

溶液酸碱性对低聚苯亚乙炔基分子结电输运性质的影响*

林晓那 张广平 任俊峰[†] 原晓波 胡贵超

(山东师范大学物理与电子科学学院, 济南 250014)

(2013年11月6日收到; 2013年11月16日收到修改稿)

结合密度泛函理论和非平衡格林函数方法计算了溶液酸碱性对低聚苯亚乙炔基分子结电输运性质的影响, 此低聚苯亚乙炔基分子中两个不同位置的H原子被氨基和羧基取代. 通过质子化和去质子化模拟酸性溶液和碱性溶液对分子结构的影响. 计算结果表明: 中性环境下分子器件具有良好的导电性和微弱的整流效应; 碱性溶液中羧基去质子化后, 分子器件电流值增长近一倍, 但整流效应变化不明显; 酸性溶液中氨基质子化后, 分子器件正向偏压导电性能略微降低, 但整流方向发生明显反转, 且与中性环境下的情况相比, 整流比提高了近三倍. 提出了一种利用化学手段控制分子结导电能力和整流性能的方法.

关键词: 分子电子器件, 电输运特性, 整流**PACS:** 85.65.+h, 73.63.-b, 73.40.Ei**DOI:** 10.7498/aps.63.068502

1 引言

目前, 随着电子器件尺寸不断微型化, 传统电子器件的制备手段及设计理论都受到严峻挑战. 分子电子学的诞生为电子器件小型化提供了一种可能的解决方案. 分子电子学旨在分子尺度上利用单个分子、超分子或分子簇设计电子功能器件, 研究其电荷输运特性及可能的操控方法, 进而考虑以其代替硅基半导体、晶体管等固体电子学器件来组装逻辑电路, 乃至组装完整的分子计算机^[1,2]. 近年来, 分子导线^[3,4]、分子负微分电阻^[5]、分子整流器^[6-12]、分子开关^[13-15]、分子传感器^[16,17]等分子器件的设计及微观机制研究引起了广泛关注. 除此之外, 如何利用当前技术操控分子器件电输运特性亦是人们关注的一个重要课题.

压力、温度、电场、光场以及溶液酸碱度等因素均会对分子器件结构及电输运性质产生影响^[1,2,18]. 其中, 通过改变溶液pH值操控分子器件的电荷输运性质已成为行之有效的化学手段之

一. 例如, Zhang等^[19]在实验上合成了一种大分子6-羧甲基化壳聚糖, 发现可以通过调控溶液的pH值进而调控分子中氨基和羧基的质子化和去质子化以及它们之间的质子转移, 从而可以控制分子的电荷输运性质. Morales等^[20]从实验上发现双苯环-双嘧啶分子处于HClO₄溶液中时, 分子的整流方向会发生反转, Zhang等^[7]利用第一性原理和非平衡格林函数方法从理论上对这一实验现象做出了解释, 认为酸性环境下分子中N原子的质子化是整流方向发生反转的原因. Chen等^[21]从实验上发现, 通过对氨基和羧基作为末端基团的丁烷分子进行质子化或去质子化可明显改变分子结的导电能力, Song等^[22]从理论上对这一实验现象进行了数值模拟, 发现丁烷分子末端的氨基的质子化(羧基的去质子化)减弱(增强)了分子和电极的耦合, 从而使分子结的电导降低(提高). 特别是Wu等^[23]利用力学可控劈裂法对含有三个苯环的低聚苯亚乙炔基(OPE)分子的电输运性质进行了系统的测量, 发现该分子可以通过末端的巯基与两个金电极

* 国家自然科学基金(批准号: 10904083, 10904084)和山东省高等学校科技计划(批准号: J13LA05)资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: renjf@sdu.edu.cn

形成稳定的共价键, 构成化学接触, 从而形成稳定的单分子器件.

氨基和羧基是一对特别的基团, 在酸性环境下氨基容易被质子化, 而在碱性环境下羧基容易去质子化. 到目前为止, 虽然人们对带有氨基和羧基的分子的电荷输运性质已经开展了部分研究, 但是 pH 值调控含有氨基和羧基基团的分子结的电荷输运性质的机理还需要进一步探索. 结合密度泛函理论和非平衡格林函数方法, 本文研究了 OPE 分子结的电输运特性, 此 OPE 分子结中两个不同位置的 H 原子被氨基和羧基取代, 并讨论了酸性溶液和碱性溶液环境对其导电性能和整流特性的影响.

2 理论方法及计算细节

本文计算中涉及的分子器件如图 1 所示, 分子器件分为半无限大的左电极、半无限大的右电极以及中间的扩展分子 (或散射区) 三部分. 扩展分子由部分电极层和中间的 OPE 分子构成. 电极层的作用是屏蔽左 (右) 电极与中间分子的相互作用. 其中, OPE 分子外侧两个苯环分别被氨基和羧基取代 (M1), 分子通过 S 原子与两端 Au 平面的空位相连. 选择垂直于 Au(111) 面的方向为电输运方向 (z 方向). 在计算中, 我们在 xy 平面选取 4×4 大小的两个原胞分别作为左电极和右电极, 并利用周期性边界条件, 在扩展分子左、右各选取 3 层电极层作为屏蔽层. 对于中间的 OPE 分子, 分别模拟了酸性溶液及碱性溶液对分子的影响. 从图 1 可以看出:

碱性环境下, 分子上的羧基发生了去质子化 (M2); 酸性环境下, 分子上的氨基发生了质子化 (M3). 对于羧基的去质子化过程, 计算中将羧基上的 H 原子去掉. 对于氨基上 N 原子的质子化过程, 用一个 H 原子赝势加一个截断半径很小的 1s 原子轨道基函数来描述质子的作用^[24]. 采用这种方式处理后的 H 原子几乎携带了一个质子的电量. 在结构优化过程中, 对 H 质子与 N 原子之间的距离也进行了优化. 当对分子结两端电极施加一个偏压 V 时, 左侧电极的电势能将升高 $eV/2$, 右侧电极的电势能将降低 $eV/2$.

首先, 利用 SIESTA 软件包^[25]对 OPE 分子进行结构优化, 直到每个原子受力分量不超过 $0.02 \text{ eV}/\text{\AA}$. 优化结果表明, OPE 分子的三个苯环几乎处于同一平面. 接下来, 利用 SIESTA 软件包对扩展分子再次进行结构优化. 在此次结构优化过程中, S 原子固定在 Au(111) 空位上, 放开分子的其他自由度; 对于电极, 放开两个电极的距离, 左右两侧电极以及屏蔽层中 Au 原子的相对位置固定.

利用基于密度泛函理论的非平衡格林函数方法研究分子结的电输运性质, 具体计算过程是在 SIESTA 软件包的 TranSIESTA 模块^[26,27]中完成. 分子结的电流可通过下列 Landauer-Büttiker 公式^[28]得到:

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

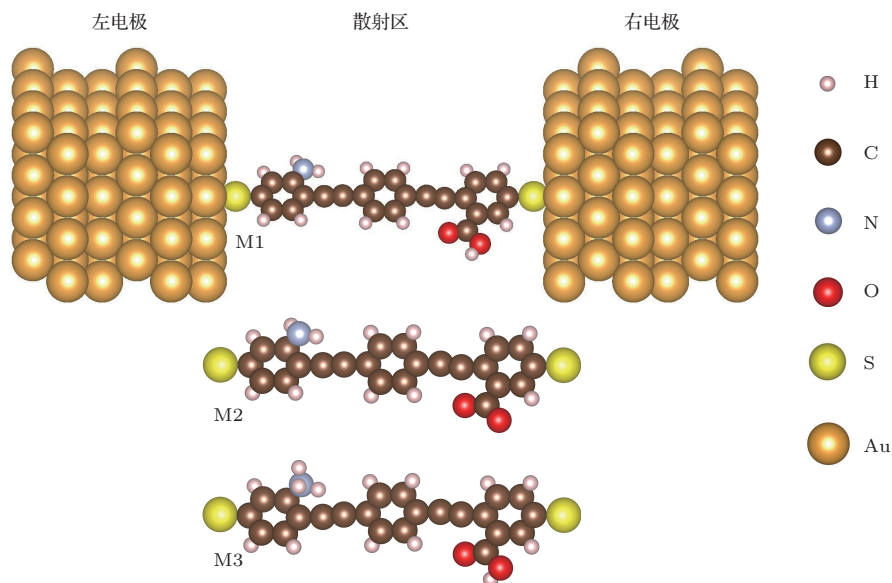


图 1 (网刊彩色) 分子结构示意图 M1 为氨基和羧基取代 H 原子后的 OPE 分子, M2 为 M1 中羧基去质子化后的分子, M3 为 M1 中氨基质子化后的分子

其中, e 是元电荷的电量, h 是普朗克常数, $T(E, V)$ 是偏压为 V 时能量为 E 的电子的透射率, $f(E - \mu_L)$ 和 $f(E - \mu_R)$ 分别是左电极和右电极的电子费米分布函数, μ_L 和 μ_R 分别是左电极和右电极的化学势.

3 计算结果与讨论

首先讨论分子结的电流 I 随偏压 V 的变化. 图 2 给出了在偏压范围为 $[-1.2 \text{ V}, 1.2 \text{ V}]$ 时 M1, M2 和 M3 分子结的伏安特性曲线 (I - V 曲线). 从图 2 可以看出, 各分子结的电流随偏压的增加表现出非线性的特点, 而且正负偏压下电流曲线不对称, 呈现出整流的特性. M1, M2 分子结的 I - V 曲线的不对称性较弱, 整流效果不明显, 而 M3 分子结的 I - V 曲线体现出较强的不对称性. 为了描述分子结的 I - V 曲线的不对称性, 对于正偏压电流比负偏压电流大的情况, 我们定义分子结的整流比为

$$R(V) = |I(V)/I(-V)|.$$

因此, 整流比越大表明 I - V 曲线的不对称性越强, 分子结的整流特性越好. 对于负偏压电流比正偏压电流大的情况, 我们同样定义反向整流比为

$$1/R(V) = |I(-V)/I(V)|.$$

图 2 中的内插图分别给出了各分子结整流比或反向整流比随偏压的变化. 从图 2 还可以看出, M1 分

子结的整流沿着正偏压的方向, 整流特性较弱. 在 $V < 0.6 \text{ V}$ 时, M1 分子结的整流比随着偏压的增大而增大; 当 $V = 0.6 \text{ V}$ 时, M1 分子结的整流比达到最大值, $R = 1.27$, 当 $V > 0.6 \text{ V}$ 时, M1 分子结的整流比随偏压的增大而降低, 但整流方向保持不变. 当 M1 分子结发生去质子化后, M2 分子结的整流方向发生了反转, 整流方向沿着负偏压方向, 最大反向整流比为 1.38 ($V = 0.4 \text{ V}$). 同时, 与 M1 分子结的导电能力相比, 去质子化后 M2 分子结的导电能力提高了一倍左右 (图 2 (b)). 当 M1 分子结发生质子化后, M3 分子结的整流方向同样发生了反转, 并且与 M2 分子结的反向整流比相比, M3 分子结的反向整流比得到较大提高, 最大反向整流比为 2.84 ($V = 1.0 \text{ V}$). 这表明去质子化可以提高分子结的导电能力, 质子化可以使分子结的整流方向明显发生反转.

为了理解各分子结的电荷输运特性, 我们计算了不同偏压下各分子结的电子透射谱, 结果如图 3 所示. 从图 3 (a) 可以看出, 偏压 V 为零时 M1 分子结费米能级 E_F 下方 0.38 和 0.72 eV 处有两个展宽较大的透射峰, 我们分别将其标记为 A 和 B. M1 分子结的电流主要由透射峰 A 和 B 贡献. 透射峰 A 和 B 的强度和宽度受偏压的影响非常明显. 正偏压下, 透射峰 A 和 B 随偏压的增大而降低, 逐渐形成一个透射峰带, 并且随着偏压的增大透射峰

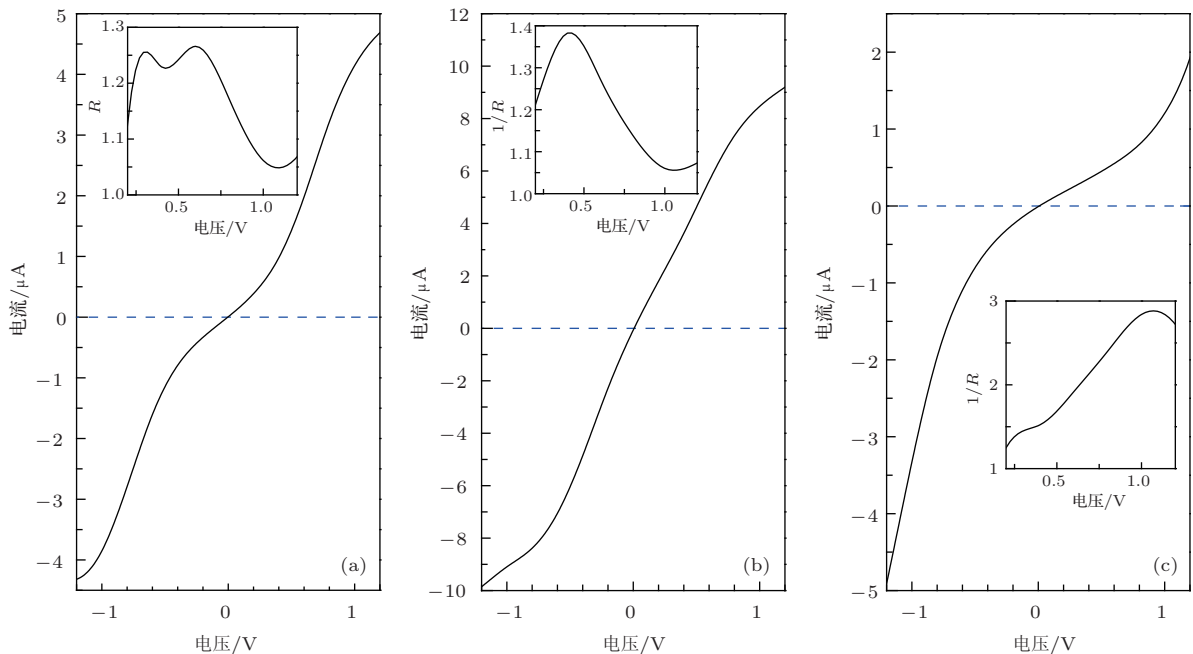


图 2 M1, M2 和 M3 分子结的 I - V 曲线, 内插图为分子结整流比或反向整流比随偏压的变化 (a) M1 分子结; (b) M2 分子结; (c) M3 分子结

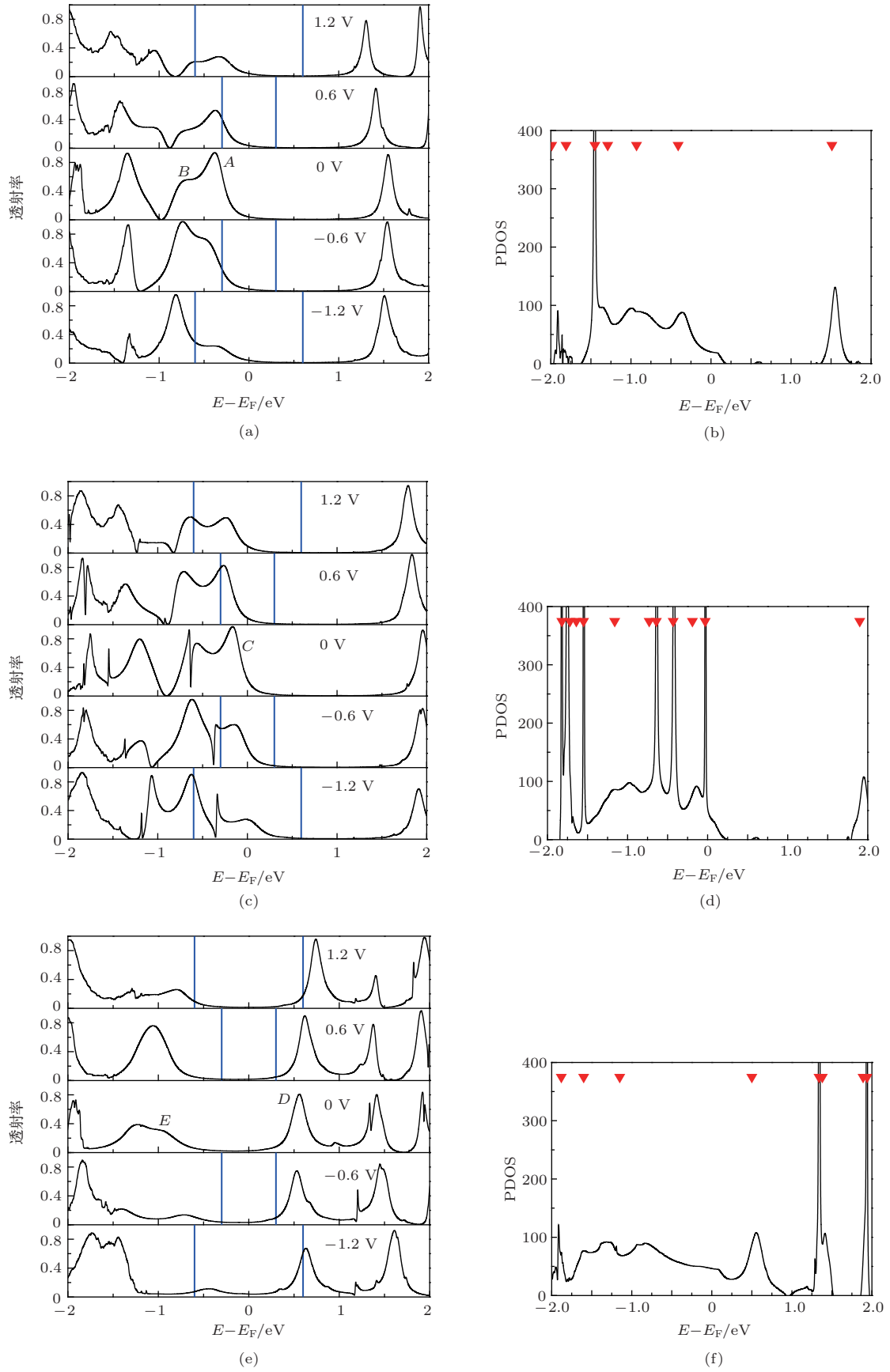


图3 不同偏压下分子结的电子透射谱和PDOS, 竖线表示偏压窗, 三角符号表示分子的MPSH轨道本征值 (a) M1分子结, 电子透射谱; (b) M1分子结, PDOS; (c) M2分子结, 电子透射谱; (d) M2分子结, PDOS; (e) M3分子结, 电子透射谱; (f) M3分子结, PDOS

A 和 B 逐渐进入偏压窗, 对分子结的整流产生贡献. 负偏压下, 随着偏压的增大, 透射峰 A 的强度降低, 而透射峰 B 的强度增加, 负偏压下只有透射峰 A 进入偏压窗.

当 $M1$ 分子结发生去质子化后, 偏压下 $M2$ 分子结的电子透射谱(图 3(c))的演化与 $M1$ 分子结的情况非常相似. 与 $M1$ 分子结的电子透射谱相比, $M2$ 分子结的电子透射谱向右侧移动, 从而使得费米能级附近的电子具有较高的透射率. 因此, $M2$ 分子结的电流随着偏压的增大而迅速增加. 然而, 当 $M1$ 分子结发生质子化后, $M3$ 分子结的电子透射谱(图 3(e))向左移动, 从而使得最低未占据分子轨道(LUMO)贡献的透射峰(D 峰)移动到费米能级附近. 在正偏压下, D 透射峰的强度随着偏压的增大而增强, 在负偏压下, 其随着偏压的增大而减弱. 但是, 在负偏压下 D 透射峰离费米能级更近, 有更多的部分进入偏压窗. 所以, 在负偏压下 $M3$ 分子结具有更大的电流, 整流方向发生反转.

可以从分子态密度的变化分析去质子化和质子化导致的分子结透射谱的变化. 因此, 我们计算了扩展分子态密度向中间分子的投影, 得到了中间分子的投影态密度(PDOS), 如图 3(b), (d), (f)所示. 同时, 我们还对分子做了分子投影自洽哈

密顿(MPSH)分析, 在图 3中用三角符号表示. 从图 3(b)可以看出, 对于 $M1$ 分子结, 在费米能级下方附近有两个较宽的 PDOS 峰, 它们分别来自于最高已占据分子轨道(HOMO)和 HOMO-1.

图 4给出了 $M1$, $M2$ 和 $M3$ 分子结费米能级附近 MPSH 轨道波函数的概率空间分布. 从图 4可以看出, $M1$ 分子结的 HOMO 和 LUMO 的空间分布扩展性较强, 因而分子轨道与电极的相互作用较强, 有利于形成良好的电子隧穿通道. 当 $M1$ 分子结发生去质子化后(图 3(d)), PDOS 峰向右移动了接近 0.5 eV 左右. 同时, 有三个尖锐的 PDOS 峰出现在费米能级下方附近, 这表明与之对应的分子轨道空间分布非常局域, 分子轨道与电极作用非常弱. $M2$ 分子结的 HOMO 局域在分子的右侧(图 4), 因此对电子的隧穿几乎没有贡献. 与之相反, 当 $M1$ 分子结质子化后, PDOS 峰向低能的方向移动, 导致原来位于费米能级上方 1.5 eV 处的 PDOS 峰移动到费米能级上方 0.5 eV 处. 因此, 质子化后 LUMO 决定了分子结的电荷输运. 综上所述可知, 质子化和去质子化改变了前线分子轨道的能级和波函数的空间分布, 进而影响了偏压下分子结的电荷输运性质.

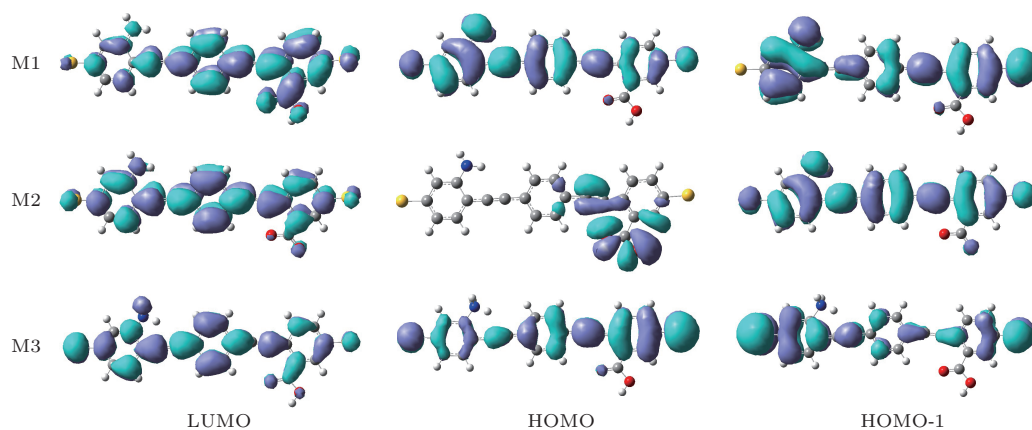


图 4 $M1$, $M2$ 和 $M3$ 分子结费米能级附近 MPSH 轨道波函数的概率空间分布

4 结 论

本文采用基于密度泛函理论的非平衡格林函数方法研究了在酸性环境和碱性环境下 OPE 分子结的电输运性质, 此 OPE 分子结中两个不同位置的 H 原子被氨基和羧基取代. 计算结果表明: 氨基和羧基取代 H 原子后的 OPE 分子结整流不明显;

在碱性环境下去质子化有利于提高分子结的导电能力; 在酸性环境下质子化可以提高分子结的整流特性. 同时还发现, 相对于中性环境, 碱性环境和酸性环境下 OPE 分子结整流方向发生改变. 去质子化和质子化对 OPE 分子结的导电性和整流性质有着显著的影响, 这为人们提供了一种通过改变溶液酸碱性控制分子器件电输运性质的有效途径.

参考文献

- [1] Xue Y, Ratner M A 2005 *Int. J. Quantum Chem.* **102** 911
- [2] Tsutsui M, Taniguchi M 2012 *Sensors* **12** 7259
- [3] Yin X, Li Y, Zhang Y, Li P, Zhao J 2006 *Chem. Phys. Lett.* **422** 111
- [4] Nitzan A, Ratner M A 2003 *Science* **300** 1384
- [5] Fan Z Q, Chen K Q 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 053509
- [6] Guo C, Zhang Z H, Kwong G, Pan J B, Deng X Q, Zhang J J 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 12900
- [7] Zhang G P, Hu G C, Li Z L, Wang C K 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 3773
- [8] Zhang G P, Hu G C, Li Z L, Wang C K 2011 *Chin. Phys. B* **20** 127304
- [9] Aviram A, Ratner M A 1974 *Chem. Phys. Lett.* **29** 277
- [10] Zhang G P, Hu G C, Song Y, Xie Z, Wang C K 2013 *J. Chem. Phys.* **139** 094702
- [11] Yin Z H, Long Y Z, Huang K, Wan M X, Chen Z J 2009 *Chin. Phys. B* **18** 298
- [12] Hao L Z, Liu Y J, Zhu J, Lei H W, Liu Y Y, Tang Z Y, Zhang Y, Zhang W L, Li Y R 2011 *Chin. Phys. Lett.* **28** 107703
- [13] Zhao P, Liu D S 2012 *Chin. Phys. Lett.* **29** 047302
- [14] Martins T B, Fazzio A, da Silva A J R 2009 *Phys. Rev. B* **79** 115413
- [15] Cai Y, Zhang A, Feng Y P, Zhang C 2011 *J. Chem. Phys.* **135** 184703
- [16] Zoltowski B D, Schwerdtfeger C, Widom J, Loros J J, Bülwes A M, Dunlap J C, Crane B R 2007 *Science* **316** 1054
- [17] Vlassiouk I, Kozel T R, Siwy Z S 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 8211
- [18] Song H, Reed M A, Lee T 2011 *Adv. Mater.* **23** 1583
- [19] Zhang L X, Cao X H, Zheng Y B, Li Y Q 2010 *Electrochem. Commun.* **12** 1249
- [20] Morales G M, Jiang P, Yuan S, Lee Y, Sanchez A, You W, Yu L 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 10456
- [21] Chen F, Li X, Hihath J, Huang Z, Tao N 2006 *J. Am. Chem. Soc.* **128** 15874
- [22] Song Y, Zou D Q, Xie Z, Zhang G P, Li Z L, Wang C K 2013 *Chem. Phys. Lett.* **588** 155
- [23] Wu S, González M T, Huber R, Grunder S, Mayor M, Schönberger C, Calame M 2008 *Nature Nanotechnol.* **3** 569
- [24] Kostyrko T, García-Suárez V M, Lambert C J, Bulka B R 2010 *Phys. Rev. B* **81** 085308
- [25] Soler J M, Artacho E, Gale J D, García A, Junquera J, Ordejón P, Sánchez-Portal D 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2745
- [26] Stokbro K, Taylor J, Brandbyge M, Ordejón P 2003 *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1006** 212
- [27] Brandbyge M, Mozos J L, Ordejón P, Taylor J, Stokbro K 2002 *Phys. Rev. B* **65** 165401
- [28] Datta S 1995 *Electron Transport in Mesoscopic Systems* (Cambridge: Cambridge University Press) pp22–27

Electronic transport properties of oligophenyleneethynylene molecular junctions in alkaline and acid solutions*

Lin Xiao-Na Zhang Guang-Ping Ren Jun-Feng[†] Yuan Xiao-Bo Hu Gui-Chao

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

(Received 6 November 2013; revised manuscript received 16 November 2013)

Abstract

Using nonequilibrium Green's function method combined with density functional theory, we theoretically investigate the influences of alkaline and acid solutions on electronic transport properties in oligophenyleneethynylene molecular junctions with amino and carboxylic groups. The numerical results show that comparing with the case of neutral state, the conductance of the molecular junction is double improved and the rectifying direction is inverted when carboxylic group is deprotonated in the alkaline environment. On the other hand, the rectification ratio is enhanced trebly and the rectifying direction is inverted similarly when amino group is protonated in the acid environment. This theoretical work presents a chemically controllable method of manipulating conductance and rectification of molecular junctions.

Keywords: molecular electronic device, electronic transport properties, rectification

PACS: 85.65.+h, 73.63.-b, 73.40.Ei

DOI: [10.7498/aps.63.068502](https://doi.org/10.7498/aps.63.068502)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10904083, 10904084) and the Science and Technology Program of Institution of Higher Education of Shandong Province, China (Grant No. J13LA05).

[†] Corresponding author. E-mail: renjf@sdsu.edu.cn