

二噻吩硼烷异构体分子结构测定的 第一性原理研究*

彭淑平 黄旭东 刘乾 任鹏 伍丹 范志强†

(长沙理工大学物理与电子科学学院, 柔性电子材料基因工程湖南省重点实验室, 长沙 410114)

(2022 年 10 月 15 日收到; 2022 年 12 月 20 日收到修改稿)

本文在第一性原理计算基础上结合非平衡格林函数方法, 研究了量子干涉效应对连接镍电极的二噻吩硼烷 (dithienoborepin, DTB) 分子结自旋输运性质的影响, 并通过氨基和硝基钝化实现了对二噻吩硼烷分子异构体 (DTB-A 和 DTB-B) 的区分. 结果表明, 原始的 DTB-A 和 DTB-B 分子结在费米能级两侧都有一个自旋向上透射峰和一个自旋向下透射峰, 且两个透射峰的能量位置和高度基本相同. 因此, 原始 DTB-A 和 DTB-B 分子结的自旋向上和自旋向下电流曲线基本重合, 不能被明显区分. 然而, 研究发现量子干涉效应能不同程度地增强氨基钝化 DTB-A 分子结费米能级两侧分子轨道的自旋极化输运能力, 并减弱氨基钝化 DTB-B 分子结费米能级两侧分子轨道的自旋极化输运能力. 此外, 研究还发现量子干涉效应可以显著提高硝基钝化 DTB-B 分子结费米能级两侧分子轨道的自旋极化输运能力, 同时减弱硝基钝化 DTB-A 分子结费米能级两侧分子轨道的自旋极化输运能力. 由于量子干涉效应对氨基和硝基钝化的 DTB 异构体分子结自旋输运能力有不同的调制作用, 因此可以通过测量氨基和硝基钝化分子结的自旋电流值来区分 DTB 分子的两种异构体.

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.72.20221973

1 引言

Aviram 和 Ratner^[1] 在 1974 年首次研究分子整流器件, 其目的之一是实现分子尺度的电子器件, 从而推动电子器件进一步的小型化. 经过半个世纪的研究和发展, 分子器件的实验和理论研究都取得了重要发现. 在研究分子结的电子输运行为时, 科学家们发现了负微分电阻^[2-6]、整流^[7,8]、开关^[9,10]、场效应管^[11,12]等特性. 与以往的微电子器件不同的是, 电子在单分子结不同能级之间传输时, 由于相互干涉, 其电导会被增强或抑制, 这就是单分子结电输运过程中的量子干涉效应^[13,14]. 因

此, 量子干涉对分子结的电子输运性质有明显的影响. 以往的研究表明, 锚接基团与有机分子的连接位^[15-17], 掺杂原子的取代位置^[18,19]以及分子结构^[20]都是影响量子干涉效应的因素. 此外, 量子干涉效应还可以通过机械力^[21,22]、化学环境^[23,24]和电化学^[25-27]等外界刺激^[28-30]来调节. 因此, 利用量子干涉效应调制有机单分子的电荷输运成为分子电子学研究的热点. 在分子的不同结构位置引入基团进行钝化, 使电子在分子轨道传输过程中发生干涉, 从而改变电子在结中的透射率^[31]. 通过改变分子构型来控制分子结的电导率, 还可以在分子水平上制造诸如分子整流器^[32-34]、分子开关^[35,36]、分子晶体管^[37,38]和单分子逻辑门^[39]等电子器件.

* 国家自然科学基金 (批准号: 12074046, 12204066)、湖南省教育厅科学基金 (批准号: 20C0039, 19C0027)、长沙理工大学青年研究人员助推计划 (批准号: 2019QJCZ022) 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

自然界中很多分子存在同分异构体. 尽管部分异构体之间的结构差异较小, 但是性质上却有很大区别, 尤其是形成分子结后的输运性质会呈现明显差异. Fan 等^[40]以锯齿形石墨烯纳米带为电极, 研究氧化还原反应对蒽醌异构体自旋输运性质的影响, 发现氧化还原反应诱导的自旋向上电子的电导开关可以设计成自旋电流开关. Zhang 等^[23]用机械可控断裂连接技术鉴定了两个含有二酮吡咯异构体的单分子 (SDPP 和 SPPO). SPPO 分子的可逆质子化和去质子化, 会导致单分子电导发生 1 个数量级以上的变化, 从而达到区分两种异构体的目的. Zhou 等^[41]报道了联苯和一氯联苯异构体的拉曼光谱的实验和理论研究, 得到了它们的拉曼光谱特征, 并以银纳米棒为基底, 对这些化合物进行检测和识别. 以往的研究结果表明, 量子干涉效应引起的分子结电导差异是识别异构体或提高识别灵敏度的重要途径. 利用扫描隧道显微镜裂结技术, 对两种具有三配位硼中心的二噻吩硼烷 (dithienoborepin, DTB) 异构体 (DTB-A 和 DTB-B) 进行单分子电导测量^[42]. 结果表明, 量子干涉效应能提高单分子 DTB 结的化学响应性. 由此启发, 本文研究了氨基和硝基钝化前后的 DTB-A 和 DTB-B 两种异构体附着在镍电极上的自旋输运性质. 结果表明, 经氨基或硝基钝化后, 两种 DTB 异构体的电导率会因量子干涉效应而有较大差异, 从而实现了区分 DTB 异构体的目的.

2 模型和方法

为了探讨量子干涉效应对氨基或硝基钝化前后 DTB-A 和 DTB-B 分子自旋输运性质的影响,

选择磁性金属镍作为电极构建分子结, 如图 1 所示. 单个 DTB-A 分子或 DTB-B 分子通过硫原子连接到两个尺寸为 3×3 的镍电极表面. 分子器件分为左电极、右电极和中心散射区 3 个区域. 中心散射区包含四层镍电极, 从而建立了分子与电极之间的耦合、平衡费米能级和平衡时的电荷中性. 氨基或硝基通过取代硼原子上的氢原子来钝化 DTB 分子. 为了简化, 用异构体 DTB-A 和 DTB-B 连接到镍电极上的分子结分别命名为 A1 和 B1. 用氨基钝化的 DTB-A 和 DTB-B 连接到镍电极上的分子结分别命名为 A2 和 B2. 与硝基钝化的分子结 DTB-A 和 DTB-B 分别命名为 A3 和 B3.

本文在第一性原理计算基础上结合非平衡格林函数方法研究了量子干涉效应对连接镍电极的二噻吩硼烷 (dithienoborepin, DTB) 分子结自旋输运性质的影响. 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 ($1 \text{ Ry} = 13.6 \text{ eV}$). 器件的自旋极化电流可由朗道公式求得^[43],

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

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,

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

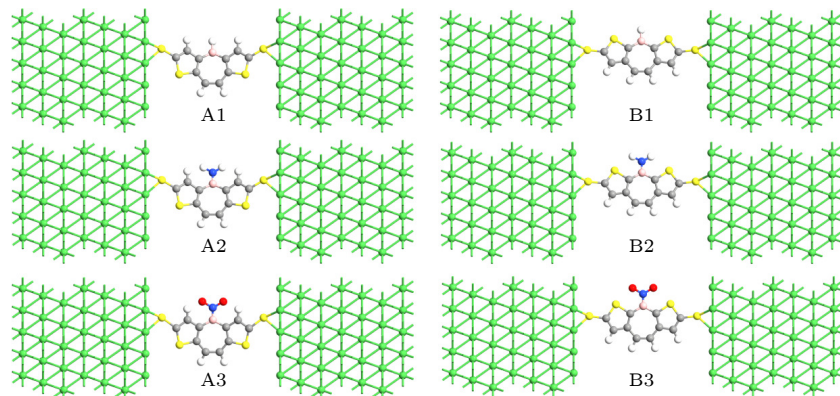


图 1 氨基或硝基钝化前后 DTB-A 和 DTB-B 分子结示意图

Fig. 1. Schematic diagrams of DTB-A and DTB-B molecular junctions before and after amino or nitro passivation.

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 $0.02 \text{ eV/\AA}$. 以上计算均在 QuantumATK (2020.09版) 软件包中完成^[44].

3 结果与讨论

图 2 分别显示了零偏压下 A1 和 B1 的自旋透射谱. 众所周知, 分子器件在低偏压下的电子输运性质主要取决于费米能级附近透射峰的分布及其高度. 如图 2(a) 所示, 费米能级两侧存在一个由最高占据分子轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO $\uparrow$) 主导的自旋向上透射峰和一个由最低未占据分子轨道 (lowest unoccupied molecular orbital, LUMO $\downarrow$) 主导的自旋向下透射峰. 两个透射峰与费米能级之间的能量间隔距离以及两个透射峰对应的高度基本相同. 在图 2(b) 中, B1 在费米能级两侧也有一个 HOMO $\uparrow$ 主导的透射峰和一个 LUMO $\downarrow$ 主导的透射峰. 这两个透射峰的能量位置与 A1 对应的透射峰基本相同. B1 和 A1 中由 HOMO $\uparrow$ 主导的透射峰高度也基本相同. 但是 B1 中由 HOMO $\uparrow$ 主导的透射峰展宽比 A1 狭窄, 导致透射峰的占据面积有一定的减小. 此外, B1 中由 LUMO $\downarrow$ 主导的透射峰高度比 A1 对应的透射峰高, 导致相应的传输峰占据面积明显增大. 这表明 DTB 两种异构体分子结的自旋输运能力存在一定的差异.

A1 和 B1 的透射峰差异可以用它们对应的透

射本征态来解释, 如图 3 所示. 在图 3(a) 中, A1 的 HOMO $\uparrow$ 对应的透射本征态在左电极和中间分子上呈离域分布. 然而, 右电极上的透射本征态是局域的. 在图 3(b) 中, A1 的 LUMO $\downarrow$ 对应的透射本征态与其 HOMO $\uparrow$ 对应的透射本征态相差不大. 由于两个透射本征态的空间展开近似, 所以 HOMO $\uparrow$ 对应的透射峰的高度与 LUMO $\downarrow$ 对应的透射峰的高度非常接近. 在图 3(c) 中, B1 的 HOMO $\uparrow$ 对应的透射本征态在左电极和分子的左半部分呈离域分布. 但是分子的右半部分和右电极上的透射本征态局域程度增加, 导致 B1 的 HOMO $\uparrow$ 对应的透射峰比 A1 狭窄. 如图 3(d) 所示, B1 的 LUMO $\downarrow$ 对应的透射本征态在左电极、中间分子和右电极上的离域程度增加, 所以 B1 的 LUMO $\downarrow$ 对应的透射峰高度相比 A1 有明显增大.

图 4 显示了零偏压下 A2 和 B2 的自旋透射谱. 如图 4(a) 所示, 氨基钝化的 DTB-A 分子结 A2 在费米能级两侧也有一个 HOMO $\uparrow$ 对应的透射峰和一个 LUMO $\downarrow$ 对应的透射峰. 两个透射峰和费米能级之间的能量间隔距离基本相同. A2 的 LUMO $\downarrow$ 对应的透射峰高度略高于 A1, A2 的 HOMO $\uparrow$ 对应的透射高度与 A1 的 HOMO $\uparrow$ 对应的透射峰相比有显著提高. 在图 4(b) 中, 氨基钝化的 DTB-B 分子结 B2 自旋透射谱与 B1 相比有很大的区别. 虽然 B2 在费米能级两侧也有一个 HOMO $\uparrow$ 对应的透射峰和一个 LUMO $\downarrow$ 对应的透射峰, 但两个透射峰的高度远低于 B1. 与 B1 相比, B2 的 LUMO $\downarrow$ 对应的透射峰高度降低了 56%, 而 B2 的 HOMO $\uparrow$ 对应的透射峰高度降低了 68%. 这说明通过氨基钝化可明显提高 DTB-A 和抑制 DTB-B 分子的自旋输运能力.

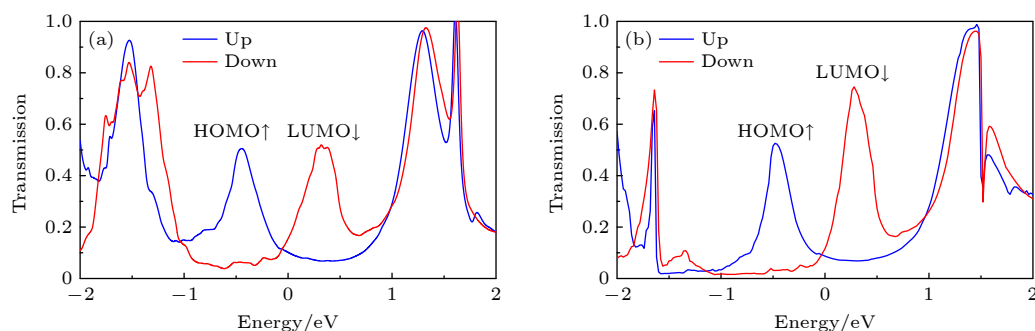


图 2 零偏压下 (a) A1 和 (b) B1 的自旋透射谱, 蓝线和红线分别代表自旋向上和自旋向下, 费米能级在能量尺度上被设定为零
Fig. 2. Spin-transmission spectra of (a) A1 and (b) B1 at zero bias, the blue line and the red line represent up-spin and down-spin, respectively. The Fermi level is set at zero in the energy scale.

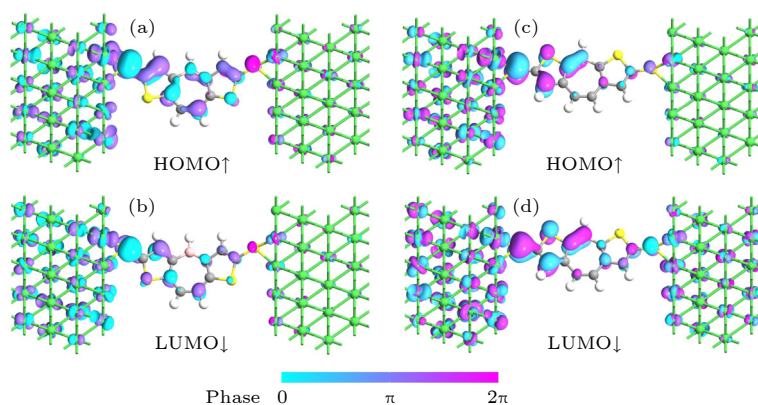


图3 A1的(a) $\text{HOMO}\uparrow$ 对应的透射本征态和(b) $\text{LUMO}\downarrow$ 对应的透射本征态; B1的(c) $\text{HOMO}\uparrow$ 对应的透射本征态和(d) $\text{LUMO}\downarrow$ 对应的透射本征态

Fig. 3. The transmission eigenstates of (a) $\text{HOMO}\uparrow$ and (b) $\text{LUMO}\downarrow$ of A1; the transmission eigenstates of (c) $\text{HOMO}\uparrow$ and (d) $\text{LUMO}\downarrow$ of B1.

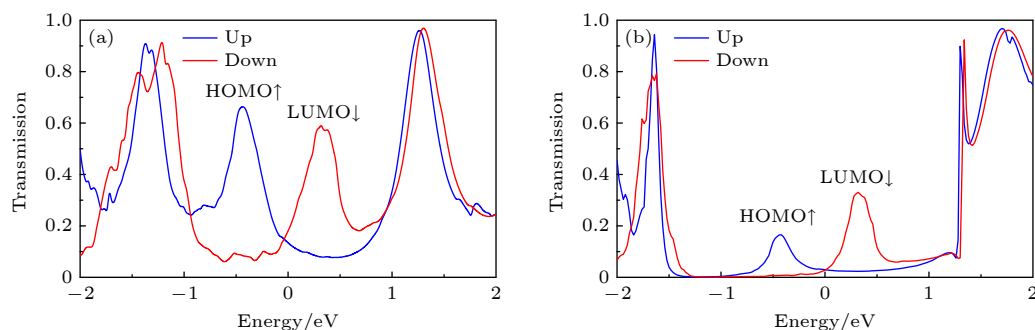


图4 零偏压下(a) A2和(b) B2的自旋透射谱, 蓝线和红线分别代表自旋向上和自旋向下, 费米能级在能量尺度上被设定为零

Fig. 4. Spin-transport spectra of (a) A2 and (b) B2 at zero bias, the blue line and the red line represent up-spin and down-spin, respectively. The Fermi level is set at zero in the energy scale.

图5显示了A2和B2在费米能级两侧的 $\text{HOMO}\uparrow$ 对应的透射本征态和 $\text{LUMO}\downarrow$ 对应的透射本征态. 如图5(a)所示, A2的 $\text{HOMO}\uparrow$ 对应的透射本征态在左电极和中间分子上呈离域分布, 且离域程度高于A1的 $\text{HOMO}\uparrow$ 对应的透射本征态. 更重要的是, 右电极上的透射本征态也表现出良好的离域分布, 具有良好的空间扩展性. 在图5(b)中, A2的 $\text{LUMO}\downarrow$ 对应的透射本征态在左电极、中间分子和右电极处也表现出较好的离域分布. 因此, A2的 $\text{HOMO}\uparrow$ 和 $\text{LUMO}\downarrow$ 对应的透射峰高度明显高于A1中相应的透射峰高度. 在图5(c)中, B2的 $\text{HOMO}\uparrow$ 对应的透射本征态完全局域在左电极和分子左半部分. 在分子右半部分和右电极上几乎没有透射本征态的分布. 在图5(d)中, B2的 $\text{LUMO}\downarrow$ 对应的透射本征态也完全局域在左电极和分子左半部分, 右电极上仅有很少的透射本征态分布. 更重要的是, B2的 $\text{HOMO}\uparrow$ 与 $\text{LUMO}\downarrow$ 对应的透射本征态是由两种具有 π 相位差的状态叠加而成,

因此会发生相消干涉^[44]. 这表明量子干涉效应可以削弱氨基钝化的DTB-B分子的自旋输运能力. 因此, B2的 $\text{HOMO}\uparrow$ 与 $\text{LUMO}\downarrow$ 对应的透射峰高度相较B1均大幅度降低. 量子干涉效应对氨基钝化DTB-A和氨基钝化DTB-B的不同影响效果使A2和B2的自旋输运能力存在显著差异, 从而能够实现区分DTB分子异构体的目的.

图6分别显示了零偏压下A3和B3的自旋透射谱. 在图6(a)中, 硝基钝化DTB-A分子结A3的 $\text{HOMO}\uparrow$ 对应的透射峰高度相比A1的 $\text{HOMO}\uparrow$ 对应的透射峰高度有明显降低. 此外, 费米能级的右侧出现了一个由硝基诱导的新分子轨道(蓝色箭头所示). 由于新轨道与 HOMO 之间存在较大的能量距离, 它们之间的相互作用较弱. 尽管A3的 $\text{LUMO}\downarrow$ 对应的透射峰高度相比A1的 $\text{LUMO}\downarrow$ 对应的透射峰高度增大, 但是费米能级位置的自旋向下透射峰高度却低于A1. 在图6(b)中, 硝基钝化DTB-B分子结B3的 $\text{HOMO}\uparrow$ 对应的透射峰

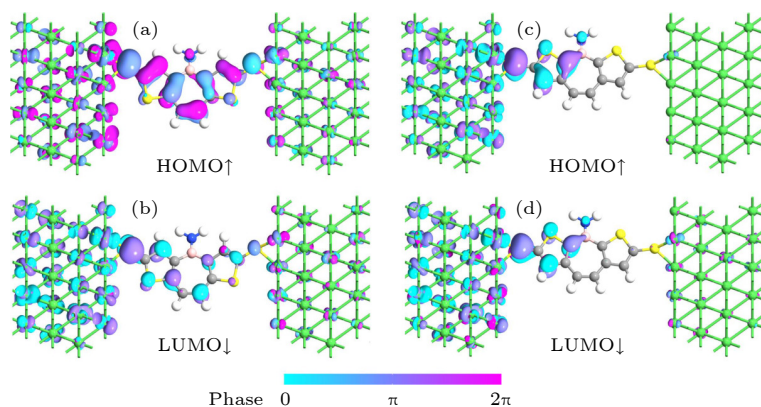


图5 A2的(a) $\text{HOMO}\uparrow$ 对应的透射本征态和(b) $\text{LUMO}\downarrow$ 对应的透射本征态; B2的(c) $\text{HOMO}\uparrow$ 对应的透射本征态和(d) $\text{LUMO}\downarrow$ 对应的透射本征态

Fig. 5. The transmission eigenstates of (a) up-spin HOMO and (b) down-spin LUMO of A2; the transmission eigenstates of (c) up-spin HOMO and (d) down-spin LUMO of B2.

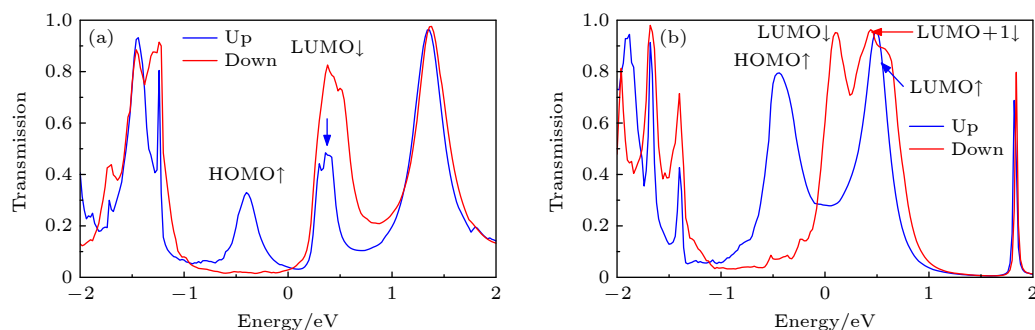


图6 零偏压下(a) A3和(b) B3的自旋透射谱, 蓝线和红线分别代表自旋向上和自旋向下, 费米能级在能量尺度被设定为零

Fig. 6. Spin-transport spectra of (a) A3 and (b) B3 at zero bias, the blue line and the red line represent up-spin and down-spin, respectively. The Fermi level is set at zero in the energy scale.

高度相比 B1 的 $\text{HOMO}\uparrow$ 对应的透射峰高度提升了 53%. B3 的 $\text{LUMO}\downarrow$ 对应的透射峰高度相比 B1 的 $\text{LUMO}\downarrow$ 对应的峰高度也提升了 28%. 此外, 硝基钝化还导致 B3 的 $\text{LUMO}\downarrow$ 对应的透射峰向费米能级移动. 更重要的是, B3 的 $\text{LUMO}+1\downarrow$ 对应的透射峰同时向费米能级移动, 并与 $\text{LUMO}\downarrow$ 对应的透射峰十分接近. 因此, 费米能级处的自旋向下透射谱高度相比 B1 有了很大的提高.

图7所示为 A3 和 B3 在费米能级两侧的 $\text{HOMO}\uparrow$ 和 $\text{LUMO}\downarrow$ 对应的透射本征态. 在图7(a)中, A3 的 $\text{HOMO}\uparrow$ 对应的透射本征态在中间分子上呈离域分布, 但其空间扩展要比 A1 的 $\text{HOMO}\uparrow$ 对应的透射本征态差. 此外, 透射本征态在右电极和右锚定硫原子上几乎没有分布. 因此, A3 的 $\text{HOMO}\uparrow$ 对应的透射峰高度低于 A1. 然而, A3 的 $\text{LUMO}\downarrow$ 对应的透射本征态在整个分子结和硝基上呈现离域分布, 导致相应的透射高度比 A1 有较大的增大. 在图7(c), (d) 中, B3 的 $\text{HOMO}\uparrow$ 和

$\text{LUMO}\downarrow$ 对应的透射本征态在整个分子结和硝基上也呈现离域分布. 更重要的是, B3 的 $\text{HOMO}\uparrow$ 与 $\text{LUMO}\downarrow$ 对应的透射本征态是由两种具有 2π 相位差的状态叠加而成, 从而导致干涉加强^[44]. 因此, 与 B1 相比, 相应的透射高度增大. 这表明量子干涉效应可以大大提高硝基钝化的 DTB-B 分子的自旋输运能力, 从而能够实现区分 DTB 分子异构体的目的.

为了进一步说明量子干涉效应对氨基或硝基钝化的 DTB-A 和 DTB-B 的自旋输运能力有截然不同的影响, 本文给出了零偏压下 A2, B2, A3 和 B3 在费米能级的传输路径图, 如图8所示. 传输路径 (transmission pathways, TP) 是一种分析分子键对输运系数贡献的工具. 通常, 该路径的主要用途是计算出电子在特定能量下的传播位置 (以及方向)^[45]. 每个箭头的粗细表示每对原子之间局域传输的大小, 箭头的指向表示自旋电子流的方向. 在图8(a)中, 氨基钝化只阻止了 DTB-A 分子上硼原

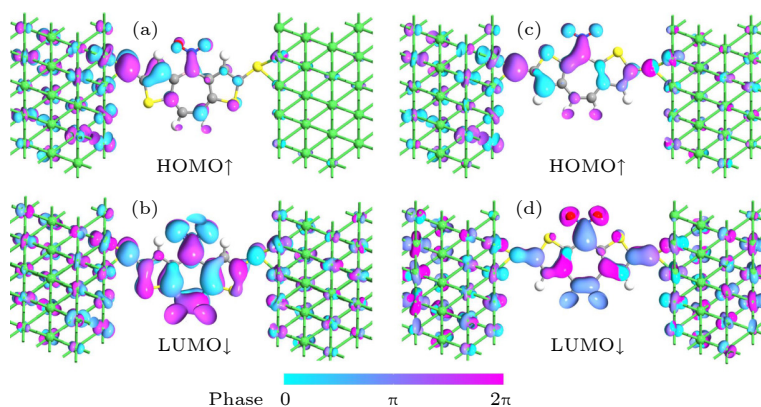


图 7 A3 的 (a) HOMO $\uparrow$ 和 (b) LUMO $\downarrow$ 对应的透射本征态; B3 的 (c) HOMO $\uparrow$ 和 (d) LUMO $\downarrow$ 对应的透射本征态
Fig. 7. The transmission eigenstates of (a) up-spin HOMO and (b) down-spin LUMO of A3; the transmission eigenstates of (c) up-spin HOMO and (d) down-spin LUMO of B3.

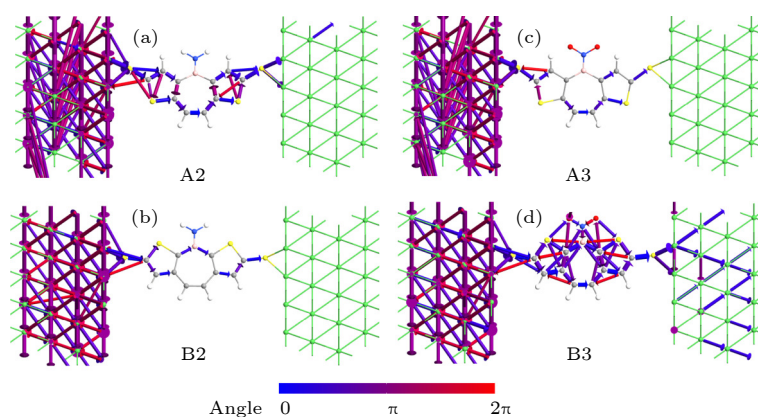


图 8 零偏压下 A2, B2, A3 和 B3 在费米能级上的传输路径
Fig. 8. The transmission pathways of A2, B2, A3 and B3 at Fermi level under zero bias.

子周围的透射路径. 虽然反射在左右的五环结构上, 但自旋电子可以顺利地从左电极通过分子的下半部分原子和锚定硫原子传播到右电极表面. 然而, 如图 8(b) 所示, 传输路径在氨基钝化的 DTB-B 分子中呈现不连续分布, 不能到达右侧锚定的硫原子. 这表明氨基钝化能引起相消量子干涉效应, 降低 DTB-B 分子的自旋输运能力. 因此, 氨基钝化的 DTB-A 分子的自旋输运能力大于氨基钝化的 DTB-B 分子. 在图 8(c) 中, 硝基钝化不仅阻断了 DTB-A 分子上硼原子周围的传输路径, 而且传输路径在 DTB-A 分子的其他位置也呈不连续分布. 硝基钝化显著提高了传输路径在 DTB-B 分子上的分布范围和迁移能力. 尽管在分子中发生反射, 但自旋电子可以从左电极平稳地穿过整个分子, 并从被锚定的硫原子向右电极的更深的原子传播. 这表明硝基钝化能诱导出相长量子干涉效应, 从而增强了 DTB-B 分子的自旋输运能力. 因此,

硝基钝化的 DTB-B 分子的自旋输运能力远远大于硝基钝化的 DTB-A 分子.

为了进一步研究氨基和硝基钝化对 DTB-A/DTB-B 分子结自旋输运性质的影响, 图 9 中计算了 6 个分子器件的自旋电流-电压特性以及在相同自旋状态下被氨基和硝基钝化的 DTB-A/B 分子结的自旋电流比. 如图 9(a) 所示, A1 和 B1 的自旋向上和自旋向下电流随着电压的升高逐渐增大, 正负电压下的自旋向上和自旋向下电流基本相同, A1 和 B1 的自旋-电流曲线基本一致, 不能明显区分. 因此, 通过测量自旋电流无法区分 DTB 分子的两种异构体. 从图 9(b) 可以发现, A2 的自旋向上和自旋向下电流随电压的增大而迅速增大. 而 B2 的自旋向上和自旋向下电流随电压的增大而缓慢增大. 因此, A2 的自旋向上和自旋向下电流明显大于 B2, 表现出更好的导电性. 即用氨基钝化法测量 DTB 分子的自旋电流可以区分 DTB 分子的

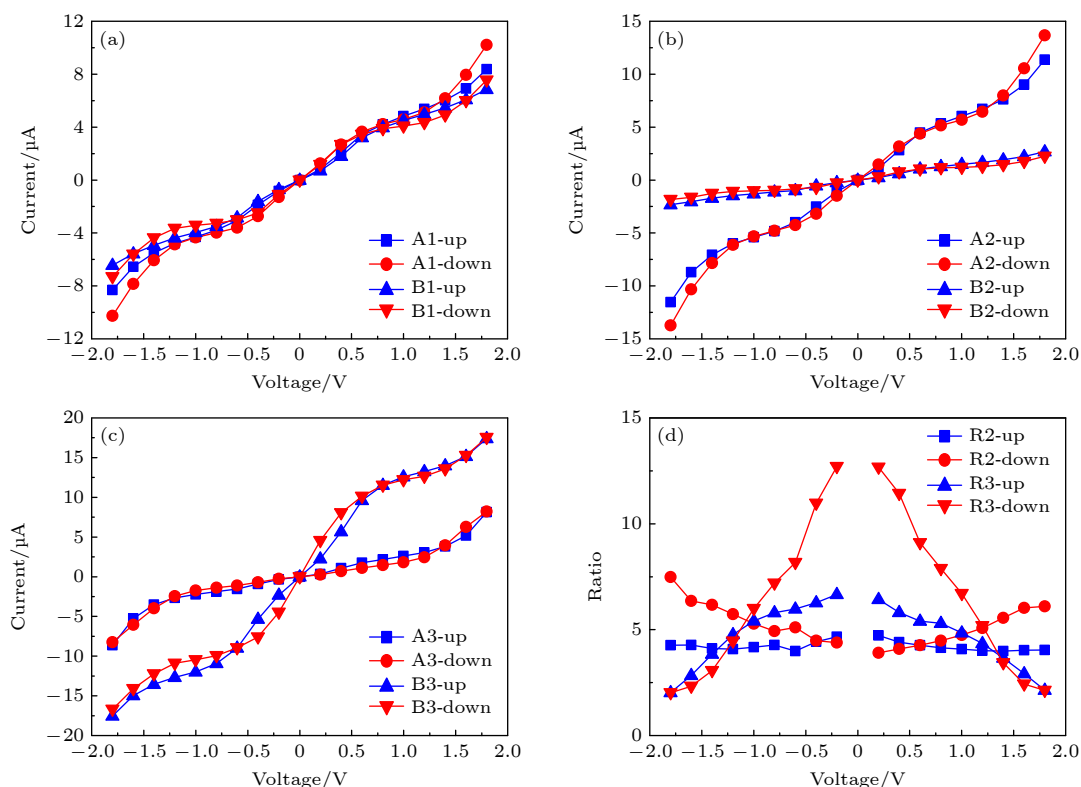


图 9 (a)–(c) A1, B1, A2, B2, A3 和 B3 分别在 ± 1.8 V 范围内的自旋电流-电压特性; (d) 在同一自旋状态下, A2 与 B2 和 A3 与 B3 随电压的变化自旋电流之比

Fig. 9. (a)–(c) Spin-resolved current-voltage characteristics of A1, B1, A2, B2, A3, and B3 in the range of ± 1.8 V, respectively; (d) the variation of spin-current ratios with voltages in the same spin state of A2 to B2 and A3 to B3.

两种异构体. 从图 9(c) 可以看出, B3 的两个自旋电流随电压的增大而迅速增大. 而 A3 的自旋向上和自旋向下电流随电压的增大而缓慢增大. 因此, B3 的两个自旋电流明显大于 A3, 表现出更好的导电性. 同样, 利用硝基钝化法测量 DTB 分子的自旋电流, 也可以区分 DTB 分子的两种异构体. 通过对比图 9(b), (c) 中 DTB-B 分子的自旋电流值可以发现, 氨基钝化能显著降低 DTB-B 分子的自旋电流值, 而硝基钝化能显著提高 DTB-B 分子的自旋电流值. 该结论可用于调控 DTB-B 分子的自旋输运性质.

为了说明氨基或硝基钝化后 DTB-A 和 DTB-B 自旋电流的分辨率, 图 9(d) 显示了电流比 R_2 和 R_3 随电压的变化, 其中相同自旋态下 $R_2 = I_{A2}/I_{B2}$, $R_3 = I_{B3}/I_{A3}$. 在低偏压区, 随着电压的升高, R_{2-up} 比值先降低, 在 ± 0.5 V 后基本稳定在 4. 而随着电压的升高, R_{2-down} 比值缓慢增大, 在 ± 0.6 V 后始终大于 R_{2-up} . 这说明 A2 和 B2 的自旋向下电流检测可以很好地区分氨基钝化后 DTB 分子的两种异构体. R_{3-up} 和 R_{3-down} 比值均随电压的增大而

减小. 而 R_{3-down} 在 ± 0.2 V 和 ± 0.4 V 的比值分别为 12.5 和 11.2, 超过 1 个数量级. 因此, ± 0.4 V 偏压内, 通过检测硝基钝化结构的自旋向下电流, 可以更好地区分 DTB 分子的两种异构体.

为了详细解释 6 个分子器件自旋电流随电压变化的特性, 图 10 和图 11 给出了 A1, B1, A2 和 B2 在 0 V, ± 0.8 V 和 ± 1.6 V 偏压下的自旋透射谱以及图 12 给出了 A3 和 B3 在 0 V, ± 0.4 V 和 ± 1.2 V 偏压下的自旋透射谱. 图 10(a) 显示 A1 器件 HOMO $\uparrow$ 对应的透射峰和 LUMO $\downarrow$ 对应的透射峰会随着正负偏压的增大而向右同幅度移动. 此外, 两个透射峰的高度也随着正负偏压的增大而逐渐降低. 在 ± 0.8 V 偏压下, 偏压窗内自旋透射谱的占据面积基本相等. 尽管在 ± 1.6 V 的偏压窗扩大了, 但是由于透射峰高度的进一步降低导致偏压窗内的自旋透射谱占据面积增加不明显. 因此, A1 的自旋电流在 ± 0.8 V 之后增幅变缓. 图 10(b) 显示 B1 器件 HOMO $\uparrow$ 对应的透射峰和 LUMO $\downarrow$ 对应的透射峰随着正负偏压增大的变化情况与 A1 器件一致. B1 在 ± 0.8 V 和 ± 1.6 V 偏压窗内自旋

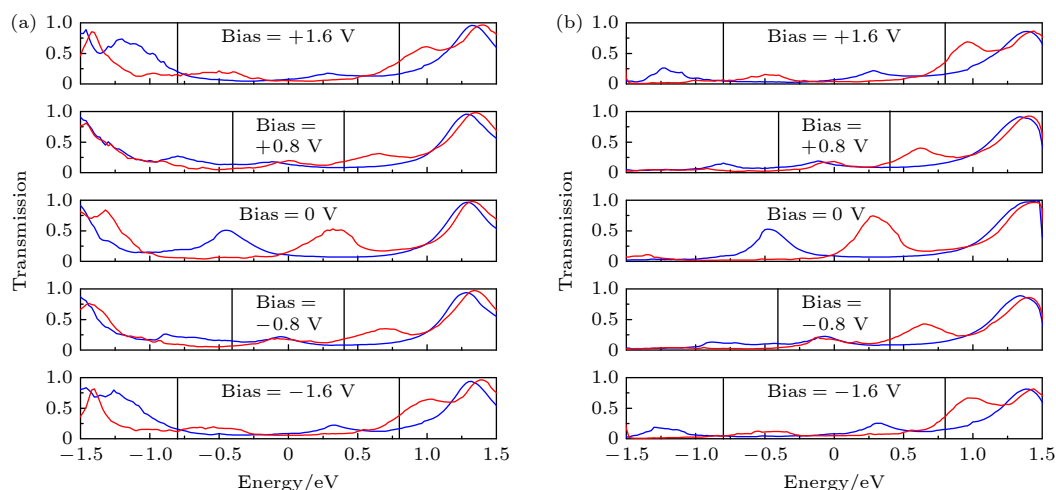


图 10 (a) A1 和 (b) B1 在 0 V, ± 0.8 V 和 ± 1.6 V 偏压下的自旋透射谱, 蓝线和红线分别代表自旋向上和自旋向下, 黑色实线之间的区域为偏压窗口, 费米能级在能量尺度上被设定为零

Fig. 10. Spin-transmission spectra of (a) A1 and (b) B1 at 0 V, ± 0.8 V 和 ± 1.6 V. The blue line and the red line represent up-spin and down-spin, respectively. The region between the black solid lines is the bias window. The Fermi level is set at zero in the energy scale.

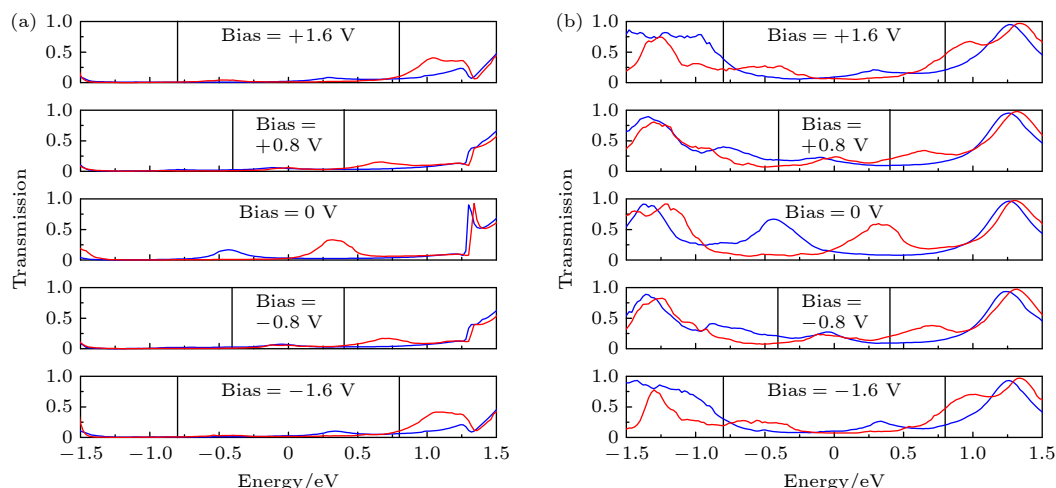


图 11 (a) A2 和 (b) B2 在 0 V, ± 0.8 V 和 ± 1.6 V 偏压下的自旋透射谱, 蓝线和红线分别代表自旋向上和自旋向下, 黑色实线之间的区域为偏压窗口, 费米能级在能量尺度上被设定为零

Fig. 11. Spin-transmission spectra of (a) A2 and (b) B2 at 0 V, ± 0.8 V 和 ± 1.6 V. The blue line and the red line represent up-spin and down-spin, respectively. The region between the black solid lines is the bias window. The Fermi level is set at zero in the energy scale.

透射谱的占据面积与 A1 基本相等. 因此 A1 和 B1 的自旋-电流曲线基本一致, 不能明显区分.

图 11(a) 显示 A2 器件 HOMO $\uparrow$ 对应的透射峰和 LUMO $\downarrow$ 对应的透射峰会随着正负偏压的增加而向右同幅度移动. 此外, 两个透射峰的高度也随着正负偏压的增加而逐渐降低. 因此, A2 的自旋电流随着正负电压增加的变化情况于 A1 一致. 图 11(b) 显示 B2 器件 HOMO $\uparrow$ 对应的透射峰和 LUMO $\downarrow$ 对应的透射峰随着正负偏压增加同样向右移动并逐渐降低. 由于 B2 在零偏压下 HOMO $\uparrow$

对应的透射峰和 LUMO $\downarrow$ 对应的透射峰相比 A2 大幅降低, B2 在 ± 0.8 V 和 ± 1.6 V 偏压窗内的自旋透射谱占据面积与 A2 相比减小明显. 因此, B2 的自旋向上和自旋向下电流明显小于 A2. 这说明通过检测 A2 和 B2 的自旋电流可以区分氨基钝化后 DTB 分子的两种异构体.

图 12(a) 显示 A3 器件 HOMO $\uparrow$ 对应的透射峰和 LUMO $\downarrow$ 对应的透射峰同样会随着正负偏压的增大而向右同幅度移动. 尽管 HOMO $\uparrow$ 对应的透射峰高度随着正负偏压的增大而逐渐降低, 但是

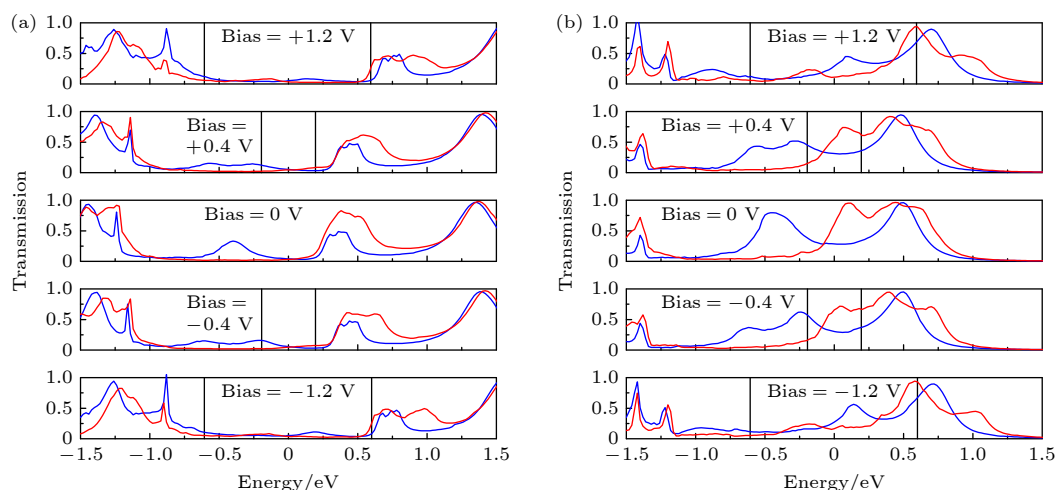


图 12 (a) A3 和 (b) B3 在 0 V, ± 0.4 V 和 ± 1.2 V 偏压下的自旋透射谱, 蓝线和红线分别代表自旋向上和自旋向下, 黑色实线之间的区域为偏压窗口, 费米能级在能量尺度上被设定为零

Fig. 12. Spin-transmission spectra of (a) A3 and (b) B3 at 0 V, ± 0.4 V and ± 1.2 V. The blue line and the red line represent up-spin and down-spin, respectively. The region between the black solid lines is the bias window. The Fermi level is set at zero in the energy scale.

会逐渐进入偏压窗. 在 ± 0.4 V 和 ± 1.2 V 偏压窗内, 自旋向上透射谱的占据面积大于自旋向下透射谱的占据面积. 因此, A3 在 ± 1.2 V 之前的自旋向下电流始终小于自旋向上电流. 图 12(b) 显示 B3 器件 HOMO $\uparrow$ 对应的透射峰和 LUMO $\downarrow$ 对应的透射峰在 ± 0.4 V 电压之前没有随着正负偏压增大发生明显移动. 因此, 随着偏压的增大, 偏压窗内的自旋透射谱占据面积迅速增长. 此外, 在 ± 0.4 V 偏压窗内的自旋向下透射谱的占据面积大于自旋向上透射谱的占据面积. 因此, B3 在 ± 0.4 V 之前的自旋向下电流始终大于自旋向上电流. 当偏压增至 ± 1.2 V, 偏压窗内两种自旋透射谱的占据面积接近相等. B3 在 ± 0.4 V 之后的两种自旋态电流曲线重合在一起. 综上所述, ± 0.2 V 和 ± 0.4 V 的自旋电流比值 $R_{3\text{-down}}$ 要显著大于 $R_{3\text{-up}}$. 因此, ± 0.4 V 偏压内, 通过检测硝基钝化结构的自旋向下电流, 可以更好区分 DTB 分子的两种异构体.

4 结 论

本文在第一性原理计算基础上结合非平衡格林函数方法研究了量子干涉效应对连接在镍电极上的 DTB 分子结自旋输运性质的影响, 并通过氨基和硝基钝化实现了区分 DTB 异构体 (DTB-A 和 DTB-B) 的目的. 结果表明, 原始 DTB-A 和 DTB-B 分子在费米能级两侧均有一个 HOMO $\uparrow$ 对应的透

射峰和一个 LUMO $\downarrow$ 对应的透射峰, 两个透射峰的能量位置 and 高度基本相同. 因此, 两个结构的自旋向上和自旋向下电流曲线基本重合, 从而无法简单地通过原始分子的自旋电流来明确区分 DTB 分子的两种异构体. 而量子干涉效应能不同程度地增强氨基钝化 DTB-A 分子的双轨道自旋极化输运能力, 并减弱氨基钝化 DTB-B 分子的双轨道自旋极化输运能力. 因此, 氨基钝化的 DTB-A 分子结的电流总是高于氨基钝化的 DTB-B 分子结的电流. 量子干涉效应能显著提高硝基钝化 DTB-B 分子的双轨道自旋极化输运能力, 但削弱了硝基钝化 DTB-A 分子的双轨道自旋极化输运能力. 因此, 硝基钝化的 DTB-B 分子结的电流总是高于硝基钝化的 DTB-A 分子结的电流. 由于量子干涉效应对 DTB-A 和被氨基或硝基钝化的 DTB-B 的自旋输运能力有不同的影响, 因此可以通过测量钝化结构的自旋电流值来区分 DTB 分子的两种异构体. 上述结论为今后实际制备自旋分子结及其自旋输运性能的调控提供了更多的理论指导.

参考文献

- [1] Aviram A, Ratner M A 1974 *Chem. Phys. Lett.* **29** 277
- [2] Perrin M L, Frisenda R, Koole M, Seldenthuis J S, Gil J A C, Valkenier H, Hummelen J C, Renaud N, Grozema F C, Thijssen J M, Dulić D, van der Zant H S J 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 830
- [3] Koley S, Chakrabarti S 2018 *Chem. Eur. J.* **24** 5876
- [4] Sharma P, Bernard L S, Bazigos A, Magrez A, Ionescu A M

- 2015 *ACS Nano* **9** 620
- [5] Kumar S, Wang Z, Davila N, Kumari N, Norris K J, Huang X, Strachan J P, Vine D, Kilcoyne A L D, Nishi Y, Williams R S 2017 *Nat. Commun.* **8** 658
- [6] Li Z L, Sun F, Bi J J, Liu R, Suo Y Q, Fu H Y, Zhang G P, Song Y Z, Wang D, Wang C K 2019 *Physica E* **106** 270
- [7] 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
- [8] Komeda J, Takada K, Maeda H, Fukui N, Tsuji T, Nishihara H 2022 *Chem. Eur. J.* **28** e202201316
- [9] Zhao J, Zeng H, Wang D, Yao G 2020 *Appl. Surf. Sci.* **519** 146203
- [10] Petersen M Å, Rasmussen B, Andersen N N, Sauer S P A, Nielsen M B, Beeren S R, Pittelkow M 2017 *Chem. Eur. J.* **23** 17010
- [11] Fan Z Q, Zhang Z H, Yang S Y 2020 *Nanoscale* **12** 21750
- [12] Jiang J, Kula M, Lu W, Luo Y 2005 *Nano Lett.* **5** 1551
- [13] Lambert C J 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 875
- [14] Gehring P, Thijssen J M, van der Zant H S J 2019 *Nat. Rev. Phys.* **1** 381
- [15] Manrique D Z, Huang C, Baghernejad M, Zhao X, Al-Owaedi O A, Sadeghi H, Kaliginedi V, Hong W, Gulcur M, Wandlowski T, Bryce M R, Lambert C J 2015 *Nat. Commun.* **6** 6389
- [16] Fan Z Q, Sun W Y, Zhang Z H, Deng X Q, Tang G P, Xie H Q 2017 *Carbon* **122** 687
- [17] Li Z L, Bi J J, Liu R, Yi X H, Fu H Y, Sun F, Wei M Z, Wang C K 2017 *Chin. Phys. B* **26** 098508
- [18] Yang Y, Gantenbein M, Alqorashi A, Wei J, Sangtarash S, Hu D, Sadeghi H, Zhang R, Pi J, Chen L, Huang X, Li R, Liu J, Shi J, Hong W, Lambert C J, Bryce M R 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 14965
- [19] Liu X, Sangtarash S, Reber D, Zhang D, Sadeghi H, Shi J, Xiao Z Y, Hong W, Lambert C J, Liu S X 2017 *Angew. Chem.* **129** 179
- [20] Borges A, Fung E D, Ng F, Venkataraman L, Solomon G C 2016 *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 4825
- [21] Frisenda R, Janssen V A E C, Grozema F C, van der Zant H S J, Renaud N 2016 *Nat. Chem.* **8** 1099
- [22] Liu R, Bi J J, Xie Z, Yin K, Wang D, Zhang G P, Xiang D, Wang C K, Li Z L 2018 *Phys. Rev. Appl.* **9** 054023
- [23] Zhang Y P, Chen L C, Zhang Z Q, Cao J J, Tang C, Liu J, Duan L L, Huo Y, Shao X, Hong W, Zhang H L 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 6531
- [24] Yang G, Sangtarash S, Liu Z, Li X, Sadeghi H, Tan Z, Li R, Zheng J, Dong X, Liu J, Yang Y, Shi J, Xiao Z, Zhang G, Lambert C, Hong W, Zhang D 2017 *Chem. Sci.* **8** 7505
- [25] Li Y, Buerkle M, Li G, Rostamian A, Wang H, Wang Z, Bowler D R, Miyazaki T, Xiang L, Asai Y, Zhou G, Tao N 2019 *Nat. Mater.* **18** 357
- [26] Huang B, Liu X, Yuan Y, Hong Z W, Zheng J F, Pei L Q, Shao Y, Li J F, Zhou X S, Chen J Z, Jin S, Mao B W 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 17685
- [27] Bai J, Daaoub A, Sangtarash S, Li X, Tang Y, Zou Q, Sadeghi H, Liu S, Huang X, Tan Z, Liu J, Yang Y, Shi J, Mészáros G, Chen W, Lambert C, Hong W 2019 *Nat. Mater.* **18** 364
- [28] Zheng J, Liu J, Zhuo Y, Li R, Jin X, Yang Y, Chen Z B, Shi J, Xiao Z, Hong W, Tian Z Q 2018 *Chem. Sci.* **9** 5033
- [29] Liu J, Zhao X, Al-Galiby Q, Huang X, Zheng J, Li R, Huang C, Yang Y, Shi J, Manrique D Z, Lambert C J, Bryce M R, Hong W 2017 *Angew. Chem.* **129** 13241
- [30] Cai S, Deng W, Huang F, Chen L, Tang C, He W, Long S, Li R, Tan Z, Liu J, Shi J, Liu Z, Xiao Z, Zhang D, Hong W 2019 *Angew. Chem. Int. Ed.* **58** 3829
- [31] Ozawa H, Baghernejad M, Al-Owaedi O A, Kaliginedi V, Nagashima T, Ferrer J, Wandlowski T, García-Suárez V M, Broekmann P, Lambert C J, Haga M A 2016 *Chem. Eur. J.* **22** 12732
- [32] Greenwald J E, Cameron J, Findlay N J, Fu T, Gunasekaran S, Skabara P J, Venkataraman L 2021 *Nat. Nanotechnol.* **16** 313
- [33] Trasobares J, Vuillaume D, Théron D, Clément N 2016 *Nat. Commun.* **7** 12850
- [34] 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 *Phys. E* **128** 114542
- [35] Wu D, Huang L, Jia P Z, Cao X H, Fan Z Q, Zhou W X, Chen K Q 2021 *Appl. Phys. Lett.* **119** 063503
- [36] Fan Z Q, Xie F, Jiang X W, Wei Z, Li S S 2016 *Carbon* **110** 200
- [37] Kushmerick J 2009 *Nature* **462** 994
- [38] Richter S, Mentovich E, Elnathan R 2018 *Adv. Mater.* **30** 1706941
- [39] Liu R, Han Y, Sun F, Khatri G, Kwon J, Nickle C, Wang L, Wang C K, Thompson D, Li Z L, Nijhuis C A, del Barco E 2022 *Adv. Mater.* **34** 2202135
- [40] Fan Z Q, Sun W Y, Jiang X W, Zhang Z H, Deng X Q, Tang G P, Xie H Q, Long M Q 2017 *Carbon* **113** 18
- [41] Zhou Q, Yang Y, Ni J, Li Z, Zhang Z 2010 *Nano Res.* **3** 423
- [42] Baghernejad M, Van Dyck C, Bergfield J, Levine D R, Gubicza A, Tovar J D, Calame M, Broekmann P, Hong W 2019 *Chem. Eur. J.* **25** 15141
- [43] Büttiker M, Imry Y, Landauer R, Pinhas S 1985 *Phys. Rev. B* **31** 6207
- [44] Smidstrup S, Markussen T, Vancraeyveld P, Wellendorff J, Schneider J, Gunst T, Verstichel B, Stradi D, Khomyakov P A, Vej-Hansen U G, Lee M E, Chill S T, Rasmussen F, Penazzi G, Corsetti F, Ojanperä A, Jensen K, Palsgaard M L N, Martinez U, Blom A, Brandbyge M, Stokbro K 2019 *J. Phys. Condens. Matter* **32** 015901
- [45] Pan H, Tang L M, Chen K Q 2022 *Phys. Rev. B* **105** 064401

First-principles study of single-molecule-structure determination of dithienoborepin isomers^{*}

Peng Shu-Ping Huang Xu-Dong Liu Qian

Ren Peng Wu Dan Fan Zhi-Qiang[†]

(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)

(Received 15 October 2022; revised manuscript received 20 December 2022)

Abstract

Previous research results show that the conductance difference in molecular junction caused by quantum interference (QI) effect is an important way to identify isomers or improve the recognition sensitivity. Recently, single-molecule conductance of two fully π -conjugated dithienoborepin (DTB) isomers (DTB-A and DTB-B) with tricoordinate boron centers has been measured by using the scanning tunneling microscopy break junction technique. The result shows that QI can enhance chemical responsivity in single-molecule DTB junction. In this work, the first-principles method based on density functional theory and non-equilibrium Green's function is used to study the influence of QI effect on spin-transport property of DTB molecular junction connected to the nickel electrode, and the purpose of distinguishing DTB isomers (DTB-A and DTB-B) is realized by using amino and nitro passivation. The results show that the pristine DTB-A molecule and DTB-B molecule both have a up-spin transmission peak dominated by HOMO and a down-spin transmission peak dominated by LUMO on both sides of the Fermi level, and the energy positions and coefficients of two transmission peaks are basically the same. Therefore, the up-spin and down-spin current curves of the two junctions basically coincide, so that it is impossible to clearly distinguish the two isomers of DTB molecule simply by spin current. The QI can enhance the spin-polarized transport capability of two orbitals of amino-passivated DTB-A molecule to varying degrees but weaken the spin-polarized transport capability of two orbitals of amino-passivated DTB-B molecule. Therefore, the current of DTB-A molecular junction passivated by amino group is always higher than that of DTB-B molecular junction passivated by amino group. However, the QI can greatly enhance the spin-polarized transport capability of two orbitals of nitro-passivated DTB-B molecule but weaken the spin-polarized transport capability of two orbitals of nitro-passivated DTB-A molecule. Therefore, the current of DTB-B molecular junction passivated by nitro is always higher than that of DTB-A molecular junction passivated by nitro. Because the QI has different effects on the spin-transport capability of DTB-A and DTB-B passivated by amino or nitro group, so the two isomers of DTB molecule can be distinguished by measuring the spin current value. The above conclusions provide more theoretical guidance for the practical preparation of spin molecular junctions and the regulation of their spin-transport performance in the future.

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.72.20221973

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12074046, 12204066), the Scientific Research Fund of Hunan Provincial Education Department, China (Grant Nos. 20C0039, 19C0027), the Young Researchers' Cultivation Programme of Changsha University of Science & Technology, China (Grant No. 2019QJCZ022), and the Hunan Postgraduate Scientific Research and Innovation Project, China (Grant No. CXCLY2022141).

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



二噻吩硼烷异构体分子结构测定的第一性原理研究

彭淑平 黄旭东 刘乾 任鹏 伍丹 范志强

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

Peng Shu-Ping Huang Xu-Dong Liu Qian Ren Peng Wu Dan Fan Zhi-Qiang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 058501 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20221973

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221973>

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>

二维SiP₂同素异构体结构预测及其电子性质的第一性原理研究

First-principles study of structure prediction and electronic properties of two-dimensional SiP₂ allotropes

物理学报. 2022, 71(23): 236101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220853>

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>

应力调控下二维硒化锗五种同分异构体的第一性原理研究

First-principles study of five isomers of two-dimensional GeSe under in-plane strain

物理学报. 2019, 68(11): 113103 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182266>

CuBiI三元化合物晶体结构预测及光电性能第一性原理研究

Structure prediction of CuBiI ternary compound and first-principles study of photoelectric properties

物理学报. 2021, 70(20): 207305 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210145>

第一性原理研究Mg掺杂对LiCoO₂正极材料结构稳定性及其电子结构的影响

First-principles study of effect of Mg doping on structural stability and electronic structure of LiCoO₂ cathode material

物理学报. 2021, 70(13): 138201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210064>