

[Article]

DOI: 10.13208/j.electrochem.200621

Http://electrochem.xmu.edu.cn

# 紫罗碱衍生物分子结的电学性质理论研究

蔡转运, 刘佳, 关思远, 吴德印\*, 田中群

(厦门大学化学化工学院化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 本文基于密度泛函(DFT)结合非平衡格林函数(NEGF)的方法,以具有氧化还原中心的紫罗碱衍生物(*N,N'*-bis(4-thioalkyl)-4,4'-bipyridinium, HS-4V4-SH)功能分子构造 Au(111)/S-4V4-S/Au(111)分子结,详细分析了分子在三种价态 V、V<sup>+</sup> 和 V<sup>2+</sup> 下的电学性质与分子的几何结构和电子结构的关系。基于对三种价态透射系数分析结果表明,在零偏压下,V 与 V<sup>+</sup> 的电导值比 V<sup>2+</sup> 高了两个数量级,4V4 分子结的电导随两个吡啶环之间夹角的增大呈线性减小。同时,理论计算结果也表明,增加烷基链(HS-*n*Vn-SH, *n* = 2~7)的数目,发现分子结电导值呈指数形式衰减,其每个亚甲基的衰减因子约为 1,与烷基二硫醇分子的接近。

**关键词:** 紫罗碱;氧化还原活性中心;分子电导;密度泛函理论方法;非平衡格林函数

## 1 引言

摩尔定律认为集成电路上器件的数目约每隔两年便会增加一倍,性能也将提升一倍<sup>[1]</sup>。经过半个多世纪的发展,电子器件的尺寸减小到约 5 nm<sup>[2]</sup>,近两年摩尔定律预测电子器件开发趋势已明显延缓。目前,如何延续摩尔定律的发展,实现设计尺寸进一步减小的电子器件,已成为电子器件制备的迫切问题。早在 1974 年,Aviram 和 Ratner 提出了通过 D-σ-A 分子可构造出分子整流器件<sup>[3]</sup>。自此,分子器件引起了多领域科学家的广泛研究兴趣。近年来,分子电子学已经取得了巨大发展,并成为纳米电化学的一个重要分支。目前,在分子电子器件的实验和理论研究中,仍存在一些基本问题,如分子结的结构和电导测量的稳定性和重现性问题,这主要是在金属纳米间隙中分子的微观结构和电子结构的调控问题。2016 年初半导体工业正式宣布要延续摩尔定律的发展,追求器件尺寸的微小化,并且提出以功能为导向来构建电子电路的策略,其中最主要的特点是利用单个或

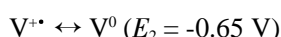
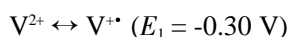
几个有机分子作为功能单元<sup>[4]</sup>。例如,在实验上,在二芳烯功能中心和石墨烯电极之间引入了关键性的亚甲基基团,从而成功实现了可逆单分子光电子开关器件的构建<sup>[5]</sup>;以单个富勒烯分子为核心单元、石墨烯为电极的全碳电子器件,为发展全碳电子器件提供了新思路<sup>[6]</sup>。在理论上,基于 DFT-NEGF 方法的理论计算,可更好地将分子结结构和分子电导关联,建立单分子结中电导与界面结构、氧化还原态的关系<sup>[7,8]</sup>。例如,贺园园等理论计算证明了结构转变方式会对光致变色分子开关输运性能产生影响<sup>[9]</sup>;周策等理论计算表明脲基嘧啶酮四重氢键二聚体在不同溶剂、温度下,电导变化本质原因是由于酰胺-内酰亚胺互变异构<sup>[10]</sup>。得益于理论计算方法和能力的迅猛发展,理论模拟不仅可以解释、理解实验现象,也可以设计功能分子,探究新功能分子的电学性质,为有目的地构建新功能分子结提供指导作用。

电化学门电压调控分子的氧化还原态是用于调控纳米尺度范围电子运输的重要方法<sup>[11]</sup>。紫罗碱

引用格式: Cai Z Y, Liu J, Guan S Y, Wu D Y, Tian Z Q. Theoretical study on electrical properties of molecular junctions of viologen derivatives. *J. Electrochem.*, 2021, 27(1): 92-99.

收稿日期: 2020-06-21, 修订日期: 2020-07-15. \* 通讯作者, Tel: (86-592)2189023, E-mail: dywu@xmu.edu.cn  
国家自然科学基金项目(No. 21533006、No. 21621091、No. 21773197)和福建省创新人才资助

衍生物作为一种电子媒介,在电子转移催化、电致变色、太阳能人工光合作用等研究中引起了广泛关注<sup>[12]</sup>。紫罗碱衍生物分子含有氧化还原中心,两个吡啶环通过 C-C 键相连形成一定作用的  $\pi$  共轭系统。在电化学反应研究中,紫罗碱衍生物在金电极上主要有两个稳定可逆的氧化还原过程,一个是在 -0.30 V 附近,一个在 -0.65 V 附近(均以 Ag/AgCl 为参比)<sup>[13]</sup>:



通过电化学电位调控紫罗碱衍生物的不同氧化还原态,得到不同的电导性质,这类分子具有分子电子器件的功能<sup>[14]</sup>,但目前对紫罗碱衍生物的电子输运性质的理论计算研究还很少。

本文选取 HS-4V4-SH 分子构造金电极-分子-金电极结,研究了分子的电子输运性质。该分子在电化学界面随电位极化会产生三个氧化还原态。为了模拟不同的价态,我们首先对分子进行优化,然后在分子周围引入一个和两个电负性比较强的三氟乙酸离子(TFA<sup>-</sup>)进行优化,分别得到了带有正一价(V<sup>+</sup>)和正二价(V<sup>2+</sup>)分子,确定了三种价态分子的电学性质。其次,引入六氟化磷(PF<sub>6</sub><sup>-</sup>)和四氟化硼离子(BF<sub>4</sub><sup>-</sup>)与 TFA<sup>-</sup> 对比,对两个吡啶环之间扭转角  $\theta$  的影响,进一步确定了  $\theta$  对分子电学性质影响。最后,改变吡啶环两侧烷基链的数目,确定了 CH<sub>2</sub> 的数目对分子电学性质的影响。

## 2 理论方法

为构建金属-分子-金属结,首先利用 Gaussian 09 软件<sup>[15]</sup>,B3LYP 泛函<sup>[16]</sup>结合 6-311+G(d, p)基组<sup>[17,18]</sup>方法优化分子结构,同时计算了分子的 Mulliken 电荷和 NBO 电荷。其次,将优化后的分子结构导入 ATK 软件,构建并优化器件结构。电子输运计算采用密度泛函理论(DFT)<sup>[19-21]</sup>结合非平衡格林函数(NEGF)方法<sup>[22,23]</sup>。计算中采用了广义梯度近似密度泛函 GGA-PBE<sup>[24-27]</sup>,对 C、N、O、F、S、H 原子采用了双 zeta 极化 (DZP) 基组,Au 原子则采用单 zeta 极化(SZP)基组。为了使电极的费米能级与器件的中心区域能够很好匹配,截断能设置为 75 Hartree,K 点设置为 5×5×100。在中间区域结构优化过程中,为了使整个器件的电极保持周期性,固定最外面 3 层金原子的相对位置,同时保留足够的真空区(最少 12 Å)以消除周期像势(periodic images)<sup>[28]</sup>的作用。所有原子进行结构弛豫直到每

个原子受力小于 0.05 eV·Å<sup>-1</sup>。在计算透射谱时,为了能够更好地描述电子输运过程,在 A 方向和 B 方向上设置了更大的 K 点,其为 10×10。

电子在分子结中输运所产生的电流-电位曲线采用 Landauer Büttiker 公式计算<sup>[29,30]</sup>:

$$I = \frac{2e}{h} \int_{-\infty}^{\infty} T(E)[f(E, \mu_1) - f(E, \mu_2)]dE$$

其中, $\mu_1$  和  $\mu_2$  分别表示左右电极的电化学势, $f$  为 Fermi-Dirac 分布函数, $h$  为 Planck 常数。 $T(E)$  为透射系数,它表示在分子结中能量为  $E$  的电子从源电极传输到漏电极的几率,其表达式为<sup>[31,32]</sup>:

$$T(E) = \text{Tr}[G^R(E)\Gamma_1 G^A(E)\Gamma_2]$$

其中, $\Gamma_1$  和  $\Gamma_2$  为线宽函数,它表示电极与分子之间的耦合强度,其公式为:

$$\Gamma_{1/2} = i[\Sigma_{1/2} - \Sigma_{1/2}^\dagger]/2$$

$\Sigma_{1/2}$  与  $\Sigma_{1/2}^\dagger$  分别为左右电极的自能矩阵。在透射系数公式中, $G^R(E)$  和  $G^A(E)$  分别为延迟(retarded)和提前(advanced)格林函数。在 0 V 和 0 K 下,分子器件的电导可由透射系数求得<sup>[33]</sup>:

$$G = \frac{2e^2}{h} T(E)$$

其中, $\frac{2e^2}{h}$  为量子电导,用  $G_0$  表示。由此可见,研究分子电子输运最关键的步骤就是求解透射系数  $T(E)$ 。在透射谱计算中,设置了 10×10 的 K 点,这个值足以得到收敛的透射曲线。

## 3 结果与讨论

### 3.1 三种分子价态下电子输运性质

图 1 分别是 HS-4V4-SH 三种价态的分子与其对应的分子结结构,中性分子 V、正一价分子 V<sup>+</sup> 和正二价分子 V<sup>2+</sup> 以及对应的分子结结构 DV、DV<sup>+</sup> 和 DV<sup>2+</sup>。为了使分子带有一个和两个正电荷,分别在分子周围引入一个和两个三氟乙酸离子(TFA<sup>-</sup>)。为了验证 TFA<sup>-</sup> 离子的引入导致了主体分子价态的变化,分别对三种价态分子的吡啶环之间的碳碳键长、二面角、Mulliken 电荷和 NBO 电荷作了计算,结果如表 1 所示。从表 1 中可得,在 V、V<sup>+</sup> 和 V<sup>2+</sup> 中,吡啶环之间的碳碳键长分别为 1.382 Å、1.431 Å 和 1.479 Å。与 V 相比,V<sup>+</sup> 和 V<sup>2+</sup> 碳碳键长分别增大了 0.049 Å 和 0.097 Å。对于 V<sup>2+</sup> 结构,吡啶环之间二面角为 51.0°,两个吡啶环之间发生扭转。而对于 V 与 V<sup>+</sup> 分子,吡啶环之间的二

面角分别减小为  $0.21^\circ$  和  $0.89^\circ$ , 表示在这两个价态中分子趋向于平面结构。对于  $V^+$  和  $V^{2+}$  分子, 不考虑  $TFA^-$  离子上的电荷,  $HS-4V4-SH$  分子的 Mulliken 电荷分别为 0.892、1.705。同样对分子进行 NBO 电荷分析,  $V^+$  与  $V^{2+}$  分子的 NBO 电荷分别为 0.936 和 1.884, 很接近 +1 与 +2 价分子所带电荷, 说明了利用  $TFA^-$  离子可以较好地描述  $HS-4V4-SH$  分子的价态。利用这三种价态的分子在 ATK 中构建分子结, 并进行结构优化。

同样, 对三种价态分子结吡啶环之间的 C-C 键长与二面角进行分析, C-C 键长分别为 1.391 Å、1.446 Å 和 1.479 Å, 它们的二面角分别为  $0.3^\circ$ 、 $1.3^\circ$  和  $50.8^\circ$ , 其与复合物态接近。同样, 对于  $V^+$  和  $V^{2+}$  分子结中主体分子, 其 Mulliken 电荷分别为 0.823 和 1.670, 与复合物中的值相比略有变化, 进一步说明通过  $TFA^-$  离子可以改变主体分子的价态, 从而基于此模型, 可以实现对不同价态分子结中电子输运性质进行探究。图 2 是三种价态分子结的透射谱。在透射谱图中, 对于 DV 结构, 分子的最前线占据轨道(HOMO)距电极的费米能级最近, 对分子结电导的贡献起主导作用, 其零偏压电导值为  $1.24 \times 10^{-3} G_0$ 。对于  $DV^+$  体系, 分子的 HOMO 能级距离电极费米能级最近, 分子结电导主要来自 HOMO 轨道的贡献, 电导值为  $1.35 \times 10^{-3} G_0$ 。可见, 中性与正一价体系电导值很接近, 这是由于吡啶环之间趋向于平面结构, 两个吡啶环之间电子结构离域, 有利于在分子结中的电子输运。对于  $DV^{2+}$  结构, 费米能级处的电导主要来源于 LUMO 能级的贡献。虽然 HOMO-1 与 HOMO 能级位置距离费米能级较近, 但由于透射峰的高度较低, 在费米能级处透射系数主要来源于 LUMO 轨道。LUMO 能级位置距离金电极费米能级位置相对较远, 分

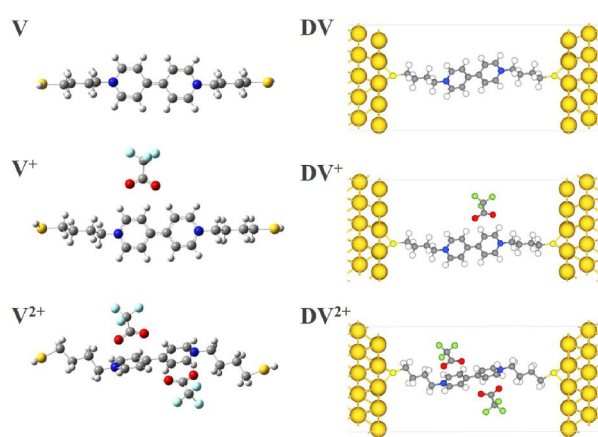


图 1  $HS-4V4-SH$  三种价态的分子与其对应的分子结结构 (网络版彩图)

Figure 1 Three valences states of  $HS-4V4-SH$  molecule and the corresponding structures of molecular junction (color on line)

子结电导值较小, 其值为  $1.84 \times 10^{-5} G_0$ 。上述结果表明, 中性与正一价分子结的电导值比正二价的约大 2 个数量级, 这建议紫罗碱分子的氧化还原态转变可用于实现分子开关的功能。与实验研究结果的开关比相比, 大了约两个数量级<sup>[34]</sup>。这是由于通过引入  $TFA^-$  离子来模拟紫罗碱衍生物分子正二价结构, 吡啶环之间的扭转角偏大, 导致正二价分子结构的 LUMO 能级位置距离金电极费米能级较远, 电导值较小, 是实验研究紫罗碱衍生物的开关比与本文理论结果有较大差异的主要原因, 这也说明实验上可以通过门电压来调控吡啶环之间的扭转角来增加开关比。

为了进一步理解分子结的电子输运, 比较了分子复合物和分子结中分子的电子结构。图 3 是对分子结电导起决定作用的电子能级, 中性和正

表 1 六种结构中吡啶环之间碳碳键长、二面角、Mulliken 电荷与 NBO 电荷

Table 1 Carbon-carbon bond length and dihedral angle between pyridine rings, Mulliken charge and NBO charge of six structures

State	C-C bond (Å)	Dihedra angle	Mulliken charge (elec.)	NBO charge (elec.)
V	1.382	$0.2^\circ$	-	-
$V^+$	1.431	$0.9^\circ$	0.892	0.936
$V^{2+}$	1.479	$51.0^\circ$	1.705	1.884
DV	1.391	$0.3^\circ$	-	-
$DV^+$	1.446	$1.3^\circ$	0.823	-
$DV^{2+}$	1.479	$50.8^\circ$	1.670	-

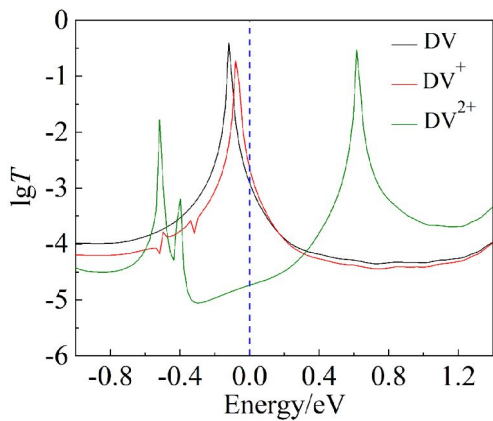


图 2 三种价态分子结的透射谱图(网络版彩图)

Figure 2 Transmission spectra of three states (color on line)

一价体系为 HOMO 能级,而正二价的为 LUMO 能级。对于中性结构,分子复合物与分子结中分子的电子结构形状相同,HOMO 轨道主要布局在吡啶环的  $\pi$  轨道上。对于正一价结构,分子的 HOMO 分布在吡啶环的  $\pi$  轨道上,轨道形状与中性的相近。这是由于从正二价离子还原到正一价和中性分子,电子均填充在正二价的 LUMO 轨道,其是一个离域的  $\pi$  轨道,有利于稳定化平面结构。

### 3.2 扭转角对 HS-4V4-SH 分子电导的影响

为了探究吡啶环之间的夹角对电子运输的影响,我们比较了不同复合离子如三氟乙酸(TFA)、六氟化磷( $\text{PF}_6$ )和四氟化硼( $\text{BF}_4$ )对吡啶环之间夹角的影响。如图 4A 所示,采用这三种复合离子,吡啶环之间的扭转角分别是  $50.8^\circ$ 、 $56.1^\circ$  和  $62.3^\circ$ 。同时,如 4B 所示,无离子引入时,费米能级处的透射

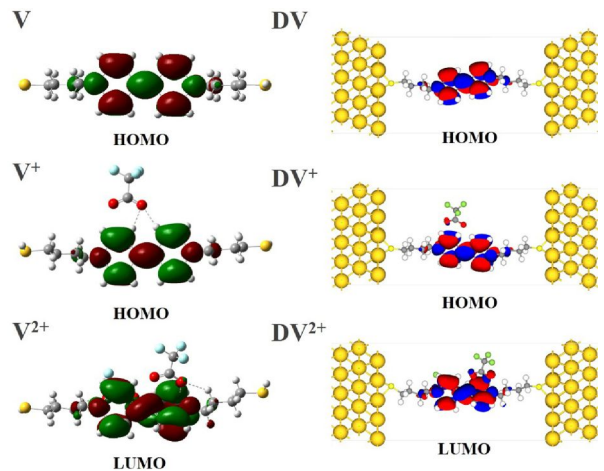


图 3 分子与分子结中分子的 HOMO 与 LUMO 能级电子结构。(网络版彩图)

Figure 3 Electronic structures of HOMO and LUMO levels in molecule and the corresponding molecular junctions. (color on line)

系数的贡献由 HOMO 能级主导,而有离子引入时,由 LUMO 能级主导。这是由于分子从正二价到中性,吡啶环之间由存在扭转角到共轭体系的转变,从而电子结构由 LUMO 轨道变成靠近费米能级的 HOMO 轨道,与 3.1 计算一致。从透射谱图可得,随着吡啶环之间扭转角度的增加,分子的 LUMO 能级向远离费米能级的方向移动,进而导致在零偏压处透射系数降低。如图 4A 所示,其电导值分别是  $1.84 \times 10^{-5} G_0$ 、 $8.58 \times 10^{-6} G_0$  和  $2.84 \times 10^{-6} G_0$ ,电导逐渐减小。与共轭中性分子电导值  $1.24 \times 10^{-3} G_0$  相比,相差约 2~3 个数量级。计算结果也表明,当分子扭

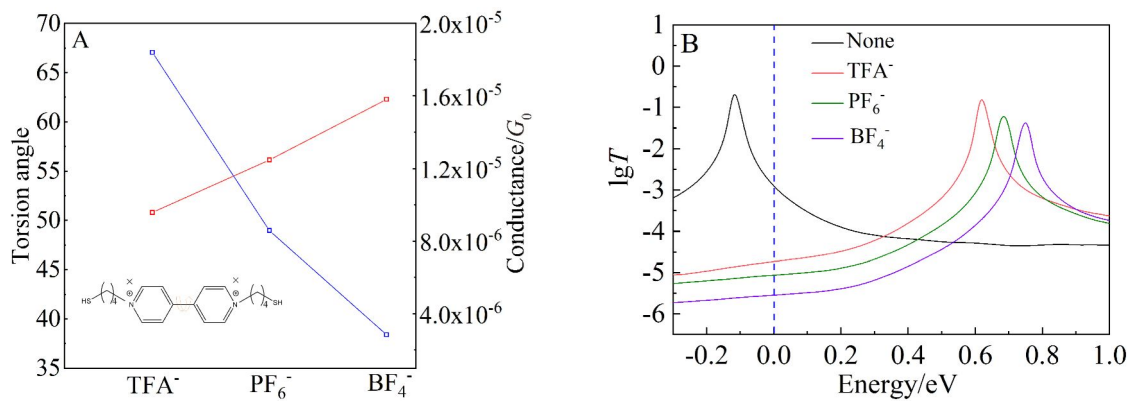


图 4 A 引入不同离子对分子电导和吡啶环之间扭转角的影响;B. 分子结的透射谱图。(网络版彩图)

Figure 4 A. Conductance and torsion angle plots of pyridine ring under different introduced ions; B. Transmission spectra of molecular junctions. (color on line)

转角度增加约  $6^\circ$  时,分子结电导会变小约 3 倍。在实验上,改变电化学门电压可以实现吡啶环之间扭转角的变化<sup>[4]</sup>,因此,可以通过控制电化学门电压来实现紫罗碱衍生物功能分子的开关行为。

### 3.3 分子电导与烷基链长的关系

为了进一步研究紫罗碱衍生物的电学性质,对  $N = 2n$  个 HS- $n$ V $n$ -SH ( $n = 2 \sim 7$ ) 分子的透射谱进行分析,其中  $n$  是一端亚甲基的数目。如图 5A 所示,费米能级处的透射系数主要来源于分子 HOMO 能级的贡献,而且随着  $\text{CH}_2$  数目的增加,透射系数显著减小。在透射谱图中,与 HOMO 能级相关的透射峰位置几乎不发生变化。图 5B 是分子结中 S- $n$ V $n$ -S 分子的能级排布,从图中可知,分子的 HOMO 能级相对 LUMO 能级更加接近电极的费米能级,而且随着  $\text{CH}_2$  的数目增加,两个能级的位置几乎不变, HOMO-LUMO 能隙也不随之改变。这表明分子结透射系数的降低主要来源于随着  $\text{CH}_2$  数目的增加,分子与金电极之间的耦合作用减弱,导致 HOMO 峰的宽度变窄,进而导致在费米能级处的透射系数降低,最终导致分子结的电导减小。

根据理论计算的透射谱,在费米能级处的透

射值即为分子零偏压下的电导值。表 2 列出了随着分子链长度增加,零偏压电导值减小,这说明在零偏压下电子的运输能力随着烷基链中  $\text{CH}_2$  数目的增加而降低。图 5 是  $\ln(G/G_0)$ - $n$  关系。结果表明,  $\ln(G/G_0)$  与  $n$  之间呈现很好的线性关系,这个关系正好符合经验公式  $G = A \exp(-\beta_n n)$ <sup>[35,36]</sup>。通过直线的斜率,可以计算得到分子随烷基链的增加,单分子结电导值的衰减因子  $\beta_n = 2.012$ ,进而得到  $\beta_N = \beta_{2n} = 1.006$ ,即每个亚甲基的衰减因子约为 1。比实验上正一价与正二价紫罗碱衍生物每个亚甲基衰减因子(约  $0.76 \pm 0.13$ )明显大些<sup>[37]</sup>,而与烷基链分子实验和理论计算的衰减因子 1 很接近<sup>[38-42]</sup>,这也说明了随着烷基链长的增加,DFT-NEGF 理论方法能更好的预测紫罗碱衍生物分子零偏压电导。

## 4 结 论

本文通过对紫罗碱衍生物不同价态的电子运输性质进行了理论模拟研究,证明中性和正一价态的电导值比正二价态的大了两个数量级。计算分析了正二价态的电导显著低的原因是分子的吡啶环之间的扭转角较大,其共轭性较差,LUMO 轨道距离电极费米能级较远,导致电导值减小。这为调控 HS-4V4-SH 分子氧化还原态来实现分子开关

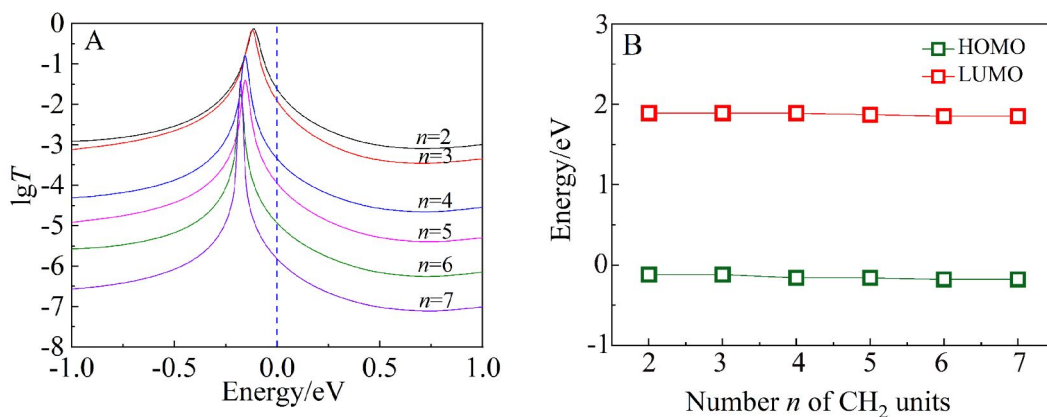


图 5 A. 不同碳链长的透射谱图; B. 分子前线轨道能级随烷基链长的变化(网络版彩图)

Figure 5 A. Transmission spectra of different carbon chain lengths; B. Energy level alignment of frontier orbitals as a function of  $\text{CH}_2$  unit number ( $n$ ) (color on line)

表 2 不同烷基链分子长度(两端 S 原子之间的长度)零偏压电导值( $G_0 \approx 77.4 \mu\text{S}$ )

Table 2 Conductance values for different numbers  $\text{CH}_2$  units ( $n$ )

$n$	2	3	4	5	6	7
$L/\text{nm}$	1.493	1.600	1.977	2.098	2.437	2.631
$G/G_0$	$2.31 \times 10^{-2}$	$1.19 \times 10^{-2}$	$4.44 \times 10^{-4}$	$1.10 \times 10^{-4}$	$1.15 \times 10^{-5}$	$1.50 \times 10^{-6}$

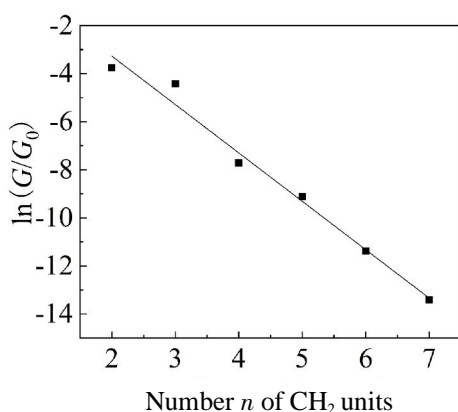


图 6 分子电导值与  $\text{CH}_2$  数目关系的指数拟合曲线

Figure 6 Relationship and fitting line between molecular conductance and number of  $\text{CH}_2$  units ( $n$ )

功能提供了理论基础。同时,本文发现  $\text{HS}-n\text{Vn}-\text{SH}$  分子的电导值会随着  $\text{CH}_2$  的数目增加呈指数形式下降,其衰减因子为 1.006,与实验和理论获得烷基链分子的衰减因子 1 一致,其主要通过改变分子与金电极之间的耦合强度来实现的,证明烷基链的数目对调控紫罗碱分子的电导起着至关重要的作用。

### 参考文献(References):

[1] Moore G E. Cramming more components onto integrated circuits[J]. Electronics, 1965, 38(8): 114-117.

[2] Jia C C, Ma B J, Xin N, Guo X F. Carbon electrode-molecule junctions: A reliable platform for molecular electronics[J]. Acc. Chem. Res., 2015, 48(9): 2565-2575.

[3] Aviram A, Ratner M A. Molecular rectifiers[J]. Chem. Phys. Lett., 1974, 29(2): 277-283.

[4] Xin N, Guan J X, Zhou C G, et al. Concepts in the design and engineering of single-molecule electronic devices[J]. Nat. Rev. Phys., 2019, 1(3): 211-230.

[5] Jia C C, Migliore A, Xin N, Huang S Y, Wang J Y, Yan 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. Covalently bonded single-molecule junctions with stable and reversible photoswitched conductivity[J]. Science, 2016, 352(6292): 1443-1445.

[6] Tan Z B, Zhang D, Tian H R, Wu Q Q, Hou S J, Pi J C, Sadeghi H, Tang Z, Yang Y, Liu J Y, Tan Y Z, Chen Z B, Shi J, Xiao Z Y, Lambert C, Xie S Y, Hong W J. Atomically defined angstrom-scale all-carbon junctions[J]. Nat. Commun., 2019, 10(1): 1748.

[7] Yang Y(杨扬), Liu J Y(刘俊扬), Yan R W(晏润文),

Wu D Y(吴德印), Tian Z Q(田中群). Mechanism and characterization of electron transport through metal/molecule/metal junctions[J]. Chem. J. Chin. Univ.-Chin.(高等学校化学学报), 2015, 36(1): 9-23.

- [8] Qi Y H, Guan D R, Liu C B. DFT study of the transport properties of molecular wire at low bias[J]. Chin. J. Chem., 2006, 24(3): 326-330.
- [9] He Y Y(贺园园), Zhao J W(赵健伟). Effects of conformational transformations on electronic transport properties of optical molecular switches: An *ab initio* study[J]. J. Electrochem.(电化学), 2014, 20(3): 243-259.
- [10] Zhou C, Li X X, Gong Z L, Jia C C, Lin Y W, Gu C H, He G, Zhong Y W, Yang J L, Guo X F. Direct observation of single-molecule hydrogen-bond dynamics with single-bond resolution[J]. Nat. Commun., 2018, 9(1): 807.
- [11] Jöckel F, Watson M D, Müllen K, Rabe J P. Prototypical single-molecule chemical-field-effect transistor with nanometer-sized gates[J]. Phys. Rev. Lett., 2004, 92(18): 188303.
- [12] Liu B, Blaszczyk A, Mayor M, Wandlowski T. Redox-switching in a viologen-type adlayer: An electrochemical shell-isolated nanoparticle enhanced raman spectroscopy study on Au(111)-(1×1) single crystal electrodes[J]. ACS Nano, 2011, 5(7): 5662-5672.
- [13] Li J H, Cheng G J, Dong S J. Electrochemical study of the interfacial characteristics of redox-active viologen thiol self-assembled monolayers[J]. Thin Solid Films, 1997, 293(1): 200-205.
- [14] Osorio H M, Martín S, Milan D C, Gonzalez-Orive A, Gluyas JBG, Higgins S J, Low P J, Nichols R J, Cea P. Influence of surface coverage on the formation of 4,4'-bipyridinium (viologen) single molecular junctions[J]. J. Mater. Chem. C, 2017, 5(45): 11717-11723.
- [15] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09, revision D. 01[M]. Wallingford, CT; Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [16] Becke A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange[J]. J. Chem. Phys., 1993, 98(7): 5648-5652.
- [17] Krishnan R, Binkley J S, Seeger R, Pople J A. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions[J]. J. Chem. Phys., 1980, 72(1): 650-654.
- [18] McLean A D, Chandler G S. Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, Z=11-18[J]. J. Chem. Phys., 1980, 72(10): 5639-5648.
- [19] Kohn W, Sham L J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects[J]. Phys. Rev., 1965, 140(4A): A1133-A1138.

- [20] Calais J L. Density-functional theory of atoms and molecules[J]. *Int. J. Quantum Chem.*, 1993, 47(1): 101-101.
- [21] Becke A D. Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics[J]. *J. Chem. Phys.*, 2014, 140(18): 18A301.
- [22] Thygesen K S. Electron transport through an interacting region: The case of a nonorthogonal basis set[J]. *Phys. Rev. B*, 2006, 73(3): 035309.
- [23] Gruss D, Velizhanin K A, Zwolak M. Landauer's formula with finite-time relaxation: Kramers' crossover in electronic transport[J]. *Sci. Rep.*, 2016, 6: 24514-24514.
- [24] Ernzerhof M, Perdew J P. Generalized gradient approximation to the angle- and system-averaged exchange hole [J]. *J. Chem. Phys.*, 1998, 109(9): 3313-3320.
- [25] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, Jackson K A, Pederson M R, Singh D J, Fiolhais C. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation[J]. *Phys. Rev. B*, 1992, 46(11): 6671-6687.
- [26] Becke A D. Density functional calculations of molecular bond energies[J]. *J. Chem. Phys.*, 1986, 84(8): 4524-4529.
- [27] Becke A D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior[J]. *Phys. Rev. A*, 1988, 38(6): 3098-3100.
- [28] Hofst R, Ford M, García-Suárez V, Lambert C J. The effect of stretching thiy- and ethynyl-Au molecular junctions[J]. *J. Phys.-Condes. Matter*, 2007, 20(2): 025207.
- [29] Taylor J, Guo H, Wang J. *Ab initio* modeling of quantum transport properties of molecular electronic devices [J]. *Phys. Rev. B*, 2001, 63(24): 245407.
- [30] Meir Y, Wingreen N S. Landauer formula for the current through an interacting electron region[J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, 68(16): 2512-2515.
- [31] Kim Y H, Tahir-Kheli J, Schultz P A, Goddard W A. First-principles approach to the charge-transport characteristics of monolayer molecular-electronics devices: Application to hexanedithiolate devices[J]. *Phys. Rev. B*, 2006, 73(23): 235419.
- [32] Landauer R, Martin T. Barrier interaction time in tunneling[J]. *Rev. Mod. Phys.*, 1994, 66(1): 217-228.
- [33] Datta S. Quantum transport: atom to transistor[M]. Cambridge university press, 2005.
- [34] Haiss W, van Zalinge H, Higgins S J, Bethell D, Hobenreich H, Schiffrin D J, Nichols R J. Redox state dependence of single molecule conductivity[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, 125(50): 15294-15295.
- [35] Magoga M, Joachim C. Conductance and transparency of long molecular wires[J]. *Phys. Rev. B*, 1997, 56(8): 4722-4729.
- [36] Samanta M P, Tian W, Datta S, Kubiak C P. Electronic conduction through organic molecules[J]. *Phys. Rev. B*, 1996, 53(12): R7626-R7629.
- [37] Li Z, Pobelov I, Han B, Wandlowski T, Blaszczyk A, Mayor M. Conductance of redox-active single molecular junctions: an electrochemical approach[J]. *Nanotechnology*, 2006, 18(4): 044018.
- [38] Li C, Pobelov I, Wandlowski T, Bagrets A, Arnold A, Evers F. Charge transport in single Au | alkanedithiol | Au junctions: coordination geometries and conformational degrees of freedom[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130(1): 318-326.
- [39] Xu B, Tao N J. Measurement of single-molecule resistance by repeated formation of molecular junctions[J]. *Science*, 2003, 301(5637): 1221.
- [40] Li X L, He J, Hihath J, Xu B Q, Lindsay S M, Tao N J. Conductance of single alkanedithiols: Conduction mechanism and effect of molecule-electrode contacts[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128(6): 2135-2141.
- [41] Guo S, Hihath J, Drez-Pérez I, Tao N J. Measurement and statistical analysis of single-molecule current-voltage characteristics, transition voltage spectroscopy, and tunneling barrier height[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133(47): 19189-19197.
- [42] Yan R W, Jin X, Guan S Y, Zhang X G, Pang R, Tian Z Q, Wu D Y, Mao B W. Theoretical study of quantum conductance of conjugated and nonconjugated molecular wire junctions[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120(22): 11820-11830.

## Theoretical Study on Electrical Properties of Molecular Junctions of Viologen Derivatives

Zhuan-Yun Cai, Jia Liu, Si-Yuan Guan, De-Yin Wu\*, Zhong-Qun Tian

(Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

**Abstract:** In this paper, the electrical properties of molecular junctions formed *N,N'*-bis(4-thioalkyl)-4,4'-bipyridinium (viologen) moiety between two gold (Au) electrodes have been investigated by combining density functional theory and non-equilibrium Green's functional approach. To modulate the viologen molecule to be a cation with one and two positive charges ( $V^+$  and  $V^{2+}$ ), we introduce one and two trifluoroacetic acid ions ( $TFA^-$ ) around the molecule, respectively. The valence states of  $V^+$  and  $V^{2+}$  are confirmed by checking Mulliken and NBO charges. Then the relationship between molecular conductance and electronic structures of the neutral state  $V$ , the radical state  $V^+$  and dication  $V^{2+}$  are analyzed in detail. The results in analyzing transmission spectra of the three states reveal that the conductance values of  $V$  and  $V^+$  are two orders of magnitude larger than that of  $V^{2+}$ . This suggests that the redox states of viologen molecules can be used to realize the function of molecular switches. Our calculated results also show that increasing the torsion angle between two pyridine rings of the S-4V4-S molecule will decrease the conductance. By comparing different ions of  $TFA^-$ ,  $PF_6^-$  and  $BF_4^-$ , the calculated results show that the molecular junction conductance decreases about 3 times when the torsion angle increases by about  $6^\circ$ . It indicates that increasing the torsion angle of the dication  $V^{2+}$  can improve significantly switching ratio of viologen derivatives molecules. At the same time, the calculated results show that increasing the number of methylene groups in alkyl chains ( $HS-nVn-SH$ ,  $n = 2 \sim 7$ ), the conductance values of molecular junctions decrease exponentially, and the attenuation factor of each methylene is about 1 close to alkanedithiol molecules in literatures experimentally and theoretically. This also shows that as the alkyl chain length increases, the DFT-NEGF theoretical method can better predict the zero-bias conductance of the viologen derivative molecule.

**Key words:** viologen; redox active center; molecule conductance; density functional theory; non-equilibrium green's function