

N, B 原子取代调控 M-OPE 分子器件的 量子干涉与自旋输运*

彭淑平¹⁾ 邓淑玲¹⁾ 刘乾¹⁾ 董丞骥²⁾ 范志强^{1)†}

1) (长沙理工大学物理与电子科学学院, 长沙 410114)

2) (南京工业大学环境科学与工程学院, 南京 211816)

(2024 年 1 月 26 日收到; 2024 年 3 月 12 日收到修改稿)

采用第一性原理计算基础上结合非平衡格林函数方法, 开展了 N, B 原子取代对间苯乙烯低聚物 (M-OPE) 分子器件量子干涉与自旋输运的调控研究. 研究表明 N, B 原子在中心苯环不同位置取代对 M-OPE 分子器件原有的相消量子干涉抑制程度不同. 因此, N, B 原子在不同位置取代后的器件电导存在较大差异. 研究还发现 B 原子取代的器件自旋电流值要明显高于 N 原子取代的器件, 且 B 原子在特定位置取代后, 器件在负偏压下的自旋电流值要明显大于正偏压下的自旋电流值, 呈现显著的自旋整流效应. 本文得到的 N, B 原子取代对分子体系量子干涉和自旋输运调控的物理机制, 可以为杂环芳烃在分子电子学中的进一步应用提供理论指导.

关键词: 第一性原理, 密度泛函理论, 分子器件, 量子干涉, 自旋输运

PACS: 85.65.+h, 85.75.-d, 81.05.ue

DOI: 10.7498/aps.73.20240174

1 引言

随着分子电子学研究的快速发展, 对单分子器件本征电输运性质研究受到了广泛的关注. 单分子器件是指采用单分子作为桥梁连接在不同类型电极构成的复合体系, 分子作为一个丰富的电子系统, 由于其分立的轨道能级, 从而具备实现分子级器件和功能电路的潜力^[1-4]. 通过了解影响电子传输特性的因素, 可以根据需要自下而上地定制分子尺度的功能单元^[5-7]. 因此, 控制单分子器件的性质 (如电导、光学和磁性) 将成为科学研究的重点^[8-10]. 由于单分器件的尺寸进入纳米量级, 因此其输运性质与量子干涉造成的共振输运息息相关^[11-14]. 量子干涉效应是一种分子特有的量子输运特性, 源于

电子在分立的分子轨道传输时, 发生相互干涉^[15,16]. 当电子波函数传递的相位路径一致时, 发生相长干涉, 这能有效地增强分子器件电导; 而当电子波函数传递的相位路径相差为 π 时, 产生相消干涉, 从而降低分子器件电导^[17].

影响分子器件中量子干涉效应的因素很多, 其中分子的几何结构是影响量子干涉效应的重要因素之一, 这导致分子几何结构发生变化时会表现出不同的输运性能^[18-20]. 不同杂原子 (O, N, S, B) 取代碳原子所诱导的分子对称性变化可以调节分子中的量子干涉效应, 从而改变母体全碳化合物的性能^[21-23]. O 和 S 杂原子对分子轨道的离域影响很小, 但会缩小分子最高占据态轨道 (HOMO) 能级与最低未占据态轨道 (LUMO) 能级的间隙, 从而导致高电导^[24]. 因为 N 原子的孤对电子与石墨

* 国家自然科学基金 (批准号: 12074046) 和湖南省研究生科研创新项目 (批准号: CXCLY2022141) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zqfan@csust.edu.cn

烯纳米带的 π 系统不共轭, N 掺杂的吡啶和嘧啶环形式的石墨烯纳米带价带和导带的能量降低, 而带隙几乎不受影响^[25]. 此外, 选用同一种杂原子取代时, 不同的取代位置对输运行为的影响也不同^[26,27].

相消量子干涉存在于具有间连接性的苯环中, 吡啶基环表现出与苯环相似的行为, 与对位和邻位连接相比, 间连接耦合情况下的相消量子干涉显著地降低分子器件的电导^[28]. 尽管具有苯环结构的分子器件中相消量子干涉无法避免, 但是如何调节相消量子干涉, 提升分子器件电导并使其展现出更丰富的电子输运特性是一个非常具有科学价值的研究方向. B, N 原子同为吸电子原子且具有和 C 原子相近的尺寸, 所以常常在实验中被用于取代 C 原子从而调控体系的性质. 因此, 本文采用基于密度泛函理论结合非平衡格林函数的第一性原理计算方法, 开展 B, N 原子在对间苯乙烯低聚物 (M-OPE) 分子中心苯环不同位置取代对分子器件中量子干涉效应的影响研究. 通过揭示 B, N 原子取代对量子干涉效应调控的物理机制为杂环芳烃在分子电子学中的进一步应用提供理论指导.

2 模型与方法

为了探讨 N, B 原子在 M-OPE 分子中心苯环不同位置取代后量子干涉效应对自旋输运性质的影响, 选择磁性金属钴作为电极构建分子器件, 如图 1 所示. 单个改造后的 M-OPE 分子通过硫原子连接到两个尺寸为 3×3 的钴电极表面. 分子器件分为左电极、右电极和中心散射区三个区域, 中心散射区包含四层钴电极. N, B 原子分别依次取代中心环上 1, 2, 3 位置的碳原子及对应的 H 原子从而发生 sp^2 杂化形成 π 键. 为了简化, N, B 原子在 1, 2, 3 位置取代的器件命名为 N1, N2, N3 和 B1, B2, B3 器件.

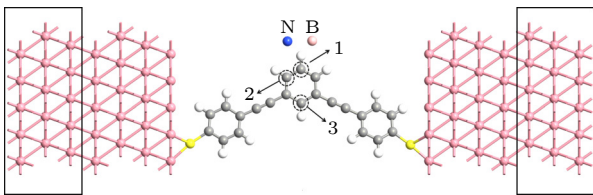


图 1 N 或 B 原子取代后 M-OPE 分子结构示意图

Fig. 1. Schematic diagram of M-OPE molecular junction after N or B atom substitution.

基于密度泛函理论和非平衡格林函数方法, 将交换关联势选为基于 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 的自旋广义梯度近似 (SGGA), 所有原子的轨道基函数为双极化基组. 在自洽计算中, 选择 Monkhorst-Pack 的 K 点为 $3 \times 3 \times 50$, 截断能为 150 Ry. 器件的自旋极化电流可由朗道公式^[29] 求得:

$$I_{\sigma}(V_b) = \frac{e}{h} \int T_{\sigma}(E, V_b) [f_L(E, V_b) - f_R(E, V_b)] dE,$$

其中, $I_{\sigma}(V_b)$ 为器件的自旋极化电流, e 为电子电量, h 为普朗克常量, V_b 为左右的电极的电压差, $f_L(E, V_b)$ 和 $f_R(E, V_b)$ 分别是两个电极的电子费米-狄拉克分布函数, σ 代表自旋向上或自旋向下. $T_{\sigma}(E, V_b)$ 是在偏压为 V_b , 能量为 E 时自旋电子透射系数. $T_{\sigma}(E, V_b) = \text{Tr}[\Gamma_L(E)G^R(E)\Gamma_R(E)G^A(E)]$. 其中, $G^R(E)$ 和 $G^A(E)$ 分别为散射延迟和超前格林函数, $\Gamma_{L,R} = i[\Sigma_{L,R}^R(E) - \Sigma_{L,R}^A(E)]$ 为展宽函数, $\Sigma_{L,R}^R(E)$ 和 $\Sigma_{L,R}^A(E)$ 是左右电极对散射区的自能. 在计算输运性质之前, 先对分子进行结构优化计算, 然后再将分子组成器件进行器件结构优化, 优化过程中使每个原子受力收敛达到 0.02 eV/\AA . 以上计算均在 QuantumATK (2020.09 版) 软件包中完成^[29,30].

3 结果与讨论

分子器件输运谱上费米能级处的透射系数反映了分子电导的大小和趋势. 对于具有相消量子干涉效应的分子系统, 在其透射谱在费米能级附近, 可以观测到明显的波谷 (反共振峰), 而具有相长量子干涉效应的分子系统, 在费米能级处的透射系数变化较为平缓, 呈现出相对缓和的“U”型. 图 2(a) 给出了本征 M-OPE 分子器件的零偏压自旋透射谱. 器件 HOMO 与 LUMO 分列于费米能级两侧较高的能量位置. 费米能级右侧出现一个明显的透射谱波谷, 说明 M-OPE 分子是典型的相消量子干涉效应的分子系统. 当 N 原子在 1 位置取代后, N1 器件的自旋透射谱相比 M-OPE 分子器件整体向左小幅度移动, 导致费米能级处的两种自旋态透射系数减小 (电导降低), 见图 2(b). 此外, 费米能级右侧的透射谱波谷仍然存在, 说明 N 原子在 1 位置取代对分子器件量子干涉效应的影响不明显.

图 3 显示 N2 器件的自旋透射谱和 HOMO 位置的自旋向上和自旋向下透射本征态. 当 N 原子

在 2 位置取代后, HOMO 位置的两种自旋态的透射系数下降了 1 个数量级, 见图 3(a). 从图 3(b) 可知, 无论是 HOMO-up 还是 HOMO-down, 透射本征态都局域分布于分子的中间区域, 右边的苯分子没有透射本征态分布. 因此, HOMO 位置的两种自旋态的透射系数出现了明显的降低. 此外, N2 器件的透射谱波谷出现在费米能级左侧 -1 eV 能量位置. 此时, 费米能级两侧的透射系数变化较为平缓, 费米能级处的两种自旋态透射系数相比 N1 有很大的增加 (电导升高). 这说明, N 原子在 2 位置取代对 M-OPE 分子器件的相消量子干涉效应产生了抑制.

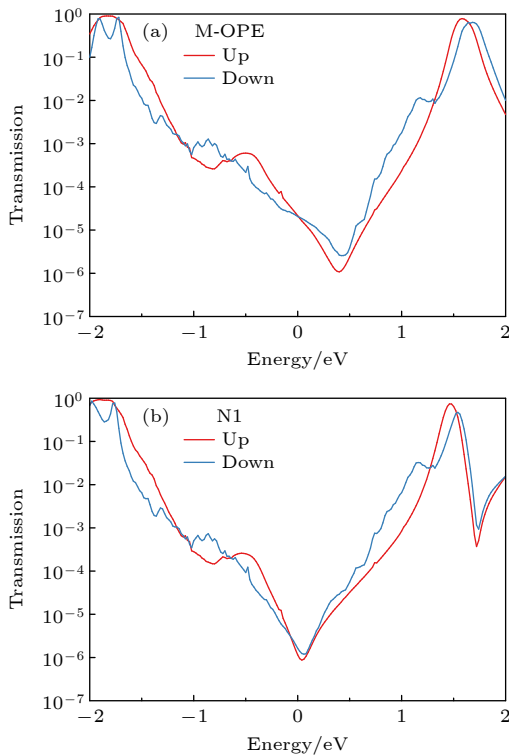


图 2 零偏压下 (a) M-OPE 和 (b) N1 的自旋透射谱. 红线和蓝线分别代表自旋向上和自旋向下

Fig. 2. Spin transmission spectra of (a) M-OPE and (b) N1 under zero bias. Red and blue lines represent spin up and spin down, respectively.

图 4 给出 N3 器件的自旋透射谱和 LUMO 位置的自旋向上和自旋向下透射本征态. 当 N 原子在 3 位置取代后, LUMO 位置的两种自旋态的透射系数有所减小, 见图 4(a). 这是因为 LUMO-up 和 LUMO-down 的透射本征态都局域分布于分子的左边和中间区域, 右边的苯分子对透射本征态的贡献很小. 因此, LUMO 位置的两种自旋态的透射系数出现了降低. 更为重要的发现是, N3 器件

的透射谱不再显示透射谱波谷. 此时, HOMO 与 LUMO 之间的透射系数变化非常平缓, 费米能级处的两种自旋态透射系数相比 N2 又有增加 (电导继续升高). 这说明, N 原子在 3 位置取代可以明显地抑制 M-OPE 分子器件的相消量子干涉效应.

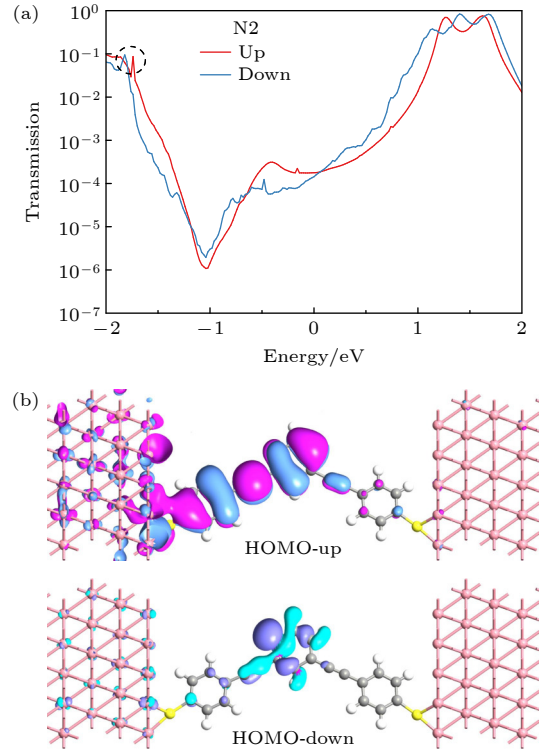


图 3 (a) 零偏压下 N2 的自旋透射谱; (b) HOMO-up 和 HOMO-down 位置的透射本征态. Isovalue 的取值固定为 0.35

Fig. 3. (a) Spin transmission spectrum of N2 under zero bias; (b) transmission eigenstates of HOMO-up and HOMO-down. The isovalue is fixed at 0.35.

接下来, 研究 B 原子在 1, 2, 3 位置取代对 M-OPE 分子器件量子干涉效应的影响. 图 5 给出了 B1 和 B3 的自旋透射谱. B1 器件的自旋透射谱相比 M-OPE 分子器件整体向右小幅度移动, 如图 5(a) 所示. 此外, 透射谱波谷仍然存在并随着透射谱向右移动. 这说明 B 原子在 1 位置取代对分子器件量子干涉效应的影响也不明显. B3 器件的自旋透射谱相比 B1 器件继续向右小幅度移动, 见图 5(b). 更重要的是, B3 器件的透射谱也不再显示透射谱波谷. 此时, 费米能级两侧的透射系数变化非常平缓, 费米能级处的两种自旋态透射系数相比 B1 有一定增加 (电导升高). 因此, 无论是 N 原子还是 B 原子, 在 3 位置取代都会对 M-OPE 分子器件的相消量子干涉效应产生了较为明显的抑制.

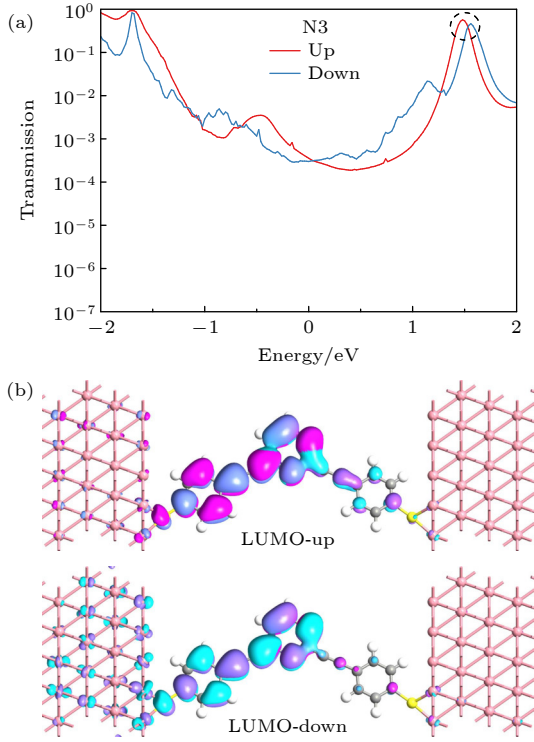


图 4 (a) 零偏压下 N3 的自旋透射谱; (b) LUMO-up 和 LUMO-down 位置的透射本征态. Isovalue 的取值固定为 0.35
 Fig. 4. (a) Spin transmission spectrum of N3 under zero bias; (b) transmission eigenstates of LUMO-up and LUMO-down. The isovalue is fixed at 0.35.

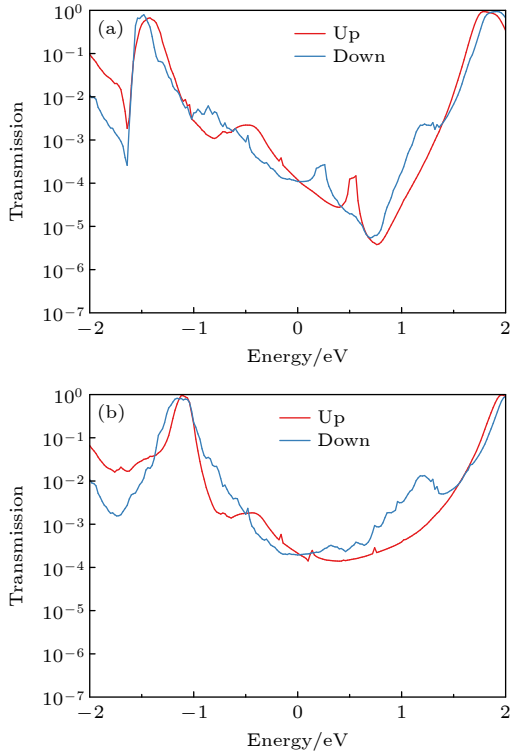


图 5 零偏压下 (a) B1 和 (b) B3 的自旋透射谱
 Fig. 5. Spin transmission spectra of (a) B1 and (b) B3 under zero bias.

图 6 给出了 B2 的自旋透射谱和 LUMO 位置的自旋向上和自旋向下透射本征态. 当 B 原子在 2 位置取代后, LUMO 位置的两种自旋态的透射系数有所减小, 见图 6(a). 这是因为 LUMO-up 和 LUMO-down 的透射本征态都局域分布于分子的左边和中间区域, 右边的苯分子对透射本征态的贡献很小, 见图 6(b). 因此, LUMO 位置的两种自旋态的透射系数出现了降低. 更为重要的发现是, B2 器件的透射谱不再显示透射谱波谷, 且费米能级处的两种自旋态透射系数在六种器件中最大 (电导最高). 这说明 B 原子在 2 位置取代可以明显地抑制 M-OPE 分子器件的相消量子干涉效应.

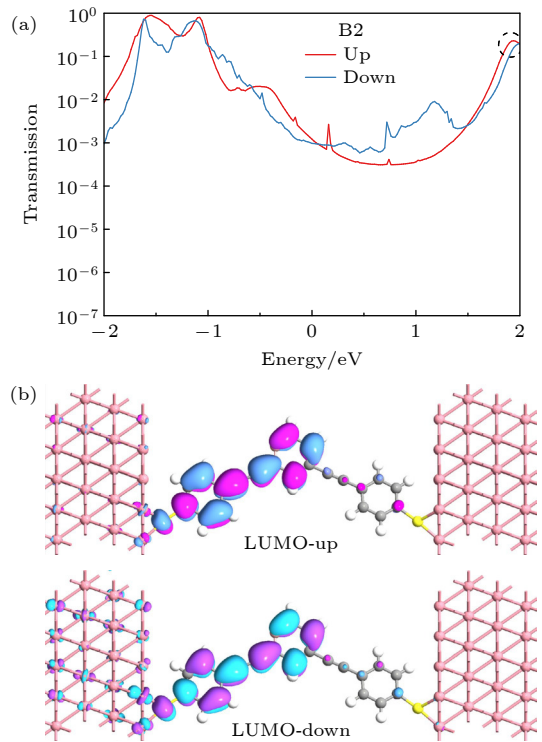


图 6 (a) 零偏压下 B2 的自旋透射谱; (b) LUMO-up 和 LUMO-down 位置的透射本征态. Isovalue 的取值固定为 0.35
 Fig. 6. (a) Spin transmission spectrum of B2 under zero bias; (b) transmission eigenstates of LUMO-up and LUMO-down. The isovalue is fixed at 0.35.

为了进一步说明 B, N 原子在 M-OPE 分子中心苯环不同位置取代对器件自旋输运性质的影响, 图 7 给出了 6 种分子器件的自旋电流-电压特性. 由于 N, B 原子在 1 位置取代对 M-OPE 分子器件相消量子干涉效应的影响不明显, 因此 N1 和 B1 器件在整个偏压范围内的自旋电流数值都非常小, 见图 7(a) 和图 7(d). 尽管 N 原子在 2 位置取代对 M-OPE 分子器件相消量子干涉效应抑制作

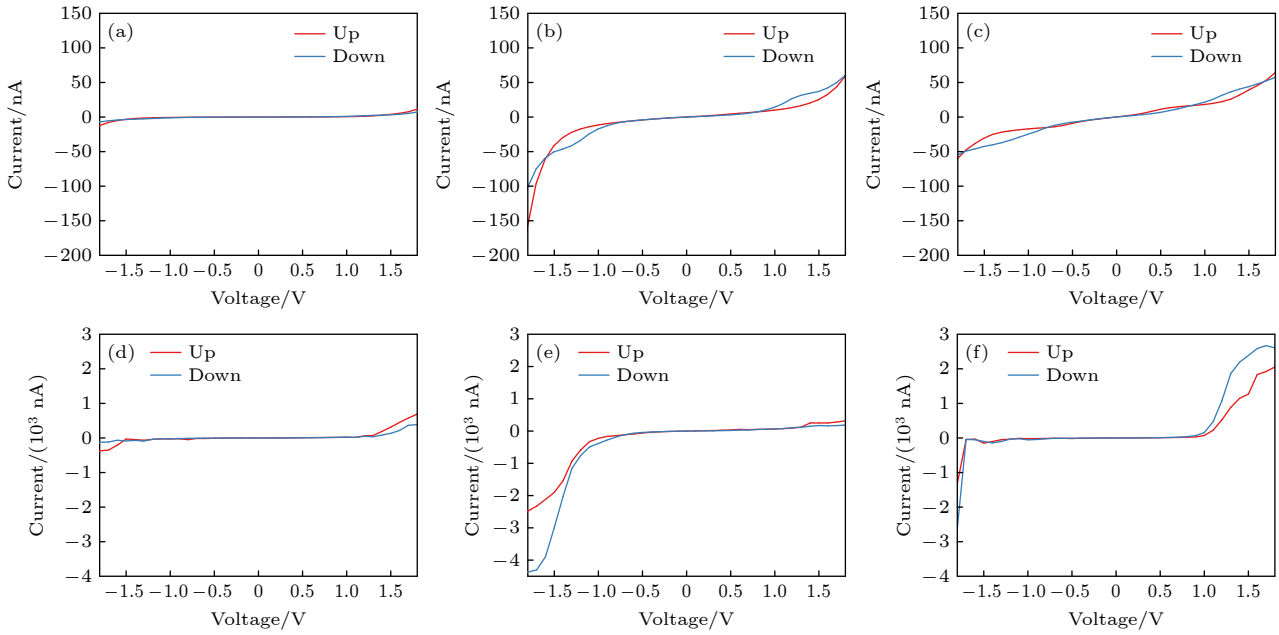


图 7 器件的自旋电流-电压特性 (a) N1; (b) N2; (c) N3; (d) B1; (e) B2; (f) B3

Fig. 7. Spin-resolved current-voltage characteristics of devices: (a) N1; (b) N2; (c) N3; (d) B1; (e) B2; (f) B3.

用不明显, 但是将透射谱波谷移动到费米能级左侧 -1 eV 能量位置. 因此, N2 器件自旋电流随着偏压的增加而快速增大, 在整个偏压范围内的数值也明显高于 N1 器件, 见图 7(b). 由于 B 原子在 2 位置取代明显抑制 M-OPE 分子器件相消量子干涉效应, 因此 B2 器件自旋电流随着偏压的增加也快速增大, 且数值上超过 N2 器件, 见图 7(e). 更重要的是, B2 器件在负偏压下的自旋电流值要明显大于正偏压下的自旋电流值, 呈现显著的自旋整流效应, 且自旋向下 (down) 的整流性质要优于自旋向上 (up). 因为 B 原子在 2 位置取代后, 中心环呈不对称结构, 使得传输路径不对称, 所以导致 B2 器件呈现整流效应^[23,31]. 由于 N, B 原子在 3 位置取代都可以抑制 M-OPE 分子器件相消量子干涉效应, 因此 N3 和 B3 器件自旋电流随着偏压的增加也快速增大, 见图 7(c) 和图 7(f).

O'Driscoll 等^[32,33] 提出了预测量子干涉效应行为的扩展卷曲箭头规则 (ECAR). 当分子线两侧的锚定单元分别是供体基 (D) 和受体基 (A) 时, 若 D 的孤对电子可以离域到 A 上, 则预测出现相长量子干涉效应. 如果分子线中存在吸电子基团 (EWG), 则将两个锚定基团替换为 D. 若 D 的孤对电子都可以独立地离域到同一个 EWG, 则预测出现相消量子干涉效应. 图 8 给出了 ECAR 规则对 B 原子取代对 M-OPE 分子器件量子干涉效应的影响分析^[34]. B 原子取代后在 sp^2 杂化轨道保留一个孤立

电子, 可作为 σ 电子供体, 有助于促进相邻芳基之间的电子传输. 由 ECAR 规则可知, 当将 B 原子视为 EWG, 两侧碳链可由 D 取代. B 原子在 1 位置取代会出现相消量子干涉效应, 所以 B1 器件电导值很小. B 原子在 2, 3 位置取代都会不同程度地抑制相消量子干涉效应, 从而 B2 和 B3 器件呈现较高的电导值. ECAR 规则可以定性给出原子取代对量子干涉效应的调控结果, 但是无法定量给出不同原子的调控效果. 图 7 显示 B 原子取代的器件自旋电流值要明显高于 N 原子取代的器件. 这是因为 N 原子取代所引入的电子会部分占据原来的空导带, 改变分子轨道相对于费米能级的位置, 但是吡啶氮的孤立电子不与 π 系统共轭, 所以分子 HOMO 与 LUMO 的间隙几乎不受影响^[25]. 然而, B 原子取代后的孤立电子直接掺入 π 骨架可以增加电子接受特性, 有效地使整个分子内的未配-

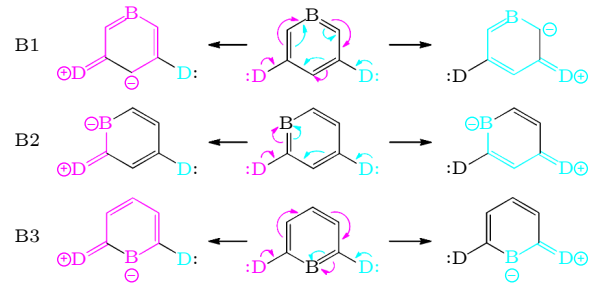


图 8 B 原子在 1, 2, 3 位置取代的量子干涉效应行为预测
Fig. 8. Prediction of quantum interference behavior of B atom substitution at positions 1, 2, and 3.

对电子离域,且 B 原子空的 p_z 轨道参与了分子的 LUMO^[35],通常减小 LUMO 的能量从而缩减分子 HOMO 与 LUMO 的间隙.因此, B 原子取代后的器件自旋电流值比 N 原子取代后的器件更高.

4 总 结

利用第一性原理计算基础上结合非平衡格林函数方法,本文开展了 N, B 原子取代对间苯乙炔低聚物 (M-OPE) 分子器件量子干涉与自旋输运的调控研究. M-OPE 分子器件的零偏压自旋透射谱显示, HOMO 与 LUMO 分列于费米能级两侧较高的能量位置,且费米能级右侧出现一个明显的透射谱波谷(反共振峰).这说明 M-OPE 分子是典型的相消量子干涉分子系统.研究发现 N, B 原子分别取代分子中心环上 1, 2, 3 位置的碳原子,对 M-OPE 分子器件原有的相消量子干涉抑制程度不同.其中, N, B 原子在 1 位置取代对 M-OPE 分子器件原有的相消量子干涉没有影响,而 N, B 原子在 2, 3 位置取代会明显地抑制 M-OPE 分子器件原有的相消量子干涉.因此, N, B 原子在不同位置取代后的器件电导存在较大差异,电导值顺序为 $N_2 > N_3 > N_1$ 和 $B_2 > B_3 > B_1$.研究还发现 B 原子取代的器件自旋电流值要明显地高于 N 原子取代的器件.另外, B 原子 2 位置取代后,器件在负偏压下的自旋电流值要明显大于正偏压下的自旋电流值,呈现显著的自旋整流效应.根据 O'Driscoll 等^[32,33]提出的预测量子干涉效应行为的扩展卷曲箭头规则,解释了 N, B 原子在不同位置取代对 M-OPE 分子器件相消量子干涉产生不同影响的物理机制.本文得到的 B, N 原子取代对分子体系量子干涉和自旋输运调控的结果,可以为杂环芳烃在分子电子学中的进一步应用提供理论指导.

参考文献

- [1] Yan R, Wu Z W, Xie W Z, Li D, Wang Y 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 097301 (in Chinese) [闫瑞, 吴泽文, 谢稳泽, 李丹, 王音 2018 物理学报 **67** 097301]
- [2] Haidar E A, Tawfik S A, Stampfl C, Hirao K, Yoshizawa K, Nakajima T, Nakajima T, Soliman K A, El-Nahas A M 2021 *Adv. Theor. Simul.* **4** 2000203
- [3] Su T A, Neupane M, Steigerwald M L, Venkataraman L, Nuckolls C 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 16002
- [4] Li Y, Zhou Y, Li Y, Hong W, Li H 2022 *J. Phys. Chem. C* **126** 6420
- [5] Li R H, Liu J Y, Hong W J 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 067303

- (in Chinese) [李瑞豪, 刘俊扬, 洪文晶 2022 物理学报 **71** 067303]
- [6] Liu J, Huang X, Wang F, Hong W 2019 *Acc. Chem. Res.* **52** 151
- [7] Fan Z, Chen K 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 053509
- [8] Hirai M, Tanaka N, Sakai M, Yamaguchi S 2019 *Chem. Rev.* **119** 8291
- [9] Liu Q, Li J J, Wu D, Deng X Q, Zhang Z H, Fan Z Q, Chen K Q 2021 *Phys. Rev. B* **104** 045412
- [10] Tsuji Y, Okazawa K, Kurino K, Yoshizawa K 2022 *J. Phys. Chem. C* **126** 3244
- [11] Shubin N, Emelianov A, Uspenskii Y, Gorbatshevich A 2021 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23** 20854
- [12] Ding Z K, Zeng Y J, Pan H, Luo N N, Zeng J, Tang L M, Chen K Q 2022 *Phys. Rev. B* **106** L121401
- [13] Pedersen K G L, Strange M, Leijnse M, Hedegård P, Solomon G C, Paaske J 2014 *Phys. Rev. B* **90** 125413
- [14] Polakovsky A, Showman J, Valdiviezo J, Palma J L 2021 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23** 1550
- [15] Pan H, Ding Z K, Zeng B W, Luo N N, Zeng J, Tang L M, Chen K Q 2023 *Phys. Rev. B* **107** 104303
- [16] Qu F Y, Zhao Z H, Ren X R, Zhang S F, Wang L, Wang D 2022 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24** 26795
- [17] Baer R, Neuhauser D 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 4200
- [18] He R, Wang D, Luo N, Zeng J, Chen K Q, Tang L M 2023 *Phys. Rev. Lett.* **130** 046401
- [19] Peng S P, Huang X D, Liu Q, Ren P, Wu D, Fan Z Q 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 058501 (in Chinese) [彭淑平, 黄旭东, 刘乾, 任鹏, 伍丹, 范志强 2023 物理学报 **72** 058501]
- [20] Zhang W, Zhao Z B, Tan M, Adijiang A, Zhong S, Xu X, Zhao T, Ramya E, Sun L, Zhao X, Fan Z, Xiang D 2023 *Chem. Sci.* **14** 11456
- [21] Zhang X J, Long M Q, Chen K Q, Shuai Z, Wan Q, Zou B S, Zhang Y 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 073503
- [22] Yang Y, Gantenbein M, Alqorashi A, Wei J, Sangtarash S, Hu D 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 14965
- [23] Fan Z Q, Zhang Z H, Deng X Q, Tang G P, Chen K Q 2013 *Appl. Phys. Lett.* **102** 023508
- [24] Wang Y H, Huang H, Yu Z, Zheng J F, Shao Y, Zhou X S, Chen J Z, Li J F 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 6826
- [25] Wang X Y, Yao X, Narita A, Müllen K 2019 *Acc. Chem. Res.* **52** 2491
- [26] Liu X S, Sangtarash S, Reber D, Zhang D, Sadeghi H, Shi J, Xiao Z Y, Hong W J, Lambert C J, Liu S X 2017 *Angew. Chem. Int. Ed.* **56** 173
- [27] Chen Z Z, Wu S D, Lin J L, Chen L C, Cao J J, Shao X, Lambert C J, Zhang H L 2023 *Adv. Electron. Mater.* **9** 2201024
- [28] Manrique D Z, Huang C, Baghernejad M, Zhao X, Al-Owaedi O A, Sadeghi H 2015 *Nat. Commun.* **6** 6389
- [29] Büttiker M, Imry Y, Landauer R, Pinhas S 1985 *Phys. Rev. B* **31** 6207
- [30] Smidstrup S, Markussen T, Vancraeyveld P, et al. 2019 *J. Phys. Condens. Matter* **32** 015901
- [31] Deng X Q, Zhang Z H, Tang G P, Fan Z Q, Qiu M, Guo C 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 063107
- [32] O'Driscoll L J, Bryce M R 2021 *Nanoscale* **13** 1103
- [33] O'Driscoll L J, Sangtarash S, Xu W, Daaoub A, Hong W J, Sadeghi H, Bryce M R 2021 *J. Phys. Chem. C* **125** 17385
- [34] Markussen T, Stadler R, Thygesen K S 2010 *Nano Lett.* **10** 4260
- [35] von Grotthuss E, John A, Kaese T, Wagner M 2018 *Asian J. Org. Chem.* **7** 37

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

Peng Shu-Ping¹⁾ Deng Shu-Ling¹⁾ Liu Qian¹⁾
Dong Cheng-Qi²⁾ Fan Zhi-Qiang^{1)†}

1) (*School of Physics and Electronic Science, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China*)

2) (*College of Environmental Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 211816, China*)

(Received 26 January 2024; revised manuscript received 12 March 2024)

Abstract

In this paper, the first-principles method based on density functional theory and non-equilibrium Green's function is used to investigate the modulation of quantum interference and spin transport in N and B atom substituted meta-phenylene (M-OPE) molecular devices. The zero bias spin transmission spectrum of M-OPE molecular device shows that highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) are located at higher energy positions on both sides of the Fermi level, and there is a clear transmission spectrum valley (anti resonance peak) on the right side of the Fermi level. This indicates that M-OPE molecules are typical destructive quantum interference molecular systems. Research has found that N and B atoms replace carbon atoms at positions 1, 2, and 3 on the central ring of the molecule, which suppress the original destructive quantum interference of M-OPE molecular device to different extents. The substitution of N and B atoms at position 1 has no effect on the original destructive quantum interference of M-OPE molecular device, while the substitution of N and B atoms at positions 2 and 3 significantly suppresses the original destructive quantum interference of M-OPE molecular device. Therefore, there is a significant difference in the electrical conductivity of devices with N and B atoms at different positions, with the order of electrical conductivity values being $N_2 > N_3 > N_1$ and $B_2 > B_3 > B_1$. In this study, it is also found that the spin current value of device with B atom substitution is significantly higher than that of device with N atom substitution. After the substitution of B atom at position 2, the spin current value of the device under negative bias is significantly greater than that under positive bias, exhibiting a significant spin rectification effect. Based on the extended curled arrow rule proposed by O'Driscoll et al. to predict the behavior of quantum interference effects, we explain the physical mechanism by which N and B protons at different positions have different effects on the suppression of quantum interference in M-OPE molecular device. The results of the quantum interference and spin transport regulation of molecular systems by the substitution of B and N atoms can provide theoretical guidance for realizing the further application of heterocyclic aromatic hydrocarbons in molecular electronics.

Keywords: first principles, density functional theory, molecular device, quantum interference, spin-transport

PACS: 85.65.+h, 85.75.-d, 81.05.ue

DOI: [10.7498/aps.73.20240174](https://doi.org/10.7498/aps.73.20240174)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12074046) and the Hunan Provincial Postgraduate Scientific Research and Innovation Project, China (Grant No. CXCLY2022141).

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



N, B原子取代调控M-OPE分子器件的量子干涉与自旋输运

彭淑平 邓淑玲 刘乾 董丞骐 范志强

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

Peng Shu-Ping Deng Shu-Ling Liu Qian Dong Cheng-Qi Fan Zhi-Qiang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 108501 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240174

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240174>

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

导线非共线的分子器件输运性质的第一性原理研究

First-principles study on transport property of molecular device with non-collinear electrodes

物理学报. 2018, 67(9): 097301 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172221>

基于第一性原理的新型非线性光学晶体探索

First principle study of nonlinear optical crystals

物理学报. 2018, 67(11): 114203 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180189>

氧气分子吸附对单蒽分子器件自旋输运性质调控

Effects of oxygen adsorption on spin transport properties of single anthracene molecular devices

物理学报. 2020, 69(24): 248501 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201028>

三模腔-原子闭环系统中可控的量子干涉和光子传输

Controllable quantum interference and photon transport in three-mode closed-loop cavity-atom system

物理学报. 2020, 69(11): 113701 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200184>

超电容储能电极材料的密度泛函理论研究

Density functional theory study of supercapacitor for energy storage electrode materials

物理学报. 2021, 70(10): 107301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201988>

基于密度泛函理论的C₂₄H₃₈O₄分子外场效应研究

Investigation of external electric field effect on C₂₄H₃₈O₄ molecule by density functional theory

物理学报. 2018, 67(6): 063102 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172022>