

[Article]

www.chem.pku.edu.cn/whxb

## Al-C<sub>60</sub>-Al 分子结电子输运特性的第一性原理计算

黄 飙 张家兴 李 锐 申自勇\* 侯士敏 赵兴钰 薛增泉 吴全德

(北京大学信息科学技术学院, 北京大学纳米器件物理与化学教育部重点实验室, 北京 100871)

**摘要** 利用基于密度泛函理论的格林函数方法, 计算了 Al-C<sub>60</sub>-Al 分子结的电子输运特性. 考虑了 C<sub>60</sub> 分子在铝电极表面的原子结构弛豫, 计算结果表明共振传导是 Al-C<sub>60</sub>-Al 分子结电子输运的主要特征, 在费米能级附近的电导约为 1.14G<sub>0</sub> (G<sub>0</sub>=2e<sup>2</sup>/h). 投影态密度(PDOS)分析表明, Al-C<sub>60</sub>-Al 分子结的电子输运主要通过 C<sub>60</sub> 分子的最低空分子轨道(LUMO)和次低空分子轨道(LUMO+1)进行. 讨论了 C<sub>60</sub> 分子和铝电极之间距离的变化对其电子输运特性的影响.

**关键词:** Al-C<sub>60</sub>-Al 分子结, 电子输运, 密度泛函理论, 格林函数方法

中图分类号: O641

## First-principles Calculation of the Conductance of the Al-C<sub>60</sub>-Al Junction

HUANG, Biao ZHANG, Jia-Xing LI, Rui SHEN, Zi-Yong\* HOU, Shi-Min ZHAO, Xing-Yu

XUE, Zeng-Quan WU, Quan-De

(Key Laboratory for the Physics and Chemistry of Nanodevices of Ministry of Education, School of Electronics Engineering and Computer Science, Peking University, Beijing 100871, P.R. China)

**Abstract** The conductance of an Al-C<sub>60</sub>-Al molecule junction is calculated using a density functional theory combined with Green's function method. When the molecule is connected to the electrodes and allowed to relax, resonant conductance is the main feature of the transport properties of the Al-C<sub>60</sub>-Al molecule junction. The conductance around the Fermi level is determined to be about 1.14G<sub>0</sub> (G<sub>0</sub>=2e<sup>2</sup>/h). Analysis of the density of states projected onto the frontier molecular orbitals of the C<sub>60</sub> molecule shows that electron transport occurs primarily through the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) and the second lowest unoccupied molecular orbital (LUMO+1) of C<sub>60</sub>. The dependence of the junction conductance on the distance between the C<sub>60</sub> molecule and the electrodes is also discussed.

**Keywords:** Al-C<sub>60</sub>-Al molecule junction, Electron transport, Density functional theory, Green's function method

几十年来, 微电子器件的发展一直遵循着著名的“摩尔定律”, 当今最先进的硅工艺水平已经使得光刻线宽达到 65 nm, 门电极宽度达到 50 nm. 随着器件尺度的进一步缩小, 由于量子隧穿、连接的延迟、门氧化绝缘层的可靠性、严重的能量耗散等效应<sup>[1]</sup>, 使得器件集成度难以再按照过去的速度持续发展. 基于分子的电子学和器件工艺有可能使未来的集成

电路技术走出“摩尔定律”失效的困境. 用分子作为器件具有天然的优势, 它的大小是在纳米尺度, 而且能以自组装的方式组成器件; 由于分子电子态的局域性, 选择合适的分子并加以裁剪和组装, 就能实现许多崭新的功能, 而且在成本、性能以及避免能量耗散方面有明显的优势<sup>[2]</sup>.

把一个分子连接到加了偏压的两个电极上就组

Received: July 1, 2005; Revised: September 23, 2005. \*Correspondent, E-mail: szy@ele.pku.edu.cn; Tel: 010-6276 2444.

国家自然科学基金(50202001, 90206048, 90406014, 20371004, 60371005), 国家重点基础研究(2001CB610503)资助项目

©Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

成了一个最基本的两端分子器件——单分子结<sup>[3-4]</sup>. 单分子结是一个开放系统, 分子和电极间的相互作用使得原来分立的分子能级发生移动和展宽, 态密度(DOS)变为连续分布; 分子和电极之间的电荷转移也改变了空间的静电势分布. 分子结的电子输运过程是一个复杂的非平衡的量子力学过程. 基于密度泛函理论(DFT)的非平衡格林函数方法(NEGF)是一个很好的处理开放系统中电子输运的计算模型<sup>[5-9]</sup>. 我们利用格林函数方法对由联吡啶分子和金电极构成的单分子结的电导进行了理论计算, 零偏压附近的电导计算值与实验结果相符合<sup>[9]</sup>.

在各种分子当中, 人造材料如富勒烯和碳纳米管由于其独特的几何和电子结构, 被认为将在未来的分子电子学领域占有重要地位. 自从 1985 年  $C_{60}$  被合成以来<sup>[10]</sup>, 科学家无论从理论上还是从实验上都对它进行了大量的研究, 揭示了  $C_{60}$  的许多特性. 吸附在贵金属表面的  $C_{60}$  分子与基底原子形成离子键, 分子与基底之间存在显著的电荷转移<sup>[11-16]</sup>; 在铝表面,  $C_{60}$  分子与铝原子形成较强的极性共价键,  $C_{60}$  分子发生形变<sup>[17-20]</sup>; 将碱金属(K、Rb等)掺入  $C_{60}$  形成的  $M_3C_{60}$  化合物具有超导电性<sup>[21-23]</sup>, 碱金属原子的  $s$  电子转移到  $C_{60}$  的最低空分子轨道(LUMO)上; 向  $C_{60}$  碳笼内引入金属原子形成的金属富勒烯也展示了可应用于材料学、生物学和医学的特性, 如  $Gd@C_{60}$  的衍生物可用作核磁共振(NMR)的对照剂<sup>[24]</sup>.

要把  $C_{60}$  分子应用于电子器件, 首先需要从理论上了解单个  $C_{60}$  分子的电学特性. 低偏压下分子结的电学特性主要取决于能量在费米能级( $E_f$ )附近的前沿分子轨道与电极表面电子态相互作用的情况, 因此研究前沿分子轨道如何参与电子输运对了解分子结的电学特性有重要意义. 已有的研究对  $C_{60}$  分子的各个前沿分子轨道与电极的作用, 以及它们如何参与电子输运的情况尚未进行详细分析<sup>[25-26]</sup>. 本文通过对由  $C_{60}$  分子和铝电极构成的 Al- $C_{60}$ -Al 分子结的电子输运特性进行第一性原理计算, 试图揭示其电子输运过程的更多特性.

## 1 计算方法

Al- $C_{60}$ -Al 分子结的电子输运特性计算使用的是基于密度泛函理论的格林函数方法. 从两侧铝电极取若干个铝原子与  $C_{60}$  分子组成扩展分子, 此时的电极区由半无限大铝电极去掉那些被包含进扩展分子的铝原子构成. 由于金属电极的静电屏蔽效应,

电极区静电势的改变以及电荷转移仅涉及到分子与电极界面附近 1~2 个原子层, 考虑到我们所采取的  $C_{60}$  分子与铝电极表面的相对位置, 在每个电极表面我们只取与分子最近邻的 3 个铝原子与  $C_{60}$  分子一起组成扩展分子. 并且假定扩展分子只与电极区内最近邻的铝原子存在耦合作用. 我们把扩展分子与其最近邻的铝原子组成团簇, 如图 1 所示, 对其电子结构进行 DFT 计算. 平衡态下扩展分子在该团簇中所处的外势环境与其连接在半无限大电极上时的外势环境大体相同, 则扩展分子的费米能级  $E_f$  就近似等于半无限大金属块体的费米能级, 这可由扩展分子的中性条件来检验<sup>[6]</sup>.

利用 Gaussian03 软件包完成 DFT 计算<sup>[27]</sup>: 结构优化计算采用 B3LYP 交换关联泛函, 分子结电子输运特性计算采用 BLYP 交换关联泛函<sup>[28-31]</sup>; 碳原子采用 3-21G 基组<sup>[32]</sup>, 铝原子在结构优化时采用 3-21G 基组, 在计算输运时采用 CEP-4G\* 基组<sup>[33]</sup>. 运用格林函数方法处理电子输运问题关键的一步是求解扩展分子的格林函数, 扩展分子的推迟(retard)格林函数为

$$G^R(E)=[ES-F-\Sigma^R-\Sigma^R]^{-1} \quad (1)$$

这里  $E$  是电子的能量,  $S$  是所选基组的重叠矩阵,  $F$  是扩展分子的哈密顿矩阵;  $\Sigma^R_{(2)}$  为自能项, 它描述了电极对扩展分子的影响. 自能项可表示为

$$\Sigma^R_{(2)}=\tau_{1(2)}g_{1(2)}\tau_{1(2)}^\dagger \quad (2)$$

其中,  $\tau_{1(2)}$  为扩展分子与电极的耦合矩阵,  $\tau_{1(2)}^\dagger$  为耦合矩阵的厄米共轭,  $g_{1(2)}$  为电极表面格林函数矩阵. 电极表面格林函数矩阵是通过迭代方法计算得到的<sup>[34]</sup>, 计算时采用了铝块体的紧束缚参数<sup>[35]</sup>.

通过分子结的传输系数为<sup>[36]</sup>

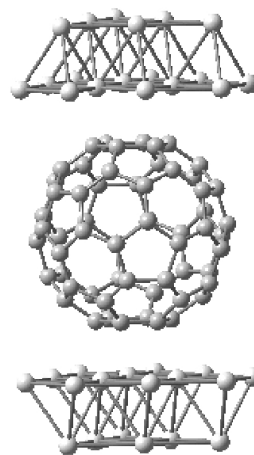


图 1 Al- $C_{60}$ -Al 分子结原子结构示意图

Fig.1 Atomic geometry of the Al- $C_{60}$ -Al molecule junction

$$T(E)=\text{Tr}[F_1 G^R F_2 G^A] \quad (3)$$

其中  $G^A$  是超前格林函数, 它等于推迟格林函数的厄米共轭;  $F_{1(2)}$  是展宽函数, 它等于  $\Sigma_{i(2)}^R$  虚部负值的2倍;  $\text{Tr}$  表示对矩阵求迹. 零偏压附近分子结的电导为

$$G=(2e^2/h)T(E_f) \quad (4)$$

$E_f$  为费米能级. 态密度(density of state, DOS)可表示为

$$\text{DOS}(E)=\text{Tr}[i(G^R-G^A)S]/2\pi \quad (5)$$

## 2 结果与讨论

用 B3LYP/3-21G 对孤立的 C<sub>60</sub> 分子进行了结构优化, C=C 键和 C—C 键长的计算值分别为 0.139 和 0.146 nm, 与实验值 0.140 和 0.145 nm 相一致<sup>[37]</sup>. 对优化后的 C<sub>60</sub> 分子用 BLYP/3-21G 进行单点能计算, 其最高占据分子轨道-最低空分子轨道(HOMO-LUMO)间的能隙为 1.87 eV, 与已经报道的理论计算值和实验值(约 1.8 eV)相近<sup>[13, 38]</sup>.

当分子吸附于电极表面时, 分子的几何结构和电极的表面原子会发生弛豫. C<sub>60</sub> 分子吸附在金属表面时的取向和吸附位有多种形式, 在具有面心立方晶格结构的金属(如 Au、Ag、Cu、Al 等)的(111)表面, C<sub>60</sub> 分子通常以某个六元环平行于表面的形式吸附, 而且以空位吸附(六元环朝向基底的一个三重对称空位)和顶位吸附(碳六元环位于一个金属原子之上)两种形式最为普遍<sup>[11, 14-17]</sup>. Stengel 等人<sup>[20]</sup>对 C<sub>60</sub> 分子在 Al(111)表面吸附的第一性原理计算结果表明: 空位吸附是比较稳定的模式, 且基底原子的位置几乎没有改变; 但是, 对于顶位吸附模式, 基底的原子只有经过较大的重排甚至形成原子空缺时, 才能形成稳定的结构, 其原因是 C<sub>60</sub> 分子的六元环与基底之间形成的共价键积累较多电荷, 导致较大的库仑排斥, 迫使基底表面的原子排布发生显著的变动. C<sub>60</sub>

分子的顶位吸附导致基底表面原子显著重排甚至出现缺位的现象已被实验观察所证实<sup>[7]</sup>. 要很好地处理分子和电极表面原子的弛豫目前还没有比较简便的令人满意的方法. 对于 C<sub>60</sub> 分子与电极之间的相对位置, 考虑到顶位吸附模式下电极表面原子会受到更大的库仑排斥, 因此我们没有采用顶位吸附模式, 而是采用对表面原子排布影响较小的空位吸附模式. 在对团簇进行几何弛豫的过程中, 固定团簇中铝电极的间距为 1.09 nm, 并保持铝原子相对位置与块体中相同, 然后让团簇进行几何弛豫. 弛豫完成后 C<sub>60</sub> 分子朝向基底的碳六元环微微扩大, 其碳原子之间为 C—C 单键, 键长大约为 0.147~0.151 nm, 大于原来单双共轭成键时的键长; 碳原子与近邻铝原子之间的距离大约为 0.227~0.229 nm, 非常接近于碳原子和铝原子的共价半径之和.

弛豫后 C<sub>60</sub> 分子的几何结构发生变化, 对称性降低, 一些分子轨道的能量简并被部分解除<sup>[39]</sup>, 例如: 原来能量本征值为 -5.61 eV 的五重简并的 HOMO, 在弛豫后分裂为分别位于 -5.64 eV(二重简并)、-5.60 eV 和 -5.51 eV(二重简并)的三个能级; 三重简并的 LUMO 能级也发生分裂, 由原来的能量本征值 -3.74 eV 变为 -3.97 eV(二重简并)和 -3.71 eV. LUMO+1 和 LUMO+2 也发生变化, 但能级分裂非常小. 经过结构弛豫, 孤立 C<sub>60</sub> 分子的 HOMO-LUMO 能隙也由 1.87 eV 减小为 1.80 eV.

图2是平衡态下 Al-C<sub>60</sub>-Al 分子结的电导曲线和 C<sub>60</sub> 分子上的态密度曲线. 横坐标表示入射电子的能量, 虚竖线表示费米能级  $E_f$  位置,  $E_f$  取 Al(111) 面功函数实验值 4.24 eV 的负值<sup>[40]</sup>. 图 2(a) 中的电导峰与图 2(b) 中的 DOS 峰有明显的对应关系, 这说明分子结在这些能量处发生了共振传输. 在  $E_f$  处的电导约为

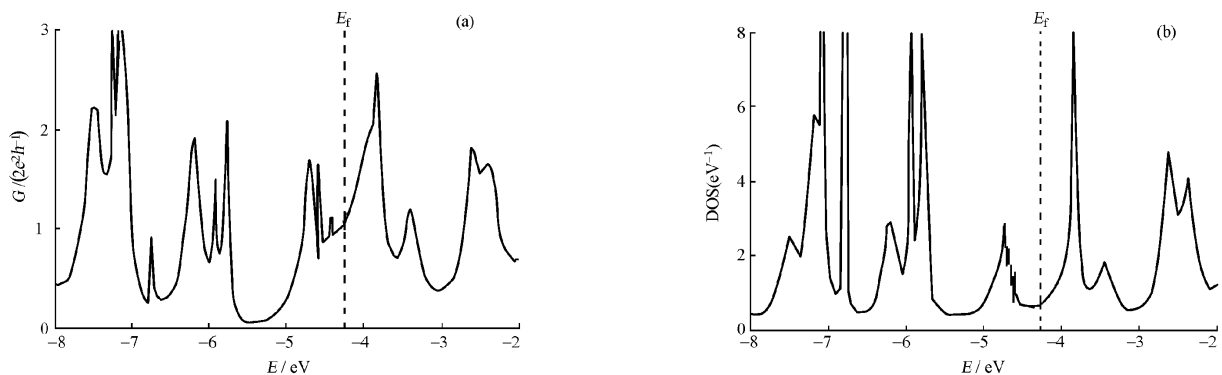


图 2 (a)弛豫后 Al-C<sub>60</sub>-Al 分子结的电导与入射电子能量关系图, (b) C<sub>60</sub> 分子上的 DOS 与入射电子能量关系图  
Fig.2 (a) Conductance of relaxed Al-C<sub>60</sub>-Al molecule junction as function of the injection energy of electron, (b) density of states(DOS) on C<sub>60</sub> molecule as function of the injection energy of electron

$1.14G_0(G_0=2e^2/h)$ , DOS 约为  $0.71 \text{ eV}^{-1}$ .

对投影到前沿分子轨道上的 PDOS 进行分析, 可以辨别不同的分子轨道对电子运输的贡献. 图3(a、b、c)分别为投影到 $C_{60}$ 的各前沿分子轨道上的 PDOS (虚线)和同族轨道的总 DOS(实线), 实竖线表示在孤立的 $C_{60}$ 分子中该分子轨道能级的位置. 同族轨道是指弛豫前 $C_{60}$ 分子中属于同一简并能级的各个分子轨道, 如由弛豫前 $C_{60}$ 分子中五重简并的HOMO 分裂形成的五条轨道称为 HOMO 族轨道, 按能量由低到高依次用数字下标 1、2、3、4、5 表示. PDOS 曲线右侧显示的是每个分子轨道的形状, 它反映了该分子轨道电子云密度的空间分布,  $C_{60}$  分子的空间取向与图 1 一致.

图 3(a)是投影到 HOMO 上的 PDOS, 共有三个峰, 峰位分别在 $-6.19$ 、 $-5.93$  和 $-5.77 \text{ eV}$ . 比较 PDOS 峰的能量位置与在孤立的  $C_{60}$  分子中该分子轨道能级的位置, 可以知道受电极作用后该分子轨道能量的变化情况. HOMO<sub>1</sub> 和 HOMO<sub>2</sub> 能量下降比较小, 只有  $0.13 \text{ eV}$ , 其 PDOS 的展宽也比较小, 宽度约为  $0.24 \text{ eV}$ ; HOMO<sub>4</sub> 和 HOMO<sub>5</sub> 能量下降  $0.68 \text{ eV}$ , 其 PDOS 有较大幅度的展宽, 宽度约为  $0.64 \text{ eV}$ ; HOMO<sub>3</sub> 的能量下降介于上面两者之间, 为  $0.33 \text{ eV}$ , PDOS 展宽约为  $0.50 \text{ eV}$ .

图3(b)是投影到LUMO上的PDOS, 共有两个峰, 左边的峰对应于LUMO<sub>1</sub>和LUMO<sub>2</sub>, 能量为 $-4.71 \text{ eV}$ ; 右边的峰对应于LUMO<sub>3</sub>, 能量为 $-3.83 \text{ eV}$ . LUMO<sub>1</sub> 和 LUMO<sub>2</sub> 的能级有较大幅度的移动, 比孤立  $C_{60}$  分子的 LUMO<sub>1</sub> 和 LUMO<sub>2</sub> 能级下降了  $0.74 \text{ eV}$ , 其 PDOS 也有较大幅度的展宽, 宽度大约  $0.50 \text{ eV}$ , 它们在  $E_f$  处共产生约  $0.21 \text{ eV}^{-1}$  的 DOS, 对 DOS 贡献显著; LUMO<sub>3</sub> 的能级只下降了  $0.12 \text{ eV}$ , PDOS 峰值约为  $6.66 \text{ eV}^{-1}$ , 宽度仅为  $0.28 \text{ eV}$ , 它在  $E_f$  处贡献的 DOS 不到  $0.01 \text{ eV}^{-1}$ .

图 3(c)是投影到 LUMO+1 轨道上的 PDOS, 与 LUMO 情况类似, 也有两个峰. 左边位于能量 $-3.87 \text{ eV}$ 的峰对应 (LUMO+1)<sub>2</sub>和(LUMO+1)<sub>3</sub>, 它们的峰值甚至超过了 LUMO<sub>3</sub>, 能量下降了  $0.97 \text{ eV}$ , PDOS 展宽约为  $0.62 \text{ eV}$ , 在  $E_f$  处贡献了约  $0.29 \text{ eV}^{-1}$  的 DOS, 对 DOS 的贡献也比较显著. 右边位于能量 $-3.41 \text{ eV}$ 的峰对应于(LUMO+1)<sub>1</sub>, 它的能级下降了  $0.11 \text{ eV}$ , PDOS 展宽约为  $0.52 \text{ eV}$ , 它在  $E_f$  处贡献的 DOS 非常微小.

低偏压下分子结的电子运输主要是通过  $E_f$  附

近的电子态进行的. 对PDOS的分析结果表明,  $C_{60}$  分子的LUMO<sub>1</sub>、LUMO<sub>2</sub>和(LUMO+1)<sub>2</sub>和(LUMO+1)<sub>3</sub> 的 PDOS 峰都在  $E_f$  附近, 对  $E_f$  附近的 DOS 有最主要的贡献; 其余分子轨道的 PDOS 在  $E_f$  处只剩下尾部. 因此,

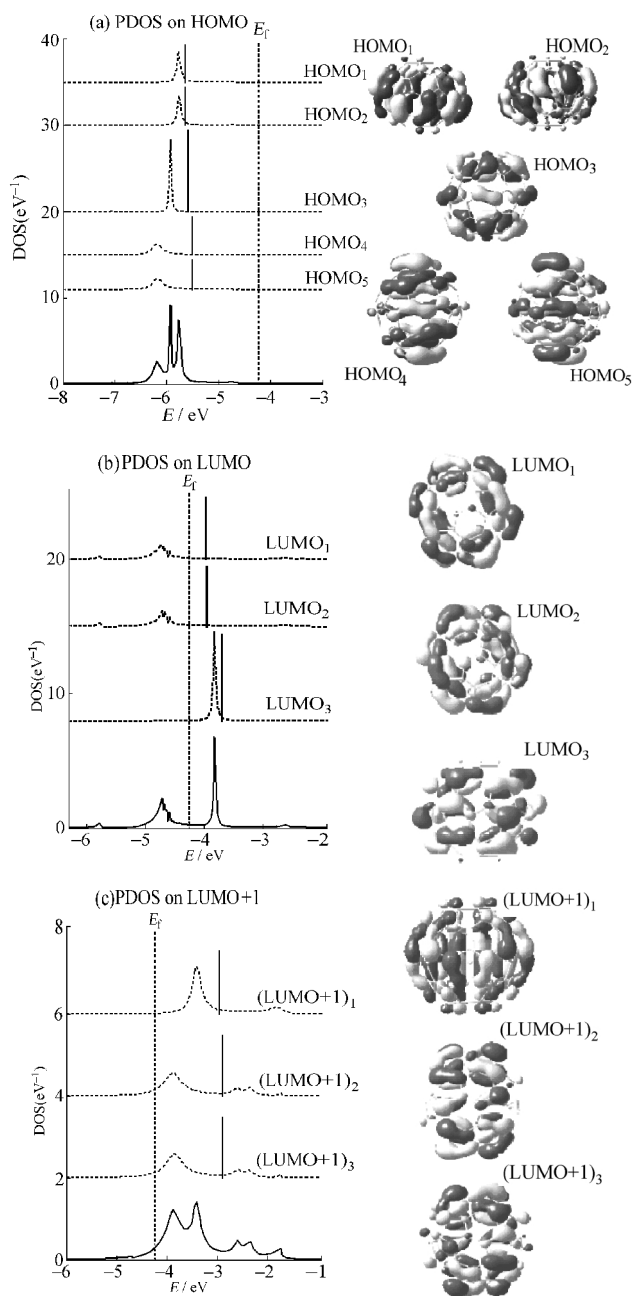


图 3 分子轨道投影态密度与入射电子能量关系曲线及相应的分子轨道形状

Fig.3 Projected DOS on MOs as function of the injection energy of electron and the shapes of MOs

- (a) projected DOS on HOMO and the shapes of HOMO;
- (b) projected DOS on LUMO and the shapes of LUMO;
- (c) projected DOS on LUMO+1 and the shapes of LUMO+1

Al-C<sub>60</sub>-Al分子结 $E_f$ 附近的电子输运主要由C<sub>60</sub>分子的LUMO<sub>1</sub>、LUMO<sub>2</sub>和(LUMO+1)<sub>2</sub>、(LUMO+1)<sub>3</sub>四条轨道贡献。

分子能级的移动和展宽程度反映了该分子轨道与电极之间相互作用的强度. 比较投影到每条分子轨道上的PDOS曲线与其电子云密度的空间分布, 我们发现分子能级的移动和展宽的大小取决于两个因素, 即孤立的C<sub>60</sub>分子中该分子能级相对于 $E_f$ 的位置和该分子轨道电子云密度的空间分布. 由图3(a)可知, 在孤立C<sub>60</sub>分子的HOMO族分子轨道中, HOMO<sub>4</sub>和HOMO<sub>5</sub>的能量最接近于 $E_f$ , 而且其电子云的空间分布比较弥散, 特别是在末端原子(我们将分子两端靠近电极的那些原子称为“末端原子”)上电子云也有较大密度的分布, 因而HOMO<sub>4</sub>和HOMO<sub>5</sub>的能级移动和展宽非常显著. 图3(b)中LUMO族分子轨道的LUMO<sub>1</sub>和LUMO<sub>2</sub>也属类似情况; 而LUMO<sub>3</sub>的能量尽管也很接近 $E_f$ , 但其电子云在末端原子上只有很微弱的分布, LUMO<sub>3</sub>的能级移动和PDOS展宽非常小. 在图3(c)中, 虽然孤立分子的(LUMO+1)<sub>2</sub>和(LUMO+1)<sub>3</sub>的能量离 $E_f$ 较远(超过1.3 eV), 但由于其电子云在末端原子上有较大密度的分布, 因而其能级移动和展宽都比较显著, 其PDOS得以扩展到 $E_f$ . 可见, 当C<sub>60</sub>分子的某个前沿分子轨道在朝向电极的碳六元环上有较大的电子云密度时, 该分子轨道与铝电极表面的电子态就容易有更大程度的重叠和杂化, 因而与电极作用就比较强, 该轨道的能量变化较大, PDOS的展宽也较大; 反之则比较小.

电极和C<sub>60</sub>分子之间的电荷转移直接影响到各分子轨道能级相对于金属电极 $E_f$ 的位置, 而且空间静电势的分布也会发生改变. 因此, 分子与电极间的电荷转移对分子结的电子输运特性有非常重要的影响. 在量子化学中, Mülliken电荷分析是常用的分析电荷分布的方法<sup>[41]</sup>. 但有关分子内电荷转移的实验和理论研究表明, Mülliken方法对电荷分布的计算并不准确, 而自然布居分析(NPA)方法能提供更为准确的计算结果<sup>[42-43]</sup>. 对扩展分子进行NPA计算分析, 发现C<sub>60</sub>上带有约2.5个负电荷. 这些由电极转移来的电子填充到C<sub>60</sub>分子位于 $E_f$ 以下的空电子态上. 由以上PDOS的分析可知, 电子主要转移到LUMO<sub>1</sub>和LUMO<sub>2</sub>上.

为了比较C<sub>60</sub>分子的原子结构弛豫对Al-C<sub>60</sub>-Al分子结电子输运特性的影响, 我们计算了C<sub>60</sub>分子未弛豫时该分子结的电子输运特性, C<sub>60</sub>分子的空间

取向, C<sub>60</sub>分子与铝电极之间的距离和图1所示的分子结相同. 未弛豫时分子结 $E_f$ 处的电导的计算值约为1.12 $G_0$ , 与弛豫后结果很接近, DOS为1.21 eV<sup>-1</sup>. 通过比较投影到每条分子轨道上的PDOS曲线与其电子云密度的空间分布, 我们发现: 由于孤立的C<sub>60</sub>分子未弛豫时其同族分子轨道的能量相同, 电子云密度的空间分布尤其是在末端原子上的分布也大体相同, 因而C<sub>60</sub>分子未弛豫时同族分子轨道与电极的作用强度基本相同, 能级的移动和展宽情况基本一致.

分子与电极之间的距离会影响分子能级与电极表面电子态的相互作用, 从而影响分子结的电子输运特性. 我们分别计算了Al-C<sub>60</sub>-Al分子结在不同的分子、电极间距时的电导和DOS曲线, 以考察分子和电极之间距离的改变对分子结电子输运特性的影响. 图4给出了不同的分子和电极间距时的电导曲线和DOS曲线, 两个铝电极之间的距离从1.09 nm增大到1.18 nm, 相当于Al—C键长从0.230 nm增大到0.280 nm. 我们发现: (1) 电导峰和DOS峰都随C<sub>60</sub>分子与电极之间距离的增大向高能端移动, 而且峰的宽度也变窄, 这表明随着C<sub>60</sub>分子和铝电极之间距离的增大, 铝电极和C<sub>60</sub>分子之间的相互作用减弱; (2) C<sub>60</sub>分子与电极之间距离增大对HOMO的影响小于对LUMO及LUMO+1的影响, 原因是LUMO和LUMO+1的能量更靠近 $E_f$ ; (3) 随着C<sub>60</sub>分子与电极之间距离增大,  $E_f$ 处电导和DOS从图4(a)到图4(c)逐渐减小, 到图4(d)却突然显著增大至1.8 $G_0$ ,

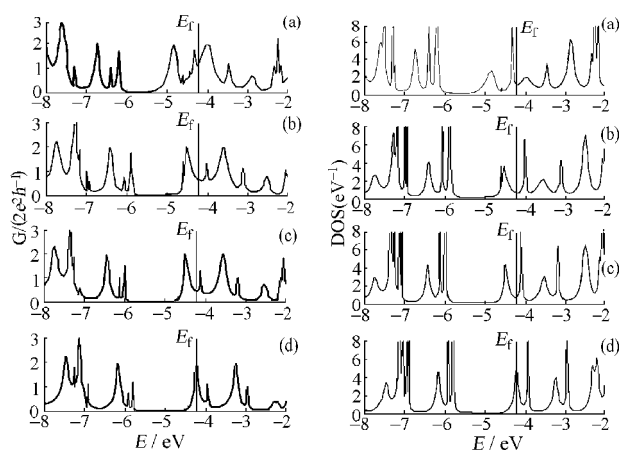


图4 不同电极间距 $L$ 下Al-C<sub>60</sub>-Al分子结的电导及C<sub>60</sub>分子上的DOS曲线比较

Fig.4 Conductance of Al-C<sub>60</sub>-Al junction and DOS on C<sub>60</sub> molecule in different electrode distances

$L$ /nm: a) 1.09, b) 1.12, c) 1.15, d) 1.18

因为此时  $C_{60}$  分子的 LUMO 的 PDOS 峰正好移动到  $E_f$  处。

### 3 结论

计算了由铝电极和  $C_{60}$  分子构成的 Al- $C_{60}$ -Al 单分子结的电子输运特性, 考虑  $C_{60}$  分子的结构弛豫, 该分子结在  $E_f$  处的电导约为  $1.14G_0$ . Al- $C_{60}$ -Al 分子结的电子输运主要是通过 LUMO<sub>1</sub>、LUMO<sub>2</sub> 和 (LUMO+1)<sub>2</sub>、(LUMO+1)<sub>3</sub> 四条分子轨道进行的. 结构弛豫导致  $C_{60}$  分子发生几何形变, 改变了分子轨道原有的能级简并性和电子云密度的空间分布, 使得前沿分子轨道与电极的作用与弛豫前相比发生了改变, 而且分子能级的移动和展宽的大小取决于孤立的  $C_{60}$  分子中该分子能级相对于  $E_f$  的位置和该分子轨道电子云密度的空间分布. 在一般情况下, Al- $C_{60}$ -Al 分子结在  $E_f$  处的电导随着 Al—C 键长的增加而减小; 但当 Al—C 键长约为 0.280 nm 时  $E_f$  处的电导却显著变大, 因为此时  $C_{60}$  分子的 LUMO 的 PDOS 峰正好移动到  $E_f$  处。

### References

- Ghosh, A. W.; Damle, P.; Datta, S.; Nitzan, A. *MRS Bulletin*, **2004**, **29**: 391
- Heath, J. R.; Ratner, M. A. *Phys. Today*, **2003**, **56**: 43
- Xu, B.; Tao, N. J. *Science*, **2003**, **301**: 1221
- Xiao, X.; Xu, B.; Tao, N. J. *Nano Lett.*, **2004**, **4**: 267
- Xue, Y.; Datta, S.; Ratner, M. A. *Chem. Phys.*, **2002**, **281**: 151
- Xue, Y.; Datta, S.; Ratner, M. A. *J. Chem. Phys.*, **2001**, **115**: 4292
- Damle, P. S.; Gosh, A. W.; Datta, S. *Phys. Rev. B*, **2001**, **64**: 201403
- Xue, Y.; Ratner, M. A. *Phys. Rev. B*, **2003**, **68**: 115406
- Hou, S. M.; Zhang, J. X. *Nanotechnology*, **2005**, **16**: 239
- Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Smalley, R. E. *Nature*, **1985**, **318**: 162
- Tzeng, C. T.; Lo, W. S. *Phys. Rev. B*, **2000**, **61**: 2263
- Tsuei, K. D.; Yuh, J. Y. *Phys. Rev. B*, **1997**, **56**: 15412
- Lu, X.; Grobis, M. *Phys. Rev. Lett.*, **2003**, **90**: 096802
- Wang, L. L.; Cheng, H. P. *Phys. Rev. B*, **2004**, **69**: 165417
- Hashizume, T.; Wang, X. D.; Shinohara, H. *Phys. Rev. Lett.*, **1993**, **71**: 2959
- Wang, L. L.; Cheng, H. P. *Phys. Rev. B*, **2004**, **69**: 045404
- Maxwell, A. J.; Bruhwiler, P. A.; Arvanitis, D. *Phys. Rev. B*, **1995**, **52**: R5546
- Johansson, M. K. *Phys. Rev. B*, **1998**, **54**: 13472
- Johansson, M. K. *Surf. Sci.*, **1998**, **397**: 314
- Stengel, M.; de Vita, A.; Baldereschi, A. *Phys. Rev. Lett.*, **2003**, **91**: 166101
- Hebard, A. F.; Rosseinsky, M. J.; Haddon, R. C. *Nature*, **1991**, **350**: 600
- Rosseinsky, M. J.; Ramirez, A. P.; Glarum, S. H. *Phys. Rev. Lett.*, **1991**, **66**: 2830
- Schon, J. H.; Kloc, C.; Batlogg, B. *Nature*, **2000**, **408**: 549
- Bolskar, R. D.; Benedetto, A. F.; Husebo, L. O. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**: 5471
- Palacios, J. J.; P'erez-Jim'enez, A.; Louis, J. E. *Phys. Rev. B*, **2001**, **64**: 115411
- Taylor, J.; Guo, H.; Wang, J. *Phys. Rev. B*, **2001**, **63**: 121104
- Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; *et al.* Gaussian03. Revision B03. Pittsburg, PA: Gaussian Inc., 2003
- Becke, A. *Phys. Rev. A*, **1988**, **38**: 3098
- Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B*, **1988**, **37**: 785
- Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **1993**, **98**: 5648
- Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **1993**, **98**: 1372
- Gordon, M. S.; Binkley, J. S.; Pople, J. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, **104**: 2797
- Stevens, W.; Basch, H.; Krauss, J. *J. Chem. Phys.*, **1984**, **81**: 6026
- Damle, P.; Ghosh, A. W.; Datta, S. *Chem. Phys.*, **2002**, **281**: 171
- Papaconstantopoulos, D. A. *Handbook of the band structure of elemental solids*. New York: Plenum Press, 1995: 201-204
- Datta, S. *Electronic transport in mesoscopic systems*. Cambridge: Cambridge University Press, 1995: 117-170
- Yannoni, A. S.; Bernier, P. P.; Bethune, D. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, **113**: 3190
- Yao, X.; Ruskell, T. G.; Workman, R. K.; Sarid, D. *Surf. Sci.*, **1996**, **366**: L743
- Haddon, R. C.; Brus, L. E.; Raghavachari, K. *Chem. Phys. Lett.*, **1986**, **125**: 459
- Grepstad, J. K.; Gartland, P. O.; Slagsvold, B. J. *Surf. Sci.*, **1976**, **57**: 363
- Szabo, A.; Ostlund, N. S. *Modern quantum chemistry*. Mineola, New York: Dover Publications, INC, 1996: 108-229
- Yerushalmi, R.; Scherz, A.; Baldrige, K. K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, **126**: 5897
- Reed, A. E.; Weinstock, R. B.; Weinhold, F. *J. Chem. Phys.*, **1985**, **83**: 735