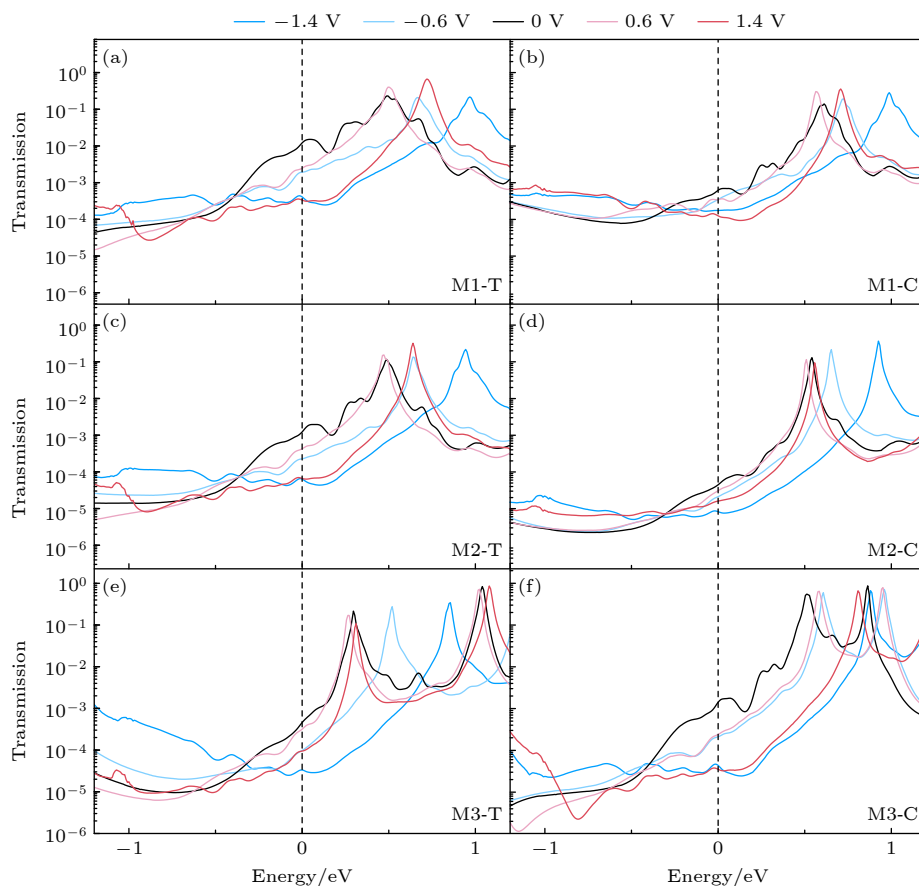


图 3 (a)–(f) M1-T, M1-C, M2-T, M2-C, M3-T 和 M3-C 分子结在不同偏压下的透射谱

Fig. 3. (a)–(f) The transmission spectra of the M1-T, M1-C, M2-T, M2-C, M3-T and M3-C molecular junctions at various bias voltages.

级,这不仅导致其导电性能变差,也导致其几乎不存在整流特性.

在开关特性上,由于顺式 M1 分子结和 M2 分子结的费米能级附近的透射谱明显低于反式下的透射谱,所以两分子均表现出非常好的顺反异构开关特性.但反式 M3 分子结在低偏压下透射谱明显低于顺式结构,且在低的负偏压下反式 M3 分子结 LUMO 贡献的透射峰更快的远离费米能级,因此低偏压下 M3 出现了开关翻转的现象,即出现顺式为“开”态、反式为“关”态的现象.偏压大于 0.2 V 时,反式 M3-T 分子结的透射峰靠近偏压窗,电流开始呈上升趋势.而顺式 M3-C 分子结因透射峰的远离导致费米能级附近的透射谱显著降低,因此随着负偏压的升高 M3-C 分子结仍然保持着较低的导电能力,因此偏压大于 0.2 V 时 M3 分子结与 M1 和 M2 分子结体系的开关方向变为一致.

3.3 分子结的透射本征态

为了进一步理解含偶氮中心的不对称分子结

体系的整流和开关特性,图 4 给出了不同偏压下各分子体系的透射本征态,其中正偏压电子从右电极向左电极传输,负偏压电子从左电极向右电极传输.从图 4 可以看出,在较低偏压 (-0.1 V) 下, M1-T 的电子可以从左电极经过分子进入右电极,而 M1-C 的电子从左电极经过分子进入右电极的概率非常小,所以低偏压下 M1 分子在顺反异构变化中表现出显著的开关特性.低偏压电子从 M2-T 左电极经过分子进入右电极的概率虽然低于 M1-T,但仍然比较明显;然而对于 M2-C,分子右端与电极连接处几乎处于电子透射波的节面处,由于量子干涉相消作用,导致电子进入右电极的概率非常低,因此低偏压下 M2 分子在顺反异构变化中表现出了更高的开关特性.与 M1-T 和 M2-T 不同, M3-T 由于侧基的影响,使得低偏压下电子透射波的节面正好落在分子右端与电极连接处附近,因此低偏压下 M3-T 电子的透射概率很低;而在 M3-C 分子结中,电子有比较明显的进入右电极的概率,这导致了低偏压下 M3 在顺反异构变化中表

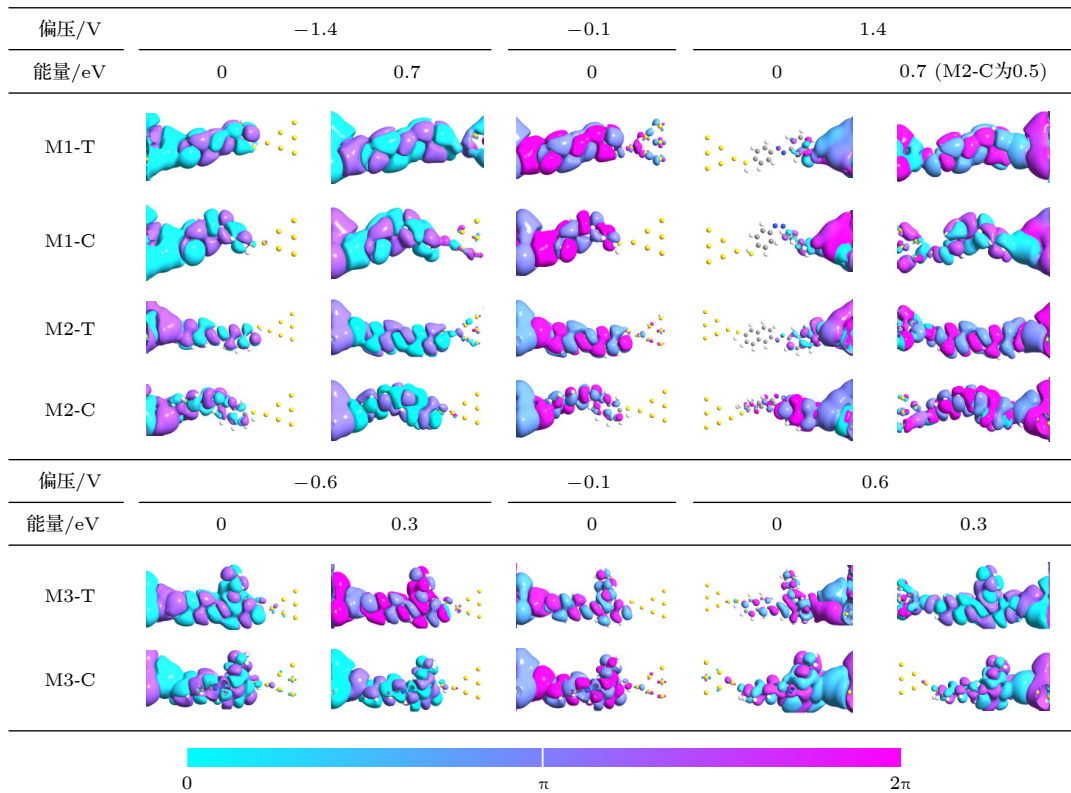


图4 M1-T, M1-C, M2-T, M2-C分子结在 -0.1 V 和 $\pm 1.4\text{ V}$ 偏压下的透射本征态以及M3-T和M3-C分子结在 -0.1 V 和 $\pm 0.6\text{ V}$ 偏压下的透射本征态, 图中 -0.1 V 下的透射本征态电子能量为 0 eV (费米能级), $\pm 0.6\text{ V}$ 和 $\pm 1.4\text{ V}$ 偏压下的透射本征态电子能量为 0 eV 和偏压窗内透射谱最高处(即 0.3 eV 或 0.7 eV , 其中M2-C为 0.5 eV)

Fig. 4. The transmission eigenstates of M1-T, M1-C, M2-T and M2-C molecular junctions at the biases of -0.1 V and $\pm 1.4\text{ V}$, and the transmission eigenstates of M3-T and M3-C molecular junctions at the biases of -0.1 V and $\pm 0.6\text{ V}$; the energy of transmission eigenstates is 0 eV (Fermi level) at -0.1 V . While at $\pm 0.6\text{ V}$ and $\pm 1.4\text{ V}$, besides the transmission eigenstates of 0 eV , we also show the transmission eigenstates of the energy with the highest transmission spectra values in the bias windows (i.e. 0.3 eV for M3-T and M3-C, 0.7 eV for M1-T, M1-C and M2-T and M3-C, and 0.5 eV for M2-C).

现出了与M1和M2相反的开关特性. 值得关注的是, 从图4可以发现, M3-T分子结在 0.6 V 时 0.3 eV 能量的电子表现出了非常高的透射概率, 而M3-C分子结电子的透射概率相对于 -0.1 V 时的透射概率变低, 所以M3分子结体系在顺反异构变化过程中出现正负偏压开关比翻转的现象.

比较M1-T, M1-C, M2-T, M2-C在 $\pm 1.4\text{ V}$ 偏压下以及M3-T和M3-C在 $\pm 0.6\text{ V}$ 偏压下的透射本征态可以发现, 在 1.4 V 偏压下M1-T, M1-C, M2-T分子体系电子能量为 0.7 eV 时以及M2-C的电子能量为 0.5 eV 时都表现出非常高的透射概率, 0.6 V 偏压下M3-T分子体系电子能量为 0.3 eV 时同样表现出了非常高的透射概率, 而在负偏压下透射本征态所表现出的透射概率都较低, 因此M1-T, M1-C, M2-T, M2-C和M3-T都表现出明显的整流特性. 然而M3-C分子结的透射本征态在正偏压和负偏压下表现出的透射概率相差不大,

且都较低, 因此表现出的整流特性也非常不明显. 值得注意的是, 对于透射概率很低的透射本征态, 分子末端与漏电极的连接处往往都处于透射本征态的节面附近, 由此导致了电子波在进入漏电极时发生了相消量子干涉, 从而导致了透射概率非常低.

3.4 基组与计算方法等因素对计算结果的影响

为讨论泛函对计算结果带来的影响, 同时采用PBE泛函对各分子体系进行计算. 计算结果显示两种泛函得到体系的开关特性以及整流特性都是一致的. 不同之处在于PBE泛函计算的HOMO-LUMO能级间隔偏小, 电流偏高, 而HSE06杂化泛函改善了通常电流相对于实验偏高的问题, 修正了HOMO-LUMO能级间隔, 因此HSE06杂化泛函计算出的整流特性相对PBE泛函计算结果向高

偏压区域移动. 为了具体说明两种泛函计算结果之间的差异, 图 5 以 M3-T, M3-C 分子体系给出了 PBE 泛函的计算结果, 并与 HSE06 杂化泛函结果进行比较. 图 5(a), (b) 显示, PBE 泛函计算的 M3-T, M3-C 的 LUMO 透射峰位于 0.240 eV 和 0.328 eV, 而 HSE06 泛函计算的 LUMO 透射峰位于 0.296 eV 和 0.512 eV, 相对于 PBE 泛函, HSE06 泛函计算的 M3-T, M3-C 分子结的 LUMO 透射峰分别向右移动了 0.056 eV 和 0.184 eV, 但是主导电子输运的 LUMO 透射峰的高度及形状变化很小. 由于透射峰位置的移动, HSE06 泛函计算的电流出现明显变化的位置相对 PBE 计算结果移向高偏压方向, 进而导致 HSE06 泛函计算的整流比峰值出现在更高偏压位置. 以 M3-T 分子结为例, PBE 泛函计算结果显示在 0.3 V 偏压下整流比达到最大 (图 5(c)), 而 HSE06 泛函计算结果显示分子整流比在 0.6 V 时达到最大值. 而对于 M3-C 分

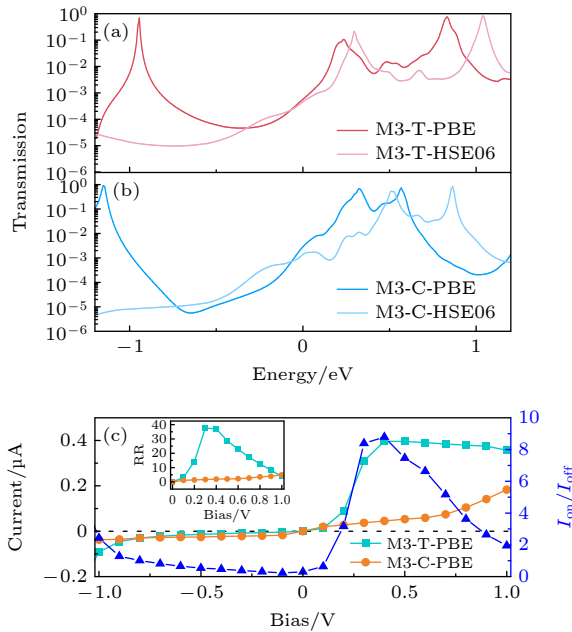


图 5 (a) M3-T 和 (b) M3-C 分子分别在 PBE 泛函和 HSE06 杂化泛函下透射谱计算结果; (c) PBE 泛函计算的 M3-T 和 M3-C 的伏-安特性曲线, 蓝色曲线为 M3 分子在顺反异构变化中的开关比, 插图为 PBE 泛函计算的 M3-T 和 M3-C 分子结的整流比随偏压之间的变化曲线

Fig. 5. Transmission spectrum calculations for (a) M3-T and (b) M3-C molecules under PBE and HSE06 hybrid functionals, respectively; (c) voltage-current characteristic curves of M3-T and M3-C calculated using PBE functionals; the blue line represents the switch ratios of the M3 molecule during trans-cis isomerization calculated using the PBE functionals; the inset shows the rectification ratios versus bias voltage for M3-T and M3-C molecular junctions.

子结, 两种泛函计算的结果都表明整流效应很低. 对于开关比来说, 两种泛函计算结果略有差异, 但 M3 分子结在顺反异构变化中表现出了开关比随正负偏压翻转的特性. 因此计算表明定量电流以及电流和整流比的特征变化位置受泛函影响明显, 但分子结的整流/开关特性在趋势上保持定性一致.

考虑到基组与偏压场对分子轨道移动规律的影响, 以 M3 分子器件为例对金原子使用 DZP 基组进行对比计算, 结果显示对于 M3-T 和 M3-C 分子使用 DZP 基组透射谱与使用 SZP 基组透射谱的变化非常小. 因此在我们研究的分子器件中, 金原子使用 SZP 基组和使用 DZP 基组对最终计算结果的影响可以忽略. 为了讨论偏压电场对体系结构及电输运性质的影响, 我们对 M3-C 以及 M3-T 分子分别沿输运方向加入 0.5 V 和 -0.5 V 的栅极

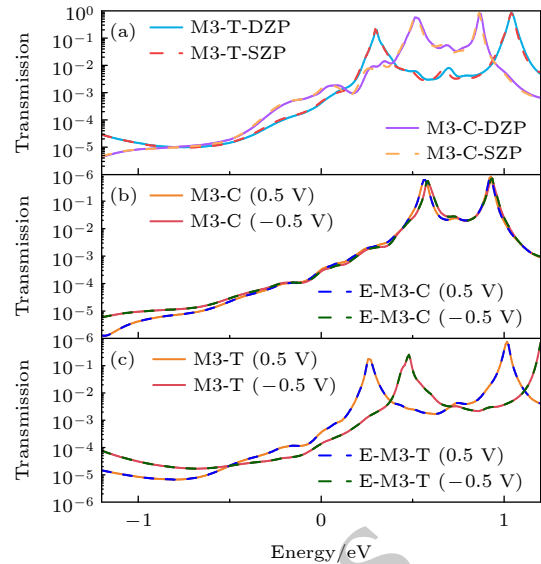


图 6 (a) M3-T, M3-C 分子分别在 DZP 和 SZP 基组下计算的透射谱; (b) M3-C, (c) M3-T 分子计算所得透射谱. 实线部分是分子在 0 V 偏压下优化结构, 在 0.5 V 和 -0.5 V 偏压下计算所得透射谱; 蓝虚线部分是将分子在 0.5 V 栅极电压优化所得结构, 在 0.5 V 偏压下计算所得透射谱; 绿虚线部分是将分子在 -0.5 V 栅极电压优化所得结构, 在 -0.5 V 偏压下计算所得透射谱

Fig. 6. (a) The transmission spectra of M3-T and M3-C molecules, calculated using the DZP and SZP basis sets, respectively; (b) the transmission spectra of M3-C and (c) M3-T; the solid lines represent the transmission spectra calculated at 0.5 V and -0.5 V biases for molecules optimized at a gate voltage of 0 V; the blue dashed lines represent the transmission spectra calculated at 0.5 V biases for molecules optimized at a gate voltage of 0.5 V; the green dashed lines represent the transmission spectra calculated at -0.5 V biases for molecules optimized at a gate voltage of -0.5 V.

电压来模拟偏压电场,对分子结进行几何结构优化后进一步计算体系透射谱.结果显示,考虑偏压电场和不考虑偏压电场优化计算出的透射谱几乎完全一致,可见偏压电场对体系几何结构影响极小,几乎不会引起分子结电输运性质的变化.

4 总 结

基于密度泛函理论和非平衡格林函数方法研究了不对称偶氮苯和偶氮萘分子结的电输运特性以及侧基对偶氮萘分子结电输运性质的调控作用.结果表明以硫酚为末端的不对称连接的偶氮苯和偶氮萘分子结不仅表现出了非常好的整流特性,而且低偏压下分子立体异构开关特性也得到了有效提高.侧基调控提高了反式偶氮萘分子结低偏压下的整流比,另外侧基还使偶氮萘分子结在顺反异构变化中产生了开关随正负偏压翻转的特性.分子体系较高的整流性能源于负偏压下主导分子电输运的LUMO能级远离费米能级.分子体系处于“关”态时的低电子透射率是由于分子末端与漏电极的连接点处于电子透射本征态的节面附近而产生的量子干涉相消效应导致的.不同泛函的计算结果表明分子结的整流和开关特性在趋势上保持定性一致.

参考文献

- [1] Guo A M, Sun Q F 2017 *Phys. Rev. B* **95** 155411
- [2] Li P H, Zhou L, Zhao C, Ju H Y, Gao Q H, Si W, Cheng L, Hao J, Li M M, Chen Y J 2022 *Rep. Prog. Phys.* **85** 086401
- [3] Li X H, Wu Q Q, Bai J, Hou S J, Jiang W L, Tang C, Song H, Huang X J, Zheng J T, Yang Y, Liu J Y, Hu Y, Shi J, Liu Z T, Lambert C J, Zhang D Q, Hong W J 2020 *Angew. Chem. Int. Ed.* **59** 3280
- [4] Lu Z X, Zheng J T, Shi J, Zeng B F, Yang Y, Hong W J, Tian Z Q 2021 *Small Methods* **5** 2001034
- [5] Xu B Q, Tao N J 2003 *Science* **301** 1221
- [6] Wan Z, Zheng C F, Liu L, Ge Y L, Zhang G P, Qiu S, Wang H, Li Z L 2025 *Chin. Phys. B* **34** 087202
- [7] Fan Z Q, Sun W Y, Jiang X W, Zhang Z H, Deng X Q, Tang G P, Xie H Q, Long M Q 2017 *Carbon* **113** 18
- [8] Suo Y Q, Liu R, Sun F, Niu L L, Wang S S, Liu L, Li Z L 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 208502 (in Chinese) [索雨晴, 刘然, 孙峰, 牛乐乐, 王双双, 刘琳, 李宗良 2020 *物理学报* **69** 208502]
- [9] Zhang Y P, Chen L C, Zhang Z Q, Cao J J, Tang C, Liu J Y, Duan L L, Huo Y, Shao X F, Hong W J, Zhang H L 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 6531
- [10] Niu L L, Fu H Y, Suo Y Q, Liu R, Sun F, Wang S S, Zhang G P, Wang C K, Li Z L 2021 *Physica E* **128** 114542
- [11] Adijiang A, Ge Y L, Feng H, Yan Y, Zuo X, Wang H Y, Zhao X Y, Tan M, Zhang S R, Xu X N, Chen L C, Wang C K, Li Z L, Xiang D 2025 *Chem. Sci.* **16** 1785
- [12] Fu H Y, Sun F, Liu R, Suo Y Q, Bi J J, Wang C K, Li Z L 2019 *Phys. Lett. A* **383** 867
- [13] Sun F, Liu R, Liu L, Yan Y, Wang S S, Yang Z, Suo Y Q, Wang C K, Li Z L 2022 *Physica E* **140** 115186
- [14] Guo C Y, Chen X, Ding S Y, Mayer D, Wang Q L, Zhao Z K, Ni L F, Liu H T, Lee T, Xu B Q, Xiang D 2018 *ACS Nano* **12** 11229
- [15] Li Z L, Fu X X, Zhang G P, Wang C K 2013 *Chin. J. Chem. Phys.* **26** 185
- [16] Fu X Y, Yang Z, Qin S A, Wang C K, Li Z L, Qiu S 2024 *Chin. J. Phys.* **92** 1566
- [17] Zhao W K, Zou D Q, Yang C L, Sun Z P 2017 *J. Mater. Chem. C* **5** 8862
- [18] Liu R, Han Y M, Sun F, Khatri G, Kwon J, Nickle C, Wang L J, Wang C K, Thompson D, Li Z L, Nijhuis C A, Del Barco E 2022 *Adv. Mater.* **34** 2202135
- [19] Li J, Hou S J, Yao Y R, Zhang C Y, Wu Q Q, Wang H C, Zhang H W, Liu X Y, Tang C, Wei M X, Xu W, Wang Y P, Zheng J T, Pan Z C, Kang L X, Liu J Y, Shi J, Yang Y, Lambert C J, Xie S Y, Hong W J 2022 *Nat. Mater.* **21** 917
- [20] Sun F, Liu L, Zheng C F, Li Y C, Yan Y, Fu X X, Wang C K, Liu R, Xu B Q, Li Z L 2023 *Nanoscale* **15** 12586
- [21] Zhang C, Du M H, Cheng H P, Zhang X G, Roitberg A E, Krause J L 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 158301
- [22] Kim Y, Garcia-Lekue A, Sysioiev D, Frederiksen T, Groth U, Scheer E 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 226801
- [23] Liu R, Bi J J, Xie Z, Yin K K, Wang D Y, Zhang G P, Xiang D, Wang C K, Li Z L 2018 *Phys. Rev. Appl.* **9** 054023
- [24] Smaali K, Lenfant S, Karpe S, Oçafraim M, Blanchard P, Deresme D, Godey S, Rochefort A, Roncali J, Vuillaume D 2010 *ACS Nano* **4** 2411
- [25] Martin S, Haiss W, Higgins S J, Nichols R J 2010 *Nano Lett.* **10** 2019
- [26] Zheng C F, Mu Y Q, Li Z L, Zhang G P 2024 *Chin. J. Chem. Phys.* **37** 644
- [27] Zhang G P, Mu Y Q, Zhao J M, Huang H, Hu G C, Li Z L, Wang C K 2019 *Physica E* **109** 1
- [28] Jiang Z L, Wang H, Wang Y F, Sanvito S, Hou S M 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 27344
- [29] Lee J, Chang H, Kim S, Bang G S, Lee H 2009 *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** 8501
- [30] Li L, Zhang J Y, Yang C Y, Huang L, Zhang J, Bai J, Redshaw C, Feng X, Cao C Y, Huo N J, Li J B, Tang B Z 2021 *Small* **17** 2103125
- [31] Bricks J L, Kovalchuk A, Trieflinger C, Nofz M, Büschel M, Tolmachev A I, Daub J, Rurack K 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 13522
- [32] Samain F, Ghosh S, Teo Y N, Kool E T 2010 *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** 7025
- [33] Liu L, Sun F, Li Y C, Yan Y, Liu B X, Yang Z, Qiu S, Li Z L 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 088502 (in Chinese) [刘琳, 孙峰, 李雨晨, 严岩, 刘冰心, 羊志, 邱帅, 李宗良 2023 *物理学报* **72** 048504]
- [34] Wei X, Wang J Y, Chang X Y, He S H, Duan P, Jia C C, Guo X F 2024 *Nano Lett.* **24** 9399
- [35] Ren H Y, Li P H, Hao J, Xiong W, Pei L Q, Wang B Y, Zhao C, He S H, Jin S, Lu J T, Wang J Y, Jia C C, Guo X F 2025 *ACS Mater. Lett.* **7** 754
- [36] Kumar A S, Ye T, Takami T, Yu B C, Flatt A K, Tour J M, Weiss P S 2008 *Nano Lett.* **8** 1644
- [37] Döbbelin M, Ciesielski A, Haar S, Osella S, Bruna M, Minoia A, Grisanti L, Mosciatti T, Richard F, Prasetyanto E A, De

- Cola L, Palermo V, Mazzaro R, Morandi V, Lazzaroni R, Ferrari A C, Beljonne D, Samori P 2016 *Nat. Commun.* **7** 11090
- [38] Ferri V, Elbing M, Pace G, Dickey M D, Zharnikov M, Samori P, Mayor M, Rampi M A 2008 *Angew. Chem. Int. Ed.* **47** 3407
- [39] Li Y R, Xue B, Yang J H, Jiang J L, Liu J, Zhou Y Y, Zhang J S, Wu M J, Yuan Y, Zhu Z S, Wang Z J, Chen Y L, Harabuchi Y, Nakajima T, Wang W, Maeda S, Gong J P, Cao Y 2024 *Nat. Chem.* **16** 446
- [40] He F X, Ren X G, Jiang J, Zhang G Z, He L X 2022 *J. Phys. Chem. Lett.* **13** 427
- [41] Zhang D L, Feng Y, Xu X N, Jia K Q, Emusani R, Zhang Z Y, Zhang J Y, Zuo X, Zhao Z B, Li T, Ma L, Xiang D 2025 *Phys. Rev. Lett.* **135** 218001
- [42] Cabanes V D, Van Dyck C, Osella S, Cornil D, Cornil J 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 27737
- [43] Zhang C, He Y, Cheng H P 2006 *Phys. Rev. B* **73** 125445
- [44] Tan M, Sun F, Zhao X Y, Zhao Z B, Zhang S R, Xu X N, Adijiang A, Zhang W, Wang H Y, Wang C K, Li Z L, Scheer E, Xiang D 2024 *J. Am. Chem. Soc.* **146** 6856
- [45] Yan Y, Sun F, Yang Z, Kong C Y, Ge Y L, Chen D H, Qiu S, Li Z L 2024 *Acta Phys. Sin.* **73** 088502 (in Chinese) [严岩, 孙峰, 羊志, 孔程昱, 葛云龙, 陈登辉, 邱帅, 李宗良 2024 *物理学报* **73** 088502]
- [46] Chen F, Liang Q M, Lin L X, Zhang Q C, Yang Y 2023 *J. Mater. Chem. C* **11** 14515
- [47] Hao J, Wang B Y, Zhao C, Huo Y N, Wang J Y, Jia C C, Guo X F 2024 *Sci. China Mater.* **67** 1994
- [48] Chen Z X, Chen L J, Liu J P, Li R H, Tang C, Hua Y H, Chen L C, Shi J, Yang Y, Liu J Y, Zheng J T, Chen L N, Cao J K, Chen H, Xia H P, Hong W J 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 3453
- [49] Chen W B, Li H X, Widawsky J R, Appayee C, Venkataraman L, Breslow R 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 918
- [50] Büttiker M, Imry Y, Landauer R, Pinhas S 1985 *Phys. Rev. B* **31** 6207
- [51] Díez-Pérez I, Hihath J, Lee Y, Yu L, Adamska L, Kozhushner M A, Oleynik I I, Tao J N 2009 *Nat. Chem.* **1** 635
- [52] Zhang G P, Hu G C, Li Z L, Wang C K 2011 *Chin. Phys. B* **20** 127304
- [53] Wang K, Zhou J, Hamill J M, Xu B Q 2014 *J. Chem. Phys.* **141** 054712
- [54] Nerngchamnong N, Yuan L, Qi D C, Li J, Thompson D, Nijhuis C A 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 113
- [55] Li Y, Thompson D, Cao L, Nerngchangnong N, Nijhuis C A 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 17910
- [56] Wu S D, Chen Z Z, Sun W J, Shi L Y Y, Shen A K, Cao J J, Liu Z T, Lambert C J, Zhang H L 2024 *ACS Nano* **18** 31547

Rectification and switching properties of azo molecular junctions*

KONG Chengyu GE Yunlong JIA Zhaoge LI Min ZHU Rongjin
ZHANG Guangping LI Zongliang[†] QIU Shuai[‡]

(School of Physics and Optoelectronics, Shandong Normal University, Jinan 250358, China)

(Received 11 December 2025; revised manuscript received 3 March 2026)

Abstract

Azobenzene derivatives, which can change their conformation between cis and trans stereoisomers upon ultraviolet or visible light irradiation, have attracted considerable attention in the designs of single-molecule functional device. The electronic transport properties of azobenzene and azonaphthalene molecular junctions are investigated by using the density functional theory and non-equilibrium Green's function method. The calculations demonstrate that the azobenzene and azonaphthalene molecular junctions with asymmetric thiol anchoring groups show excellent rectification properties. In addition, the low-bias switching ratio of the molecular junctions during the cis-trans stereoisomerization transformations is significantly enhanced. The electronic transport properties of the molecular systems are dominated by the lowest unoccupied molecular orbitals (LUMOs). In the negative bias regime, the LUMO-contributed transmission peaks move away from the Fermi level, thereby suppressing the transmission probability of the azo molecular junctions. This mechanism is responsible for the high rectification ratio of the azobenzene and azonaphthalene molecular junctions. The

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12474286, 22573060, 12204281).

[†] Corresponding author. E-mail: lizongliang@sdmu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: qiushuai@sdmu.edu.cn

numerical results show that, for the molecular junctions with “off” states, the contacts between the molecules and the drain electrodes are located near the nodes of transmission eigenstates, which lead to significant destructive quantum interference effect when electrons enter the drain electrode. Therefore, controlling the quantum interference of the electron wave can effectively enhance the switching and rectification performance of the molecular junction. Side-substituent not only enhances the low-bias rectification performance of the trans- azonaphthalene molecular junctions, but also results in the reverse of stereoisomeric switch of the azonaphthalene molecular junction under positive and negative biases. This property can be used to design single-molecule logic circuits. Compared with the calculations of the HSE06 hybrid functional, the HOMO-LUMO energy gaps calculated with the PBE functional are relatively smaller, which results in higher current values. Consequently, the rectification characteristics obtained using the HSE06 hybrid functional shift towards the higher bias region compared to those obtained using the PBE functional.

Keywords: molecular device, azobenzene molecular junction, molecular rectifier, molecular switch

DOI: [10.7498/aps.75.20251703](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251703)

CSTR: [32037.14.aps.75.20251703](https://cstr.net.cn/ipac/32037.14.aps.75.20251703)

In Press