

分子线电子输运特性的第一性原理研究*

李英德^{a**}, 王传奎^b

(a. 潍坊学院物理系, 潍坊 261061; b. 山东师范大学物理系, 济南 250014)

摘要: 从第一性原理出发, 利用密度泛函理论研究了 $\text{SH}-\text{C}_8\text{H}_{16}-\text{SH}$ 分子和金表面的相互作用, 并利用分子前线轨道理论和微扰理论定量地确定了该相互作用能常数, 然后, 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. 研究表明, 当含有硫氢官能团的有机分子化学吸附于金表面时, 硫原子将与金原子形成以共价键为主的混和键, 此时, 扩展的分子轨道使分子线的电导呈现出欧姆特性, 而对于局域化的分子轨道, 电子的输运只能通过隧道效应来实现. 对分子线伏-安特性的计算结果显示, 在零偏压附近, 存在一个电流禁区, 随着偏压的增加, 分子线的电导呈现出平台特征.

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

Charge Transport Properties of a Molecular Wire Investigated by the First Principle*

Li Yingde^{a**}, Wang Chuankui^b

(a. Department of Physics, Weifang College, Weifang 261061;

b. Department of Physics, Shandong Normal University, Ji'nan 250014)

Abstract The thiol group can be attached to gold surfaces strongly and thus can be used as a bridge for molecular wires in nanoelectronics. By using the density functional theory, the authors have investigated the interaction between a molecule ($\text{SH}-\text{C}_8\text{H}_{16}-\text{SH}$) and a gold surface with the *ab initio* method. The frontier orbit theory and the perturbation theory are employed to determine the constant of the interaction energy quantitatively, which is a parameter in describing the current-voltage properties of molecular wires by the elastic scattering Green function method. The numerical results show that the bonding between the sulfur atom and the gold atom corresponds mainly to the covalent bond. Some molecular orbits are extended over molecule and gold cluster that certainly give channels for the charge transport, and other molecular orbits are localized and the charge transport can take place through the tunnel mechanism. When the bias is low, there is a gap for the current of the molecular wire. With the increasing of the bias, the conductance of the wire exhibits in the form of plateaus. The numerical simulation will be helpful for the design of molecular electronic devices.

Key words Chemisorption, Molecular wire, Molecular electronics

* Project supported by Shandong Natural Science Foundation(Y2001A04), Shandong Distinguished Middle-aged and Young Scientist Encourage and Reward Foundation(Grant No. 1998), and the Foundation for Outstanding Teacher of the State Education Ministry of China. ** Corresponding author. E-mail: hxlu@mail.ustc.edu.cn

1 引言

分子自组织生长的化学合成技术和扫描隧道显微镜 (STM) 测量技术的共同应用, 使得人们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. 实验方面, Bumm 等人利用 STM 作为一个电极测量了一个有机分子的电导^[1], 结果表明了该分子具有良好的导电特性. Reed 等人则采用两电极法^[2]在实验上第一次直接测量了有机分子 ($C_6H_4S_2$) 的电流-电压曲线, 表明了分子电导的独特性质. 随后, Chen 等人设计了分子层次的共振隧穿二极管^[3,4], Reed 等人又设计了分子层次的三极管^[5]. 最近, Cui 等人重复测量了单分子的电导^[6], 结果表明, 只有当电极和分子形成化学键接触时, 才能测量出分子的本征电导特性. 理论方面也发展了各种方法来理解分子与表面的相互作用机理^[7-9]. 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线的电学性质的关系, 从第一性原理出发, 计算了分子的电子结构, 并利用前线轨道理论和微扰理论定量地计算了分子和金属的相互作用能常数, 改进了以前该常数只能由半经验方法给出的缺点. 在本工作中, 我们将从理论上研究 $SH-C_8H_{16}-SH$ 分子与金表面形成的分子线的伏-安特性.

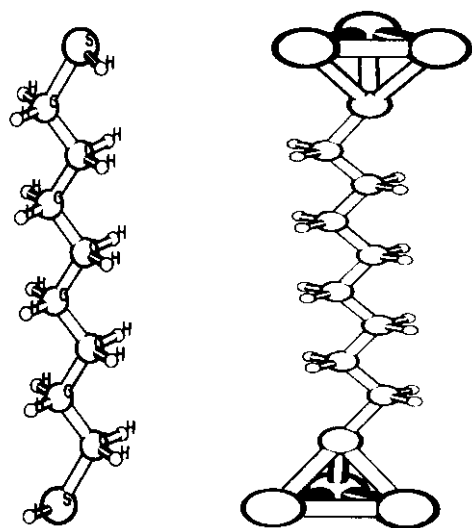
2 模型和方法

几何结构的优化和电子结构的计算在 GAUSSIAN98 程序包上运行. 计算方法采用杂化的密度泛函理论 (B3LYP)^[10], 选取 LanL2DZ 作为基矢, $SH-C_8H_{16}-SH$ 分子为研究对象, 该分子化学吸附于两金表面时可以看做一分子线.

2.1 几何模型

在本工作中, 选 3 个金原子组成的原子团来模拟金 (111) 面. 3 个金原子组成等边三角形, 金-金键长固定为固体金的晶格常数 2.88 \AA . 尽管所选的金原子团非常小, 但考虑到分子与金成键的局域性. 根据他人的工作和我们的经验, 该金原子团可以正确地展现出分子与金形成的化学键的类型以及给出化学键的强弱. 分子的末端含有硫氢官能团, 当分子与金接触时, 氢原子离解, 而硫原子与金原子形成了化学键, 硫原子的平衡位置位于三角形中心的上方^[11,12]. 在计算时, 采用了下面几个步骤: 首先优化

并计算自由分子的几何结构和电子结构. 然后, 让分子从远处逐渐靠近由 3 个金原子团组成的金表面, 从而确定分子在金表面上的平衡位置. 其次, 固定该位置重新计算由分子和 2 个金原子团组成的扩展分子的电子结构. 经计算, 当分子吸附到金 (111) 面时, 硫原子和金表面的优化距离为 2.3 \AA , 优化后的自由分子和扩展分子如图 1.



(a) Free molecule

(b) Extended molecule

图 1 优化后的分子图

Fig. 1 Illustration of the optimized molecule

2.2 弹性散射格林函数方法

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 [13]. 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写为

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

其中, H_0^S 、 H_0^M 、 H_0^D 分别为分子结子系统的哈密顿量; 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

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

其中

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

是分子的两端 (即格点 I 和 N) 和电子源之间的耦合常数; $V_{S\alpha}$ ($V_{\beta D}$) 为分子轨道 α (β) 和电子源中电子态的相互作用; $d_{I\alpha}$ ($d_{\beta N}$) 为在格点表象中分子轨道

$\alpha(\beta)$ 在格点 $K(N)$ 上的展开系数; $|\eta\rangle$ 为一有限哈密顿量体系的本征矢, $H_f|\eta\rangle = \varepsilon_\eta|\eta\rangle$; z 为一个复变量, $z = E_i + iT_i$, E_i 为入射电子的能量, 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), T_i 为能级展宽. 利用文献 [13] 中的方法, 我们易得电流密度:

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

式中, V_D 为外加偏压; E_f 为费米能量; T 为温度. 总电流密度为 $I_{SD} = Ai_{SD}$, 且 A 为电子的有效注入面积. 分子线的电导即可表示为

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

3 结果和讨论

3.1 分子与金表面的相互作用研究

分子和金属表面主要以共价键结合, 为了理解化学键的形成, 我们以最简单的方式分析了扩展分子的分子轨道的性质, 即将金原子、硫原子及中间分子轨道系数的模方分别加在一起, 然后计算其占总分子轨道的百分数, 这里仅列出 HOMO(最高占据轨道)和 LUMO(最低未占据轨道)附近的轨道. 分析结果见表 1. 从表 1 可以看出, 从 HOMO 到 HOMO - 5 的分子轨道具有相当强的扩展性, 表现为硫原子、金原子和中间分子的强的杂化特性. 这些轨道对硫原子和金的成键具有较大的贡献. 同时 LUMO 到 LUMO + 3 的分子轨道也具有相当强的扩展性, 由于电子的输运主要是通过非局域的未占据轨道实现的, 所以这些轨道对电子在金表面和分子间的输运具有重要的作用, 也就是说, 当电子在这些轨道上输运时, 我们可以预料分子电导的欧姆特性, 而其它的局域轨道电子只能依靠隧道效应来输运.

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^[14, 15]. 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 HOMO 和 LUMO 附近的轨道. 图 2 给出了自由分子、金原子团及分子逐渐靠近金表面时扩展分子的能级变化情况, 长的横线代表占据轨道, 而短的横线代表未占据轨道. 可以看出, 当分子逐渐靠近金表面时, HOMO

和 LUMO 逐渐远离.

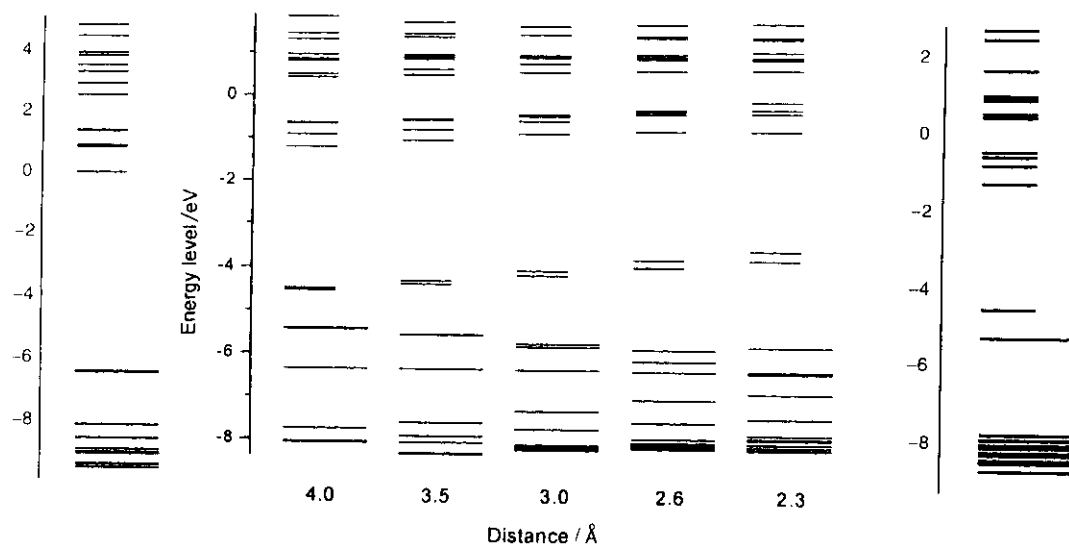
表 1 扩展分子各部分所占比例

Table 1 Proportion of the extended molecules

Orbit	C8H16	S1	S2	Au1	Au2
LUMO + 5	8.62	0.46	0.45	45.77	44.71
LUMO + 4	10.51	0.43	0.44	43.79	44.82
LUMO + 3	4.80	7.90	3.33	59.07	24.90
LUMO + 2	4.66	3.34	7.91	24.94	59.15
LUMO + 1	2.89	4.48	6.89	33.69	52.04
LUMO	2.95	6.83	4.41	52.06	33.74
HOMO	13.54	14.32	14.27	28.99	28.88
HOMO - 1	12.90	14.40	14.46	29.07	29.17
HOMO - 2	7.71	14.91	24.59	19.93	32.86
HOMO - 3	7.13	24.77	15.03	33.04	20.04
HOMO - 4	12.14	13.92	14.59	28.97	30.38
HOMO - 5	12.67	14.23	13.57	30.46	29.06
HOMO - 6	0.02	0.09	0.00	99.88	0.00
HOMO - 7	0.02	0.00	0.09	0.00	99.89

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. 金原子团的 HOMO 贡献电子给分子的 LUMO, 而分子的 HOMO 或 HOMO - 1 或 HOMO - 2 反贡献电子给金原子团的 LUMO. 根据微扰理论, 由于金原子团的 LUMO ($E_{01} = -4.517$ eV) 和分子的 HOMO ($E_{02} = -6.423$ eV) 靠的较近, 因此, 二者的相互作用对相互作用能常数起主要的贡献. 我们可以利用二级微扰近似方法计算两者的相互作用能常数. 该两能级相互作用后分裂为两个能级. 分裂能级的确定同时从两方面考虑, 一个是保证分裂能级对应的分子轨道具有和自由分子 HOMO 相同的对称性, 即具有 σ 性, 另一方面是让分子从很远处靠近金表面, 直至达到平衡距离 2.3 \AA , 在此过程中, 追踪上面分裂能级的变化情况, 从而确定基态时两分裂能级为: $E_1 = -3.822$ eV, $E_2 = -5.815$ eV, 其相互作用能常数为:

$$V_{HL} = \{ [(E_1 - E_2) - (E_{01} - E_{02})] \times (E_{01} - E_{02}) / 2 \}^{1/2} = 0.288 \text{ eV} \quad (6)$$



(a) Free molecule

(b) Extended molecule

(c) Gold cluster

图2 自由分子、扩展分子与金原子团的能级图

Fig.2 Illustration of the energy levels

从以上分析可以看出,电子将由分子流向金原子团,我们经过自洽场计算后得到金原子团的净电荷是 $-0.024 e$,分子的净电荷是 $0.024 e$,说明有部分电子由分子转移到了金原子团上面,这表明硫原子和金原子的键除了共价键外,还有离子键的成分.

3.2 费米能量及态密度

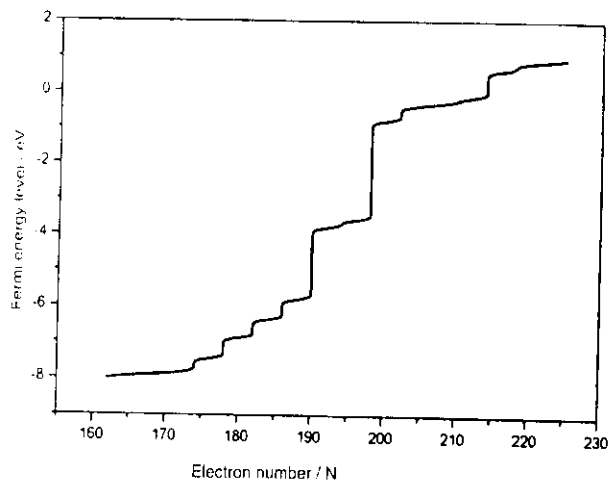
由式(4)可以看出,要计算分子线的伏-安特性曲线必须确定费米能级的位置.对于该金属-分子体系,平衡费米能级应处在禁带内,我们有:

$$N(E_f) = \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{1}{\exp \frac{E - E_f}{k_b T} + 1} \rho(E) \quad (7)$$

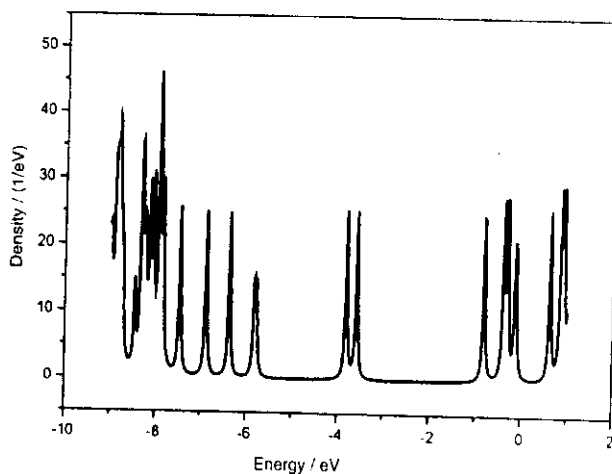
式中, $N = 190$, 为体系的总电子数; $\rho(E)$ 为态密度,

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

其中, Γ 为能级的展宽,与温度有关,其值约为几个 $k_B T$. 在室温下,我们取 $\Gamma \approx 0.1 \text{ eV}$. 图3给出了费米能级和态密度图. 由此我们可以确定 $E_f = -4.9 \text{ eV}$.



(a) Fermi energy level



(b) State density

图3 费米能级及态密度图

Fig.3 Illustration of the fermi energy level and the state density

3.3 分子器件的伏-安特性

在前面的计算中,我们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. 我们可以利用前面建立的理论模型,来计算分子线的电流和电导. 图4显示了电流和电导随外加偏压的变化曲线. 由图4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1.0 V时,电流开始出现,此时费米能级接近LUMO与LUMO+1,通道LUMO与LUMO+1开通. 随偏压继续增加至1.4 V时,通道LUMO+2及LUMO+3相继开通,由于这四条轨道具有很强的扩展性,有利于电子的输运,电流迅速增加. 此后,随偏

压增加,尽管有新的通道LUMO+4及LUMO+5等导通,但由于这些轨道局域性很强,电子输运主要通过隧道效应实现,对电流贡献很小,所以电流近似线性增加,分子器件呈现出欧姆特性. 当偏压继续增加至4.6~4.8 V时,将有新的扩展轨道开通,电流出现转折点,又迅速增加. 此后,分子器件又呈现出欧姆特性. 由电导曲线的形状可以清楚的反映出电流的变化情况. 图4中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.

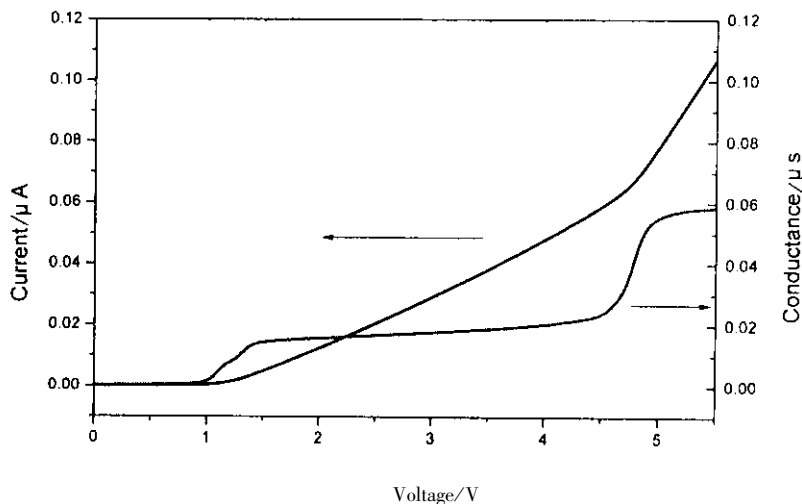


图4 分子线的伏-安特性

Fig. 4 $I-V$ property of the molecular wire

参 考 文 献

- [1] Bumm L A, Arnold J J, Cygan M T, Dunbar T D, Burgin T P, Jones H L, Allara D L, Tour J M, Weiss P S. *Science*, 1996, **271**: 1705
- [2] Reed M A, Zhou C, Muller C J, Burgin T P, Tour J M. *Science*, 1997, **278**: 252
- [3] Chen J, Reed M A, Rawlett A M, Tour J M. *Science*, 1999, **286**: 1550
- [4] Chen J, Wang W, Reed M A, Rawlett A M, Price D W, Tour J M. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **77**: 1224
- [5] Reed M A, Tour J M. *Sci. Am.*, 2000, **282**: 86
- [6] Cui X D, Primak A, Zarate X, Tomfohr J, Sankey O F, Moore A L, Moore T A, Gust D, Harris G, Lindsay S M. *Science*, 2001, **294**: 571
- [7] Du Zhiqiang (杜志强), Chen Wanxi (陈万喜), Xu Zhude (徐铸德), Chen Genghua (陈庚华). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1999, **12**: 633
- [8] Fu Aiping (付爱萍), Feng Dacheng (冯大诚), Du Dongmei (杜冬梅), Deng Conghao (邓从豪). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**: 49
- [9] Liu Ying (刘瑛), He Tianjing (何天敬), Chen Dongming (陈东明), Liu Fanchen (刘凡镇). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**: 654
- [10] Economou E N, *Green's Functions in Quantum Physics*, Springer, Berlin, 1990.
- [11] Yaliraki S N, Kemp M, Rather Mark A. *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**: 3428
- [12] Johansson A S. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **322**: 301
- [13] Wang C K, Fu Y, Luo Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, **3**: 5017
- [14] Laibinis P E, Whitesides G M, Allara D L, Tao Y T, Parikh A N, Nuzzo R G. *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**: 7152
- [15] Sellers H, Ulman A, Shnidman Y, Eilers J E. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, **115**: 9389