

学校编码: 10384

分类号 _____ 密级 _____

学号: 20620141151470

UDC _____

厦门大学

硕士学位论文

基于单分子电学测量的量子干涉效应及
 π - π 堆积相互作用研究

The Study of Quantum Interference and π - π Stacking
Interaction by Single Molecular Electrical Measurements

杨国钢

指导教师姓名: 洪文晶 教授

周华 副教授

企业导师姓名: 王川 博士

企业导师单位: 云南省昆明贵金属研究所

专业名称: 化学工程

论文提交日期: 2017年4月

论文答辩日期: 2017年5月

学位授予日期: 2017年 月

答辩委员会主席: _____

评阅人: _____

2017年6月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为(洪文晶教授)课题(组)的研究成果,获得(洪文晶教授)课题(组)经费或实验室的资助,在(洪文晶教授)实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名): 杨国钢

2017年5月22日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：杨国钢

2017年5月22日

目 录

摘 要	I
Abstract	III
第一章 绪论	1
1.1 分子电子学简述	1
1.2 单分子电学测量技术	2
1.2.1 金属/分子/金属结的构筑	3
1.2.2 机械可控裂结技术	4
1.2.3 扫描隧道裂结技术	5
1.2.4 原子力裂结技术	7
1.3 单分子水平电输运机理	8
1.3.1 金属量子电导现象	8
1.3.2 金属/分子/金属结的电输运	10
1.4 金属/分子/金属结的电学性质表征方法	12
1.4.1 一维电导统计	12
1.4.2 二维电导-距离统计及台阶长度统计	14
1.5 课题研究现状	15
1.5.1 量子干涉效应研究现状	15
1.5.2 奥甘菊分子体系研究进展	18
1.5.3 单分子尺度弱相互作用研究进展	19
1.6 本论文的研究目的与意义	20
第二章 实验	21
2.1 实验主要试剂	21
2.2 实验主要仪器	21
2.3 机械可控裂结技术	22
2.3.1 机械可控裂结技术装置	22
2.3.2 机械可控裂结技术实验过程	23
2.3.3 机械可控裂结技术原理	24
第三章 奥甘菊分子量子干涉效应研究	27
3.1 量子干涉效应的连接位点调控	28
3.2 量子干涉效应的质子化调控	34
3.2.1 质子化电导测试	34
3.2.2 对照实验	39
3.2.3 理论计算	43
3.2.4 紫外可见光谱表征	45
3.3 单分子电学测量技术在动态检测中的应用	47
3.4 本章小结	50

第四章 基于 π - π 堆积相互作用的超分子组装体电输运研究.....	51
第五章 总结与展望.....	55
参考文献.....	57
致 谢.....	69

厦门大学博硕士学位论文摘要库

Abstract in Chinese	I
Abstract	III
Chapter 1 Introduction	1
1.1 Brief discription of Molecular Electronics	1
1.2 Single molecular electrical measurement technology	2
1.2.1 Fabrication of Metal-Molecule-Metal junction	3
1.2.2 Mechanically Controllable Break Junction	4
1.2.3 Scanning Tunneling Microscope Break Junction.....	5
1.2.4 Atomic Force Microscope Break Junction	7
1.3 Charge transport mechanism in single-molecule scale	8
1.3.1 Phenomena of Metal quantum conductance.....	8
1.3.2 Charge transport in molecular junction.....	10
1.4 Characterization method of electrical properties for molecular junction ..	12
1.4.1 1D conductance histogram analysis.....	12
1.4.2 2D conductance-length and plateau length histograms analysis.....	14
1.5 Current research status in correlation with this thesis	15
1.5.1 Quantum interference effect	15
1.5.2 Azulene molecule series	18
1.5.3 Weak interaction in single-molecule scale.....	19
1.6 The objectives of this thesis	20
Chapter 2 Experimental	21
2.1 Reagent in chemical experiment	21
2.2 Instrument in chemical experiment	21
2.3 Mechanically Controllable Break Junction technology	22
2.3.1 Instrument of Mechanically Controllable Break Junction	22
2.3.2 Experimental procedure of Mechanically Controllable Break Junction	23
2.3.3 Mechanism of Mechanically Controllable Break Junction.....	24
Chapter 3 Study of quantum interference effect for Azulene	27
3.1 Conductance tuning of quantum interference by side group position	28
3.2 Protonation tuning of quantum interference	34
3.2.1 Conductance measurement in protonation	34
3.2.2 Control experiments	39
3.2.3 Theoretical calculation.....	43
3.2.4 Characterization of UV-Vis spectra	45
3.3 Application of single molecular electrical measurement technology in dynamic detection	47

3.4 Summary	50
Chapter 4 Study of charge transport in supramolecular assembly via	
π-π stacking interaction	51
Chapter 5 Summary and outlook	55
Reference	57
Acknowledgements	69

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘要

随着单分子电学测量技术的迅猛发展,人们对微观尺度的分子器件研究愈发广泛。本论文选择采用基于切口金线构筑金属/分子/金属结的机械可控裂结技术 (Mechanically Controllable Break Junction, MCBJ) 进行单分子的电学性质研究。

近几年有关单分子电输运中量子干涉效应 (Quantum Interference Effect) 的研究受到极大的重视,而对于非交替烃中量子干涉效应的研究较少。同时,如何调控量子干涉效应的研究也相对较少。本论文选择奥甘菊环作为研究对象,系统调研了不同连接位点的引入和质子化对单分子电输运中量子干涉效应的调控。此外,本论文从单分子尺度对基于弱相互作用的自组装行为进行了研究。本论文的主要研究内容和结果如下:

1. 以奥甘菊环为分子母核,通过改变两个侧链基团的连接位点,考察了分子由于连接位点的不同造成的电输运中量子干涉效应的改变。通过实验研究和理论计算发现,1、3位点连接和4、7位点连接的分子具有正相干的量子干涉效应,4、6位点连接和5、7位点连接的分子具有消相干的量子干涉效应。
2. 奥甘菊环分子在滴加强氧化性酸的条件能够发生质子化过程。本课题研究了质子化过程对奥甘菊分子量子干涉效应的影响。研究发现质子化可以改变分子的电输运性能,实现量子干涉效应的调控。
3. 采用 MCBJ 技术对奥甘菊分子质子化过程进行实时电学性质测量,论证了 MCBJ 技术进行单分子尺度实时动态监测的可行性,也为该技术未来运用于工业领域进行微量物质的检测提供了初步实验依据。
4. 探索采用 MCBJ 技术研究碗状分子和碳球分子间通过 π - π 堆积相互作用实现自组装的行为。实验检测到碗状分子和碳球分子通过 π - π 堆积相互作用形成自组装体产生的电学信号,发现基于 π - π 堆积相互作用的超分子组装体具有较高的电导。

关键词: 机械可控裂结技术; 量子干涉效应; 质子化; π - π 堆积相互作用

厦门大学博硕士论文摘要库

Abstract

With the development of the technologies of single-molecule measurement, the fabrication of metal-molecule-metal junction and molecular devices in microscale have gained much attraction. In this paper, we study the electrical properties of single molecules by notched-wire mechanically controllable break junction technology.

In recent years, quantum interference in single-molecule charge transport has attracted a lot of attention. However, there is still quite few studies on the effect of quantum interference in nonalternant hydrocarbons and how to control quantum interference in microscale. In this paper, we study the quantum interference of azulene derivatives with different connection sites of the side groups, and also probe the quantum interference tuning under the protonation of azulene, which is significant in single molecular electronics. Furthermore, we also study the charge transport through supramolecular assembly with π - π stacking interaction. Detailed research contents and main results are shown as follows:

1. We study the azulene derivatives for nonalternative hydrocarbons with different side group connection sites and probe the quantum interference induced by different connectivities. Through experimental and theoretical study, we find that azulenes with 1, 3 sites and 4, 7 sites show constructive quantum interference and azulenes with 4, 6 sites and 5, 7 sites show destructive quantum interference.
2. Azulene can be protonated by adding strong oxidative acid. In this thesis, we study the tuning of quantum interference by protonation. We find that protonation can tune the charge transport properties and control the quantum interference in azulene derivatives.
3. The protonation of azulene derivatives with quantum interference effect is studied through the real-time electronic measurement by MCBJ technology, which proves the feasibility of MCBJ technology used in real-time dynamic measurements.
4. The supramolecular assembly of bowl-like molecule and sphere carbon molecule via π - π stacking interaction is studied by MCBJ technology. It is found that the supramolecular assembly provide comparable conductance with conjugated molecular wires.

Keywords: MCBJ; Quantum interference effect; Protonation; π - π stacking interaction

厦门大学博硕士论文摘要库

第一章 绪论

1.1 分子电子学简述

在 1947 年 12 月，美国贝尔实验室里由 Shockley、Bardeen 和 Brattain 组成的实验小组研制出了世界上第一个晶体管，吹响了微电子革命的号角。他们三人也因为发明晶体管，在 1956 年同时获得了诺贝尔物理学奖。

随着第一个晶体管的问世，人们加快了微电子领域探究的步伐。双极型与单极型晶体管、硅晶体管、集成电路、场效应晶体管与 MOS 管和微处理器（CPU）先后在人们的努力下发展起来，这极大地推动了电子器件和计算机技术的发展。1965 年，英特尔公司的创始人之一 Gordon Moore 在 Electronics Magazine 杂志中预测^[1]，在价格不变的情况下，集成电路上所容纳的元器件数目，约 18 个月会增加一倍，这被称为是摩尔定律。在很长一段时间里，信息工业领域电子器件的发展都遵循着这一发展定律。通过技术的提升，硅芯片上元件尺寸不断变小，集成度不断提高，集成电路不断突破自身的界限，达到新的高度。随着元件尺寸的不断变小，集成度的提高，量子效应、强电场、热耗散等一系列问题都开始变得越来越突出。由于材料、加工技术以及自身物理规律的限制，集成电路的发展速度在近几年开始放缓。人们开始忧虑计算机芯片即将达到物理极限，摩尔定律将不再适用。为此，人们开始不断探究新的技术，试图突破现有集成电路的物理极限，开创新一代的芯片。

在传统的电子工业发展历程中，人们通过不断改进材料，更新技术，实现电子器件性能的不不断提升，尺寸的不断减小。这是一种“自上而下（Top-down）”的发展模式。为了实现新的突破和创新，人们开始考虑从另一方面入手，采用“自下而上（Bottom-up）”模式去构筑新的电子器件和集成电路。为此，分子电子学孕育而生，成为了近几年研究的一个热点。

分子电子学（Molecular Electronics）研究分子水平上的电子学，目标是通过单个分子、超分子或者分子簇代替硅基半导体晶体管等固体电子元件组装逻辑电路，乃至组装完整的分子计算机。它的研究内容包括各种分子电子器件的合成、性能测试以及如何将它们组装在一起实现特定的逻辑功能。分子电子学的思维模

式不同于传统的电子器件“自上而下”的模式，而是利用分子这个人们能够合成的最小尺度的材料作为电子器件，进行组装电路，是明显的“自下而上”的模式。分子作为电子器件进行电路的组装，不仅通过有机化学的方法可以大量、方便合成，而且价格相对低廉，而且分子可以在电路中紧密地排列，集成度更高。毫无疑问，单分子电子器件作为未来电子工业的发展方向其潜力是巨大的，但就目前的发展情况而言，单分子电子器件真正付诸实际应用还有很长的路要走。

对于分子电子学的研究，比较严格意义上的开端是 1974 年 Arie Aviram 和 Mark Ratner 发表的文章《Molecular rectifiers》^[2]。文章对一个分子进行了理论计算，得到了分子的 I-V 特性曲线，由计算结果指出，该分子可以作为单分子二极管，实现整流器功能。

到了 20 世纪 80 年代中后期，随着扫描隧道显微镜（Scanning Tunneling Microscope, STM）、原子力显微镜（Atomic Force Microscope, AFM）、微机电系统（Micro Electromechanical System, MEMS）等技术的出现和不断发展，催生了很多新的表征单分子电学性质的方法，极大地促进了分子电子学的研究，实现了对单分子电学性质的实验研究^[3-5]。这些单分子电学测量技术的发展也让分子电子学步入了比较高速的发展阶段。

1.2 单分子电学测量技术

随着分子电子学不断地受到人们的重视，各类科研机构在这个领域的投入也不断增多，极大地推动了单分子电学测量技术的发展。在过去的十几年里，人们尝试去测量分子的电学性质，结合计算机技术进行模拟，从而去理解单个分子的结构和分子的性质之间的关系。对于这些，很多的课题组已经取得了许多重要的进展，很多分子电学性质被实验和理论证实，包括单分子二极管^[6,7]，可控的分子开关^[8,9]，分子导线^[10,11]。在这个领域，人们也开始提出了适用于微观领域的量子干涉效应理论，并不断地通过理论和实验完善这个理论。在这个过程中，具有良好可靠性和测试重现性的金属/分子/金属结测量技术起到了至关重要的作用，这就是我们所提到的单分子电学测量技术。

在过去的十几年里，单分子电学测量技术得到了很大的发展，其中以机械可控裂结技术（Mechanically Controllable Break Junction, MCBJ）、扫描隧道裂结技

术 (Scanning Tunneling Microscope Break Junction, STMBJ) 和原子力裂结技术 (Atomic Force Microscope Break Junction, AFMBJ) 应用最为广泛。本小结主要对金属/分子/金属结的构筑和以上几个重要的单分子电学测量技术进行较为详细的介绍。

1.2.1 金属/分子/金属结的构筑

金属/分子/金属结, 简称为分子结, 是分子通过特定的锚定基团与金属电极成键, 连接到电流回路中形成的构型 (见图 1-1)。采用单分子电学测量技术对分子的电学性质进行表征, 首先需要解决如何将分子连接到电流回路中的问题。在 1997 年, 耶鲁大学的 M. A. Reed 等人首次采用 MCBJ 技术构筑了金属/分子/金属结, 测得了对巯基苯的分子电学性质数据^[3]。在实验中, 他们以苯作为分子母核, 在对位分别修饰上巯基作为锚定基团, 通过巯基和金电极间形成稳定的金硫键, 成功实现了分子结的构筑。之后, 很多的课题组开始陆续开发出新的分子结的构成方法, 推动了单分子电学测量技术的迅猛发展。但对于这些方法, 它们的核心思想是一样的, 那就是构筑纳米尺度的电极对, 让目标分子有机会和两电极相连, 形成测量的电流回路。对于目标分子和电极对的连接, 采用在分子上修饰两个侧链锚定基团, 通过锚定基团和电极成键, 实现分子的稳定连接, 从而达到测量的目的。关于锚定基团的选择, 需要遵循几点原则: 首先, 能够重复、稳定地和金属电极成键形成稳定的构型, 电导较为稳定; 其次, 有良好的电输运能力, 尽可能高的电导, 不引入过大电阻影响待测分子本身的电导^[12]。现在用于分子结构筑的锚定基团很多, 包括巯基 (-SH)^[13,14]、氨基 (-NH₂)^[15,16]、吡啶基团 (-PY)^[17,18]、硫甲基 (-SMe)^[19-21]、羧基 (-COOH)^[22]等。不同的锚定基团和金属电极耦合强度不同, 对分子结的电输运性能具有一定的影响。在较多的研究中, 人们将锚定基团作为分子的一部分, 对整个分子结的电输运性质进行理论和实验的探究。以下针对广泛应用的单分子电学测量技术进行较为详细的介绍。

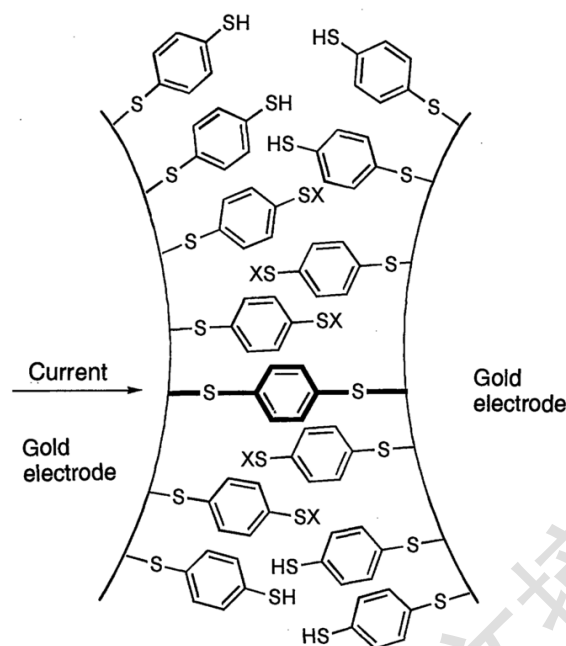


图 1-1. 金属/分子/金属结（对巯基苯）^[3]

1.2.2 机械可控裂结技术

机械可控裂结技术（Mechanically Controllable Break Junction, MCBJ）是一种重要的单分子电学测量技术，目前被广泛用于原子点接触和分子结的构筑（如图 1-2）。该技术采用三点支撑结构固定样品芯片，芯片上用两滴环氧树脂固定金属丝，使环氧树脂间的金属丝悬空，通过手术刀片切割，在悬空金属丝中间形成切口。实验过程中下方支撑点上顶，样品芯片发生形变，通过应力作用切口处金属丝横截面不断变细，直至拉出原子点接触构型，继续拉伸，原子点接触断开形成间隔。1992 年，荷兰莱顿大学的 C. J. Muller 等人将铂丝作为研究对象，首次采用 MCBJ 技术观测到铂的量子电导现象，该技术开创了微观尺度研究的新方法^[23]。之后，Ruitenbeek 等人采用该技术对多种金属的原子点接触进行了研究，成功观测到不同金属的量子电导现象^[24-27]。

如前所述，到了 1997 年，耶鲁大学 M. A. Reed 等人采用 MCBJ 技术对 1,4-对巯基苯进行了电导测试，实现了 MCBJ 技术在单分子电导测试中的应用^[3]。之后，开始有很多课题组开始采用 MCBJ 技术进行单分子电学性质的测量^[28-31]。

如图 1-2 为 MCBJ 技术装置简图。图中 b 为两个上方的支撑点，e 为下方的支撑点，作为顶杆。顶杆一般由压电陶瓷安装在步进电机推杆上构成。通过步进

电机上顶，可以实现样品芯片上切口金丝的顶断。之后，可以采用步进电机和压电陶瓷结合的方式实现纳米尺度上顶距离的控制。步进电机可以实现上顶距离的微米级的粗调，而压电陶瓷可以实现上顶距离更精密的纳米级调控。通过调节施加在压电陶瓷两端的电压，控制压电陶瓷上顶和下降，实现样品芯片上金电极对的开/合。这个过程中，由于样品芯片具有一定的衰减系数，可以进一步提高两电极间纳米间隙的亚埃级乃至皮米级的控制精度^[32-34]。

机械可控裂结技术的样品芯片制备简单，实验过程能够快速、反复地构筑分子结，实现对单分子电学性质的大量测试，并通过统计分析得到可靠的实验测试结果。此外，由于机械可控裂结技术独特的装置结构，样品芯片存在一定的衰减系数，可以有效地降低外界振动对测试过程的影响。该技术自面世以来，在分子电子学领域得到了广泛的应用。

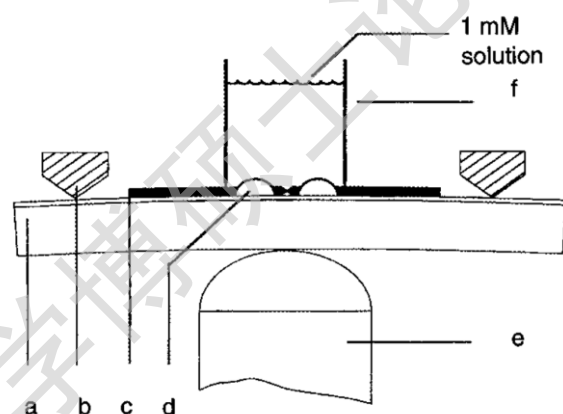


图 1-2. MCBJ 装置简图 (a) 弯曲基底；(b) 支撑点；(c) 切口金丝；(d) 环氧树脂（固定金丝）；(e) 压电陶瓷；(f) 液池（装溶液）^[3]

1.2.3 扫描隧道裂结技术

扫描隧道显微镜（Scanning Tunneling Microscope, STM）是一种扫描探针显微技术，该仪器利用量子理论中的隧道效应对物质表面的结构进行探测。仪器操作过程首先将尖锐的针尖作为探针逼近待分析的样品，当针尖和基底的距离达到纳米尺度，通过在针尖和基底间施加定向的电压，可以控制探针上的电子隧穿至基底，从而形成隧道电流。由于样品形貌的差异，电子隧穿过程形成的隧道电流

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库