

连接位点和共轭长度调控分子结的量子干涉与热电性能*

唐文思¹⁾ 何雯¹⁾ 伍丹^{1)†} 曹煊浩¹⁾ 黄淋^{2)‡} 范志强^{1)††}

1) (长沙理工大学物理与电子科学学院, 湖南省柔性电子材料基因组工程重点实验室, 长沙 410114)

2) (江西理工大学能源与机械工程学院, 能源材料计算中心, 南昌 330013)

(2026 年 2 月 11 日收到; 2026 年 3 月 12 日收到修改稿)

量子干涉效应作为分子器件中独特性质, 对器件电荷传输具有重要调节作用, 这将为设计高开关比和高热电优值的器件提供助力. 因此, 本工作采用第一性原理计算结合非平衡格林函数方法, 研究了扩展线性共轭分子结的热电输运性质. 研究表明, 量子干涉行为受分子连接位点所属子晶格的影响. 当连接位点属于同一子晶格时, 费米能级附近会出现相消干涉; 而连接位点属于不同子晶格时, 则表现为相长干涉. 由于量子干涉的作用, 分子结的电导对分子长度的依赖较弱. 相比之下, 塞贝克系数随分子长度的增大而显著增大, 这主要源于最高占据分子轨道 (HOMO) 与最低未占据分子轨道 (LUMO) 之间能隙的减小. 量子干涉效应与分子长度的协同调控可显著提升分子结的热电性能, 其最大热电优值 (ZT) 可达到 7.92. 本研究结果为高性能分子热电器件的合理设计提供了重要的理论依据.

关键词: 第一性原理, 分子器件, 量子干涉, 热电输运**DOI:** 10.7498/aps.75.20260235**CSTR:** 32037.14.aps.75.20260235

1 引言

分子器件因其超小尺度 (1—2 nm) 和多样化的电学功能, 已成为下一代纳米电子器件的重要候选者^[1,2]. 通过调控电学性质, 研究人员已实现了整流^[3]、开关^[4]、负微分电阻^[5]以及晶体管^[6,7]等分子级电子功能. 在温度梯度的驱动下, 热电器件能够实现热能与电能之间的直接转化, 在人工智能^[8]、可穿戴电子^[9,10]、火灾预警^[11]以及建筑^[12]等领域展现出重要的应用前景. 热电器件的能量转换效率通常由无量纲参数热电优值 (ZT) 来表征, 其定义

为 $ZT = \frac{\sigma S^2}{\kappa_{\text{el}} + \kappa_{\text{ph}}} T$. 然而, 由于电导率 (σ)、塞贝克系数 (S)、电子热导率 (κ_{el}) 之间存在强烈耦合, 由传统无机半导体材料构成的热电器件其能量转换效率仍受到显著限制^[13,14]. 以往研究表明, 由于量子限制效应, 准一维分子结有望获得优异的热电性能^[15–17]. 此外, 由于电极与分子的尺寸不匹配, “金属-分子-金属”异质结中产生强烈的界面声子散射, 进一步抑制了声子热导^[18–21]. 目前实验测量得到的分子结热导值通常处于~10—100 pW/K^[22,23], 相比于由石墨烯、硅纳米线等半导体材料构成的器件低约 2—4 个数量级^[24,25]. 分子器件中的电荷传输主要由前线分子轨道主导, 即最高占据分子轨

* 国家自然科学基金 (批准号: 12204066)、湖南省自然科学基金 (批准号: 2025JJ50044)、湖南省教育厅科研基金 (批准号: 25A0169) 和长沙理工大学研究生科研创新项目 (批准号: CLKYCX24083) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: danwu@csust.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: lin_huang@hnu.edu.cn

†† 通信作者. E-mail: zqfan@csust.edu.cn

道 (HOMO) 和最低未占据分子轨道 (LUMO)^[26,27]. 通过分子结构设计^[28]、外场调控^[29] 以及分子-电极界面与分子构象的优化^[30,31], 可调节前线轨道能级位置和分子-电极耦合强度, 从而提升功率因子.

分子器件中的量子干涉效应源于不同分子能级之间的相位相干性, 这种相干性既可增强也可抑制电荷传输^[32,33]. Gunasekaran 等^[34] 的研究表明, 连接位点不同会产生不同的量子干涉现象, 苯环中的对位连接会诱导相长干涉, 而间位连接则产生相消干涉. 此外, Yoshizawa 等^[35] 研究了并三苯分子结中的电子输运, 指出如 1, 4-、2, 6-和 9, 10-连接方式表现为相长量子干涉, 而 2, 7-等连接方式则表现为相消量子干涉. 这主要由 HOMO 与 LUMO 等透射路径间的相位差决定^[34,36,37]. 与石墨烯类似, 由 sp^2 杂化碳原子构成的交替烃共轭分子体系 (如苯、萘和蒽), 其平面 π 共轭网络遵循内在的结构规律: 根据原子间的连接方式, 所有碳原子可被划分为 A 和 B 两个子晶格^[38,39]. 在此框架下, 苯中的对位碳原子对与并三苯中的 1-4、2-6 及 9-10 碳原子对分别位于不同的子晶格上, 而苯中的间位碳原子与并三苯中的 2-7 碳原子对则均属于同一子晶格. 上述结果表明, 在线性共轭分子结中, 量子干涉行为与分子连接位点是否位于同一子晶格具有内在关联.

此外, 量子干涉能够对电子透射函数产生有效调控, 是实现分子开关和场效应管的重要物理机制之一^[40-43], 并已成为提升分子热电性能的重要手段^[44,45]. 研究人员提出了多种利用量子干涉调控分子器件中热电输运的策略, 包括杂原子取代^[46,47]、栅极电压调控^[48]、电极材料及锚定基团的变化^[40,49]、分子骨架的定向化学修饰^[50] 以及分子长度调控^[51,52] 等. 例如, Visontai 等^[51] 报道, 在并苯二硫醇盐分子线中, 量子干涉导致低偏压电导呈现振荡性的长度依赖关系, 并且在位连接条件下的短分子长度区间内, 电导甚至会随分子长度的增大而增大. 然而在相干隧穿机制下, 分子结电导通常随分子长度呈指数衰减^[53,54]. 尽管塞贝克系数随长度增大而升高, 但热电优值并未显著增大^[24,55-57]. 由于量子干涉能够改变分子电导对长度的依赖关系, 而塞贝克系数同样对分子长度具有依赖性, 因此量子干涉与分子长度能否协同调控并提升分子结的 ZT 值成为一个值得进一步探讨的问题. 为此, 基于密度泛函理论结合非平衡格林函数方法, 对扩展线性共轭

分子的热电特性进行系统研究. 当电子从相同子晶格注入并流出时会引发相消干涉, 而电子从不同子晶格注入并流出时, 则发生相长干涉. 此外, 引入量子干涉使电导对分子长度的依赖性减弱, 而塞贝克系数则得到显著增强. 在忽略声子热导贡献的情况下, 这两种效应的协同作用使体系获得了较高的热电优值, 其数值可达 7.92. 这为调控分子器件的热电性能提供一种有效策略.

2 模型与方法

扩展线性共轭分子结构如图 1(a) 所示, 其末端苯环的对位碳原子通过硫锚定原子与 4×4 Au (1 1 1) 电极表面相连构成“电极-中心分子-电极”的“三明治”结构. 为确保分子-电极耦合的稳定性, 硫原子连于 Au(1 1 1) 表面的空心位上方, 其结构如图 1(b) 所示. 为方便讨论将分子结简记为 p-M-p, 其中 M 表示位于中心区域的并苯分子. 在分子结构中, 分别采用 a (蓝色) 和 b (绿色) 表征两种不同的子晶格属性, n 表示并苯骨架中所包含的苯环数目. 根据与硫锚定原子相连的分子两端碳原子所属子晶格是否相同, 将图 1(a) 中的构型分别标记为 p-Ant-p (aa) 和 p-Ant-p (ab), 该结构在实验中已得到精确制备^[58]. 进一步通过改变并苯结构中苯环的数目 n ($n = 3, 4, 5, 6, 7$, 分别对应 Ant, Tet, Pent, Hex 和 Hep), 构建了分子结 p-Tet-p (aa), p-Tet-p (ab), p-Pent-p (aa), p-Pent-p (ab), p-Hex-p (aa), p-Hex-p (ab), p-Hep-p (aa) 以及 p-Hep-p (ab).

几何结构优化、电子结构以及电输运性质的计算均基于非平衡格林函数方法与密度泛函理论相结合的第一性原理, 采用 Atomistix ToolKit (ATK) 软件实现. 布里渊区采样采用 $3 \times 3 \times 150$ 的 Monkhorst-Pack k 点网格, 原子力收敛阈值设定为 $0.01 \text{ eV}/\text{\AA}$, 网格截断能取为 370 Ry , 自洽迭代的能量收敛精度设定为 10^{-4} eV . 交换关联势采用基于 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 形式的广义梯度近似 (GGA). 利用 MATLAB 软件包计算热电输运特性, 具体包括 S , σ , κ_{el} , ZT . 相关表达式如下^[1,59]:

$$S(\mu) = -\frac{1}{eT} \frac{L_1(\mu, T)}{L_0(\mu, T)}, \quad (1)$$

$$\sigma(\mu) = e^2 L_0(\mu, T), \quad (2)$$

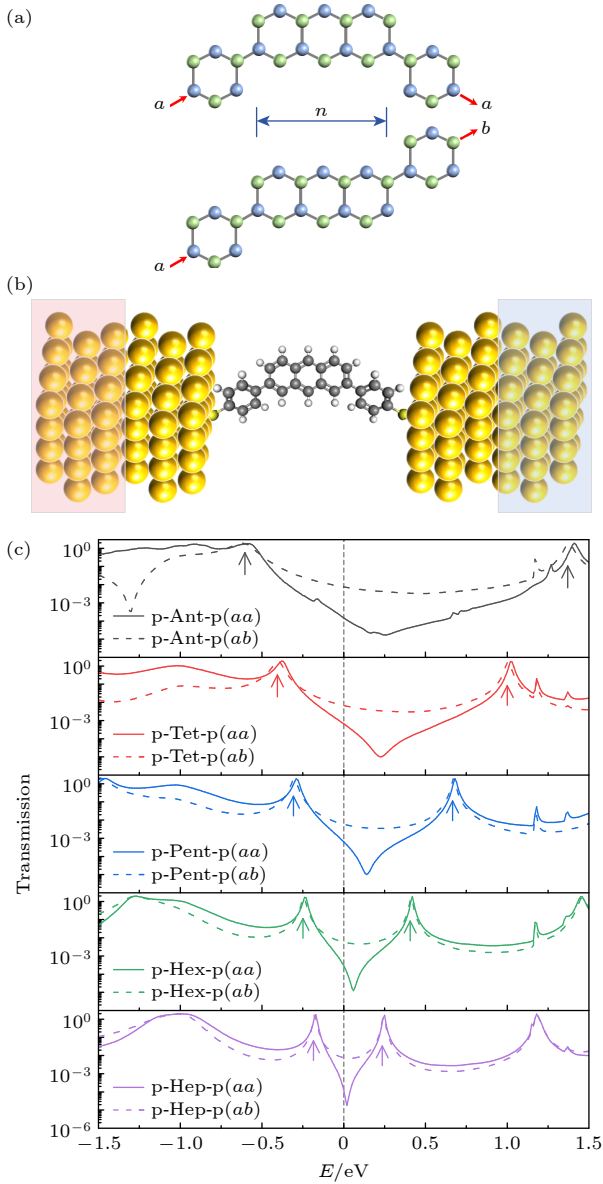


图1 (a) 分子结构的连接方式示意图, 其子晶格属性分别用 a (蓝色) 与 b (绿色) 表示, n 表示并苯骨架中苯环的数目; (b) 分子结 p-Ant-p (aa) 的示意图, 其左右半无限电极延伸至 $z = \pm\infty$; (c) 中心分子中并苯结构取不同苯环数目 ($n = 3-7$) 的 p-M-p (aa) 和 p-M-p (ab) 连接下各分子结的透射谱, 竖直虚线表示费米能级的位置, 标记在费米能级左侧及右侧峰值的箭头, 分别对应于 HOMO 与 LUMO 的共振峰

Fig. 1. (a) Schematic diagram of the molecular structure showing the connectivity. The sublattice parameters a (blue) and b (green) are indicated. n denotes the number of benzene rings in the acene backbone. (b) Schematic of the p-Ant-p (aa) molecular junction, where the left and right semi-infinite electrodes extend to $z = \pm\infty$. (c) Transmission function of molecular junction with central acene molecules ($n = 3-7$) for p-M-p (aa) and p-M-p (ab) connections. The vertical dashed line marks the Fermi level. Arrows indicate the HOMO and LUMO resonance peaks on the left and right of the Fermi level.

$$\kappa_{\text{el}}(\mu) = \frac{1}{T} \left[L_2(\mu, T) - \frac{L_1^2(\mu, T)}{L_0(\mu, T)} \right], \quad (3)$$

$$ZT = \frac{\sigma S^2}{\kappa_{\text{el}} + \kappa_{\text{ph}}} T, \quad (4)$$

式中, μ 为化学势, T 指绝对温度, e 为元电荷的绝对值, κ_{ph} 为声子贡献的热导. $L_1(\mu, T)$ 和 $L_0(\mu, T)$ 为输运积分, 其比值反映费米能级附近电子输运的不对称性, 一般定义为

$$L_n(\mu, T) = \int \tau(E) (E - \mu)^n \left(-\frac{\partial f}{\partial E} \right) dE, \quad n = 0, 1, \quad (5)$$

其中, $\tau(E)$ 为能量依赖的输运函数, f 为费米-狄拉克分布函数.

3 结果与讨论

图1(c) 给出了并苯骨架中苯环数目取 $n = 3-7$ 时, 各分子结的透射系数随能量的变化, 其中实线和虚线分别对应 p-M-p (aa) 构型和 p-M-p (ab) 构型. 结果表明, 在 HOMO 和 LUMO 能级之间, 两种类型的透射谱有显著差异. 在费米能级附近, p-M-p (ab) 构型的传输函数较为平滑, 而 p-M-p (aa) 构型则表现出显著的反共振特征. 随着 n 增大, 反共振峰逐渐变尖并向费米能级移动. 这是由于输运中存在 σ 和 π 通道, 分别对应由分子 σ 键轨道和 π 共轭轨道主导的电子传输. 随着分子长度增大, 分子与电极之间耦合减弱, 导致 σ 通道对费米能级附近透射的贡献减弱. 因此, 电子输运主要由 π 通道主导. π 通道中不同透射路径之间的相位差使电子波函数发生相消叠加, 从而产生相消量子干涉效应. 在苯环数量相同的情况下, p-M-p (aa) 与 p-M-p (ab) 结构的透射系数最大差异超过两个数量级. 值得注意的是, 随着苯环数目 n 从 3 增至 7, HOMO 和 LUMO 共振峰分别向费米能级移动约 0.45 eV 和 1.14 eV. 表明随着并苯分子长度的增大, HOMO 与 LUMO 之间的能隙逐渐减小.

分子投影自洽哈密顿量 (MPSH) 本征态为理解分子结中的量子干涉机理提供了直观表征. 根据 Yoshizawa 等 [35,60] 提出的轨道对称性规则, 在费米能级附近, 格林函数的主要贡献来源于 HOMO 和 LUMO 轨道, 其表达式可写为如下形式:

$$G(E) = \frac{C_{\text{rHOMO}} C_{\text{sHOMO}}^*}{E_F - \varepsilon_{\text{HOMO}} \pm i\eta} + \frac{C_{\text{rLUMO}} C_{\text{sLUMO}}^*}{E_F - \varepsilon_{\text{LUMO}} \pm i\eta}, \quad (6)$$

其中, $C_{r/s,HOMO}$ 和 $C_{r/s,LUMO}$ 是 HOMO 和 LUMO 在连接位点 r 和 s 的分子轨道系数; ε_{HOMO} 和 ε_{LUMO} 是 HOMO/LUMO 的轨道能量; η 是一个由局域态密度和格林函数虚部之间关系决定的无限小的数. 量子干涉的性质由轨道系数 $C_{r,HOMO}C_{s,HOMO}^*$ 和 $C_{r,LUMO}C_{s,LUMO}^*$ 的相对符号决定. 当符号相同时, HOMO 与 LUMO 的贡献相互抵消, 产生相消量子干涉; 而符号相反时, 则形成相长量子干涉. 图 2 给出了 p-M-p (*aa*) 与 p-M-p (*ab*) 结构的 MPSH 前线轨道空间分布. 对于 p-Ant-p (*aa*) 和 p-Hep-p (*aa*) 结构, 两侧硫原子处的 HOMO 轨道系数具有相同符号, LUMO 轨道系数符号也相同, 因此表达式中 $C_{r,HOMO}C_{s,HOMO}^*$ 与 $C_{r,LUMO}C_{s,LUMO}^*$ 的符号均为正, 表明其符号一致. 类似地, 对于 p-Tet-p (*aa*), p-Pent-p (*aa*) 和 p-Hex-p (*aa*) 结构, HOMO 与 LUMO 在两侧连接位点处的轨道系数符号均为负, 同样说明具有相同符号. 由此可知, 在 p-M-p (*aa*) 构型中, HOMO 与 LUMO 的贡献相互抵消, 从而产生相消量子干涉. 相比之下, 在 p-M-p (*ab*) 构型中, 表达式中 $C_{r,HOMO}C_{s,HOMO}^*$ 与 $C_{r,LUMO}C_{s,LUMO}^*$ 的符号相反, 从而使 HOMO 与 LUMO 的贡献相互增强, 导致相长量子干涉.

此外, 为了验证分子结构连接处晶格属性与量子干涉的内在联系在扩展线性共轭分子结构中的普适性, 通过改变苯环与分子两端硫原子之间的连接位置, 构建了 4 种分子结构, 即 m-Ant-m (*bb*), m-Ant-m (*ba*), m-Ant-p (*ba*) 和 m-Ant-p (*bb*), 见

图 3(a), (b). 图 3(c), (d) 呈现了相应的透射系数, 并未观察到明显的相消干涉现象, 进一步计算了 m-Ant-m (*bb*), m-Ant-m (*ba*), m-Ant-p (*bb*), m-Ant-p (*ba*) 四种结构的 MPSH 前线轨道空间分布, 如图 4 所示.

对于 m-Ant-m (*bb*), m-Ant-p (*bb*) 结构来说, 两侧硫原子上的 HOMO 轨道系数相反, LUMO 轨道系数也相反, 故式子中 $C_{r,HOMO}C_{s,HOMO}^*$ 与 $C_{r,LUMO}C_{s,LUMO}^*$ 的符号都为负, 说明其符号相同, 因此 m-Ant-m (*bb*) 和 m-Ant-p (*bb*) 结构都存在相消量子干涉. 然而对于 m-Ant-m (*ba*), m-Ant-p (*ba*) 而言, 两侧硫原子上的 HOMO 轨道系数相同, LUMO 轨道系数相反, 故 $C_{r,HOMO}C_{s,HOMO}^*$ 与 $C_{r,LUMO}C_{s,LUMO}^*$ 的符号一正一负, 说明其符号相反, 因此, 得出 m-Ant-m (*ba*) 与 m-Ant-p (*ba*) 结构存在相长量子干涉. 但在 m-Ant-m (*bb*) 和 m-Ant-p (*bb*) 结构的透射谱没有明显的反共振波谷, 主要是由于 π 通道中不同分子轨道形成的多条传输路径之间存在相位差, 从而产生相消量子干涉并在透射谱中形成干涉波谷; 而 σ 通道未表现出相消干涉, 其透射贡献在一定程度上填补了 π 通道中干涉波谷, 使得总透射谱趋于平滑^[61,62]. 以上论述表明, 当电子从 A(B) 子晶格注入并从 A(B) 子晶格流出时, 费米能级附近出现相消量子干涉; 而当电子从 A(B) 子晶格注入并从 B(A) 子晶格流出时, 则表现为相长量子干涉. 说明在扩展线性共轭分子体系中, 依据分子两端连接位点的子晶格属性是否相同, 即可有效预测其量子干涉特性.

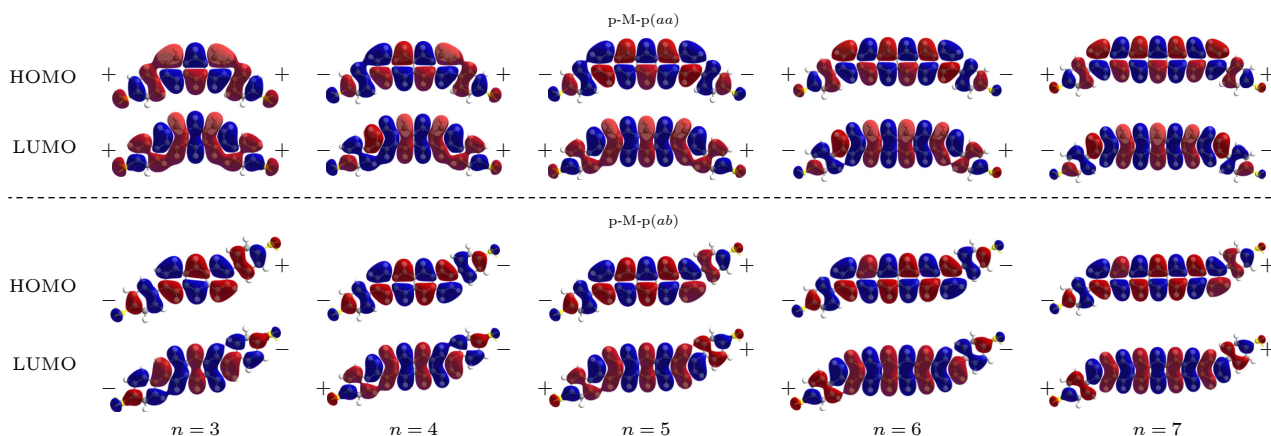


图 2 分子结 p-M-p (*aa*) 和 p-M-p (*ab*) 的 MPSH 前线轨道空间分布. 红色和蓝色区域分别表示分子轨道的正相位和负相位 (等值面取 0.01), 锚定硫原子上标注的“+”和“-”分别对应其相应的相位属性

Fig. 2. Spatial distributions of the frontier MPSH orbitals for the p-M-p (*aa*) and p-M-p (*ab*) molecular junctions. The red and blue regions denote the positive and negative phases of the molecular orbitals, respectively (isosurface value: 0.01). The “+” and “-” symbols labeled on the anchoring sulfur atoms indicate the corresponding phase characteristics.

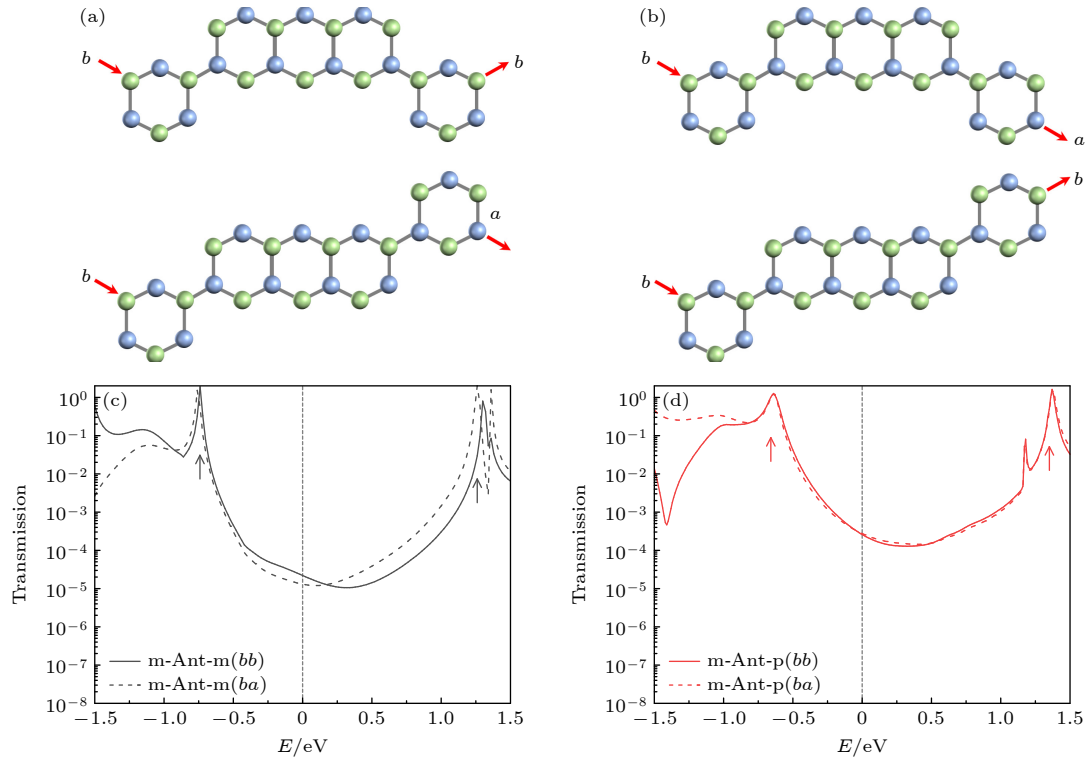


图3 (a) m-Ant-m (*bb*), m-Ant-m (*ba*) 和 (b) m-Ant-p (*ba*), m-Ant-p (*bb*) 分子结构示意图; (c) m-Ant-m (*bb*), m-Ant-m (*ba*) 和 (d) m-Ant-p (*ba*), m-Ant-p (*bb*) 四种连接下各分子结的透射谱

Fig. 3. Molecular structure diagram of (a) m-Ant-m (*bb*), m-Ant-m (*ba*) and (b) m-Ant-p (*ba*), m-Ant-p (*bb*); transmission functions of (c) m-Ant-m (*bb*), m-Ant-m (*ba*) devices and (d) m-Ant-p (*bb*), m-Ant-p (*ba*) molecular junction.

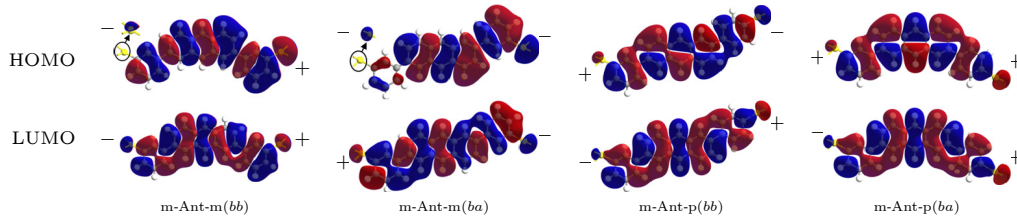


图4 分子结 m-Ant-m (*bb*), m-Ant-m (*ba*), m-Ant-p (*bb*), m-Ant-p (*ba*) 的 MPSH 前线轨道空间分布. 红色和蓝色区域分别表示分子轨道的正相位和负相位 (等值面取 0.01), 分别用 “+” 和 “-” 标记在硫原子上. 为清晰呈现 HOMO 轨道中硫原子的相位细节, 该区域采用 0.005 的小等值面进行绘制

Fig. 4. Frontier MPSH orbital distributions of the molecular junctions m-Ant-m(*bb*), m-Ant-m (*ba*), m-Ant-p (*bb*), and m-Ant-p (*ba*). Red and blue denote positive and negative orbital phases, respectively (isovalue = 0.01), marked by “+” and “-” on the sulfur atoms. A smaller isovalue of 0.005 is used to highlight details of the sulfur atoms in the HOMO orbitals.

上述结果表明, 不同的子晶格连接方式会产生不同的量子干涉效应, 从而影响费米能级附近的透射谱特征. 由于分子结的电导和塞贝克系数均由费米能级附近透射函数的特征所决定, 量子干涉导致的透射谱差异将直接反映在其输运与热电性能中. 因此, 接下来讨论 p-M-p (*aa*) 和 p-M-p (*ab*) 构型的热电特性. 如图 5(a) 所示, 计算得到的电导值显示出与相应传输特性一致的能量依赖性. 在苯环数目 n 相同的情况下, p-M-p (*ab*) 构型的电导整体高于 p-M-p (*aa*) 构型. 分别对比 p-M-p (*aa*) 与 p-M-

p (*ab*) 构型下不同苯环数目的透射谱可以发现, 体系电导随分子长度的变化并不显著. 这种行为与在相干隧穿传输机制下, 分子导线中通常观察到的电导随长度呈指数衰减的特性形成了鲜明对比 [53,54]. 这表明量子干涉效应削弱了电导的长度依赖性. 如图 1(c) 所示, 在费米能级附近, p-Hep-p (*aa*) 结构的透射函数对数斜率明显大于其他构型, 因此在费米能级附近其塞贝克系数的幅值最大. 当能量接近 -0.01 eV 时, p-Hep-p (*aa*) 构型的塞贝克系数达到最大, 为 $401 \mu\text{V/K}$.

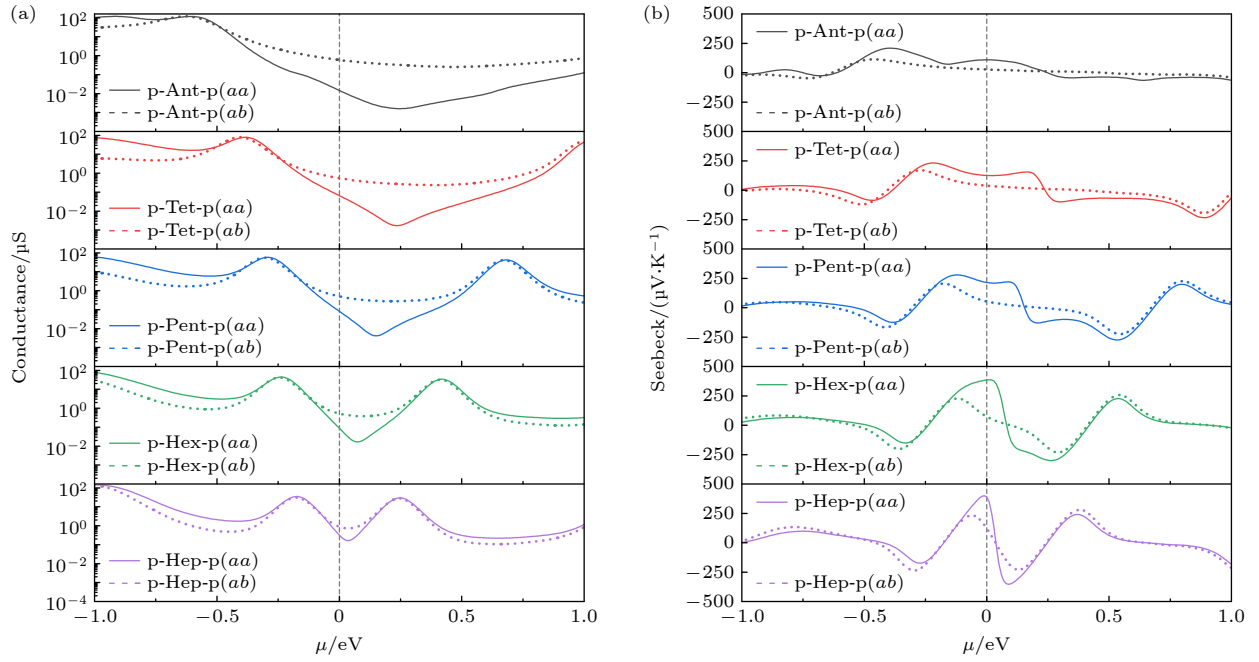


图 5 中心分子中并苯结构数目为 $n = 3-7$ 时, p-M-p (*aa*) 与 p-M-p (*ab*) 连接构型下各分子结的 (a) 电导和 (b) 塞贝克系数
Fig. 5. (a) Electrical conductance and (b) Seebeck coefficient of the molecular junction with p-M-p (*aa*) and p-M-p (*ab*) connection configurations for central molecules with an acene backbone consisting of $n = 3-7$ fused benzene rings.

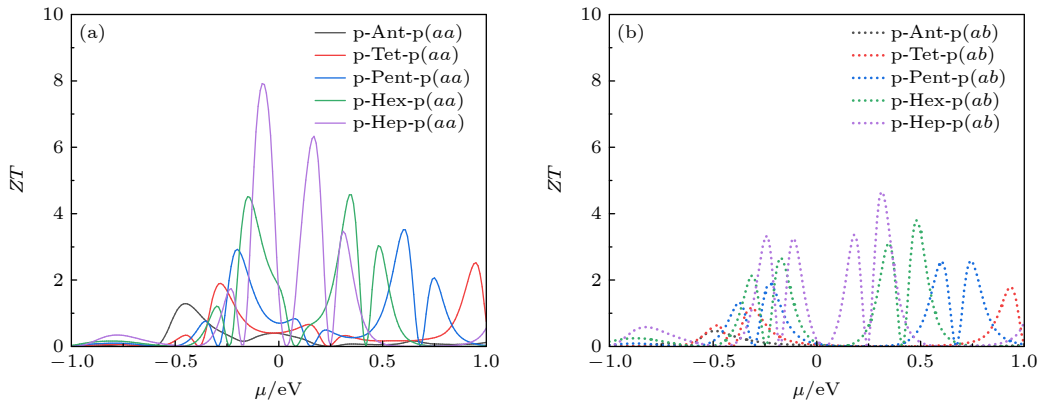


图 6 $T = 300$ K 时, (a) p-M-p (*aa*) 和 (b) p-M-p (*ab*) 连接下各分子结的热电优值与化学势的函数关系

Fig. 6. Thermoelectric figure of merit as a function of chemical potential for the molecular junction with (a) p-M-p (*aa*) and (b) p-M-p (*ab*) connections at $T = 300$ K.

为了进一步研究各个构型的热电性能, 图 6 给出了体系的热电优值 ZT 的计算结果 (未考虑声子热导 κ_{ph} 的贡献). 在 n 为 3 时, p-Ant-p (*aa*) 构型由于相消的量子干涉展现出更好的热电性能, 其 ZT_{max} 值为 1.29. 相比之下, p-Ant-p (*ab*) 构型所对应的最大热电优值 ZT_{max} 显著偏低, 仅为 0.46. 随着苯环数目的增加, ZT 值呈现明显提升. 值得注意的是, p-Hep-p (*aa*) 结构在化学势为 -0.1 eV 附近获得接近 8 的 ZT 值. 这些研究结果表明, 在分子尺度上协同调控分子长度与量子干涉效应可显著提升热电性能, 这为构建高效分子热电器件提

供了一种有效的设计策略.

为了评估电子热导 κ_{el} 与声子热导 κ_{ph} 在输运中的相对贡献, 计算了 p-Hep-p (*aa*) 和 p-Hep-p (*ab*) 分子结的热导率. 如图 7(a) 所示, κ_{ph} 随温度升高逐渐增大, 并在约 300 K 附近趋于稳定. 室温条件下, p-Hep-p (*aa*) 和 p-Hep-p (*ab*) 构型的 κ_{ph} 值分别为 43.8 pW/K 和 41.8 pW/K. 该结果与 Cui 等^[23] 和 Yeloshala 等^[63] 实验测得的单分子结热导 ($\sim 15-28$ pW/K) 处于同一数量级. 如图 7(b) 所示, 当化学势低于 -0.5 eV 时, 两种分子结的 κ_{el} 均显著高于 κ_{ph} , 表明在该能量区间内热输运主要由电子载流

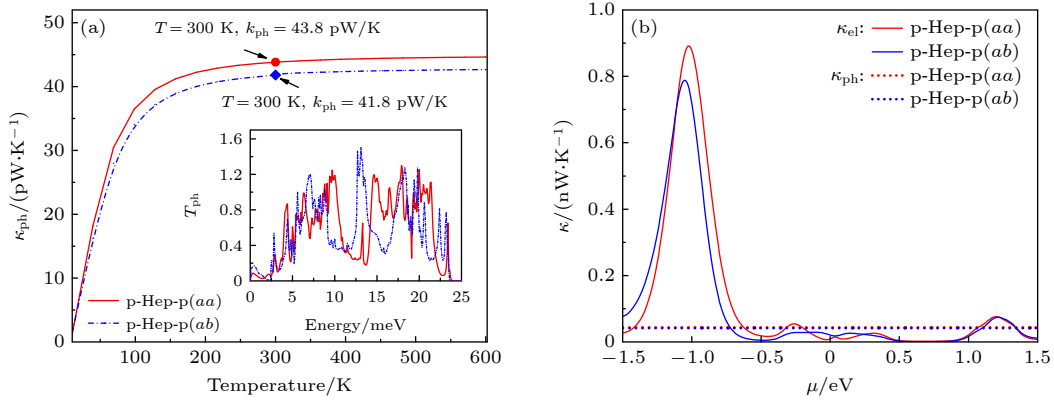


图 7 对于 p-Hep-p (aa) 和 p-Hep-p (ab) 两种分子结, (a) 声子热导随温度的变化, 插图展示了声子透射谱随化学势的变化; (b) 在 $T = 300$ K 时, 电子热导和声子热导随化学势的变化

Fig. 7. Phonon and electronic thermal transport properties of the p-Hep-p (aa) and p-Hep-p (ab) molecular junction: (a) Phonon thermal conductance as a function of temperature, with the inset showing the phonon transmission function; (b) electronic and phonon thermal conductance as a function of chemical potential at $T = 300$ K.

子主导. 在 -0.5 — 0.5 eV 的化学势范围内, κ_{el} 急剧下降, 并与 κ_{ph} 相当. 在该区间内, p-Hep-p (aa) 分子结表现出比 p-Hep-p (ab) 分子结更大的塞贝克系数, 从而使得 p-Hep-p (aa) 构型的最大热电优值达到 1.96.

4 总 结

综上所述, 结合第一性原理计算与非平衡格林函数方法, 系统研究了扩展线性共轭分子体系的输运性质. 研究表明, 量子干涉效应可通过分子连接位点所属子晶格的异同实现有效调控. 当电子从 A(B) 子晶格注入并在 A(B) 子晶格处流出时, 费米能级附近会发生相消干涉. 相反, 当电子从 A(B) 子晶格注入并在 B(A) 子晶格处流出时, 会产生相长干涉. 由于量子干涉效应的存在, 分子结电导随分子长度变化的依赖性明显减弱. 相比之下, 随着分子长度的增加, HOMO 和 LUMO 能级逐渐向费米能级靠近, 从而显著增强了塞贝克系数. 因此, 通过量子干涉与分子长度的协同调控, 可显著提升体系的热电优值. 在忽略声子热导贡献的情况下, 其最大 ZT 可达到 7.92. 这些研究结果为提升纳米尺度器件的热电性能提供了一种可行途径.

参考文献

- [1] Joachim C, Gimzewski J K, Aviram A 2000 *Nature* **408** 541
- [2] Xiang D, Wang X L, Jia C C, Lee T, Guo X F 2016 *Chem. Rev.* **116** 4318
- [3] Gupta R, Fereiro J A, Bayat A, Pritam A, Zharnikov M, Mondal P C 2023 *Nat. Rev. Chem.* **7** 106
- [4] Collier C P, Wong E W, Belohradsky M, et al. 1999 *Science* **285** 391
- [5] Chen J, Reed M A, Rawlett A M, Tour J M 1999 *Science* **286** 1550
- [6] Park H, Park J, Lim A K, Anderson E H, Alivisatos A P, McEuen P L 2000 *Nature* **407** 57
- [7] Liang W J, Shores M P, Bockrath M, Long J R, Park H 2002 *Nature* **417** 725
- [8] Du C Y, Hu Y, Xiao X, Manshaei F, Liang L R, Chen J, Chen G M 2025 *Nano-Micro Lett.* **17** 307
- [9] Luo P, Dong S Y, Liang L R, Kuang F X, Du C Y, Ye Z Q, Chen G M 2025 *Adv. Mater.* **38** e18506
- [10] Lu X, Mo Z W, Liu Z P, Hu Y F, Du C Y, Liang L R, Liu Z X, Chen G M 2024 *Angew. Chem. Int. Ed.* **63** e202405357
- [11] Ding Z F, Li G, Wang Y J, Du C Y, Ye Z Q, Liang L R, Tang L C, Chen G M 2024 *Nano-Micro Lett.* **16** 242
- [12] Sun Q, Du C Y, Chen G M 2025 *Prog. Mater. Sci.* **149** 101402
- [13] Sootsman J R, Chung D Y, Kanatzidis M G 2009 *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** 8616
- [14] Snyder G J, Toberer E S 2008 *Nat. Mater.* **7** 105
- [15] Majidi D, Josefsson M, Kumar M, et al. 2022 *Nano Lett.* **22** 630
- [16] Tsaousidou M, Triberis G P 2010 *J. Phys.: Condens. Matter* **22** 355304
- [17] Huang L, Wang J, Chen T, Xu L, Ning F, Wu D, Chen K Q 2024 *Appl. Phys. Lett.* **124** 102403
- [18] Zheng L Y, Norouzi Farahani E, Daaoub A H S, Sangtarash S, Sadeghi H 2025 *Nano Lett.* **25** 6524
- [19] Jia P Z, Deng L Q, Chen X K, Xie Z X, Chen K Q 2025 *Appl. Phys. Lett.* **127** 102103
- [20] Chen X K, Zhu J, Qi M, Jia P Z, Xie Z X 2025 *Phys. Rev. Appl.* **23** 034085
- [21] Chen X K, Zhang E M, Wu D, Chen K Q 2023 *Phys. Rev. Appl.* **19** 044502
- [22] Fang C, Li Y T, Wang S W, Liang M C, Yan C S, Liu J Y, Hong W J 2025 *Chem. Commun.* **61** 4447
- [23] Cui L J, Hur S, Akbar Z A, Klöckner J C, Jeong W, Pauly F, Jang S Y, Reddy P, Meyhofer E 2019 *Nature* **572** 628
- [24] Koh Y K, Bae M H, Cahill D G, Pop E 2010 *Nano Lett.* **10**

- 4363
- [25] Chen R, Hochbaum A I, Murphy P, Moore J, Yang P, Majumdar A 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 105501
- [26] Widawsky J R, Chen W, Vázquez H, Kim T, Breslow R, Hybertsen M S, Venkataraman L 2013 *Nano Lett.* **13** 2889
- [27] Bergfield J P, Stafford C A 2009 *Nano Lett.* **9** 3072
- [28] Venkataraman L, Klare J E, Nuckolls C, Hybertsen M S, Steigerwald M L 2006 *Nature* **442** 904
- [29] Kim Y, Jeong W, Kim K, Lee W, Reddy P 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 881
- [30] Kaliginedi V, Rudnev A V, Moreno-García P, Baghernejad M, Huang C, Hong W, Wandlowski T 2014 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** 23529
- [31] Yang J W, Li Y P, Zhang Z K, Li H X 2024 *Chem. Commun.* **60** 5980
- [32] Cardamone D M, Stafford C A, Mazumdar S 2006 *Nano Lett.* **6** 2422
- [33] Guédon C M, Valkenier H, Markussen T, Thygesen K S, Hummelen J C, van der Molen S J 2012 *Nat. Nanotechnol.* **7** 305
- [34] Gunasekaran S, Greenwald J E, Venkataraman L 2020 *Nano Lett.* **20** 2843
- [35] Yoshizawa K, Tada T, Staykov A 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 9406
- [36] Lambert C J, Liu S X 2018 *Chem. Eur. J.* **24** 4193
- [37] Solomon G C, Andrews D Q, Goldsmith R H, et al. 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 17301
- [38] Coulson C A, Rushbrooke G S 1940 *Math. Proc. Cambridge Philos. Soc.* **36** 193
- [39] Castro Neto A H, Guinea F, Peres N M R, Novoselov K S, Geim A K 2009 *Rev. Mod. Phys.* **81** 109
- [40] Manrique D Z, Huang C, Baghernejad M, et al. 2015 *Nat. Commun.* **6** 6389
- [41] Saha K K, Nikolić B K, Meunier V, Lu W, Bernholc J 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 236803
- [42] Ouyang Y P, Wang R, Wu Z W, et al. 2025 *Appl. Phys. Lett.* **126** 103102
- [43] 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
- [44] Lambert C J, Sadeghi H, Al-Galiby Q H 2016 *C. R. Phys.* **17** 1084
- [45] Bergfield J P 2025 *Entropy* **27** 1000
- [46] O'Driscoll L J, Sangtarash S, Xu W, Daaoub A, Hong W, Sadeghi H, Bryce M R 2021 *J. Phys. Chem. C* **125** 17385
- [47] Qu F Y, Zhao Z H, Ren X R, Zhang S F, Wang L, Wang D 2022 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24** 26795
- [48] Koole M, Thijssen J M, Valkenier H, Hummelen J C, van der Zant H S 2015 *Nano Lett.* **15** 5569
- [49] Lee S K, Ohto T, Yamada R, Tada H 2014 *Nano Lett.* **14** 5276
- [50] Yan S, Luan Y X, Xu H L, et al. 2024 *Nanoscale* **16** 13905
- [51] Visontai D, Grace I M, Lambert C J 2010 *Phys. Rev. B* **81** 035409
- [52] Tsuji Y, Hoffmann R, Movassagh R, Datta S 2014 *J. Chem. Phys.* **141** 224311
- [53] Khoo K H, Chen Y, Li S, Quek S Y 2015 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17** 77
- [54] Liu R, Wang C K, Li Z L, et al. 2016 *Sci. Rep.* **6** 21946
- [55] Pauly F, Viljas J K, Cuevas J C 2008 *Phys. Rev. B* **78** 035315
- [56] Park S, Kang S, Yoon H J 2019 *ACS Cent. Sci.* **5** 1975
- [57] Zimbovskaya N A 2016 *J. Chem. Phys.* **145** 221101
- [58] Liu J, Dong H L, Wang Z R, et al. 2014 *Chem. Commun.* **50** 772
- [59] Nozaki D, Sevinçli H, Li W, Gutiérrez R, Cuniberti G 2010 *Phys. Rev. B* **81** 235406
- [60] Yoshizawa K 2012 *Acc. Chem. Res.* **45** 1612
- [61] Garner M H, Li H X, Chen Y, et al. 2018 *Nature* **558** 415
- [62] Ye J Y, Al-Jobory A, Zhang Q C, et al. 2022 *Sci. China Chem.* **65** 1822
- [63] Yelishala S C, Zhu Y, Martinez P M, et al. 2025 *Nat. Mater.* **24** 1258

Adjusting quantum interference and thermoelectric performance in molecular junctions by connection site and conjugation length*

TANG Wensi¹⁾ HE Wen¹⁾ WU Dan^{1)†} CAO Xuanhao¹⁾
HUANG Lin^{2)‡} FAN Zhiqiang^{1)††}

1) (Hunan Provincial Key Laboratory of Flexible Electronic Materials Genome Engineering, School of Physics and Electronic Science, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China)

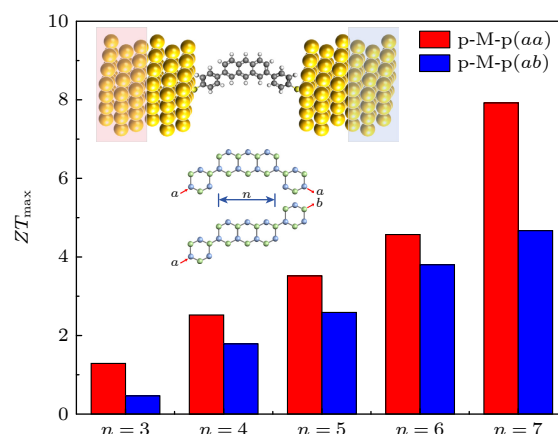
2) (Energy Materials Computing Center, School of Energy and Mechanical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Nanchang 330013, China)

(Received 11 February 2026; revised manuscript received 12 March 2026)

Abstract

Quantum interference effects, as a distinctive feature of molecular devices, play an important role in regulating charge transport, thereby providing support for the design of devices with high switching ratios and high thermoelectric figures of merit. Therefore, in this work, we investigate the thermoelectric transport properties of extended linear conjugated molecular junctions using first-principles calculations combined with

the non-equilibrium Green's function (NEGF) method. Multiple connection sites are considered at both ends of the acene in the central molecular region, as well as at the molecular termini and their connections with the anchoring atoms. The transmission function and molecular projected self-consistent Hamiltonian (MPSH) eigenstates of each device are calculated. When electrons are injected from the A(B) sublattice and collected at the A(B) sublattice, destructive interference occurs near the Fermi energy. In contrast, constructive interference occurs when electrons are injected from the A(B) sublattice and collected at the B(A) sublattice. This demonstrates that, in extended linear conjugated molecular systems, the quantum interference characteristics can be effectively predicted solely based on whether the sub-lattice properties of the two terminal connection sites are identical. In addition, by varying the molecular length of acene, it is found that quantum interference effects weaken the length dependence of the electrical conductance. As the molecular length increases, the conductance does not exhibit a significant change. This behavior is in stark contrast to the exponential decay of conductance with length typically observed in molecular wires under coherent tunneling transport. Meanwhile, as the molecular length increases, the HOMO and LUMO resonance peaks shift toward the Fermi level by approximately 0.45 eV and 1.14 eV, respectively. The transmission function of the p-M-p (*aa*) molecular junction exhibits a more pronounced antiresonance feature, resulting in a significant increase in the Seebeck coefficient. When the energy approaches -0.01 eV, the Seebeck coefficient of the p-Hep-p(*aa*) configuration reaches a maximum value of $401 \mu\text{V/K}$. Through the synergistic modulation of these two factors, the maximum ZT value of the p-Hep-p(*aa*)-based molecular junction reaches nearly 8.



Keywords: first-principles, molecular device, quantum interference, thermoelectric transport

DOI: [10.7498/aps.75.20260235](https://doi.org/10.7498/aps.75.20260235)

CSTR: [32037.14.aps.75.20260235](https://cstr.net.cn/32037.14.aps.75.20260235)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12204066), the National Science Foundation of Hunan Province, China (Grant No. 2025JJ50044), the Scientific Research Fund of Education Department of Hunan Province, China (Grant No. 25A0169), and the Graduate Research Innovation Program of Changsha University of Science and Technology, China (Grant No. CLKYCX24083).

† Corresponding author. E-mail: danwu@csust.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: lin_huang@hnu.edu.cn

†† Corresponding author. E-mail: zqfan@csust.edu.cn



连接位点和共轭长度调控分子结的量子干涉与热电性能

唐文思 何雯 伍丹 曹煊浩 黄淋 范志强

Adjusting quantum interference and thermoelectric performance in molecular junctions by connection site and conjugation length

TANG Wensi HE Wen WU Dan CAO Xuanhao HUANG Lin FAN Zhiqiang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 120702 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20260235

CSTR: 32037.14.aps.75.20260235

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20260235>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

N, B原子取代调控M-OPE分子器件的量子干涉与自旋输运

Quantum interference and spin transport in M-OPE molecular devices controlled by N or B atom substitution

物理学报. 2024, 73(10): 108501 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240174>

二噻吩硼烷异构体分子结构测定的第一性原理研究

First-principles study of single-molecule-structure determination of dithienoborepin isomers

物理学报. 2023, 72(5): 058501 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221973>

含自旋-轨道耦合作用的金属-双量子点-超导体混合型系统的热电输运研究

Thermoelectric transport of normal metal-double quantum dots-superconductor hybrid system with spin-orbit coupling

物理学报. 2025, 74(10): 107301 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241756>

偶氮类分子结的异构开关与整流特性

Rectification and switching properties of azo molecular junctions

物理学报. 2026, 75(11): 107301 <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251703>

新型双过渡金属MXene热电输运性能第一性原理计算

First principle calculation of thermoelectric transport performances of new dual transition metal MXene

物理学报. 2024, 73(14): 146301 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240432>

金电极对偶氮苯分子结的结构及其电输运性质的力学调控作用

Mechanical modulation effects of gold electrodes on geometries and electronic transport properties of azobenzene molecular junctions

物理学报. 2024, 73(8): 088502 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231999>