

分子线的伏-安特性研究^y

李英德^{1,2}, 李红海¹, 苏 燕¹, 王传奎¹

(1 山东师范大学物理系, 山东 济南 250014;

2 潍坊学院物理系, 山东 潍坊 261043)

摘 要: 利用密度泛函理论计算了共扼分子 2-氨基-5-硝基-1, 4-二乙炔基-4'-苯硫醇基苯的电子结构, 并利用弹性散射格林函数方法研究了该分子与金表面形成的分子线的伏-安特性. 该工作将有利于未来分子电子学器件的设计.

关键词: 化学吸附; 分子线; 分子电子学

中图分类号: 3450D; 3120A 文献标识码: A

1 引言

随着纳米技术和分子合成技术的发展^[1], 测量通过单个分子或分子簇的电流成为可能. 因此, 如何利用分子的电学特性来制备分子器件成为分子电子学的重要研究领域之一. 最近, Cui 等^[2]重复测量了单分子的电导. 实验结果表明, 当电极和分子形成化学键接触时, 测量出的分子电导值至少比非化学键接触时的值大 4 个数量级. 在另一方面, 理论工作者发展了各种方法来理解分子器件的工作原理^[3-5]. 最近, 我们建立了弹性散射格林函数方法, 并用于研究分子结构和分子的电学性质的关系^[6]. 在本文中, 我们选择具有负微分电阻特性的共扼分子 2-氨基-5-硝基-1, 4-二乙炔基-4'-苯硫醇基苯作为研究对象. 此共扼分子的两端分别连接着一个硫氢官能团, 从而此共扼分子化学吸附于固体表面上.

2 理论模型和方法

几何结构的优化和电子结构的计算在 GAUSSIAN98 程序包上进行, 计算方法采用杂化的密度泛函理论(B3LYP)^[7], 选 LanL2DZ 作为基矢. 在本工作中, 我们选由 3 个金原子组成的原子团簇来模拟金(111)面, 3 个金原子组成等边三角形, 金-金间的键长固定为固体金的晶格常数 2.88\AA . 在几何优

化和计算电子结构时, 金原子团的空间位置被固定住, 这是因为我们选的金原子团很小, 边界效应可能会引起能量的最小值, 此最小值反映了原子团的性质而不是金表面的性质.

我们建立了弹性散射格林函数方法, 并用于研究分子体系中电子的输运性质. 详细的理论模型见文献[6]. 我们选择分子结作为研究对象. 分子结的中间为分子(记为 M), 分子两端分别与两个电子源相连(记为 S 和 D). 该体系的哈密顿量可表示为

$$H = H_0 + U \equiv H_0^S + H_0^M + H_0^D + U, \quad (1)$$

其中 H_0^S , H_0^M , H_0^D 分别为子系统的哈密顿量, U 为 M 和 S 以及 M 和 D 的相互作用量. 根据弹性散射理论, 我们给出了处在电子源 S 中的电子被散射到电子源 D 中的跃迁矩阵元

$$T = Y_{IS} Y_{DN} \sum_{\eta} \frac{\langle \eta | 1 \rangle \langle N | \eta \rangle}{z - \epsilon_{\eta}}, \quad (2)$$

$$\text{其中 } Y_{IS} = \sum_{\alpha} V_{S\alpha} d_{1\alpha}^*, \quad Y_{DN} = \sum_{\beta} V_{\beta D} d_{\beta N} \quad (3)$$

是分子的两端(即格点 1 和 N)和电子源之间的耦合常数. $V_{S\alpha}$ ($V_{\beta D}$) 表示分子轨道 α (β) 和电子源中电子态的相互作用. $d_{1\alpha}$ ($d_{\beta N}$) 是在格点表象中分子轨道 α (β) 在格点 1(N) 上的展开系数. $|\eta\rangle$ 是一有限哈密顿量体系的本征矢, $H_f |\eta\rangle = \epsilon_{\eta} |\eta\rangle$. 该有限

^y 收稿日期: 2002 - 03 - 05; 修改日期: 2002 - 06 - 17

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(Y2000A03); 山东省优秀中青年科学家奖励基金资助项目(1998); 教育部骨干教师资助计划项目

作者简介: 李英德(1971—), 男(汉族), 山东潍坊人, 讲师, 从事分子器件的理论表征研究.

体系由两个金属原子团簇和有机分子组成, 且有机分子处于两原子团簇的中间. 由于单分子与金属表面成键的局域性, 该有限体系可以很好地描述成键态. 在上式中 z 是一个复变量, $z = E_i + i\Gamma_i$, E_i 是入射电子的能量, 即散射过程被观测时的能量, 这也是被电子源 D 收集时电子的能量(我们假设弹性散射过程), Γ_i 为能级展宽.

利用文献[6]中的方法, 我们易得电流密度

$$i_{SD} = \sum_{\eta} \frac{emk_B T}{2\pi^2 \eta^3} \int_{eV_D}^{\infty} dE_q |T(E_q)|^2_{\eta} \cdot \left| \ln \left| 1 + \exp \left[\frac{E_f + eV_D - E_q}{k_B T} \right] \right| - \ln \left| 1 + \exp \left[\frac{E_f - E_q}{k_B T} \right] \right| \right|, \quad (4)$$

在上式中, V_D 是外加偏压, E_f 是费米能量, $E_i = E_{\eta} + E_q = E_{\eta} + (\hbar^2 q^2)/(2m)$, T 是温度. 总电流密度为 $I_{SD} = Ai_{SD}$, 且 A 是电子的有效注入面积. 分子线的电导即可表示为

$$G = \frac{\partial I_{SD}}{\partial V_D}. \quad (5)$$

3 结果和讨论

3.1 分子的电子结构

考虑到自由分子与金表面发生化学作用时硫氢官能团中的氢原子要解离, 而硫原子与金原子形成了化学键^[8], 我们对自由分子优化时略去了相应的氢原子. 图 1 给出了优化后的自由分子和扩展分子的结构图.

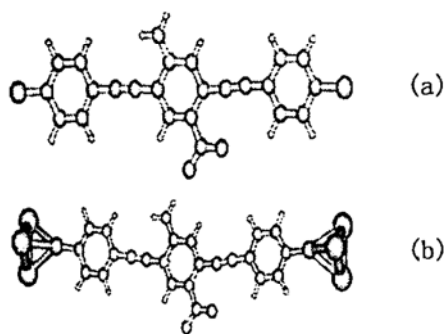


图 1 自由分子(a)和扩展分子(b)的优化结构

基于量子化学前线轨道理论, 分子和金属表面的共价结合可以用 Dewar, Chatt, Duncanson 模型

(DCD 模型) 来描述. 分子和金属的共价键的形成来自金属的占居轨道向分子的未占居轨道贡献电子和分子的占居轨道向金属的未占居轨道反馈电子. 在 DCD 模型中, 对共价键的形成起主要作用的轨道是前线轨道, 即在最高的占居分子轨道(HOMO)和最低的未占居分子轨道(LUMO)附近的轨道. 图 2 给出了自由分子、扩展分子和金原子团的分子轨道对应的能级图. 在这里, 仅仅列出了 HOMO 和 LUMO 附近的能级, 为清楚起见, 长的横线代表了占居轨道, 而短的横线代表了未占居轨道.



图 2 自由分子、扩展分子与金原子团的能级图

在 Mujica 等^[3]提出的利用弹性散射格林函数方法计算分子结的电导时, 用到了金属态和分子的分子轨道的相互作用能常数. 根据 DCD 模型和扩展分子的能级分布可以推断, 对硫原子和金原子成键起决定作用的前线轨道为金原子团的 HOMO 和 LUMO 与分子的 LUMO 和 HOMO, HOMO-1 和 HOMO-2. 根据微扰理论, 由于金原子团的 HOMO 能级和分子的 LUMO 能级靠的较近, 因此二者的相互作用对金和分子的相互作用能常数起主要的贡献. 我们利用二级微扰近似方法计算了金原子团的 HOMO 和分子的 LUMO 的相互作用能常数. 金原子团的 HOMO ($E_{01} = -5.0254$ eV) 和分子的 LUMO ($E_{02} = -5.021$ eV) 相互作用后分裂为两个能级 $E_1 = -5.922$ eV 和 $E_2 = -4.017$ eV. 其相互作用能常数为

$$V_{HL} = \left| \frac{(E_1 - E_2) - (E_{01} - E_{02})}{2} \right| = 0.44 \text{ eV}, \quad (6)$$

从方程(4)可见, 要定量计算分子线的电流, 需要确定电子源和分子的耦合常数, 即 Y_{IS} 和 Y_{DN} . 根据以

上的讨论, 方程(3)可以简单的写成 $Y_{IS} = V_{SL}d_{IL}$, $Y_{DN} = V_{LD}d_{LN}$, 这里, $V_{SL} = V_{LD} = V_{HL} = 0.44 \text{ eV}$, 而展开系数 d_{IL} 和 d_{LN} 可从计算出的分子的 LUMO 中得到, 从而得出 $Y_{IS} = 0.201 \text{ eV}$ 和 $Y_{DN} = 0.198 \text{ eV}$.

对于该金属-分子体系, 我们确定了费米能级的位置. 对于研究的体系, 我们有

$$N(E_f) = \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{1}{e^{(E-E_f)/k_B T} + 1} \rho(E), \quad (7)$$

$$\rho(E) = \sum_i \frac{\Gamma}{2\pi[(E-E_i)^2 + (\Gamma/2)^2]}, \quad (8)$$

其中, N 是体系的总电子数, $\rho(E)$ 是态密度, Γ 是能级的展宽, 与温度有关, 其值约为几个 $k_B T$. 在室温下, 我们取 $\Gamma \approx 0.1 \text{ eV}$. 因此, 可以确定费米能级 $E_f = -4.9 \text{ eV}$. 该计算结果表明费米能级更靠近于 HOMO, 这与人们的预料是一致的^[4].

3.2 分子器件的伏-安特性

在前面的计算中给出了扩展分子的电子结构、分子与金表面的相互作用常数及平衡费米能级的位置. 现在我们利用前面建立的理论模型, 来计算图 1 所示分子构造的器件的电流和电导. 图 3 显示了该器件的电流和电导随外加偏压的变化曲线. 由图可见, 当偏压很小时, 无电流流过分子器件, 即存在一个电流禁区. 当偏压增加到约 0.8 V 时, 电流开始出现, 此时费米能级接近 LUMO, 通道 LUMO 开通. 随偏压继续增加至 1 V 时, 通道 LUMO+1, LUMO+2 及 LUMO+3 相继开通, 电流迅速增加. 此后, 随偏压增加, 电流近似线性增加, 分子器件呈现出欧姆特性. 当偏压继续增加至约 2.6 V 时, 通道 LUMO+4 及 LUMO+5 开通, 电流出现转折点.

参 考 文 献:

[1] Bumm L A, Arnold J J, Cygan M T, *et al.* Are Single Molecular Wires Conducting? [J]. *Science*, 1996, **271**: 1 705.
 [2] Cui X D, Primak A, Zarate X, *et al.* Reproducible Measurement of Single-molecule Conductivity[J]. *Science*, 2001, **294**: 571.
 [3] Mujica V, Kemp M, Ratner M A. Electron Conduction in Molecular Wire. I. A Scattering Formalism[J]. *J Chem Phys*, 1994, **101**(8): 6 849; Electron Conduction in Molecular Wire. II. Application to Scanning Tunneling Microscopy[J]. *J Chem Phys*, 1994, **101**(8): 6 856.
 [4] Tian W, Datta S, Hong S, *et al.* Conductance Spectra of Molecular

此后, 分子器件又呈现出欧姆特性, 直至偏压增加到 3.7 V , 通道 LUMO+6 开通, 电流出现第二个转折点.

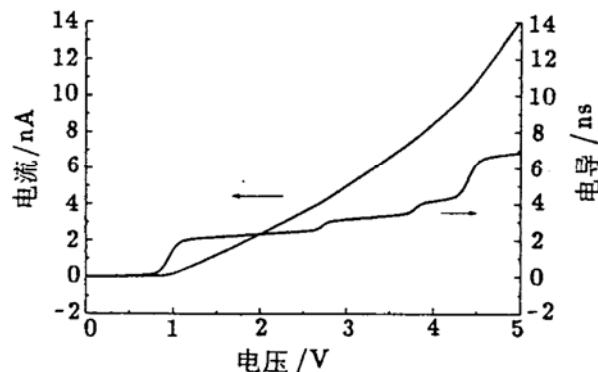


图 3 室温下分子线电流和电导的特性

由电导曲线的形状可以清楚的反映出电流的变化情况. 由图可见, 分子器件的电导呈现出平台特征, 在经历了一个零电导区后, 随着偏压的增加, 电导出现了一个平台, 继续增加偏压, 电导又出现了一些新的平台. 分子结电导的平台特征取决于分子的量子化电子结构, 也反映了量子线的一个普遍性质.

总之, 从第一性原理出发, 我们利用量化计算方法和弹性格林函数方法描述了分子线电子输运性质. 目前, 该理论模型仅适用于单分子情况, 分子间的相互作用对单分子伏-安特性的影响以及分子簇或分子面的电荷迁移过程需要进一步研究. 另外在目前的理论体系中, 我们没有考虑到外加电场对分子的电子结构的影响. 众所周知, 外加电场会引起分子的电子结构的变化, 从而改变了分子的伏-安特性, 这是一个非线性输运过程. 所有这些都是将来需要进一步做的工作.

Wires[J]. *J Chem Phys*, 1998, **109**(7): 2 874.
 [5] Ventra M D, Pantelides S T, Lang N D. First-principle Calculation of Transport Properties of a Molecular Device[J]. *Phys Rev Lett*, 2000, **84**(5): 979.
 [6] Wang C K, Fu Y, Luo Y. A Quantum Chemistry Approach for Current-voltage Characterization of Molecular Junctions[J]. *Phys Chem Phys*, 2001, **3**: 5 017.
 [7] Economou E N. Green's Functions in Quantum Physics[M]. Berlin: Springer, 1990.
 [8] Yaliraki S N, Roitberg A E, Gonzalez C, *et al.* The Injecting Energy

at Molecule/metal Interfaces: Implications for Conductance of Molecular Junctions from an *ab initio* Molecular Description [J]. J Chem

Phys, 1999, **111**(15): 6 997.

Current-voltage Characteristic of Molecular Wires^{*}

LI Ying-de^{1,2}, LI Hong-hai¹, SU Yan¹, WANG Chuan-kui¹

(1 *Department of Physics, Shandong Normal University, Jinan 250014, China;*

2 *Department of Physics, Weifang College, Weifang 261043, China*)

Abstract: The electronic transport properties of a conjugated molecule (2-amin-5-nitro-1,4-diethynyl-4'-benzenethiol benzene) sandwiched between two electron reservoirs are investigated by the elastic scattering Green's function theory. The density functional theory is used to obtain the electronic structure of the systems. The coupling constant between the molecule and gold surface is determined by the frontier molecular orbital theory and perturbation theory. The numerical simulation will be helpful for design of molecular electronic device.

Key words: chemisorption; molecular wire; molecular electronics

* **Foundation item:** Shandong Science Foundation(Y2000A03); Shandong Distinguished Middle-aged and Young Scientist Encourage and Reward Foundation(1998); Foundation for Outstanding Teacher of the State Education Ministry of China