

官能团对分子器件电输运特性的影响^{*}

夏蔡娟¹⁾ 房常峰¹⁾ 胡贵超¹⁾ 李冬梅¹⁾ 刘德胜^{1,2)†} 解士杰¹⁾ 赵明文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) (山东济宁学院物理系, 曲阜 273100)

(2007 年 7 月 4 日收到, 2007 年 9 月 26 日收到修改稿)

以 4,4'-二巯基联苯分子为研究对象, 利用第一性原理计算方法和非平衡格林函数理论, 研究了官能团氨基和硝基对分子的电子结构以及分子结电输运性质的影响. 计算结果表明, 在分子的不同位置添加同一类官能团氨基会使分子的电子结构发生变化, 从而影响分子结的电输运性质. 而在分子的同一位置添加不同类型的官能团氨基和硝基则对分子间的相互作用有着显著影响, 会使分子发生转动, 从而改变分子的几何结构和电子结构, 影响分子结的电输运特性. 并且发现随着分子的转动, 添加官能团硝基时分子会呈现出记忆功能.

关键词: 官能团, 电子输运, 分子电子学

PACC: 7115A, 3450D, 7200

1. 引言

近年来, 分子器件由于其广泛的应用前景备受人们关注, 实验上通过对分子器件的研究发现, 分子具有开关作用^[1]、负微分电阻效应^[2]、晶体三极管现象^[3]、分子记忆功能^[4]、近藤效应^[5]以及分子整流效应^[6]等一系列重要特征, 这些研究为利用分子来实现电子器件的功能化打下了坚实的基础. 伴随着实验研究的进一步深入, 理论上也采用各种方法, 如半经验方法^[7,8]和第一性原理方法^[9-13]来模拟和解释分子器件的工作原理, 寻找分子的几何结构与其电子结构、电学性质的关系.

在实验研究中, 人们较为广泛地研究了官能团对分子器件电输运特性的影响^[4,14-18]. Reed 等人^[14-16]测量了不同的官能团作用于 Tour wires^[17]时分子器件的 $I-V$ 特性, 发现当不同的官能团作用于分子时, 分子会呈现出负微分电阻效应 (NDR)^[14,15]和分子记忆的功能^[4,16], 在电压脉冲下, 分子会从一个低电导态向高电导态转变. Weiss 等人^[18]研究了添加烷基官能团对分子器件的影响, 发现烷基官能团分子会产生自发的电导开关作用. 这些实验研究都进一步说明了官能团对分子器件的性质有着重要的影响. 然而尽管实验上对官能团有较多的关

注, 但是在理论研究中, 对官能团的研究还较少, 并且其中大多数理论研究还局限于孤立的分子体系.

因此, 研究官能团特别是研究在非平衡态下的官能团对分子器件电输运特性的影响, 有着及其重要的作用, 能够更好地理解和预测分子器件的导电特性打下坚实的基础. 本文以近期 Reddy 等人^[19]在实验中所研究的 4,4'-二巯基联苯分子为对象, 从第一性原理出发, 利用密度泛函和非平衡格林函数理论方法, 研究了不同的官能团氨基 (NH_2) 和硝基 (NO_2) 对分子的电子结构及电输运性质的影响, 同时讨论了官能团对分子几何结构的影响, 比较了在不同的几何结构下分子的电输运性质.

2. 模型和方法

目前 4,4'-二巯基联苯分子是分子电子学研究中常采用的一种小分子^[19,20]. 本工作以 Reddy 等人^[19]在实验中提出的模型为基础, 建立了如图 1 所示的两种模型来模拟不同的官能团对分子器件电输运特性的影响. 本文以 4,4'-二巯基联苯分子 (DBDT) 为研究对象, 选用 Au 作为金属电极, 建立了一个电极-分子-电极的三明治结构形式, 考虑到分子与电极相互作用的局域性等因素^[21,22], 选用 4×4

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 10574082, 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

的 Au(111)面模拟半无限大电极与分子间的相互作用^[23]. 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 个金原子组成的等边三角形的中心的上方^[20 21 23](即 hollow 位置上)通过 S 原子化学吸附于 Au 表面,共同组成扩展分子. 整个系统包括三个部分,即左电极、右电极以及中心区域,如图 1 所示.

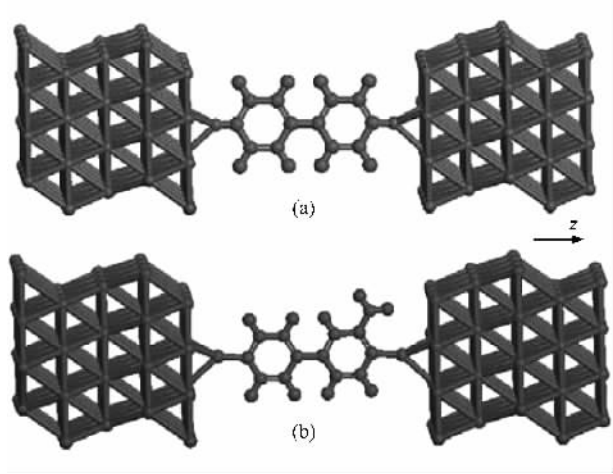


图 1 4'-二巯基联苯分子与 Au 电极组成的电极-分子-电极的三明治结构示意图 (a) 无官能团的体系;(b) 添加官能团的体系

其中中心区域由 4'-二巯基联苯分子和两层 Au 原子组成,在中心区域中,与分子连接的两层 Au(111)面与左右电极采用相同的模型,用相同的参数进行描述^[23]. 同时选用了两个典型的官能团氨基(NH₂)和硝基(NO₂),NH₂ 是典型的失电子官能团,NO₂ 是典型的电子官能团,研究在外加偏压下官能团对分子器件几何结构和电输运性质的影响. 实际上,在外加偏压下,当电流通过分子会导致分子产生细微的形变. 但是我们将电流通过分子的输运过程考虑为一个非常快的过程,在这个过程中分子还来不及发生任何形变时电流已经通过分子^[23]. 因此,可以把 4'-二巯基联苯分子作为一个刚性分子考虑,即忽略分子在外加偏压下的形变因素^[12 23].

体系的电流可以由 Landauer-Buttiker 公式求出:

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

其中 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, $V_b = (\mu_R - \mu_L)/e, \mu_R = E_f - \frac{V}{2}, \mu_L = E_f + \frac{V}{2}$ 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. $T(E, V_b)$ 为在能量 E 外加偏压为 V_b 时体系的透射系数,可由下式得到:

$$T(E, V_b) = \text{Tr} [\Gamma_L^R(E) G^R(E) \Gamma_R(E) G^A(E)], \quad (2)$$

其中 $G^R(E), G^A(E)$ 分别是散射区域的延迟和提前格林函数, $\Gamma_{L,R} = i(\sum_{L,R}^R(E) - \sum_{L,R}^A(E))$ 为线宽函数, $\sum_{L,R}^R(E), \sum_{L,R}^A(E)$ 是分子对散射区域的自能. 透射系数 $T(E)$ 可以分解为 n 个本征通道:

$$T(E) = \sum_n T_n(E). \quad (3)$$

对处于平衡态的系统,平衡态的电导可以由能量为费米能 E 处的透射系数 $T(E)$ 得到:

$$G = \frac{2e^2}{h} T(E_f) = \frac{2e^2}{h} \sum T_n. \quad (4)$$

关于这一方法的具体细节可以参见文献 [12 24].

在计算中,自由分子和扩展分子体系几何结构的优化,电子结构以及 I - V 特性的计算等利用基于非平衡态格林函数和密度泛函的 ATK 程序包^[25 26]. 4'-二巯基联苯分子选 DZP(double ζ + polarization) 为基矢, Au 电极选 SZ(single ζ) 为基矢. 内层电子用 Troullier-Martins 赝势^[24], 电子交换关联势为广义梯度近似(GGA)^[27 28].

3. 计算结果与讨论

3.1. 不同的位置添加同一官能团对 4'-二巯基联苯分子导电性质的影响

考虑到分子和电极体系的对称性,所以在 C_8, C_9, C_{11} 和 C_{12} 处添加官能团取代 H 原子等同于在 C_2, C_3, C_5 和 C_6 处添加官能团取代 H 原子,如图 2(a)所示. 因此我们只研究在 C_8, C_9, C_{11} 和 C_{12} 原子位置处添加官能团 NH₂ 取代 H 原子的情况,比较当外加偏压在 -2.7~2.7V 范围内变化时,官能团的位置对 4'-二巯基联苯分子导电性质的影响,体系的 I - V 特性,如图 2(b)所示.

从图 2(b)中可以发现,在 4 种不同的情况下,分子的电流值都随电压的增加而增大. 当 $V_b < 1.5$ V 时, C_9 和 C_{11} 的电流值比 C_8 和 C_{12} 的电流值略大;而当 $V_b > 1.5$ V 时, C_9 和 C_{11} 的电流值随外加偏压的增加缓和增加,而 C_8 和 C_{12} 的电流值随外加偏压增

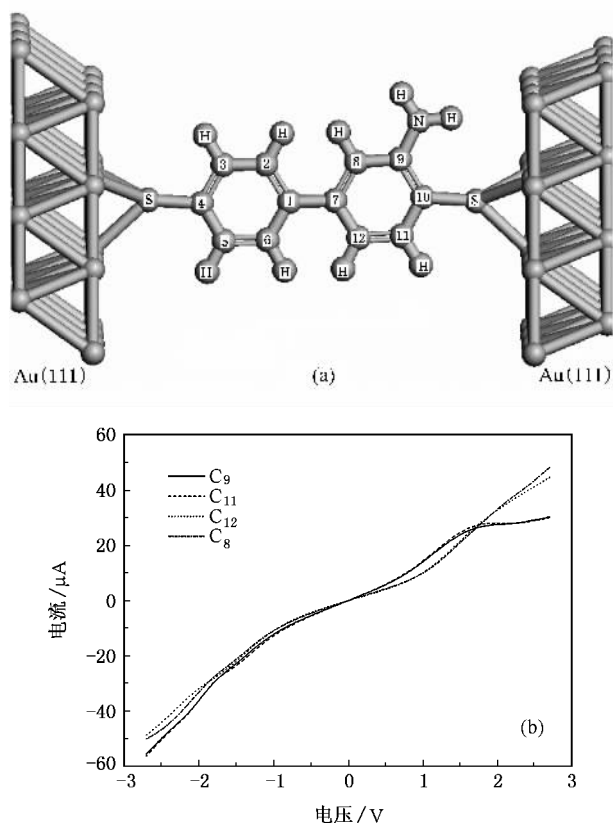


图2 (a)在 C_9 位置添加官能团 NH_2 取代 H 原子时,中心区域的构型;(b)4 种情况下分子的 $I-V$ 曲线

加呈直线增加,并且当 $V_b > 1.5$ V 时, C_9 和 C_{11} 的电流值比 C_8 和 C_{12} 的电流值小. 这主要是由于在 C_9 和 C_{11} 处添加官能团所处的位置距离电极表面较近,更

加有利于分子与 Au 的充分耦合,因此其 $I-V$ 特性偏高,而 C_8 和 C_{12} 所处的位置距离电极表面较远,不利于分子与 Au 的充分耦合,因此其 $I-V$ 特性偏低. 而当 $V_b > 1.5$ V 时,由于外加偏压增大,会导致 C_9 和 C_{11} 位置处的官能团过于挤压分子,从而使 S 原子和 Au 原子之间的共价键结合减弱,导致体系的导电性减弱,而 C_8 和 C_{12} 所处的位置距离电极表面较远,因此外加偏压的增加对分子结构的影响不显著,所以当 $V_b > 1.5$ V 时, C_8 和 C_{12} 的电流值仍然随电流的增加而线性增加.

官能团位置改变对体系的电子结构产生的影响,如图 3 所示. 比较在外加偏压为 -2.1 V 和 2.1 V 时,不同位置处的官能团的最低未占据分子轨道 (LUMO) 和最高占据分子轨道 (HOMO) 能级附近 10 个能级的变化情况.

由图 3 可以看出当外加偏压为 -2.1 V 时, C_9 和 C_{11} 位置处的 LUMO—LUMO + 4 五个能级所对应的能量略比 C_8 和 C_{12} 所对应的能量高,但是当外加偏压为 2.1 V 时, C_9 和 C_{11} 位置处的 LUMO, LUMO + 1, LUMO + 3 和 LUMO + 4 四个能级所对应的能量略比 C_8 和 C_{12} 所对应的能量高,但是在 LUMO + 2 处 C_8 和 C_{12} 所对应的能量略比 C_9 和 C_{11} 对应的能量高. HOMO 的变化情况较 LUMO 复杂一些,在图 3(a) 中, HOMO-1 和 HOMO-3 的能级主要呈下降趋势,而 HOMO 和 HOMO-4 呈上升趋势,在图 3(b) 中

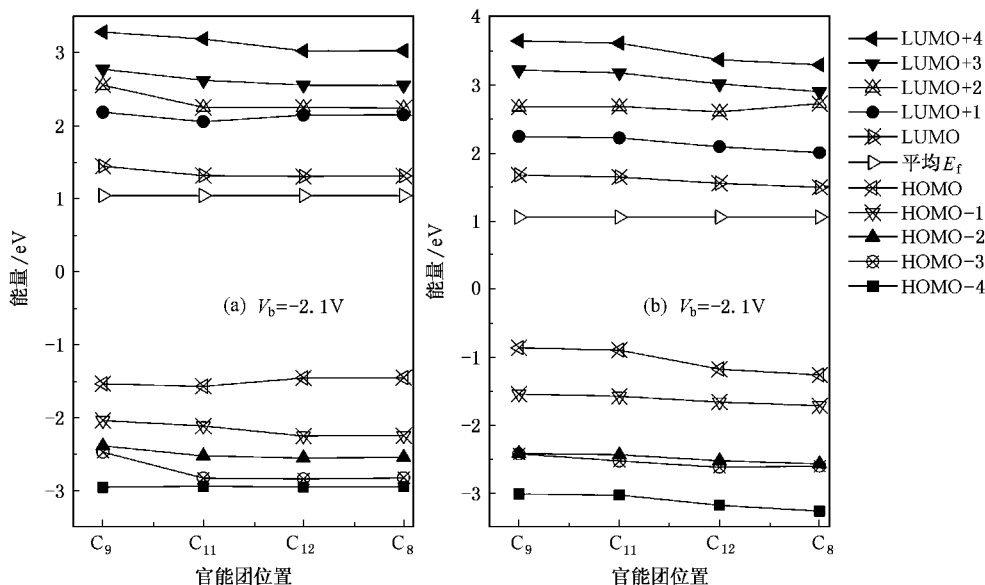


图3 分子轨道能量随官能团位置的变化情况 (a) $V_b = -2.1$ V; (b) $V_b = 2.1$ V

HOMO—HOMO-4 都呈显著的下降趋势,并且其中 HOMO-2 和 HOMO-3 两个能级所对应的能量较为接近.由图 3 可以看出官能团位置改变对体系的电子结构产生的影响不显著.但是考虑到官能团与金属电极间的距离较近,会使官能团与金属电极产生相互作用从而更加有利于分子的导电,因此,选取在 C_9 位置处添加不同的官能团 NO_2 和 NH_2 取代 H 原子,比较不同性质的官能团对分子器件导电性质的

影响.

3.2. 不同官能团对 4,4'-二巯基联苯分子导电性质的影响

选取体系 A 为无官能团的体系,体系 B 为添加官能团 NO_2 的体系,体系 C 为添加官能团 NH_2 的体系.比较体系 A、B 和 C 在外加偏压 $V_b = 0 \text{ V}$ 时的透射率 $T(E, V_b = 0 \text{ V})$,如图 4(a)所示.

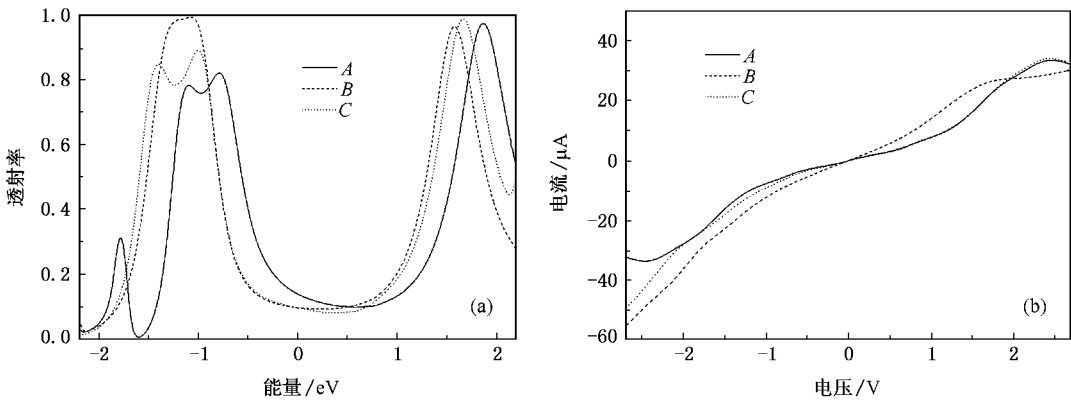


图 4 (a)在外加偏压 $V_b = 0 \text{ V}$ 时,体系 A、B 和 C 的透射率;(b)体系 A、B 和 C 的 I - V 曲线

从图 4(a)中可以发现,在费米能级 $E = 0 \text{ eV}$ 附近体系 C 的透射率最大,当外加偏压 $V_b = 0 \text{ V}$ 时,三个体系的 HOMO 轨道能量分别为 $E_{\text{HOMO}} = -1.08$ 、 -1.02 和 -0.78 eV .当外加偏压 $V_b = 0 \text{ V}$ 时,体系 A、B 和 C 的平衡电导 G 分别为 $7.52 \mu\text{S}$ 、 $7.49 \mu\text{S}$ 和 $10.81 \mu\text{S}$,主要是 HOMO 对平衡电导的贡献,而 LUMO 对电导的贡献不显著,在外加偏压 $V_b = 0 \text{ V}$ 时,三个体系的 LUMO 轨道能量分别为 $E_{\text{LUMO}} = 1.86$ 、 1.68 和 1.56 eV ,空穴是主要的载流子.由于官能团 NO_2 是得电子基团,因此 $E_{\text{LUMO},B} - E_{\text{LUMO},A} \approx -200 \text{ meV}$,而 NH_2 是失电子基团,因此 $E_{\text{HOMO},C} - E_{\text{HOMO},A} \approx 300 \text{ meV}$.

当外加偏压在 $-2.7 \sim 2.7 \text{ V}$ 范围内变化时,比较三个体系的 I - V 特性,如图 4(b)所示.虽然在分子上的电荷不是固定的,它会随着左右电化势的变化而调节自身到一个自由能最小的状态,但是通过布居分析(mulliken population analysis)发现,对于三个体系,分子都接近电中性,添加官能团的分子所带电荷 Q_M 随着电压的变化其变化 $< 0.03 e$.从图 4(b)中可以看出,三种体系中,体系 A 和 B 的 I - V 曲线较为相似,而体系 C 的电流值比体系 A 和 B 的略大.这是由于当分子与 $\text{Au}(111)$ 电极相互作用时,分

子的能级是扩展的连续态.整个电极-分子-电极体系的本征态是由散射态构成,这些散射态在分子中以分子轨道的形式存在,在电极中是以布洛赫波的形式存在.如果一个非局域的轨道穿过分子,那么进入分子电子在这个非局域轨道能级处将最有可能到达电极的另一端,从而形成电流,对应于透射率上即为一个较高的透射峰.从图 4(a)中的透射率可以看出,在对电导有贡献的 HOMO 轨道中,体系 C 的透射峰值最大,接近 1,而 A 和 B 的较小,所以体系 C 的电流值比体系 A 和 B 的略大.

通过分析分子投影自洽哈密顿(MPSH),计算共振能量 E_{HOMO} 和 E_{LUMO} 和本征态,如图 5 所示,可以分析对电流有贡献的分子轨道.分子投影自洽哈密顿不包括电极的自能,它是从整个中心区域的自洽哈密顿中投影而来的分子部分的自洽哈密顿^[29].图 5(a)(b)和(c)(d)分别表示的是体系 B 和 C 中孤立分子 HOMO 和 LUMO 的分子轨道能量.

从图 5 中可以清晰地发现,在分子轨道的变化上,官能团 NO_2 在 LUMO 轨道上的密度较大,这就说明了官能团 NO_2 主要作用在 LUMO 轨道上,在 HOMO 轨道上的作用较小,而官能团 NH_2 在 HOMO 轨道上的密度较大,这就说明了官能团 NH_2 主要作

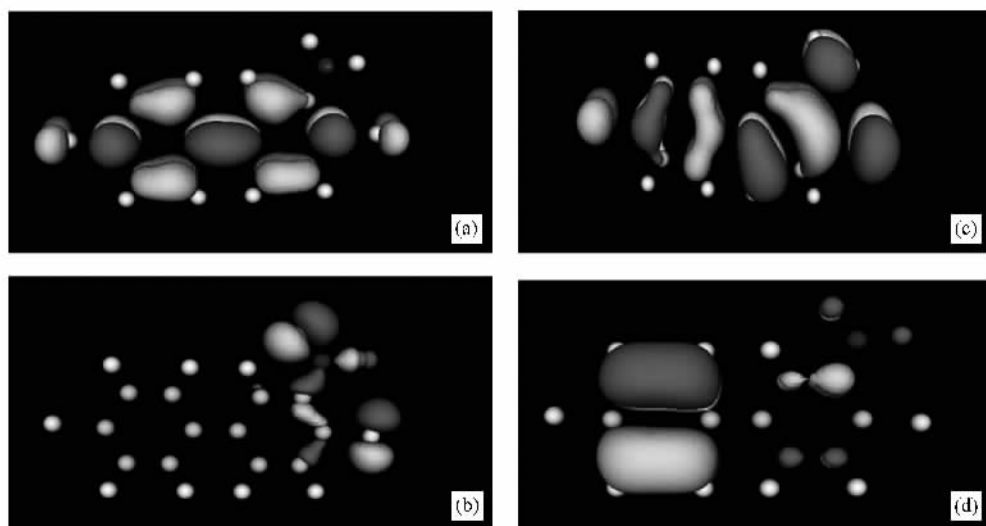


图5 (a)和(b)是体系B在HOMO和LUMO轨道上的MPSH分析;(c)和(d)是体系C在HOMO和LUMO轨道上的MPSH分析

用在HOMO轨道上,在LUMO轨道上的作用较小,即对应了它们得电子和失电子的特性.由此可以看出在对电导有贡献的HOMO轨道中,官能团 NH_2 较官能团 NO_2 更加有利于分子导电,与图3(b)中的 I - V 特性相对应,虽然三个体系的 I - V 特性有所差异,但是在当外加偏压在 $-2.7\sim 2.7\text{ V}$ 范围内变化时,体系A与体系B的电流值最大差为 $1.14\text{ }\mu\text{A}$,而与体系C的电流值最大差为 $7.13\text{ }\mu\text{A}$,因此,从图3中的透射率曲线和 I - V 特性以及图5中的分子轨道分析可以看出,不同体系的透射峰与分子非局域的 π 轨道的性质有关,而与官能团的性质关系不显著.

3.3. 不同的官能团对4,4'-二巯基联苯分子几何结构的影响

通过以上的分析发现官能团对分子的导电性质影响不显著,但是,添加官能团会使作用在分子上的力发生改变,从而使4,4'-二巯基联苯分子中两个苯环的相互作用增强,最终导致带有官能团的苯环绕着 Z 轴转动^[30].因此,我们比较了当转动角 α 变化时,体系A、B和C的能量变化情况,如图6所示.

从图6(a)中可以发现,当体系A、B和C的转动角在 $0^\circ\sim 180^\circ$ 范围内变化时,三个体系所对应的能量也会发生相应的变化.其中体系B的能量差 ΔE 随着转动角 α 的变化最为显著,能量差 ΔE 在 $0^\circ\sim 180^\circ$ 范围内出现了三个局域的垒,并且在 $\alpha = 60^\circ$ 和 120° 时有两个局域的最小值,当 $\alpha = 90^\circ$ 时,能量差最大, $\Delta E = 95.99\text{ meV}$.而对于体系A和C的

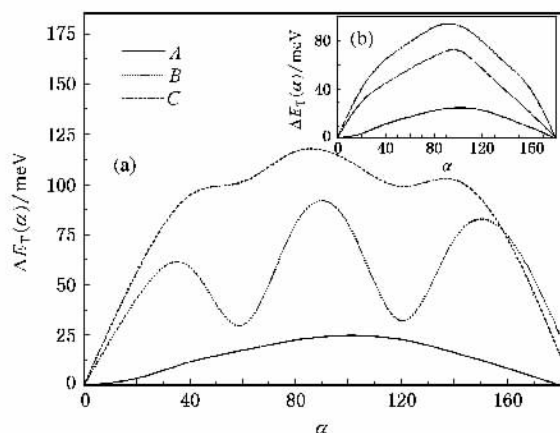


图6 体系A、B和C的转动角 α 与能量的关系 (a) $\text{C}_1\text{-C}_7$ 键长 0.145 nm ; (b) $\text{C}_1\text{-C}_7$ 键长 0.29 nm

能量差 ΔE 则随转动角 α 的变化较为缓和.其中体系A在 $0^\circ\sim 90^\circ$ 范围内能量差 ΔE 随转动角的增加,经历了逐渐增大而后略微减小然后再增大的过程,并且在 $\alpha = 90^\circ$ 时达到最大, $\Delta E = 25.56\text{ meV}$,而在 $90^\circ\sim 180^\circ$ 范围内能量差 ΔE 随转动角的增加,经历了逐渐减小而后略微增大最后再减小的过程.而体系B的能量差 ΔE 在 $0^\circ\sim 180^\circ$ 范围内则出现了一个较为显著的局域垒,并且也在 $\alpha = 90^\circ$ 时达到最大, $\Delta E = 123.56\text{ meV}$.

当我们将4,4'-二巯基联苯分子间距增大时如图5(b)所示.发现此时在体系B和C中的局域垒将会消失,这就进一步证明了这些局域垒与分子的

间距有着密切的关系. 通过对图 5(a)中, 体系 A、B 和 C 能量差的变化观察, 特别是对体系 B 的观察发现当 α 在 0° — 180° 范围内变化时, 体系 B 呈现出分子记忆的功能^[31]. 这同实验上所观察到的官能团 NO₂ 的作用相似^[4]. 由此也进一步证明了这些局域的垒与分子间的相互作用有关, 官能团对分子间的相互作用有着重要的影响.

4. 结 论

通过研究在 4,4'-二巯基联苯分子中的不同位

置添加相同的官能团 NH₂ 时, 发现添加官能团会使分子的电子结构发生变化, 从而对分子结的电输运性质有一定的影响. 当在同一位置添加不同的官能团 NH₂ 和 NO₂ 时, 发现失电子官能团 NH₂ 对分子结电输运性质影响较为显著, 而得电子官能团 NO₂ 对分子结电输运性质影响不显著, 但是两种官能团对分子间的相互作用都有显著的影响, 会使分子发生转动, 从而使分子的几何结构和电子结构发生改变. 特别是官能团 NO₂ 通过研究发现随着分子的转动, 带有官能团 NO₂ 的分子会呈现出分子的记忆功能.

[1] Reed M A , Zhou C , Muller C J , Burgin T P , Tour J M 1997 *Science* **278** 252

[2] Guisinger N P , Basu R , Baluch A S , Hersam M C 2004 *Nanotechnology* **15** 452

[3] Philip G C , Michael S A , Phaedon A 2001 *Science* **292** 706

[4] Chen J , Reed M A 2002 *Chem. Phys.* **281** 127

[5] Park J , Pasupathy A N , Goldsmith J I , Chang C , Yaish Y , Petta J R , Rinkoski M , Sethna J P , Abruna H D , McEuen P L , Ralph D C 2002 *Nature* **417** 722

[6] Jiang P , Gustavo M , You W 2004 *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** 4471

[7] Datta S , Tian W D , Hong S , Henderson J I , Kubiak C P 1997 *Phys. Rev. Lett.* **79** 2530

[8] Datta S 1995 *Electronic Transport in Mesoscopic Systems* (Cambridge : Cambridge University Press)

[9] Xue Y , Datta S , Ratner M A 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 4292

[10] 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]

[11] Li Z L , Wang C K , Luo Y , Xue Q K 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1490 (in Chinese)[李宗良、王传奎、罗毅、薛其坤 2004 物理学报 **53** 1490]

[12] Taylor J , Guo H , Wang J 2001 *Phys. Rev. B* **63** 121104

[13] Ke S H , Baranger H U , Yang W T 2005 *Phys. Rev. Lett.* **123** 114701

[14] Chen J , Reed M A , Tour J M 1999 *Science* **286** 1550

[15] Chen J , Reed M A , Rawlett D W , Tour J M 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 1224

[16] Reed M A , Chen J , Rawlett D W , Tour J M 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 3735

[17] Tour J M , Kozaki M , Seminario J M 2001 *J. Am. Chem. Soc.* **120** 8486

[18] Weiss P S , Donhauser Z J , Mantooth B A , Kelly K F , Bumm J D , Rawlett A M 2001 *Science* **292** 2303

[19] Reddy P , Jang S Y , Majumdar A 2007 *Science* **315** 1568

[20] Zou B , Li Z L , Wang C K , Xue Q K 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1341 (in Chinese)[邹斌、李宗良、王传奎、薛其坤 2005 物理学报 **54** 1341]

[21] Mehrez H , Wlasenko A , Larade B , Taylor J , Grutter P , Guo H 2002 *Phys. Rev. B* **65** 195419

[22] Reichert J , Weber H B , Mayor M , Löhneysen H V 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 4137

[23] Geng H , Yin S W , Shuai Z G 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 12304

[24] Brandbyge M , Mozos J L , Ordejon P , Taylor J , Stokbro K 2002 *Phys. Rev. B* **65** 165401

[25] Haug H , Jauho A P , 1996 *Quantum Kinetics in Transport and Optics of Semiconductors* (Berlin : Springer-Verlag)

[26] Brandbyge M , Taylor J , Guo H 2006 *Atomistix ToolKit version 2.0* (Copenhagen : Atomistix)

[27] Di V M , Pantelides S T , Lang N D 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 979

[28] Di V M , Kim S G , Pantelides S T , Lang N D 2001 *Phys. Rev. Lett.* **86** 288

[29] Stokbro K , Taylor J , Brandbyge M 2003 *Comput. Mater. Sci.* **27** 151

[30] Cornil J , Karzazi Y , Bredas J L 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 3516

[31] Taylor J , Brandbyge M , Stokbro K 2003 *Phys. Rev. B* **68** 121101

Effect of side groups on the electronic transport properties of molecular devices^{*}

Xia Cai-Juan¹⁾ Fang Chang-Feng¹⁾ Hu Gui-Chao¹⁾ Li Dong-Mei¹⁾ Liu De-Sheng^{1)†} Xie Shi-Jie¹⁾ Zhao Ming-Wen¹⁾

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

²⁾ Department of Physics , Jining University , Qufu 273100 , China)

(Received 4 July 2007 ; revised manuscript received 26 September 2007)

Abstract

Basing on *ab initio* methods and nonequilibrium Green 's function(NEGF) theory , we have investigated the electronic transport properties of 4-4'-dimercaptodibenzene molecular which have been functionalized with different side groups. Numerical results show that the same side group on different site does not strongly affect the resonances responsible for current flow through the molecular. But different side groups on the same site will have a stronger effect on the energetics of the molecular device than on the orbitals responsible for current transport. So functionalization has a significant effect on the interactions within the molecular , and the molecular with NO₂ side group exhibit local minima associated with twisted conformations of the molecular device which can induce the molecular memory effect.

Keywords : side group , electronic transport , molecular electronics

PACC : 7115A , 3450D , 7200

^{*} 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