



分子器件中的光致异构效应

高春燕¹, 程丽¹, 贾传成^{1*}, 郭雪峰^{1,2*}

1. 南开大学电子信息与光学工程学院, 现代光学研究所, 新物质创造前沿科学中心, 单分子科学研究中心, 天津 300350

2. 北京大学化学与分子工程学院, 北京分子科学国家研究中心, 分子动态与稳态结构国家重点实验室, 国家生物医学成像科学中心, 北京 100871

*通讯作者, E-mail: guoxf@pku.edu.cn; jiacc@nankai.edu.cn

收稿日期: 2021-08-21; 接受日期: 2021-09-26; 网络版发表日期: 2021-10-20

国家重点研发计划(编号: 2017YFA0204901)、国家自然科学基金(编号: 21727806, 21933001和22173050)、腾讯科学探索奖和南开大学有机新物质创造前沿科学中心(编号: 63181206)资助项目

摘要 基于光致异构分子构筑单分子光电子器件或分子膜器件, 探究器件中分子在光诱导下构型的变化规律, 并在单分子水平上探索其异构效应对电荷传输、器件光电性能的影响, 对推动有关分子器件的基础应用研究至关重要. 本文系统阐述近些年关于光致异构分子器件的研究成果, 着重梳理了关于分子器件的制备、电荷传输机理、器件性能调控以及应用等方面的代表性进展, 为未来开发功能性分子器件以及实现复杂集成电路或计算系统应用提供一定的思路.

关键词 单分子器件, 光致异构, 电荷传输

1 引言

将有机分子作为功能组分整合到电子器件中构建分子器件, 为持续推动电子元件小型化和功能化发展提供了可行的解决路线^[1~3]. 迄今, 围绕分子开关^[4~6]、场效应晶体管^[7,8]、整流器^[3,9]、电场门控^[10,11]、机械力门控^[12,13]和电致发光^[14]等一系列分子器件的探究均取得了显著进展. 相比于体相材料, 分子器件贡献了在原子/分子水平上探索材料内在秉性与量子现象的独特平台, 为创建可用于集成信息技术的新型功能光电器件奠定了科学基础.

在电子器件中, 开关作为信号转导和逻辑存储电路中的基本单元, 宏观尺寸开关可以直接操作以控制

电路, 但微观分子尺度下, 开关的机制则截然不同. 分子开关涉及的转换机制很多, 如构型诱导型、氧化还原型、场效应晶体管、自旋等^[15,16], 本文主要针对构型诱导型分子开关进行介绍. 其中分子构型诱导通常是在光、酸碱、电场等外界环境刺激下, 通过分子化学键形成、裂解或旋转引起的, 这里着重介绍基于光致异构效应的诱导型开关, 而光致异构效应是指分子受到特定波长光照作用后结构发生改变的现象^[17]. 目前所报道的光致异构机制包括光致构型异构、光环化机制等. 例如偶氮苯, 在适当波长的光照射下将发生顺反异构化反应^[18,19]; 二芳烯(DAE)衍生物, 在紫外与可见光作用下可以发生环化反应, 在无色的开环态与有色的闭环态之间可逆转换^[20,21], 进而表现出不同的性

引用格式: Gao C, Cheng L, Jia C, Guo X. Photoisomerization effects in molecular devices. *Sci Sin Chim*, 2021, 51, doi: 10.1360/SSC-2021-0185

能. 另一类应用广泛的光致异构材料螺吡喃, 在光照前后能够在无色闭环态螺吡喃(SP)与有色开环态部花菁(MC)之间发生结构的可逆转化^[22~24].

截至目前, 随着分子工程学的发展以及对光致异构分子转换特性理解的深入, 有关功能性光致异构分子器件的研究进入到了新的阶段. 基于以上背景, 本文对近期该领域的发展进程进行了简要的概要介绍, 梳理归纳了本团队在分子器件光致异构效应方向的一些典型研究成果, 选取光致异构分子膜器件、二芳烯衍生物以及偶氮苯衍生物光致异构单分子器件及其应用等方面为代表, 着重阐述了单分子器件的制备, 利用光致异构效应对器件性能的调控以及电荷传输机制和应用等方面的进展, 希望对后续分子电子学的探索研究具有借鉴价值, 为未来开发功能性分子器件以及复杂集成电子逻辑电路或计算系统提供一定的技术路径.

2 光致异构分子膜器件

有机薄膜具有材料轻质、结构可塑性与延展性等一系列优势. 近年来, 合成与封装工艺的进步促进薄膜材料作为功能组件集成到各类功能器件中^[25,26], 有机薄膜场效应晶体管(OTFT)便是其中的代表. OTFT表现出机械结构柔软、基底相容性良好等优点, 符合柔性器件发展的需求^[27,28]. 将光致异构分子制备成分子膜, 为进一步丰富OTFT器件性能提供了解决路径. 同时, 光致异构效应结合薄膜结构优势, 也为分子器件的性能探索与优化提供了平台.

2.1 光致异构螺吡喃薄膜器件

作为研究最早与最广泛的有机光致变色分子, 螺吡喃(SP)分子显示出在光电子器件、化学传感、生物医药^[29]等领域的卓越应用潜力. 由于SP的两种光异构体在几何形状和偶极矩方面存在显著不同, 将SP添加到薄膜材料中形成功能元件, 为将分子构型动力学信息放大为可检测的电信号提供了一种灵敏的方法^[30~32].

光致异构分子在两种构型状态下往往具有显著的能带结构差异, 这将直接影响到器件载流子输运过程进而调控器件的光电性能. 对于涉及到不同界面组合的场效应晶体管, 各层间能级布局更需求合理设

计^[33~35]. 2012年, 本课题组^[31]将SP结合到P3HT中活性半导体层构筑OTFT器件, 观察到了可逆的光开关现象(图1a). 闭环SP和开环SP之间的最高已占据分子轨道(HOMO)-最低未占据分子轨道(LUMO)间隙分别为3.03 eV和2.66 eV, 对应P3HT-SP能量界面特征完全不同. 开环状态下的能级结构具有高的空穴传输驱动力, 促进载流子传输, 闭环状态则阻碍空穴穿越(图1b, c). 同样是SP与P3HT结合, Yutaka等人^[36]则借助退火操作增强P3HT的聚合物链排序, 以诱导相分离成富含SP的下层和不含SP的上层, 制造出具有光响应底部通道和非光响应顶部通道的双栅极OTFT.

为提高器件的稳定性, 2010年本课题组^[32]设计将聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)结合SP分子用作OFET器件的光敏栅极电介质(图1d), 在光照下观察到类似由“SP分子光异构化”引起的开关效果. SP光异构化被认为能引发混合栅极电介质电容的可逆变化, 作为栅极电介质, SP分子的偶极矩在开/关态的显著差异引发了混合栅极电介质电容的可逆变化从而调节器件的电导率, 重塑了OTFT的性能. 此外, 经过约6小时和600次循环, 器件仍显示出良好的开关效果.

最后值得一提的是, 分子结构转变有可能伴随偶极矩的可逆变化, 进而起到调节局部静电势的效果. 例如, 本课题组^[30]以无损方式将含烷烃的SP分子涂覆在并五苯薄膜表面上. 使用紫外光照射观察到源漏电流发生了明显的可逆变化, 证明了这是由于分子结构的转变产生了局部静电环境. 这种光致静电环境所起到的局部负栅极电压的作用将增加 p 型器件的电导率, 降低 n 型器件的电导率(图1e).

2.2 光致异构螺吡喃单分子膜器件

有机分子通过化学组装在特定的基底上, 自发形成的有序单层分子膜被称作自组装单分子膜(SAM). SAM可以改变有机半导体的形态、栅极绝缘体的介电特性, 并修饰改变能级位置, 从而调整有机半导体层的电荷迁移率、电极和半导体接触界面处的电阻和陷阱密度等指数^[37,38]. 与此同时, 由于光致异构效应会影响到分子空间布局与排列方式, 在SAM中引入光响应分子, 可借助分子构型的变化达到调控SAM性质的效果. 因此构建SAM成为研究光致变色分子开关特性的另一备受瞩目的技术手段.

2011年, 本课题组^[39]将基于SP的SAM夹在有机半

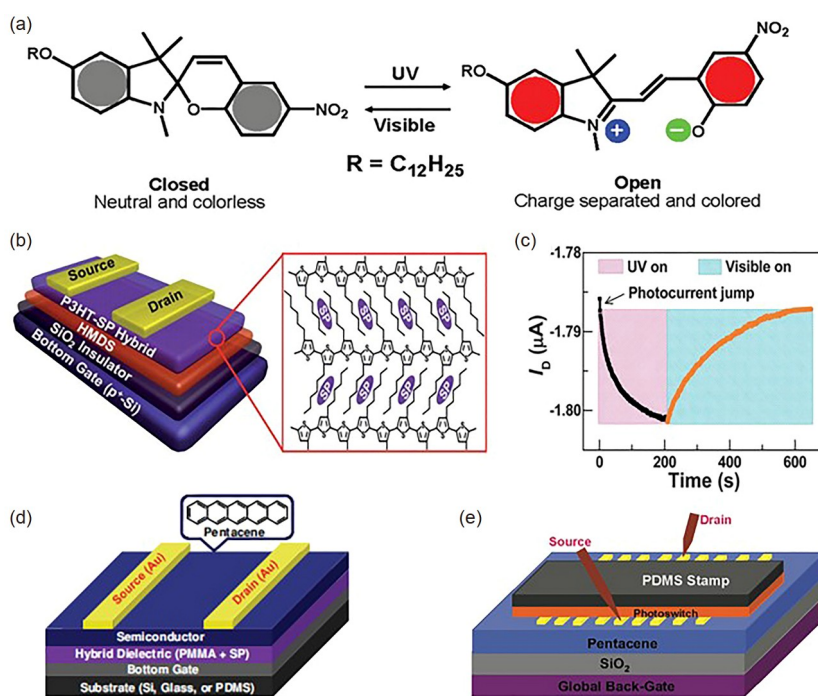


图 1 光致异构螺吡喃分子及薄膜器件. (a) SP分子在紫外与可见光触发下发生光致异构过程^[30]; (b, c) P3HT-SP 混合物作为活性半导体层的器件结构与时间开关周期示意图^[31]; (d) SP分子改变介电电容进而可逆地控制器件性能^[32]; (e) 聚二甲基硅氧烷冲压实现并五苯和螺吡喃光开关之间的良好接触^[30] (网络版彩图)

Figure 1 Photoisomeric spiropyran molecules and corresponding film devices. (a) Photoisomerization process of SP molecules triggered by UV and visible light [30]; (b, c) schematic diagram of the device structure and time-switching cycle of the P3HT-SP blends as an active semiconducting layer [31]; (d) SP molecules affect the dielectric capacitance and thus reversibly control the device performance [32]; (e) polydimethylsiloxane stamping achieves good contact between pentacene and spiropyran optical switch [30] (color online).

导体层和栅极绝缘层之间研究其光响应行为(图2a). 首先用3-氨丙基三甲氧基硅烷将清洁过的SiO₂基底表面硅烷化, 将表面结合氨基用于后续反应, SP的羧酸基随后与氨基形成共价酰胺键, 构筑出结构稳定的SAM. 依据源漏电流的光响应特性以及模拟计算结果, 发现SP分子的光致异构效应导致其偶极矩发生可逆变化, 形成内建电场并叠加到外部栅极场上, 从而实现在不使用栅极电压的情况下通过外部光刺激对OTFT界面载流子密度的可逆控制. 随后, 本课题组^[40]设计了由SP-SAM修饰的具有光活性电极/半导体界面的OTFT结构(图2b). 证实SP分子光异构化触发偶极矩的改变影响了Au电极的功函数值, 在电极/半导体界面处产生两个不同的空穴注入势垒, 影响到界面处的接触电阻, 最终实现对器件光电流的可控调节作用.

除了OTFT, 光致异构SP分子凭借双光子吸收能力可实现对近红外光子的有效利用. 由于近红外光具有

高穿透深度与受生物自发荧光干扰小等优势, 所以对长波光敏感的SP光致构型分子在生物成像、药物递送系统等领域也具有潜在应用价值. 2011年, 报道称SP分子在780 nm激光脉冲作用下, 可经历双光子激发过程完成由SP到MC的正向切换, 随后在480 nm可见光刺激下由MC态反转回SP态^[41]. 同时, 将SP光开关纳米粒子配备免疫球蛋白并置于细胞环境中, 也保持了开关特性. 2013年, Au基表面吸附的SP-SAM在785 nm连续波光源辐照下, 也借助双光子吸收机制诱导表面SP的开环^[42]. 其中, SP分子与二硫化物锚定单元的自组装使发色团与Au表面分离, 避免了Au表面对SP分子的猝灭, 这也突出了SAM功能设计的重要性.

除了螺吡喃, 针对其他光致异构分子比如偶氮苯SAM也有相关研究^[43]. 光致异构分子制备SAM, 不仅能达到以非侵入性方式调节OTFT接触电阻与通道电导等性能的目的, 还有助于进一步增进对OTFT界面机

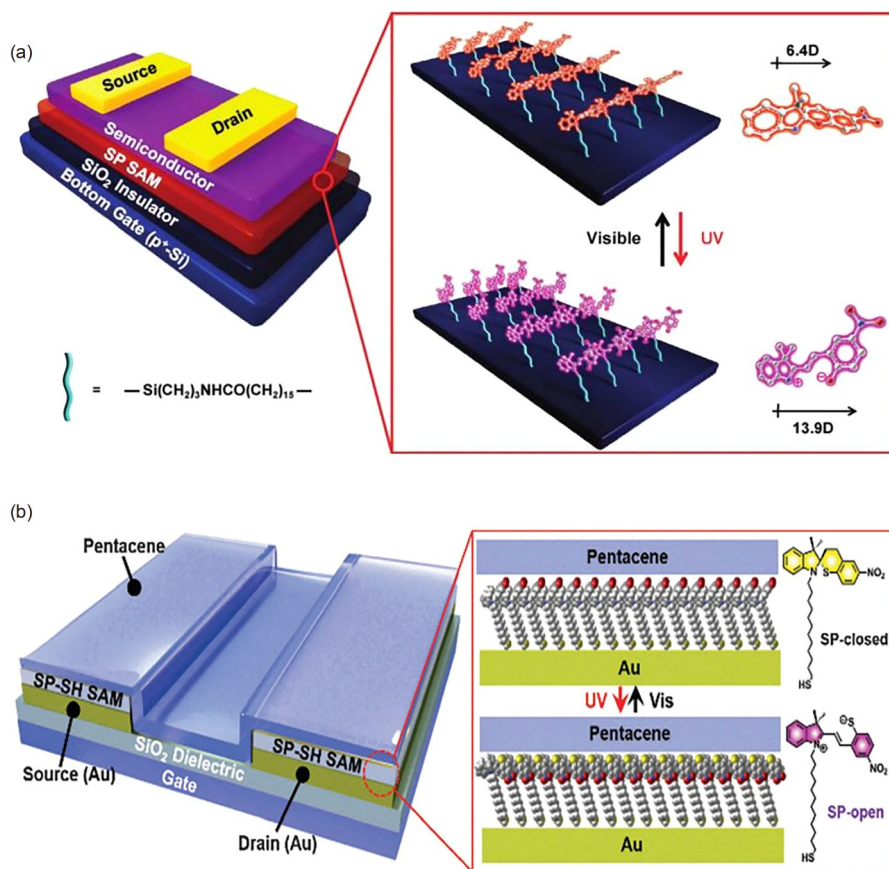


图2 基于螺吡喃自组装单分子膜(SP-SAM)的有机场效应晶体管(OTFT)器件. (a) SP-SAM修饰OTFT绝缘层的示意图^[39]; (b) SP-SAM修饰OTFT电极的示意图^[40] (网络版彩图)

Figure 2 Organic thin-film transistor (OTFT) based on spiropyran self-assembled monolayers (SP-SAM). (a) Schematic diagram of a SP-SAM-modified OTFT insulative layer ^[39]; (b) Schematic diagram of SP-SAM-modified OTFT electrodes ^[40] (color online).

制的理解, 有望为未来构建实用高效的多功能分子器件以及复杂集成电子逻辑电路或计算系统提供崭新途径.

2.3 其他光致异构单分子膜器件

前文提到, DAE分子暴露在光照环境下可以在开/闭环构型间发生可逆转变^[20,21]. 加之DAE具备优异的热稳定性和抗疲劳性, 这些本征特性使其成为构建光驱动分子器件的理想候选者. 2016年, 本课题组^[44]尝试结合DAE-SAM和超薄溶液法制备二氧化铪(HfO_2)层, 搭建了具有光敏混合双层电介质(PHBD)的OTFT (图3a). 通过设计DAE-SAM的能级以调控超薄 HfO_2 底部电介质和DAE-SAM通道电介质的充电和放电过程, 最终得到了以光信号编程和电信号擦除的非易失性OTFT存储器件. 此外, 将其他功能基团连接到DAE中

进行结构修饰所得到的DAE衍生物, 也会被赋予更丰富的光致开关功能. 比如将DAE与荧光双(苯乙炔基)蒽单元通过金刚烷基间隔基共价连接^[20], 可在单分子水平上实现荧光开关效应. 在DAE中引入吡啶环作为芳基^[45], 在366 nm和大于480 nm的可见光交替照射后, 该衍生物也可进行可逆的光环化反应.

环轴烃指的是一个环状分子与哑铃状的线型分子套装形成的内锁型超分子体系^[46]. 本课题组^[47]曾利用自下而上的无损组装技术, 通过非共价组装在掺杂硅片顶部的单层石墨烯导电通道和环轴烃 R^{8+} 单分子膜组合, 得到了具有非易失性记忆效应的对称镜像光开关功能的光电器件, 具体结构如图3b所示. 双稳态环轴烃-石墨烯混合体系在大区域内均具备光响应性, 而基于纯石墨烯的光电传感器的光致电流变化主要发生在石墨烯和电极之间的界面或 p - n 结附近 (图3c, d).

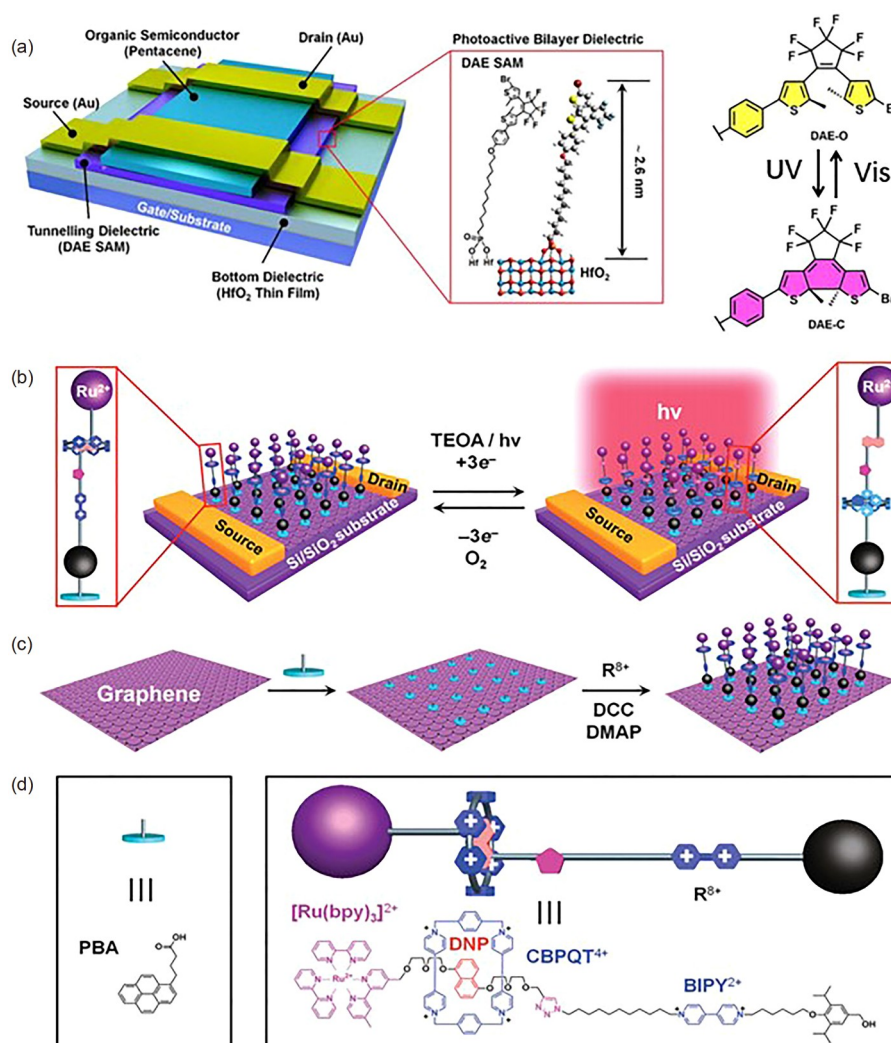


图3 其他代表性光致异构分子膜器件。(a) 光敏混合双层介电有机存储晶体管的示意图^[44]；(b~d) 双稳态环轴烃分子与石墨烯表面组装的示意图^[47] (网络版彩图)

Figure 3 Other representative photoisomeric molecular film devices. (a) Schematic diagram of a photoactive hybrid bilayer dielectric (PHBD) organic memory transistor [44]; (b–d) schematic diagram of the assembly of the bistable cycloaxial hydrocarbon molecule on the surface of graphene [47] (color online).

无论是DAE还是环轴烃, 积极开发多样的光致异构分子体系并摸索其与分子电子器件的结合性能, 有利于开拓超出传统固相材料范围的新功能来丰富光电子功能器件成员^[3]。

3 光致异构单二芳烯分子器件

在单分子器件中如何实现稳定可逆的分子光开关功能是一个长久以来的挑战性难题。分子和电极之间的界面耦合作用对电荷及能量的传递有重要影响, 传

统的金(Au)电极与光致异构分子间强的电子耦合对分子激发态具有淬灭作用。为实现可逆的单分子光开关器件的制备, 本团队提出利用碳基材料(碳纳米管或石墨烯)为电极, 并调控电极与分子间的耦合作用, 以实现分子器件的光开关效应。

3.1 碳纳米管基单二芳烯分子器件

二芳烯衍生物作为典型的光致变色分子在分子光电开关器件中被广泛应用, 分子在光照射下可以在两种不同的开/关构型异构体之间发生可逆的跃变实现

光致开关效应(图4a)^[48,49]. 对于传统的Au-分子-Au结构, Au电极对二芳烯分子的光激发态具有淬灭作用, 分子开环态的激发态与金电极的等离子体能带重叠, 开环(非共轭)构型可以单向转换为关环(共轭)构型但不能恢复^[50,51]. 为了制备稳定可控的分子开关器件, 本团队^[52]提出了利用碳纳米管或石墨烯作为电极制备稳定的单分子器件的普适性方法. 首先以氧气等离子刻蚀碳纳米管或石墨烯纳米间隙电极, 使其末端形成羧基基团, 之后将含有氨基锚定基团的分子通过酰胺共价键链接到羧基功能化的电极上, 形成稳定的分子-电极连接, 发展了原子级碳基单分子结的精准构筑方法, 调控分子-电极界面间的耦合作用导致的分子激发态淬灭, 最终解决了长期以来单分子器件制备难、稳定性差的难题. 由于分子和电极之间形成的强的化学共价键使分子结具有足够的稳定性来经受各种化学反应和外部刺激, 这不仅便于研究单个分子的本征性质, 并且可以将一些新的分子功能集成到分子结中.

图4基于单壁碳纳米管(SWNT)电极, 创建了分子大小的纳米间隙, 成功将单个二芳烯分子通过酰胺键连接到电路中(图4b). 利用紫外和可见光刺激使其在开环态和关环态之间可逆转换, 然而在SWNT单分子

结中噻吩基(分子1)器件可以从绝缘开态切换到导电闭合态, 但不能再切换回来(图4c). 这是因为开关分子末端的 π 共轭长度会降低开环过程的量子产率, 增加共轭的最终延伸, 导致电极消耗了在分子1闭环激发态的产生的能量. DFT计算表明噻吩的闭环态1的能量仅比开环态1高10 kcal/mol, 吡咯基(分子2)的闭环态2比开环态2高28 kcal/mol, 闭环态2的轨道能量比闭环态1产生更导电的分子桥, 所以吡咯基器件可以在开态和闭合态之间循环, 分子器件经紫外光照射后, 电流突增, 在经过室温黑暗环境中放置12小时后, 恢复到了低电导态, 此开/关过程可以多次切换如图4d所示.

3.2 石墨烯基单二芳烯分子器件调控

为进一步探索单分子器件中的电荷传输机制, 本团队^[53]采用了石墨烯电极制备单分子器件(图5a), 相对于碳纳米管电极, 石墨烯不具有固有的直径和手性, 因此排除了由于电极手性调制结电导的可能性, 在单分子器件制备及研究中更具优势. 此工作设计了三种具有不同取代基团的二芳烯衍生物作为光致异构分子桥制备光开关器件, 从分子能级和末端电子态密度角度来实现能级调控和分子/电极界面电子耦合对单分子器件导电机制和功能化实现的影响.

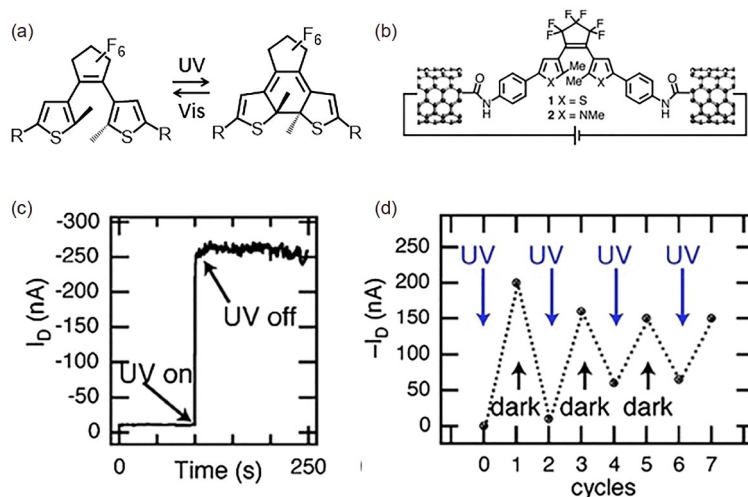


图 4 碳纳米管基单二芳烯分子器件. (a) 二芳烯共轭和非共轭分子结构的转换; (b) 单个SWNT电极两端与分子1或分子2之间的分子桥接; (c) 分子1的漏极电流随时间的变化, ($V_{SD}=-50$ mV, $V_G=-9$ V); (d) 分子2器件在紫外线照射和在黑暗中放置12小时的漏极电流开关周期的可逆性^[52] (网络版彩图)

Figure 4 Carbon nanotube-based single diarylethene molecular devices. (a) Switching between conjugated and non-conjugated molecular structures; (b) molecular bridges between the ends of an individual SWNT electrode with molecule 1 or molecule 2; (c) drain current as a function of time with molecule 1 ($V_{SD}=-50$ mV, $V_G=-9$ V); (d) drain current as a function of the switching cycle as the device with molecule 2 that is irradiated with UV light and then left in the dark for 12 h ^[52] (color online).

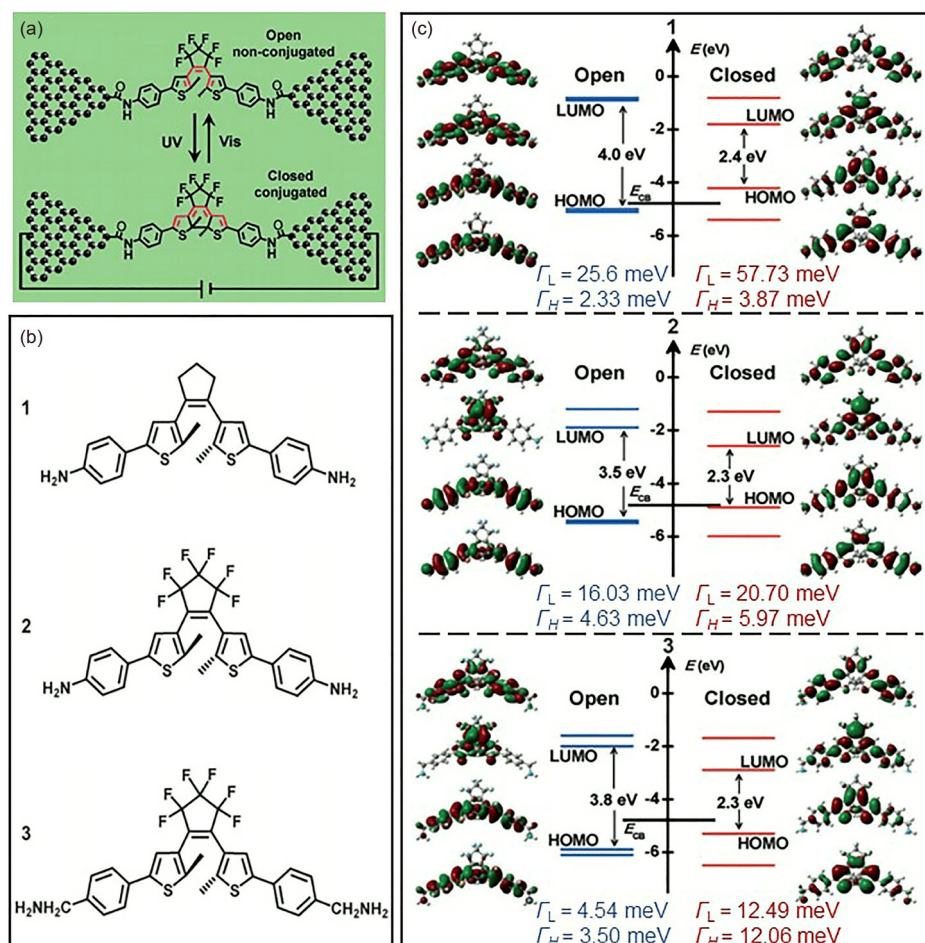


图5 石墨烯基单二芳烯分子器件的调控。(a) 石墨烯-二芳烯单分子结开关;(b) 1-3分子的分子结构;(c) 计算1-3分子的能级及相关分子轨道图(LUMO+1, LUMO, HOMO, HOMO-1)。 E_{CB} 是石墨烯的功函数^[53] (网络版彩图)

Figure 5 Regulation of graphene-based single diarylethene molecular devices. (a) Switching of graphene-diarylethene junctions; (b) molecular structures of 1-3; (c) calculated molecular energy levels and related molecular orbital diagrams (LUMO+1, LUMO, HOMO and HOMO-1) of 1-3. E_{CB} is the work function of graphene ^[53] (color online).

如图5所示, 通过分子工程设计用氟化单元取代分子1中的氢化环戊烯(图5b)。与氢化环戊烯相比, 分子2的氟化单元更具吸电子性, 降低了中心烯烃单元上的电子密度和提高了耐疲劳光致变色性能。分子3中饱和CH₂基团的掺入可以切断 π -电子离域, 从而在很大程度上解耦分子与电极之间的电子相互作用。分子-电极耦合强度与共振半峰全宽(FWHM, Γ)有关, 共振宽度越大, 耦合越强。进一步, 通过理论模拟计算分子与电极的相关能级位置以及分子轨道的空间排布(图5c), 结果表明含氟取代基团的分子2的能级位置低于分子1, 而分子3的能级位置进一步地降低。依据分子的轨道空间排布进一步分析得到, 分子3中, 饱和CH₂

基团C位点处的轨道态密度(DOS)较低, 这表明CH₂基团可能会大大减弱分子与电极间的电子耦合效应, 削弱电极对分子激发态淬灭的影响, 利于可逆开关的实现。该工作证明了分子工程设计作为调节分子-电极耦合强度和分子能级的有效工具的潜力。合理的分子工程设计有助于实现分子-电极界面的精准有效调控, 利于探索分子器件中与分子固有结构相关的一些本征电荷传输的规律。

3.3 石墨烯基单二芳烯可逆光开关器件

制备结构稳定的单分子可逆光开关器件一直是单分子电子学领域的核心挑战。针对该难题, 我们利用分

子桥连基团设计进一步优化二芳烯功能中心和石墨烯电极间的界面电子耦合, 以减少石墨烯和二芳烯间强的电子耦合对二芳烯激发态的淬灭, 实现可逆的光调控电导开关特性. 并将温度调控、界面调控和开关态能级位置调控进行统筹的引入到分子器件的研究中, 系统研究电子和分子间核-电耦合对分子器件导电机制和功能化实现的影响.

碳纳米管电极和石墨烯电极虽然有效规避了金电极的等离子体能带重叠, 但是分子-电极间的界面耦合

仍是实现分子开关可逆所面临的难题之一. 基于以上前期工作, 本团队^[54]在分子设计中进一步引入了三个饱和亚甲基(CH_2)在二芳烯功能中心和锚定基团之间以减小分子-电极之间的界面耦合作用(图6a). 理论分析表明, 这种结构修饰将电极-分子耦合降低到可以避免分子激发态被电极猝灭的水平, 实验证明, 基于石墨烯-分子-石墨烯单分子结(GMG-SMJ), 单个二芳烯分子在光照下可以在开环和闭环构型中实现稳定可逆的转换(图6b, c), 成功实现了世界首例稳定可控的

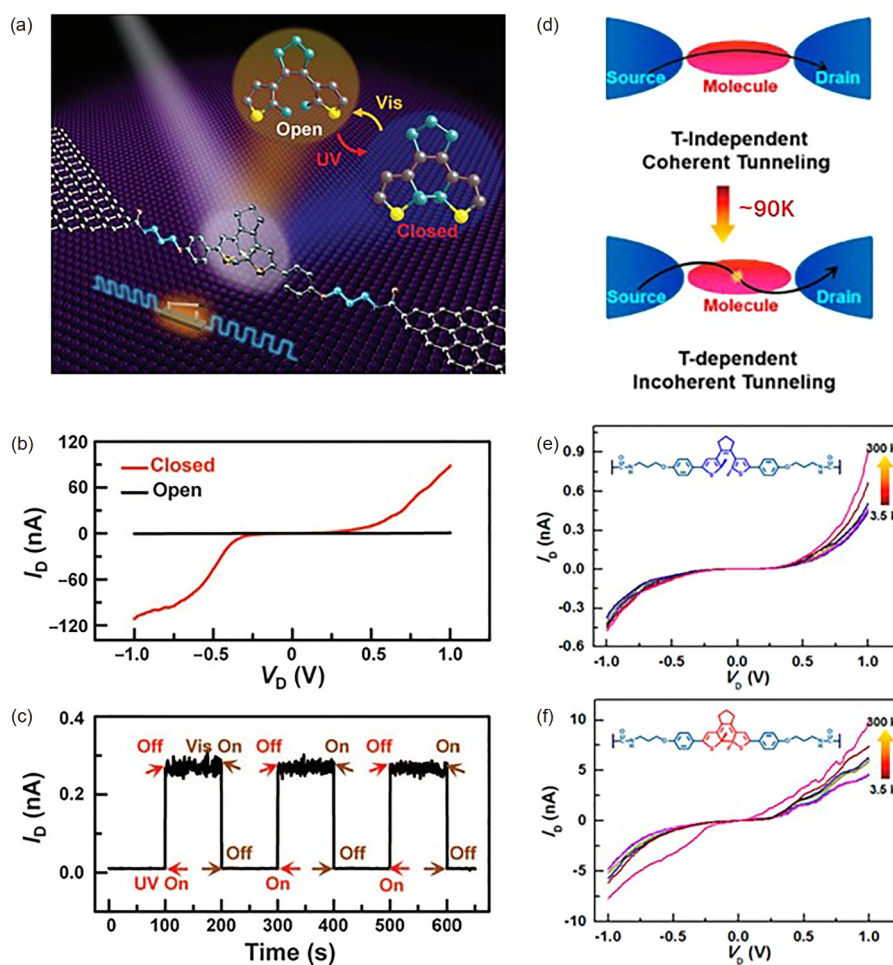


图 6 石墨烯基单分子可逆光开关器件及其温度调控电荷传输机理. (a) 石墨烯基二芳烯单分子结的示意图^[54]; (b) 开环(黑线)和闭环(红线)构型的单个二芳烯分子的 $I-V$ 曲线, V_D : 漏极电压; I_D : 漏极电流; (c) 通过二芳烯分子的实时电流, 该分子分别在暴露于紫外和可见光辐射时可逆地在闭环和开环构型之间切换; (d) 电荷传输机制转变示意图^[55]; (e, f) GMG-SMJ 在不同温度下处于开环(e)和闭环(f)构型的 $I-V$ 曲线 (网络版彩图)

Figure 6 Graphene-based single molecule reversible photoswitching devices and their mechanism of temperature-regulated charge transfer. (a) Schematic of a graphene-based diarylethene junction ^[54]; (b) $I-V$ characteristics of individual diarylethenes in open (black line) and closed (red line) forms. V_D : drain voltage; I_D : drain current; (c) real-time measurement of the current through a diarylethene molecule that reversibly switches between the closed and open forms, upon exposure to UV and Vis radiation, respectively; (d) schematic of the charge transport mechanism transition ^[55]; (e, f) $I-V$ curves of a GMG-SMJ in open (e) and closed (f) forms at different temperatures (color online).

单分子光电子开关器件. 该器件具有将近100的开/关比, 超过一年的稳定性, 以及光控开关(46个器件, 超过100个周期)和随机开关($10^5 \sim 10^6$ 个周期)的高重现性. 这项工作表明, 基于石墨烯电极和分子工程设计调节分子-电极耦合强度, 是成功构建完全可逆双模式单分子电子开关器件的关键. 此类单分子器件具有空前的开关精度, 良好的普适性、稳定性和可重复性. 它拓展了分子电子学研究领域的新方向, 在未来高度集成的信息存储、分子计算机和生物分子诊断技术等方面具有巨大的应用前景.

单分子可逆光开关器件分子结中的电荷输运过程对分子电子学机制的理解至关重要. 图6d~f研究了GMG-SMJ的温度依赖性电荷传递机制^[55]. 由于单个二芳烯在开环构型和关环构型之间发生可逆的光异构化, 因此具有光可控的分子轨道能级. 实验结果和理论计算一致表明, 在适当温度下的振动耦合驱动单分子结中的电荷输运由相干隧穿向非相干输运转变, 这归因于热激活苯环两边的分子发生了扭转, 从而导致振

动耦合的增加, 这为电荷传输提供了额外的通道. 由于电子-声子耦合效应与电极费米能级和主导输运分子轨道能级的能量差有关, 开环和关环构型的分子结的非相干输运活化能表现出不同的偏压依赖变化趋势. 这种在分子水平上电荷输运机制的基本理解, 为开发具有预期功能的新型分子基器件提供了新的设计思路.

4 光致异构单偶氮苯分子器件

除二芳烯体系外, 偶氮苯也是一种典型的光致异构分子, 偶氮苯单元在不同光照下可以有效地调节顺、反构型之间的能级和空间电子结构, 从而实现单分子结的电学性质切换(图7a, b). 偶氮苯衍生物在顺反异构化过程中几何结构和电子结构的巨大变化, 在信息处理和存储器件中具有可观的应用前景. 偶氮苯反式异构体几乎是平面的, 而顺式异构体苯环之间相互扭转约为 55° , 理论研究表明, 这种反式到顺式构型

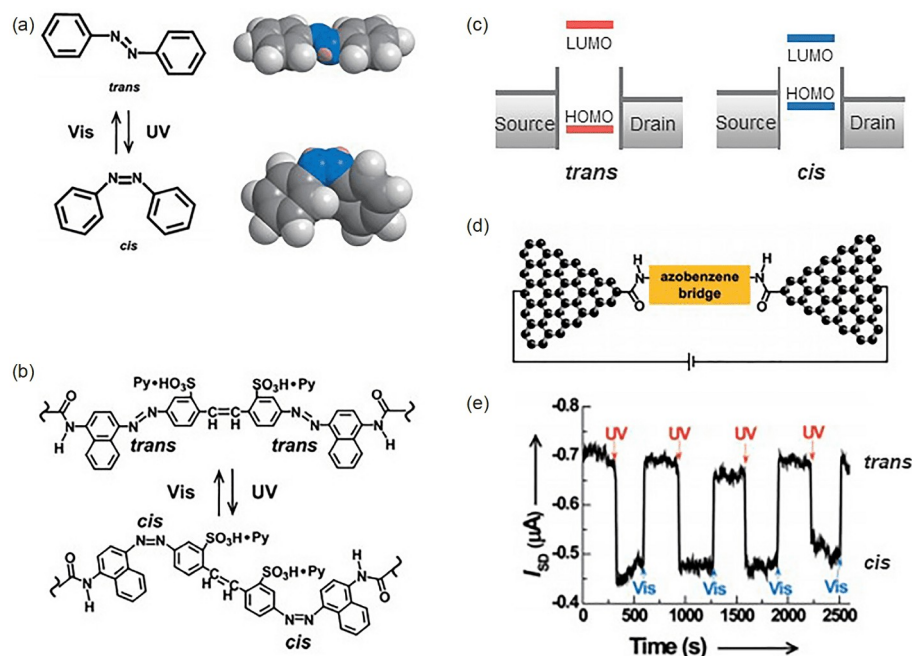


图7 偶氮苯主链单分子器件的光开关特性^[61]. (a) 偶氮苯的反式和顺式异构体的结构和空间模型; (b) 偶氮苯衍生物分子响应紫外和可见光的转换机制的示意图; (c) 偶氮苯顺反异构体的能级示意图; (d) 石墨烯-偶氮苯-石墨烯单分子结的示意图; (e) 单分子器件的漏极电流的时间曲线, 显示了在紫外和可见光照射下的可逆光开关特性 (网络版彩图)

Figure 7 Photoswitching properties of a device rejoin by backbone of a single azobenzene molecule ^[61]. (a) Structures and space-filling models of *trans*- and *cis*-isomers of azobenzene; (b) schematic representation of the switching mechanism for the azobenzene-derivative molecule responding to UV and visible light; (c) schematic diagram of energy levels of *trans*- and *cis*-isomers of azobenzene; (d) schematic representation of a graphene-azobenzene-graphene junction; (e) time trace of the drain current for the same device showing the reversible photoswitching events under irradiation with UV light and visible light (color online).

的转变产生了偶极矩从接近零到3德拜的变化, 且HOMO与LUMO之间的能隙变小, 这些特性构成了光驱动分子开关的基础^[56-60].

4.1 偶氮苯主链单分子器件

基于石墨烯基单分子器件和偶氮苯的光致可逆顺反异构特性, 石墨烯基单二芳烯可逆光开关器件之外的第二种全可逆的双模式单分子电子开关器件被成功制备^[61]. 如图7d所示, 偶氮苯基团位于分子主链, 磺酸基团位于侧链, 通过共价酰胺键形成的单分子结器件在紫外线和可见光连续照射下的发生偶氮苯基团顺反构型转换. 偶氮苯单元在紫外光照射下发生了由反式到顺式的构型变化, HOMO-LUMO能隙降低(图7c), 但由于分子整体的空间构型以及磺酸基团的影响导致单分子器件电导率降低(图7e). 除了光电开关效应, 该偶氮苯衍生物分子由于磺酸基团的存在也对酸碱敏感, 磺酸基可以可逆地与碱和酸反应, 从而表现出不同的电学信号实现酸碱开关效应.

4.2 偶氮苯侧基单分子器件

在分子构型中, 不同的偶氮苯基团位置, 对应不同的构型转换与电荷传输的机制, 基于石墨烯电极, 引入一个含有偶氮苯侧基的共轭芳香分子作为功能分子, 制备了一种完全可逆的光致异构单分子晶体管开关, 如图8a所示^[62]. 研究发现由于偶氮苯侧基的空间取向不对称, 电场可以有效地调节顺反过渡态之间的能量排列, 因此, 偶氮苯分子不仅在光照射下实现可逆构型的变化, 也可以在偏置电场的作用下实现反式和顺式转换. 其中一种模式是低偏置下的可逆光开关, 这是因为通过栅极电压连续调节源漏电流, 由于两种异构体具有不同的电阻, 所以在开和关状态之间切换. 此项研究在实验和理论量子力学计算中首次验证了光和电场诱导偶氮苯异构, 通过调节反式和顺式之间的能量差以及构型变化的能量势垒从而实现开关效应. 该发现为未来多功能单分子光电器件和逻辑器件提供了一个新的视角.

单分子结中的电荷输运对分子电子结构及其内部微观环境都非常敏感. 基于GMG-SMJ平台, 在三苯基中心环引入偶氮苯侧官能团研究单分子立体电子效应^[63]. 实验观察到原型三联苯分子有两种不同的电导状态, 这与两端外苯环的双稳定性相对应(图8b, c)^[64].

其中偶氮苯单元作为侧官能团在三联苯的中心环, 通过电或光学刺激可以导致分子发生顺反异构. 实验和理论都证明偶氮苯侧官能团顺反异构化的立体电子效应可以精细地调节分子主骨架中的电荷输运, 其中, 苯环中心与侧链之间的二面角及相应的旋转势垒受异构化结构的微妙控制, 靠近取代位置的苯环比远离取代位置的苯环受到的影响更大. 这种异构化取代侧基的引入是调节分子结立体电子效应的有效方法, 为构建功能性单分子器件以及设计多构型单分子存储器、开关和传感器提供了新的途径.

4.3 功能性仿生单偶氮苯光电子器件

众所周知, 所有的蛋白质都是连续运动的动态结构, 原子受其所在的环境影响而经历随机的热波动和微小的构象变化^[65]. 然而, 大多数蛋白质结构是在平衡条件下被阐明, 对其结构动态特性了解有限^[66]. 为了进一步理解运动中的结构化/非结构化蛋白质, 需要建立一个完善的体系来测量它们的物理性质, 从而推断它们的结构动态行为. 由于蛋白质的内在复杂性, 不利于直接研究, 本课题组^[67]采用模型单肽制备无标记单分子器件来测量实时电导, 可以更好地理解蛋白质固有的动态行为, 并据此推断其结构动态行为. 首先设计合成了一个内置偶氮苯光开关的单肽(环肽, 图9a)分子, 以共价键连接到石墨烯纳米间隙电极上形成GMG-SMJ (图9b), 基于两个异构体之间可逆的相互转换, 通过单分子电子检测方法探测分子的电导变化来探究单个环肽分子的结构动态特性. 依据典型的 $I-V$ 曲线证实了单分子结的成功形成, 而开路表示没有肽偶合(图9c). 在GMG-SMJ平台上进行实时电导测量, 通过对模型单肽的电学性能分析推测无序的多肽的动态行为, 从而为蛋白质动态现象提供重要的基础见解. 实时电导测量显示每种异构体有三个不同的状态, 分子动力学模拟显示每种状态对应于顺式异构体中特定的氢键长度范围, 以及反式异构体中特定的二面角. 这些对单肽结构动态行为的见解可以合理地延伸到蛋白质体系. 基于环肽分子中光致异构单元的构型转换可以实现单肽分子电导特性的调控, 这种调控为未来多模式分子器件的设计提供了可行性方案, 拓展了分子器件在生物传感等领域的实际应用. 这些生物启发的分子组件为这些技术的进步提供了一种更有效的方法, 推动了仿生纳米电子器件的设计和开发.

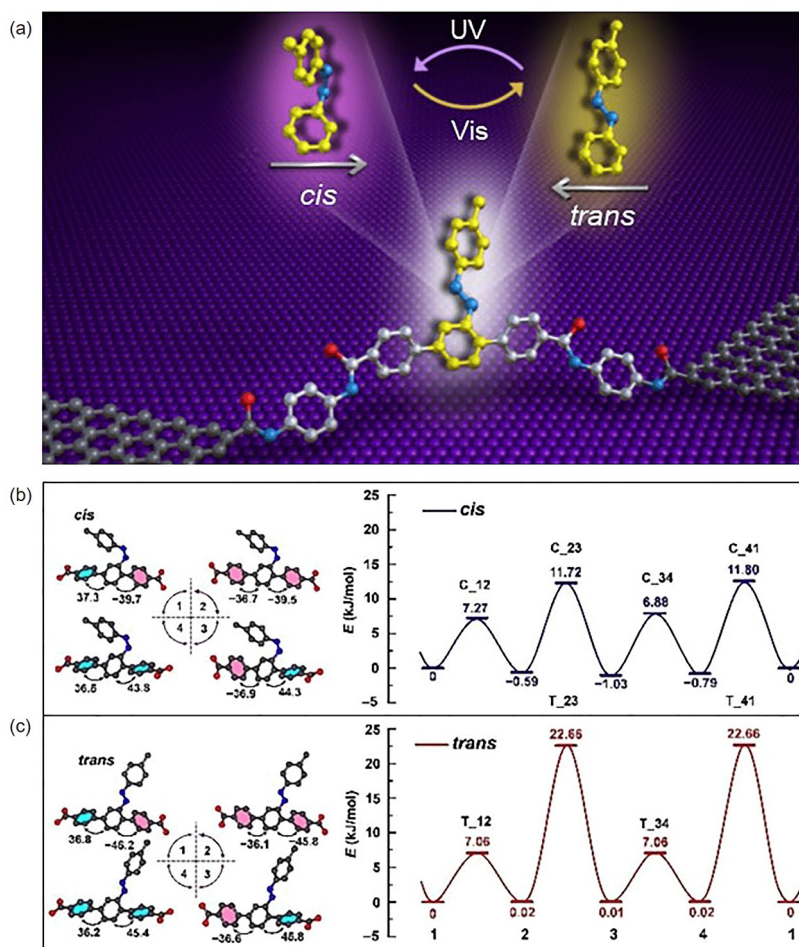


图 8 偶氮苯侧基单分子器件的特性. (a) 石墨烯基偶氮苯侧基单分子器件示意图^[62]; (b, c) 稳定构型和能量分布的理论计算^[63], 分别以顺式(b, 左)和反式(c, 左)构型具有不同 PR_L 和 PR_R 取向的分子结构, 以中心苯环为参照, 苯环逆时针旋转为粉红色, 苯环顺时针旋转为蓝色, 从右侧看, 相对于中心苯环顺时针旋转角度为正, 逆时针旋转角度为负 (网络版彩图)

Figure 8 Properties of devices rejoined by a side azobenzene single molecule. (a) Schematic diagram of a graphene-based azobenzene side-group single molecule device [62]; (b, c) theoretical calculation of stable conformations and energy profiles [63]. The molecular structures with different PR_L and PR_R orientations in *cis*- (b, left) and *trans*-forms (c, left), respectively. By using the central phenyl ring as the reference, anticlockwise rotation of the phenyl ring is fulfilled with pink color and clockwise rotation of the phenyl ring is fulfilled with blue color. Seen from the right side, the clockwise rotation angle is positive and the anticlockwise rotation angle is negative with respect to the central phenyl ring (color online).

5 总结与展望

近几十年来, 分子器件中的光致异构效应研究及应用已经取得了非常丰硕的成果. 在这篇综述中, 主要回顾了本团队有关单层分子膜、单分子光电子器件的制备方法, 光致异构分子二芳烯、偶氮苯、螺吡喃及衍生物的异构转换原理, 以及单分子光电子器件中电荷传输机理及其应用等. 然而, 由于研究方法的技术障碍、理论模型的不足, 阐明和调控单个分子的性能及其应用与集成仍是面临巨大挑战. 因此, 光致异

构分子器件的未来发展仍有很大的空间来克服这些挑战. 我们简要提出了几个研究方向, 相信这些方向将促进分子器件尤其是单分子器件的发展. (1) 通过分子和器件设计, 基于异构效应构建更高效、稳定等各方面性能优异的单分子功能器件. 解决单分子器件在制备和性能测试方面存在的器件稳定性低、重复性较差、对外界环境敏感等问题. (2) 拓展单分子器件的研究测试手段. 将超快、超低温单分子电学测试和飞秒激光、超高时空分辨光学测试等技术相结合, 提高检测的时间和空间分辨率, 重点观测分子中单个化学键的

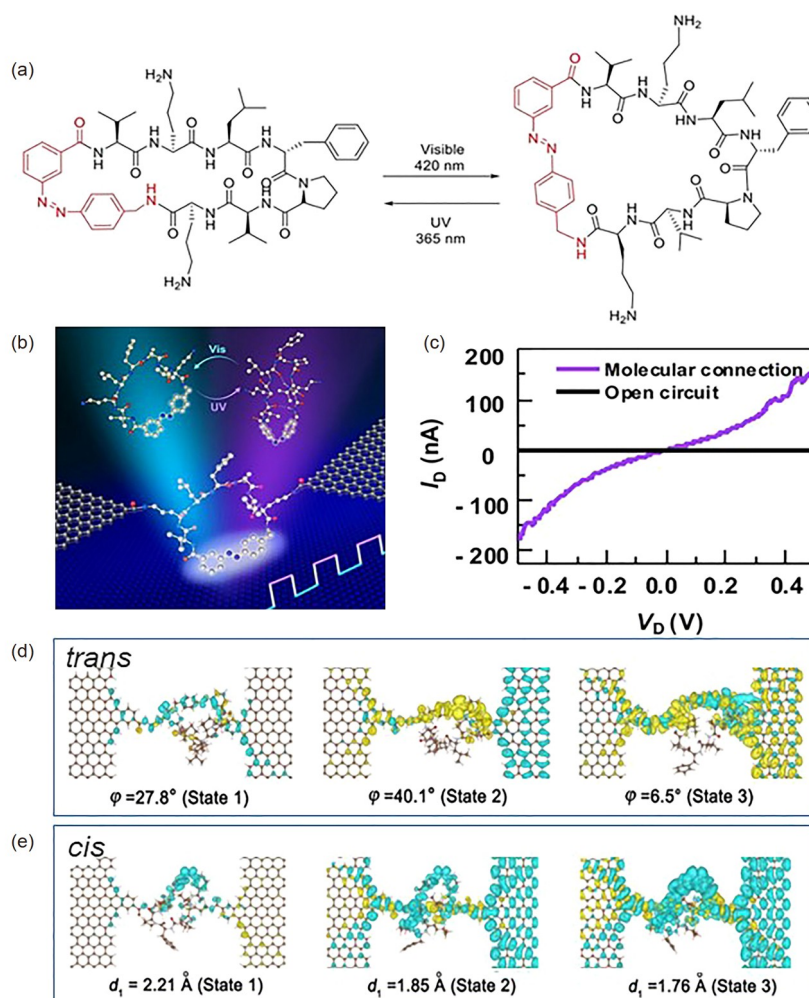


图 9 功能性仿生单分子光电子器件. (a) 环肽 **1** 的光致异构现象, 顺式(左)和反式(右), 偶氮苯光开关以红色突出显示; (b) 石墨烯基环肽单分子器件示意图; (c) 分子结的 I - V 特性曲线. 开路(无连接, 黑色)和分子连接(紫色)的 I - V 曲线对比, 表明 GMG-SMJ 器件成功形成; (d, e) GMG-SMJ 的理论计算特征通道及其各自的二面角, 代表三种电导状态, (d) 反式和(e) 顺式异构体^[67] (网络版彩图)

Figure 9 Functional bionic single-molecule optoelectronic devices. (a) Structures of the *cis*- (left) and *trans*-isomers (right) of cyclic peptide **1** upon photoisomerization using the light with specific wavelengths, the azobenzene photoswitch is highlighted in red; (b) schematic diagram of a graphene-based cyclic peptide single-molecule device; (c) molecular connection test. Comparison of I - V curves for an open circuit (no connection, black) and molecular connection (purple), indicating the successful formation of the GMG-SMJ device; (d, e) computed eigen-channels of the selected GMG-SMJ snapshots with their respective dihedral angles, representing the three conductance states, (d) *cis*- and (e) *trans*-isomers [67] (color online).

重排或旋转等精细变化过程. 探索更多的分子体系的构型和构象变化及相应的单分子动力学规律, 进而提高对分子结构的认识, 为分子在生物、化学和材料领

域的应用提供更多的借鉴. (3) 将分子器件和传统的半导体器件相结合, 提高分子器件与传统半导体工艺的兼容性, 实现分子电子器件集成应用.

参考文献

- Jurow M, Schuckman AE, Batteas JD, Drain CM. *Coord Chem Rev*, 2010, 254: 2297–2310
- Sun L, Diaz-Fernandez YA, Gschneidner TA, Westerlund F, Lara-Avila S, Moth-Poulsen K. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 7378–7411

- 3 Xiang D, Wang X, Jia C, Lee T, Guo X. *Chem Rev*, 2016, 116: 4318–4440
- 4 Zhang JL, Zhong JQ, Lin JD, Hu WP, Wu K, Xu GQ, Wee ATS, Chen W. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 2998–3022
- 5 Liljeroth P, Repp J, Meyer G. *Science*, 2007, 317: 1203–1206
- 6 Yang K, Liu L, Zhang L, Xiao W, Fei X, Chen H, Du S, Ernst KH, Gao HJ. *ACS Nano*, 2014, 8: 2246–2251
- 7 Jäckel F, Watson MD, Müllen K, Rabe JP. *Phys Rev Lett*, 2004, 92: 188303
- 8 Seol ML, Choi SJ, Kim CH, Moon DI, Choi YK. *ACS Nano*, 2012, 6: 183–189
- 9 Martin AS, Sambles JR, Ashwell GJ. *Phys Rev Lett*, 1993, 70: 218–221
- 10 Perrin ML, Burzuri E, van der Zant HSJ. *Chem Soc Rev*, 2015, 44: 902–919
- 11 Song H, Kim Y, Jang YH, Jeong H, Reed MA, Lee T. *Nature*, 2009, 462: 1039–1043
- 12 Su TA, Li H, Steigerwald ML, Venkataraman L, Nuckolls C. *Nat Chem*, 2015, 7: 215–220
- 13 Perrin ML, Verzijl CJO, Martin CA, Shaikh AJ, Eelkema R, van Esch JH, van Ruitenbeek JM, Thijssen JM, van der Zant HSJ, Dulić D. *Nat Nanotech*, 2013, 8: 282–287
- 14 Reecht G, Scheurer F, Speisser V, Dappe YJ, Mathevet F, Schull G. *Phys Rev Lett*, 2014, 112: 047403
- 15 Jan van der Molen S, Liljeroth P. *J Phys-Condens Matter*, 2010, 22: 133001
- 16 Li P, Jia C, Guo X. *Chin J Chem*, 2021, 39: 223–231
- 17 Momicchioli F, Baraldi I, Berthier G. *Chem Phys*, 1988, 123: 103–112
- 18 Bandara HMD, Burdette SC. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 1809–1825
- 19 Shen YT, Guan L, Zhu XY, Zeng QD, Wang C. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 6174–6180
- 20 Fukaminato T, Sasaki T, Kawai T, Tamai N, Irie M. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 14843–14849
- 21 Frigoli M, Mehl GH. *Chem Eur J*, 2010, 10: 5243–5250
- 22 Kida N, Hikita M, Kashima I, Okubo M, Itoi M, Enomoto M, Kato K, Takata M, Kojima N. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 212–220
- 23 Granucci G, Padula G. *J Chem Phys*, 2021, 154: 124312
- 24 Fleming CL, Li S, Grötl M, Andréasson J. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 14069–14072
- 25 Khodagholy D, Rivnay J, Sessolo M, Gurfinkel M, Leleux P, Jimison LH, Stavrinidou E, Herve T, Sanaur S, Owens RM, Malliaras GG. *Nat Commun*, 2013, 4: 2133
- 26 Shi CY, Zhang Q, Tian H, Qu DH. *SmartMat*, 2020, 1: e1012
- 27 Facchetti A. *Mater Today*, 2007, 10: 28–37
- 28 Sun M, Zhang C, Chen D, Wang J, Ji Y, Liang N, Gao H, Cheng S, Liu H. *SmartMat*, 2021, 2: 213–225
- 29 Özçoban C, Halbritter T, Steinwand S, Herzig LM, Kohl-Landgraf J, Askari N, Groher F, Fürtig B, Richter C, Schwalbe H, Suess B, Wachtveitl J, Heckel A. *Org Lett*, 2015, 17: 1517–1520
- 30 Shen Q, Cao Y, Liu S, Steigerwald ML, Guo X. *J Phys Chem C*, 2009, 113: 10807–10812
- 31 Li Y, Zhang H, Qi C, Guo X. *J Mater Chem*, 2012, 22: 4261–4265
- 32 Shen Q, Wang L, Liu S, Cao Y, Gan L, Guo X, Steigerwald ML, Shuai Z, Liu Z, Nuckolls C. *Adv Mater*, 2010, 22: 3282–3287
- 33 Dharmapurikar SS, Arulkashmir A, Das C, Muddellu P, Krishnamoorthy K. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5: 7086–7093
- 34 Houili H, Picon JD, Zuppiroli L, Bussac MN. *J Appl Phys*, 2006, 100: 023702
- 35 Tsukagoshi K, Shigeto K, Yagi I, Aoyagi Y. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 113507
- 36 Ishiguro Y, Hayakawa R, Chikyow T, Wakayama Y. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 10415–10420
- 37 Noh J, Kato HS, Kawai M, Hara M. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 2793–2797
- 38 DiBenedetto SA, Facchetti A, Ratner MA, Marks TJ. *Adv Mater*, 2009, 21: 1407–1433
- 39 Zhang H, Guo X, Hui J, Hu S, Xu W, Zhu D. *Nano Lett*, 2011, 11: 4939–4946
- 40 Zhang H, Chen H, Ma W, Hui J, Meng S, Xu W, Zhu D, Guo X. *J Mater Chem C*, 2016, 4: 5289–5296
- 41 Zhu MQ, Zhang GF, Li C, Aldred MP, Chang E, Drezek RA, Li ADQ. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 365–372
- 42 Ivashenko O, van Herpt JT, Feringa BL, Rudolf P, Browne WR. *Langmuir*, 2013, 29: 4290–4297
- 43 Han M, Ishikawa D, Honda T, Ito E, Hara M. *Chem Commun*, 2010, 46: 3598–3600
- 44 Chen H, Cheng N, Ma W, Li M, Hu S, Gu L, Meng S, Guo X. *ACS Nano*, 2016, 10: 436–445
- 45 Yagi K, Irie M. *BCSJ*, 2003, 76: 1625–1628

- 46 Stoddart JF. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 1802–1820
- 47 Jia C, Li H, Jiang J, Wang J, Chen H, Cao D, Stoddart JF, Guo X. *Adv Mater*, 2013, 25: 6752–6759
- 48 Irie M. *Chem Rev*, 2000, 100: 1685–1716
- 49 Feringa BL. *Acc Chem Res*, 2001, 34: 504–513
- 50 Yamaguchi H, Matsuda K, Irie M. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 3853–3862
- 51 Dulić D, van der Molen SJ, Kudernac T, Jonkman HT, de Jong JJD, Bowden TN, van Esch J, Feringa BL, van Wees BJ. *Phys Rev Lett*, 2003, 91: 207402
- 52 Whalley AC, Steigerwald ML, Guo X, Nuckolls C. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 12590–12591
- 53 Jia C, Wang J, Yao C, Cao Y, Zhong Y, Liu Z, Liu Z, Guo X. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 8666–8670
- 54 Jia C, Migliore A, Xin N, Huang S, Wang J, Yang Q, Wang S, Chen H, Wang D, Feng B, Liu Z, Zhang G, Qu DH, Tian H, Ratner MA, Xu HQ, Nitzan A, Guo X. *Science*, 2016, 352: 1443–1445
- 55 Xin N, Jia C, Wang J, Wang S, Li M, Gong Y, Zhang G, Zhu D, Guo X. *J Phys Chem Lett*, 2017, 8: 2849–2854
- 56 Del Valle M, Gutiérrez R, Tejedor C, Cuniberti G. *Nat Nanotech*, 2007, 2: 176–179
- 57 Zhang C, Du MH, Cheng HP, Zhang XG, Roitberg AE, Krause JL. *Phys Rev Lett*, 2004, 92: 158301
- 58 Zhang C, He Y, Cheng HP, Xue Y, Ratner MA, Zhang XG, Krstic P. *Phys Rev B*, 2006, 73: 125445
- 59 Beharry AA, Woolley GA. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 4422–4437
- 60 Zhou Y, Yuan L, Zheng X. *Comput Mater Sci*, 2012, 61: 145–149
- 61 Cao Y, Dong S, Liu S, Liu Z, Guo X. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 3906–3910
- 62 Meng L, Xin N, Hu C, Wang J, Gui B, Shi J, Wang C, Shen C, Zhang G, Guo H, Meng S, Guo X. *Nat Commun*, 2019, 10: 1450
- 63 Meng L, Xin N, Wang J, Xu J, Ren S, Yan Z, Zhang M, Shen C, Zhang G, Guo X, Meng S. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60: 12274–12278
- 64 Xin N, Wang J, Jia C, Liu Z, Zhang X, Yu C, Li M, Wang S, Gong Y, Sun H, Zhang G, Liu Z, Zhang G, Liao J, Zhang D, Guo X. *Nano Lett*, 2017, 17: 856–861
- 65 Vinson VJ. *Science*, 2009, 324: 197
- 66 Nyqvist I, Dogan J. *Sci Rep*, 2019, 9: 16557
- 67 Chen X, Yeoh YQ, He Y, Zhou C, Horsley JR, Abell AD, Yu J, Guo X. *Angew Chem Int Ed*, 2020, 59: 22554–22562

Photoisomerization effects in molecular devices

Chunyan Gao¹, Li Cheng¹, Chuangcheng Jia^{1*}, Xuefeng Guo^{1,2*}

¹*Center of Single-Molecule Sciences, Frontiers Science Center for New Organic Matter, Institute of Modern Optics, College of Electronic Information and Optical Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China*

²*State Key Laboratory for Structural Chemistry of Unstable and Stable Species, Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, National Biomedical Imaging Center, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China*

*Corresponding authors (email: guoxf@pku.edu.cn; jiacc@nankai.edu.cn)

Abstract: The study of molecular configuration transitions is crucial to the basic and application research of molecular devices, including the construction of single-molecule optoelectronic devices or molecular film devices based on photoisomerized molecules, the detection of light-induced molecular configuration changes at the single-molecule level and the exploration of their effects on the charge transport and the photoelectric performance of the devices. This article systematically describes the research of photoisomerization-molecular devices in recent years, and summarizes a series of representative developments in molecular device preparation, charge transport mechanism, device performance control and applications. It also provides certain ideas for the further development of functional molecular devices and the realization of complex integrated circuits or computing system in the future.

Keywords: single-molecule device, photoisomerization, charge transport

doi: [10.1360/SSC-2021-0185](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0185)