

巯基偶氮苯单分子电子传输的取代基效应

罗世霞¹ 张笑一^{1,*} 张思亭¹ 朱淮武¹ 胡继伟² 卫钢³¹ 贵州师范大学理学院, 贵阳 550001; ² 贵州省山地环境信息系统和生态环境保护重点实验室, 贵阳 550001;³ CSIRO Materials Science and Engineering, PO Box 218, Lindfield, NSW 2070, Australia)

摘要: 用密度泛函理论 B3LYP/6-31G** 计算巯基偶氮苯分子及分子离子的空间构型和电子结构, 研究取代基对巯基偶氮苯单分子电子传输的影响. 结果表明, 拉电子基(-COOH、-NO₂)的引入, 可以提高巯基偶氮苯单分子电子传输体系的稳定性, 使体系 LUMO 的离域性增高、S 原子反应活性增强、HOMO-LUMO 能隙显著减小, 进而降低电子传输能垒, 有利于分子电子传输. 相同取代基的分子离子比分子具有更小的 HOMO-LUMO 能隙, S—Au 键更易形成, 金属-分子-金属结构的电子传输性更强.

关键词: 巯基偶氮苯; 电子传输; 密度泛函理论; 电子结构

中图分类号: O641

Influence of Substituents on Electron Transport through the Single-Molecule Mercapto-Azobenzene

LUO Shi-Xia¹ ZHANG Xiao-Yi^{1,*} ZHANG Si-Ting¹ ZHU Huai-Wu¹ HU Ji-Wei² WEI Gang³¹School of Physics and Chemistry, Guizhou Normal University, Guiyang 550001, P. R. China; ²Guizhou Provincial Key Laboratory for Information System of Mountainous Areas and Protection of Ecological Environment,Guiyang 550001, P. R. China; ³CSIRO Materials Science and Engineering, PO Box 218, Lindfield, NSW 2070, Australia)

Abstract: The influence of substituents on electron transport through single-molecule mercapto-azobenzene were investigated by using density functional theory (DFT) B3LYP/6-31G** to calculate the geometry and electronic structure changes. With the introduction of electron-withdrawing group (-COOH or -NO₂) into single-molecule mercapto-azobenzene, the calculation results showed that the electron transporting stability increased, the delocalization effect of LUMO rose, the reactivity of sulfur atom increased and HOMO-LUMO gap (HLG) decreased evidently; which led to a decrease in the energy gap of electron transport and a rise in the electron transport abilities. Comparing molecular ion with its molecule, it could be found that the HLG of the molecular ion decreased further, S—Au bond was easier to form, and electron transfer took place more easily through the system of metal-molecule-metal.

Key Words: Mercapto-azobenzene; Electron transport; Density functional theory; Electron Structure

用单分子制作信息处理器, 研究基于分子特定空间构型和电子结构的电学性能, 是分子电子学的基本特征^[1]. 在分子电子装置中, 由于带巯基的有机共轭分子, 有在金电极上形成自组装单分子层的合适基团—SH, 同时又能提供电子共振跃迁的共轭结构, 因而在分子电子学实验和理论研究中被广泛应

用与涉及^[2-8], 其中分子空间构型和电子结构的改变, 是影响单分子电学性能的关键因素^[9,10]. 例如, Kushm-erick 等^[11]用 OPE (oligophenyle ethynylene), 一种高度共轭的有机分子, 建立交叉导线隧道连接装置, 形成对称和反对称两种金属-分子-金属连接状态. 对连接器进行电子传递的测量表明, 在反对称

Received: April 14, 2008; Revised: May 19, 2008; Published on Web: June 26, 2008.

*Corresponding author. Email: chemlsx@163.com; Tel: +86851-6746097.

教育部“春晖计划”合作科研项目(Z2005-1-52001)和贵州省科学技术基金((2005)2012)资助

连接状态, OPE 的行为象一个分子偶极子, 而在对称连接状态, 它则显示出分子导线的特征. 此外, 各类取代基也能以不同的方式和机制改变分子的空间构型和电子结构, 进而影响分子的电学性能^[12]. Das 等^[13]用从头计算方法研究了外加电场下, *N*-(2-巯基乙基)苯甲酰胺和 *N*-(2-巯基乙基)-4-苯基偶氮苯甲酰胺在 Au(III)表面的开关行为, 计算结果指出, 开关作用由依赖于电场的构型变化所致, 其构型变化包括酰胺基团在分子中的旋转、偶极矩方向的逆转和分子高度的变化. Fan 等^[14]用力基扫描探针显微镜测量了有机共轭分子炔基苯基衍生物的自组装单分子膜(SAMs)的 *I*-*V* 曲线, 发现随着中心苯环上硝基数目的增加, 其共振导电性的临界尖端偏压(V_{TH})漂向负值更小的偏压区, 表明硝基的加入使分子电活性中心成为更好的电子受体, 在较低的偏电压下即有电流通过 SAMs.

由于结构的特殊性和特征的光致异构化, 有机共轭分子巯基偶氮苯在金电极表面形成的 SAMs 体现强电活性, 引入取代基的巯基偶氮苯分子, 则因其在偶氮苯长轴方向的另一端引入了取代基, 而体现出更明显的电子传输倾向^[13]. 因此从分子的空间构型和电子结构层次研究不同取代基对巯基偶氮苯单分子电子传输的影响, 对功能集成化的分子电子装置的设计与制作具有极为重要的指导意义. 本文用密度泛函方法计算了不同取代基巯基偶氮苯化合物的空间构型和电子结构, 并联系相关实验及理论研究结论进行分析和讨论.

1 理论方法和计算模型

研究体系以巯基偶氮苯 HS--N=N-为母体, 引入推电子基(-NH₂、-OCH₃、-CH₃)和拉电子基(-COOH、-NO₂)对母体结构加以修饰, 得到推、拉型巯基偶氮苯分子. 在电子通过针尖进入分子, 发生单分子电子传输的过程中, 有存在瞬时分子离子

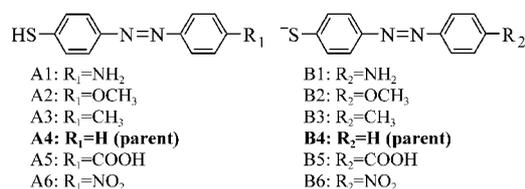


图 1 巯基偶氮苯分子及分子离子体系

Fig.1 Mercapto-azobenzene and its molecular ion

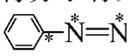
的可能, 故本文也对各分子对应的分子离子进行研究. 推、拉型巯基偶氮苯分子及分子离子的模型如图 1 所示.

所有体系采用密度泛函理论(DFT)的 B3LYP 方法, 在 6-31G**水平上全优化分子几何构型、分析频率, 确定体系稳定构型并用 TD-DFT 方法计算电子光谱, 研究电子结构. 全部计算使用 Gaussian 03W 程序包^[15]进行, 计算结果可视化采用 GaussView 4.1 完成.

2 结果与讨论

2.1 分子几何结构与电子传输

2.1.1 几何构型的共面性

分子中价层电子运动的离域性, 是单分子电子传输过程中关键的结构因素^[16], 分子骨架原子的共面性则与价电子的离域性直接关联. 为研究取代基对分子共轭性的影响, 需考察分子骨架中的二面角, 为此, 将分子骨架分解为三部分结构片: S- (结构 1)、 (结构 2)、 (结构 3), 各结构片的核心二面角(“*”标注的原子为形成二面角的原子)数据列于表 1.

由表 1 可见, 体系所有结构片的二面角均近似为 0°. 该结果表明, 取代基的引入, 对巯基偶氮苯分子或分子离子空间几何构型的变形性影响不大, 即对具有共轭性的作为单分子层电子传输结构的稳定性基本没有影响, 但其中推电子基(-NH₂、-CH₃)的破坏性影响稍大于拉电子基(-COOH、-NO₂).

表 1 体系的部分二面角数据
Table 1 Partial calculated dihedral angles

Compd.	Dihedral angle (°)			Compd.	Dihedral angle (°)		
	structure 1	structure 2	structure 3		structure 1	structure 2	structure 3
A1	0.0195	0.0450	0.7524	B1	0.0641	0.0925	0.6405
A2	0.0011	0.0009	0.0000	B2	0.0000	0.0000	0.0000
A3	0.0026	0.0016	0.3695	B3	0.0024	0.0019	0.3979
A4	0.0008	0.0026	0.0013	B4	0.0003	0.0026	0.0000
A5	0.0014	0.0015	0.0007	B5	0.0000	0.0003	0.0000
A6	0.0006	0.0055	0.0011	B6	0.0003	0.0000	0.0005

表 2 体系的偶极矩(μ)
Table 2 The calculated dipole moments (μ)

Compd.	$10^{29}\mu/(\text{C}\cdot\text{m})$				Compd.	$10^{29}\mu/(\text{C}\cdot\text{m})$			
	X	Y	Z	Tot		X	Y	Z	Tot
A1	1.2618	-0.2283	0.0139	1.3201	B1	5.1625	0.2180	0.0473	5.1832
A2	0.6795	-0.1417	0.0000	0.6941	B2	5.3991	-0.4786	0.0000	5.4203
A3	-0.4299	-0.2434	0.0029	0.4940	B3	-4.5717	0.1993	0.0014	4.5760
A4	-0.1897	-0.2692	0.0000	0.3293	B4	-3.7147	0.1983	0.0000	3.7199
A5	0.5137	-0.7421	0.0001	0.9026	B5	-3.8693	-0.3111	0.0000	3.8817
A6	1.9139	-0.3966	0.0000	1.9546	B6	-3.9377	-0.1060	0.0000	3.9378

The molecular plane is the XY plane, to which the Z-axis is perpendicular. The X-axis, which intersects the N—C bond at an angle of 15° , runs in a direction from the sulfur atom to the substituent. The direction of the Y-axis is 90° counterclockwise from the positive direction of the X-axis.

2.1.2 偶极矩

分子偶极矩是分子极性的定量表现, 主要与正、负电荷中心的距离以及正、负电荷中心的带电量有关. 偶氮苯本身是具有非极性的对称平面型结构, 当在两侧苯环分别引入巯基和推、拉电子基团后产生了极性, 计算得到的各体系相应的总偶极矩(Tot)及其在 X、Y、Z 方向的分量列于表 2.

从表2中看出, 母体巯基偶氮苯分子及分子离子的总偶极矩很小, 分别为 $0.3293 \times 10^{-29} \text{ C}\cdot\text{m}$ 和 $3.7199 \times 10^{-29} \text{ C}\cdot\text{m}$. 推、拉电子基引入之后使总偶极矩发生了不同程度的增加, 增大了分子的极性, 也增强了分子中电荷传递的能力; 并且各体系的偶极矩主要分布于 XY 平面偏 X 轴方向, 说明取代基的极化作用与电子的离域运动保持着相当好的一致性. 一般来说, 同一取代基对分子离子比对分子的极化效应更强, 更利于电子传输.

推、拉型巯基偶氮苯分子及分子离子的偶极矩集中分布于 XY 平面的特征与其准平面的空间几何构型相一致, 使该类化合物的结构更有利于单分子层电子传输.

2.2 分子的前线轨道与电子传输

2.2.1 取代基对分子稳定性的影响

表 3 列出了各体系的总能量 E 、最高占有轨道

(HOMO)能量 E_{HOMO} 、最低空轨道(LUMO)能量 E_{LUMO} 以及电子进入分子产生相应分子离子的离子化能 ΔE (ΔE 为分子离子的总能量与相应中性分子总能量之差).

根据前线轨道理论, 体系中占据电子的分子轨道能量, 特别是 E_{HOMO} 越低, 体系越稳定^[17,18], 这对于分子电子装置来说, 更利于保持单分子层的稳定性. 由表 3 可见, 分子离子的 E_{HOMO} 较分子都升高了, 表明分子离子作为电子传输的一种瞬时状态, 其稳定性远低于中性分子. 其中, 引入推电子基的 A1、A2、A3 或 B1、B2、B3 的 E_{HOMO} 较母体 A4 或 B4 有不同程度升高, 而引入拉电子基的 A5、A6 或 B5、B6 较母体的 E_{HOMO} 却有所降低, 表明拉电子基的引入, 能提高电子传输体系的稳定性.

表 3 数据还显示, 巯基偶氮苯母体的离子化能为 14.53 eV, 引入拉电子基—COOH、—NO₂ 后, 离子化能分别降低为 14.27 eV 和 14.03 eV, 推电子基的影响却相反. 表明拉电子基更有利于分子结合电子进入分子离子状态而形成分子电子传输.

2.2.2 取代基对 LUMO 的影响

巯基偶氮苯化合物在金电极表面形成 SAMs 时充当分子导线. 通过分子导线发生的电子传输并不破坏分子自身的稳定性, 这表明产生传输效应的电

表 3 体系的总能量 E 、 E_{HOMO} 、 E_{LUMO} 和 ΔE
Table 3 The calculated total energy E , E_{HOMO} , E_{LUMO} , and ΔE

Compd.	E_{A}	E_{HOMO}	E_{LUMO}	Compd.	E_{B}	E_{HOMO}	E_{LUMO}	ΔE
A1	-27927.79	-5.4745	-1.8746	B1	-27913.09	-0.8797	1.4721	14.70
A2	-29537.77	-5.6462	-2.0381	B2	-29523.15	-0.9812	1.3647	14.62
A3	-27491.32	-5.7378	-2.1194	B3	-27476.75	-1.0425	1.2964	14.57
A4	-26421.34	-5.8426	-2.2197	B4	-26406.81	-1.0751	1.2661	14.53
A5	-31552.77	-6.0488	-2.6153	B5	-31538.50	-1.5032	0.6163	14.27
A6	-31986.05	-6.2815	-3.0417	B6	-31972.02	-1.8251	0.0542	14.03

The unit for all the energies is eV. $\Delta E = E_{\text{B}} - E_{\text{A}}$ ($i=1-6$)

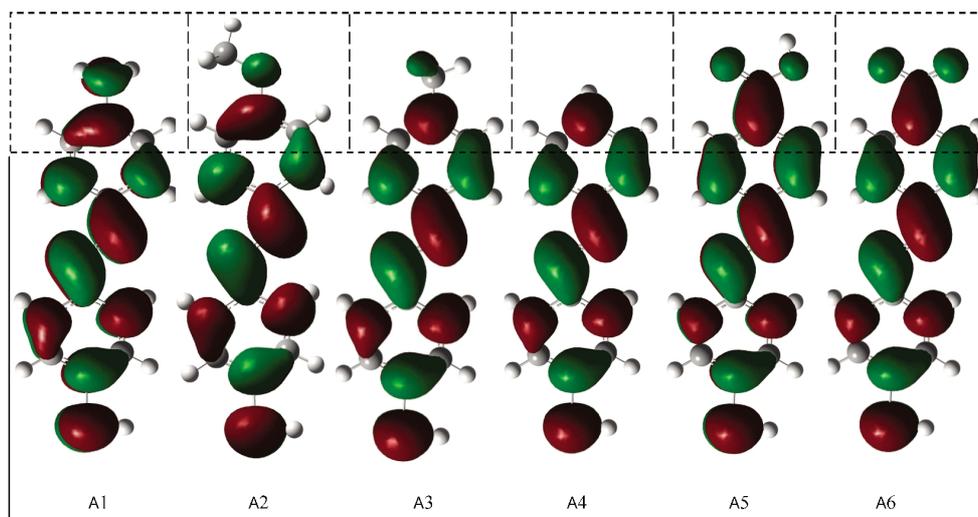


图 2 巯基偶氮苯分子的 LUMO 轨道集居分布

Fig.2 LUMO orbital population of mercapto-azobenzene

子运动状态与分子核势场相适宜,也由相应分子轨道(MO)描写.通常,无电子占据的 LUMO 是最适宜的 MO, LUMO 在整个分子中保持比较弥散的电子几率分布,将更有利于分子的电子传输,因此 LUMO 离域性对分子电子传输效应是十分重要的.一般 LUMO 离域性较大的分子具有良好的导电性^[19,20].图2列出了巯基偶氮苯分子的 LUMO 轨道集居分布.

从图 2 可见,由于母体结构的共轭性受取代基的影响很小, A1-A6 分子 LUMO 集居分布的差异主要表现在虚线框部分. A5、A6 的 LUMO 中,与取代基相连苯环上的电子集居不仅更弥散,而且电子空间几率分布明显地扩散于取代基的全部骨架原子,使共轭体系增大,为分子电子传输提供了良好的运动状态. A2、A3 的 LUMO 情形却不相同,取代基的电子集居有部分定域在骨架原子上,降低了与母体结构的离域关联性(A1 比 A2、A3 要强一些),这种状态不利于分子电子传输.分子离子中,不同取代基对 LUMO 整体离域性的影响类似于相应分子.该结果表明,引入拉电子基后,分子及分子离子的 LUMO

仍能保持整体电子集居的弥散性和高的离域性,推电子基则会在相当程度上影响 LUMO 整体电子集居的弥散性而降低其离域性.

2.2.3 S 原子的反应活性

导电单分子在 Au 表面的吸附自组装反应实际是 S 原子和 Au 原子之间形成了 S—Au 键,即单分子中头基团的 S 原子 p 轨道与 Au 原子 d 轨道杂化成键^[21,22].通过 S—Au 键,形成分子与金属之间的化学吸附结构,实现金属-分子-金属的电子传输,因此 S—Au 键的结构对单分子的导电性也有很大影响.

表 4 列出了各体系的 S 原子在 HOMO 上的集居贡献以及 S 原子的自然键轨道(NBO)电荷. S 原子对 HOMO 的集居贡献可以体现 S 原子价层电子的反应活性,贡献值越大,反应活性亦越强,则 S—Au 键越易形成.由表 4 可见,母体分子 A4 的 S 原子对 HOMO 的贡献为 22.94%,拉电子基—COOH、—NO₂ 引入母体后, S 原子对 HOMO 的集居贡献分别增大到 25.09% 和 27.75%,但推电子基—NH₂、—OCH₃、—CH₃ 却使 S 原子对 HOMO 的集居贡献有

表 4 S 原子对 HOMO 的贡献及其 NBO 电荷

Table 4 Total contribution of sulfur to HOMO and NBO charges of sulfur

Compd.	Contribution of sulfur to HOMO(%)	NBO charges of sulfur(e)	Compd.	Contribution of sulfur to HOMO(%)	NBO charges of sulfur(e)
A1	22.33	0.049	B1	38.52	-0.366
A2	14.39	0.040	B2	38.37	-0.357
A3	20.29	0.045	B3	38.24	-0.351
A4	22.94	0.050	B4	38.22	-0.347
A5	25.09	0.058	B5	41.23	-0.392
A6	27.75	0.066	B6	43.38	-0.359

The contribution of sulfur to HOMO is mostly distributed over the p_z orbital.

着不同程度的降低. 表明推电子基—NH₂、—OCH₃、—CH₃ 的加入使母体巯基偶氮苯分子中 S 原子的反应活性有所削弱, 而拉电子基—COOH、—NO₂ 可使 S 原子的反应活性增强, 进而利于形成 S—Au 键实现金属-分子-金属的电子传输. 这一点与取代基对 LUMO 离域性的影响相一致.

同一取代基的巯基偶氮苯分子离子与中性分子相比, 分子离子由于吸附 1 个电子而使 S 原子的 NBO 电荷呈现负电荷, 同时也使含不同取代基(推或拉)的分子离子 HOMO 中 S 原子的集居都明显增大, 这是由于进入分子的电荷对电子运动的影响远大于取代基对电子运动的影响. 但与推电子基相比, 拉电子基的升高幅度仍然明显大于推电子基(3 种含推电子基的分子离子 B1、B2 和 B3 的 HOMO 中 S 原子集居贡献分别较母体 B4 升高了 0.30%、0.15%、0.02%, 而 2 种含拉电子基的分子离子 B5、B6 则分别升高 3.01%、5.16%). 可见, 不同取代基对分子离子 HOMO 中 S 原子集居贡献的影响仍与中性分子的影响趋势一致.

2.2.4 取代基对 HOMO-LUMO 能隙(HLG)与电子吸收光谱的影响

用表 3 中的 E_{HOMO} 和 E_{LUMO} 计算得各体系的 HLG 绘于图 3. HLG 对电子在分子中的传输影响非常显著. Joachim 等^[23]用扫描隧道显微镜测量分子的电子传输时指出, 在低偏置电压下, 当电子处于 HLG 随电极 Fermi 能级共振的电子状态时, 多炔、聚噻吩、聚吡咯等共轭分子都具有电子透明 $T > 1$ 的传导, 此时电子在分子中完全离域, 分子能级与电极 Fermi 能级相谐调, 电子的传导通过 MO 发生. 因此, HLG 减小, 将使 E_{LUMO} 与 E_{Fermi} 更接近, 电子传导的能垒更低, 更可能发生共振电子跃迁实现分子电子

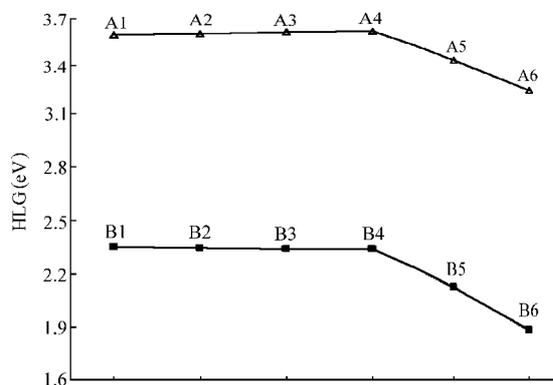


图 3 HLG 变化趋势图

Fig.3 The curves of HOMO-LUMO gap (HLG)

表 5 体系的电子光谱数据

Compd.	λ/nm	f	Compd.	λ/nm	f
A1	386.0	1.06	B1	476.0	1.02
A2	379.4	1.03	B2	475.9	1.02
A3	369.8	0.97	B3	472.5	1.10
A4	367.1	0.86	B4	469.7	1.03
A5	386.7	0.96	B5	506.0	1.27
A6	408.6	0.84	B6	563.0	1.00

传输.

由图 3 看出, 推电子基使 HLG 降低的幅度很小, 几乎趋于平台, 而拉电子基可以使 HLG 显著地降低, —NO₂ 降低 HLG 最为显著, 说明拉电子基的引入, 使巯基偶氮苯分子或分子离子的 HLG 减小, 而降低了电子传输能垒, 这与 Fan 等^[14]用力基扫描探针显微镜实验研究有机共轭分子炔基苯基衍生物 SAMs 的 $I-V$ 曲线特征一致. Fan 等指出, 无一—NO₂、1 个—NO₂、2 个—NO₂ 取代的炔基苯基化合物在负偏压区出现第一个电流峰的首 V_{th} 分别约为 -2.8 V、-2.3 V、-1.8 V. 可见, 随着拉电子基—NO₂ 数目的增加, 其首 V_{th} 漂向负值较少的偏压区, 有效降低了 E_{LUMO} , HLG 亦减小, 从而减小有效势垒高度.

此外, 对比图 3 中分子离子(B1–B6)和分子(A1–A6) 的 HLG 可明显看到, 分子吸附 1 个电子后, 分子离子比分子具有更小的 HLG, 分子离子中电子传输能垒更小.

在 B3LYP 优化几何构型的基础上, 应用 TD-DFT 方法计算电子光谱, 各体系最大振子强度(f)对应的吸收峰波长(λ)列于表 5. 表 5 的计算结果说明, 在电子传输体系中, 取代基的引入使相同核间距振动态的电子跃迁吸收峰发生红移(这主要是由于取代基的电荷或偶极与母体中的 π 诱导静电场相互作用, 而引起与静电位相关的能量变化所致), 与推电子基相比, 拉电子基导致的红移更强. 同一取代基的中性分子与分子离子相比, 分子离子的吸收波长更长, 这将使外输电子的运动更容易与原电子体系的运动状态进行适配协调. 这个效果与 HLG 的降低趋势相匹配.

3 结论

不同取代基的巯基偶氮苯单分子电子传输的 DFT 计算结果与已报道的相关实验和理论研究结论相关联的分析表明:

(1) 引入取代基, 对母体巯基偶氮苯分子及分子

离子的共轭结构与准平面空间几何构型影响很小,其中拉电子基的加入能提高其作为单分子电子传输体系的稳定性,且利于母体分子的离子化,有利于分子电子传输。

(2) 与推电子基($-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{CH}_3$)相比,拉电子基($-\text{COOH}$ 、 $-\text{NO}_2$)的引入,使母体 LUMO 保持更高的离域性与弥散性,进而共轭体系增大,为分子电子传输提供了良好的运动状态;也使母体的 S 原子反应活性增强,利于形成 S—Au 键以实现金属-分子-金属的电子传输;还使母体的 HLG 显著减小,降低了电子传输能垒。

(3) 分子离子作为单分子电子传输过程的一种瞬时状态,相同取代基的分子离子与分子相比,分子离子的极化效应更强, S 原子反应活性更高,从而 S—Au 键更易形成,单分子电子传输性更强,且分子离子具有更小的 HLG,使电子传输能垒更小。

References

- 1 Price, Jr. D. W.; Dirk, S. M.; Maya, F.; Tour, J. M. *Tetrahedron*, **2003**, **59**(14): 2497
- 2 Jousseme, B.; Blanchard, P.; Gallego-Planas, N.; Delaunay, J.; Allain, M.; Richomme, P.; Levillain, E.; Roncali, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**(10): 2888
- 3 Li, Z. Y.; Kosov, S. D. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**(20): 9893
- 4 Li, B.; Zeng, C. G.; Li, Q. X.; Wang, B.; Yuan, L. F.; Wang, H. Q.; Yang, J. L.; Hou, J. G.; Zhu, Q. S. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**(4): 972
- 5 Wang, B.; Luo, J. L.; Wang, X. P.; Wang, H. Q.; Hou, J. G. *Langmuir*, **2004**, **20**(12): 5007
- 6 Hu, H. L.; Zhang, K.; Wang, Z. X.; Kong, T.; Hu, Y.; Wang, X. P. *Acta Phys. Sin.*, **2007**, **56**(3): 1674 [胡海龙, 张 琨, 王振兴, 孔 涛, 胡 颖, 王晓平. 物理学报, **2007**, **56**(3): 1674]
- 7 Sun, W.; Yang, M. X.; Zhong, J. H.; Jiao, K. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2007**, **23**(4): 499 [孙 伟, 杨茂霞, 钟江华, 焦 奎. 物理化学学报, **2007**, **23**(4): 499]
- 8 Zhou, M.; Zhu, J. J.; Zhao, J. W. *Chin. J. Inorg. Chem.*, **2007**, **23**(1): 46 [周 密, 朱俊杰, 赵健伟. 无机化学学报, **2007**, **23**(1): 46]
- 9 Zhang, X. Y.; Tang, J. T.; Wang, Y. B.; Liang, X.; Wei, G. *Journal of Atomic and Molecular Physics*, **2007**, **24**(5): 1118 [张笑一, 汤建庭, 王一波, 梁 雪, 卫 钢. 原子与分子物理学报, **2007**, **24**(5): 1118]
- 10 Haiss, W.; Zalinge, H.; Höbenreich, H.; Bethell, D.; Schiffrin, J. D.; Higgins, J. S.; Nichols, J. R. *Langmuir*, **2004**, **20**(18): 7694
- 11 Kushmerick, J. G.; Holt, D. B.; Yang, J. C.; Naciri, J.; Moore, M. H.; Shashidhar, R. *Phys. Rev. Lett.*, **2002**, **89**(8): 086802
- 12 Alemani, M.; Peters, V. M.; Hecht, S.; Rieder, K. H.; Moresco, F.; Grill, L. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, **128**(45): 14446
- 13 Das, B.; Abe, S. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**(9): 4247
- 14 Fan, F. F.; Yang, J.; Cai, L.; Price, Jr. D. W.; Dirk, S. M.; Kosynkin, D. V.; Yao, Y.; Rawlett, A. M.; Tour, J. M.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, **124**(19): 5550
- 15 Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; *et al.* Gaussian 03, Revision D.01. Wallingford, CT: Gaussian, Inc., 2004
- 16 Chrzastek, L.; Peszke, J.; Śliwa, W. *J. Mol. Struct.*, **2007**, **830**: 94
- 17 Wang, J. F.; Feng, J. K. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2008**, **29**(1): 177 [王继芬, 封继康. 高等学校化学学报, **2008**, **29**(1): 177]
- 18 Wang, S. J.; Luo, D. B.; Ruan, W. J.; Zhu, Z. A.; Ma, Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2005**, **21**(8): 834 [王树军, 罗代兵, 阮文娟, 朱志昂, 马 毅. 物理化学学报, **2005**, **21**(8): 834]
- 19 Seminario, M. J.; Zacarias, G. A.; Tour, M. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, **122**: 3015
- 20 Derosa, A. P.; Seminario, M. J. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, **105**(2): 471
- 21 Felice, D. R.; Selloni, A.; Molinari, E. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, **107**: 1151
- 22 Jia, J.; Huang, Y. D.; Long, J.; Zhang, H. X. *Chemistry and Adhesion*, **2006**, **28**(6): 376 [贾 近, 黄玉东, 龙 军, 张红星. 化学与黏合, **2006**, **28**(6): 376]
- 23 Joachim, C.; Gimzewski, K. J.; Aviram, A. *Nature*, **2000**, **408**: 541