

[文章编号] 1000-9035(2006)03-0141-07

量化方法研究分子结 BEMP 和 TEMP 的电子输运特性

欧阳生德, 耿 华, 尹世伟, 帅志刚*

(中国科学院化学研究所有机固体实验室, 北京 100080)

[摘要] 通过结合杂化密度泛函和前线轨道理论与弹性散射格林函数方法研究了 BEMP (benzene-1, 4-di-ethynyl-4-mercaptophenyl) 和 TEMP (thiophene-2, 5-di-ethynyl-4-mercaptophenyl) 两分子结的输运性质. 基于杂化密度泛函方法计算两扩展分子电子结构的基础上, 计算了两分子的输运性质. 计算结果显示: 电流增加来源于电极和分子轨道的共振; 电导曲线呈现出平台特征. 在此基础上从扩展分子 A (Au-BEMP-Au) 中间的苯环的旋转而引起电流减小的角度解释了负微分电阻现象.

[关键词] 输运特性; 弹性散射; 电子结构; 透射函数

[中图分类号] O 644 **[学科代码]** 150·30 **[文献标识码]** A

0 引言

近年来, 分子电子学领域获得了很大的进步^[1-2]. 在实验方面, 基于单分子^[3-6]或分子团簇^[7-9]的分子器件的研究取得了一定的进展. 在理论方面, 人们也发展了一些方法来解释分子器件的电子输运性质. 固体物理方法被应用于分子器件中的电子输运^[10-11]. 一些人利用量子化学的方法研究分子器件的电子输运^[12-18]. Ratner 等人^[12]发展了弹性散射格林函数理论^[19-21]. Datta 等人^[13]也用类似的方法来研究分子结的电子输运特性. 罗毅等^[17-18, 22]利用杂化密度泛函理论和前线轨道理论, 并结合弹性散射格林函数理论发展了一套研究分子结伏-安特性的理论模型. 该理论方法应用到 1, 4-苯二硫酚 (benzene-1, 4-di-thiol) 分子结^[17], 其数值结果和实验结果符合得很好, 他们还研究了电极维度对单分子器件的影响, 推导出了电子源为一维、二维、三维时的电流密度公式^[23]. 我们利用罗毅等发展的理论模型计算了分子 BEMP 和 TEMP 的电子结构以及电子输运的特性, 研究分子体系中心区基元的不同以及中心区基元的旋转对整个分子结的输运特性的影响.

1 理论方法

我们取与分子两端最接近的 3 个金原子分别来模拟源电极 (S) 漏电极 (D). 如图 1 所示. 电子在电极的运动采用有效质量近似.

收稿日期: 2006-02-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (90301001, 10425420).

联系人简介: 帅志刚 (1962-), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事有机光电材料理论计算研究.

E-mail: zgshuai@iccas.ac.cn



图 1 扩展分子的结构模型

我们先考虑这样一个电中性的扩展分子,其分子轨道 $|\psi_\gamma\rangle$ 满足方程

$$\mathbf{H}|\psi_\gamma\rangle = \varepsilon_\gamma|\psi_\gamma\rangle. \quad (1)$$

其中 \mathbf{H} 是系统的哈密顿算符, ε_γ 是其分子轨道 $|\psi_\gamma\rangle$ 的轨道能量.坐标表象里系统的哈密顿算符 \mathbf{H} 用矩阵形式表示为

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \mathbf{H}^{SS} & \mathbf{U}^{SM} & \mathbf{U}^{SD} \\ \mathbf{U}^{MS} & \mathbf{H}^{MM} & \mathbf{U}^{MD} \\ \mathbf{U}^{DS} & \mathbf{U}^{DM} & \mathbf{H}^{DD} \end{pmatrix} \quad (2)$$

其中 $\mathbf{H}^{SS,DD,MM}$ 分别是子系统 S,D,M 的哈密顿矩阵.

$S_i(D_m)$ 分别表示源(漏)电极中的原子轨道基函数.将本征能级 ε_γ 所对应的本征分子轨道波函数 $|\psi_\gamma\rangle$ 可分解成三部分:

$$|\psi_\gamma\rangle = \sum_i a_i^{\gamma S} |\phi_i^S\rangle + \sum_i a_i^{\gamma M} |\phi_i^M\rangle + \sum_m a_m^{\gamma D} |\phi_m^D\rangle. \quad (3)$$

其中 $\phi_i^S, \phi_i^M, \phi_m^D$ 分别表示为隶属于源电极、中间分子和漏电极部分的原子轨道基函数.

在弹性散射格林函数理论里,跃迁算符 $T^{[24]}$ 定义为

$$T = U + UG^0 T = U + UGU. \quad (4)$$

其中 G^0 和 G 是格林函数,

$$G^0(z) = (z - H_0)^{-1}, G(z) = (z - H)^{-1}. \quad (5)$$

方程(4)中的 U 项表示不同位点的相互作用,对于研究的简化分子结器件来讲,扩展分子中源电极、分子和漏电极三部分之间的相互作用可表示成

$$U = \sum_{S_i, M_k} V_{S_i, M_k} |\phi_i^S\rangle \langle \phi_k^M| + \sum_{M_k, D_m} V_{M_k, D_m} |\phi_k^M\rangle \langle \phi_m^D| + \sum_{S_i, D_m} V_{S_i, D_m} |\phi_i^S\rangle \langle \phi_m^D| + c. c. \quad (6)$$

其中 V_{S_i, D_m} 表示源电和漏电极的相互作用,由于我们假设在源电极和漏电极之间比较大远远超过原子轨道的截断长度,故二者之间没有直接的耦合,该项为0.而 V_{S_i, M_k} 和 V_{M_k, D_m} 分别表示分子与源电极和漏电极之间的耦合,由(4)式可见跃迁矩阵元的大小取决于源电和漏电极与中间分子的相互作用即 V_{S_i, M_k} 和 V_{M_k, D_m} 项.换句话说讲 V_{S_i, M_k} 和 V_{M_k, D_m} 直接反映了电子从源电极经过分子到漏电极的透射情况.

现在考虑电子从源电极的部分 $\sum |S_i\rangle$,经过弹性散射到漏电极的部分 $\sum |D_m\rangle$,其中 i 和 m 分别属于源电极和漏电极的原子轨道.对于某一个传输通道 ψ_γ 所对应的跃迁矩阵元可写成

$$T_{S,D} = \sum_{i,m} a_i^{\gamma S} a_m^{\gamma D} \langle \phi_i^S | U | \phi_m^D \rangle + \sum_{i,m} a_i^{\gamma S} a_m^{\gamma D} \langle \phi_i^S | UGU | \phi_m^D \rangle. \quad (7)$$

我们将方程(6)中的 U 代入方程(7),考虑电子从源电极跃迁到分子,然后再由分子跃迁到漏电极的一种情况,我们将得出

$$T_{S,D} = \sum_{i,m} \sum_{k,k'} V_{S_i, M_k} g_{k, k'}^{\gamma} V_{M_k', D_m}. \quad (8)$$

其中 $g_{k, k'}^{\gamma}$ 是指传输通道 ψ_γ 所对应的分子部分的格林函数矩阵元

$$g_{k, k'}^{\gamma} = a_k^{M, \gamma} a_{k'}^{M, \gamma} \langle \phi_k^M | \frac{1}{z - \mathbf{H}} | \phi_{k'}^M \rangle = a_k^{M, \gamma} a_{k'}^{M, \gamma} \frac{\langle \phi_k^M | \psi_\gamma \rangle \langle \psi_\gamma | \phi_{k'}^M \rangle}{z - \varepsilon_\gamma}. \quad (9)$$

其中 z 是一个复变量, $z = E + i\Gamma_\gamma$, E 是入射电子的能量, Γ_γ 可以根据费米黄金规则算出

$$\Gamma_{K,K} = \pi V_{K,K}^2 | \langle K' | \psi_\gamma \rangle |^2 \sum_P \delta(E_f - E_P^S) + \pi V_{K,K}^2 | \langle \psi_\gamma | K \rangle |^2 \sum_P \delta(E_f - E_P^D) = \pi n^S(E_f) V_{K,K}^2 | \langle K' | \psi_\gamma \rangle |^2 + \pi n^D(E_f) V_{K,K}^2 | \langle \psi_\gamma | K \rangle |^2. \quad (10)$$

其中 $n^S(E_f)$ 和 $n^D(E_f)$ 分别是源漏电极在费米能级 E_f 处的态密度.我们把方程(9)代入方程(8)得到

$$T_{S,D}^{\eta} = \sum_{i,m} \sum_{k,k'} V_{S_i,M_k} G_{M_i,M_k'}^{\eta} V_{M_k',D_m} = \sum_{i,m} \sum_{k,k'} a_i^{S,\eta} a_m^{D,\eta} V_{S_i,M_k} \frac{\langle \phi_i^S | \psi^{\eta} \rangle \langle \psi^{\eta} | \phi_m^D \rangle}{z - \varepsilon_{\eta}} V_{M_k',D_m}. \quad (11)$$

我们定义

$$\begin{aligned} M_{\eta} &= \sum_{i,k} a_i^{S,\eta} V_{S_i,M_k} \langle \phi_i^S | \psi^{\eta} \rangle, \\ N_{\eta} &= \sum_{m,k} a_m^{D,\eta} V_{M_k',D_m} \langle \psi^{\eta} | \phi_m^D \rangle, \\ S_{\eta} &= M_{\eta} \times N_{\eta} \end{aligned} \quad (12)$$

最后我们将总的跃迁矩阵元写为

$$T = \sum_{\eta} T_{S,D}^{\eta} = \sum_{\eta} \frac{M_{\eta} N_{\eta}}{z - \varepsilon_{\eta}}. \quad (13)$$

当分子轨道之间能量差比较大时,可以忽略不同散射隧道之间的干涉,则透射函数 \bar{T} 可以写成

$$\bar{T} = |T(E)|^2 = \sum_{\eta} |T_{S,D}^{\eta}(E)|^2 = \sum_{\eta} \frac{M_{\eta}^2 N_{\eta}^2}{(\varepsilon - E)^2 + \Gamma_{\eta}^2}. \quad (14)$$

分子器件的电流密度可写为^[18]

$$i_{SD} = \sum_{\eta} \frac{emk_B T}{2\pi^2 h^3} \int_{\varepsilon_D}^{\infty} dE |T(E)|^2 \times \left\{ \ln \left[1 + \exp \left(\frac{E_f + eV_{bias} - E}{k_B T} \right) \right] - \ln \left[1 + \exp \left(\frac{E_f - E}{k_B T} \right) \right] \right\}. \quad (15)$$

其中 V_{bias} 是源漏电极间外加偏压, E_f 是扩展体系的费米能,通常情况下费米能级确定比较复杂,这里采用的是比较简单去扩展分子 HOMO 和 LUMO 轨道能级的一半为费米能级; T 为体系的温度. 总的传导电流为

$$I_{SD} = A i_{SD}. \quad (16)$$

其中 A 是来自金属电极的跃迁电子的有效注入面积. 这里我们假设有效注入面积

$$A \approx \pi r_s^2. \quad (17)$$

其中 r_s 是自由电子气的电子平均半径, $r_s = (3/4\pi n)^{1/3}$, n 是金的电子密度^[25]. 电导 G 可以通过公式

$$G = \frac{\partial I_{SD}}{\partial V_D}. \quad (18)$$

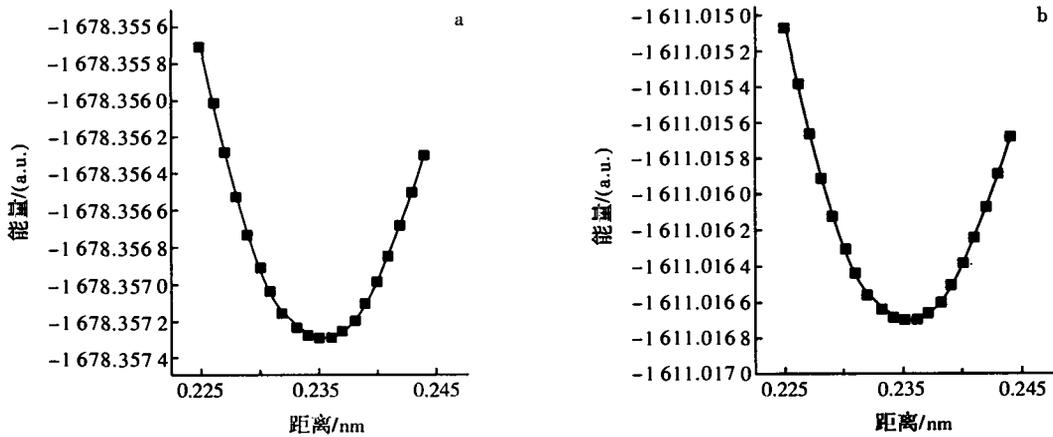
2 计算过程

首先在 HF/6-31G** 的水平上优化了 BEMP 和 TEMP 分子的几何构型,为了保证扩展分子 A 和 B 中的源电极和漏电极间的面间距相近,在优化分子 TEMP 时,采取的方法是固定优化好的 BEMP 的端基优化中间部分噻吩环. 有了优化好的分子后接下来模拟该分子通过自组装方式,即巯基上的氢脱落后端基硫原子分别与源、漏电极的金原子形成理想的化学键接触. 这里假定硫原子处于 3 个 Au 原子的面心上方,定义其到面心的距离为 d . 为了确定硫原子到金面的距离,我们在 B3LYP/LANL2DZ 水平上计算了在不同面间距时扩展分子总能量. 图 2 显示了扩展分子总能量与面间距的关系图. 通过二次函数拟合(图 2a 和图 2b),我们得到了扩展分子 BEMP 和 TEMP 能量最小时硫与 Au 面间距均是 0.235 nm. 接下来我们在优化好的扩展分子几何构型下计算了扩展分子的电子结构. 以上的所有计算均是在 Gaussain03^[26] 量化计算包中来完成的. 有了扩展体系的哈密顿量后,我们就可以利用 QCME 程序计算了该分子结的透射系数, $I \sim V$ 曲线等特性.

3 结果与讨论

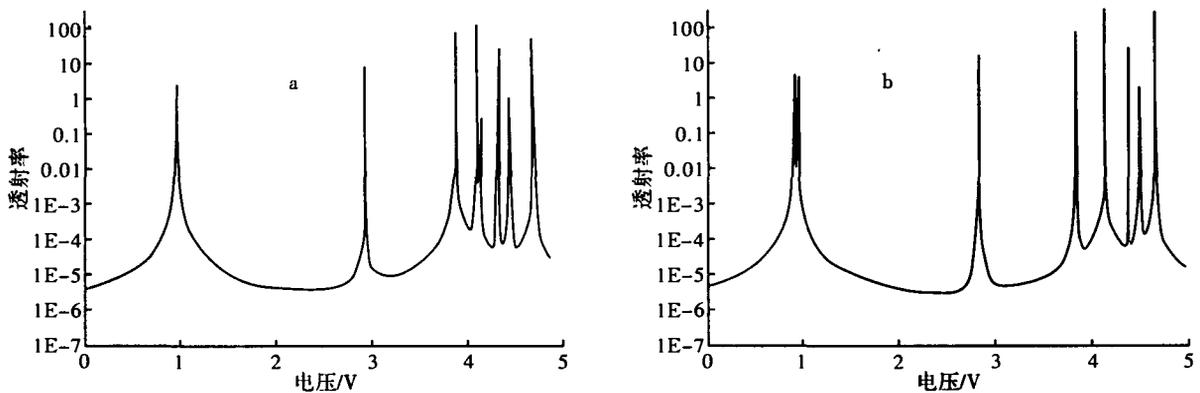
3.1 透射函数

我们计算了两扩展分子 A 和 B 的透射谱(见图 3). 我们研究了分子的电子结构与输运的关系,根据方程(14),可知透射函数的大小与分子和电极的相互作用、分子轨道、分子轨道能级以及入射电子的能量等因素有关.



a: 扩展分子 A; b: 扩展分子 B

图 2 扩展分子的能量与硫原子到金平面的距离的关系图



a: 扩展分子 A 的透射谱; b: 扩展分子 B 的透射谱

图 3 两扩展分子的透射谱

表 1 扩展分子 A 和 B 的 α -电子的前 17 个空轨道对透射函数的贡献

η	A		B	
	E_{η}/eV	S_{η}	E_{η}/eV	S_{η}
1	0.929	1.39E-04	0.894	1.96E-04
2	0.930	1.38E-04	0.895	1.94E-04
3	0.955	7.87E-04	0.915	7.79E-04
4	0.987	9.43E-04	0.952	9.60E-04
5	2.984	1.95E-04	2.846	1.60E-04
6	3.881	6.69E-06	3.845	2.85E-04
7	3.882	6.15E-06	3.848	6.99E-06
8	3.967	1.18E-03	3.853	1.67E-04
9	4.205	4.39E-04	4.149	5.16E-04
10	4.208	4.33E-04	4.154	5.74E-04
11	4.250	1.67E-06	4.330	9.10E-09
12	4.364	7.57E-10	4.330	2.75E-08
13	4.364	2.14E-10	4.363	3.40E-05
14	4.408	6.70E-05	4.392	3.60E-05
15	4.435	4.22E-05	4.496	2.03E-04
16	4.531	2.01E-04	4.499	1.99E-04
17	4.533	1.98E-04	4.669	6.53E-04

以下我们将分别研究这些因素对运输的影响. 从方程(14)可知, 我们可以将跃迁矩阵元 T 分解成各个能级的贡献. 根据方程(12)可知: 在传输通道 η 中, M_{η} 体现了该通道分子与源电极 S 的相互作用对透射函数的贡献; N_{η} 体现了在传输通道 η 中分子与漏电极 D 的相互作用对透射函数的贡献, S_{η} 则是反映了分子和源、漏电极的相互作用. 表 1 中列出了扩展体系本征传输通道的本征值及各通道对应的 S_{η} . 包括两扩展分子 A 和 B 的前 17 个未填电子本征态 S_{η} , 我们注意到这 17 个传输通道 A 和 B 扩展分子按照能量分布可划分为四组: 第一组传输通道有四个扩展分子轨道的贡献, 能量分布在 0.89 eV 到

0.99 eV 的狭窄能量范围内; 第二组只有一个扩展分子轨道贡献, 能量为 2.98 eV; 第三组有 3 个轨道贡献, 能量分布在 3.84~3.97 eV 之间; 第四组由后面的 9 个轨道贡献, 能量分布在 4.14~4.67 eV 之间. 从图 3 我们可以看出透射峰的位置正好出现在扩展分子轨道能级的分布范围之内.

3.2 I~V 曲线和电导曲线

图 4 和图 5 分别给出了分子器件 A 和 B 的 I~V 特性曲线和电导曲线. 从图 4 可见, 当偏压比较小时, 几乎无电流通过分子. 当电压升至 0.9 V 左右时, 电流出现第一次明显的变化, 这是由第一组传输通道引起的. 位于 3 V 附近只有一个传输通道且 S_T 不是很大, 故偏压附近的电压对电流影响很小. 当电压升到 4 V 左右时, 电流出现第二次明显的变化, 是由于第三组和第四组传输通道落入电流积分窗口之内. 图 5 显示了两分子结的电导变化情况. 我们看到, 在三维电极的情况下, 扩展分子 A 和 B 的电导呈现出较好的平台特征, 在低电压的区域内出现了电导禁区, 当电压升至 0.9 V 左右时, 电导出现了第一次突增, 两扩展分子 A 和 B 在第一个台阶处的电导变化量大约为 $0.198 \mu\text{S}$. 当电压升至 2.9 V 左右时, 两扩展分子的电导发生第二次变化, 但此次变化很微小. 当电压升至 3.85 V 左右时, 两扩展分子的电导谱发生第三次突变, 扩展分子 A 和 B 的电导变化量分别为 $0.08 \mu\text{S}$ 和 $0.03 \mu\text{S}$, 此外在 3.85 V 偏压附近 A 和 B 体系的电导率变化量也有显著不同, 我们认为这是由于扩展分子 A 的第八个传输通道的分子与电极相互作用项 (S_T) 要显著大于 B 分子该能量附近其他传输通道的电极相互作用项, 故引起 A 分子在 3.85 V 电压附近是电压对电流影响显著, 电导变化大. 当电压升至 4.1 V 左右时, 两扩展分子的电导谱发生第四次突变, 扩展分子 A 和 B 的电导变化量分别为 0.39 和 $0.54 \mu\text{S}$, 造成 B 分子电导变化较 A 大的主要原因 (从表 1 中可看出) 可从该能量附近的传输通道分子与电极的耦合项 S_T 得到解释, B 整体上要比 A 分子的耦合大所以导致 B 电导变化也要较 A 大. 另外我们还注意到, 分子结电导的每次突变都相应于一组传输通道进入共振隧穿的能量范围.

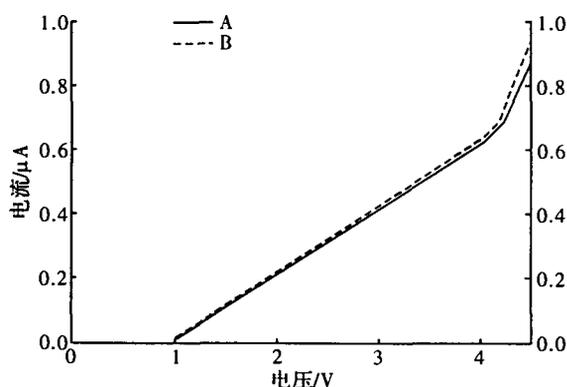


图 4 两扩展分子 A 和 B 的 I~V 特征曲线的比较图

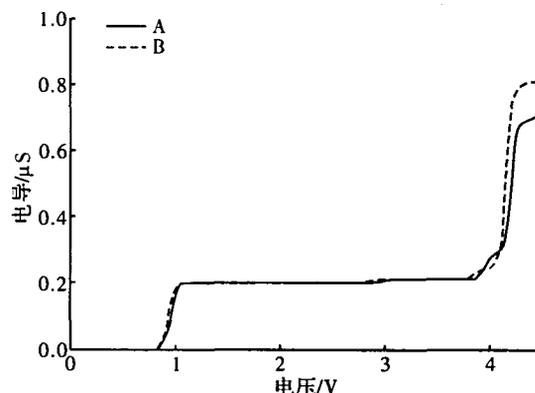


图 5 两扩展分子 A 和 B 的电导曲线

3.3 几何构型对 I~V 曲线影响

由于在实际实验测量条件下, 很难保证分子在测量过程中总是保持在能量比较低共轭程度比较好的构型条件下, 为此我们还研究了将扩展分子 A (Au-BEMP-Au) 中间的苯环绕中心轴线 (两硫原子之间的连线) 旋转 20° , 40° , 60° 分别构成扩展分子 A-20, A-40, A-60 的电子输运特性. 图 6 给出了四个扩展分子 A, A-20, A-40, A-60 在电压从 0.0~1.2 eV 的 I~V 曲线图. 我们发现在偏压较小时, 四个扩展分子中都几乎无电流通过. 在电压从 0.9~1.1 eV 之间, 四个扩展分

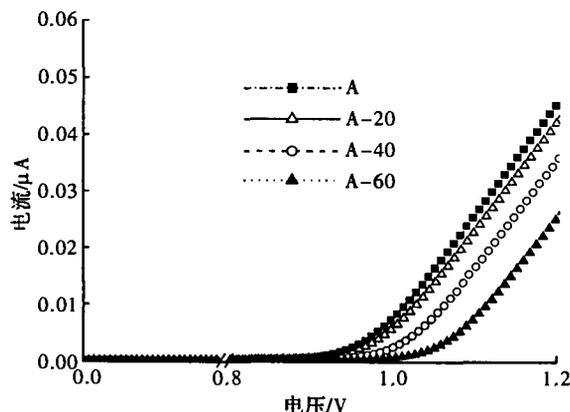


图 6 四个扩展分子的 I~V 曲线图

子中的电流明显增大,但是四个扩展分子的 $I \sim V$ 曲线依次后移. 当四个扩展分子 A, A-20, A-40, A-60 中的电流均为 $0.001 \mu\text{A}$ 时,四个扩展分子两端的偏压依次为 0.928, 0.936, 0.976, 1.027 V. 当四个扩展分子 A, A-20, A-40, A-60 两端的电压均为 1.00 V 时,通过四个扩展分子的电流依次为 0.008, 0.006, 0.002, $0.0005 \mu\text{A}$. 扩展分子 A 中的电流比扩展分子 A-60 中的电流大了大约 15 倍. 这给了我们一个有趣的启示即:在外加电压为 1.00 V 时,如果由于外加电压后周围热源使得扩展分子 A 的扭曲角发生变化如果是从 0 到 60° , 此时就能看到实验中所见的负微分电导现象^[9]. 在我们的模型中通过器件中电流的开启电压取决于体系的最前线空轨道能级与费米能级之间的能量差. 表 2 我们给出了四个扩展分子 A, A-20, A-40, A-60 的 HOMO 轨道和 LUMO 轨道的能级.

表 2 四个扩展分子 A, A-20, A-40, A-60 的 HOMO 和 LUMO 的能级

	A	A-20	A-40	A-60
HOMO	-5.681	-5.705	-5.774	-5.876
LUMO	-3.823	-3.823	-3.825	-3.826

从表 2 中我们可以看到四个扩展分子 A, A-20, A-40, A-60 的 LUMO 轨道能级几乎不变;而四个扩展分子 A, A-20, A-40, A-60 的 HOMO 轨道能级依次下降. 这一点从图 7 中的 A 分子的 HOMO 和 LUMO 波函数分布图示可以得到解释,我们注意到对于分子 A 而言 HOMO 轨道的波函数特征主要是离域在 BEMP 上的 π 轨道,不同扭曲角的 A 扩展分子 HOMO 也是这样特征,故在这种情况下,中间苯基团的扭转夹角直接会影响 HOMO 轨道的电子共轭程度,导致其本征能量会随共轭程度变化而发生变化;但是对于 LUMO 而言我们意外的发现其特征主要是由一端的硫原子和 Au 原子组成的反键 σ^* 轨道,该分子轨道仅与硫原子与 Au 原子间的距离有关而与 BEMP 分子部分的共轭情况无关,故我们可以理解随扭转角的变化扩展分子的 LUMO 轨道能量几乎不变. 另外,我们知道当共体系的共轭程度变差时,体系 HOMO-LUMO 的带隙会变宽,因此扩展分子 A, A-20, A-40, A-60 的 HOMO 和 LUMO 之间的能隙变宽,根据我们在计算方法部分的费米能级的讨论,在扭角逐渐变大时,费米能级与空轨道的能量差越大. 这就解释了四个扩展分子 A, A-20, A-40, A-60 的 $I-V$ 曲线为什么依次后移.



图 7 扩展分子 A 的 HOMO 和 LUMO 轨道图

外电压的作用将可能引起分子的共轭性构型的变化. 而分子构型的变化导致了费米能级和空轨道的能量差的变化,进而引起透射函数等一系列的变化. 随着中心苯环的扭角的增大,电流呈现下降的趋势. 这就从理论上揭示了实验观察到的负微分电阻现象:即随着外电压的增大,分子的构型以及共轭程度发生了变化,从而导致在高电压的情况下电流反而下降的特点.

4 结 论

通过研究 A 和 B 两分子结的电子输运特性,我们发现与电极连接的分子的两端具有同样的分子结构,分子中间部分由苯环变为噻吩单元时,两种体系与电极的耦合可以近似认为相同,两分子的长度也相当,因而我们认为其输运性质的差别完全反映的是分子的本征的性质. 由于两分子体系的电子结构只有一些细微差别,这也反映在两分子表现的电子输运性质上的差别不大. 在低电压范围,它们显示几乎一样的输运性质. 在高电压才呈现不同的特点. 当分子器件的在不同外电压情况下,分子构型将可能随之发生变化. 为此我们还研究了将扩展分子 A (Au-BEMP-Au) 中间的苯环绕中心轴线旋转不同的角度的电子输运特性. 研究结果表明,随着中心苯环的扭转角度的逐渐增大电流呈现下降的特点. 这也为实验上发现的负微分电阻提供了一种理论解释.

[参 考 文 献]

- [1] JOACHIM C, GIMZEWSKI J K, AVIRAM A. [J]. *Nature*, 2000, 408:541-548.
- [2] NITZAN A, RATNER M A. [J]. *Science*, 2003, 300:1 384-1 389.
- [3] REED M A, ZHOU C, MULLER C J, et al. [J]. *Science*, 1997, 287:252-254.
- [4] TANS S J, VERSCHUERN R M, DEKKER C. [J]. *Nature*, 1998, 393:49-52.
- [5] FRANK S, PONCHARAL P, WANG Z L, et al. [J]. *Science*, 1998, 280:1 744-1 746.
- [6] CUI X D, PRIMAK A, ZARATE X, et al. [J]. *Science*, 2001, 294:571-574.
- [7] BUMM L A, ARNOLD J J, CYGAN M T, et al. [J]. *Science*, 1996, 271:1 705-1 707.
- [8] ANDRES R P, BIELEFELD J O, HENDERSON J I, et al. [J]. *Science*, 1997, 273:1 690-1 693.
- [9] CHEN J, REED M A, RAWLETT A M, et al. [J]. *Science*, 1999, 286:1 550-1 552.
- [10] DI VENTRA, PANTELIDES S T, LANG N D. [J]. *Phys Rev Lett*, 2000, 84:979-982.
- [11] BRANDBYGE M, MOZOS J L, ORDEJON P, et al. [J]. *Phys Rev B*, 2002, 65:401-418.
- [12] MUJICA V, KEMP M, RATNER M A. [J]. *J Chem Phys*, 1994, 101:6 849-6 855.
- [13] TIAN W, DATTA S, HONG S, et al. [J]. *J Chem Phys*, 1998, 109:2 874-2 882.
- [14] EMBERLY E G, KIRCZENOW G. [J]. *Phy Rev B*, 1998, 58:10 911-10 920.
- [15] HALL L E, REIMERS J R, HUSH N S, et al. [J]. *J Chem Phy*, 2000, 112:1 510-1 521.
- [16] SEMINARIO J M, ZACARIAS A G, TOUR J M. [J]. *J Phys Chem A*, 1999, 103:7 883-7 887.
- [17] WANG C K, FU Y, LUO Y. [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2001, 3:5 017-5 023.
- [18] LUO Y, WANG C K, FU Y. [J]. *J Chem Phys*, 2002, 117:10 283-10 287.
- [19] YALIRAKI S N, KEMP M, RATNER M A. [J]. *J Am Chem Soc*, 1999, 121:3 428-3 434.
- [20] YALIRAKI S N, ROITBERG A E, GONZALEZ C, et al. [J]. *J Chem Phys*, 1999, 111:6 997-7 002.
- [21] MUJICA V, ROITBERG A E, RATNER M A, [J]. *J Chem Phys*, 2000, 112:6 834-6 839.
- [22] 王传奎, 李红海, 李英德, 等. [J]. *中国科学(A)*, 2002, 32:704-710.
- [23] 李宗良, 王传奎, 罗毅, 等. [J]. *物理学报*, 2004, 53:1 490-1 495.
- [24] 喀兴林, 高等量子力学. 第 2 版 [M]. 北京:高等教育出版社, 2001.
- [25] 黄昆, 韩汝琦, 固体物理学 [M]. 北京:高等教育出版社, 1988.
- [26] REVISION A, FRISCH M J, et al. GAUSSIAN 03, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.

Quantum chemical investigations on the electron transport characteristics of BEMP and TEMP

OUYANG Sheng-de, GENG Hua, YIN Shi-wei, SHUAI Zhi-gang*

(Key Laboratory of Organic Solids, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract: By applying the hybrid density functional theory in coupled with elastic scattering Green's function method, we have investigated the transport characteristics of the molecular junctions composed of gold-BEMP-gold (benzene-1,4-di-ethynyl-4-mercaptophenyl) and gold-TEMP-gold (thiophene-2,5-di-ethynyl-4-mercaptophenyl). According to the electronic structure of above extended molecule on the level of hybrid density functional theory, we further investigate the transport properties. The results show that the increase of current derive from the resonant between electrodes and molecule orbitals, the curve of conductance exhibit flat step like characteristics. We also shed light on the negative differential resistance in terms of a twisting of the central ring induced by an applied potential.

Keywords: electronic transport; elastic scatter; electronic structure; transmission