

金电极对偶氮苯分子结的结构及其电输运性质的力学调控作用*

严岩 孙峰 羊志 孔程昱 葛云龙 陈登辉 邱帅 李宗良†

(山东师范大学物理与电子科学学院, 济南 250358)

(2023年12月22日收到; 2024年1月24日收到修改稿)

偶氮苯分子因存在顺反两种异构体而表现出不同的电输运性质. 为了揭示电极的机械作用对偶氮苯分子的几何结构以及电输运性质的影响, 基于第一性原理计算研究了偶氮苯分子在电极挤压和拉伸作用下的结构变化规律, 并利用非平衡格林函数方法计算了偶氮苯分子结在拉伸和压缩过程中以及分子在不同形状电极之间的电输运性质. 结果表明, 顺式和反式偶氮苯分子在电极作用下都具有较稳定的几何结构. 其中顺式偶氮苯分子在电极拉至超过反式偶氮苯分子结平衡电极距离 0.1 nm 时仍保持为顺式结构. 而反式偶氮苯分子在电极挤压下虽然发生了弯曲, 但当电极距离压缩至短于顺式偶氮苯分子结 0.2 nm 时, 中间的 C—N—N—C 二面角仍然保持反式结构. 在低偏压下, 两电极若为平面电极, 则反式偶氮苯分子的电导高于顺式偶氮苯分子; 若分子连接于两锥形电极尖端, 则顺式偶氮苯分子结的电导更高. 特别值得关注的是两种偶氮苯分子的导电能力随电极距离的变化正好相反, 顺式偶氮苯分子结的电导随电极距离拉伸而增大, 反式偶氮苯分子结的电导则随电极距离的压缩而增大. 偶氮苯分子结的电导在电极距离变化时最大变化幅度可达 10 倍以上.

关键词: 分子器件, 偶氮苯分子结, 电极距离, 分子传感器

PACS: 85.65.+h, 31.15.ae, 68.35.Ct

DOI: 10.7498/aps.73.20231999

1 引言

近年来, 低维纳电子学和单分子电子学取得了快速发展^[1-7], 研究者们不仅可以利用二维、准一维纳米体系甚至单分子设计具有开关^[1,8-10]、整流^[11-19]、场效应管^[3,20-23]、传感器^[24-28]甚至逻辑计算^[5,29-31]等不同功能的纳米器件, 还可以在单分子层次上通过精准控制去理解原子、分子及金属表面之间的相互作用过程及其物理机制^[30,32-35], 甚至通过改变分子轨道分布或能带结构来调控或提高器件的物理、化学、材料学等相关性能^[5,36]. 具有开关特性的单分子是人们非常关注的一类分子^[37-42], 根据产生开关现象的机制不同, 可以将此类分子设计成包括

开关在内的不同功能器件, 如分子存储器^[31,43-45]、分子传感器^[4,46-49]或者分子逻辑门^[5]等.

以偶氮苯为核心的分子由于其光诱导异构特性而产生的开关现象引起了研究者的极大兴趣^[37-42]. 实验表明偶氮苯类分子在光照诱导下可以发生顺式-反式异构变化^[39-42], 其中顺式偶氮苯表现出高电导特性, 而反式偶氮苯表现出低电导特性^[39,41]. 尽管偶氮苯类分子能够表现出光控开关的功能, 但是将偶氮苯连接到两电极间实现反复可控的开关功能, 是一个难以解决的问题. 这是由于顺式和反式偶氮苯分子长度不同, 需要不同宽度的电极间隙与之匹配, 因此当分子连接于两电极之间后必然阻止分子在光照下发生异构转换. 然而顺式和反式偶氮苯分子长度不同, 也为通过改变电极距离机械调

* 国家自然科学基金 (批准号: 11974217, 12204281) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lizongliang@sdmu.edu.cn

控偶氮苯分子顺反结构提供了可能. 为此我们研究了电极距离拉伸和压缩过程中偶氮苯分子的结构变化过程与规律, 并进一步讨论了由此引起的分子结导电性能的变化. 计算显示拉伸和压缩电极距离可以改变偶氮苯分子的弯曲程度, 并进一步对分子结的电导产生明显的调控作用. 然而, 电极的拉伸和压缩很难使偶氮苯分子在顺反两种结构之间发生转换, 这使得分子结表现出了很好的力敏特性. 由于分子的电导对电极的作用力比较敏感, 当电极受到挤压或者因为温度变化发生形变时, 利用电导的变化可以对电极受到的作用力或者温度的变化做出判断, 即利用偶氮苯分子结的电输运特性可以将其设计成压力或者温度传感器. 电极尖端的形状可以使顺式和反式偶氮苯分子的电导大小发生反转.

2 理论模型与计算过程

本文研究的是以硫为末端的偶氮苯分子, 反式和顺式偶氮苯分子连接在两金电极之间形成的分子结如图 1(a), (b) 所示. 由于硫末端容易连接到 Au (111) 表面的空位上, 因此计算中采用了平面形金电极与分子的硫末端相连^[50]. 分子结的拉伸与压缩过程采用了基于第一性原理的模拟方法^[32,51]. 考虑到原子之间作用的局域性, 同时考虑到计算的可行性以及结果的可信度, 在电极拉伸与压缩的模拟中计算了电极与分子近邻的两层金原子. 以前的计算表明^[32,33,51], 对于研究分子在电极作用力

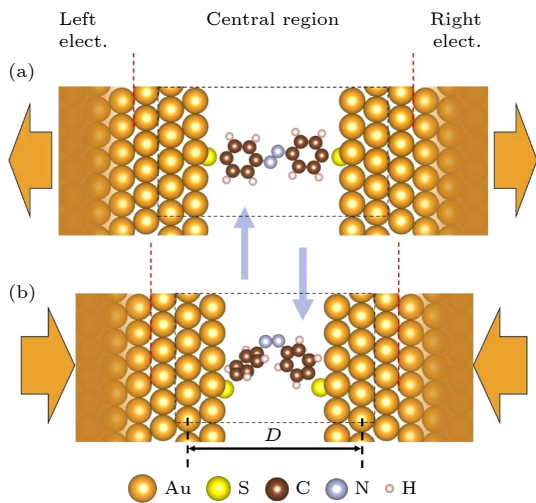


图 1 (a) 反式和 (b) 顺式偶氮苯分子结示意图

Fig. 1. The schematic structures of the (a) trans and (b) cis dithiol azobenzene molecular junctions.

下的结构演化来说, 这一计算方案可以很好地理解和揭示实验所观测的现象, 因此计算结果是可信和有效的. 体系结构优化采用 LanL2DZ 基组, 选取 B3LYP 交换关联泛函, 在 Gaussian 16 程序包上进行^[52].

在分子结的第一性原理拉伸与压缩模拟计算中, 分子以及与分子近邻的金原子的坐标完全放开进行几何结构优化, 而两电极的其他金原子固定以承受外侧无限大电极施加到分子上的拉力或者压力作用. 在分子结的每一步拉伸与压缩模拟过程中, 将金电极固定坐标的部分整体向外或向里移动一小段距离, 而分子和近邻金原子则取上一步优化好的坐标作为初始坐标进行下一步几何结构优化. 由于电极距离每次变化后进行几何结构优化时, 分子结放开的部分都记忆了上一步的几何结构, 所以这样可以很好地模拟分子结的拉伸与压缩过程, 这就是基于第一性原理的分子结绝热拉伸与压缩模拟方法^[32,51]. 电极对分子结的作用力 $F = \partial E_J / \partial D \approx \Delta E_J / \Delta D$, 其中 E 为分子结在不同电极距离下的单点能, 电极距离 (D) 定义为两电极最外层金原子之间的垂直距离 (如图 1 所示).

分子结的电导采用基于密度泛函理论 (DFT) 的非平衡格林函数 (NEGF) 方法进行计算, 根据 Landauer-Buttiker 方程^[53], 不同偏压下流过分子结的电流为

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

其中 $T(E, V)$ 是不同偏压下的透射概率, μ_L 和 μ_R 为两电极的化学势, 分子结的微分电导可以由 $G = \partial I / \partial V$ 得到. 在计算中核心区域的电子采用改进的 Troullier-Martins 赝势来描述, 金原子采用单 ζ 极化基组 (SZP) 描述, 其他原子采用双 ζ 极化基组 (DZP) 描述, 交换关联泛函采用 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 广义梯度近似 (GGA), 布里渊区 k 点积分取样为 $5 \times 5 \times 100$. 实空间网格截断能为 300 Rydberg. 自洽循环中哈密顿量的收敛标准为 1.0×10^{-4} Hartree.

3 计算结果与讨论

3.1 偶氮苯分子结在拉伸/压缩过程中的电输运性质

偶氮苯分子具有顺式和反式两种异构体, 其中

顺式偶氮苯的两个苯环在 N—N 键的同一侧, 因此分子形成折叠态结构, 各原子不在同一平面上; 而反式偶氮苯的两个苯环在 N—N 键的两侧, 因此分子形成平面态结构. 利用扫描隧道显微裂结 (STM-BJ) 技术或者力学可控裂结 (MCBJ) 技术测量单分子结的输运性质时, 一般都要反复拉伸和压缩电极距离进行大量测量并对测量结果进行统计. 含有不同末端基团的分子在分子结拉伸与压缩过程中, 其电导的变化往往会表现出不同的特征. 由于以 S 为末端的分子可以承受较大的电极拉力, 因此选用了以 S 为末端的偶氮苯研究分子在电极压缩和拉伸过程中两种异构体的结构变化过程以及电输运性质的变化.

图 2(a) 是以 S 为末端的反式偶氮苯分子在两平面电极挤压下结构及分子结能量的变化. 图中显示, 电极距离为 2.25 nm 时, 分子结处于能量最低状态, 电极距离大于 2.20 nm, 偶氮苯分子为反式平面结构. 随着电极距离的压缩, 偶氮苯分子开始弯曲, 当电极距离压缩到 1.66 nm 时, 分子中的 C—N—N—C 两面角仍然有 126° (见表 1). 这表明直到电极距离小于顺式偶氮苯分子结的平衡电极距离 (<1.93 nm), 两苯环相对于 N—N 键仍保

持反式结构, 这时偶氮苯分子已弯曲成接近半圆形. 值得注意的是, 在压缩反式偶氮苯分子的过程中, 尽管分子的长度随电极距离的变化非常明显, 但分子中间两 C—N 键与 N—N 键之间的夹角变化相对不大 (见表 1). 图 2(b) 显示, 分子在电极压力作用下发生弯曲的过程中, 电极距离在 1.85—2.20 nm 之间时, 电极的作用力相对比较稳定, 为 0.6—0.8 nN, 这说明在此电极距离范围内分子对

表 1 偶氮苯分子结压缩/拉伸过程中分子长度 ($D_{S,S}$), CNNC 两面角以及 C—N 键和 N—N 键形成的夹角的变化

Table 1. Variations of molecular length ($D_{S,S}$), CNNC dihedrals and the angles between C—N and N—N bonds in the stretching and compressing processes of the azobenzene molecular junctions.

	D/nm	$D_{S,S}/\text{nm}$	CNNC/(°)	CNN/(°)	NNC/(°)
反式	1.66	0.70	126	109	114
	1.85	0.90	144	112	114
	2.05	1.12	158	115	114
	2.25	1.28	180	115	115
顺式	1.93	0.87	12.0	124	124
	2.13	1.05	15.3	130.	131
	2.25	1.15	18.9	135	136
	2.35	1.18	20.6	136	138

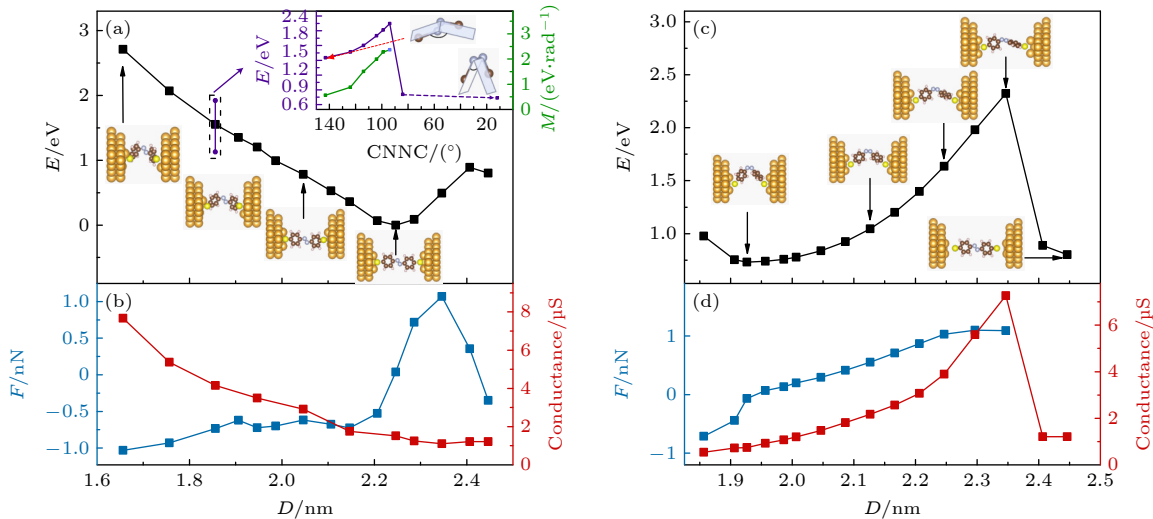


图 2 反式偶氮苯分子结在电极压缩过程中 (a) 几何结构、体系能量, (b) 电极作用力以及体系电导的变化曲线, 插图为 1.85 nm 电极距离下体系在 C—N—N—C 两面角的变化过程中出现的能垒以及转动力矩的变化; 顺式偶氮苯分子结在电极拉伸过程中 (c) 几何结构、能量, (d) 电极作用力以及体系电导的变化曲线, 图中所有能量均以反式偶氮苯分子结的能量最低点为能量零点

Fig. 2. The variations of (a) the geometry, the energy, (b) the electrode force and the conductance in the compression process of the trans dithiol azobenzene molecular junctions, the inset shows the energy barrier and the moment of rotation arised during the change of C—N—N—C dihedral angle for dithiol azobenzene molecular junctions at 1.85 nm electrode distance; the variations of (c) the geometry, the energy, (d) the electrode force and the conductance in the elongation process of the cis dithiol azobenzene molecular junctions. The minimum energy in the energy curve in (a) is defined as the zero energy for both trans and cis azobenzene molecular junctions.

电极产生的排斥作用比较稳定. 进一步压缩电极距离, 电极作用力上升到 1.0 nN 左右. 值得关注的是, 尽管分子在压缩过程中不再保持平面结构, 但分子的电导随着分子的弯曲单调升高. 特别是电极距离在 1.85—2.20 nm 之间, 体系电导随着电极距离几乎成线性变化. 从图中可以发现, 分子结在拉伸状态下, 电导为 1.1—1.5 μS , 电极距离为 1.85 nm 时, 其电导为 4.2 μS , 而当距离压缩到 1.66 nm 时, 其电导可上升到 7.7 μS .

为了进一步研究反式偶氮苯分子能否在电极压力作用下转换为顺式偶氮苯分子, 计算了当电极距离压缩到小于顺式偶氮苯分子结平衡电极距离 (1.85 nm) 时体系能量随 C—N—N—C 两面角的变化. 结果显示, 电极距离为 1.85 nm 时, 分子中间的 C—N—N—C 两面角约为 144° , 当 C—N—N—C 两面角缩小到 90° , 体系能量升高了 0.7 eV, 达到了最高. 进一步缩小 C—N—N—C 两面角, 体系能量开始降低, 表明当 C—N—N—C 两面角小于 90° 后, 反式偶氮苯分子可自动转换为顺式偶氮苯分子. 能量随 C—N—N—C 两面角的变化结果显示, 在电极距离为 1.85 nm 时, 偶氮苯从反式转化为顺式的过程需要经过 0.7 eV 的能垒. 而由于常温下 $1.0k_{\text{B}}T \approx 26 \text{ meV}$, 因此即便考虑到振动贡献, 反式偶氮苯在电极挤压下转换成顺式偶氮苯仍有一定难度. 当然, 电极的持续挤压是通过做功向分子不断输送能量的过程, 因此尽管从绝热计算的角度体系很难实现从反式到顺式结构的转换, 但电极做功协同体系振动的非绝热效应可以使体系在进一步的压缩过程中出现反式到顺式结构的转换. 另外利用公式 $M = dE/d\theta$ (式中 θ 为两面角的大小) 可以计算出改变 C—N—N—C 两面角所需的力矩, 图 2(a) 插图显示, 压缩 C—N—N—C 两面角所需的力矩随两面角的减小由 0.56 eV/rad 逐渐增大到 2.37 eV/rad, 表明 C—N—N—C 两面角在由反式转换成顺式的过程中, 需要较大的力矩才能越过临界位置实现转换.

图 2(c) 是顺式偶氮苯分子随着电极距离的增大而被拉伸的过程, 可看出, 电极距离为 1.93 nm 时, 顺式偶氮苯分子结的能量达到最低. 随着电极距离的增大, 处于折叠状态的顺式偶氮苯分子逐渐伸长, 当电极距离达到 2.35 nm 时, 偶氮苯分子仍然处于折叠状态, 在这一过程中, C—N—N—C 两面角只是从 12° 增大到 21° (见表 1). 当电极距离达

到 2.40 nm 时, 偶氮苯分子被拉成反式的平面结构, 这比反式偶氮苯分子结的平衡电极距离长了 0.15 nm. 在顺式偶氮苯分子逐渐拉长的过程中, 电极的拉力几乎均匀地由 0 增大到 1.2 nN, 同时分子结的电导由 0.5 μS 增大到 7.1 μS , 电导上升幅度达到 14 倍. 从电导随电极距离的变化上可以看出, 顺式偶氮苯分子结的电导随着电极距离的拉长而不断增大, 这与反式偶氮苯分子结的电导随着电极距离的变化正好相反. 顺式偶氮苯分子结的电导随电极距离的变化也有非常好的区分度. 这表明偶氮苯分子结的电导可以很好地反映电极距离的变化, 因此可以利用这一特点将偶氮苯分子结设计成可以显示距离变化的传感器, 从而实现对电路的保护. 由于不管顺式偶氮苯分子的拉伸还是反式偶氮苯分子的压缩, 都需要大于 1.0 nN 的作用才能发生构型变化, 因此可以推测, 对其他末端的偶氮苯分子 (如氨基末端或者吡啶基末端), 通过电极拉伸和压缩将很难实现分子结构的变化. 需要指出的是, 平衡电极距离下, 顺式偶氮苯分子的电导大约是反式偶氮苯分子电导的一半, 即偶氮苯分子在顺反异构变化中产生的开关比相对较低.

另外, 偶氮苯分子结的电导随电极距离的变化特点还可以为实验中判断分子结中连接的是顺式偶氮苯还是反式偶氮苯提供便利. 由于顺式和反式偶氮苯在电极拉伸和压缩下电导的变化正好相反, 因此, 在 STM-BJ 实验中, 如果发现分子结的电导平台随电极距离的增加更多的呈上升趋势, 则表明连接到分子结中的偶氮苯分子以顺式为主; 而电导平台更多的呈下降趋势, 则分子结中的偶氮苯更多的为反式结构. 当然, 实验很难精准控制分子在两电极之间的连接方式, 因此分子结在拉伸和压缩过程中必然会因为发生其他结构变化形式而出现不同特点的电导平台.

需要指出的是, 平衡电极距离下反式偶氮苯分子结的电导高于顺式偶氮苯分子结的电导, 这与文献 [38] 中报道的理论结果是一致的, 但是与实验结果正好相反 [39,41]. 理论与实验结果的不一致可以从实验测量的过程, 以及我们计算的顺式和反式偶氮苯分子结在压缩和拉伸过程中电导变化上得到解释. 由于实验中在每次测量分子结的电导时都需要先将两电极相互接触, 然后再断开, 这将导致分子的末端在电极断裂前一般不会连接在电极的最末端而是连接在电极侧面. 同时由于电极断裂时,

电极尖端的金原子发生回缩现象, 这将导致电极断裂后出现较大的电极间隙, 因此不管是顺式偶氮苯分子还是反式偶氮苯分子, 在电极断裂后都将处于拉伸状态. 由于在拉伸状态下, 顺式偶氮苯分子的电导升高, 而反式偶氮苯分子的电导降低, 所以导致了实验中顺式偶氮苯分子的电导高于反式偶氮苯分子. 由我们的计算, 末端 S 原子可以拉着电极表面的金原子滑移, 对应的拉力为 0.8—1.0 nN^[54], 参考这一作用力的大小, 从图 2(b), (d) 中可以确定出顺式偶氮苯分子的电导为 3.0—4.0 μS , 而反式偶氮苯分子的电导为 1.0—1.3 μS , 顺式与反式偶氮苯分子的电导之间相差 3 倍左右, 这一差别与实验测量结果完全一致^[39,41].

为了理解偶氮苯分子在压缩和拉伸过程中电导的变化, 图 3(a), (b) 分别给出了反式偶氮苯分子结在压缩过程中和顺式偶氮苯分子结在拉伸过程的透射谱. 图中显示, 不管电极距离多大, 在低偏压下两种分子结的透射谱均没有透射峰进入偏压窗, 因此两种分子的电导主要来源于扩展性比较好的一条或几条最高的占据轨道 (简记为 HOMO- X , X 一般为 0—5 之间的数值) 和最低的未占据轨道 (LUMO+ X) 所对应的透射峰尾部的贡献. 从图 3 中可以看出, 对于不同电极距离下的两种分子结, HOMO- X 对应的透射峰离偏压窗更近. 但是对于未压缩的反式偶氮苯分子结, HOMO- X 只贡献了一个很窄的透射峰, 因此导致了偏压窗内透射

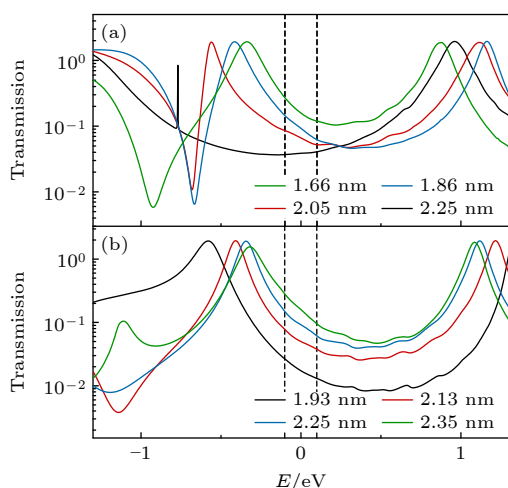


图 3 不同电极距离下 (a) 反式和 (b) 顺式偶氮苯分子的透射谱

Fig. 3. The transmission spectra of the (a) trans and (b) cis dithiol azobenzene molecular junctions with different electrode distance.

谱较低, 并进一步导致了反式偶氮苯分子结在平衡电极距离下电导偏低的特点. 随着反式偶氮苯分子逐渐被电极压弯, HOMO- X 对应的透射峰变宽且逐渐靠近偏压窗, 从而导致了偏压窗内透射峰变高, 因此使得电导随着分子不断弯曲而升高. 对于顺式偶氮苯分子, HOMO- X 对应的透射峰均为比较宽的透射峰, 且随着分子不断被拉长而逐渐靠近偏压窗. 因此顺式偶氮苯分子结随着电极距离的增大电导增大.

为了进一步理解两种偶氮苯分子结在压缩和拉伸过程中电输运性质的变化, 图 4 给出了对透射峰起主要贡献的分子轨道的空间分布. 从图中可以看出, 由于反式偶氮苯分子结贡献最大的 HOMO-4 在未压缩状态下的扩展性以及跟电极的耦合都较差, 因此导致了其对应的透射峰非常窄. 而随着电极距离的压缩, HOMO-4 或 HOMO-5 的扩展性以及跟电极的耦合都越来越好, 所以对应的透射峰越来越宽. 同时其位置越来越靠近偏压窗, 所以有效的提升了分子结的导电能力. 值得关注的是反式偶氮苯分子的 LUMO+ X 透射峰在 2.25—1.86 nm 之间随着电极距离的压缩是逐渐蓝移的, 但压缩到 1.66 nm 时突然发生了红移. 这是因为 1.66 nm 和 2.25 nm 电极距离下的透射峰几乎是由 LUMO 单独贡献的, 而 LUMO 随着电极距离的压缩而逐渐红移, 但 1.86 nm 和 2.05 nm 电极距离下的透射峰有来自 LUMO+1 和 LUMO+2 的较大贡献, 所以导致其透射峰产生明显蓝移, 出现了图 3 中反式偶氮苯分子 LUMO+ X 透射峰在 1.66 nm 电极距离下突然发生红移的现象. 对于顺式偶氮苯分子结, 虽然起主要贡献的 HOMO- X 随着电极距离的增大在分子上的分布比例看起来越来越小, 但是由于在电极距离较大时分子与电极的轨道发生了更明显的杂化, 在更靠近偏压窗的位置又出现了其他的较为扩展的分子轨道, 从而明显抬高了偏压窗内的透射谱. 所以随着电极距离增大, 顺式偶氮苯分子结的电导越来越高.

3.2 电极尖端界面结构对偶氮苯分子结的电输运性质的影响

为了系统理解偶氮苯分子结的电输运性质, 进一步计算了分子连接于不同形状电极之间的电输运性质 (图 5). 图中显示, 偶氮苯分子连接于不同形状的电极之间的电输运性质具有很大的差异.

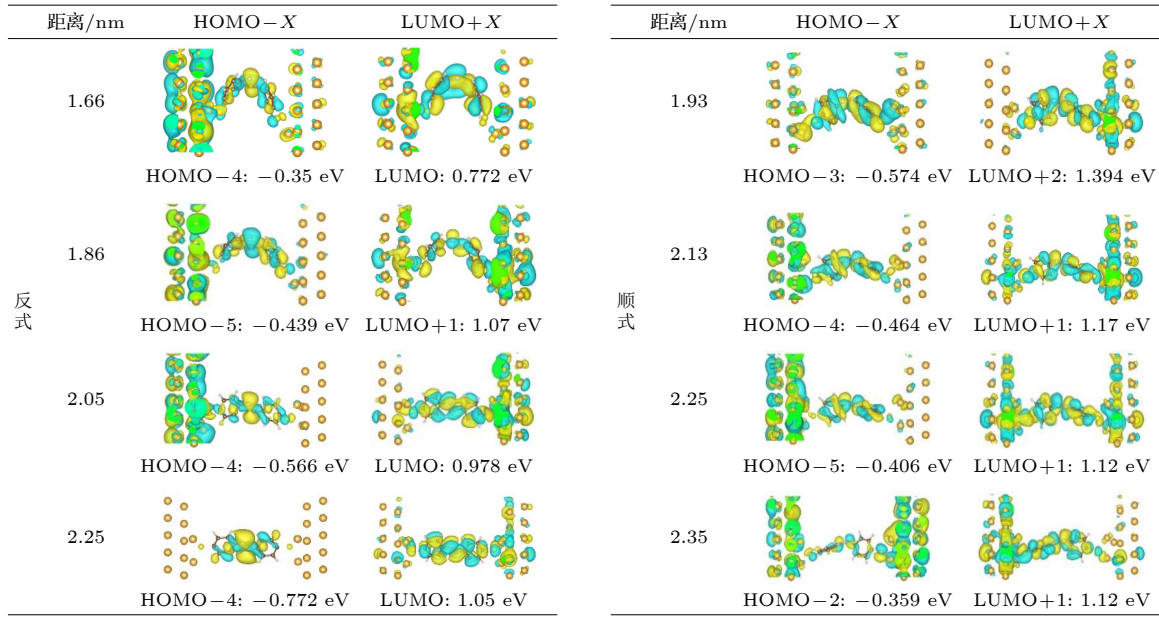


图 4 不同电极距离下反式和顺式偶氮苯分子结中对偏压窗附近透射峰起主要贡献的分子轨道的空间分布

Fig. 4. The spatial distributions of the molecular orbitals of the trans and cis dithiol azobenzene molecular junctions with different electrode distance which show main contributions to the transmission peaks near bias windows.

在计算的偏压范围内,当分子连接于两平面电极之间时(图 5(a)—(d)),分子的电流和电导均随着偏压的增大而单调增大,反式偶氮苯分子的电流随偏压几乎呈线性上升趋势,导致了其电导随偏压增大比较平缓.而顺式偶氮苯分子的电流在低偏压区增大比较缓慢,当偏压高于 0.5 V 时呈快速增大趋势,因此其电导在低偏压区低于反式偶氮苯分子,但随着偏压升高迅速增大,并超过了反式偶氮苯分子的电导.出现这一现象的原因是由于顺式偶氮苯分子的透射谱在费米能级附近低于反式偶氮苯分子,但其最高的几条占据轨道贡献的透射峰相比反式偶氮苯分子更扩展更靠近费米能级,所以导致了顺式偶氮苯分子的电导在低偏压区较低,在较高偏压下迅速升高.

分子连接于两锥形电极尖端之间时(图 5(e)—(h)),两分子体系的电流均随偏压的增大而增大.值得关注的是顺式偶氮苯分子的电流在-1.0—1.0 V 始终高于反式偶氮苯分子,特别是在低偏压区,由于其电流随偏压增加较快,导致了其电导比反式偶氮苯分子的电导高出 2—3 倍.这是由于顺式偶氮苯分子由 HOMO 贡献的透射峰紧靠费米能级,所以导致其在低偏压下的电导明显高于反式偶氮苯分子.另外,顺式偶氮苯分子的电导随着偏压的增大而减小,反式偶氮苯分子的电导随偏压的增大先增大后减小,这是因为顺式偶氮苯分子的透射峰

在 0.2 V 时就进入了偏压窗,而反式偶氮苯分子的透射峰在 0.8 V 时才进入偏压窗.从顺式和反式偶氮苯分子在低偏压区的电导的差别上来看,分子连接于两锥形电极之间的计算结果与实验结果是完全一致的^[39,41].这似乎表明实验中顺式偶氮苯分子的电导在低偏压下高于反式偶氮苯分子是由锥形电极导致的.由于实验中的电极形状通常是不唯一的,而且很难制备出理想的锥形电极,因此锥形电极只能作为对实验中电极尖端形状的猜测.

当分子一端连接到锥形电极上,另一端连接到吸附于平面电极表面的孤立金原子上时(图 5(i)—(l)),在低偏压下顺式和反式偶氮苯分子的电流相差很小,均随偏压的增大而明显增大,因此两分子体系在低偏压下的电导均比较高.当偏压大于 0.2 V 时,顺式偶氮苯分子的电流在正偏压方向随着偏压的升高缓慢增大,而在负偏压方向随着偏压升高出现缓慢减小的趋势,这使得顺式偶氮苯分子在负偏压下出现了小的负微分电导现象.而反式偶氮苯分子的电流随偏压的升高而增大的趋势逐渐放缓,因此其电导也随着偏压的升高而逐渐降低.反式偶氮苯分子在-1.0 V 附近同样出现了小的负微分电导.可以发现,由于分子跟两电极的连接不对称,导致了其电流、电导随偏压的变化出了小的不对称,即产生了一定程度的整流现象.两种体系的电导随偏压的增大而减小均是由于 HOMO 贡

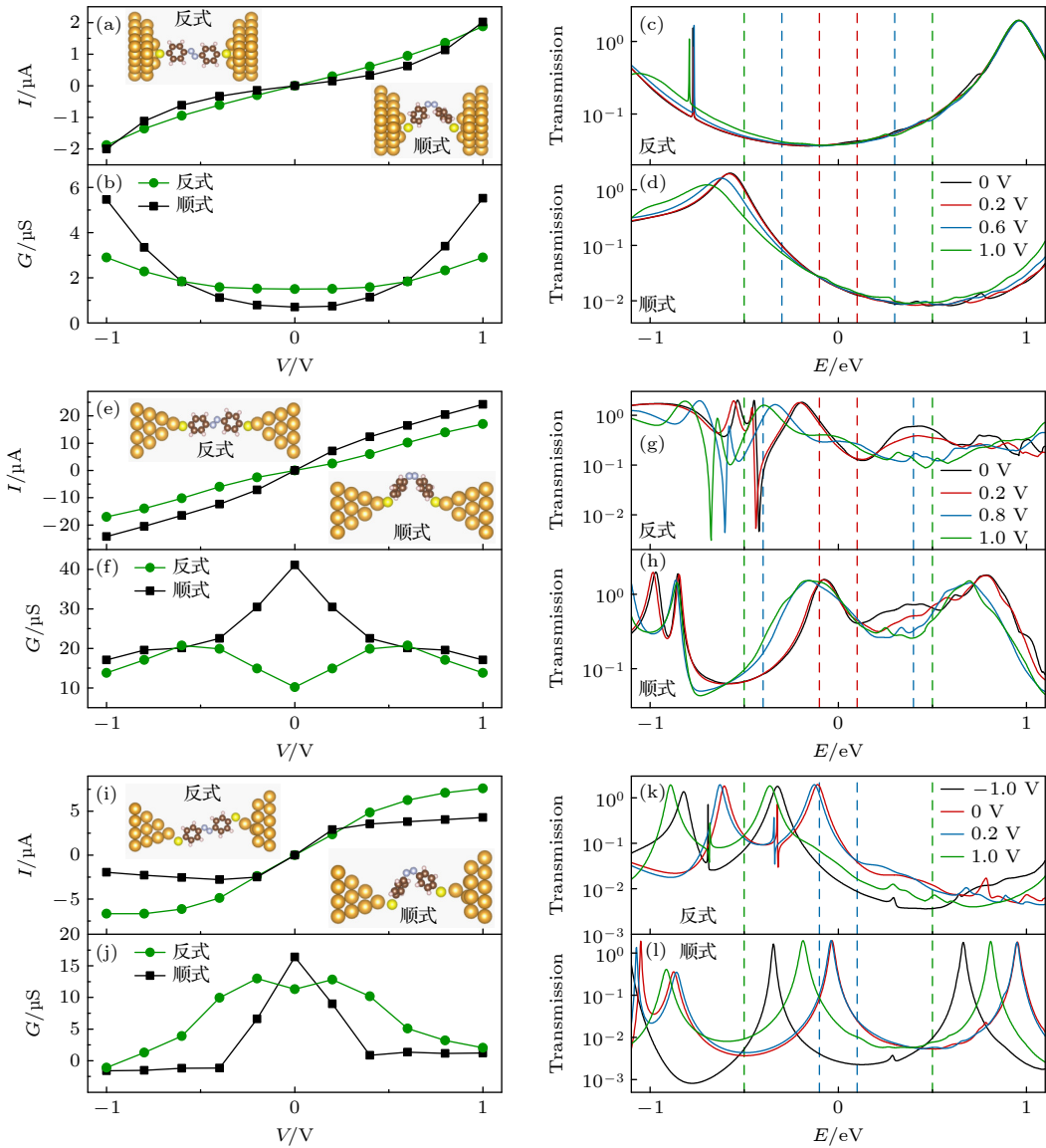


图 5 顺式和反式偶氮苯分子连接于不同形状电极之间的电输运性质 (a)—(d) 分子连接于两平面电极之间的电流、电导随偏压的变化曲线及透射谱; (e)—(h) 分子连接于两锥形电极之间的电流、电导随偏压的变化曲线及透射谱; (i)—(l) 分子连接于锥形电极和平面电极表面孤立金原子之间的电流、电导随偏压的变化曲线及透射谱

Fig. 5. The electronic transport properties of the trans and cis dithiol azobenzene molecular junctions with different electrode shapes. The variations of current and conductance versus bias voltage and the corresponding transmission spectra for the trans and cis dithiol azobenzenes sandwiching between (a)—(d) planar-shaped electrodes; (e)—(h) pyramid-shaped electrodes; (i)—(l) pyramid-shaped electrode and planar-shaped electrode with individual surface gold atom.

献的透射峰在较低偏压下就进入了偏压窗,而在较高偏压下没有新的透射峰进入偏压窗导致.而负微分电导的出现是由于在负偏压下,透射峰变窄,尾部降低导致的.

4 结 论

基于密度泛函理论并结合非平衡格林函数方法研究了含 S 末端的偶氮苯分子在电极压缩和拉伸过程中的结构变化以及分子受不同形状电极影

响的电输运性质.结果显示,顺式和反式偶氮苯分子在电极压缩和拉伸过程中都很难发生顺反异构转换.顺式偶氮苯分子结的电导随着电极距离的拉伸而增大,反式偶氮苯分子结的电导随着电极距离的压缩而增大,两种分子结的电导均由 HOMO 贡献的透射峰的尾部主导,电导的增大是由于 HOMO 主导的透射峰靠近偏压窗引起的.当分子连接于两平面电极之间时,在低偏压下顺式偶氮苯分子结的电导低于反式偶氮苯分子结的电导,在较高偏压下则正好相反.而当分子连接于两锥形电极之间时,

在低偏压下顺式偶氮苯分子结的电导约为反式偶氮苯分子结的 2—3 倍, 与实验测量结果一致。

参考文献

- [1] Jia C C, Migliore A, Xin N, Huang S Y, Wang J Y, Yang Q, Wang S P, Chen H L, Wang D M, Feng B Y, Liu Z R, Zhang G Y, Qu D H, Tian H, Ratner M A, Xu H Q, Nitzan A, Guo X F 2016 *Science* **352** 1443
- [2] Meng L N, Xin N, Hu C, Wang J Y, Gui B, Shi J J, Wang C, Shen C, Zhang G Y, Guo H, Meng S, Guo X F 2019 *Nat. Commun.* **10** 1450
- [3] Song H W, Kim Y S, Jang Y H, Jeong H J, Reed M A, Lee T 2009 *Nature* **462** 1039
- [4] Wang M N, Wang T, Ojambati O S, Duffin T J, Kang K, Lee T, Scheer E, Xiang D, Nijhuis C A 2022 *Nat. Rev. Chem.* **6** 681
- [5] Liu R, Han Y M, Sun F, Khatri G, Kwon J, Nickle C, Wang L J, Wang C K, Thompson D, Li Z L, Nijhuis C A, del Barco E 2022 *Adv. Mater.* **34** 2202135
- [6] Zhang S R, Guo C Y, Ni L F, Hans K M, Zhang W Q, Peng S J, Zhao Z K, Guhr D C, Qi Z, Liu H T, Song M, Wang Q L, Boneberg J, Guo X F, Lee T, Scheer E, Xiang D 2021 *Nano Today* **39** 101226
- [7] Xiang D, Wang X L, Jia C C, Lee T, Guo X F 2016 *Chem. Rev.* **116** 4318
- [8] 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
- [9] Zhang Y P, Chen L C, Zhang Z Q, Cao J J, Tang C, Liu J Y, Duan L L, Huo Y, Shao X F, Hong W J, Zhang H L 2018 *J. Am. Chem. Soc.* **140** 6531
- [10] Zhang G P, Mu Y Q, Zhao J M, Huang H, Hu G C, Li Z L, Wang C K 2019 *Physica E* **109** 1
- [11] Aviram A, Ratner M A 1974 *Chem. Phys. Lett.* **29** 277
- [12] Fan Z Q, Chen K Q 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 053509
- [13] Hu G C, Zhang Z, Li Y, Ren J F, Wang C K 2016 *Chin. Phys. B* **25** 057308
- [14] Li D D, Wu D, Zhang X J, Zeng B W, Li M J, Duan H M, Yang B C, Long M Q 2018 *Phys. Lett. A* **382** 1401
- [15] Wei M Z, Wang Z Q, Fu X X, Hu G C, Li Z L, Wang C K, Zhang G P 2018 *Physica E* **103** 397
- [16] Hu G C, Zhang Z, Zhang G P, Ren J F, Wang C K 2016 *Org. Electron.* **37** 485
- [17] Fu H Y, Sun F, Liu R, Suo Y Q, Bi J J, Wang C K, Li Z L 2019 *Phys. Lett. A* **383** 867
- [18] Sun F, Liu R, Liu L, Yan Y, Wang S S, Yang Z, Suo Y Q, Wang C K, Li Z L 2022 *Physica E* **140** 115186
- [19] 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 *Physica E* **128** 114542
- [20] Jiang J, Kula M, Lu W, Luo Y 2005 *Nano Lett.* **5** 1551
- [21] Xiang D, Jeong H, Kim D K, Lee T, Cheng Y J, Wang Q L, Mayer D 2013 *Nano Lett.* **13** 2809
- [22] Li Z L, Fu X X, Zhang G P, Wang C K 2013 *Chin. J. Chem. Phys.* **26** 185
- [23] Guo C Y, Chen X, Ding S Y, Mayer D, Wang Q L, Zhao Z K, Ni L F, Liu H T, Lee T, Xu B Q, Xiang D 2018 *ACS Nano* **12** 11229
- [24] Li Z H, Smeu M, Afsari S, Xing Y J, Ratner M A, Borguet E 2014 *Angew. Chem.* **126** 1116
- [25] Zou D Q, Zhao W K, Cui B, Li D M, Liu D S 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 2048
- [26] Xu B Q, Xiao X Y, Yang X M, Zang L, Tao N J 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 2386
- [27] Li X T, Li H M, Zuo X, Kang L, Li D M, Cui B, Liu D S 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 21763
- [28] 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
- [29] Li J, Hou S J, Yao Y R, et al. 2022 *Nat. Mater.* **21** 917
- [30] Liu R, Bi J J, Xie Z, Yin K K, Wang D Y, Zhang G P, Xiang D, Wang C K, Li Z L 2018 *Phys. Rev. Appl.* **9** 054023
- [31] Wang Q L, Liu R, Xiang D, et al. 2016 *ACS Nano* **10** 9695
- [32] Sun F, Liu L, Zheng C F, Li Y C, Yan Y, Fu X X, Wang C K, Liu R, Xu B Q, Li Z L 2023 *Nanoscale* **15** 12586
- [33] Suo Y Q, Liu R, Sun F, Niu L L, Wang S S, Liu L, Li Z L 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 208502 (in Chinese) [索雨晴, 刘然, 孙峰, 牛乐乐, 王双双, 刘琳, 李宗良 2020 *物理学报* **69** 208502]
- [34] Liu L, Sun F, Li Y C, Yan Y, Liu B X, Yang Z, Qiu S, Li Z L 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 048504 (in Chinese) [刘琳, 孙峰, 李雨晨, 严岩, 刘冰心, 羊志, 邱帅, 李宗良 2023 *物理学报* **72** 048504]
- [35] Yang Z, Sun F, Chen D H, Wang Z Q, Wang C K, Li Z L, Qiu S 2022 *Chin. Phys. B* **31** 077202
- [36] Ding J T, Hu P J, Guo A M 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 157301 (in Chinese) [丁锦廷, 胡沛佳, 郭爱敏 2023 *物理学报* **72** 157301]
- [37] Zhang C, Du M H, Cheng H P, Zhang X G, Roitberg A E, Krause J L 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 158301
- [38] del Valle M, Gutiérrez R, Tejedor C, Cumiberti G 2007 *Nat. Nanotechnol.* **2** 176
- [39] Kim Y, Garcia-Lekue A, Sysoiev D, Frederiksen T, Groth U, Scheer E 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 226801
- [40] Smaali K, Lenfant S, Karpe S, Oçafraim M, Blanchard P, Deresme D, Godey S, Rochefort A, Roncali J, Vuillaume D 2010 *ACS Nano* **4** 2411
- [41] Martin S, Haiss W, Higgins S J, Nichols R J 2010 *Nano Lett.* **10** 2019
- [42] Mativetsky J M, Pace G, Elbing M, Rampi M A, Mayor M, Samorì P 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 9192
- [43] Motta S D, Donato E D, Negri F, Orlandi G, Fazzi D, Castiglioni C 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6591
- [44] Jiang Z L, Wang H, Wang Y F, Sanvito S, Hou S M 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 27344
- [45] Lee J, Chang H, Kim S, Bang G S, Lee H 2009 *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** 8501
- [46] Schedin F, Geim A K, Morozov S V, Hill E W, Blake P, Katsnelson M I, Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 652
- [47] Li L, Zhang J Y, Yang C Y, et al. 2021 *Small* **17** 2103125
- [48] Bricks J L, Kovalchuk A, Trieflinger C, Nofz M, Büschel M, Tolmachev A I, Daub J, Rurack K 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 13522
- [49] Samain F, Ghosh S, Teo Y N, Kool E T 2010 *Angew. Chem. Int. Ed.* **49** 7025
- [50] Rodriguez J A, Dvorak J, Jirsak T, Liu G, Hrbek J, Aray Y, González C 2003 *J. Am. Chem. Soc.* **125** 276
- [51] Wang S S, Yang Z, Sun F, Liu R, Liu L, Fu X X, Wang C K, Li Z L 2021 *J. Phys. Chem. C* **125** 27290
- [52] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. 2016 *Gaussian 16 Rev. A. 03* (Wallingford, CT)
- [53] Büttiker M, Imry Y, Landauer R, Pinhas S 1985 *Phys. Rev. B* **31** 6207
- [54] Liu R, Bao D L, Jiao Y, Wan L W, Li Z L, Wang C K 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 068501 (in Chinese) [刘然, 包德亮, 焦扬, 万令文, 李宗良, 王传奎 2014 *物理学报* **63** 068501]

Mechanical modulation effects of gold electrodes on geometries and electronic transport properties of azobenzene molecular junctions*

Yan Yan Sun Feng Yang Zhi Kong Cheng-Yu Ge Yun-Long
Chen Deng-Hui Qiu Shuai Li Zong-Liang[†]

(School of Physics and Electronics, Shandong Normal University, Jinan 250358, China)

(Received 22 December 2023; revised manuscript received 24 January 2024)

Abstract

The azobenzene molecular junction has aroused much interest of scientists due to its switching property arising from its photoinduced isomerism. Owing to the existence of the cis and trans isomers, the electronic transport properties of the azobenzene molecules are promised to show significant differences. The experimental investigations indicate that the cis azobenzene molecule commonly shows high conductance, while the trans azobenzene molecule shows low conductance. However, the computations give the opposite results. To reveal this significant difference, the effects of electrode mechanical modulation on the geometries and electronic transports of the azobenzene molecules are studied. The effects of the electrode geometries on the electronic transports of the azobenzene molecular junctions are also investigated. The electrode compressing process and the electrode stretching process of the azobenzene molecular junctions are simulated based on the first principles calculations. The electronic transport properties are further calculated by using non-equilibrium Green's function (NEGF) method. The numerical results show that the structures of the cis and trans azobenzenes with sulfur anchors are stable in the stretching process and compressing process of electrode. For the cis azobenzene molecular junction, the cis geometry remains unchanged until the electrode distance is stretched to about 0.1 nm longer than the stable electrode distance of the trans azobenzene molecular junction. Though the trans azobenzene molecule is bent when squeezed by the electrodes, the C—N—N—C dihedral still maintains its trans structure even when the electrode distance is compressed to about 0.2 nm shorter than the stable electrode distance of the cis azobenzene molecular junctions. It is intriguing that the conductance values of cis and trans azobenzene molecular junctions vary inversely with the electrode distance. The conductance value of the cis azobenzene molecular junction increases with the elongating of the electrode distance, while the conductance value of the trans azobenzene molecular junction increases with the compression of the electrode. The conductance is very sensitive to the electrode distance for both the cis azobenzene molecular junction and the trans azobenzene molecular junctions, which can change more than 10 times with the change of the electrode distance. In the lower bias regime, the conductance of the trans azobenzene is higher than that of the cis one if the two electrodes are planar. However, when the molecule is sandwiched between two pyramid-shaped electrodes, the conductance of the cis azobenzene is higher. Thus, the higher conductance of cis azobenzene may be caused either by the pyramid-shaped electrodes or by the large electrode distance.

Keywords: molecular device, azobenzene molecular junction, stretching and compressing of electrode, molecular sensor

PACS: 85.65.+h, 31.15.ae, 68.35.Ct

DOI: [10.7498/aps.73.20231999](https://doi.org/10.7498/aps.73.20231999)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11974217, 12204281).

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

金电极对偶氮苯分子结的结构及其电输运性质的力学调控作用

严岩 孙峰 羊志 孔程昱 葛云龙 陈登辉 邱帅 李宗良

Mechanical modulation effects of gold electrodes on geometries and electronic transport properties of azobenzene molecular junctions

Yan Yan Sun Feng Yang Zhi Kong Cheng-Yu Ge Yun-Long Chen Deng-Hui Qiu Shuai Li Zong-Liang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 088502 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20231999

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231999>

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>

分子结拉伸与界面识别: 破解4, 4'-二吡啶分子结拉伸过程中高低电导之谜

Molecular junction stretching and interface recognition: Decode the mystery of high/low conductance switching in stretching process of 4, 4'-bipyridine molecular junction

物理学报. 2020, 69(20): 208502 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201297>

电极位置和截面尺寸对分子器件输运性质的调控

Effect of electrode position and cross section size on transport properties of molecular devices

物理学报. 2018, 67(21): 213101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180974>

基于石墨烯电极的蒽醌分子器件开关特性

Switching characteristics of anthraquinone molecular devices based on graphene electrodes

物理学报. 2021, 70(3): 038501 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201095>

石墨烯纳米带电极同分异构喹啉分子结电子输运性质

Electron transport properties of isomeric quinoline molecule junction sandwiched between graphene nanoribbon electrodes

物理学报. 2019, 68(23): 237302 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191154>

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>