

利用平面 σ -芳香性增强电子输运能力

王治业 肖博怀*

(武汉科技大学 耐火材料与冶金国家重点实验室 先进材料和纳米技术研究院 材料学部 武汉 430081)

摘要 芳香性是有机化学中的重要概念,传统芳香族化合物的芳香性通常源于 π 电子在环上下平面产生的高度离域,而 σ -芳香性则主要源于分子内 σ 键和轨道重叠,两者均能影响分子的电子传输能力.采用密度泛函理论结合非平衡格林函数(DFT+NEGF)方法对苯、噻吩和呋喃及其衍生物进行了芳香性和电子输运性质的系统研究.计算结果表明,苯、噻吩和呋喃分子的电子输运性质受 π -芳香性和 σ -芳香性影响,其中 σ -芳香性和电子传输正相关,而 π -芳香性和电子传输能力成负相关.含有两个芳香环的联苯二巯基(DB)、联噻吩二巯基(DT)和联呋喃二巯基(DF)分子的电子传输能力受分子平面化影响较大,DF 中呋喃环表现出比 DT 中噻吩环更大的 NICS(1)_{zz} 值.芳香性化合物具有更好的共平面趋势,通过 F 原子修饰 DT 和 DF 分子产生分子内 F $\cdots$ S 和 F $\cdots$ O 非共价相互作用的设计策略可以极大增加分子平面性和刚性.同时,含有分子内 F $\cdots$ S 和 F $\cdots$ O 相互作用的虚拟五元环具有平面 σ -芳香性特征,有效促进电子沿 F $\cdots$ S 和 F $\cdots$ O 路径进行传输,从而提高电子传输能力.本研究有助于进一步理解分子芳香性与电子传输能力之间的内在关系,为未来设计更高效的电子器件提供策略.

关键词 芳香性;电子传输;平面性;分子内相互作用;密度泛函理论结合非平衡格林函数

Utilizing Planar σ -Aromaticity to Enhance Electron Transport Abilities

Wang, Zhiye Xiao, Bohuai*

(The State Key Laboratory of Refractories and Metallurgy, the Institute of Advanced Materials and Nanotechnology, Faculty of Materials, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081)

Abstract In organic chemistry, aromaticity is a fundamental concept. The aromaticity of traditional aromatic compounds usually comes from the high delocalization of π -electrons on the upper and lower planes of the ring, while σ -aromaticity mainly comes from the intramolecular σ bond and orbital overlap, both of which can affect the electron transport capacity of the molecule. In this study, density functional theory combined with non-equilibrium Green's function (DFT+NEGF) method are used to systematically investigate the aromaticity and electronic transport properties of benzene, thiophene, furan, and their derivatives. The computational results reveal that both π -aromaticity and σ -aromaticity have pronounced effects on molecular electronic transport, where σ -aromaticity shows a positive correlation with electron transmission, whereas π -aromaticity displays a negative correlation. The charge transfer properties of diphenyl dithiol (DB), dithiophene dithiol (DT) and difuran dithiol (DF) molecules containing two aromatic rings are significantly influenced by molecular planarization. Moreover, the furan ring in DF exhibits a larger NICS(1)_{zz} value than the thiophene ring in DT. Furthermore, aromatic compounds typically exhibit a better coplanar trend. The molecular design strategy involving the modification of DT and DF molecules with F atom generates intramolecular F $\cdots$ S and F $\cdots$ O non-covalent interactions, which significantly enhance molecular planarity and rigidity. Meanwhile, the virtual five-membered ring structures containing intramolecular F $\cdots$ S and F $\cdots$ O interactions have σ -aromaticity characteristics, effectively promoting electron transport along F $\cdots$ S and F $\cdots$ O pathways, thereby improving the electron transport capacity. This research contributes to further understanding of the intrinsic relationship between molecular aromaticity and electronic transport capacity, and provides strategies for designing more efficient electronic devices in the future.

Keywords aromaticity; electron transport; planarity; intramolecular interaction; DFT+NEGF

1 引言

共轭芳香分子骨架因其独特的 π 共轭结构被广泛应用于单电子器件设计和制造中,利用分子的芳香性来构建单电子器件是一种提高电子传输能力的有效策略,这

也是单分子研究领域的热点^[1-2].众所周知,分子的芳香性能够显著地影响分子内的电子输运^[3].近年来,越来越多的研究致力于分子芳香性与单分子电导内在关系的探索.2007年Breslow等^[4]利用STM-BJ方法分别对1,4-二氨基苯、1,4-二氨基萘和9,10-二氨基蒽分子进行

* E-mail: xiaobhuai@foxmail.com

Received January 20, 2024; published April 2, 2024.

Supporting information for this article is available free of charge via the Internet at <http://sioc-journal.cn>.

Project supported by the Natural Science Foundation of Hubei Province of China (No. 2022CFC007).

项目受湖北省自然科学基金(No. 2022CFC007)资助.

了单分子电导测量, 结果发现: 电导和苯、萘和蒽的芳香性成负相关关系. 2014 年 Chen 等^[5]利用 STM-BJ 方法测量了含噻吩、呋喃、环戊二烯等五元环芳香烃的分子电导, 结果表明单分子电导与其芳香性也呈现负相关. 2015 年 Mahendran 课题组^[6]利用 STM-BJ 方法研究了噻吩、环戊二烯酮和二甲基酮环戊二烯酮衍生物体系的单分子电学特性, 确认了芳香性会减弱单分子内的电子传输效率. 2008 年 Breslow 等^[7]研究发现当电流通过含有苯环的分子线时, 苯环芳香性结构将会转变为类醌式结构且分子芳香性减小. 2015 年, Ramos-Berdullas 课题组^[3]揭示了当产生共振极化结构时, 芳香性有助于电子传输. 否则, 芳香性会降低电子传输能力, 这和以前的理论和实验工作中所报道的结论一致. 此外, 在理论计算的相关研究中, Xie^[8]和 Economou^[9]都得到了芳香性和分子电导之间存在负相关这一结论. 原理上, 分子芳香性越强, 它们的典型分子轨道将会更加离域, 这将有利于增加电导. 但是这和上述研究中的芳香性和电导负相关结论有驳. 然而, 2008 年 Pauly 等^[10]基于密度泛函理论研究了联苯二巯基单分子结的电子传输特性. 研究发现, 这些分子的传导受到 π 电子离域程度的影响很大, 可以通过侧基诱导破坏共轭性, 使苯环从平面构象转变为垂直构象, 这使电导降低大约 2 个数量级. 2018 年 Yang 等^[11]通过对一系列芳香性五元杂环的电子输运性质研究, 发现对称性连接方式下分子电导大小与中心杂环芳香性没有直接关联. 此外, Zhang 等^[12]研究证明芳香性和分子电导之间的负相关关系并不是完全成立的, 它取决于分子的锚定基团与电极的连接构型. 目前, 对于分子芳香性和其单分子电导之间的关系尚未达成一致结论, 因此, 分子芳香性和单分子电导之间的内在关联值得进一步探究, 这对于理解 and 设计高性能单分子器件至关重要. 单分子电子学的核心在于利用单个分子实现高效的电子传输, 其中短链分子相对于长链分子, 它们的分子结构和电子结构通常更容易受到化学修饰的影响. 通过调控短链芳香性分子的结构, 可以有效增强其电子传输能力, 因此, 基于短链分子的分子器件具有广阔的应用前景. Emberly^[13]和 Ke^[14]通过对 1,4-二巯基苯(BDT)电子传输性质的研究, 证明简单分子的输运性质更容易被改变. 本文中, 我们选择苯环、噻吩和呋喃分子这类具有典型共轭芳香性的简单分子作为基本骨架, 这些分子都符合 Hückel 规则, 有着优异的电子传输性质, 并且在有机电子和光伏等领域有着很好的应用前景^[15-16]. 同时, 我们结合巯基锚定基团^[17]来设计分子, 并利用密度泛函理论结合非平衡格林函数(DFT + NEGF)方法对三种芳香分子的单分子电导进行了计算模拟, 研究其电子传输能力和芳香性之间的关系. 此外, 我们还基于苯环、噻吩和呋喃分子设计了三种 π 共轭短链分子, 即联苯二巯基(DB), 联噻吩二巯基(DT)和联呋喃二巯基(DF)分子, 它们容易被化学修饰从而实现对其

性能的调控, 因此我们引入了电负性最大的吸电子基团(-F)来进一步探究其电子输运性质的差异(相关分子结构见图 1). 本研究致力于建立芳香性和分子电导之间的内在联系, 有助于我们理解芳香性分子的稳定性. 更为重要的是, 这也为通过简单化学修饰, 利用分子内相互作用构建具有 σ -芳香性虚拟五元环结构的研究奠定了理论基础, 从而为设计更高效的电子器件提供策略.

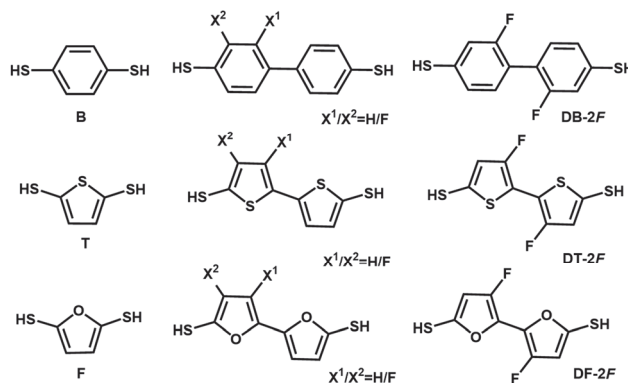


图 1 基于苯、噻吩和呋喃分子衍生物的分子结构

Figure 1 The molecular structures based on benzene, thiophene and furan molecular derivatives

2 计算细节

我们采用 B3LYP、M06-2X、PBE0、MP2 和 HF 方法, 分别对苯、噻吩和呋喃三个芳香性分子进行了几何结构优化、频率和芳香性的计算^[18-21]. 正则分子轨道-核独立化学(CMO-NICS)对占据轨道的 σ -芳香性和 π -芳香性的贡献进行分类, 来揭示分子芳香性的本质属性^[22]. 为进一步研究其电子输运性质, 我们采用巯基(-SH)作为锚定基团, 将分子嵌入双电极形成金-分子-金单分子结模型^[23](见图 2). 对于每个模型, 分子嵌入两个金电极的空穴位点, Au—Au 键长度为 0.288 nm^[24], 硫原子与金等三角形中心之间的最佳距离采用 0.230 nm^[17]. 同时采用密度泛函结合非平衡格林函数(DFT + NEGFs)方法优化分子结的几何结构并计算相应分子结的电子输运性质^[25-26]. 其中, 金电极采用 3×3 Au(111)周期性模型, 广义梯度近似(GGA-PBE)方法评估电子交换和相关能. 金原子采用单 ζ 极化基组(SZP), 其他所有原子采用双 ζ 极化基组(DZP). 为了平衡计算量和效率, 在几何优化过程中, 底层的三层金原子被固定, 对散射区的所用原子进行弛豫, 直到每个原子上的残余力小于 0.5 eV/nm. 截断能设定为 2040.85 eV, K 点采用 5×5×150 采样. 所有分子结的几何结构优化以及其电子输运性质的计算均在 Atomistix Toolkit (ATK)软件包中进行^[27-29].

3 结果与讨论

首先, 我们采用 B3LYP、M06-2X、PBE0、MP2 和

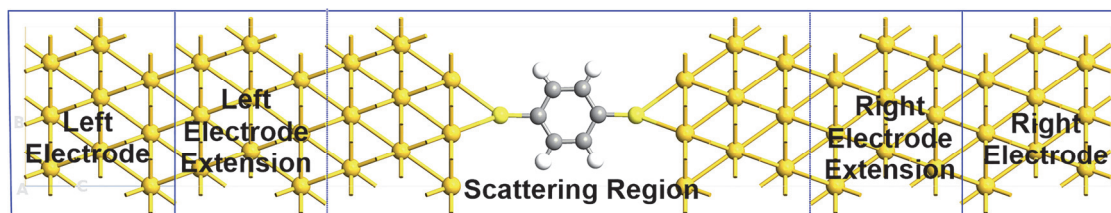


图2 构建的金-分子-金分子结模型结构

Figure 2 The constructed model structure of Au-molecule-Au molecular junction

HF 不同泛函方法, 对苯、噻吩和呋喃三个芳香性分子进行几何结构优化和频率计算. 计算结果显示, 所有分子中均无虚频存在, 说明优化后的分子结构具有稳定性. Schleyer 等^[30]提出的核独立化学位移(NICS)是一种关键的磁性芳香性判据, 可用于判断各种环状离域化合物的芳香性. 由于有机小分子的芳香性来源于 π 体系的贡献, Schleyer 等推荐 NICS(1)_{zz} 作为简单的芳香性判据. NICS(1)_{zz}是在环中心平面上 0.1 nm 位置, 且沿垂直于环平面方向(即 zz 方向)的 NICS 值. 一般来说, 计算的 NICS 值为负值, 则说明分子具有芳香性, 相反地, 计算的 NICS 值为正值, 则说明分子具有反芳香性, 数值的绝对值越大, 其对应的芳香性或反芳香性则越强. 我们采用不同泛函 B3LYP、M06-2X、PBE0、MP2 和 HF, 分别对苯、噻吩和呋喃分子的芳香性进行计算(见支持信息表 S1~S7), 计算结果表明不同泛函下分子的芳香性都具有相同的趋势: 苯>噻吩>呋喃. 同时, 正则分子轨道-核独立化学(CMO-NICS)则是基于对每个占据分子轨道 NICS 值的评估来进一步揭示分子 σ 和 π 轨道的贡献^[31-32], 将所有的 π 轨道分量统计得到 NICS(1)_{zz}, 可以更准确地反映体系的芳香性^[21]. 在 M06-2X 水平上对三种芳香性分子进行了 NICS 计算(见图 3). 计算结果显示, 苯、噻吩和呋喃的 NICS(1)_{zz} 分别为-30.39, -28.68 和-28.25, 它们的芳香性顺序为苯>噻吩>呋喃. 为了进一步探究芳香性, 我们在相同方法下计算了三个分子的 CMO-NICS, 将总 NICS(1)_{zz} 分为 σ 和 π 两部分, 其占据 π 分子轨道 NICS(1)_{zz} 计算值见图 3a~3c. 结果表明苯分子的所有 π 分子轨道(最高占据分子轨道(HOMO), HOMO-1 和 HOMO-4)的 NICS(1)_{zz} 总和为-29.65, 由于分子的 NICS(1)_{zz} 计算总值为-30.39, 故其 σ 成键轨道对应的 NICS(1)_{zz} 的总和为-0.74, 均为负值, 这表明苯分子具有 σ -芳香性和 π -芳香性. 噻吩分子的三个占据轨道 NICS(1)_{zz} 和 NICS(1)_{zz} 分别为-22.23 和-6.45, 表明其具有 σ -芳香性和 π -芳香性. 此外, 呋喃的 NICS(1)_{zz} 和 NICS(1)_{zz} 分别为-21.09 和-7.16. 通过对比发现, 三个分子所有 π 电子轨道的 NICS(1)_{zz} 的总和均为负值, 且数值越大, 其离域能力越强, π -芳香性越强, 三个分子的 π -芳香性大小顺序为苯>噻吩>呋喃, 与上述结论一致. 同时, 三个分子的 σ 成键轨道对应的 NICS(1)_{zz} 总和显示, 苯、噻吩和呋喃三个分子都

具有 σ -芳香性, 其 σ -芳香性顺序为苯<噻吩<呋喃. 此外, 我们通过 B3LYP 方法也得到了相同的趋势(见支持信息图 S1). 由此可见, 苯、噻吩和呋喃中 NICS(1)_{zz} 值较大, 意味着它们的 π 电子离域贡献较大, 因此它们主要表现出 π -芳香性. 但是, 它们的 σ -芳香性也不能被忽视, 并且会对其电子传输能力造成影响.

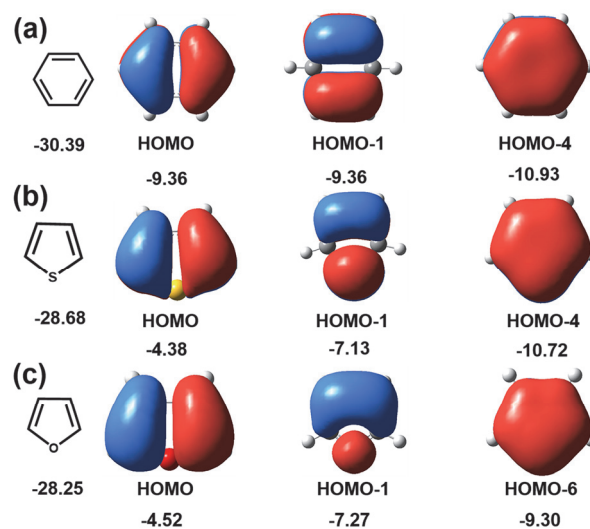


图3 苯(a)、噻吩(b)和呋喃(c)的分子结构和总的 NICS(1)_{zz}. 它们的占据 π 分子轨道及其对应的 NICS(1)_{zz} 贡献值

Figure 3 The molecular structure of benzene (a), thiophene (b) and furan (c) and total NICS(1)_{zz}. Their occupied π molecular orbitals and their corresponding contribution to NICS(1)_{zz}

为了深入研究分子芳香性和其电导之间的关系, 我们以巯基为锚定基团构建了 B、T 和 F 三个分子. 在此基础上, 我们优化了相应的分子结几何构型, 并进一步计算了它们的电子透射谱(见图 4). 结果表明当电极材料为金时, 以巯基为锚定基团的分子中电子传输主要由其 HOMO 主导^[33-35]. 透射谱结合分子轨道能级计算(见支持信息图 S2)结果显示, B、T 和 F 分子的 HOMO 能级分别为-1.079 eV、0.582 eV 和 0.489 eV. 这三个分子的 HOMO 轨道相比于最低未占据分子轨道(LUMO)更接近金电极的费米能级, 表明这三个分子的电学性质主要由 HOMO 主导. 此外, HOMO 和金电极的费米能级之间的势垒大小顺序为 B>T>F, HOMO 和金电极费米能级之间的能级势垒越大, 其电子输运能力越弱, 意味着 B 的电子传输能力较弱, 而 F 的电子传输能力较强. 根据

Landauer 公式, $G = G_0 T(E_F)$ (其中 G_0 是量子电导, $T(E_F)$ 为费米能级处通过电极-分子-电极结的传输概率), 计算的透射谱结果显示, B, T 和 F 分子在费米能级处电导值分别为 $0.286 G_0$ 、 $0.636 G_0$ 和 $0.690 G_0$. 三个分子的电导趋势: $F > T > B$, 发现较低的电导源于 HOMO 相对于费米能级的较大位移.

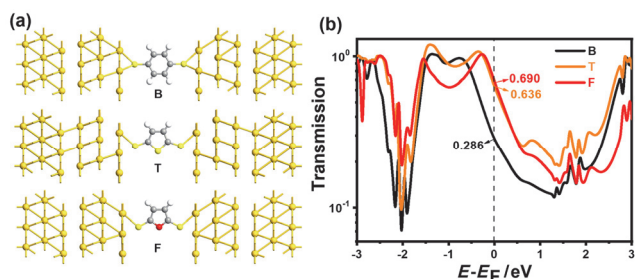


图 4 (a) 优化的三种分子结构型. (b) 三种分子的透射谱
Figure 4 (a) The optimized configurations of three molecular junctions. (b) The transmission spectra of three molecules

我们通过构建单分子电导与分子的 $\text{NICS}(1)_{\pi_{zz}}$ 和 $\text{NICS}(1)_{\sigma_{zz}}$ 之间的关系, 来深入探究 π -芳香性和 σ -芳香性对分子电子传输能力的影响. 如图 5 所示, 单分子电导随着 $\text{NICS}(1)_{\pi_{zz}}$ 的增加单调递减, 意味着电导随着其 π 轨道离域程度的增加而线性减小, 这表明电导和 π -芳香性成负相关. 单分子电导随着 $\text{NICS}(1)_{\sigma_{zz}}$ 的增加而逐渐增强, 说明 σ -芳香性和单分子电导成正相关, 在电子输运过程中起着重要作用. 同时, 我们也在 B3LYP 泛函水平上分析单分子电导和 $\text{NICS}(1)_{\pi_{zz}}$ 和 $\text{NICS}(1)_{\sigma_{zz}}$ 之间的关系, 发现存在着相同的趋势(见支持信息图 S3). 本研究揭示了分子的电子输运性质同时受到 π 电子和 σ 成键离域的影响^[36], 在苯、噻吩和呋喃分子中 π -芳香性大于 σ -芳香性, 在电子传输中 π -芳香性占据主导, 导致电导和 π -芳香性成负相关.

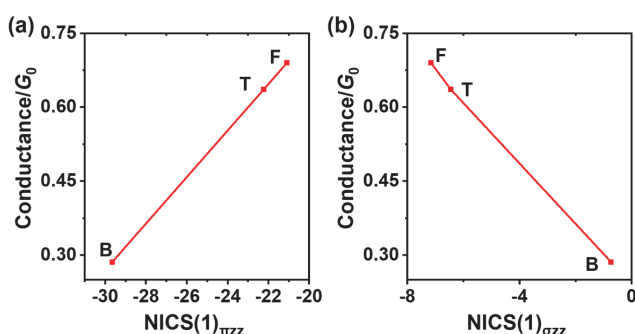


图 5 三个分子的电导与 $\text{NICS}(1)_{\pi_{zz}}$ (a) 和 $\text{NICS}(1)_{\sigma_{zz}}$ (b) 的函数关系
Figure 5 The conductance values of three molecules as a function of $\text{NICS}(1)_{\pi_{zz}}$ (a) and $\text{NICS}(1)_{\sigma_{zz}}$ (b)

基于上述对苯、噻吩和呋喃分子芳香性及电子输运性质的研究, 我们设计并构建联苯、联噻吩和联呋喃分子. 联苯、联噻吩和联呋喃通过一个 C—C 单键连接两个苯环、噻吩或呋喃来形成更大的共轭体系, 它们在材料科学、药物和有机合成等领域都有着广泛的应用前景.

我们计算并优化了以巯基为锚定基团的 DB、DT 和 DF 分子的电子输运特性(图 6), 结果显示, DB、DT 和 DF 分子的电导分别为 $0.068 G_0$ 、 $0.412 G_0$ 和 $0.535 G_0$. 相比于只有一个芳香环的苯、噻吩及呋喃分子, 含有两个芳香环的分子电导明显降低, 这符合单分子电导随隧穿距离衰减的规律^[37]. 其中, DB 分子中 π 共轭效应促使两个苯环趋向于平面化, 而相邻氢原子之间的空间位阻作用使得苯环间的扭转角增大, 当两种作用达到平衡时, DB 分子具有一个稳定构象, 具有一定扭转角 (-143.08°), 电子传输能力较弱. 对于 DT 和 DF 分子而言, 考虑到氧原子半径比硫原子的小, 导致位阻效应也相应的减小^[38], 使得 DF 分子相对于 DT 分子有更好的平面性 (178.01°), 促进了电子传输能力的提升. 而 DT 分子中存在较小的二面角 (-159.29°), 电子传输能力较弱. DT 和 DF 都含有五元环的对称结构, 我们计算得到了其中一个芳香环的 $\text{NICS}(1)_{zz}$, 分别为 -18.80 和 -19.55 , 发现呋喃环的 $\text{NICS}(1)_{zz}$ 大于噻吩环的, 这可能是由于 DF 具有更好的平面性导致其离域程度较高, 从而具有更大的 $\text{NICS}(1)_{zz}$ 值.

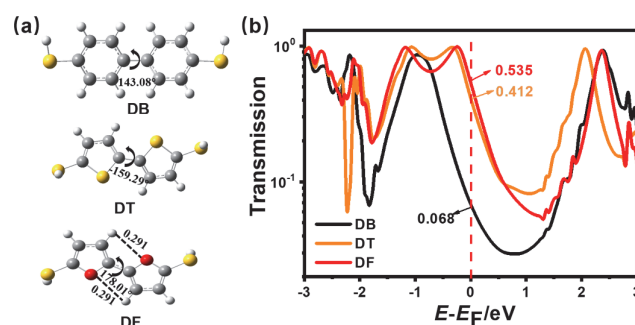


图 6 (a) 优化的 DB、DT 和 DF 分子结构. (b) 计算的电子透射谱
Figure 6 (a) The optimized molecular structures of DB, DT and DF. (b) The calculated electronic transmission spectra

平面性被认为是芳香性的重要条件^[36], 因此我们希望通过调控其结构中的扭转角、 π 共轭效应以及空间位阻等因素得到高度平面化的分子结构. 为了实现这一目的, 我们采用吸电子基团(-F)对 DB、DT 和 DF 分子进行化学修饰, 一方面可以通过形成分子内非共价相互作用, 增加 π 共轭体系分子的平面性和刚性, 另一方面形成了含有分子内相互作用的虚拟五元环(F-C-C-C-S/O), 这种虚拟五元环是否具有芳香性和其对电子输运性质的影响都是十分具有研究意义的^[39]. 经过 DFT 优化计算, 图 7 展示了吸电子基团(-F)在 DB、DT 和 DF 分子中不同位置取代的分子结构. 其中, DB 分子上不同位点 F 原子的取代对分子二面角影响并不大. 对于联噻吩二巯基系列分子, 在三号位引入一个 F 原子之后的 DT-F 分子内的 F—S 之间的距离为 0.294 nm , 小于 S 和 F 原子的标准范德华半径之和(0.317 nm)^[40], 表明在噻吩上的 S 原子和 F 原子之间存在 $F \cdots S$ 非共价相互作用. 约化密度梯度(RDG, 也被称为 NCI 分析)是一种重要的弱相互

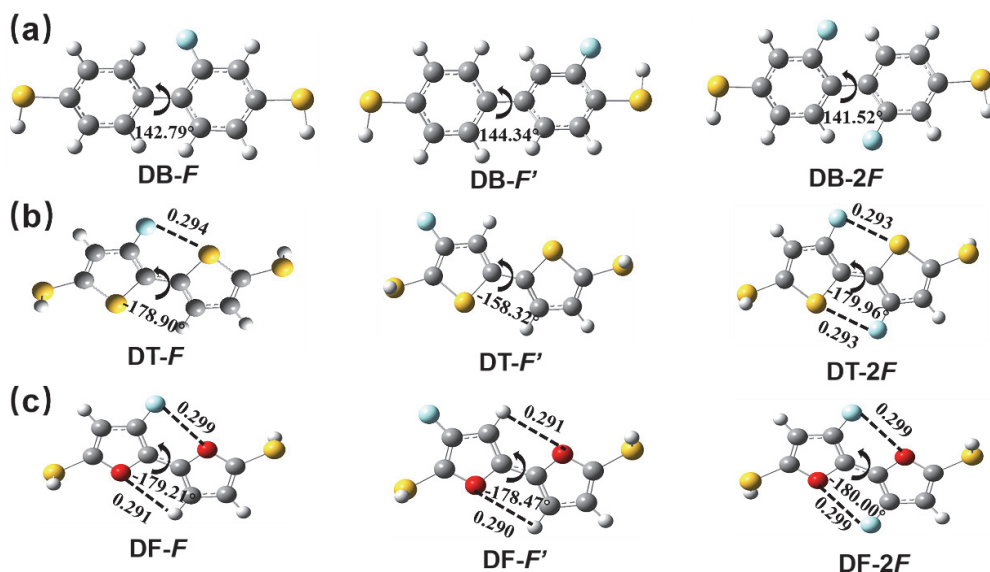


图7 在DB、DT和DF分子中不同位点修饰后的分子结构

Figure 7 Molecular structures modified at different sites in DB, DT and DF

作用分析方法^[41], 其中吸引相互作用和排斥相互作用类型都由 $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ 函数来反映. 我们针对 DT-F 和 DF-F 分子内的弱相互作用进行了 NCI 分析(见支持信息图 S4), 图 S4(b, d)中 $\text{sign}(\lambda_2)\rho < 0$ 区域表示吸引作用, 绿色到深蓝色代表分子内引力逐渐增强; $\text{sign}(\lambda_2)\rho > 0$ 区域表示斥力, 棕色到深红色代表分子内斥力逐渐增强, 其中深红色代表 DT-F 和 DF-F 分子的芳香环中心区域较强的斥力. DT-F 分子内相互作用的可视化结果(图 S4)显示 F 和噻吩中 S 原子之间存在等值面(绿色), 同时 $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ 在 -0.01 处的峰表示 $\text{F}\cdots\text{S}$ 相互作用, 表明 DT-F 分子内存在 $\text{F}\cdots\text{S}$ 相互作用. 由于 $\text{F}\cdots\text{S}$ 相互作用可以锁定分子构型, 故而被称作非共价构象锁(NCLs)^[42-44]. NCLs 的存在导致 π 共轭体系是一个高度平面的构象, 其二面角为 -178.90° , 有助于稳定分子构象. 进一步地, 相比于单个 $\text{F}\cdots\text{S}$ 相互作用, 可以看到有两个 NCLs 的 DT-2F 分子已经完全平面化了(-179.96°); 而对于 4 号位 F 取代的 DT-F' 分子, 由于 S 原子和 F 原子之间距离太大, 不存在 $\text{F}\cdots\text{S}$ 相互作用, 其优化后的二面角为 -158.32° , 与 DT 分子的二面角变化差别不大, 说明在 4 号位 F 取代对分子二面角变化影响并不大, 无法形成分子内相互作用. 对于联呋喃二硫基(DF)分子, 由于 DF 分子本身就具有很好的平面性, 在其 3 号位 F 原子取代的 DF-F 分子, 分子平面性进一步提高(-179.21°). 结合 RDG 分析结果, 图 S4(c)描述了 DF-F 分子中相互作用可视化的结果, 可以看到在 F 和 O 原子之间存在着等值面. $\text{sign}(\lambda_2)\rho$ 在大约 -0.005 处的峰位表示 $\text{F}\cdots\text{O}$ 相互作用. 计算的 $\text{F}\cdots\text{O}$ 之间的距离为 0.299 nm, 恰好等于 F 和 O 的范德华半径之和, 也进一步表明 $\text{F}\cdots\text{O}$ 非共价相互作用存在. 在 4 位点引入 F 原子的 DF-F' 分子, 二面角为 -178.47° , 与 DF 分子的二面角相差不大. 具有两个 $\text{F}\cdots$

O 相互作用的 DF-2F 分子已经完全平面化了(-180.00°). 总的来说, 在联噻吩二硫基 DT 和联呋喃二硫基 DF 体系中, F 原子取代 4 号位的 H, 由于没有形成分子内相互作用, 分子的平面性基本上没有变化. 而 F 原子取代 3 号位的 H, 和噻吩中的 S 形成了 $\text{F}\cdots\text{S}$ 相互作用, 和呋喃中的 O 形成了 $\text{F}\cdots\text{O}$ 相互作用, 通过分子内非共价构象锁策略进一步提高芳香性分子的平面性.

此外, 我们在 B3LYP/6-311++G(d,p)水平上对其芳香环和含有分子内相互作用的虚拟五元环进行了 NICS 值的计算, 结果显示, DT-F 中的两个噻吩环的 $\text{NICS}(1)_{zz}$ 值分别为 -15.47 和 -19.46, DF-F 分子中的两个呋喃环的 $\text{NICS}(1)_{zz}$ 分别为 -17.50 和 -20.12, 发现在 DT-F 和 DF-F 分子中一侧修饰有 F 的五元芳香环的芳香性大于未修饰分子^[45], 遵循上述呋喃大于噻吩的芳香性顺序. 进一步地, 修饰两个 F 的 DT-2F 和 DF-2F 已经完全平面化了, 并且是对称结构, 其噻吩和呋喃环的 $\text{NICS}(1)_{zz}$ 为 -17.65 和 -18.07, 也遵循呋喃大于噻吩的芳香性顺序. 相比于单个芳香性环噻吩大于呋喃的芳香性顺序, 平面化之后会使得呋喃环的芳香性大于噻吩环, 由此可见, 平面化对分子的芳香性具有十分重要的影响. 计算的虚拟五元环结构的 $\text{NICS}(0)$ 结果表明(见支持信息表 S8), 它们具有平面 σ -芳香性, σ -芳香性是由于 F 和 S/O 原子 p 轨道以“头碰头”进行有效轨道重叠, 促进电子沿 $\text{F}\cdots\text{S}$ 和 $\text{F}\cdots\text{O}$ 进行空间上的传输. 将通过空间的电子传输通道与通过骨架的键传输通道结合起来, 从而促进通过多通道电子传输, 实现优良电子传输性质^[40-41]. 进一步地, 我们对其电子输运性质进行了研究, 在零偏压下的电子透射谱见图 8. 正如电子透射谱所示, DB 系列分子 F 原子取代之后, 分子的电导都减小了. 这是因为 F 原子是吸电子, 增大了金费米能级(E_F)与前

线轨道之间的能隙,从而降低了电子传输能力^[46].在DT和DF分子上不同位点的F原子取代,电导有不一样的变化.4号位取代F原子的DT-F和DF-F分子,发现它们的电导和未取代分子的电导相比变化不大.在3号位引入一个F原子的DT-F分子电导增强(0.481 G_0).电子传输路径图清晰地展示电子从左电极经过分子向右电极传输过程.结合电子在分子内的传输路径图分析(图9a, 9b),发现除了沿分子骨架进行的价键传输以外,还存在额外的F $\cdots$ S空间上的电子传输通道,这使得DT-F分子的电导大于DT.而且存在两个F $\cdots$ S传输通道的DT-2F电导(0.526 G_0)是明显大于只有一个F $\cdots$ S传输通道的,具有更强的电子传输能力.同理,DF分子在3号位引入F,发现电导明显增大,并且引入两个F,电导明显大于只有引入一个F原子的电导.结合透射路径分析(图9c, 9d),沿F $\cdots$ O相互作用的空间传输和分子内电子传输方向相同,有利于电子传输,使得含有两个F $\cdots$ O相互作用的DF-2F分子电导最大(0.645 G_0),含有一个F $\cdots$ O相互作用的DF-F分子电导次之(0.585 G_0).沿分子内F $\cdots$ S和F $\cdots$ O的电子传输路径的存在进一步证明了含分子内相互作用虚拟五元环的 σ -芳香性.将通过由含分子内相互作用的 σ -芳香性虚拟五元环的空间电子传输通道与通过骨架的键传输通道结合起来,从而促进通过多通道电子传输,实现优良电子传输性质.

4 结论

利用密度泛函理论结合非平衡态格林函数方法对芳香性分子的电子输运性质进行了计算模拟.计算结果显示,苯、噻吩和呋喃芳香性分子的电导和 π 芳香性成负相关,而 σ 芳香性和电子传输正相关.此外,短链寡聚芳香性分子的电导是明显小于单体分子的电导,且受分子平面性影响较大.DT体系分子通过F $\cdots$ S原子间相互作用形成了非共价构象锁,从而产生了空间上的电子传输路径,得到更好的平面化,协同促进电子传输,大大增大了它们的电导.DF体系的DF-F和DF-2F分子内存在F $\cdots$ O非共价相互作用,而沿F $\cdots$ O相互作用的空间传输和分子内电子传输方向相同,促进电子输运.具有 σ -芳香性的虚拟五元环沿F $\cdots$ S/O空间电子传输路径与沿成键分子骨架传输的协同作用,能够有效地促进多元通道的电子传递过程,从而实现卓越电子传输性能.本研究深入探究了芳香性和单分子电导之间的内在关系,同时通过简单修饰引入F $\cdots$ S和F $\cdots$ O非共价相互作用,p轨道以“头碰头”进行有效重叠,从而在虚拟五元环结构上展现出 σ -芳香性特征,使得分子具有更高的平面性和刚性.形成了空间上的电子传输路径,和通过分子骨架的化学键传输协同作用,共同促进多通道电子传输,从而提高了电子传输能力,为设计更高效的单分子器件提供可行灵活的策略.

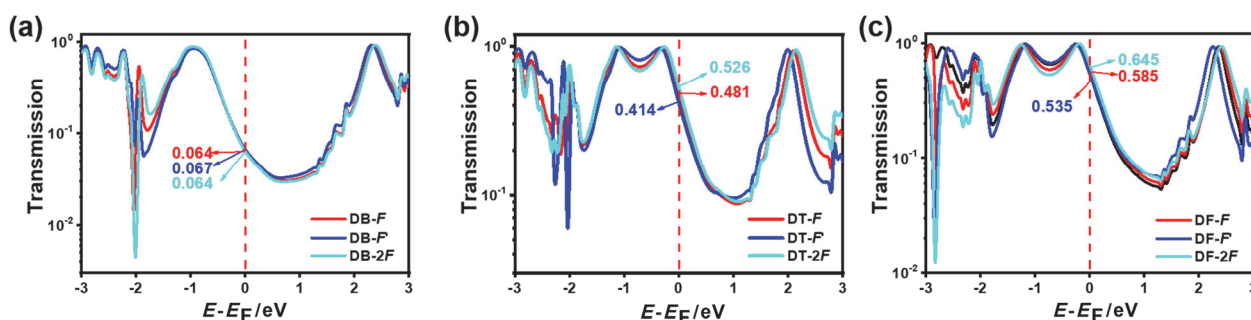


图8 分子的电子透射谱,红色虚线为费米能级

Figure 8 The molecular electronic transmission spectra, and the red dashed line is the Fermi level

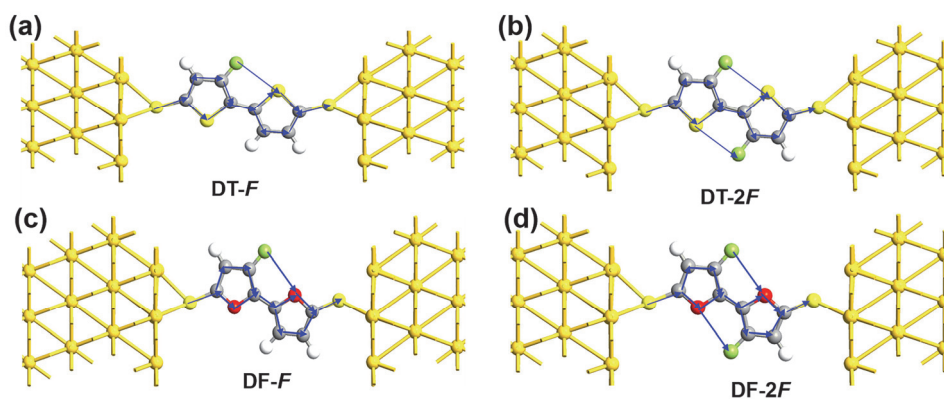


图9 DT-F (a), DT-2F (b), DF-F (c)和DF-2F (d)分子的电子传输路径示意图

Figure 9 Schematic diagrams of the electron transport pathways of DT-F (a), DT-2F (b), DF-F (c) and DF-2F (d) molecules

致谢

感谢武汉科技大学材料与冶金学院李云川老师对文章提出的建议, 感谢孙铭骏老师在理论计算上提供的帮助。

References

- [1] Zahedi, E.; Pang, A. *Superlattices Microstruct.* **2011**, *50*, 386.
- [2] Yin, X.; Zang, Y.; Zhu, L.; Low Jonathan, Z.; Liu, Z.-F.; Cui, J.; Neaton Jeffrey, B.; Venkataraman, L.; Campos Luis, M. *Sci. Adv.* **2018**, *3*, eaao2615.
- [3] Ramos-Berdullas, N.; Graña, A. M.; Mandado, M. *Theor. Chem. Acc.* **2015**, *134*, 20.
- [4] Quinn, J. R.; Fross, F. W. Jr.; Venkataraman, L.; Hybertsen, M. S.; Breslow, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6714.
- [5] Chen, W.; Li, H.; Widawsky, J. R.; Appayee, C.; Venkataraman, L.; Breslow, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 918.
- [6] Mahendran, A.; Gopinath, P.; Breslow, R. *Tetrahedron Lett.* **2015**, *56*, 4833.
- [7] Breslow, R.; Fross, F. W. Jr. *J. Phys. Condens. Matter.* **2008**, *20*, 374104.
- [8] Xie, Z.; Ji, X.-L.; Song, Y.; Wei, M.-Z.; Wang, C.-K. *Chem. Phys. Lett.* **2015**, *639*, 131.
- [9] Zdetsis, A. D.; Economou, E. N. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 29463.
- [10] Pauly, F.; Viljas, J. K.; Cuevas, J. C.; Schön, G. *Phys. Rev. B* **2008**, *77*, 155312.
- [11] Yang, Y.; Gantenbein, M.; Alqorashi, A.; Wei, J.; Sangtarash, S.; Hu, D.; Sadeghi, H.; Zhang, R.; Pi, J.; Chen, L.; Huang, X.; Li, R.; Liu, J.; Shi, J.; Hong, W.; Lambert, C. J.; Bryce, M. R. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 14965.
- [12] Zhang, G.-P.; Xie, Z.; Song, Y.; Wei, M.-Z.; Hu, G.-C.; Wang, C.-K. *Org. Electron.* **2017**, *48*, 29.
- [13] Emberly, E. G.; Kirczenow, G. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *91*, 188301.
- [14] Ke, S.; Baranger, H. U.; Yang, W. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 3482.
- [15] Zhu, C.-C.; Guo, K.-P.; Liu, W.-B.; He, Y.-B.; Li, Z.-M.; Gao, X.-C.; Deng, F.-J.; Wei, B. *Opt. Mater.* **2013**, *35*, 2095.
- [16] Yuan, S.; Dai, C.; Weng, J.; Mei, Q.; Ling, Q.; Wang, L.; Huang, W. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 4535.
- [17] Yu, C.; Zhao, J.; Liu, H. *Chem. J. Chinese U.* **2009**, *30*, 33 (in Chinese). (余翠, 赵健伟, 刘洪梅, 高等学校化学学报, **2009**, *30*, 33.)
- [18] Ren, L.; Han, Y.; Hou, X.; Ni, Y.; Wu, J. *Chem* **2021**, *7*, 3442.
- [19] Alonso, M.; Herradón, B. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 3913.
- [20] Solà, M. *Nat. Chem.* **2022**, *14*, 585.
- [21] Hua, Y.; Zhang, H.; Xia, H. *Chinese J. Org. Chem.* **2018**, *38*, 11 (in Chinese). (华煜晖, 张弘, 夏海平, 有机化学, **2018**, *38*, 11.)
- [22] Krygowski, T. M.; Stepień, B. T. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3482.
- [23] Yang, Y.; Liu, J.; Yan, R.; Wu, D.; Tian, Z. *Chem. J. Chinese U.* **2015**, *36*, 9 (in Chinese). (杨扬, 刘俊扬, 晏润文, 吴德印, 田中群, 高等学校化学学报, **2015**, *36*, 9.)
- [24] Cheng, N.; Chen, F.; Durkan, C.; Wang, N.; He, Y.; Zhao, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 28860.
- [25] Yuan, S.; Zhou, Y.; Gao, T.; Chen, L.; Xu, W.; Duan, P.; Wang, J.; Pan, Z.; Tang, C.; Yang, Y.; Huang, R.; Xiao, Z.; Hong, W. *Chin. Chem. Lett.* **2024**, *35*, 108404.
- [26] Xiao, B.; Dong, J.; Wang, Z.; Wang, X.; Sun, M.; Guo, J.; Qian, G.; Li, Y.; Chang, S. *ChemPhysChem* **2022**, *23*, e202100833.
- [27] Cheng, N.; Zhang, L.; Durkan, C.; Wang, N.; Du, B.; Zhao, J.; He, Y. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 21137.
- [28] He, Y.; Cheng, N.; Zhao, J. *Acta Chim. Sinica* **2017**, *75*, 893 (in Chinese). (贺园园, 程娜, 赵健伟, 化学学报, **2017**, *75*, 893.)
- [29] Niu, X.; Qi, Y. *Acta Chim. Sinica* **2008**, *66*, 652 (in Chinese). (牛秀明, 齐元华, 化学学报, **2008**, *66*, 652.)
- [30] Fallah-Bagher-Shaidaei, H.; Wannere, C. S.; Corminboeuf, C.; Puchta, R.; Schleyer, P. v. R. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 863.
- [31] Wu, W.; Ma, B.; Wu, J. I-Chia; Schleyer, P. v. R.; Mo, Y. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9730.
- [32] Wu, J.; Liu, X.; Hao, Y.; Chen, H.; Su, P.; Wu, W.; Zhu, J. *Chem. Eur. J.* **2018**, *13*, 3691.
- [33] Cai, Z.; Lo, W. Y.; Zheng, T.; Li, L.; Zhang, N.; Hu, Y.; Yu, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10630.
- [34] Yan, R.; Jin, X.; Guan, S.; Zhang, X.; Pang, R.; Tian, Z.; Wu, D.; Mao, B. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 11820.
- [35] Kiguchi, M.; Fujii, S. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2017**, *90*, 1.
- [36] Krygowski, T. M.; Cyrański, M. K.; Czarnocki, Z.; Häfelfinger, G.; Katritzky, A. R. *Tetrahedron* **2000**, *56*, 1783.
- [37] Mishchenko, A.; Vonlanthen, D.; Meded, V.; Burkle, M.; Li, C.; Pobelov, I. V.; Bagrets, A.; Viljas, J. K.; Pauly, F.; Evers, F.; Mayor, M.; Wandlowski, T. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 156.
- [38] Liu, Y.; Yuan, J.; Zou, Y.; Li, Y. *Acta Chim. Sinica* **2017**, *75*, 257 (in Chinese). (刘晔, 袁俊, 邹应萍, 李永舫, 化学学报, **2017**, *75*, 257.)
- [39] Milov, A. A.; Minyaev, R. M.; Minkin, V. I. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 12973.
- [40] Huang, H.; Yang, L.; Facchetti, A.; Marks, T. J. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 10291.
- [41] Cheng, Y.; Qi, Y.; Tang, Y.; Zheng, C.; Wan, Y.; Huang, W.; Chen, R. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 3609.
- [42] Wang, Z.; Huang, M.; Dong, J.; Wang, X.; Li, Y.; Sun, M.; Chang, S. *J. Phys. Chem. C* **2023**, *127*, 2518.
- [43] Haque, A.; Alenezi, K. M.; Khan, M. S.; Wong, W.-Y.; Raithby, P. R. *Chem. Soc. Rev.* **2023**, *52*, 454.
- [44] Ma, J.; Shi, Y.; Wang, Z.; Wang, X.; Li, Y.; Sun, M.; Guo, J.; Qian, G.; Chang, S. *Chem. Commun.* **2022**, *58*, 3298.
- [45] Zhang, M.; Liu, Z.; Tian, W.; Liu, D.; Ge, X. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 1509 (in Chinese). (张敏, 刘子忠, 田维全, 刘东升, 葛湘巍, 化学学报, **2011**, *69*, 1509.)
- [46] Venkataraman, L.; Park, Y. S.; Whalley, A. C.; Nuckolls, C.; Hybertsen, M. S.; Steigerwald, M. L. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 502.

(Cheng, B.)