[Review] www.whxb.pku.edu.cn

从分子水平研究电子传递

赵健伟* 刘洪梅 倪文彬 郭 彦 尹 星
(南京大学化学化工学院, 生命分析化学教育部重点实验室, 南京 210008)

摘要: 有机分子中电子传递受到诸多因素的影响, 纳米电极、界面、环境和分子本身都是必须要系统考察的因素. 本文从理论模拟和实验研究两个方面总结了在分子尺度上电子传递研究的最新进展. 着重讨论了分子动力学方法模拟纳米电极的制备, 量子化学方法研究电场作用下的分子构象及分子电导, 另外还讨论了扫描隧道显微术和电化学方法研究单分子结的电子传递. 分子电子传递的研究不仅涉及微观的实验测量, 从宏观的实验结果通过合理的分析推导, 也可以得到微观的信息.

关键词: 量子化学; 电子传递; 分子动力学模拟; 电化学; 扫描隧道显微术
中图分类号: O641; O646

Electron Transfer Studied at the Molecular Level

ZHAO Jian-Wei* LIU Hong-Mei NI Wen-Bin GUO Yan YIN Xing
(*Key Laboratory of Analytical Chemistry for Life Science, Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210008, P. R. China*)

Abstract: Electron transfer through organic molecules is affected by several factors. The influence of electrodes, the interface between the organic molecule and electrodes, the environment and the molecular structure should be considered. In this paper, we reviewed theoretical and experimental studies of molecular electron transfer, such as the molecular dynamics simulations on the formation of the metallic electrodes, quantum chemistry studies on molecular conformation and conductance, and experimental studies of electron transfer in molecular junction using scanning probe microscopy and electrochemistry. Among the experimental methods, microscopic techniques such as scanning probe microscopy have been developed to study molecular electron transfer. Alternatively, macroscopic measurements have also been instructive to obtain the microscopic structural information.

Key Words: Quantum chemistry; Electron transfer; Molecular dynamics simulation; Electrochemistry; Scanning probe microscopy

从分子水平研究电子传递是电化学的基础, 同时也为理解分子电子学和生命过程中电子传递的现象提供参考[1,2]. 为了实现真正意义上的分子水平电子传递的研究, 需要制备具有纳米级曲率半径的电极, 建立可靠的电极-分子界面, 同时还要系统地考察分子在电场作用下, 以及周围环境作用下的结构变化. 最终将这些静态的特征与动态的电子传输行为关联起来. 图 1 给出了分子电子传递研究的对象以及研究方法. 由于理解分子水平电子传递的重要性, 实验上和理论上都开展了广泛的研究, 逐步阐明电极、界面、分子本身以及环境的影响.

1 纳米尺度电极的制备与结构

实现分子尺度电学测量的关键技术问题是制备

Received: February 24, 2009; Revised: April 15, 2009; Published on Web: May 20, 2009.
*Corresponding author. Email: zhaojw@nju.edu.cn; Tel: +86-25-83596523.
The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20821063, 20873063) and National Key Basic Research Program of China (973)(2007CB936302).
国家自然科学基金(20821063, 20873063)和国家重点基础研究发展计划(973)(2007CB936302)资助项目
© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

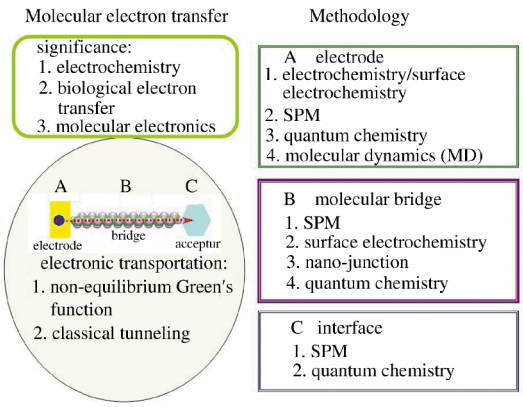


图 1 分子电子传递研究的方法示意图

Fig.1 Methodology in the study of the molecular electron transfer

纳米级的电极. Breaking Junction(BJ)技术的提出奠定了这一领域的基础[3]. 此外, 扫描探针显微镜(SPM)的探针具有纳米级的曲率半径, 也成为研究分子电子传递的重要工具之一[4]. 然而以往的工作表明对于具有多个分子态的纳米结来说, 一次测量并不能给出可靠的分子电导, 因此发展了具有统计特征的纳米劈裂(MCBJ)方法[5,6].

无论采用机械控制的纳米劈裂技术[5,6]还是电化学控制的刻蚀/生长技术[7,8], 纳米电极的形成瞬间均处于非平衡态. 以 MCBJ 技术为例, 利用机械方法将金属线拉伸, 使其变细, 直至几纳米. 在断裂的瞬间形成单原子接触或单原子金属线[9,10]. 单原子接触的金属线断裂后则可形成纳米尺度的电极. 全部过程处于非平衡状态, 即拉力对金属线作功, 当部分机械能转化为分子热运动动能时, 金属线内出现局部熔化的结构, 同时改变力学性质. 这也导致断裂的电极尖端处于瞬时的非晶态[11].

拉力从宏观上表现为对金属线做功, 而无序的分子热运动又从微观层次上表现了体系的不确定性. 所以, 纳米电极的制备, 即金属纳米线的拉伸断裂, 是否具有可以准确预测的断裂位置是一个值得关注的问题. 此项研究包含两个重要意义: 其一, 可控的金属纳米线断裂是制备纳米电子器件或分子电子器件的基础; 其二, 可以预知的断裂位置对于避免材料失效, 避免微纳米机电系统中器件的失效也至关重要. 换句话说, 如果可以预先知道一个纳米杆在应力作用下的断裂位置, 完全可以通过对该部位做结构加强, 从而避免失效的发生. 对铜纳米线断裂位置的统计研究表明[11], 一次拉伸的断裂位置具有不确定性; 然而多次拉伸实验的断裂位置具有统计特征. 具体而言, 断裂位置遵循高斯函数分布, 同时表现了一个“最可几”的断裂位置. 这一发现具有两方面的重要意义, 其一, 在介观的纳米世界里也有最可几分布的现象, 而常识告诉我们这一现象只在微观世界中才能出现. 此外, 由于最可几断裂位置的发现, 可以在材料最可能的断裂位置做结构加强, 从而避免应力集中导致的材料和器件失效.

由于拉伸做功使得纳米电极在断裂瞬间处于非晶态, 其断裂后必然发生回缩和重新结晶. MCBJ 实验[12]和超大规模分子动力学仿真[13,14]的研究表明, 断裂后针尖发生回缩[12], 理论模拟的结果与实验结论吻合, 如图 2 所示. 分子模拟显示, 针尖在回缩过程中出现了离散现象, 它对应于原子级可分辨的针尖原子的结构重排. MCBJ 实验能够给出从几纳米每秒到几百纳米每秒的拉伸速率下针尖的断裂行为, 分子动力学模拟能够给出从零点几米每秒到几百米每秒的快速拉伸断裂行为, 两者同时揭示了断裂瞬

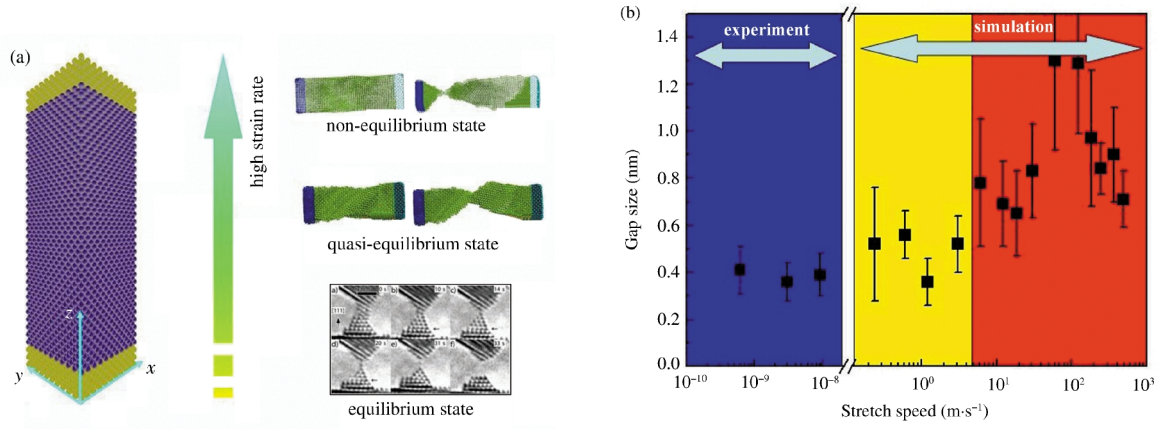


图 2 分子动力学模拟电极拉伸示意图[12]

Fig.2 Scheme of molecular dynamics simulation of the nano-stretching of metallic wire[12]

(a) structural deformation of nanowire under various strain rates; (b) the gap formed under nano-breaking as a function of strain rate

间针尖原子簇的结构重排会导致 0.4 nm 的收缩[12]. 上述理论模拟和实验观察给出了一个慢至纳米每秒, 快至声速的大范围的断裂过程, 这对阐述纳米电极的结构、制备、以及材料失效等问题提供了丰富的信息[15,16].

2 电场作用下分子电子材料的构象分析

电子传递涉及众多体系, 从传统的体相电化学、表面电化学、单分子膜、直到单分子结的电子输运, 这无疑增加了分子电子传递研究的难度. 但所有体系均有一个显著特点, 即电场环境. 因此, 系统地研究电场作用下的分子电子材料是理解电子传递的基础工作.

给出电势的空间分布是考察电子材料性质的出发点. 电势分布分析可以从微观的原子层面和介观的物理模型两个角度入手. 对于前者, 可以利用从头算方法, 计算电场作用下单分子结中每个原子上的电荷布局, 同时结合外电场的梯度, 编写程序模拟空间平面上的电势分布[17]. 另一种方法是从经典的物理模型出发, 考虑材料的介电性质或者输运性质, 推导出相应的"电容模型"和"电阻模型"[18].

研究电场对分子的作用可以揭示分子在电场下的变化[19]. 分子构象的变化显著地影响着体系的电子输运行为. 由于电场和分子偶极的相互作用, 分子电子材料的几何构型发生改变, 因此电场与分子构象关系的研究, 即"类现场"的构象分析[20]具有重要意义. 通过构造一对点电荷形成的虚拟电极, 可以模拟特定形状的电极所形成的电场环境. 这种"类现场"的量子化学计算方法广泛应用于研究有机共轭分子. 通过研究二噻吩在电场作用下的构象行为[21,22], 确定了电场与分子相互作用的本质是电场-偶极相互作用. 模拟结果还给出顺、反构象的能量差与电场的平方成正比, 过渡态能量与稳定分子的能量差与电场的平方成正比等定量关系[23]. 如果进一步考虑分子在电场作用下的转动问题, 可以建立电场作用下的取向分析方法[24]. 借助这两个"类现场"的理论分析技术, 可以得到分子电子材料与电场作用的初步信息.

随着共轭体系长度的增加, 其最高占据轨道(HOMO)和最低未占轨道(LUMO)的能级差减小, 这也预示着长共轭体系, 例如聚苯[25]、聚乙炔[26–28]、聚噻吩[29]和聚呋喃[30], 可以在未来的分子电子器件中充当分子导线. Hartree-Fock 和密度泛函理论(DFT)方法对上述线性 π-共轭寡聚物的研究表明[25–32], 分子的几何构型、轨道的空间分布、轨道能级以及分子偶极等性质与外电场相关. 外电场对分子几何结构的影响主要体现在键长的变化上. 电场的增强使共轭分子的单键变短、双键变长, 导致共轭性增加[25]. 对于部分分子导线而言, 双键的变化量与电场的平方成正比[26]. 由于分子具有离域的 π 电子, 当其处于电场中时, 骨架上的电荷易于重新排布, 分子的自洽场能量则不断降低. 外电场增强, 诱导偶极也不断变大[26]. 电场对电子结构的影响主要体现在降低了分子的能隙($E_{LUMO}-E_{HOMO}$, E_{HOMO} 和 E_{LUMO} 分别代表最高占据轨道和最低空轨道的能量), 同时使HOMO的空间分布向低电势端移动, 而 LUMO 向高电势端移动. 此外, 聚乙炔等分子的能隙与链长的变化遵循线性关系[26], 即

$$(E_{LUMO}-E_{HOMO})_n=k_0/n+(E_{LUMO}-E_{HOMO})_\infty \quad (1)$$

这一点符合直链同系物的基本特征. 公式(1)中 n 代表聚乙炔中重复单元数(即 π 键数目), k_0 为拟合数据得到的斜率. 然而引入外电场后, 这种性质不复存在. 由于分子电子传递的势垒近似等于能隙的一半, 因此了解分子的($E_{LUMO}-E_{HOMO}$)与外电场的定量关系对掌握分子电子传递至关重要. 对上述系列分子导线的研究表明, 外电场的增加可以使分子的能隙($E_{LUMO}-E_{HOMO}$)减小, 减小量与外电场的平方有线性关系[26], 即

$$(E_{LUMO}-E_{HOMO})_{n,F}=-k_nF^2+(E_{LUMO}-E_{HOMO})_n \quad (2)$$

式中 k_n 是线性系数, F 代表外电场强度.

由于分子能隙还是链长的函数(公式(1)), 通过拟合可得 $k_n=k_sn^2+b_s$ (k_s 与 b_s 分别为线性拟合的斜率与截距). 因此$(E_{LUMO}-E_{HOMO})_{n,F}$ 可以进一步表示为:

$$(E_{LUMO}-E_{HOMO})_{n,F}=-(k_sn^2+b_s)F^2+k_0/n+(E_{LUMO}-E_{HOMO})_\infty \quad (3)$$

即电场作用下的($E_{LUMO}-E_{HOMO}$)随电场强度的增加而减小, 随分子链长的增加而减小[26].

分子链中相邻芳环之间的扭转角是决定分子导电性的另一关键因素. 通过分析二苯乙炔在电场下的构象, 归纳出分子的扭转角 θ 与分子极化率 α 的定量关系[31]:

$$\alpha=f(\theta)=k_1+k_2\cos^2\theta \quad (4)$$

式中 k_1 和 k_2 分别对应拟合直线的截距和斜率, 其扭转势垒 ΔE^* 与电场强度的平方亦成线性关系[31]:

$$\Delta E^*=kF^2+E_0^* \quad (5)$$

式中 k 是与分子性质有关的比例系数, E_0^*是二苯乙

炔分子在零电场下的扭转势垒.

共轭大环分子骨架上具有大的 π 电子结构, 同时骨架上的功能基团则赋予其更多的特殊性能, 因此这类分子在材料科学[33]、主体-客体识别[34], 特别是分子电子器件领域[35]有着广泛的应用前景. 依据尺寸和结构特点, 环状共轭分子可以分为三类: 苯和其他芳香环属于小环共轭分子; 而卟啉分子具有中环共轭分子的特征, 即中心空腔可以配合一个金属离子; 大环共轭分子集中在寡聚苯乙炔撑大环(phenylene-acetylene macrocycle, PAM 或 diethynyl-benzene macrocycle, DBM), 其中间近似 1 nm 的空隙可以容纳一个原子簇. 利用高精度的从头算和密度泛函理论对 PAM[36]和 DBM[37]的研究表明, 环的尺寸越大, 分子具有越多的构象, 特别值得关注的一点是船式构象比椅式构象更稳定. 其原因可以由最新提出的一种环张力分析方法来理解[36]. 基于对分子结构单元的构象分析, 总张力能 E_{RS}^{New} 可以分解为所有键角的剪切张力能($E(\theta_i)$和 $E(\theta_j)$)和扭转张力能($E(\phi_i)$)的加和[36],

$$E_{RS}^{New}=\sum_{i=1}^{2n}E(\theta_i)+\sum_{j=1}^{2n}E(\theta_j)+\sum_{i=1}^{n}E(\phi_i) \tag{6}$$

式中, $E(\theta_i)$和 $E(\theta_j)$分别是因键角 $\theta_i(sp^2\text{-}sp^2\text{-}sp)$和 $\theta_j(sp\text{-}sp\text{-}sp^2)$偏离理想值($\theta_i^0$=120°, θ_j^0=120°)而引起的张力能; $E(\phi_i)$是因分子中相邻苯环扭转而引起的扭转张力能. 利用上式, 可以计算得出船式构象比椅式构象能量更低, 因此更稳定[36]. 这种张力分析方法不需要对整个分子作庞大的从头算处理, 只需要对其结构单元进行构象分析就可求得任意大小、任意构象的环张力能, 同时也可以预测稳定构象, 因此该方法具有简单、易于程序化的优点, 特别适合在分子动力学模拟中应用.

此外, 碳纳米管[38]和单层石墨烯[39]也都是值得关注的分子电子材料. 相对于碳纳米管的研究, 对单层石墨烯的很多性质的研究都处于起步阶段, 特别是材料缺陷的研究[40]. 目前的理论研究表明, 不同直径的碳纳米管连接时会出现缺陷, 采用 5–7 元环连接时, 缺陷能最低[41,42]. 而理论研究的结果表明单层石墨烯的缺陷处更容易吸附气体分子[43], 例如 NO 吸附在石墨烯的缺陷处时比吸附在完整的石墨烯上, 吸附热增加了 2.74 eV.

3 分子电子传递的理论研究

上面介绍了电场作用下的静态研究, 而电子材料的动态电子输运才是最直接的电子传递特征. 目前的理论和计算技术的发展, 提供了密度泛函理论(DFT)[44,45]结合非平衡格林函数(NEGF)[46]方法的有效模拟手段, 但是理论模拟的重点更应该阐述动态输运行为与静态结构之间的定量或定性关系, 从而为器件设计打下基础. 上述理论方法中, 电流的计算依据 Landauer-Büttiker 公式积分[46]得到:

$$I=\frac{2e}{h}\int_{\mu_L}^{\mu_R}\mathrm{d}E(f_L(E,V_b)-f_R(E,V_b))\cdot T(E,V_b) \tag{7}$$

式中, h 是普朗克常数, $f_L(E,V_b)$和 $f_R(E,V_b)$分别是左、右电极在给定偏压 V_b 时能级为 E 的电子分布函数, $T(E,V_b)$代表透射谱, 是特定偏压 V_b 下能级 E 的函数, $[\mu_L(V_b),\mu_R(V_b)]$是对积分有贡献的能量区域, 称之为偏压窗口. 对寡聚苯乙炔撑分子导线的电子输运行为的研究[47]表明, 由于接触金电极的作用, 有机分子的静态特征, 如几何构型和能隙, 均受到电场的显著影响, 然而电子输运行为的变化却很微弱. 在二苯乙炔分子导线的研究中发现导电性对苯环之间的扭转角有直接的依赖关系, 扭转角为 0°时分子结的电导是 90°时的 65 倍[31].

分子导线研究的核心内容之一是确定电子输运能力对电子传递距离的定量关系, 即确定电子隧穿系数 β. 宏观金属导线的电阻随长度的增加呈线性增加, 但是对于微观的分子导线, 是否还遵循此种关系? Frisbie 等[48,49]利用导电原子显微镜(C-AFM)研究了不同链长的饱和烷基硫醇, 发现电导随分子链的增加呈指数衰减, β 为 8.8 nm^{-1}. Wandlowski 等[50]考虑不同的烷基链构象, 通过扫描隧道显微镜(STM)实验测量得到烷基链的 β 为 7.5–7.3 nm^{-1}. Kohn 和 Guo[51]利用 NEGF/DFT 预测了烷基链的 β 为 7.5 nm^{-1}. McDermott 等[52]对比了 $(SiH_2)_n$ 链通过巯基或氨基分别与电极连接, β 分别为 0.9 和 0.7 nm^{-1}, 相应的 NEGF/DFT 计算结果与实验相吻合. 烷基链 $HS(CH_2)_nSH$ 与硅基链 $HS(SiH_2)_nSH$ 由于分子本身结构的差别, 导致 β 差别非常大. 我们通过对一系列不同结构、不同长度的分子导线的系统研究[53](模型如图 3(a)所示), 包括饱和的烷基链和共轭的聚苯、聚呋喃、聚乙炔等, 发现分子导线的电阻随链长的增加呈指数增加, 遵循如下公式, 即电导随链长指数衰减[53],

$$R=R_0\exp(\beta d) \tag{8}$$

R 表示分子导线的电阻, R_0 为接触电阻, d 为分子长度. 其中全反式聚乙炔的电导随链长衰减最慢, 即 β

最小(0.36 nm^{-1}). 而饱和烷基分子的电导随链长的增加衰减最快, 其β为 7.3 nm^{-1}. 随后的研究表明, β与无穷链长分子的能隙$(E_g)_\infty$有如下定量关系[53],

$$\beta=-0.19+0.32(E_g)_\infty^{1/2} \quad (9)$$

该关系直接确定了分子结电子输运的动态参数(电子隧穿系数)和分子的静态特征(能隙)之间的定量关系. 确立此关系式极大地促进了对未知分子导线电子输运能力的预测. 对公式外推的结果还显示, 当能隙$(E_g)_\infty$小于 0.35 eV 时, β将等于 0. 这预示了分子的电导可能是一个定值. 据此可以认为此类分子, 例如碳纳米管和低聚卟啉等材料, 将是非常有潜力的分子电子材料.

分子导线领域另一个值得关注的问题是电子传递的路径, 尤其是环状分子可能会有不同的电子传递路径, 例如苯、卟啉和轮烯等. 目前, 一种有效地解释电子传递路径导致电导差别的理论模型是量子干涉效应[54–57]. Walter 等[55]发现 2,6-取代的萘电导大于 2,7-取代的萘. 在 2,6-萘中, 电子传递经过两条长度相同的路径, 电子的相长干涉导致分子电导增加. 但是在 2,7-萘中, 电子传递经过两条长度不同的路径, 两个路径的相位差为 π, 电子相消干涉导致分子电导降低. 另一种模型是根据电子传递势垒的高低, 确定电子传递最可能路径. 例如, 我们在对卟啉分子的研究中发现其中心金属离子对电导有

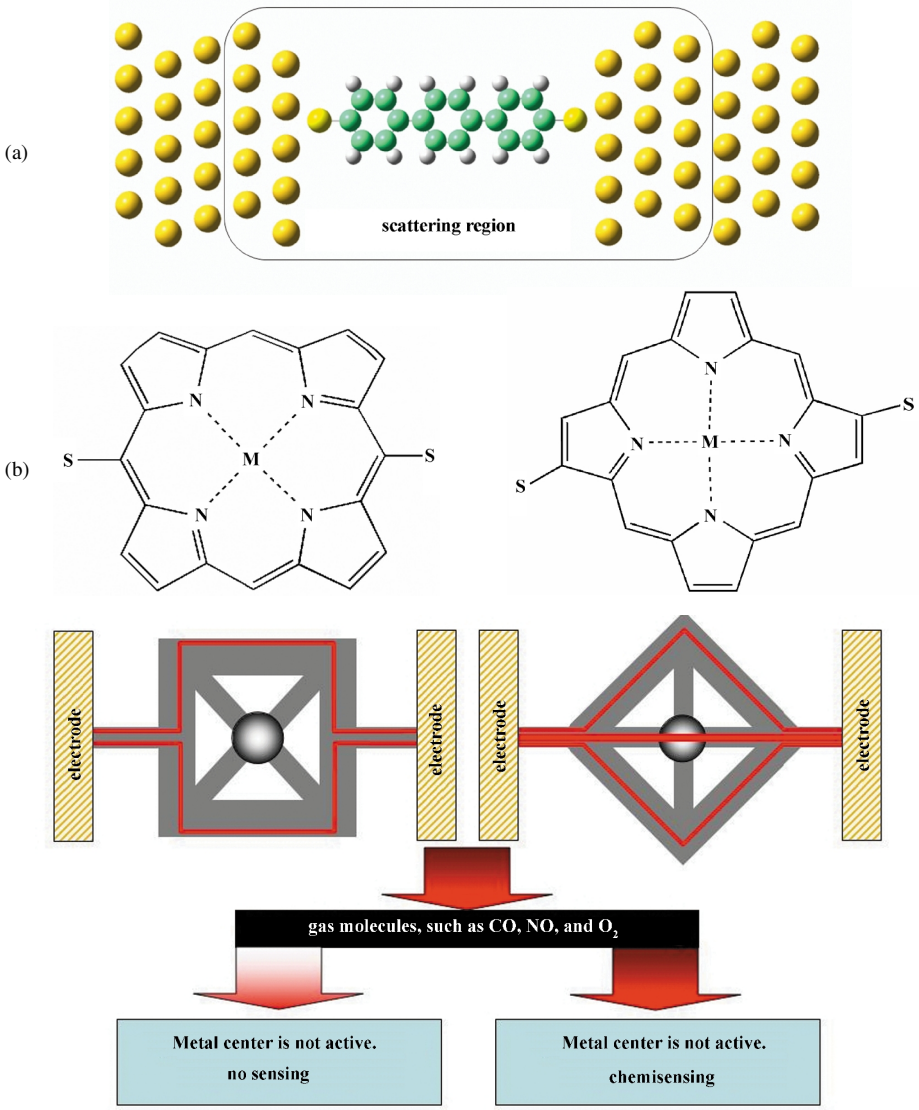


图 3 分子电子输运的理论模拟

Fig.3 Theoretical simulation on the molecular electron transfer

(a) theoretical simulation on a series of molecular conducting wires[53]; (b) the connection dependence of electron transfer path[59]. The electron does not go through the metal center in the parallel-connected porphyrin. However, in the diagonal-connected porphyrin, the electron takes the path through the metal center.

影响[58,59]. 分子与电极采用不同的连接方式时[59], 影响也不同. 对角连接的影响最显著, 由此可以确定电子通过卟啉的金属中心传递, 如图 3(b)所示. 水平连接时, 不同的金属卟啉具有相似的电子输运行为, 所以电子只通过卟啉的共轭环传递. 在比较了铁卟啉吸附 CO 前后的电子输运行为之后, 电子传递路径的观点得到了进一步的确认.

分子二极管是重要的分子电子器件之一[60,61]. 分子整流的思想源于 Aviram 和 Ratner[60]在 1974年提出的利用功能有机分子作为整流器件. 分子整流的形式众多, 包括 donor-σ-acceptor 型[60]、donor-π-acceptor 型[62]、donor-acceptor 型[63]、构象转变[64]和界面引起的整流[65]等. 从分子导线出发, 可以进一步考察不对称取代对电子输运的影响[66,67], 质子转移引起的整流[68], 碱基对结合引起的整流[69], 以及电极与分子的耦合对整流效率的影响等[17].

引入不对称基团是实现分子整流的最简单的方式[66]. 借鉴宏观半导体概念, 可以定义这类整流为 *p*-*n* 结型分子整流. 在寡聚苯乙炔撑中引入吸电子取代基(—NO_2, —COOH)和给电子取代基(—NH_2), 通过三键或双键连接, 即构成 donor-π-acceptor 结构的整流分子. 利用非平衡格林函数的理论计算表明, 在外电场的作用下, 分子能级和前线分子轨道的空间分布可以反映电子的不对称传递特征[66]. 实现分子整流的另一有效途径是从化学角度出发, 通过构建合适的化学反应来调控电子传递. 例如通过调节环境的 pH 诱导的质子转移即可引起显著的整流效应[68], 质子转移之前分子只表现出微弱的整流, 但是质子转移发生以后, 整流效应明显增强.

从分子导线、分子二极管到分子开关和分子场效应管, 这些概念都没有脱离传统的电子学范畴. 分子电子学作为一门独立的分支, 不但需要展示宏观器件与分子器件相同的一面, 而且还要指出他们的差别, 特别重要的是提出微观世界特有的新器件原型. 例如在宏观世界将两个二极管串联, 并不能改善器件的整流效率, 但是可以改变开关电压. 与之对照的是, 在分子尺度由于单元之间的电子耦合极大地影响了器件的性能, 耦合使两个串联的分子二极管有更大的整流比, 这一点与宏观串联的二极管有本质的不同. 此外, 两个分子之间的耦合也会影响体系的电子输运行为[70]. 这些规律的发现, 可能对分子电子器件的设计有指导意义.

4 分子电子传递的实验研究

分子电子传递的实验研究包含两个方面的含义: (i) 利用微观的方法和技术, 直接从分子操作和测量出发, 了解分子电子传递的特点; (ii) 利用宏观的方法, 找到实验数据中蕴涵的微观信息, 间接地了解分子的结构和功能[71,72].

扫描探针显微镜是研究和操纵分子的有力工具[73]. 利用导电原子力显微镜可以构造金属-有机分子-金属结(MMM), 实现分子尺度的电学测量[74,75]. 将有机分子组装在基底电极表面, 在导电针尖和样品间施加一个偏压后, 将有电流产生, 借助电流–电位关系可以绘制空间可分辨的样品导电分布图或在固定位置测量样品的纳米电学性质. Solomon[76]、Lindsay[77]和 Frisbie[78]等研究组利用此方法研究了大量的分子结电导, 探索分子-电极界面、分子本身结构对分子电子传递的影响. 形成 MMM 结的另一种方法是机械控制的纳米劈裂(MCBJ)技术. 利用改进的扫描隧道显微术, 将针尖与基底接触后再拉断, 形成 MMM 结. MCBJ 方法测量分子电导的优点是可以对数千次测量结果做统计分布处理, 得到可靠、可重复性的结果. Tao[2]和 Venkataraman[79,80]等研究组利用 MCBJ 方法测量单分子结电导并得到许多有意义的结论, 给出了分子电导与扭转角的定量关系[79]以及与分子能隙的关系[80].

利用导电针尖修饰的方法形成 MMM 结, 可以使分子电子传递的测量更稳定和更可靠, 从而测量一些生物大分子的电学性质[81–84]. 分子尺度的电子传递一般符合 Simmons 模型, 通过对 I–V 曲线拟合, 能够得到电子隧穿的势垒高度和宽度. 例如在对蛋白质分子的研究中, 可以在短时间内对样品施加力脉冲, 观察蛋白质分子的应力-应变性质, 从而求出蛋白质的杨氏模量[81,82]. 也可以在一个恒定的压力下, 在约 1 h 的时间内考察分子形变, 将分子结构、电学性质和生物活性关联起来[85–87].

尽管表面电化学是宏观的实验方法, 但经过深入地数据分析和比较, 依然可以间接了解到分子结构和电活性基团所处的微环境的信息[88–90]. 其中转移系数 α、转移电子数、重组能等参数, 与微观结构直接相关. 例如转移电子数既是宏观电化学的可测结果, 又与蛋白质亚基之间的连接方式相联系, 因此可以通过实验中的转移电子数, 理解血红蛋白中亚基之间的连接方式[91]. 当其与表面活性剂双十二烷基二甲基溴化铵(DDAB)发生相互作用时, 随着DDAB

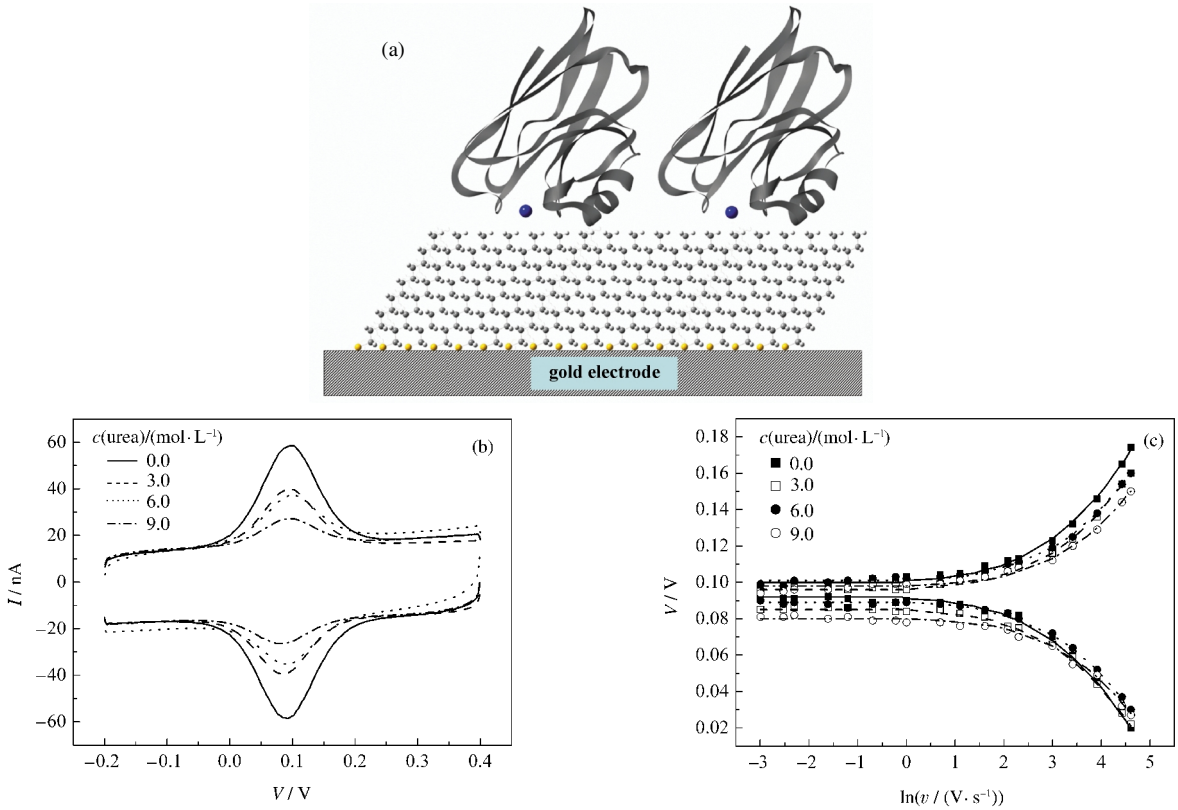


图 4 电化学研究蛋白质电子传递[92]

Fig.4 Electrochemistry study on the protein electron transfer[92]

(a) Schematic representation of azurin on alkanethiol-modified Au electrodes; (b) cyclic voltammogram of azurin on alkanethiol (C8)-modified Au electrodes before and after the urea effect, respectively; (c) peak potential as a function of the natural logarithm of the scan rate of azurin on alkanethiol(C8)-modified Au electrodes before and after the urea effect, respectively.

浓度的增大, 转移电子数由 2 逐步向 1 过渡, 表明电极过程由双电子到单电子, 即蛋白亚基之间的连接更为松散. 此外, 体系的重组能则直接反映了电活性中心的溶剂化环境[92]. 利用 Marcus 模型, 拟合实验数据, 可以得到溶剂化微环境的信息. 例如在研究直链烷基硫醇自组装膜对铜蓝蛋白的保护作用时, 即使尿素的浓度增加到 9.0 mol·L^{-1}, 重组能降低幅度也不大, 说明铜蓝蛋白变性轻微[92](如图 4 所示). 利用电化学宏观参数的变化来定性地理解电活性中心的微观性质可以拓展表面电化学这一经典学科的应用价值[93].

5 总 结

利用原子、分子来构建电子器件是人类的梦想, 是否可以成真则需要大量的分子尺度电子传递的基础研究. 影响分子电子传递的因素复杂多样, 因此单纯地考察分子本身并不足以了解分子电子传递的本质. 纳米电极、界面以及环境也是必须要系统考察的因素. 本文从实验与理论模拟方面论述了分子水平研究电子传递的进展. 第一, 利用分子动力学模拟纳米电极的形貌和特性, 探索电极对电子传递的影响. 第二, 利用量子化学模拟分子中电子传递, 排除界面效应, 探索分子本身的电子传递特性. 第三, 利用扫描隧道显微技术和电化学研究分子结中电子传递. 从微观的实验测量结合传统的宏观实验, 经过合理的分析推理, 得到电子传递的信息. 实验测量结合计算化学的模拟, 加深了在分子水平上对电子传递的认识.

References

1 Nitzan, A.; Ratner, M. A. *Science*, **2003, 300**: 1384

2 Tao, N. J. *Nat. Nanotechnol.*, **2006, 1**: 173

3 Reed, M. A.; Zhou, C.; Muller, C. J.; Burgin, T. P.; Tour, J. M. *Science*, **1997, 278**: 252

4 Kelley, T. W.; Granstrom, E. L.; Frisbie, C. D. *Adv. Mater.*, **1999, 11**: 261

5 Yanson, A. I.; Bollinger, G. R.; van den Brom, H. E.; Agraït, N.; van Ruitenbeek, J. M. *Nature*, **1998, 395**: 783

6 Xu, B. Q.; Tao, N. J. *Science*, **2003, 301**: 1221

7 Li, C. Z.; He, H. X.; Bogozi, A.; Bunch, J. S.; Tao, N. J. *Appl. Phys. Lett*., **2000, 76**: 1333

8 Boussaad, S.; Tao, N. J. *Appl. Phys. Lett*., **2002, 80**: 2398

9 Li, J.; Kanzaki, T.; Murakoshi, K.; Nakato, Y. *Appl. Phys. Lett*., **2002, 81**: 123

10 Kiguchi, M.; Konishi, T.; Murakoshi, K. *Phys. Rev. B*, **2006, 73**: 125406

11 Wang, D. X.; Zhao, J. W.; Hu, S.; Yin, X.; Liang, S.; Liu, Y. H.; Deng, S. Y. *Nano Lett*., **2007, 7**: 1208

12 Zhao, J. W.; Murakoshi, K.; Yin, X.; Kiguchi, M.; Guo, Y.; Wang, N.; Liang, S.; Liu, H. *J. Phys. Chem. C*, **2008, 112**: 20088

13 Tang, Y. L.; Hu, S.; Wang, D. X.; Zhao, J. W.; Liang, Y. C.; Dong, S. *Chin. J. Mech. Eng*., **2008, 44**: 8 [唐玉兰, 胡 适, 王东旭, 赵健伟, 梁迎春, 董 申. 机械工程学报, **2008, 44**: 8]

14 Zhao, J. W.; Yin, X.; Liang, S.; Liu, Y. H.; Wang, D. X.; Deng, S. Y.; Hou, J. *Chem. Res. Chin. Univ*., **2008, 24**: 367

15 Tang, Y. L.; Liang, Y. C.; Wang, D. X.; Zhao, J. W. *Key. Eng. Mat*., **2006, 315**: 792

16 Jiang, L. Y.; Yin, X.; Zhao, J. W. *Chin. J. Inorg. Chem*., **2009, 25**: 176 [蒋璐芸, 尹 星, 赵健伟. 无机化学学报, **2009, 25**: 176]

17 Taylor, J.; Brandbyge, M.; Stokbro, K. *Phys. Rev. Lett*., **2002, 89**: 138301

18 Zhao, J. W.; Huang, Z. Q.; Yin, X.; Wang, D. X.; Uosaki, K. *Phys. Chem. Chem. Phys*., **2006, 8**: 5653

19 Andre, J. M.; Delhalle, J.; Bredas, J. L. Quantum chemistry aided design of organic polymers——An introduction to the quantum chemistry of polymers and its applications. Singapore: World Scientific Publishing, 1991

20 Zhao, J. W.; Yin, G. P.; Wang, N. *Synthetic Met*., **2004, 145**: 253

21 Zhao, J. W. *J. Mater. Sci. Lett*., **2001, 20**: 1385

22 Zhao, J. W. *Chem. Phys. Lett*., **2002, 351**: 481

23 Zhao, J. W.; Li, P.; Li, Y. W.; Huang, Z. Q. *J. Mol. Struct. -Theochem*, **2007, 808**: 125

24 Zhao, J. W. *Synthetic Met*., **2002, 128**: 261

25 Kan, R. R.; Liu, H. M.; Ye, Y. F.; Li, Y. W.; Li, P.; Yin, X.; Zhao, J. W. *Acta Phys. -Chim. Sin*., **2007, 23**: 671 [阚蓉蓉, 刘洪梅, 叶原丰, 李延伟, 李 鹏, 尹 星, 赵健伟. 物理化学学报, **2007, 23**: 671]

26 Li, Y. W.; Zhao, J. W.; Yin, X.; Yin, G. P. *J. Phys. Chem. A*, **2006, 110**: 11130

27 Li, Y. W.; Zhang, Y.; Yin, G. P.; Zhao, J. W. *Chem. J. Chin. Univ*., **2006, 27**: 292 [李延伟, 章 岩, 尹鸽平, 赵健伟. 高等学校化学学报, **2006, 27**: 292]

28 Ye, Y. F.; Zhang, M. L.; Zhao, J. W. *J. Mol. Struct. -Theochem*, **2007, 822**: 12

29 Zhang, Y.; Ye, Y. F.; Li, Y. W.; Yin, X.; Liu, H. M.; Zhao, J. W. *J. Mol. Struct. -Theochem*, **2007, 802**: 53

30 Ye, Y. F.; Zhang, M. L.; Liu, H. M.; Zhao, J. W. *Journal of Atomic and Molecular Physics*, **2008, 25**: 6 [叶原丰, 张密林, 刘洪梅, 赵健伟. 原子分子物理学报, **2008, 25**: 6]

31 Li, Y. W.; Zhao, J. W.; Yin, X.; Liu, H. M.; Yin, G. P. *Phys. Chem. Chem. Phys*., **2007, 9**: 1186

32 Li, Y. W.; Zhao, J. W.; Yin, G. P. *Comput. Mater. Sci*., **2007, 39**: 775

33 Venkataraman, D.; Lee, S.; Zhang, J. S.; Moore, J. S. *Nature*, **1994, 371**: 591

34 Hosokawa, Y.; Kawase, T.; Oda. M. *Chem. Commun*., **2001**: 1948

35 Blaszczyk, A.; Chadim, M.; von Hänisch, C.; Mayor, M. *Eur. J. Org. Chem*., **2006, 17**: 3809

36 Li, Y. W.; Zhao, J. W.; Yin, X.; Yin, G. P. *ChemPhysChem*, **2006, 7**: 2593

37 Zhao, J. W.; Li, Y. W.; Liu, H. M.; Li, P.; Yin, G. P. *J. Mol. Struct.-Theochem*, **2008, 861**: 7

38 Dunlap, B. I. *Phys. Rew. B*, **1994, 49**: 5643

39 Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. *Science*, **2004, 306**: 666

40 Reddy, C. D.; Ramasubramaniam, A.; Shenoy, V. B.; Zhang, Y. W. *Appl. Phys. Lett*., **2009, 94**: 101904

41 Garau, C.; Frontera, A.; Quiñonero, D.; Costa, A.; Ballester, P.; Deyà, P. M. *Chem. Phys*., **2004, 303**: 265

42 Ye, Y. F.; Zhang, M. L.; Zhao, J. W.; Liu, H. M.; Wang, N. *J. Mol. Struct. -Theochem*, **2008, 861**: 79

43 Zhang, Y. H.; Chen, Y. B.; Zhou, K. G.; Liu, C. H.; Zeng, J.; Zhang, H. L. *Nanotechnology*, **2009, 20**: 185504

44 Jensen, F. Introduction to computational chemistry. Chichester, UK: Wiley Inc., 2001

45 Koch, W.; Holthausen, M. C. A chemist′s guide to density functional theory. Weinheim: Wiley-VCH, 2001

46 Datta, S. Electronic transport in mesoscopic systems. New York: Cambridge University Press, 1997

47 Yin, X.; Li, Y. W.; Zhang, Y.; Li, P.; Zhao, J. W. *Chem. Phys. Lett*., **2006, 422**: 111

48 Beebe, J. M.; Engelkes, V. B.; Miller, L. L.; Frisbie, C. D. *J. Am. Chem. Soc*., **2002, 124**: 11268

49 Engelkes, V. B.; Beebe, J. M.; Frisbie, C. D. *J. Am. Chem. Soc*., **2004, 126**: 14287

50 Li, C.; Pobelov, I.; Wandlowski, T.; Bagrets, A.; Arnold, A.; Evers, F. *J. Am. Chem. Soc*., **2008, 130**: 318

51 Kaun, C. C.; Guo, H. *Nano Lett*., **2003, 3**: 1521

52 McDermott, S.; George, C. B.; Fagas, G.; Greer, J. C.; Ratner, M. A. *J. Phys. Chem. C*, **2009, 113**: 744

53 Liu, H. M.; Wang, N.; Zhao, J. W.; Guo, Y.; Yin, X.; Boey, F. Y. C.; Zhang, H. *ChemPhysChem*, **2008, 9**: 1416

54 Baer, R.; Neuhauser, D. *J. Am. Chem. Soc*., **2002, 124**: 4200

55 Walter, D.; Neuhauser, D.; Baer, R. *Chem. Phys*., **2004, 299**: 139

56 Cardamone, D. M.; Stafford, C. A.; Mazumdar, S. *Nano Lett*., **2006, 6**: 2422

57 Ke, S. H.; Yang, W. T.; Baranger, H. U. *Nano Lett*., **2008, 8**: 3257

58 Xu, Z.; Li, N.; Jin, X.; Li, Y. W.; Liu, H. M.; Zhao, J. W. *Chem. Lett*., **2007, 36**: 1278

59 Wang, N.; Liu, H.; Zhao, J.; Cui, Y.; Xu, Z.; Ye, Y.; Kiguchi, M.;

Murakoshi, K. *J. Phys. Chem. C*., **2009, 113**: 7416

60 Aviram, A.; Ratner, M. A. *Chem. Phys. Lett*., **1974, 29**: 277

61 Liu, H. M.; Zhao, J. W. *Prog. Chem*., **2009, 21**: 1154 [刘洪梅, 赵健伟. 化学进展, **2009, 21**: 1154]

62 Ashwell, G. J.; Tyrrell, W. D.; Whittam, A. J. *J. Mater. Chem*., **2003, 13**: 2855

63 Ng, M. K.; Lee, D. C.; Yu, L. P. *J. Am. Chem. Soc*., **2002, 124**: 11862

64 Troisi, A.; Ratner, M. A. *Nano Lett*., **2004, 4**: 591

65 Li, Z. Y.; Kosov, D. S. *J. Phys. Chem. B*, **2006, 110**: 9893

66 Yin, X.; Liu, H. M.; Zhao, J. W. *J. Chem. Phys*., **2006, 125**: 094711

67 Li, Y. W.; Yin, G. P.; Yao, J. H.; Zhao, J. W. *Comput. Mater. Sci*., **2008, 42**: 638

68 Liu, H. M.; Li, P.; Zhao, J. W.; Yin, X.; Zhang, H. L. *J. Chem. Phys*., **2008, 129**: 224704

69 Xu, Z.; Li, N.; Cui, Y. P.; Liu, H. M.; Wang, H. B.; Ye, Y. F.; Zhao, J. W. *Chem. J. Chin. Univ*., **2009, 30**: 588 [徐 仲, 李 宁, 崔燕平, 刘洪梅, 王洪波, 叶原丰, 赵健伟. 高等学校化学学报, **2009, 30**: 588]

70 Long, M. Q.; Wang, L. L.; Chen, K. Q.; Li, X. F.; Zou, B. S.; Shuai, Z. G. *Phys. Lett. A*, **2007, 365**: 489

71 Guo, Y.; Zhao, J. W. *Chemistry*, **2007**: 894 [郭 彦, 赵健伟. 化学通报, **2007**: 894]

72 Guo, Y.; Zhao, J. W. *Prog. Chem*., **2008, 20**: 821 [郭 彦, 赵健伟. 化学进展, **2008, 20**: 821]

73 Zhao, J. W.; Kan, R. R.; Zhang, Y.; Chen, H. Y. *Acta Phys. -Chim. Sin*., **2006, 22**: 124 [赵健伟, 阚蓉蓉, 章 岩, 陈洪渊. 物理化学学报, **2006, 22**: 124]

74 Zhao, J. W.; Uosaki, K. *Nano Lett*., **2002, 2**: 137

75 Zhao, J. W.; Uosaki, K. *J. Phys. Chem. B*, **2004, 108**: 17129

76 Salomon, A.; Cahen, D.; Lindsay, S.; Tomfohr, J.; Engelkes, V. B.; Frisbie, C. D. *Adv. Mater*., **2003, 15**: 1881

77 He, J.; Chen, F.; Li, J.; Sankey, O. F.; Terazono, Y.; Herrero, C.; Gust, D.; Moore, T. A.; Moore, A. L.; Lindsay, S. M. *J. Am. Chem. Soc*., **2005, 127**: 1384

78 Wold, D. J.; Frisbie, C. D. *J. Am. Chem. Soc*., **2000, 122**: 2970

79 Venkataraman, L.; Klare, J. E.; Nuckolls, C.; Hybertsen, M. S.; Steigerwald, M. L. *Nature*, **2007, 422**: 904

80 Venkataraman, L.; Park, Y. S.; Whalley, A. C.; Nuckolls, C.; Hybertsen, M. S.; Steigerwald, M. L. *Nano Lett*., **2007, 7**: 502

81 Zhao, J. W.; Davis, J. J.; Sansom, M. S. P.; Huang, A. *J. Am. Chem. Soc*., **2004, 126**: 5601

82 Zhao, J. W.; Davis, J. J. *Nanotechnology*, **2003, 14**: 1023

83 Davis, J. J.; Wrathmell, C. L.; Zhao, J. W.; Fletcher, J. *J. Mol. Recognit*., **2004, 17**: 167

84 Zhao, J. W.; Davis, J. J. *Colloid Surf. B-Biointerfaces*, **2005, 40**: 189

85 Zhao, J. W.; Wang, N. *Chem. J. Chin. Univ*., **2006, 27**: 751 [赵健伟, 王 楠. 高等学校化学学报, **2006, 27**: 751]

86 Davis, J. J.; Wang, N.; Morgan, A.; Zhang, T. T.; Zhao, J. W. *Faraday Discuss*., **2006, 131**: 167

87 Axford, D.; Davis, J. J.; Wang, N.; Wang, D. X.; Zhang, T. T.; Zhao, J. W.; Peters, B. *J. Phys. Chem. B*, **2007, 111**: 9062

88 Zhao, J. W.; Zhang, Y.; Shi, C. G.; Chen, H. Y.; Tong, L. M.; Zhu, T.; Liu, Z. F. *Thin Solid Films*, **2006, 515**: 1847

89 Zhao, J.; Li, N.; Cui, G. F.; Zhao, J. W. *J. Electrochem. Soc*., **2006, 153**: C848

90 Guo, Y.; Zhao, J. W.; Zhu, J. J. *Thin Solid Films*, **2008, 516**: 3051

91 Gao, X. L.; Guo, Y.; Tian, Y. N.; Zhao, J. W. *Acta Phys. -Chim. Sin*., **2007, 23**: 1178 [高筱玲, 郭 彦, 田燕妮, 赵健伟. 物理化学学报, **2007, 23**: 1178]

92 Guo, Y.; Zhao, J. W.; Yin, X.; Gao, X. L.; Tian, Y. N. *J. Phys. Chem. C*, **2008, 112**: 6013

93 Guo, Y.; Gao, X. L.; Zhao, J. W.; Tian, Y. N. *Prog. Chem*., **2008, 20**: 951 [郭 彦, 高筱玲, 赵健伟, 田燕妮. 化学进展, **2008, 20**: 951]