



# 基于离子修饰簇模型的单分子结的拉曼光谱-电导关联性的理论研究

丁松园\*, 任斌, 田中群

固体表面物理化学国家重点实验室, 能源材料化学协同创新中心, 厦门大学化学化工学院化学系, 厦门 361005

\*通讯作者, E-mail: syding@xmu.edu.cn

收稿日期: 2017-12-15; 接受日期: 2018-01-03; 网络版发表日期: 2018-02-08

国家自然科学基金(编号: 21403179, 21533006, 21621091, 21727807)和国家重点基础研究发展计划(编号: 2015CB932300)资助项目

**摘要** 在分子电子学中, 金属电极-分子-金属电极分子结的单分子电导性质强烈依赖于分子锚定基团和电极的成键性质. 然而其成键性质难以在室温下获得. 前期本课题组结合钓鱼模式针尖增强拉曼光谱(FM-TERS)和电导测量联用系统, 在室温下同时获得单分子的拉曼光谱和电导值, 进而发现了单分子电导值与拉曼强度随偏压变化同增同减的关联现象. 本文尝试发展一种离子修正的簇模型并计算不同偏压下模型分子4-4'联吡啶(BPy)的分子电导和拉曼光谱, 再现实验观察到的关联现象. 进一步基于最高占据轨道和最低非占据轨道近似的两能级模型, 从理论上推导出Au-BPy-Au分子结中单分子电导和单分子拉曼光谱的关联性函数, 从而揭示了这种关联性的内在物理化学本质.

**关键词** 分子电子学, 单分子拉曼光谱, 针尖增强拉曼光谱, 簇模型

## 1 引言

分子电子学是以分子器件为核心而发展的学科, 主要研究分子电子器件的构筑、测试和结构-性能研究<sup>[1-7]</sup>. 在分子尺寸, 经典物理已经无法很好地描述分子电子器件的各种响应特性, 因而需要量子力学来描述. 最简单的分子器件是金属-分子-金属所形成的分子结(molecular junction, MJ). MJ是分子器件中最小的电子元件, 它包括左右电极和中间的分子. 分子结中的分子锚定基团和电极的成键性质对分子结的电流-电压响应特性起着决定性作用<sup>[8]</sup>. 为此, 人们发展了一系列表征MJ的化学结构分析方法, 如非弹性电子隧穿谱

(inelastic electron tunneling spectroscopy, IETS)<sup>[9]</sup>. 然而IETS实验需要在低温、高真空等苛刻实验条件下进行, 而很多构筑单分子结的实验通常在常温常压下进行, 因此发展具备单分子检测灵敏度、超高空间分辨的, 能够在大气环境下测定分子化学结构的方法非常必要. 迄今最常见的分子结是金电极-分子-金电极的分子结体系. 由于两个金电极尖端构成的纳米级间隙, 在激光照射下可以有效激发局域表面等离子共振(localized surface plasmon resonance), 进而增强纳米间隙中的局域电磁场. 这就为运用表面增强拉曼光谱(surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS)<sup>[10]</sup>这一高检测灵敏度检测方法实现对单MJ的结构进行测

引用格式: Ding SY, Ren B, Tian ZQ. An ion-modified cluster model for studying the correlation of Raman intensity and electric conductance of single molecule in the molecular junction. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 196-203, doi: 10.1360/N032017-00211

量创造了条件. 2006年田等<sup>[11]</sup>将机械可控断裂结法 (mechanically controllable break junction, MCBJ) 构造 MJ 技术和 SERS 检测联用, 获得了 MJ 的拉曼光谱. 此后其他课题组也报道了类似的工作<sup>[12,13]</sup>. 除了 MCBJ 方法外, 扫描隧道显微镜 (STM) 提拉法也被用来构筑 MJ, 即用 STM 金探针提拉吸附在光滑金衬底上的分子构筑金针尖-分子-金衬底结. 与此同时, 也构成了纳米间隙模式的针尖增强拉曼光谱 (tip-enhanced Raman spectroscopy, TERS) 的检测体系<sup>[14]</sup>.

TERS 可提供超高空间分辨率的 Raman 光谱和单分子水平的超高检测灵敏度. TERS 技术中常用到具有尖锐针尖的金或银探针, 这样可以显著增强局域电磁场, 从而可用于获得针尖正下方 2~3 nm 范围内的分子信号<sup>[15]</sup>. 任等<sup>[14]</sup>发展了“钓鱼模式”的 TERS (fishing-mode TERS, FM-TERS) 技术, 即将 STM 断裂结提拉分子方法和 TERS 结合, 同时获得金探针-4,4' 联吡啶 (BPy)-金单晶的单 MJ 体系的拉曼光谱和电导, 为在大气环境下揭示 MJ 的化学结构和电子输运性质的构效关系提供新的方法.

在电极两端施加一定电压的 MJ 的电子输运体系是一个包含电子-电子相互作用、非平衡、开放的体系, 其定量描述方法大体可以分为 3 大类: 基于 Landauer 相干输运图像<sup>[16,17]</sup>的 Keldysh 非平衡格林函数 (non-equilibrium Green's function, NEGF) 结合密度泛函理论方法 (density functional theory, DFT)、主方程方法 (master equation)<sup>[18]</sup> 和随机含时 (流) 密度泛函理论方法 (stochastic TDDFT or TDCDFT)<sup>[19,20]</sup>, 其中最常用的是 NEGF+DFT 方法. 在 Landauer 图像中, 受测分子的两端与电极相连, 该两电极则与电子库相连. 受测分子和电极组成相干输运区域, 入射电子在电子库和电极中输运不发生散射, 而在分子区发生弹性散射、部分波穿透和部分波反射情况. 在电极-电子库界面区没有反射 (即从电子库到电极全透过). 扩展分子区为有效体系, 而左右电极为半无限体系, 整个相干输运区域是一个开放体系. 当对于左右电极施加偏压, 电子从电势能高处源源不断地向电势能低处传输, 即整个输运体系是一个非平衡体系<sup>[18,21,22]</sup>. 在 NEGF+DFT 计算过程中, 并没有时间或频率的概念, 电子波函数的相位在传输过程中始终保持. 因此, 此图像并不能用来研究外场激发 (如光散射) 下的分子结性质. 尽管 Galperin 等<sup>[23-25]</sup>报道了分子结体系的 Raman 模型化理论, 但是他们的

方法尚不能计算实际分子结的 Raman 光谱, 也无法计算不同偏压下实际分子结的 Raman 光谱. 为了从理论角度解释谱峰增强和谱峰分裂等奇异现象, 我们选择首先突破不同偏压下分子结 Raman 光谱计算方法, 并采用合理模型估算不同偏压下分子结电导的办法.

目前相对成熟的计算吸附分子-金属衬底等吸附体系表面 Raman 光谱的方法是基于簇模型的 DFT 或者含时密度泛函理论 (time-dependent density functional theory, TDDFT), 其计算成本相对低廉. 而周期性 DFT 计算方法通常更加适用于计算绝缘体和半导体的 Raman 光谱, 虽然考虑比较薄的薄片金属衬底, 计算 Raman 极化率也可以得到 Raman 光谱, 但通常在自洽场计算部分难以收敛, 其计算成本非常高昂, 更不必说计算不同偏压的 Raman 光谱. 由于扩展分子区中的分子及其锚定的金属原子簇上的电子态比较局域, 因此可采用金属簇-分子-金属簇模型来模拟 MJ. 该优点是可以利用现有的分子量子化学软件计算 MJ 的 Raman 光谱, 缺点是无法计算不同偏压下的 Raman 光谱, 更难以获得电导值. 本课题组<sup>[26]</sup>于 2012 年发展了离子修饰的簇模型来模拟吡啶、氯离子和银簇形成的表面络合物在不同电位下的电化学表面 Raman 光谱. 在该模型中, 吡啶和氯离子共吸附在三层银原子簇的顶部, 而将不同阳离子 ( $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Rb}^+$ 、 $\text{Cs}^+$ ) 修饰在三层银原子簇的底部以模拟不同电压.

本文尝试进一步发展离子修饰簇模型, 使得既能计算 Au-BPy-Au MJ 的单分子拉曼光谱, 又能基于一维隧穿势垒模型估算 MJ 电导, 最终基于双能级系统的简易模型, 从理论上揭示单 MJ 的化学结构与单分子电导的构效关系.

## 2 计算细节

Au-BPy-Au MJ 在构筑前后 (即所谓单端或者双端吸附) 的模型可见图 1<sup>[4]</sup>, 其中单端吸附代表分子器件的关 (Off) 状态, 双端吸附则代表器件的开 (On) 状态. 我们统一采用  $\text{Br}^-$  修饰的簇模型  $\text{Au}_4$  来模拟荷负电的 Au(111) 接地源极 (source), 而用簇序列  $\text{Au}_4\text{F}^-$ 、 $\text{Au}_4\text{Cl}^-$ 、 $\text{Au}_4\text{FNa}$  和  $\text{Au}_4$  模拟从低电压到高电压的变化趋势的模拟漏极 (drain). 在 Off 状态的模型分子为  $\text{Br}^- \text{Au}_4 \text{BPy}$ , 而 On 状态的低偏压的模型 MJ 为  $\text{Br}^- \text{Au}_4 \text{BPyAu}_4\text{F}^-$  和  $\text{Br}^- \text{Au}_4 \text{BPyAu}_4\text{Cl}^-$ , 在高偏压下的

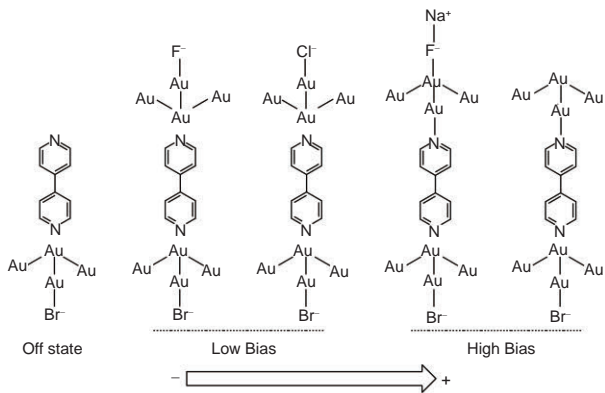


图1 模拟分子结Off状态和不同偏压On状态的团簇模型<sup>[14]</sup>

模型MJ则为 $\text{Br}^- \text{Au}_4 \text{BPyAu}_4 \text{FNa}$ 和 $\text{Br}^- \text{Au}_4 \text{BPyAu}_4$  (图1).

自由BPy可视为两个吡啶分子在4-4'位偶联后的分子. 当MJ处于Off状态时, BPy为单端吸附. 将与接地源极相连的吡啶环记为下吡啶环(down ring), 而另一个吡啶环记为上吡啶环(up ring). 当MJ处于On状态时, BPy为双端吸附. 我们将与接地源极相连的吡啶环记为“源极吡啶环”(source ring, S-ring), 另一个吡啶环记为“漏极吡啶环”(drain ring, D-ring). 自由分子的BPy振动模也可近似为两个吡啶环振动的强耦合(如 $1/\sqrt{2}(Q_{9a}+Q_{9a'})$ 模和 $1/\sqrt{2}(Q_{9a}-Q_{9a'})$ 模, 其中 $Q_{9a}$ 为吡啶分子的 $\nu_{9a}$ 振动模), 同相位振动模的Raman强度通常远大于反相位的振动模. 由于BPy和Au的化学作用比较弱, 所以单端吸附对BPy吡啶环上振动模的影响较小; 然而如果BPy两端的电学环境相差太多, 而导致化学成键性质相差很大, 那么两环振动模的耦合就会显著减弱, 乃至去耦合.

除定量计算外, 也可以依据模型(如一维势垒、双势垒模型)定性估算MJ的电导<sup>[6]</sup>. 如果分子和电极的作用不是非常弱, 在偏压不太大的情况下, 分子的最高占据分子轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)和最低非占据分子轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)一般趋向在左右电极Fermi能级附近, 即典型的相干非共振隧穿(coherent and non-resonant tunneling). 如图2所示, 该问题可以用一维方势垒模型来求解, 在高、宽势垒近似下, 透射率 $|S(E)|^2$ 为<sup>[27]</sup>:

$$|S(E)|^2 \approx \frac{16E(V_0 - E)}{V_0^2} \exp\{-4\sqrt{2m(V_0 - E)}a/h\} \quad (1)$$

从式(1)可见, 势垒越高、越宽, 透射率越小. 与此

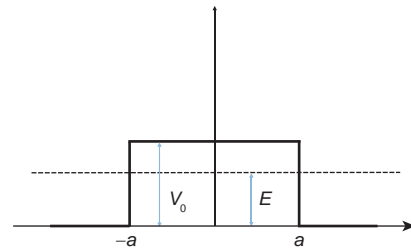


图2 一维势垒模型.  $2a$ 和 $V_0$ 分别是势垒长度和深度,  $E$ 是入射粒子的总能,  $E < V_0$

类似, MJ的电导可近似地表示为:

$$G = \frac{2e^2}{h} T_{\text{surface}} T_m T_{\text{tip}} = G_0 T_{\text{surface}} T_m T_{\text{tip}} \quad (2)$$

其中 $2e^2/h$ 是量子电导,  $T_{\text{surface}}$ 和 $T_{\text{tip}}$ 分别为源级体相到MJ的透射率和MJ到针尖体相的透射率. 在本文的模型中, 假定 $T_{\text{surface}}$ 和 $T_{\text{tip}}$ 对所有Off状态都是一致的. 用方势垒模型估算中间项 $T_m$ , 则有<sup>[28]</sup>

$$T_m = \exp(-\beta L), \quad \beta = \left( \frac{2m^* \alpha \phi}{\hbar^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

其中 $\phi$ 近似表示为LUMO与HOMO能量差的一半,  $m^*$ 是电子的有效质量( $m^*=0.16m_0$ ),  $\alpha$ 是对称因子, 近似为1 (BPy为对称分子)<sup>[29]</sup>. 而MJ的HOMO和LUMO可在上述簇模型中非常精确地计算获得. 于是可用离子修饰簇模型来估算MJ的电导, 进而有望建立其分子电导和Raman光谱的关联性.

本文中簇模型的电子结构和Raman光谱等计算均在Gaussian 09 (G09)量子化学软件包上完成. 所用杂化泛函为B3LYP, Br的基组为6-311+G(2d), C、N和H的基组为6-31+G(d), 采用相对论小核近似的LanL2DZ赝势描述Au基组. 对所有原子进行几何全优化, 收敛条件 $1.0 \times 10^{-5}$  Hartrees/Å. 频率计算中无虚频, 频率的标度因子为0.978. 自然成键轨道分析(nature bonding orbital, NBO)也是在G09自带的NBO 3.0版本上完成.

### 3 结果与讨论

从图3中可以看出, 电导存在较大(定义为On状态)和较小(定义为Off状态)的状态. 相对于Off状态, On状态对应的TERS光谱出现了一些新的峰(如 $1631 \text{ cm}^{-1}$ ), 同时当电导增大时, 对应的Raman散射强度也增强<sup>[14]</sup>.

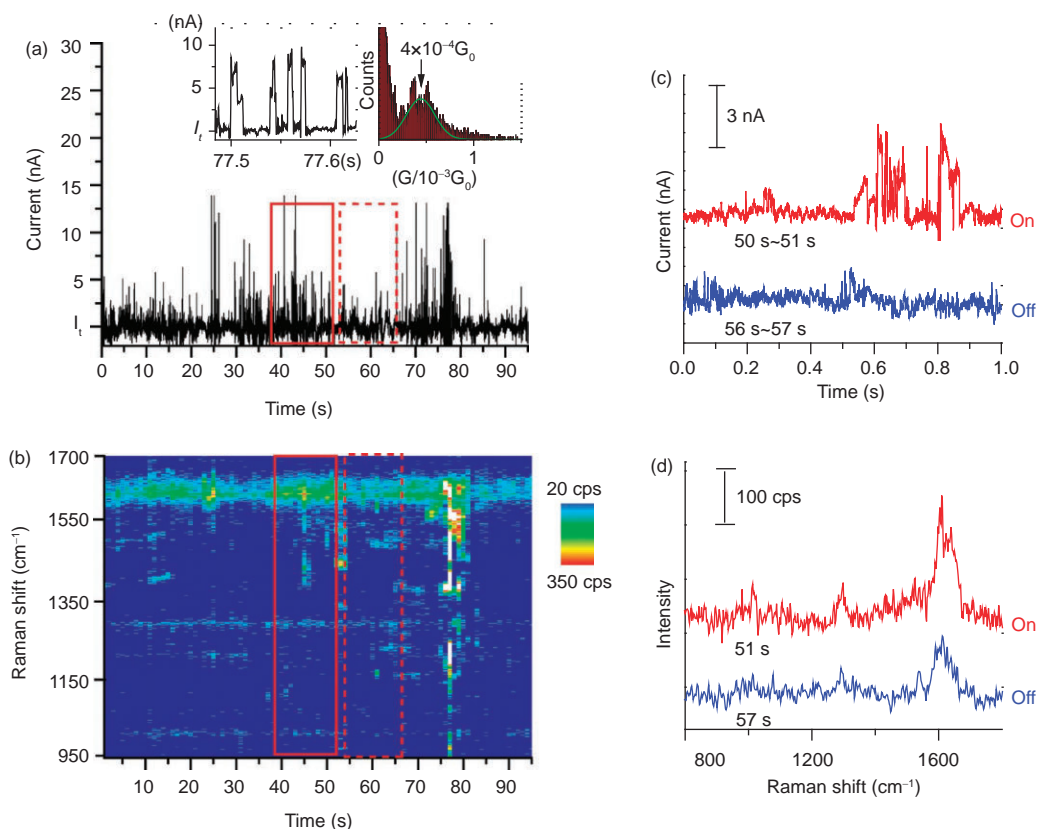


图3 电导和TERS同步测量. (a) 探针-BPy-Au(111)系统的时间序列电导(偏压200 mV, 隧穿电流 $I_t=5$  nA), 左插图为(a)图的局部放大图, 右插图为系统电导的统计直方图. (b) BPy的TERS时间序列谱图. (c) 选定的1 s区间内的电导变化曲线. (d) 对应(c)图中1 s区间内的TERS采样<sup>[14]</sup> (网络版彩图)

### 3.1 On与Off状态的拉曼频率和强度差异

图4中黑色谱线表示为Off状态模型分子结  $\text{Br}^- \text{Au}_4 \text{BPyAu}_4$  的Raman光谱, 而粉红和草绿色表示高偏压的On状态的模型分子结  $\text{Br}^- \text{Au}_4 \text{BPyAu}_4 \text{FNa}$  和  $\text{Br}^- \text{Au}_4 \text{BPyAu}_4$  的Raman光谱. 模拟的Raman光谱基本上复现了实验中观察到的两种状态下的光谱细节(图3(c, d)). 可见模型MJ确实能够基本反映出BPy所处的局域的化学成键环境. 比较两者的Raman散射因子可发现, 处于On状态的分子结Raman强度相对于Off状态, 有1~2个数量级的增强.

值得注意的是, 随着施加在二个电极的偏压增大, 实验TERS谱中的位于  $1609 \text{ cm}^{-1}$  的谱峰( $\nu_{\text{sa}}$ , 吡啶环上平行CC的振动模)分裂出一个新峰  $1631 \text{ cm}^{-1}$  (图3(d)中红色谱线以及图4中粉红、草绿色计算谱). 该现象背后的机理可从结构参数、自然成键轨道分析等角度理解<sup>[14]</sup>(图5). 在On状态下逐渐增加偏压, 源极电势不变而漏极表面正电荷富集, 导致漏极表面Au 6s能带的

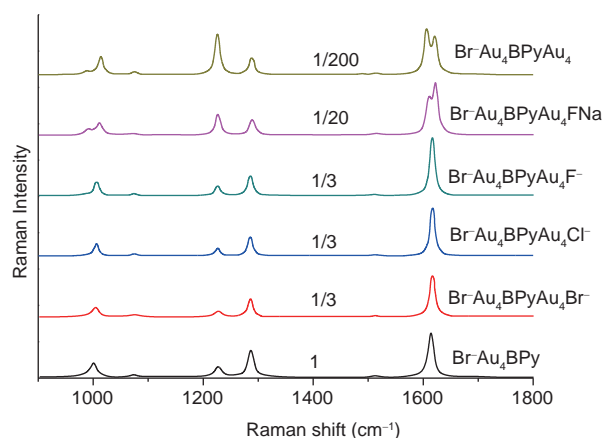


图4 模型分子结的计算Raman光谱. 光谱使用  $10 \text{ cm}^{-1}$  Lorentzian线形展宽, 入射光波长为  $632.8 \text{ nm}$  (网络版彩图)

电子填充变少, 使得漏极吡啶环与漏极成键相互作用变强, 表现为漏极吡啶环上N孤对电子、 $\sigma(\text{N}-\text{C})$ 和  $\sigma(\text{N}-\text{C})$ 向与之键连的漏极Au原子和Au-Au键电荷转

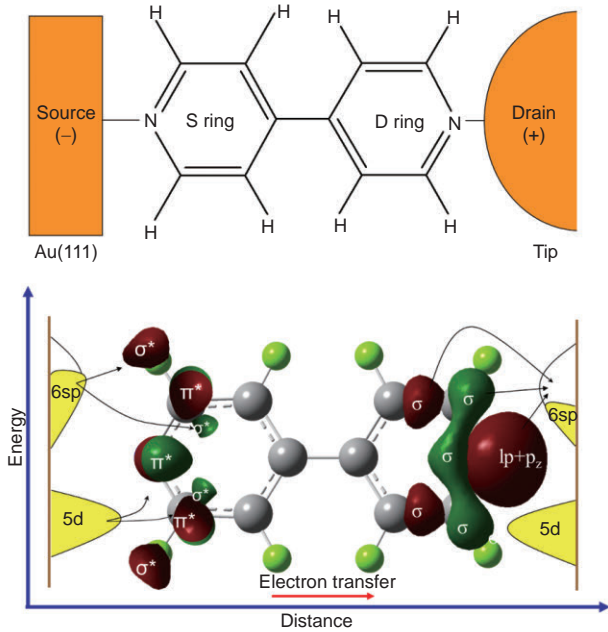


图5 BPy与源极和漏极之间的电荷转移图像. 漏极(右端)的6sp轨道相对于源极(左端)的6sp轨道更空, 更容易接收漏极N孤对电子、 $\sigma(\text{C-N})$ 及 $\sigma(\text{C-C})$ 电子配位电子, 同时Au上5d轨道电子也更容易反配位给 $\pi(\text{C-C})$ 和 $\pi^*(\text{C-N})$ 轨道(网络版彩图)

移增强; 同时也使得Au的5d轨道向漏极吡啶环 $\pi^*(\text{N-C})$ 反馈电子的能力加强. 由于 $\pi^*(\text{N-C})$ 是N-C反键,  $\pi^*(\text{C-C})$ 则是吡啶环上平行C-C成键, 因此高偏压下的下吡啶环的N-Au键长更短, N-C键长变长, 而平行C-C键长变短. 相对而言, 源极吡啶环和源极的成键变化很小. 这表明在高偏压下, 源极吡啶环和漏极吡啶环与各自的Au电极成键性质的近似对称性已经被打破, 于是包含N-C伸长(或缩短)和C-C缩短(或对应伸长)的振动模(如 $\nu_{8a}$ )有很明显的去耦合效应<sup>[14]</sup>, 进而分裂成两个峰.

### 3.2 分子结的拉曼光谱强度及其电导随偏压变化行为

我们在TERS-电导时间序列谱实验中观察到一个有趣现象: 当MJ的电导增大时, 其Raman散射强度也增强; 电导减弱, 则Raman散射强度也减弱. 为了深入理解电导和Raman强度的同增同减的关联现象, 采用方形势垒模型估算了代表不同偏压下模型MJ的电导, 其中方形势垒的宽度用MJ的长度来近似, 势垒的高度近似为LUMO与HOMO能量差的一半. 由此估算出的

相对电导数值列于表1中. 从对应零电位的 $\text{Br}^- \text{Au}_4\text{-BPyAu}_4\text{Br}^-$ 到 $\text{Br}^- \text{Au}_4\text{BPyAu}_4\text{F}^-$ , 电导缓慢增长, 与此相对应, 它们的Raman光谱强度也缓慢增强(图4). 而对于两个高偏压模型MJ, 其电导增大近3倍, 而其Raman强度增加了6~60倍. 依据我们在文献<sup>[26]</sup>中解释离子修饰簇模型Raman强度的二级微扰理论, 当跃迁允许的占据轨道-非占据轨道的能量差越小, 该对轨道对于整体极化率的贡献越大(式(4)).

$$\alpha_{\rho\sigma} = -2 \sum_{i=1}^{\text{occ.}} \sum_{a=1}^{\text{vir.}} \frac{\mu_{ia}^{\rho} \mu_{ai}^{\sigma}}{\epsilon_a - \epsilon_i} \quad (4)$$

采用零级近似, 用模型MJ的HOMO-LUMO能量间隔 $2\Delta$ 来近似表示MJ整体极化率的大小. 于是Raman强度就近似地与 $\Delta^2$ 成反比, 而分子电导与 $\Delta$ 的比例关系可以用下式表示:

$$T_m \propto \exp(-k\Delta^{1/2}) \quad (5)$$

消去参量 $\Delta$ , 于是得到拉曼强度和电导的关联性表达式(式(6)), 即 $I_{\text{Raman}}^{-1/2}$ 正比于 $[\ln(T_m)]^2$ .

$$[\ln(T_m)]^2 \propto bI_{\text{Raman}}^{-1/2} + a \quad (6)$$

其中 $b$ 为拟合斜率,  $a$ 为截距.

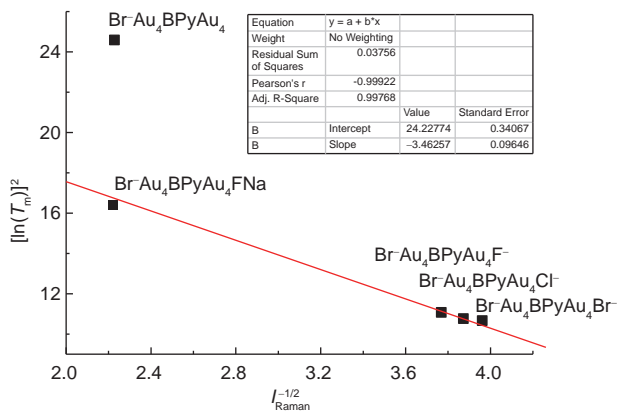
该模型MJ序列的Raman光谱中均包含 $1300 \text{ cm}^{-1}$ 附近的振动模 $\nu_{\text{C-C}}$  (归属于两环之间的C-C伸缩振动). 该振动模的频率和振动模均非常稳定, 所以选取该振动模的Raman强度作为 $I_{\text{Raman}}$ 输入量, 而以表1中的电导估算值作为 $T_m$ 的输入量, 最后作 $I_{\text{Raman}}^{-1/2} \sim [\ln(T_m)]^2$ 图. 从图6可见, 除了 $\text{Br-Au}_4\text{BPyAu}_4$ 的数据点外, 其他4个点均可以用线性模型(式(6))拟合. 我们尝试这样理解单分子拉曼强度和单分子电导关联性的内在物理本质: 施加在MJ上的偏压增大, 使得MJ被静电场极化, 导致占据-非占据轨道的能量差变小, 从而导致MJ电子云更容易被光电场极化, 因此MJ拉曼强度变大; 占据、非占据轨道的能量差变小, 也会导致靠近电极Fermi能级的分子轨道变多, 即对电子输运有贡献的“通道”变多, 从而导致电导变大.

该研究也证明,  $I$ - $V$ 曲线在高偏压状态下表现出的非线性有可能归因于: 分子的锚定基团和电极的化学成键作用在静电场极化下使得占据和非占据轨道的能量上更加接近, 电极Fermi能级附近电子通道数变多, 最终增加了电子输运中的整体透射率.

需要指出的是, 二能级模型过度简化了实际分子

表1 分子电导的预测值

Molecules	$\phi$ (Hartree)	$\beta$	$L$ (Bohr)	$G/(G_0 T_{\text{surface}} T_{\text{tip}})$
$\text{Br}^- \text{Au}_4 \text{BPyAu}_4 \text{Br}^-$	0.03145	0.10032	27.451	0.06367
$\text{Br}^- \text{Au}_4 \text{BPyAu}_4 \text{Cl}^-$	0.03063	0.09900	27.356	0.06666
$\text{Br}^- \text{Au}_4 \text{BPyAu}_4 \text{F}^-$	0.02947	0.09710	27.341	0.07031
$\text{Br}^- \text{Au}_4 \text{BPyAu}_4 \text{FNa}$	0.01104	0.05943	27.092	0.19991
$\text{Br}^- \text{Au}_4 \text{BPyAu}_4$	0.01106	0.05949	26.967	0.20104

图6  $I_{\text{Raman}}^{-1/2}$  vs.  $[\ln(T_m)]^2$ 的线性拟合

的能级。如果对拉曼强度起主要贡献的占据-非占据轨道对跃迁并非HOMO-LUMO跃迁, 或者主要贡献导电通道的并非HOMO、LUMO, 该二能级模型可能连定性的结果也难以预测到。此外, 很难找到分布在较大Raman强度-电导范围内更多的数据点类拟合曲线(图6)。这也是离子修饰模型难以做到量化的原因所在。

#### 4 结论与展望

本文采用离子修正的簇模型模拟不导通以及不同偏压下单分子结的Raman光谱, 模拟结果很好地复现了实验结果。自然成键轨道分析表明, 当偏压逐渐增大时, 靠近联吡啶与漏极的电荷转移成键相互作用增强。当偏压达到一定程度时, 因两个吡啶环的化学环境差异很大而去简并, 从而使得MJ的部分振动模频率、Raman强度等发生显著变化。基于方形势垒模型, 我们进一步估算了不同偏压下MJ的电导并证实了单分子电导和Raman强度的关联性。在此基础上, 我们结合二阶微扰理论和双能级近似, 推导出单分子结体系

Raman散射强度和MJ电导的近似函数关系。

尽管如此, 我们认为运用FM-TERS方法表征MJ的分子构型仍然存在一些问题。从实验的角度看, FM-TERS技术中通过电流控制探针-衬底所形成的纳米间隙大小, 而同时又要测量MJ的电流-电压曲线, 也就是说纳米间隙控制和MJ电子输运性质测量是耦合的。考虑到纳米间隙不仅强烈影响Raman强度, 也强烈影响分子电导。未来十分有必要在纳米间隙控制和电子输运性质测量解耦合的装置上(如MCBJ)实现振动光谱、电子输运性质的测量, 从而更精细地测量不同偏压下的电导以及Raman光谱(或红外光谱, IR spectra)的关联性。此外, 偏压下输运性质测量, 或者光电场下的光谱测量, 都在某种程度上导致MJ结构的扰动乃至发生化学反应。因此未来非常有必要尽量减少长时间光照或者施加定位而造成的系统不稳定性。可能的解决方法是发展能够把光谱测量和输运性质测量通过时序控制实现完全同步的测量, 进而通过多次重复测量而提升每种结构、物性测量的信噪比。

从计算方法学的角度看, 基于NEGF+DFT方法的分子电导计算方法与计算Raman/IR光谱的方法截然不同。前者考虑非平衡的开放体系, 而后者一般针对封闭的分子体系。据我们所知, 目前尚未有能够在同一理论框架下定量计算电子输运性质和在施加偏压下的Raman/IR光谱的方法。若要发展能够计算包含电子输运的非平衡开放体系的Raman/IR光谱, 一种思路是从现有开放体系的DFT和TDDFT方法出发, 发展开放体系非平衡态的Raman和IR光谱计算方法。另一种思路是基于开放体系的含时流密度泛函(time-dependent current-density functional theory, TDCDFT), 在频率域求解TDCDFT得到流密度, 进而得到电流和电导。而流密度对外场的线性响应系数矩阵则为体系极化率, 进而再对正则模数值差分求导数, 即可得到极化率对振动模的导数以及Raman散射强度<sup>[7,30,31]</sup>。

从严格理论分析的角度看, 上述两种方法都只考虑到纳米间隙中静电场对MJ构型的影响, 并没有考虑电流对MJ构型的影响. 最近Zhang<sup>[22]</sup>报道当电流通过分子时, MJ的某些片段会产生一个额外的电流. 他们认为这是绝大多数金属原子链结构容易断裂的主要原因. 也就是说, 在MJ体系中, 我们不仅要考虑静电场下MJ构型畸变, 还要考虑电流力导致的MJ构型畸变. 进一步, 可见光辐照于含纳米间隙的金电极对时会激发

局域表面等离子共振, 从而对分子结的电子输运行为产生影响, 以及电子输运行为反过来影响到MJ的光散射行为. 当纳米间隔非常小时, 金源极表面电子在光驱动下会溢出表面, 通过分子或者直接隧穿进入到金漏极, 从而引起测量电流的额外增大、光电场强的下降以及Raman信号的减弱<sup>[32]</sup>. 目前, 单分子多物理场耦合相关的很多基本科学问题研究尚处于初步探索阶段, 非常值得大家对该类问题进行全面和深入的研究.

## 参考文献

- 1 Scheer E, Cuevas JC. *Molecular Electronics: An Introduction to Theory and Experiment*. Singapore: World Scientific, 2010
- 2 Reed MA, Zhou C, Muller CJ, Burgin TP, Tour JM. *Science*, 1997, 278: 252–254
- 3 Cui XD, Primak A, Zarate X, Tomfohr J, Sankey OF, Moore AL, Moore TA, Gust D, Harris G, Lindsay SM. *Science*, 2001, 294: 571–574
- 4 Nitzan A, Ratner MA. *Science*, 2003, 300: 1384–1389
- 5 Xu B, Tao NJ. *Science*, 2003, 301: 1221–1223
- 6 Hanson G. *Fundamentals of Nanoelectronics*. New York: Peason, 2007
- 7 Di Ventra M. *Electrical Transport in Nanoscale Systems*. New York: Cambridge University Press, 2008
- 8 Xue Y, Ratner MA. *Phys Rev B*, 2004, 69: 085403
- 9 Hansma PK. *Phys Rep*, 1977, 30: 145–206
- 10 Ding SY, You EM, Tian ZQ, Moskovits M. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 4042–4076
- 11 Tian JH, Liu B, Li B, Yang ZL, Ren B, Wu ST, Tao ST, Tian ZQ. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 14748–14749
- 12 Ward DR, Halas NJ, Ciszek JW, Tour JM, Wu Y, Nordlander P, Natelson D. *Nano Lett*, 2008, 8: 919–924
- 13 Matsushita R, Kiguchi M. *Phys Chem Chem Phys*, 2015, 17: 21254–21260
- 14 Liu Z, Ding SY, Chen ZB, Wang X, Tian JH, Anema JR, Zhou XS, Wu DY, Mao BW, Xu X, Ren B, Tian ZQ. *Nat Commun*, 2011, 2: 305
- 15 Wang X, Huang SC, Huang TX, Su HS, Zhong JH, Zeng ZC, Li MH, Ren B. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 4020–4041
- 16 Büttiker M, Imry Y, Landauer R, Pinhas S. *Phys Rev B*, 1985, 31: 6207–6215
- 17 Datta S. *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*. New York: Cambridge University Press, 1995
- 18 Zhang JX. *The Arithmetic and Theory of Electron Transport in Nano-devices*. Beijing: Peking University, 2006
- 19 Koentopp M, Chang C, Burke K, Car R. *J Phys-Condens Matter*, 2008, 20: 083203
- 20 Ullrich C. *Time-dependent Density-functional Theory*. New York: Oxford University Press, 2012
- 21 Qian Z. *Theoretical Study on Molecular-device-based Circuits*. Beijing: Peking University, 2008
- 22 Zhang RX. *Theoretical Studies on Effects of Spin-orbit Coupling and Current-induced Forces in Molecular Devices*. Beijing: Peking University, 2011
- 23 Galperin M, Ratner MA, Nitzan A. *J Chem Phys*, 2009, 130: 144109–144119
- 24 Sukharev M, Galperin M. *Phys Rev B*, 2010, 81: 165307
- 25 Galperin M. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 4000–4019
- 26 Ding SY, Liu BJ, Jiang QN, Wu DY, Ren B, Xu X, Tian ZQ. *Chem Commun*, 2012, 48: 4962–4964
- 27 Schwabl F. *Quantum Mechanics*. 4th Ed. Berlin: Springer, 2007
- 28 Farmanzadeh D, Ashtiani Z. *Struct Chem*, 2010, 21: 691–699
- 29 Salomon A, Cahen D, Lindsay S, Tomfohr J, Engelkes VB, Frisbie CD. *Adv Mater*, 2003, 15: 1881–1890
- 30 Van Faassen M. *Time-dependent Current-density-functional Theory for Molecules*. Amsterdam: Groningen University, 2005
- 31 Romaniello P. *Time-dependent Current-density-functional Theory for Metals*. Amsterdam: Groningen University, 2006
- 32 Duan H, Hu H, Kumar K, Shen Z, Yang JKW. *ACS Nano*, 2011, 5: 7593–7600

## An ion-modified cluster model for studying the correlation of Raman intensity and electric conductance of single molecule in the molecular junction

Song-Yuan Ding<sup>\*</sup>, Bin Ren, Zhong-Qun Tian

*State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, Collaborative Innovation Centre of Chemistry for Energy Materials, Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China*

*\*Corresponding author (email: syding@xmu.edu.cn)*

**Abstract:** In molecular electronics, the transport properties of metal-molecule-metal junction are mainly determined by chemical bonds between the anchoring group of molecule and the electrode lead, which is difficult to characterize at the molecular level under ambient condition. A home-built fishing-mode tip-enhanced Raman spectroscopy was developed to perform the single-molecule Raman spectroscopic and current-voltage measurements to reveal the structure-property relationship of the molecular junction. Interestingly, the Raman intensities were found to be positively correlated with the conductance. In this work, we developed an ion-modified cluster model to mimic the bias-dependent single-molecule junction of Au electrode-4-4'-bipyridine-Au electrode. Based on this model and the energy gap of the occupied and unoccupied orbitals of the molecular junctions, we are able to well correlate the quantities of Raman intensity and molecular conductance.

**Keywords:** molecular electronics, single-molecule Raman spectroscopy, tip-enhanced Raman spectroscopy, cluster model

**doi:** 10.1360/N032017-00211