

六元杂环分子电学特性的理论研究^{*}

马 勇¹⁾ 邹 斌¹⁾ 李宗良¹⁾ 王传奎¹⁾ 罗 毅²⁾

1) 山东大学物理与电子科学学院, 济南 250014)

2) Laboratory of Theoretical Chemistry, Royal Institute of Technology, Stockholm S-10691, Sweden)

(2005 年 3 月 29 日收到, 2005 年 10 月 20 日收到修改稿)

在第一性原理基础上, 利用弹性散射格林函数方法, 研究了六元杂环分子结 2, 5-吡嗪二硫酚、2, 5-吡啶二硫酚和 2, 5-噻啶二硫酚的电子输运特性, 分析了终端原子的选取对杂环分子吡啶电学特性的影响. 利用分子前线轨道理论和微扰方法定量地确定了分子与金属的相互作用能参数. 计算结果表明, 2, 5-吡嗪二硫酚具有较好的电学特性, 而 2, 5-噻啶二硫酚在外加电压较低时电导值比较小. 对于吡啶分子, 选取氮原子作为终端原子时, 其导电特性优于分别以氧原子和硫原子作为终端原子的情况.

关键词: 六元杂环分子, 伏安特性, 电子输运, 分子电子学

PACC: 7115A, 3450D, 7200

1. 引言

利用单分子构建具有各种特殊功能的电子器件已经成为当今微电子学发展的必然趋势. 近年来, 对单分子电学特性的测量和对单分子器件的研究已经成为分子电子学研究的热点. 人们利用扫描探针技术、力学可控断裂法等各种实验手段对不同有机单分子的电学特性进行了大量的实验测量^[1-5], 发现了单分子的很多令人感兴趣的非线性电学性质, 如电导的平台效应^[1]、负微分电导^[3]和开关行为^[4]等等. 同时理论工作者也对分子器件进行大量的研究^[6-9], 以便更好地理解其电学性质. 电子输运理论研究多采用半经验^[10, 11]或从头算^[12, 13]的方法. 半经验方法比较适合于分子簇器件, 而从头算方法可以很好地描述单分子器件.

目前, 研究较多的是以苯环为基本结构单元的芳香族有机化合物, 因为芳香族化合物含有能够在分子中自由移动的 π 电子. 有些研究是对饱和碳链进行的, 但所得的电导数值往往都比较小^[14]. 含有氮原子的杂环分子有着与苯环类似的自由 π 电子, 因此也是分子器件的最佳选择. 但目前对杂环分子研究尚少, Luo 等^[15]曾对五元杂环分子进行理论研

究. 而在终端原子的选取上, 研究最多的是利用硫原子与金属电极相连, 很少选用其他原子. 最近, Tao 等^[16]通过巧妙的实验测量出杂环 4, 4'-双吡啶分子结的伏安特性曲线. 该分子结以氮原子与金电极相连, 其结果与 Tomfohr 和 Sankey^[17]利用第一性原理计算的结果符合较好. 为了进一步研究杂环分子的电学性质, 我们研究了含有两个氮原子的六元杂环系列分子 2, 5-吡嗪二硫酚、2, 5-吡啶二硫酚和 2, 5-噻啶二硫酚的电输运性质. 并讨论了以氧族元素不同原子作为终端原子所带来的对杂环分子吡啶的电子输运特性的影响.

当分子与金属电极相连时, 其电流-电压 ($I-V$) 特性曲线受诸多因素影响, 如分子的几何与电子结构、分子与电极之间的相互作用、外加电场和温度等. 而分子与电极之间的相互作用是影响分子器件电学性质的重要因素. 本文从第一性原理出发, 利用前线轨道理论和微扰理论给出杂环分子和金表面的相互作用能参数, 从而定量地说明了分子与金电极的相互作用. 并利用最近发展的弹性散射格林函数方法^[18-20]计算了单分子器件的电子输运特性, 该理论曾应用到 1, 4-苯二硫酚分子结, 其计算结果与实验结果符合较好^[18].

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 10274044)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: ckwang@sdu.edu.cn

2. 理论模型和计算方法

图 1 是一分子结的示意图,其中 M 为有机分子, S 和 D 是两个与分子相连的电子源.当把分子接于两电极之间后,电极的作用将会引起分子的几何结构和电子结构发生不同程度的变化.由于原子间相互作用的局域性,实际对分子的结构起明显作用的是与分子最近邻的几个金属原子,其他的原子由于近邻原子的屏蔽作用可以忽略.因此我们在计算时只选择有限个金原子构成金原子团簇与分子相连来模拟金属和有机分子的相互作用.实际计算过程中我们采用 3 个金原子组成的正三角形原子团簇与杂环分子相连,模拟金(111)表面与分子的相互作用.杂环分子的终端原子垂直地位于正三角的中心线上.杂环分子和 2 个金原子团簇组成了扩展分子.

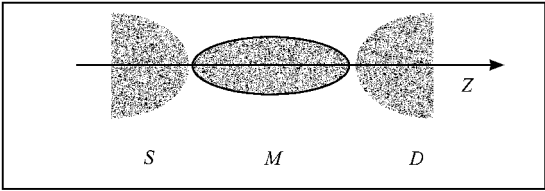


图 1 分子结示意图

根据文献 [21] 可知,从电子源 S 到 D 的净电流密度为

$$i^{3D} = \frac{2em \ast k_B T_0}{\hbar^3} \times \int_{eV_D}^{\infty} \ln \left\{ \frac{1 + \exp[(E_F + eV_D - E_Z)/k_B T_0]}{1 + \exp[(E_F - E_Z)/k_B T_0]} \right\} \times |T(E_Z)|^2 n_{1D}^S(E_Z) n_{1D}^D(E_Z) dE_Z, \quad (1)$$

式中, m^* 为电子有效质量, V_D 为外加电压, E_F 为费米能量, T_0 取室温 300 K.通过分子结的电流与电流密度的关系为 $I^{3D} = Ai^{3D}$,其中 A 是电子有效注入面积 $A \approx \pi r_{3S}^2$,注入半径可表示为 $r_{3S} = [3(4\pi N_{3D})]^{1/3}$,它与电子密度

$$N_{3D} = (2m^* E_F)^{3/2} / (3\hbar^3 \pi^2)$$

有关.分子结的电导 G 可写为

$$G = \frac{\partial I_{SD}}{\partial V_D}. \quad (2)$$

通过弹性散射格林函数方法推导出(1)式中的跃迁矩阵元 $T(E)$ 为^[18,19]

$$T(E) = Y_{1S} Y_{WD} \sum_{\eta} \frac{1 | \eta \rangle \langle \eta | W}{z - \epsilon_{\eta}}. \quad (3)$$

$T(E)$ 模的平方是电子以能量 E 从电子源 S 散射到 D 的概率.(3) 式中

$$Y_{1i} = \sum_{\alpha} V_{i\alpha} d_{1\alpha}^*,$$
$$Y_{Wj} = \sum_{\beta} V_{j\beta} d_{W\beta}$$
(4)

分别为有机分子的两终端原子与电子源的耦合常数.这里 $V_{i\alpha}$ ($V_{j\beta}$) 为分子轨道 α (β) 和电子源中的态 i (j) 的相互作用能常数,该常数可以通过前线轨道理论和微扰理论来计算^[20], $\{d_{1\alpha}^*\}$ 和 $\{d_{W\beta}\}$ 分别是分子轨道 α (β) 在格点表象中第 1 个及第 W 个格点上的展开系数.(3) 式中, ϵ_{η} 为扩展体系哈密顿量的本征能量, $|\eta\rangle$ 为本征态, z 是复变量, $z = E + i\Gamma_{\eta}$,其中 E 是入射电子的能量,即散射过程被观测时的能量,亦为电子源 D 收集时电子的能量, Γ_{η} 为能级展宽.

本工作中杂环分子和扩展分子体系几何结构的优化和电子结构的计算是在 Gaussian 98 程序包^[22] 上进行的,计算方法采用杂化密度泛函理论 B3LYP^[23] 的方法,选 LANL2DZ 作为基矢.

3. 计算结果及讨论

3.1. 杂环分子

2,5-噻吩二硫酚、2,5-吡嗪二硫酚和 2,5-嘧啶二硫酚互为同分异构体,它们虽然含有相同的原子,但由于氮原子位置的不同,会导致扩展体系的几何结构和电子结构出现差别,所以会有不同的电子输运特性.图 2 给出了分子结 2,5-噻吩二硫酚、2,5-吡嗪二硫酚和 2,5-嘧啶二硫酚 3 种分子的扩展分子构型,它们都是以硫原子作为终端原子.对体系进行几何结构的优化表明,3 个分子的终端硫原子到金表面的距离均为 0.23 nm.

图 3 是 3 种扩展分子电导和电流的计算结果.由图 3 可见,3 种分子的电导呈现出台阶特征.2,5-噻吩二硫酚分子结的电导曲线与 2,5-吡嗪二硫酚分子结的电导曲线形状比较相似,但是噻吩分子的电导值较大.当外加电压小于 4 V 时,2,5-嘧啶二硫酚分子具有最小的电导值,但当外加电压进一步增加时,其电导值增加较快.2,5-噻吩二硫酚分子的电流在电压为 1.26 V 时开启,2,5-吡嗪二硫酚分子电

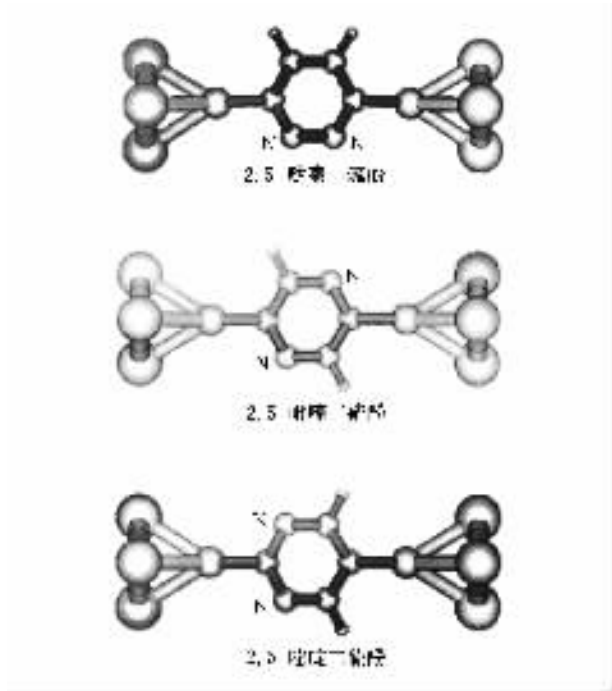


图 2 扩展分子 2,5-噻嗪二硫酚、2,5-吡嗪二硫酚和 2,5-咪唑二硫酚的几何结构示意图

流的开启电压延迟到 1.28 V,而 2,5-咪唑二硫酚分子开启电压为 1.48 V. 当进一步增加电压时 2,5-噻嗪二硫酚分子的电流快速增加,而 2,5-咪唑二硫酚分子的电流则缓慢增加.

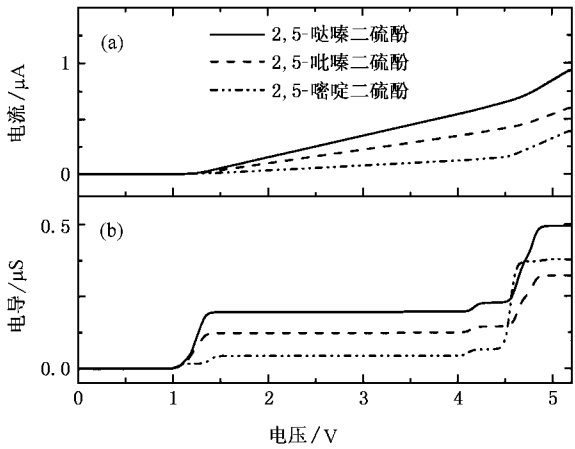


图 3 2,5-噻嗪二硫酚、2,5-吡嗪二硫酚和 2,5-咪唑二硫酚分子电流-电压曲线(a)和电导-电压曲线(b)

体系电子输运特征的不同主要来自于各扩展体系电子结构的差异.表 1 给出了 3 种分子的耦合常数和展开系数模的平方.如果分子轨道在整个分子体系中都有分布,则称该分子轨道具有较好的扩展性,反之分子轨道展现为局域性.由表 1 可以看出,2,5-噻嗪二硫酚分子与 2,5-吡嗪二硫酚分子轨道能量及展开系数比较相似,所以其 $I-V$ 曲线具有相似的形状.而两者的耦合常数分别是 0.223 和 0.177 eV,导致其电流电导数值存在差异.虽然 2,5-

表 1 相互作用能常数 Y_{1S} 和 Y_{WD} 、分子轨道 $|\eta\rangle$ 在终端原子上的展开系数的平方 $F_1 = |\langle 1|\eta\rangle|^2$ 和 $F_W = |\langle \eta|W\rangle|^2$ 以及轨道能量与费米能量的差值 E

$ \eta\rangle$	2,5-噻嗪二硫酚				2,5-吡嗪二硫酚				2,5-咪唑二硫酚				
	E/eV	$F_1 = F_W$	Y_{1S}/eV	Y_{WD}/eV	E/eV	$F_1 = F_W$	Y_{1S}/eV	Y_{WD}/eV	E/eV	F_1	F_W	Y_{1S}/eV	Y_{WD}/eV
LUMO	1.10	0.03	0.223	0.223	1.06	0.03	0.177	0.177	0.99	0.00	0.07	0.207	0.217
LUMO + 1	1.20	0.04			1.17	0.04			1.00	0.00	0.08		
LUMO + 2	1.24	0.05			1.20	0.05			1.33	0.09	0.03		
LUMO + 3	1.30	0.06			1.29	0.07			1.35	0.10	0.00		
LUMO + 4	3.38	0.00			3.47	0.01			3.54	0.00	0.00		
LUMO + 5	4.15	0.02			4.11	0.02			4.01	0.00	0.01		
LUMO + 6	4.19	0.01			4.17	0.01			4.06	0.03	0.02		
LUMO + 7	4.20	0.00			4.18	0.00			4.32	0.01	0.00		
LUMO + 8	4.61	0.13			4.61	0.14			4.49	0.01	0.22		
LUMO + 9	4.66	0.00			4.64	0.01			4.51	0.00	0.00		
LUMO + 10	4.67	0.01			4.66	0.02			4.52	0.01	0.18		
LUMO + 11	4.68	0.04			4.66	0.00			4.78	0.01	0.00		
LUMO + 12	4.69	0.00			4.66	0.03			4.78	0.09	0.00		
LUMO + 13	4.79	0.13			4.78	0.14			4.86	0.25	0.01		

嘧啶二硫酚分子结的耦合常数比 2,5-吡嗪二硫酚分子结的大,但是由于其最低未占据分子轨道(LUMO),LUMO+1,LUMO+3,LUMO+4和LUMO+5等分子轨道都是一些局域性很强的轨道,这些轨道对硫原子和金原子的成键贡献很小,对电流的贡献很弱,所以其电导在第一平台时比2,5-吡嗪二硫酚分子结的小,此时电子只能依靠隧道效应来输运.然而对于2,5-嘧啶二硫酚分子结的LUMO+8和LUMO+10分子轨道,其 F_L 和 F_W 乘积较大(即分子轨道的扩展性较好),随着外加电压的升高,这两条轨道开通,其电导值出现较大飞跃,如图3(b)所示.考虑到2,5-嘧啶二硫酚分子结几何结构的不对称性,其耦合常数 Y_{IL} 与 Y_{WL} 不同,展开系数 F_L 与 F_W 也存在较大差异.

对3种体系电导曲线的比较可见,氮原子在电子输运中的贡献要比环中碳原子小.在计算的电压范围内,2,5-吡嗪二硫酚体系的电流比2,5-吡嗪二硫酚和2,5-嘧啶二硫酚体系的电流要大,这是由于2,5-吡嗪二硫酚体系中间的2个碳原子易于电子的通过,而2,5-吡嗪二硫酚和2,5-嘧啶二硫酚体系中环的两臂上都有氮原子,由于氮原子的非金属性比碳原子强,更容易束缚电子,所以氮原子不利于电子的输运.

3.2. 终端原子

终端原子是分子中直接与金电极相连的原子,在实验中多采用硫原子.在这里我们以有机分子吡啶为研究对象,分别以氧族的氧、硫和硒3种原子取代2,5位上氢原子后连于金原子团簇之间构成3种具有不同终端原子的扩展分子,并对3种扩展体系的电输运特性进行计算和比较.对3种扩展分子M1($M=O$),M2($M=S$)和M3($M=Se$)的几何结构(见图4)优化结果表明,终端原子氧、硫和硒到金原子团簇表面的距离分别是0.20,0.23和0.24 nm,这与终端原子的大小有一定的关系.

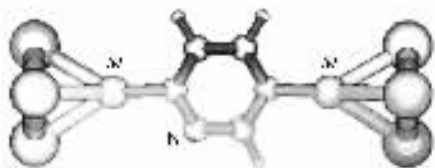


图4 扩展分子吡啶的几何结构示意图

线.由图5可见,3种分子的电导曲线形状基本相似.但以硒原子作为终端原子的分子的电导值最大.如在第一个平台处,以氧原子、硫原子和硒原子作为终端原子的扩展分子M1,M2和M3的电导之比为1.0:4.3:5.0.因此以硒作为终端原子时的分子具有较好的电输运性质.

同为氧族元素的氧、硫和硒三种原子具有相似的外层电子结构,但是由于原子的大小不一样,氧原子有很强的氧化性,具有强的束缚电子能力,因而以氧原子为终端原子容易形成较高的势垒,阻碍电子的通过.硒原子氧化性最弱,对外层电子的束缚力也最弱,其外层的电子容易扩展到金属当中去与金属的电子态发生较强的耦合作用,所以以硒原子为终端原子,电子最容易通过.对分子与金属耦合常数的计算显示出同样的结论,扩展分子M1的耦合常数 Y_{IS} 与 Y_{WD} 分别是0.193和0.206 eV,M2的耦合常数分别是0.260和0.265 eV,M3的耦合常数分别是0.307和0.308 eV.同种分子的 Y_{IS} 与 Y_{WD} 略有差异是因为分子结构的不对称性所致.

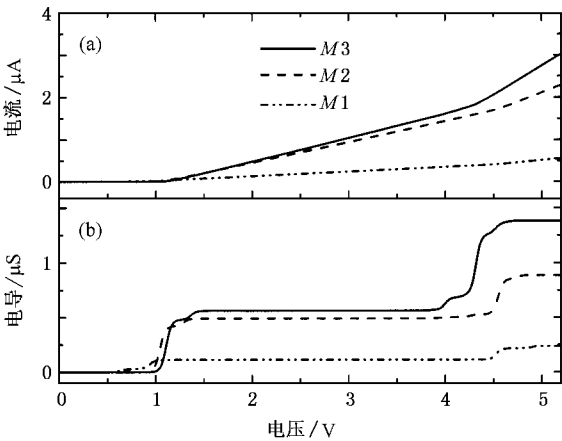


图5 选择不同的终端原子时吡啶分子的电流-电压曲线(a)和电导-电压曲线(b)

4. 结 论

不同的杂环分子具有不同的电导特性,2,5-吡嗪二硫酚与2,5-吡嗪二硫酚具有相似的I-V曲线,只是前者电流、电导特性更强.在外加电压为2.0 V左右时,2,5-嘧啶二硫酚的电导数值最小.杂环分子以硒原子作为终端原子时,其电导特性最好.不同体系电输运特性的不同主要是由体系电子结构的不同引起的.本工作对六元杂环分子电学特性的分析对实验有一定的指导作用.

图5 给出了3种不同扩展分子的电流和电导曲

- [1] Reed M A , Zhou C , Muller C J *et al* 1997 *Science* **278** 252
- [2] Datta S , Tian W , Reifengerger S *et al* 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 2530
- [3] Chen J , Reed M A , Rawlett A M *et al* 1999 *Science* **286** 1550
- [4] Collier C P , Mattersteig G , Wong E W *et al* 2000 *Science* **289** 1172
- [5] Bumm L A , Arnold J J , Cygan M T *et al* 1996 *Science* **271** 1705
- [6] Mujica V , Kemp M A , Ratner M A 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 6849
- [7] Samanta M P , Tian W , Datta S *et al* 1996 *Phys. Rev. B* **53** R7626
- [8] Yaliraki S N , Kemp M , Ratner M A 1999 *J. Am. Chem. Soc.* **121** 3428
- [9] Dahlke R , Schollwöck U 2004 *Phys. Rev. B* **69** 085324
- [10] Tian W , Datta S , Hong S *et al* 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 2874
- [11] Hall L E , Reimers J R , Hush N S *et al* 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 1510
- [12] Lang N D , Avouris P 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 358
- [13] Talor J , Guo H , Wang J 2001 *Phys. Rev. B* **63** 245407
- [14] Cui X D , Primak A , Zarate X *et al* 2001 *Science* **294** 571
- [15] Luo Y , Wang C K , Fu Y 2002 *Chem. Phys. Lett.* **369** 299
- [16] Xu B Q , Tao N J 2003 *Science* **301** 1221
- [17] Tomfohr J K , Sankey O F 2002 *Phys. Rev. B* **65** 245105
- [18] Wang C K , Fu Y , Luo Y 2001 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** 5017
- [19] Li H H , Li Y D , Wang C K 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1239 (in Chinese) 李红海、李英德、王传奎 2002 物理学报 **51** 1239]
Li Y D , Li H H , Wang C K 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 2349 (in Chinese) 李英德、李红海、王传奎 2002 物理学报 **51** 2349]
Wang C K , Li H H , Li Y D *et al* 2002 *Sci. China A* **32** 704 (in Chinese) 王传奎、李红海、李英德等 2002 中国科学 A **32** 704]
- [20] Luo Y , Wang C K , Fu Y 2002 *J. Chem. Phys.* **117** 10283
- [21] Li Z L , Wang C K , Luo Y *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1490 (in Chinese) 李宗良、王传奎、罗毅等 2004 物理学报 **53** 1490]
- [22] Frisch M J , Trucks G W , Schlegel H B *et al* 1998 *Gaussian* 98 (Pittsburgh : Gaussian , Inc.)
- [23] Becke A D 1988 *Phys. Rev. A* **38** 3098
Becke A D 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 1372

Theoretical studies on electronic transport properties of six-membered heterocyclic molecules^{*}

Ma Yong¹⁾ Zou Bin¹⁾ Li Zong-Liang¹⁾ Wang Chuan-Kui^{1)†} Luo Yi²⁾

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

² *Laboratory of Theoretical Chemistry , Royal Institute of Technology , Stockholm S-10691 , Sweden*)

(Received 29 March 2005 ; revised manuscript received 20 October 2005)

Abstract

By applying the elastic scattering Green 's function theory in combination with the hybrid density function theory , the electronic transport properties of molecular junctions constructed by the six-membered heterocyclic molecules , pyridazine-2 ,5-dithiol , pyrazine-2 ,5-dithiol , and pyrimidine-2 ,5-dithiol , have been studied. For the heterocyclic molecule pyridine , the influence of the terminal atoms on the current-voltage characteristics has also been obtained. We have accurately determined the coupling constant between the molecule and electrodes by using the frontier molecular orbital theory and the perturbation method. The numerical results show that pyridazine-2 ,5-dithiol has higher current and conductance , while the conductance of pyrimidine-2 ,5-dithiol is very small when the bias voltage is lower than 4V. The conductivity of the molecule pyridine with selenium atom as the terminal atom is higher than that with oxygen atom or sulfur atom.

Keywords : six-membered heterocyclic molecule , current-voltage characteristics , electronic transport , molecular electronics

PACC : 7115A , 3450D , 7200

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10274044).

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