

单分子器件的拉伸与断裂过程第一性原理研究： 末端基团效应*

孙峰 刘然 索雨晴 牛乐乐 傅焕俨 季文芳[†] 李宗良[‡]

(山东师范大学物理与电子科学学院, 山东省医学物理图像处理重点实验室, 济南 250358)

(2019年5月7日收到; 2019年7月11日收到修改稿)

基于密度泛函理论, 研究了含 S 以及含 N 末端基团的分子结的拉伸与断裂过程. 计算结果显示, 对于尖端为锥形的金电极, 当末端基团为 -S 时, 拉断分子结的作用力大小为 0.59 nN, 大于 H 原子未解离的 -SH 从金电极上断裂所需的 0.25 nN 作用力, 但明显小于 -S 末端从平面金电极上断裂下来的约 1.5 nN 的作用力. 当末端基团是 -NH₂ 或 -NO₂ 时, 分子结断裂所需拉力分别为 0.45 和 0.33 nN. 体系轨道分布表明, 分子与电极通过前线占据轨道耦合后形成的扩展体系分子轨道离域性越好, 拉断分子结所需的作用力越大. 自然键轨道 (natural bond orbital, NBO) 分析显示, 若分子末端与电极间未形成成键轨道, 末端原子上更多的 NBO 净电荷可以提高分子与电极间结合的稳定性. 结合我们以前的研究可以发现, -S 末端和 -NH₂ 末端对金电极界面的微观构型具有明显的识别功能, 这为精确操控并理解分子与金电极间的相互作用及界面结构提供了有用信息.

关键词: 单分子器件, 分子结拉伸, 分子结断裂, 自然键轨道, 界面识别**PACS:** 85.65.+h, 31.15.ae**DOI:** 10.7498/aps.68.20190693

1 引言

近 20 多年来, 人们在单分子技术和单分子器件的设计领域取得了飞速发展. 扫描隧道显微镜 (STM)^[1,2]、原子力显微镜 (AFM)^[3,4]、力学可控裂结法 (MCBJ)^[5,6] 等是实验上操控与测量单分子的重要手段^[7]. 基于单分子技术的发展, 分子电子学在实验研究方面取得了令人瞩目的研究成果, 并同时促进了微观输运理论快速发展^[8-12]. 在实验和理论研究中, 人们利用分子丰富的电学、光学及化学性质^[13], 设计并组装了具有不同功能的分子器件^[14-17], 如分子开关^[18-22]、分子整流器^[23-33]、分子自旋过滤器^[34-40]、分子场效应管^[41-45]、分子

存储器^[46-48]、分子传感器^[49-54]等. 然而, 利用金属电极和单个分子构建单分子结不仅可以设计分子功能器件, 还可以借助实验获得的力学或电学信号在单分子或分子团簇层次上理解分子的动力学性质, 甚至可以对单分子或分子团簇的动态过程进行实时观测. 然而要实现单分子或分子团簇实时动态过程的观测, 仅靠实验是无法单独完成的, 因此, 理论计算获取的体系结构与力学及电输运性质之间的对应关系将为实验提供不可缺少的数据支撑.

众所周知, 对于分子结体系, 分子的末端基团不同、电极界面结构不同^[55-57], 都会导致分子结与电极间的作用不同. 据此, 利用分子结界面间的作用强弱对界面结构的依赖关系, 通过对作用力的测量可以推断出分子与电极之间的结构及作用类型.

* 国家自然科学基金 (批准号: 11974217, 11874242) 和山东省自然科学基金 (批准号: ZR2018MA037) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: wenfangji@sdsu.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: lizongliang@sdsu.edu.cn

这对于精确识别分子界面结构,特别是对于实时控制界面的动态结构实现精准构建分子器件具有重要意义.为了理解不同末端基团对界面结构的识别功能,在第一性原理计算基础上,构建了以二苯乙烯为分子骨架^[56],分别以-S, -SH, -NH₂, -NO₂为末端基团的分子结.研究了各分子结在电极拉伸和断裂过程中表现出的动力学差异,并通过分子-电极结合能、扩展体系分子轨道空间分布以及自然键轨道(natural bond orbital, NBO)系统分析了不同分子末端与金电极间相互作用的内在物理机理.在此基础上结合已有实验及理论结果^[56-62],讨论了含S或含N的末端基团在体系拉伸断裂过程中表现出的对金电极界面的识别功能.

2 理论模型构建与计算过程

-SH和-NH₂是构建分子器件最常用的两种末端基团^[6,58,59,62].由于表面催化作用,-SH中的H原子易被解离,所以对于-SH为末端基团的分子体系,一般是脱H的S末端与金电极形成共价键.为了理解以上末端基团的差异,设计了以金为电极、二苯乙烯为分子骨架,分别以-S, -SH, -NH₂为末端基团的不同分子结(金电极-分子-金电极)体系,记为M-S, M-SH, M-NH₂体系(图1).为了比较,同时计算了以-NO₂为末端基团的分子结体系,记为M-NO₂(图1).在以前对分子器件电子输运性质的研究中已经计算了分子与平面电极的相互作用^[62],为了比较并讨论分子末端基团对电极界面的识别功能,进一步计算了分子器件与金字塔式锥形电极的作用(如图1所示).实际上,金字塔式锥形电极是力学可控裂结(MCBIJ)技术中容易产生的一种电极构型^[6],因此系统研究不同末端基团与锥形电极的相互作用,对理解MCBIJ技

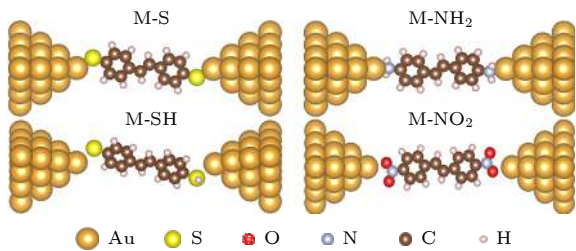


图1 M-S, M-SH, M-NH₂和M-NO₂分子结体系的界面构型
Fig. 1. Interface configurations for M-S, M-SH, M-NH₂ and M-NO₂ molecular junctions.

术构建分子结的过程非常重要.

体系结构优化基于杂化的密度泛函理论,计算采用B3LYP杂化交换关联泛函,选用LanL2DZ基组,在Gaussian 09程序包上进行.在优化分子结的过程中固定了两端金电极的最外层金原子,其他金原子以及中间分子的自由度全部放开进行优化.在此优化过程中先找到电极之间的平衡距离,然后再对分子结进行拉伸或压缩.在拉伸或压缩分子结的过程中逐步改变电极距离并对体系进行几何结构优化,其中两电极中被固定的金原子层之间的垂直距离定义为电极距离 d .每一次拉伸或压缩均将两电极最外层金原子等步长地向外或者向里移动一小段距离,其他金原子和分子则以前一步优化好的结构作为初始结构进行优化.最后利用优化后体系的单点能(E)与电极距离(d)之间的关系进一步计算出电极对分子的作用力 $F = \partial E / \partial d$.

3 结果与讨论

电极拉伸和压缩过程中各体系的单点能以及末端基团和金电极之间作用力随电极距离的变化如图2所示(图中正值为拉力,负值为压力).图中显示,对于M-S体系,分子结在电极距离为2.97 nm时达到平衡,即能量取得最小值.在分子结拉伸过程中,拉力做正功,体系能量上升.当电极距离增加到体系即将断裂时,中间分子沿末端基团所在的

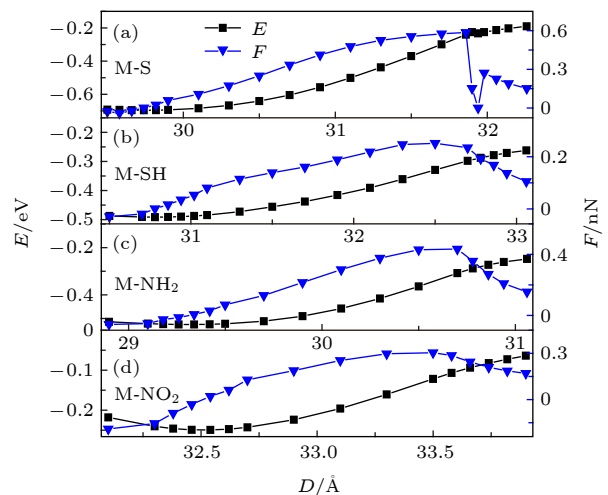


图2 M-S, M-SH, M-NH₂和M-NO₂分子结体系的能量及作用力随电极距离的变化曲线

Fig. 2. Energy and force curves as functions of electrode distances for M-S, M-SH, M-NH₂ and M-NO₂ molecular junctions.

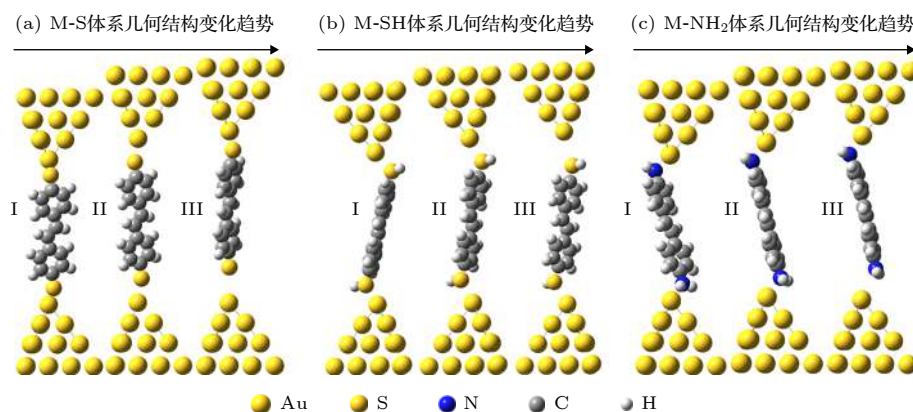


图 3 M-S, M-SH 和 M-NH₂ 分子结体系的拉伸过程及分子相对于电极的旋转演化过程

Fig. 3. Stretching processes for M-S, M-SH and M-NH₂ molecular junctions and rotation-evolution processes of the molecules relative to the electrodes of the molecular junctions.

轴发生了大约 40° 旋转, 末端的 S 原子轻微的偏离了二苯乙烯平面 (如图 3(a) 所示). 随着电极距离的进一步增大, 分子与一端金电极断开, 电极和功能分子由于弛豫发生回缩. 断裂时电极距离为 3.19 nm, 断裂前分子与电极间最大作用力约为 0.59 nN, 这一结果与 Xu 等^[59] 在实验中拉伸含 -S 末端的分子结时, 在统计中出现的 0.5 nN 的断裂峰基本一致, 这表明实验中电极尖端原子的排列存在一定概率的金字塔式构型. 对于 -S 末端, 更大的概率是连接在 Au(111) 面的空位上, 已有的实验及我们以前的计算结果显示, 硫原子从金电极的空位上断开时需要的作用力大约为 1.5 nN^[3,4,58,59]. 如果表面上有孤立的单个金原子与硫原子相连, 则分子结断裂需要约为 0.9 nN 的拉力^[61,62]. -S 末端与不同界面断裂力的差异表明 -S 末端对于电极界面具有明显的识别功能.

M-SH 分子体系在 3.08 nm 时达到平衡, 在拉伸过程中, 中间分子初始处于倾斜状态, 随着电极距离的增加, 分子末端的 S 原子逐渐移动到两尖端金原子的连线上. 当电极距离大约为 3.27 nm 时 (如图 2 所示), 分子结断裂. 可以看出, M-SH 分子体系的平衡距离和断裂距离均大于 M-S 分子体系, 这是因为 H 原子的存在一定程度上延长了分子与电极的作用长度. M-SH 分子体系断裂时, 中间分子绕着两末端 S 原子所在的轴发生了大约 30° 的旋转 (如图 3(b) 所示). 分子结断裂前的最大拉力约为 0.25 nN, 这一作用力明显小于 -S 末端从金电极上断裂下来的作用力. 由此可以预测, 实验中构建分子结所用的功能分子若以 -SH 为末端, 通过分子结断裂力的测量, 可以判断末端 -SH 上的

H 原子是否发生解离. 我们注意到, 在 Xu 等^[59] 的实验统计结果中, 0.23 nN 处出现了明显的断裂峰, 这表明其实验组装的分子结样品中, H 原子确实有一定的概率未从 -SH 基末端上解离下来就直接连接到了金电极上. 综合以上 -SH 基中 H 原子解离和未解离的情况可见, 分子结断裂所需拉力大小与电极界面存在明显的对应关系, 利用分子结断裂力的大小不仅可以判断电极尖端处原子排列的构型, 还可以判断末端基团中 H 原子是否发生解离.

另外, 比较 M-S 体系与 M-SH 体系的作用力曲线可以看出, 断裂时, 作用力的变化明显具有不同的特征, M-S 体系断裂时, 作用力在最大值处发生了突变式的降低, 而 M-SH 体系断裂时, 作用力则逐渐地、相对平滑地由最大值减小. 这一差异可以从两种末端基团与电极的不同作用方式上去理解. 一般认为, H 原子解离后, S 与金电极的作用方式是强的共价键作用, 而 H 原子未解离的 -SH 基与金电极之间只能通过弱的配位键作用. 共价键作用在断裂时, 共用电子对分离, 因此作用力在共用电子对分离时产生突变. 而配位键相互作用不存在电子对的分离过程, 因此作用力的变化是一个逐渐变化的过程. 为了理解 M-S 体系与 M-SH 体系在外力作用下变化过程的差异, 图 4 给出了 M-S 体系与 M-SH 体系在不同电极距离下的占据前线轨道的电子分布图. 图中显示, M-S 分子体系在能量最低点 ($d = 2.97$ nm) 和分子结断裂前 ($d = 3.20$ nm), 最高占据轨道 (highest occupied molecular orbital, HOMO) 和 HOMO-1 是离域性非常好的分子轨道, 这表明 M-S 分子体系在断裂前, S 与 Au 之间一直保持着良好的共价键结合. 当 M-S 分子体系断裂

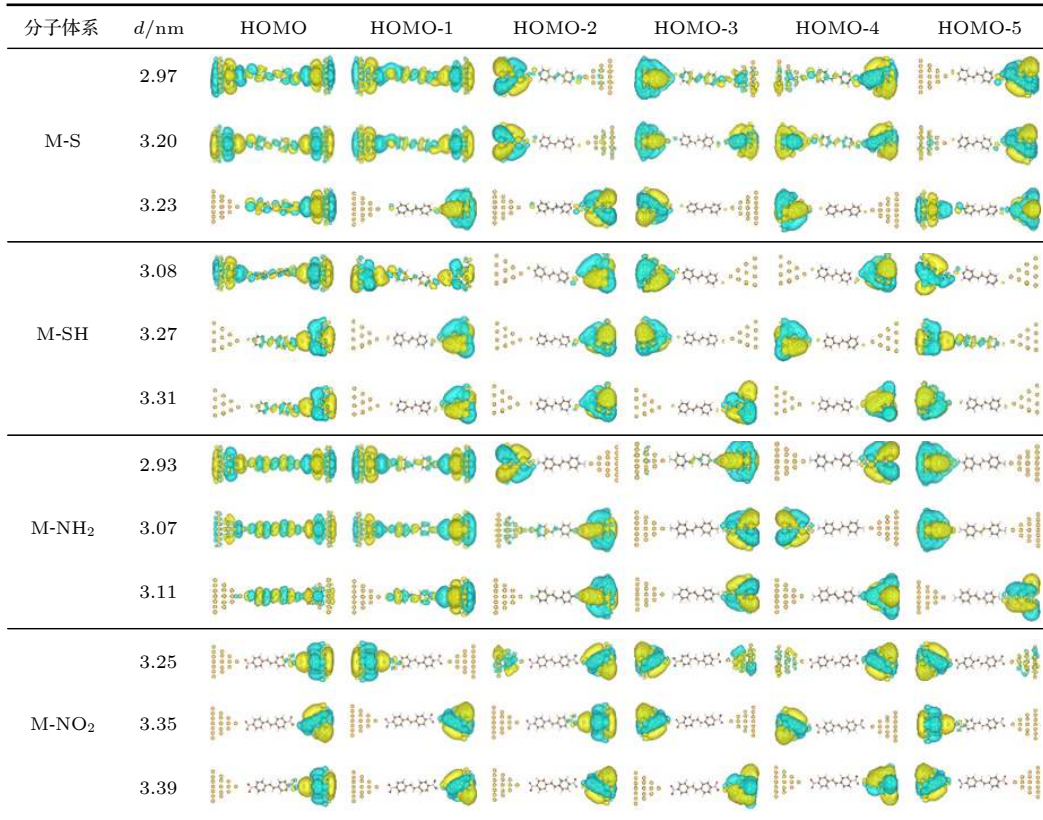


图 4 M-S, M-SH, M-NH₂ 和 M-NO₂ 分子结体系在能量最低点以及体系断裂前后的轨道空间分布图

Fig. 4. Spatial distributions of molecular orbitals for M-S, M-SH, M-NH₂ and M-NO₂ molecular junctions at the lowest ground-state energy points, before and after the breaks of the systems.

后, 在断裂的一端, 没有占据分子轨道同时扩展到分子与电极上, 这表明断裂一端的 S 与 Au 之间的共价键完全被破坏. 对于 M-SH 分子体系, 电极处于平衡距离 ($d = 3.08$ nm) 时, 只有 HOMO 轨道有一定的扩展性, 但电子扩展到分子中的比重非常小, 其他占据轨道基本为局域轨道. 而体系断裂前, HOMO 也变成完全局域分子轨道. 这说明即使在平衡距离下, 分子与电极的耦合也明显弱于 M-S 分子体系. 由于 M-SH 体系的占据轨道或者主要由电极贡献, 或者主要由分子贡献, 因此 M-SH 体

系分子与电极的作用表现出了明显的配位键特征, 所以明显弱于 M-S 体系的共价键结合. 这一差异从分子与电极的结合能上也可以明显看出. 基于能量曲线, 分子结一端的结合能可以近似表示为 $E_{\text{结合}} = E_{\text{断裂}} - E_{\text{平衡}}$, 式中 $E_{\text{断裂}}$ 为体系断裂后的能量, $E_{\text{平衡}}$ 为体系在平衡电极距离下的能量. 计算显示, M-S 体系的结合能为 0.51 eV, 明显大于 M-SH 体系 0.23 eV 的结合能 (如表 1 所列).

M-NH₂ 分子体系电极的平衡距离约为 2.93 nm, 断裂距离约为 3.07 nm, 电极的平衡距离和断裂距

表 1 M-S, M-SH, M-NH₂ 和 M-NO₂ 体系分子与电极间的结合能、末端原子与电极间的成键轨道数、末端原子的孤对电子数以及末端原子的 NBO 净电荷数

Table 1. Binding energies between the molecules and the electrodes, the numbers of bonding orbitals between the terminal atoms and the electrodes, the numbers of lone electrons on the terminal atoms and the NBO net charges on the terminal atoms for M-S, M-SH, M-NH₂ and M-NO₂ molecular junctions.

体系	M-S	M-SH	M-NH ₂	M-NO ₂
结合能 E/eV	0.505	0.229	0.277	0.186
成键轨道数	1	0	0	0
孤对电子数	2	2	1	3
NBO 净电荷	S (-0.056)	S (0.020)	N (-0.910)	O (-0.412)

离都小于 M-S 和 M-SH 体系的相应的数值, 这是由于 N 原子为第二周期元素, 其半径小于第三周期 S 原子的半径. 断裂前的最大拉力约为 0.45 nN (如图 2 所示), 这一数值比饱和碳链末端氨基与金电极之间的断裂力 (0.6—0.7 nN) 明显小^[61]. 这是因为, 受苯环中 π 电子的影响, 与苯环相连的氨基上的轨道变为 sp^2 杂化; 而饱和碳链末端的氨基上的轨道受饱和碳链的影响具有明显的 sp^3 杂化特点. 当然, 与苯环相连的氨基, 在与尖端的金原子相连的时候, 金原子对其轨道产生了影响, 使其轨道由原来纯的 sp^2 杂化变成 sp^2 与 sp^3 混合杂化的特点. 从而导致了 $-NH_2$ 中的孤对电子不能像纯的 sp^3 杂化的 $-NH_2$ 中的孤对电子一样与尖端金原子充分接触发生作用, 因此进一步导致 M- NH_2 分子体系断裂力明显小于饱和碳链末端氨基从金电极上断裂下来所需的作用力^[61]. 断裂后, 分子和电极由于弛豫作用而发生回缩现象, 同时分子绕两末端基团中 N 原子的连线发生了一定角度的旋转 (如图 3(c) 所示). 另外, 在我们以前的研究中发现, 苯环上的 $-NH_2$ 与平面金电极相连时不出现 sp^3 杂化现象^[6], 因此从平面金电极上断裂下来所需的作用力只有不到 0.2 nN^[6], 因此 $-NH_2$ 末端对金电极界面构型也具有识别功能.

不同于 M- NH_2 分子与金电极的连接发生在 N 原子与尖端金原子之间, M- NO_2 分子与金电极的连接发生在其中一个 O 原子与尖端金原子之间. 因此, M- NO_2 分子体系平衡时的电极距离 ($d = 3.25$ nm) 和断裂时的电极距离 ($d = 3.35$ nm) 明显比 M- NH_2 分子体系的大. 断裂前的最大拉力约为 0.33 nN. 在电极的拉伸过程中, 分子末端的 $-NO_2$ 与中间的二苯乙烯分子骨架部分始终保持着平面构型, 即末端的轨道不会因为电极尖端金原子的作用而发生类似于 $-NH_2$ 的 sp^3 杂化. 这是因为, 在 $-NO_2$ 基中, 由于 O 原子的作用, N 原子的成键已达到饱和, 所以不存在多余的孤对电子, 因此 M- NO_2 分子与电极的连接发生在末端的一个 O 原子与尖端金原子之间. 虽然 $-NO_2$ 中的 O 原子也存在孤对电子, 但由于 O 原子的电负性明显强于 N 原子, 所以不利于 O 原子与尖端金原子之间产生电子态的耦合, 因此 $-NO_2$ 末端与尖端金原子的作用明显弱于 $-NH_2$ 末端与尖端金原子的作用. 实际上, 整个 $-NO_2$ 是电负性非常强的基团, 会阻隔分子骨架的 π 电子与金电极发生耦合. 从分

子轨道的分布上也可以明显看出 M- NH_2 分子与金电极通过 HOMO 和 HOMO-1 发生了明显的耦合作用, 而 M- NO_2 分子中只有离尖端金原子最近的 O 原子与电极之间发生了一定程度的轨道耦合 (图 4). 这也导致了 M- NH_2 分子体系的结合能 (0.28 eV) 明显大于 M- NO_2 分子体系 0.19 eV 的结合能.

利用自然键轨道 (NBO) 分析可以更直观地理解不同分子末端与电极尖端原子的相互作用. 计算显示, M-S 体系的末端 S 原子与电极尖端的 Au 原子之间存在一个成键轨道和一个反键轨道, 另外 S 原子还拥有两对孤对电子. 在成键轨道中 S 的贡献为 70.63%, Au 的贡献为 29.37%, 而反键轨道中 S 的贡献为 29.37%, Au 的贡献为 70.63%. M-SH, M- NH_2 和 M- NO_2 体系末端与电极尖端的 Au 原子之间均未形成成键轨道, 只能通过分子末端的孤对电子与电极相互作用, 其中 M-SH 体系中末端 S 原子有两对孤对电子, M- NH_2 体系中末端 N 原子只有一对孤对电子, 而 M- NO_2 体系中与电极直接相连的 O 原子中有三对孤对电子. 由于 $-NH_2$ 中的 N 原子只有一对孤对电子, 与 Au 原子的作用更具定域性, 因此相对于 M-SH 和 M- NO_2 体系, M- NH_2 体系中分子与电极形成了较强的配位键. M-SH 和 M- NO_2 体系由于末端孤对电子较多, 因相互排斥导致相互作用的定域性较差, 因此与电极间作用较弱, 特别是 S 原子相对于 O 原子半径较大, 所以 M-SH 体系的末端与电极间作用更弱.

根据 NBO 分析, 将分子末端原子在各轨道中的电子占据数求和可以得到末端原子的 NBO 总电子占据数, 再根据 NBO 总电子占据数和原子核 (实) 电荷数进一步计算得到末端原子的 NBO 净电荷数如表 1 所列. 表中显示, 对于未成键的 M-SH, M- NH_2 和 M- NO_2 体系, 末端原子的 NBO 净电荷数与体系的断裂力之间表现出了极大的相关性. 其中 M- NH_2 体系中 N 原子的 NBO 净电荷数高达约 -0.9 e, 明显高于 M- NO_2 体系中末端 O 原子约 -0.4 e 的 NBO 净电荷数和 M-SH 体系中末端 S 原子上约 0.02 e 的 NBO 净电荷数. 这一结果显示, 若分子末端原子与电极间不能形成成键轨道, 末端原子上带有更多的 NBO 净电荷数, 可使分子与电极间的结合更稳定.

4 结 论

在密度泛函理论基础上, 计算并研究了不同末端基团的二苯乙烯分子结体系的拉伸和断裂过程. 结果显示, 对于锥形金电极, 当末端为—S 时, 拉断分子结的作用力大约为 0.59 nN, 明显小于 S 末端从平面金电极断裂下来所需的约 1.5 nN 的作用力; 而末端基团为—SH 时, 分子结断裂作用力约为 0.25 nN. 对于以—NH₂ 和以—NO₂ 为末端的分子体系, 拉断分子结所需的作用力分别为 0.45 和 0.33 nN. 分子轨道分布显示, —S 末端可以使功能分子与电极通过体系的最高占据轨道形成很好的共价键结合, 尖端金原子的作用使—NH₂ 末端上的轨道由 sp² 杂化部分地转化为 sp³ 杂化, 从而形成较好的配位键结合. 而—SH 基末端与—NO₂ 基末端只能与金电极形成较弱的配位键结合. NBO 分析显示出, 对于分子末端与电极间不能形成成键轨道的分子结体系, 末端原子上的 NBO 净电荷数越高, 体系结合越稳定. 由于分子末端基团以及电极界面构型直接决定了拉断分子结所需的作用力, 因此在实验中利用拉伸及拉断分子结的作用力, 可以对分子结界面构型进行有效地识别和控制.

参考文献

- [1] Xu B, Tao N J 2003 *Science* **301** 1221
- [2] Schneider N L, Johansson P, Berndt R 2013 *Phys. Rev. B* **87** 045409
- [3] Rubio G, Agraït N, Vieira S 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 2302
- [4] Frei M, Aradhya S V, Koentopp M, Hybertsen M S, Venkataraman L 2011 *Nano Lett.* **11** 1518
- [5] Reed M A, Zhou C, Muller C J, Burgin T P, Tour J M 1997 *Science* **278** 252
- [6] Zhao Z K, Liu R, Mayer D, Coppola M, Sun L, Kim Y S, Wang C K, Ni L F, Chen X, Wang M N, Li Z L, Lee T, Xiang D 2018 *Small* **14** 1703815
- [7] 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. Applied* **9** 054023
- [8] Brandbyge M, Mozos J L, Ordejón P, Taylor J, Stokbro K 2002 *Phys. Rev. B* **65** 165401
- [9] Li Z L, Zou B, Wang C K 2006 *Phys. Rev. B* **73** 075326
- [10] Kang L S, Zhang Y H, Xu X L, Tang X 2017 *Phys. Rev. B* **96** 235417
- [11] Miao Y Y, Qiu S, Zhang G P, Ren J F, Wang C K, Hu G C 2018 *Phys. Rev. B* **98** 235415
- [12] Yan R, Wu Z W, Xie W Z, Li D, Wang Y 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 097301 (in Chinese) [闫瑞, 吴泽文, 谢稳泽, 李丹, 王音 2018 物理学报 **67** 097301]
- [13] Ji W F, Li Z L, Shen L, Kong D X, Zhang H Y 2007 *J. Phys. Chem. B* **111** 485
- [14] Chen L J, Feng A, Wang M N, Liu J Y, Hong W J, Guo X F, Xiang D 2018 *Sci. China Chem.* **61** 1368
- [15] Yi X H, Liu R, Bi J J, Jiao Y, Wang C K, Li Z L 2016 *Chin. Phys. B* **25** 128503
- [16] Xie F, Fan Z Q, Chen K Q, Zhang X J, Long M Q 2017 *Org. Electron.* **50** 198
- [17] Li Z L, Sun F, Bi J J, Liu R, Suo Y Q, Fu H Y, Zhang G P, Song Y Z, Wang D Y, Wang C K 2019 *Physica E* **106** 270
- [18] 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
- [19] 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
- [20] 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
- [21] 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
- [22] 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
- [23] Aviram A, Ratner M A 1974 *Chem. Phys. Lett.* **29** 277
- [24] Fan Z Q, Chen K Q 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 053509
- [25] Hu G C, Zhang Z, Li Y, Ren J F, Wang C K 2016 *Chin. Phys. B* **25** 057308
- [26] 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
- [27] 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
- [28] Zu F X, Zhang P P, Xiong L, Yin Y, Liu M M, Gao G Y 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 098501 (in Chinese) [祖凤霞, 张盼盼, 熊伦, 殷勇, 刘敏敏, 高国营 2017 物理学报 **66** 098501]
- [29] Guo C L, Wang K, Zerah-Harush E, Hamill J, Wang B, Dubi Y, Xu B Q 2016 *Nat. Chem.* **8** 484
- [30] Hu G C, Zhang Z, Zhang G P, Ren J F, Wang C K 2016 *Org. Electron.* **37** 485
- [31] Cui Y, Xia C J, Su Y H, Zhang B Q, Chen A M, Yang A Y, Zhang T T, Liu Y 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 118501 (in Chinese) [崔焱, 夏蔡娟, 苏耀恒, 张博群, 陈爱民, 杨爱云, 张婷婷, 刘洋 2018 物理学报 **67** 118501]
- [32] An Y P, Zhang M J, Wu D P, Wang T X, Jiao Z Y, Xia C X, Fu Z M, Wang K 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 27976
- [33] 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
- [34] Zeng J, Xie F, Chen K Q 2016 *Carbon* **98** 607
- [35] Yu C J, Miao Y Y, Qiu S, Cui Y J, He G M, Zhang G P, Wang C K, Hu G C 2018 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **51** 345302
- [36] Wang M, Li X T, Li Y, Zuo X, Li D M, Cui B, Liu D S 2018 *Org. Electron.* **58** 63
- [37] Zhao W K, Zou D Q, Sun Z P, Xu Y Q, Yu Y J, Yang C L 2018 *Chem. Electro. Chem.* **5** 1
- [38] Zuo X, Han L, Li H M, Li X T, Zhao J F, Cui B, Liu D S 2019 *Phys. Lett. A* **383** 640
- [39] Qiu S, Miao Y Y, Zhang G P, Ren J F, Wang C K, Hu G C 2019 *J. Magn. Magn. Mater.* **479** 247
- [40] Wang Z Q, Li Y F, Niu X, Wei M Z, Dong M M, Hu G C, Li Z L, Wang D Y, Wang C K, Zhang G P 2019 *Org. Electron.* **64** 7
- [41] Song H W, Kim Y S, Jang Y H, Jeong H J, Reed M A, Lee T 2009 *Nature* **462** 1039
- [42] Jiang J, Kula M, Lu W, Luo Y 2005 *Nano Lett.* **5** 1551
- [43] Xiang D, Jeong H, Kim D K, Lee T, Cheng Y J, Wang Q L,

- Mayer D 2013 *Nano Lett.* **13** 2809
- [44] Li Z L, Fu X X, Zhang G P, Wang C K 2013 *Chin. J. Chem. Phys.* **26** 185
- [45] 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
- [46] Motta S D, Donato E D, Negri F, Orlandi G, Fazzi D, Castiglioni C 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 6591
- [47] Wang Q L, Liu R, Xiang D, Sun M Y, Zhao Z K, Sun L, Mei T T, Wu P F, Liu H T, Guo X F, Li Z L, Lee T 2016 *ACS Nano* **10** 9695
- [48] Jiang Z L, Wang H, Wang Y F, Sanvito S F, Hou S M 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 27344
- [49] Liu R, Wang C K, Li Z L 2016 *Sci. Rep.* **6** 21946
- [50] Li Z H, Smeu M, Afsari S, Xing Y J, Ratner M A, Borguet E 2014 *Angew. Chem.* **126** 1116
- [51] Zou D Q, Zhao W K, Cui B, Li D M, Liu D S 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 2048
- [52] Xu B Q, Xiao X Y, Yang X M, Zang L, Tao N J 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 2386
- [53] 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
- [54] 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
- [55] Fan S W, Wang R G 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 213101 (in Chinese) [樊帅伟, 王日高 2018 物理学报 **67** 213101]
- [56] Batra A, Darancet P, Chen Q, Meisner J S, Widawsky J R, Neaton J B, Nuckolls C, Venkataraman L 2013 *Nano Lett.* **13** 6233
- [57] Bao D L, Liu R, Leng J C, Zuo X, Jiao Y, Li Z L, Wang C K 2014 *Phys. Lett. A* **378** 1290
- [58] Li Z L, Zhang G P, Wang C K 2011 *J. Phys. Chem. C* **115** 15586
- [59] Xu B Q, Li X L, Xiao X Y, Sakaguchi H, Tao N J 2005 *Nano Lett.* **5** 1491
- [60] Chen I W P, Tseng W H, Gu M W, Su L C, Hsu C H, Chang W H, Chen C H 2013 *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** 2449
- [61] Frei M, Aradhya S V, Hybertsen M S, Venkataraman L 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 4003
- [62] 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]

First principle study on stretching and breaking process of single-molecule junction: Terminal group effect*

Sun Feng Liu Ran Suo Yu-Qing Niu Le-Le Fu Huan-Yan
Ji Wen-Fang[†] Li Zong-Liang[‡]

(Shandong Key Laboratory of Medical Physics and Image Processing, School of Physics and Electronics, Shandong Normal University,
Jinan 250358, China)

(Received 7 May 2019; revised manuscript received 11 July 2019)

Abstract

The stretching and breaking processes of stilbene-based molecular junctions, which contain S or N atoms in the terminal groups, are studied by using density functional theory. The numerical results show that for pyramid-shaped gold electrodes, a stretching force of about 0.59 nN is needed to break the molecular junction with $-S$ terminals, which is larger than the force of 0.25 nN that is required by the molecule to stretch $-SH$ terminals away from pyramid-shaped gold electrode. However, it is obviously smaller than the force of about 1.5 nN that is needed by the molecule to break $-S$ terminals from planar-shaped gold electrode. If the terminal group is $-NH_2$ or $-NO_2$, the force for breaking the molecular junction is about 0.45 nN or 0.33 nN, respectively. More delocalized molecular orbitals formed by the coupling between the frontier occupied orbitals of molecule and electrodes, higher stretching force for breaking molecular junction is required. The natural bond orbital (NBO) analysis shows that more NBO net charges that the terminal atom possesses can enhance the stability of the molecule-electrode contact if there is no bonding orbital formed between end group of molecule and electrode. Based on the numerical results and the combination with previous studies, it can be found that $-S$ terminal and $-NH_2$ terminal show evident properties in distinguishing tip structures of gold electrodes, which provides useful information for precisely controlling the interactions and interface structures between molecule and electrodes.

Keywords: single-molecule device, molecular junction stretching, molecular junction breaking, natural bond orbital, interface distinguishing

PACS: 85.65.+h, 31.15.ae

DOI: 10.7498/aps.68.20190693

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11974217, 11874242) and the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Grant No. ZR2018MA037).

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

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