

扩展苯基衍生物分子器件的电子输运的理论研究

欧阳生德, 易院平, 耿 华, 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三种苯基衍生物分子器件的电子输运性质. 基于杂化密度泛函方法计算扩展分子电子结构的基础上, 计算了苯基衍生物三分子结的输运性质. 计算结果表明, 在低偏压下, 电流与电压呈线性变化; 分子结的电阻的对数与苯环的数目呈线性增加关系.

关键词 电子输运; 弹性散射; 电子结构; 结构因子

中图分类号 O641 文献标识码 A 文章编号 0251-0790(2007)05-0952-03

近年来, 分子器件中的电子输运过程引起了人们的广泛关注^[1~7]. Ratner等^[1]以及 Datta等^[2]发展了弹性散射格林函数理论^[8~10]研究分子中的输运问题. Luo等^[6,7]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. 将该理论方法应用到计算 1,4-苯二硫酚 (Benzene 1,4 dithiol)分子结^[6], 其数值结果与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, 推导出了不同维度电极下的电流密度公式^[11].

本文利用密度泛函理论和弹性散射格林函数方法计算了三种苯基衍生物分子结的电子结构以及电子输运的特性.

1 理论方法

取与分子两端最接近的三个金原子分别模拟源电极 (S)和漏电极 (D). 电子在电极上的运动采用有效质量近似. 三种苯基衍生物分子结的结构见图 1.

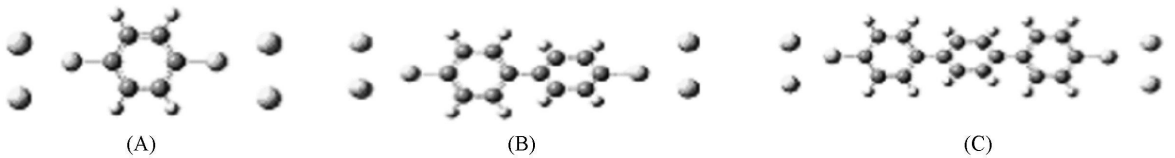


Fig 1 Structures of the extended molecules

(A) Benzene 1,4 dithiol (B) dibenzene 4,4 dithiol (C) tribenzene 10,14 dithiol

首先考虑一个电中性的扩展分子, 其分子轨道 $|\Psi_\eta\rangle$ 满足方程

$$H|\Psi_\eta\rangle = \epsilon_\eta|\Psi_\eta\rangle \quad (1)$$

式中, H 是系统的哈密顿算符, ϵ_η 是其分子轨道 $|\Psi_\eta\rangle$ 的轨道能量, $|\Psi_\eta\rangle$ 可分解成三部分:

$$|\Psi_\eta\rangle = \sum_i \alpha_i^S |\phi_i^S\rangle + \sum_k \alpha_k^M |\phi_k^M\rangle + \sum_m \alpha_m^D |\phi_m^D\rangle \quad (2)$$

式中, ϕ_i^S , ϕ_k^M , ϕ_m^D 分别表示隶属于源电极、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中, 跃迁算符 T ^[12] 定义为

$$T = U + UG^0 T = U + UGU \quad (3)$$

收稿日期: 2006-05-29

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

联系人简介: 帅志刚(1962年出生)男, 博士, 研究员, 博士生导师, 从事理论与计算化学研究. E-mail: zgsuai@iccas.ac.cn

式(3)中的 U 可表示成

$$U = \sum_{S_i M_k} V_{S_i M_k} |\phi_i^S\rangle \langle \phi_k^M| + \sum_{M_k D_m} V_{M_k D_m} |\phi_k^M\rangle \langle \phi_m^D| + \sum_{S_i D_m} V_{S_i D_m} |\phi_i^S\rangle \langle \phi_m^D| + c \quad (4)$$

式中, $V_{S_i D_m}$ 表示源电极和漏电极的相互作用, 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.

考虑电子从源电极中的初态 $\sum |S_i\rangle$, 经过弹性散射跃迁到分子, 然后由分子跃迁到漏电极中的末态 $\sum |D_m\rangle$, 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_η 所对应的跃迁矩阵元则可写成:

$$T_{S_i D_m}^\eta = \sum_{i m} \sum_{k k} \alpha_i^{S \eta} \alpha_m^{D \eta} V_{S_i D_m} \frac{\langle \phi_i^S | \Psi_\eta \rangle \langle \Psi_\eta | \phi_m^D \rangle}{z - \epsilon_\eta} V_{M_k D_m} \quad (5)$$

式中, z 是一个复变量, $z = E + i\Gamma_\eta$, E 是入射电子的能量. 定义

$$S_\eta = \sum_{i m} \sum_{k k} \alpha_i^{S \eta} \alpha_m^{D \eta} V_{S_i D_m} \langle \phi_i^S | \Psi_\eta \rangle \langle \Psi_\eta | \phi_m^D \rangle \quad (6)$$

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

$$\bar{T} = |T(E)|^2 = \sum_{\eta} |T_{S_i D_m}^\eta(E)|^2 = \sum_{\eta} \frac{S_\eta^2}{(\epsilon_\eta - E)^2 + \Gamma_\eta^2} \quad (7)$$

分子器件的电流密度可写为^[7]

$$j_{SD} = \sum \frac{em k_B^T}{\eta 2\pi^2 h^3 eV} \int dE |T(E)|_\eta^2 \times \left\{ \ln \left[1 + \exp \left(\frac{E_f + eV_{bias} - E}{k_B T} \right) \right] - \ln \left[1 + \exp \left(\frac{E_f - E}{k_B T} \right) \right] \right\} \quad (8)$$

式中, V_{bias} 是源电极和漏电极间的电压, E_f 是扩展体系的费米能级, 通常费米能级确定比较复杂, 本文采用扩展分子 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 $I_{SD} = A j_{SD}$, 其中, A 为来自金属电极的跃迁电子的有效注入面积 ($A \approx \pi r_s^2$), r_s 是自由电子球半径, $r_s = (3/4\pi n)^{1/3}$, n 是金电子密度. 微分电阻 R 通过公式: $R = \partial V_D / \partial I_{SD}$ 求出.

2 结果与讨论

计算了三分子结的电子输运特性. 图 2(A) 给出了三分子结在偏压 0.0 ~ 0.3 V 之间的伏安特性曲线. 从图 2(A) 可看出, 在偏压 0.0 ~ 0.3 V 之间电流随电压增加呈线性变化; 三分子结 A、B 和 C 的电流随电压的变化率依次减小. 这表明三分子结 A、B 和 C 的电阻依次增大. 图 2(B) 给出了三分子结 A、B 和 C 在外加偏压 0.0 ~ 0.3 V 内的电阻. 从图 2(B) 看出, 分子结的电阻的对数与分子结的长度呈线性关系. 这揭示了在小偏压下的分子结的电子输运机制很可能是电子的非共振隧穿. 在非共振隧穿中, 分子结的电阻与电极间的距离满足指数关系 [$R = R_0 \exp(\beta s)$], 其中, s 是两电极间的距离, β 是分子结的结构因子, R_0 是有效接触电阻].

利用密度泛函理论和弹性散射格林函数理论研究了三分子结 A、B 和 C 的电子输运特性. 在外加

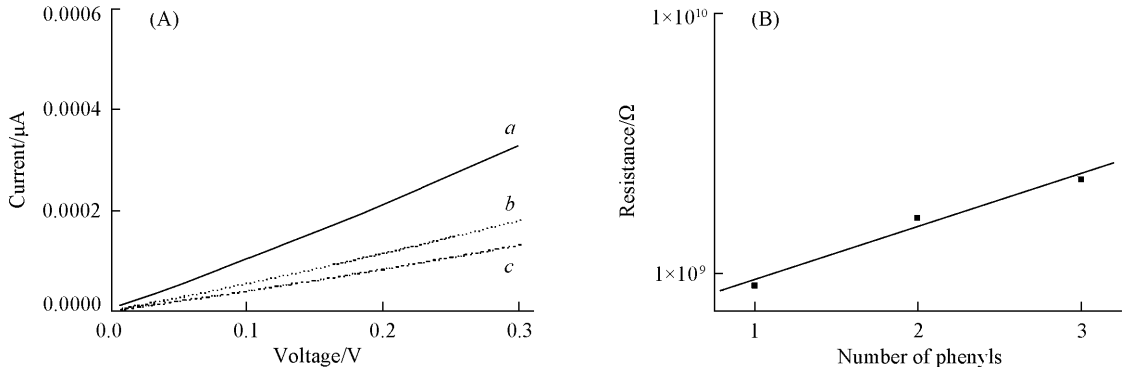


Fig 2 I V characteristics of three molecular devices (A) and logarithm plot of resistance vs number of phenyls (B)

a Molecular junction A; b molecular junction B; c molecular junction C

偏压 0.0 ~ 0.3 V 的范围内, 计算出三分子结 A, B 和 C 的电阻分别为 9.02×10^8 , 1.64×10^9 和 $2.29 \times 10^9 \Omega$, 线性拟合给出每个苯基的 β 值为 0.47.

为了理解分子结的电阻随分子结长度的变化关系, 根据式 (6) 和 (7) 分析影响电子跃迁几率的因素. 三分子结 A, B 和 C 的前 20 个空轨道对透射函数的总贡献 ($S = \sum_{\eta} S_{\eta}^2$) 分别为 1.027×10^{-11} , 8.912×10^{-14} 和 4.183×10^{-16} . 图 3 给出了三分子结 A, B 和 C 的前 20 个空轨道对透射函数的总贡献与苯环个数的衰减关系. 结果表明, S 的对数与苯环的数目呈现出很好的线性衰减关系.

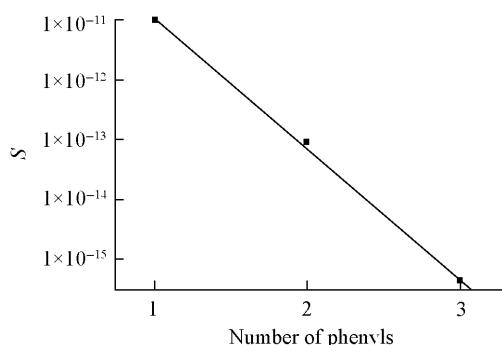


Fig 3 Logarithm plot of contributions in transmission from twenty frontier unoccupied orbitals vs number of phenyls

参 考 文 献

- [1] Mujica V., Kemp M., Ratner M. A. J Chem. Phys [J], 1994 **101**: 6849–6855
- [2] Tian W., Datta S., Hong S., *et al.* J Chem. Phys [J], 1998 **109**: 2874–2882
- [3] Emberly E. G., Kirczenow G. Phys. Rev. B [J], 1998 **58**: 10911–10920
- [4] Hall L. E., Reimers J. R., Hush N. S., *et al.* J Chem. Phys. [J], 2000 **112**: 1510–1521
- [5] Seminario J. M., Zaccarias A. G., Tour J. M. J Phys. Chem. A [J], 1999 **103**: 7883–7887
- [6] Wang C. K., Fu Y., Luo Y. Phys. Chem. Chem. Phys [J], 2001 **3**: 5017–5023
- [7] Luo Y., Wang C. K., Fu Y. J Chem. Phys [J], 2002 **117**: 10283–10287
- [8] Yaliraki S. N., Kemp M., Ratner M. A. J Am. Chem. Soc. [J], 1999 **121**: 3428–3434
- [9] Yaliraki S. N., Roitberg A. E., Gonzalez C., *et al.* J Chem. Phys [J], 1999 **111**: 6997–7002
- [10] Mujica V., Roitberg A. E., Ratner M. A. J Chem. Phys [J], 2000 **112**: 6834–6839
- [11] LI Zong Liang (李宗良), WANG Chuan Kui (王传奎), LUO Yi (罗毅), *et al.* Acta Phys. Sin (物理学报) [J], 2004 **53**: 1490–1495
- [12] KA Xing Lin (喀兴林). Advanced Quantum Mechanics 2nd Ed. (高等量子力学, 第二版) [M], Beijing: Higher Education Press, 2001: 376–376

Theoretical Study on the Electron Transport of Oligophenylene Derivatives Molecular Devices

OUYANG Sheng De, YI Yuan Ping, GENG Hua, SHUAIZhiGang*

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

Abstract By applying the hybrid density functional theory coupled with Green's function method, we investigated the conjugation length dependence of the electron conductance by calculating the current-voltage characteristics of the molecular junctions composed of benzene derivatives. At low bias, we found a perfect exponential decay form with an exponent 0.47 for the system.

Keywords Electronic transport; Elastic scatter; Electronic structure; Structure factor

(Ed.: D. I)