实验研究反离子对Preyssler型多金属氧酸盐纳米器件电导的作用。

Cécile Huez,[1,‡] Séverine Renaudineau,[2] Florence Volatron,[2] Anna Proust[2,*] 和 Dominique Vuillaume。[1,*]

1）电子、微电子与纳米技术研究所（*IEMN*），法国国家科学研究中心，里尔大学，*Poincaré*大道，阿斯克新城，法国 *2*）巴黎分子化学研究所（*IPCM*），法国国家科学研究中心，索邦大学，*Jussieu*广场*4*号，巴黎，法国

‡）现任：分子科学研究所（*ICMoL*），瓦伦西亚大学，西班牙。

* 通讯作者：*anna.proust@sorbonne-universite.fr*；*dominique.vuillaume@iemn.fr*

摘要。

多金属氧酸盐是一类纳米尺度的分子氧化物，具有良好的特性，目前正被用于探索基于分子的存储器件。在这项工作中，我们合成了一系列普雷斯勒型多金属氧酸盐（POM），$[NaP_5W_{30}O_{110}]^{14-}$，并用四种不同的反离子 H^+、K^+、NH_4^+ 和四丁基铵（TBA^+），进行稳定；随后，我们研究了由静电沉积在超平整金表面上的多金属氧酸盐自组装单分子层（SAM）形成的分子结的纳米尺度电子传输特性（采用导电原子力显微镜，C-AFM）。该金表面预先功能化有带正电荷的

氨基封端烷基硫醇链自组装单分子层。我们报告，基于 P_5W_{30} 的分子结的电子传输特性取决于反离子的种类；低偏压电流（电压范围为 [–0.6 V; 0.6 V]）随着反离子依次为 K^+、NH_4^+、H^+ 和 TBA^+ 而逐渐增大，增幅达 ~100 倍。通过对数百条电流-电压曲线进行统计分析，并采用一个简单的纳米器件电荷输运分析模型，我们表明，P_5W_{30} 的最低未占分子轨道（LUMO）相对于电极费米能级的位置从 ~ 0.4 电子伏特升至 ~ 0.7 电子伏特；同时，电极耦合能也按 K^+、NH_4^+、H^+ 至 TBA^+ 的顺序从 ~ 0.05 增至 1 毫电子伏特。我们讨论了这些特征可能成因的若干假设，例如多金属氧酸盐/电极界面处依赖于反离子的偶极，以及反离子调控的分子/电极杂化；在这两种情况下，TBA^+ 反离子的影响均最大。

关键词。 多金属氧酸盐、反离子、电子传输、分子电子学、导电性-AFM。

引言。

以固态分子结（MJs）中插入的离子（无意插入或通过受控方式插入）在调节或控制电子传输特性方面发挥着重要作用。例如，理论预测离子能够调节分子结的电导，[1, 2] 并且这一点已在多个分子结中得到观察；这种电导调制取决于离子的化学性质以及分子-离子构象的具体细节。[3-7] 离子不仅能够调节分子结的电导，还可以通过插入/移除离子，或移动离子在分子结中的精确位置（由电场驱动），将电流-电压（I-V）行为的形状在原位在线性（对称）行为和整流（非对称）行为之间切换，[8-11] 从而为分子尺度的可编程功能器件以及突触（神经启发式）行为开辟道路。[12, 13] 多金属氧酸盐（POM）凭借其显著的可逆多重氧化还原态[14, 15]以及可由光刺激的氧化还原特性，[16, 17] 成为首选候选材料；近年来，随着多个原理验证实例的出现，人们对其兴趣日益浓厚，例如基于多金属氧酸盐、与硅集成的存储器件[18] 以及非常规（存内和神经形态）计算器件。[19-21]

在溶液中，众所周知，反离子的性质会显著影响多金属氧酸盐的氧化还原电位，进而影响电子转移速率。[22] 对于多金属氧酸盐基分子结这一特定情形，与不可避免存在的反离子之间的相互作用也会影响多金属氧酸盐基材料和器件的诸多性质。[23, 24] 例如，对于金属表面上的单个多金属氧酸盐，扫描隧道显微镜（STM）观察到的多金属氧酸盐周围的电子云密度，取决于反离子；反离子会改变多金属氧酸盐与金属表面之间的杂化。[25] 近期一项理论研究表明，反离子的存在（无论其性质如何，此处比较四甲基铵（TMA）与 Cs^+）会使基于 $W_{18}O_{54}(SO_3)^{2-}$ 的分子结中的最低未占分子轨道（LUMO）更接近电极的费米能级（~0在两种情况下均高于费米能级 0.08 电子伏特）

）。[26] 尽管最低未占分子轨道的位置相近，计算得到的电流-电压（I-V）曲线形状仍略有差异（含 Cs^+ 时，I-V 曲线的非对称性更强）。作者认为，这一特征可能源于分子结中电子计算传输系数的幅值存在细微差异，这显然需要更多实验与理论协同研究。他们还指出，反离子的存在不会在分子结中产生新的额外传导通道，而是会改变多金属氧酸盐所“看到”的电势分布；多金属氧酸盐在结中传输电子。

在此，我们合成了一系列普雷斯勒型多金属氧酸盐（POMs），$[NaP_5W_{30}O_{110}]^{14-}$,[27] P_5W_{30} ，简称 P_5W_{30} ，并用四种不同的反离子进行稳定：H^+、K^+、NH_4^+ 和四丁基铵（$N(C_4H_9)_4^+$ ，即 TBA^+）。我们按照此前工作中为其他多金属氧酸盐开发并报道的方案，通过静电沉积，在预先以带正电的氨基封端烷基硫醇链自组装单分子层（SAM）功能化的超平整金表面上形成这些多金属氧酸盐的单分子层。[17, 28] 我们采用导电原子力显微镜（AFM）测量这些多金属氧酸盐的电子传输（ET）性质，并对这些分子结（MJs）的电流-电压曲线进行统计分析（数百条电流-电压曲线），以确定参与电子传输的分子轨道的能量位置，以及分子与电极之间的电子耦合。我们证明，P_5W_{30} 的最低未占分子轨道（LUMO）相对于电极费米能级的能量位置从~ 0.4 电子伏特升至~ 0.7 电子伏特，且电极耦合能从~0.05 电子伏特变化至 1 毫电子伏特，具体取决于反离子的种类，顺序为 K^+、NH_4^+、H^+ 和 TBA^+。

合成与结构表征

含有不同反离子的 P_5W_{30} 多金属氧酸盐的合成示意图见图 1a。 $[NaP_5W_{30}O_{110}]^{14-}$ 的钾盐可在水热条件下制得。[29] 我们使用的样品对应的分子

式为 $K_{13.3}Na_{0.7}[NaP_5W_{30}O_{110}].27H_2O$。铵盐 $(NH_4)_{14}[NaP_5W_{30}O_{110}].25H_2O$ 按照参考文献 30 制备。酸式盐 $H_{14}[NaP_5W_{30}O_{110}].44H_2O$ 是通过将钾盐溶液在 Dowex 50W-X8质子交换树脂上进行离子交换制得，方法遵循已发表的步骤。[31] 杂多酸与阳离子氢氧化物进行酸碱滴定是引入其他阳离子的常用方法，该方法也应用于这种 Preyssler 型磷钨酸。[32] 在我们的实验中，尽管仔细进行比色监测以确定当量点，$H_{14}[NaP_5W_{30}O_{110}]$ 与四丁基氢氧化铵的酸碱滴定仍未完全进行。最终得到的是混合盐 $TBA_{10}H_4[NaP_5W_{30}O_{110}].24H_2O$。

最终得到 4 种 POM：$K^+_{13.3}Na^+_{0.7}[NaP_5W_{30}O_{110}]^{14-}$（简称 KP_5W_{30}）；$H^+_{14}[NaP_5W_{30}O_{110}]^{14-}$（简称 HP_5W_{30}）；$TBA^+_{10}H^+_4[NaP_5W_{30}O_{110}]^{14-}$（简称 $TBAP_5W_{30}$）以及 $(NH_4)^+_{14}[NaP_5W_{30}O_{110}]^{14-}$（简称 $(NH_4)_5W_{30}$）。更多详情，以及红外光谱和 ^{31}P 核磁共振表征、热重分析和元素分析，请参见补充信息（第 1 节）。

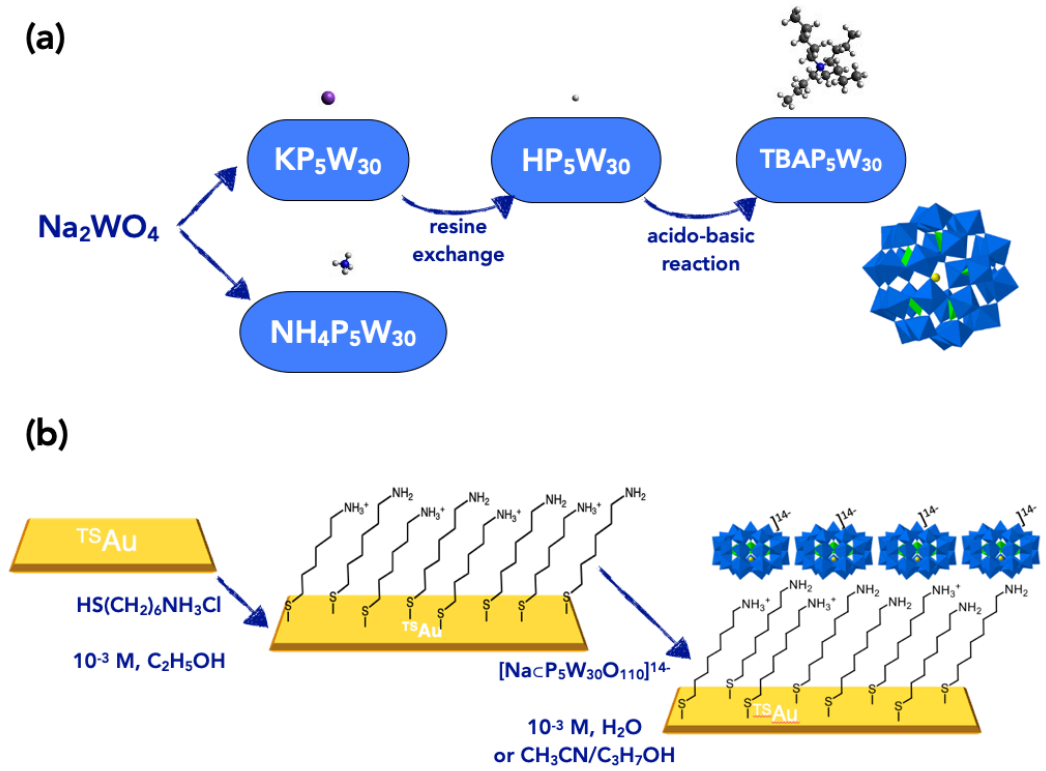


图*1*。（*a*）合成路线示意图（阳离子和多金属氧酸盐未按比例绘制）。（*b*）自组装单分子层两步制备过程示意图。

这些 POM（溶解于 H_2O 中；对于 HP_5W_{30} 和 $TBAP_5W_{30}$，则溶解于乙腈/异丙醇中）按照我们此前针对其他 POM 开发并报道的流程，通过静电沉积在经过 6-氨基己烷-1-硫醇盐酸盐（$HS\text{-}(CH_2)_6\text{-}\ NH_3^+/Cl^-$）自组装单分子层（SAM）功能化的超平坦模板剥离 $_{TS}$ 金基底上，或简称 C6 SAM（图 1b；另请参见补充信息第 2 节）。[17, 28] 厚度（通过椭偏测量系统测定，见补充信息第 3 节）汇总于表 1。

厚度（埃）	KP_5W_{30}	HP_5W_{30}	$NH_4P_5W_{30}$	四丁基铵P_5W_{30}
C6-自组装单分子层	11±2			
多金属氧酸盐层	9±2	10±2	9±2	14±2

表 ***1.*** 分子结的制备过程中各步骤通过椭偏测量得到的厚度。

我们注意到，P_5W_{30} 多金属氧酸盐呈椭圆形，长轴为 1.8 nm，短轴为 1.3 nm。因此，测得 $TBAP_5W_{30}$样品的厚度为 1.4 nm，表明其单分子层更致密，且可能有少量 $TBAP_5W_{30}$ 分子直立于表面（多金属氧酸盐垂直取向）；而其他 3 个样品测得的厚度较小，则可归因于单分子层较不致密，与多金属氧酸盐的取向无关（多金属氧酸盐取向各异的无序单分子层）。较厚的 $TBAP_5W_{30}$ 自组装单分子层也可能是由体积较大的四丁基铵离子所致（其直径为 ≈ 0.5-1 nm，取决于丁基链的构象）；这些离子主要嵌于多金属氧酸盐与电极之间，而较小的阳离子则可分布在多金属氧酸盐周围。

电子传输特性

图2显示了通过导电原子力显微镜在四种$_{TS}$Au-C6/多金属氧酸盐单分子层// Pt 分子结的不同位置采集的 I-V 曲线（400 至 500 条）的二维直方图（或“热图”）（“-”表示化学键，“/”表示静电接触，“//”表示机械接触）。其主要特点是，这些 I-V 分布在较高电压下的电流水平几乎相同，即 |V|>1V；而在电压范围 [-0.6 V；0.6 V] 内，随着反离子依次由 K^+、NH_4^+、H^+ 变为 TBA^+，电流逐渐增大。图3a清楚地展示了这一点，其中绘出了4个样品的平均电流-电压（Ī-V）曲线；图3b则显示了几个电压下电流对反离子的依赖关系。在 +/- 1.5V 时，平均电流 Ī 约为 10^{-8} A；而在 +/- 0.5 V 时，电流变化幅度达两个数量级。绘制并比较电流直方图也支持这一观察。

在给定电压下（此处为 +/- 0.5V 和 +/- 1V），见补充信息中的图 S9 和 S10。

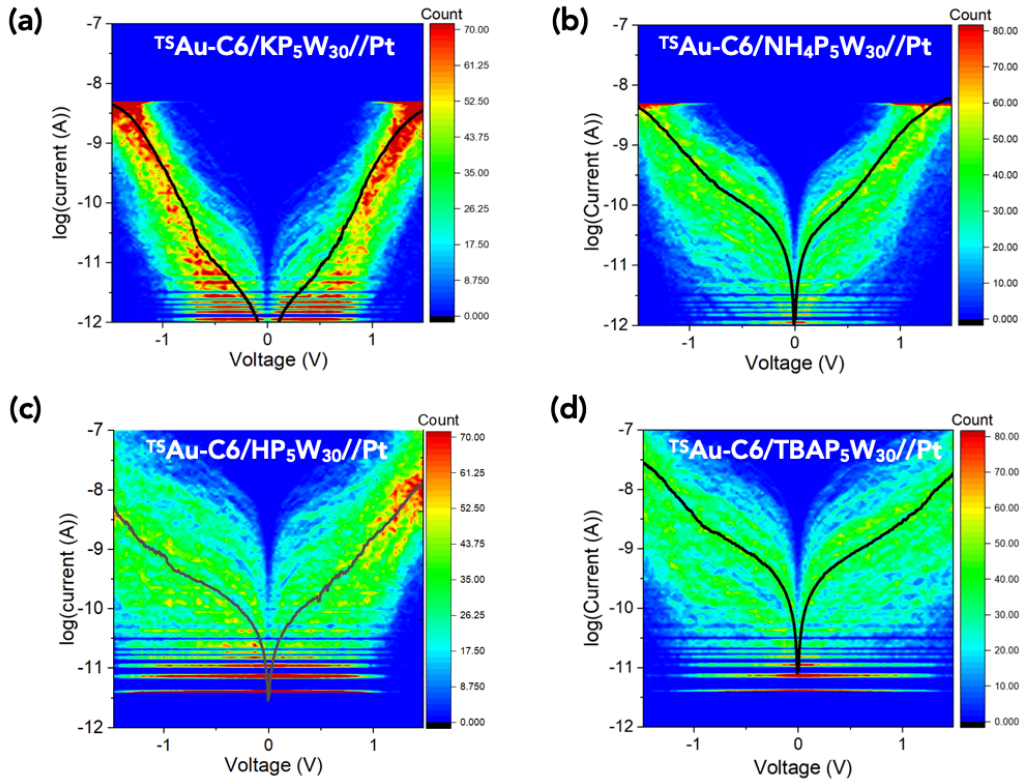


图*2*。四个样品在半对数 *|I|- V* 图中的二维直方图（*400-500* 条电流-电压曲线）。实心黑线为计算得到的平均 *Ī-V* 曲线。

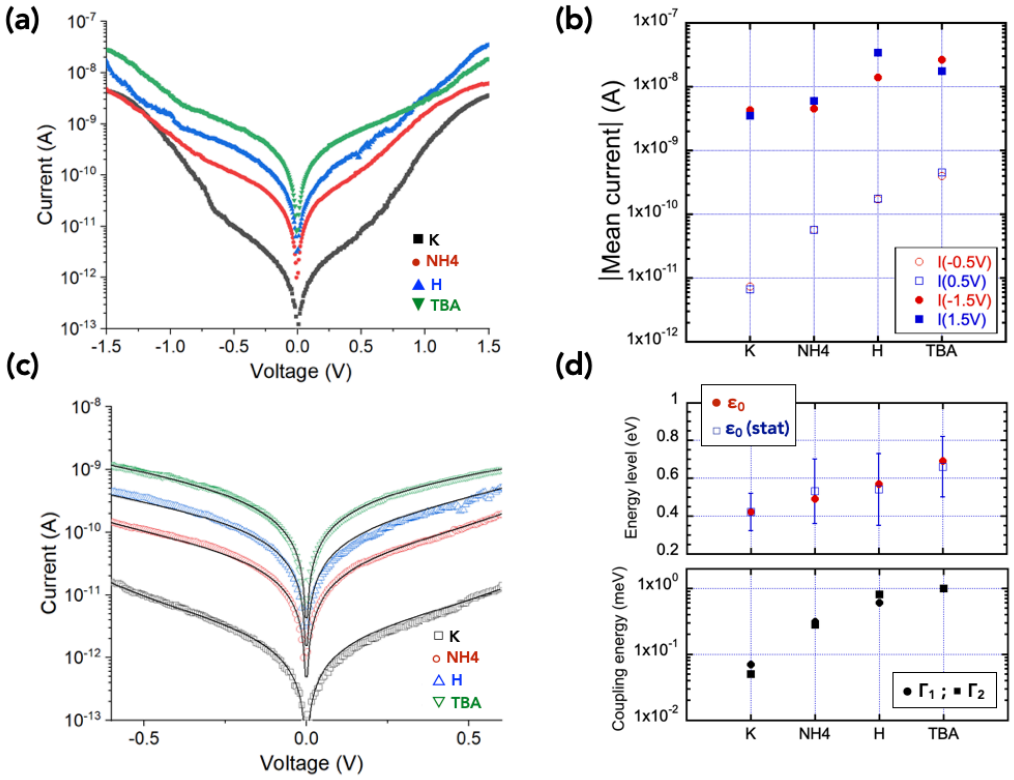


图**3**。（*a*）四个样品的平均 $\bar{I}$-*V* 曲线（来自图*3*所示的数据集），（*b*）在 *+/- 1.5 V* 和 *+/- 0.5 V* 下平均电流 $\bar{I}$ 对反离子的依赖性，（*c*）在电压范围 *[-0.6 V ; 0.6 V]* 内对 *SEL* 模型的拟合（实线）（拟合 R^2= 对于 K^+ 为 *0.995*，对于 NH_4^+为 *0.998*，对于 H^+为 *0.995*，对于四丁基铵$^+$为 *0.999*），（*d*）*SEL*模型参数随反离子的变化 ε_0，Γ_1 和 Γ_2。

所有样品的电流-电压曲线在较高电压下均出现凸起，即 |V|>0.7 - 1V；而低电压下的电流-电压曲线则可在 -0.6 至 0.6 V 范围内用以下解析表达式给出的单能级（SEL）模型很好地拟合：[33, 34]

$$I(V) = N\frac{8e}{h}\frac{\Gamma_1\Gamma_2}{\Gamma_1+\Gamma_2}\left[arctan\left(\frac{\epsilon_0+\frac{\Gamma_1}{\Gamma_1+\Gamma_2}eV}{\Gamma_1+\Gamma_2}\right)-arctan\left(\frac{\epsilon_0-\frac{\Gamma_2}{\Gamma_1+\Gamma_2}eV}{\Gamma_1+\Gamma_2}\right)\right] \quad (1)$$

其中 ε_0 是参与输运的分子轨道（MO）（此处为最低未占分子轨道（LUMO））的能量（相对于电极的费米能级），Γ_1 和 Γ_2 分别是 MO 与两个电极中电子云之间的电子耦合能，e 是元电荷，h 是普朗克常数，而 N是分子结中参与电子传输的分子数（详见补充信息第 6 节）。SEL模型有若干局限性（见补充信息第 6 节），其中之一是它属于低温近似，未考虑电极中费米函数的温度展宽。不过，研究表明，在室温下，当电压低于电流急剧上升的区间时，该模型仍可合理使用。电流急剧上升的区间标志着非共振与共振输运状态之间的转变；在此转变中，费米函数的展宽会改变电流-电压曲线的形状。本研究在 -0.6/0.6 V 的电压范围内未观察到这一现象。[35-37]

图3c展示了SEL拟合平均电流-电压曲线的典型示例，图3d展示了拟合参数随反离子种类的变化，清楚地揭示了分子能级从0.42电子伏特（对于KP_5W_{30}）升高至0.69电子伏特（对于$TBAP_5W_{30}$）。电极耦合能Γ_1和Γ_2也呈现相同趋势，按照相同的反离子顺序从~0.08升高至1-2毫电子伏特（图3d和表2）。通过使用SEL模型对图2所示数据集中的所有单个电流-电压曲线进行拟合，统计分析也证实了这一趋势。4个分子结的 ε_0, Γ_1 和Γ_2 的统计分布如图S12和图S13所示（补充信息），这些分布的平均值汇总于图3d和表2中。

使用跃迁电压谱（TVS）方法分析电流-电压曲线，也得到了相同的结果。[38-42] 通过拟合 SEL 模型和使用 TVS 方法确定的能级与电极耦合能非常吻合（补充信息第 7 节，图S14和图S15）。

尽管统计分析显示数值分布范围较大（例如，参数 Γ_1 和 Γ_2 相差 2 个数量级——补充信息中的图 S13 和表2），但对平均电流-电压曲线 Ī-V、完整数据集进行统计分析，以及使用 SEL 和 TVS 两种方法进行分析，均观察到了这些参数相同的趋势和量级，因此实验观察结果具有确凿性。

	ε_0 (电子伏特)	Γ_1 (毫电子伏特)	Γ_2 (毫电子伏特)	ε_0 (电子伏特)	Γ_1（毫电子伏特）	Γ_2（毫电子伏特）
KP_5W_{30}	0.42	0.085	0.079	0.42±0.10	0.07 (0.025/0.2)	0.05 (0.02/0.13)
$NH_4P_5W_{30}$	0.49	0.33	0.39	0.53±0.17	0.31 (0.1/1)	0.28 (0.09/0.83)
HP_5W_{30}	0.57	0.68	0.81	0.54±0.19	0.61 (0.15/2.4)	0.51 0.14/1.86)
四丁基铵P_5W_{30}	0.69	2.0	1.0	0.66±0.16	1 (0.24/4.3)	0.99 （0.25/3.8）

表*2*。根据平均*Ī-V* 曲线（图*3a*）拟合得到的 *SEL* 参数 ε_0, Γ_1 和 Γ_2，以及通过统计分析得出的平均值 $\langle\varepsilon_0\rangle$、$\langle\Gamma_1\rangle$ 和 $\langle\Gamma_2\rangle$（见正文）。对于能级 $\langle\varepsilon_0\rangle$，误差为正态分布的标准差（图 *S12*）。对于 $\langle\Gamma_1\rangle$ 和 $\langle\Gamma_2\rangle$ 参数，括号中的数值为对数正态分布在半峰全宽处的最小值和最大值（图 *S13*）。

讨论

基于 P_5W_{30} 的分子结在低偏压下的电导从 K^+ 阳离子变为 TBA^+ 阳离子时增加了 ~ 100 倍（图3b-c）。然而，最低未占分子轨道能量位置仅小幅升高（增加 ~ 1.6 倍，图3d、表2），本应因分子/电极界面处的电子能垒更高（ε_0-ε_F）而导致电流降低。假设分子/电极耦合能相同以简化计算，根据公式 (1) 估算出这一变化为 ~ 4.5 倍（Γ_1=Γ_2=0.1

毫电子伏特），这与模拟的 I-V 曲线相符（补充信息中的图 S16）。测得的电流增加显然与分子/电极耦合能更大幅度的增加（增加 ~20 倍，图3d 和表 2）有关。我们考察了几种假设来解释这些结果。溶液中观察到的多金属氧酸盐碱金属盐尺寸依赖性行为趋势几乎不能直接套用于此处：事实上，较大的碱金属阳离子会导致还原电位正移（在此对应于最低未占分子轨道的稳定化以及 ε_0 的降低），并使其向多金属氧酸盐的电子转移速率提高；这一现象被归因于离子配对能增加，而离子配对能的增加与阳离子溶剂化程度降低以及形成更紧密的阳离子/阴离子离子对有关。[22]虽然我们不能完全排除分子结中残留少量溶剂分子的可能性，但溶剂化在此并不真正相关。最近一项理论研究通过同时添加额外的阳离子和电子，探讨了阳离子补偿六钒酸盐多金属氧酸盐充电的效率：在气相中，Li^+ 和 H^+ 被发现效率最高，其次是 NH_4^+ 和 K^+。[43] 虽然该效应的起源尚未得到进一步讨论，但它同样可能影响分子结中的电子传输。最后但同样重要的是，四丁基铵阳离子与本研究中使用的其他阳离子迥然不同；由于体积较大且电荷密度较低，它是这一系列中最柔软的阳离子。

在诸多影响因素中，分子结中的能级排列（P_5W_{30} 多金属氧酸盐的最低未占分子轨道相对于电极费米能的能级）可能取决于界面偶极。较大的四丁基铵反离子可能会产生最大的局部偶极（正、负电荷之间的距离较大）；如果我们假设反离子大多插入多金属氧酸盐单分子层与电极之间（由于空间位阻，如上所述厚度测量），那么界面处可能存在整体偶极，其取向会使偶极诱导的真空能级位移导致最低未占分子轨道相对于费米能级的偏移增大（图 S17，见补充信息）。

相反，较小的阳离子会产生较弱的偶极，并随机分布在多金属氧酸盐周围，[44] 从而使界面处的平均偶极较弱（甚至可以忽略），因此最低未占分子轨道的位移也较小。请注意，在目前尚未进行进一步理论探讨的情况下，我们无法排除多金属氧酸盐/电极接触构型的原子级细节也会发挥作用（这一点在许多其他分子结中也已为人所知）。对于基于 $W_{18}O_{54}(SO_3)^{2-}$ 的分子结，理论预测表明，无论多金属氧酸盐以其长轴垂直还是水平地置于电极之间，以及多金属氧酸盐与金电极的连接方式（原子构型）如何，电流幅值都会变化约 4 倍，最低未占分子轨道则会在约 0.4 至 1.2 电子伏特之间变化。根据厚度测量（如上所述），我们还推测多金属氧酸盐可能具有不同的取向，因此需要进行更深入的详细计算（超出本研究范围），才能得出结论。

分子/电极耦合能的变化最为引人入胜。然而，近期研究表明，反离子能够介导两个相邻且彼此接近的多金属氧酸盐之间的分子间电子转移，[45] 从而形成可能的多金属氧酸盐-阳离子-多金属氧酸盐电子传导通道。对于上图示意的四丁基铵$^+$反离子情形（补充信息中的图 S17），我们推测，与其他反离子围绕多金属氧酸盐的更随机排列相比，同类机制可能增强多金属氧酸盐-阳离子-电极电子耦合（图 S17）。此外，扫描隧道显微镜对沉积在金属表面上的单个多金属氧酸盐进行成像时，也观察到了多金属氧酸盐/电极相互作用取决于反离子种类这一事实。在该实验中，由于多金属氧酸盐和反离子与金属表面的杂化，通过扫描隧道显微镜测得的电子云密度尺寸大幅超出多金属氧酸盐的几何尺寸；与封装在环糊精笼中的多金属氧酸盐（无阳离子）相比，四丁基铵$^+$阳离子表现出更强的杂化。[25]这种杂化也是确定分子/电极能量的关键因素

SEL模型中的耦合（方程 1）。因此，我们推测四丁基铵$^+$反离子可能比其他反离子导致更强的多金属氧酸盐/电极杂化。最后，我们注意到，含四丁基铵$^+$反离子时的ε_0 = 0.66-0.69 电子伏特、Γ_1 以及$\Gamma_2 \approx$ 1-2 毫电子伏特）能量值，与扫描隧道显微镜实验在类似单个 Preyssler多金属氧酸盐（$[DyP_5W_{30}O_{110}]^{12-}$）上测定的数值处于同一数量级；在该实验中，通过将扫描隧道显微镜针尖移近并接触分子，建立了较强的分子/电极耦合：$\varepsilon_0 \approx$ 0.7 电子伏特、Γ_1 以及$\Gamma_2 \approx$ 1-10 毫电子伏特。[46]

在较高电压下（|V| > 0.7 V），SEL模型无法拟合电流的凸起。我们推测，这种“额外”电流可能是由于第二个能级在较高电压下进入能量窗口所致（见补充信息中的图 S11）。在分子结中双通道电子传输的情况下，理论模拟曾显示出这种行为。[47] 这个第二能级暂定归因于多金属氧酸盐的最低未占分子轨道+1 。我们的结果表明，最低未占分子轨道+1 对反离子的敏感度较低，因为在 |V| > 0.7 V 下，电流受反离子的影响较小（图3b和补充信息中的图 S10）。我们还注意到，含 NH_4^+ 和 H^+ 反离子的多金属氧酸盐样品在 +1V 下的电流略高于 -1V 下的电流（补充信息中的图 S10 和表 S1），而在较低电压下未观察到电压依赖的不对称性（图S9）。平均不对称比（也称为整流比）R=Ī(+1V)/Ī(-1V)较弱（HP_5W_{30} 和 $NH_4P_5W_{30}$,分别为 ≈1.7 和 ≈3.2），HP_5W_{30} 和 $NH_4P_5W_{30}$, 的对数平均电流之差分别为 0.24 和 0.5，均小于 log-σ （对数标准差，范围为 0.84–1.1）。已有研究指出，在缺乏严谨统计分析的情况下，必须谨慎看待较弱的 R 值。[48] 对 +1 和 -1V 下的电流数据集进行了双样本 t 检验，以评估这些数据集之间是否存在统计学上的显著差异（见补充信息第 9 节）。t 检验结果表明，可以拒绝零假设（两个数据集具有相同的均值），因此这种微弱的电流不对称性具有统计学显著性。这种效应的起因可能是接触几何构型不同。

在存在不同反离子的情况下，POM 与电极（在原子尺度上）之间的电子传输；对于 H^+ 和 NH_4^+ 反离子，LUMO+1 与 POM 及两个电极之间呈现非对称杂化（在较低偏压 -0.6/0.6V 下未观察到不对称性，此时电子输运机制仅涉及 LUMO（图3c 和补充信息中的图S9）。理论上也预测了 $W_{18}O_{54}(SO_3)^{2-}$-POM 在 TMA（对称电流-电压特性）或 Cs^+（非对称电流-电压特性）反离子存在时会出现类似效应。[26]要澄清这一点，还需要进一步的理论研究（不在本研究范围之内）。

结论

总之，我们证明，P_5W_{30}基分子结在纳米尺度上的电子传输特性取决于反离子的性质。通过采用源自 Landauer-Imry-Büwker 形式、用于描述纳米器件中电荷输运的简单解析模型进行统计研究（分析数百条电流-电压曲线），我们发现，P_5W_{30} 的最低未占分子轨道相对于电极费米能级的位置会从 ~ 0.4 电子伏特升至 ~ 0.7 电子伏特，而电极耦合能则会从 ~0.05 变化至 1 毫电子伏特；这些变化取决于反离子的性质，顺序为 K^+、NH_4^+、H^+ 到 TBA^+。我们认为，这些变化可能源于取决于反离子的多金属氧酸盐/电极界面偶极，以及由反离子介导的分子/电极杂化。这些复杂的多金属氧酸盐-反离子-金属电极相互作用显然需要进一步的理论研究，以阐明反离子对基于多金属氧酸盐的分子器件电子传输特性的影响。

方法

样品制备。

底部金属电极制备。模板剥离金 （^{TS}Au）基底按照先前报道的方法制备。[49-51]（补充信息中的第 2 节）。

自组装单分子层。TS_{Au}上的自组装单分子层按照我们先前研究中开发并优化的方案制备，用于将多金属氧酸盐静电固定在胺基封端自组装单分子层上。[17, 28]（补充信息中的第2节）。

光谱椭偏测量。

采用光谱椭偏测量法测定自组装单分子层的厚度（UVISEL椭偏仪（HORIBA），补充信息中的第3节）

环境条件下的导电原子力显微镜。我们在室温下使用铂/铱探针，通过导电原子力显微镜（ICON，Bruker）测量纳米尺度下的电子传输性质（见补充信息中的第4节）。

相关内容

补充信息可在 xxxxxx 免费获取。

合成详情、红外光谱和核磁共振表征；自组装单分子层的制备；椭偏测量；导电原子力显微镜测量方案；电流-电压测量的补充详情（统计数据）；单能级（SEL）模型及模型参数统计分布的详情；跃迁电压谱（技术和结果详情）；讨论的补充图。

作者贡献

C.H.、S.R.、F.V. 和 A.P. 合成并表征了多金属氧酸盐，并制备了自组装单分子层。C.H. 完成了所有导电原子力显微镜测量，C.H. 和 D.V. 分析了数据。A.P. 和 D.V. 提出了项目构想并负责监督。D.V. 在所有作者的共同贡献下撰写了稿件。所有作者均已批准稿件的最终版本。

Note

作者声明不存在竞争性财务利益。

致谢。

我们感谢法国国家科学研究中心（法国）通过80PRIME计划的资助，支持neuroPOM项目。感谢Masahiro Sadakane博士分享有关制备Preyssler阴离子四丁基铵盐的知识。

参考文献。

(1) Heimel, G.; Zojer, E.; Romaner, L.; Brédas, J. L.; Stellacci, F. 分子导线掺杂。*Nano Lett.***2009**, *9* (7), 2559-2564. (2) Chen, C. J.; Smeu, M.; Ratner, M. A. 分子电子学中离子传感的建模。*J ChemPhys* **2014**, *140* (5), 054709. (3) Xiao, X.; Xu, B.; Tao, N. 单肽分子的电导滴定。*J Am Chem Soc***2004**, *126*, 5370-5371. (4) Chen, F.; Li, X.; Hihath, J.; Huang, Z.; Tao, N. J. 锚定基团对单分子电导的影响：硫醇、胺和羧酸端基分子的比较研究。*J.Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (49), 15874-15881. (5) Tran, T. K.; Smaali, K.; Hardouin, M.; Bricaud, Q.; Ocafrain, M.; Blanchard, P.; Lenfant, S.; Godey, S.; Roncali, J.; Vuillaume, D. 冠醚环修饰的低聚噻吩双重锚定于金表面，作为阳离子结合型可切换分子结。*Advanced Materials* **2013**, *25* (3), 427-431. (6) Mervinetsky, E.; Alshanski, I.; Lenfant, S.; Guerin, D.; Medrano Sandonas, L.; Dianat, A.; GuIerrez, R.; CuniberI, G.; Hurevich, M.; Yitzchaik, S.; et al. 电子经由三肽自组装单分子层的输运。*The Journal of Physical Chemistry C* **2019**, *123* (14), 9600-9608. (7) Audi, H.; Viero, Y.; Alwhaibi, N.; Chen, Z.; Iazykov, M.; Heynderickx, A.; Xiao, F.; Guerin, D.; Krzeminski, C.; Grace, I. M.; et al. 由化学刺激控制的电分子开关。*Nanoscale* **2020**, *12* (18), 10127-10139.

(8) Capozzi, B.; Xia, J.; Adak, O.; Dell, E. J.; Liu, Z. F.; Taylor, J. C.; Neaton, J. B.; Campos, L. M.; Venkataraman, L. 通过环境调控实现高整流比的单分子二极管。*Nat Nanotechnol* **2015**, *10* (6), 522-527. (9) Ai, Y.; Kovalchuk, A.; Qiu, X.; Zhang, Y.; Kumar, S.; Wang, X.; Kuhnel, M.; Norgaard, K.; Chiechi, R. C. 自组装单分子层隧道结中整流的原位调控。*Nano Lett* **2018**, *18* (12), 7552-7559. (10) Chandra Mondal, P.; Tefashe, U. M.; McCreery, R. L. 通过气氛和可移动离子调控分子电子器件中的内部电场。*J Am Chem Soc* **2018**, *140* (23), 7239-7247. (11) Han, Y.; Nickle, C.; Zhang, Z.; AsIer, H.; Duffin, T. J.; Qi, D.; Wang, Z.; Del Barco, E.; Thompson, D.; Nijhuis, C. A. 隧道结中由电场驱动的双功能分子开关。*NatMater* **2020**, *19* (8), 843-848. (12) Wang, Y.; Zhang, Q.; AsIer, H. P. A. G.; Nickle, C.; Soni, S.; Alami, F. A.; Borrini, A.; Zhang, Z.; Honnigfort, C.; Braunschweig, B.; et al. 具有滞后负微分电导的动态分子开关模拟突触行为。*Nature Materials* **2022**, *21*, 1403-1411. (13) Zhang, Y.; Liu, L.; Tu, B.; Cui, B.; Guo, J.; Zhao, X.; Wang, J.; Yan, Y. 基于分子结的人工突触。*Nature Communications* **2023**, *14*, 247. (14) Long, D. L.; Tsunashima, R.; Cronin, L. 多金属氧酸盐：功能性纳米尺度系统的构筑单元。*Angew Chem Int Ed Engl* **2010**, *49* (10), 1736-1758. (15) Linnenberg, O.; Moors, M.; Notario-Estevez, A.; Lopez, X.; de Graaf, C.; Peter, S.; Baeumer, C.; Waser, R.; Monakhov, K. Y. 调控多氧钒酸盐的多种电阻态：电导率作为单个分子氧化还原态的函数。*J Am Chem Soc* **2018**, *140* (48), 16635-16640. (16) Turo, M. J.; Chen, L.; Moore, C. E.; Schimpf, A. M. Co(2+)-连接的 [NaP5W30O110](14-)：具有高电子密度的氧化还原活性金属氧化物框架。*J Am Chem Soc* **2019**, *141* (11), 4553-4557. (17) Huez, C.; Guérin, D.; Lenfant, S.; Volatron, F.; Calame, M.; Perrin, M. L.; Proust, A.; Vuillaume, D. 氧化还原控制的多金属氧酸盐分子结电导。*Nanoscale* **2022**, (14), 13790. (18) Busche, C.; Vila-Nadal, L.; Yan, J.; Miras, H. N.; Long, D. L.; Georgiev, V. P.; Asenov, A.; Pedersen, R. H.; Gadegaard, N.; Mirza, M. M.; et al. 基于纳米尺度多金属氧酸盐簇的存储器件设计与制造。*Nature* **2014**, *515* (7528), 545-549.

(19) Tanaka, H.; Akai-Kasaya, M.; TermehYousefi, A.; Hong, L.; Fu, L.; Tamukoh, H.; Tanaka, D.; Asai T.；Ogawa, T. 一种由与多金属氧酸盐络合的单壁碳纳米管构成的分子神经形态网络器件。自然·通讯 **2018**，*9* (1)，2693。（20）Banerjee, D.；Kotooka, T.；Azhari, S.；Usami, Y.；Ogawa, T.；Gimzewski, J. K.；Tamukoh, H.；Tanaka, H. 单壁碳纳米管–卟啉多金属氧酸盐随机网络偶然结构中材料智能的涌现。先进智能系统**2022**，*4* (4)，2100145。（21）Zhang, G.；Xiong, Z. Y.；Gong, Y.；Zhu, Z.；Lv, Z.；Wang, Y.；Yang, J. Q.；Xing, X.；Wang, Z. P.；Qin, J.；等。多金属氧酸盐加速阳离子迁移以实现储备池计算。先进功能材料 **2022**，*32*，2204721。（22）Grigoriev, V. A.；Cheng, D.；Hill, C. L.；Weinstock, I. A. 碱金属阳离子大小对溶剂分隔的 1:1 [(M+)(受体)] (M+ = Li+, Na+, K+) 离子对中电子转移能量和速率的影响。美国化学会志 **2001**，*123* (22)，5292-5307。（23）Misra, A.；Kozma, K.；Streb, C.；Nyman, M. 超越电荷平衡：多金属氧酸盐化学中的反离子。*Angew Chem Int Ed Engl* **2020**，*59* (2)，596-612。（24）Monakhov, K. Y. 反阳离子对多金属氧酸盐基纳米电子学的影响。无机化学评论 **2022**，1-10。（25）Yang, F.；Moors, M.；Hoang, D. A.；Schmitz, S.；Rohdenburg, M.；Knorke, H.；Charvat, A.；Wang, X.-B.；Monakhov, K. Y.；Warneke, J. 表面上对用于多态电阻开关存储应用的质谱分选环糊精支撑多氧钒酸盐进行单分子鉴定。*ACS*应用纳米材料 **2022**，*5* (10)，14216-14220。（26）Lapham, P.；Vila-Nadal, L.；Cronin, L.；Georgiev, V. P. 接触几何结构和反离子对多金属氧酸盐分子结中电流流动与电荷转移的影响：密度泛函理论研究。物理化学杂志 *C* **2021**，*125* (6)，3599-3610。（27）Alizadeh, M. H.；Harmalker, S. P.；Jeannin, Y.；Martin-Frere, J.；Pope, M. T. 一种具有五重分子对称性、含有非活泼包封钠离子的杂多阴离子。[NaP5W30O110]14 的结构与化学。美国化学会志 **1985**，*107* (9)，2662-2669。（28）Dalla Francesca, K.；Lenfant, S.；Laurans, M.；Volatron, F.；Izzet, G.；Humblot, V.；Methivier, C.；Guerin, D.；Proust, A.；Vuillaume, D. 电荷经由自组装于金表面和金纳米点上的氧化还原活性 [H7P8W48O184](33-) 多金属氧酸盐输运。纳米尺度 **2019**，*11* (4)，1863-1878。

(29) Creaser, I.; Heckel, M. C.; Neitz, R. J.; Pope, M. T. 表现出对某些镧系及其他多价阳离子具有前所未有选择性的刚性非易变多金属氧酸盐穴合物[ZP5W30O110](15-n)-。*Inorganic Chemistry* **1993**, *32* (9), 1573-1578. (30) Jeannin, Y.; MarIn-Frere, J.; Choi, D. J.; Pope, M. T. 以铵盐形式分离的五磷酸钠(V)-三十钨酸根阴离子。载于*Inorganic Syntheses*，Ginsberg, A. P. 编；第27卷；Wiley & son，1990；第115-118页。(31) Sadakane, M.; Ichi, Y.; Ide, Y.; Sano, T. Preyssler型磷钨酸H14[P5W30O110Na] 的热稳定性和酸强度及其对乙酸烷基酯水解的催化活性。*Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2011**, *637* (14-15), 2120-2124. (32) Sahiro, K.; Kawato, Y.; Koike, K.; Sano, T.; Nakai, T.; Sadakane, M. Preyssler型磷钨酸盐是一类用于透射电子显微镜观察病毒的新型负染色试剂。*Scien'fic Reports* **2022**, *12* (1), 7554. (33) Daja, S. 介观系统中的电子输运；剑桥大学出版社，1995。(34) Cuevas, J. C.; Scheer, E. 分子电子学：理论与实验导论；世界科学出版社，2010。(35) Grüter, L.; Cheng, F.; Heikkilä, T. T.; González, M. T.; Diederich, F.; Schönenberger, C.; Calame, M. 液体环境中通过C 60分子结的共振隧穿。*Nanotechnology* **2005**, *16* (10), 2143-2148. (36) Bourgoin, J. P.; Vuillaume, D.; Goffman, M.; Filoramo, A. 分子电子学。载于纳米科学，Dupas, C., Houdy, P., Lahmani, M. 编；Springer，2007。(37) Brunner, J. 通过输运实验深入了解分子结的微观机制。巴塞尔大学，2013。(38) Beebe, J. M.; Kim, B.; Gadzuk, J. W.; Daniel Frisbie, C.; Kushmerick, J. G. 金属-分子-金属结中从直接隧穿到场发射的转变。*Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97* (2), 026801. (39) Beebe, J. M.; Kim, B.; Frisbie, C. D.; Kushmerick, J. G. 利用转变电压谱测量分子电子结中的相对势垒高度。*ACS Nano* **2008**, *2* (5), 827-832. (40) Huisman, E. H.; Guédon, C. M.; van Wees, B. J.; van der Molen, S. J. 转变电压谱的解释。*Nano Lett* **2009**, *9* (11), 3909-3913. (41) Mirjani, F.; Thijssen, J. M.; van der Molen, S. J. 转变电压谱的优势与局限性：理论分析。*Physical Review B* **2011**, *84* (11), 115402.

(42) Bâldea, I. 双极性跃迁电压光谱学：分析结果与实验一致性。Physical Review B 2012, 85 (3), 035442. (43) Sorokina, A. S.; Ryndyk, D. A.; Monakhov, K. Y.; Heine, T. 有机-无机异质结构中林德奎斯特型多氧钒酸盐的最大电荷摄取量是多少？Phys Chem Chem Phys 2022, 24 (43), 26848-26852. (44) Fernández, J. A.; López, X.; Bo, C.; de Graaf, C.; Baerends, E. J.; Poblet, J. M. 具有内部空腔的多金属氧酸盐：[Xn+P5W30O 110](15- n)- Preyssler 配合物的氧化还原活性、碱性和阳离子包封，其中 X = Na+、Ca2+、Y3+、La3+、Ce3+ 和 Th4+。美国化学会志 2007, 129 (40), 12244-12253. (45) Werner, I.; Griebel, J.; Masip-Sanchez, A.; Lopez, X.; Zaleski, K.; Kozlowski, P.; Kahnt, A.; Boerner, M.; Warneke, Z.; Warneke, J.; et al. 通过镧系元素和反离子介导的酞菁与多氧钒酸盐之间的界面电子转移构建杂化分子磁体。Inorg Chem 2023, 62, 3761–3775. (46) Sherif, S.; Rubio-Bollinger, G.; Pinilla-Cienfuegos, E.; Coronado, E.; Cuevas, J. C.; Agrait, N. 单分子二极管中的电流整流：电极耦合的作用。Nanotechnology 2015, 26 (29), 291001. (47) Migliore, A.; Nitzan, A. 氧化还原分子结中的非线性电荷输运：马库斯理论视角。ACS Nano 2011, 5 (8), 6669-6685. (48) Nijhuis, C.; Reus, W.; Whitesides, G. 金属–自组装单分子层–金属氧化物–金属结中的分子整流。美国化学会志 2009, 131 (49), 17814-17827. (49) Hegner, M.; Wagner, P.; Semenza, G. 用于扫描探针显微镜的超大尺寸原子级平坦模板剥离金表面。Surf. Sci. 1993, 291, 39-46. (50) Weiss, E.; Chiechi, R.; Kaufman, G.; Kriebel, J.; Li, Z.; DuaI, M.; Rampi, M.; Whitesides, G. 缺陷对汞滴结电学特性的影响：粗糙和光滑银表面上的正烷硫醇盐自组装单分子层。J. Am. Chem. Soc 2007, 129 (14), 4336-4349. (51) Weiss, E. A.; Kaufman, G. K.; Kriebel, J. K.; Li, Z.; Schalek, R.; Whitesides, G. M. 在玻璃、聚合物和焊料基底上通过 Si/SiO 2 模板形成超平坦金属表面：将其用作自组装单分子层的基底。Langmuir 2007, 23 (19), 9686-9694.

反离子对 Preyssler型多金属氧酸盐纳米器件电导作用的实验观察。

Cécile Huez,[1,‡] Séverine Renaudineau,[2] Florence Volatron,[2]Anna Proust[2] 和 Dominique Vuillaume.[1]

1）电子、微电子与纳米技术研究所（*IEMN*），法国国家科学研究中心，里尔大学，庞加莱大道，阿斯克新城，法国 *2*）巴黎分子化学研究所（*IPCM*），法国国家科学研究中心，索邦大学，*Jussieu*广场*4*号，巴黎，法国

‡）现任职于：分子科学研究所（*ICMoL*），瓦伦西亚大学，西班牙。

补充信息

1. 合成详情

所有化学试剂均按原样使用。$K_{12,5}Na_{1,5}[NaP_5W_{30}O_{110}]$,[1] $(NH_4)_{14}[NaP_5W_{30}O_{110}]$,[2] 和 $H_{14}[NaP_5W_{30}O_{110}]$,[3] 按照已发表的实验方法制备，并通过红外光谱和 ^{31}P 核磁共振光谱检查其纯度。$TBA_{10}H_4[NaP_5W_{30}O_{110}]$ 的合成参照文献方法进行调整。[4]红外光谱（溴化钾压片）采用 Jasco FT/IR 4100光谱仪，以透射模式在 250 至 4000 cm^{-1} 范围内记录（分辨率 4 cm^{-1}）。^{31}P 核磁共振光谱（121 MHz）采用 Bruker Avance II 300MHz光谱仪记录，化学位移ft以外部 85% H_3PO_4为参照。热重分析

采用 SDT-Q600 TA Instrument 热天平，在空气流中进行热重分析（TGA），以测定水分子的含量。元素分析由 Crealins 以及法国国家科学研究中心维勒班分析科学研究所完成。

***$K_{12,5}Na_{1,5}[NaP_5W_{30}O_{110}]$*的合成与表征**

将33g $Na_2WO_4.2H_2O$溶于30mL水中，加入26.5mL H_3PO_4(85%)。将混合物置于溶剂热合成釜（Parr Model 4748）中，加热至120°C并过夜。待黄色溶液冷却至室温后，加入15mL H_2O，随后加入10g KCl。沉淀经膜过滤后，用2M乙酸钾和甲醇洗涤。需在热水中重结晶以纯化产物（暂停 < 2h，以避免形成 $[a\text{-}P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$晶体）。随后收集约8g晶体（产率约30%）。若产物仍含有杂质，可进行第二次重结晶。每一步均通过^{31}P核磁共振评估纯度：-12,55 ppm处的小信号对应 $[a\text{-}P_2W_{18}O_{62}]^{6-}$.^{5} 热重分析表明，晶体中含有27个结晶水分子。

红外光谱（溴化钾，cm^{-1}）：ν 3538 (m), 3432 (m), 1616 (m), 1164 (m), 1082 (m), 1017 (w), 982 (sh), 936 (s), 911 (s), 782 (s), 670 (sh), 571 (w), 538 (w), 464 (w), 349 (m), 311 (w), 286 (w). ^{31}P 核磁共振（D_2O）：δ = -9.61 ppm。元素分析：实测值（$K_{13,3}Na_{0,7}[NaP_5W_{30}O_{110}].27H_2O$，分子量 = 8475.07 g mol^{-1}的计算值）K：6.12 (6.14)，Na：0.42 (0.46)，P：1.76 (1.83)，W：65.23 (65.08) %。

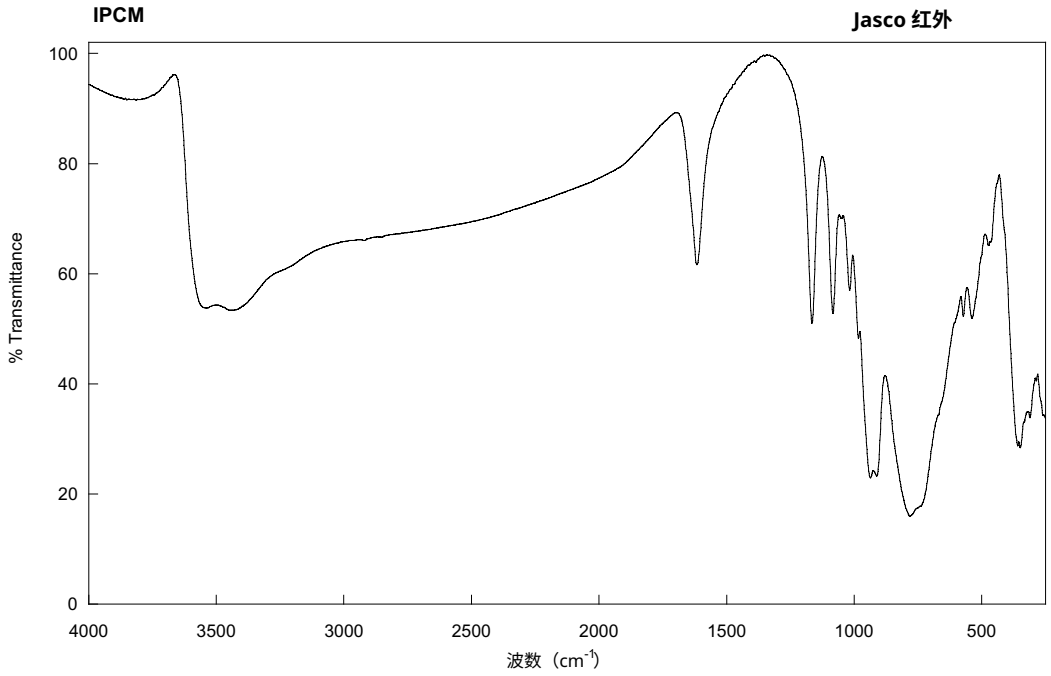


图 ***S1*** $K_{13,3}Na_{0,7}[NaP_5W_{30}O_{110}]$ 的红外光谱（溴化钾压片法）。

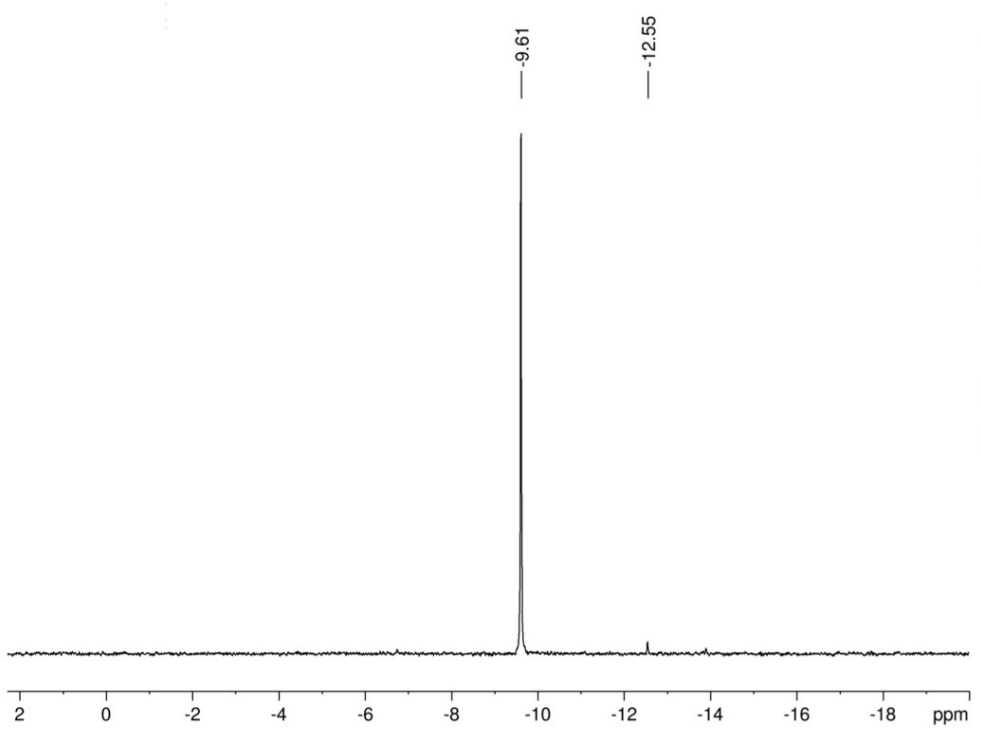


图 ***S2.*** ^{31}P 核磁共振谱，样品为 $K_{13,3}Na_{0,7}[NaP_5W_{30}O_{110}]$，溶于 D_2O 中。

合成 $(NH_4)_{14}[NaP_5W_{30}O_{110}]$

合成按照已发表的方法进行，对风干样品进行热重分析，结果显示其含有 25 个结晶水分子。

红外光谱（溴化钾，cm^{-1}）：n 3551 (m), 3443 (m), 3127 (m), 1615 (m), 1400 (s), 1165 (m), 1080 (m), 1017 (m), 982 (w), 934 (s), 910 (s), 777 (s), 571 (w), 539 (w), 470 (w), 359 (m), 311 (w). ^{31}P 核磁共振（D_2O）：δ = -9.61 ppm.

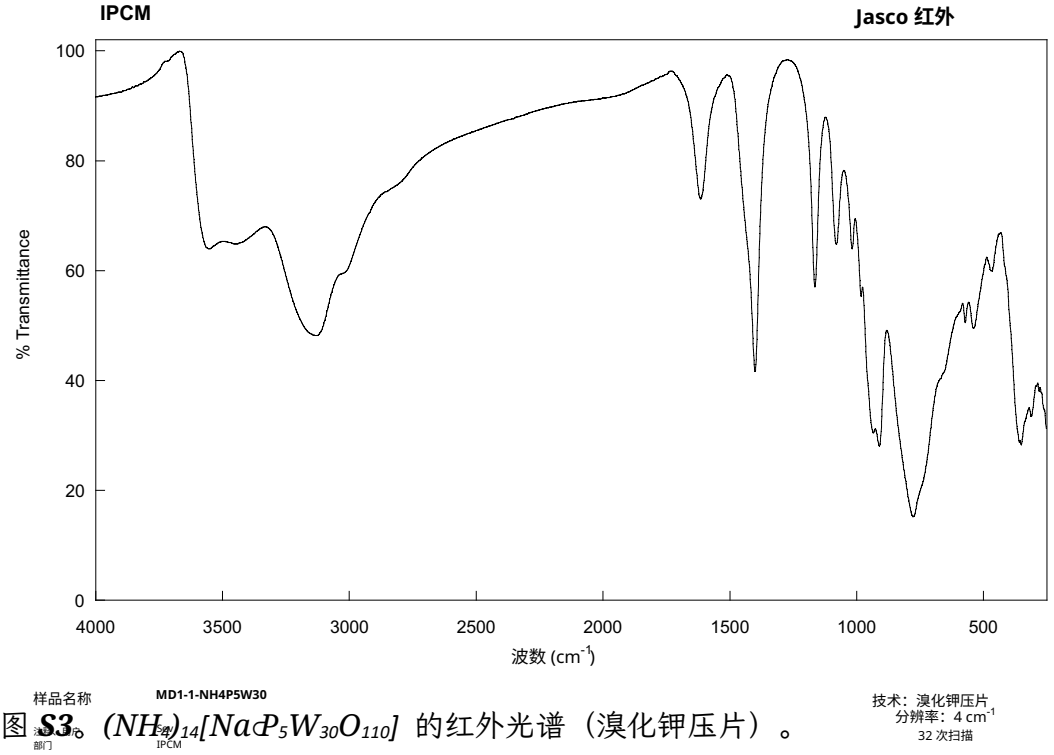


图 ***S3***。 $(NH_4)_{14}[NaP_5W_{30}O_{110}]$ 的红外光谱（溴化钾压片）。

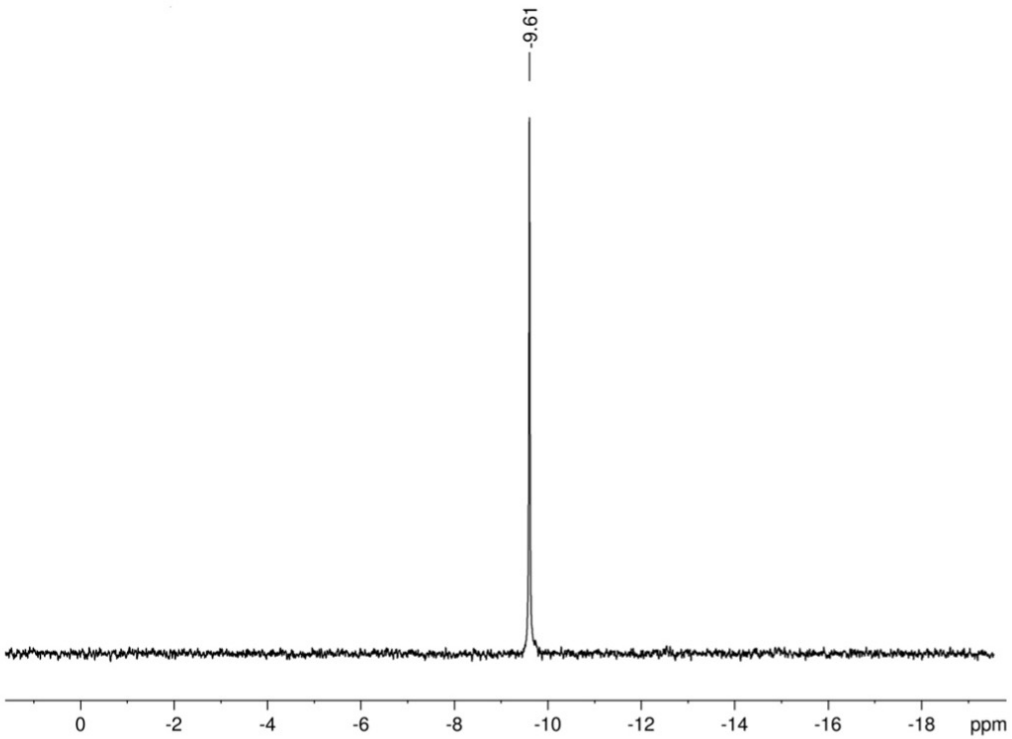


图 ***S4***. ^{31}P 核磁共振谱图，样品为 $(NH_4)_{14}[NaP_5W_{30}O_{110}]$，溶于 D_2O。

$H_{14}[NaP_5W_{30}O_{110}]$的合成

首先，将 Dowex 50W-X8 离子交换柱制备成酸式。在烧杯中，通过反复沉降并用蒸馏水清洗，将树脂中的极细颗粒与块状树脂分离。随后用蒸馏水清洗树脂，直至聚合物降解产生的橙色消失。最后，将树脂装入一根柱子（直径 1.5 cm，长 40 cm），用相当于柱死体积的 1 M 盐酸冲洗三次（~3x20 mL），再用水冲洗，直至洗脱液的 pH 达到蒸馏水的 pH。[6] 第二步，将 8.2g $K_{13,3}Na_{0,7}[NaP_5W_{30}O_{110}].27H_2O$ 溶于 160 mL H_2O 中。将溶液转移至柱中，以每秒一滴的速度通过树脂。随后向柱中通入水（~40mL），只要洗脱液仍呈酸性就继续通入，以确保收集到全部产物。然后将洗脱液蒸发至

在 60–65°C 下处理以得到黄色黏性固体，用乙醇研磨两次，再用乙醚干燥（产率 7.8g）。根据热重分析，样品含有 44 个水分子，通式为 $H_{14}[NaP_5W_{30}O_{110}].44H_2O$。

红外光谱（溴化钾，cm^{-1}）：n 3400 (m), 3199 (w), 1708 (w), 1624 (m), 1604 (m), 1163 (m), 1080 (m), 1022 (m), 939 (s), 914 (s), 765 (s), 670 (sh), 571 (w), 532 (w), 465 (w), 355 (m), 342 (m), 301 (w)。^{31}P 核磁共振（D_2O）：δ = -9.61 ppm。元素分析：实测值（$H_{14}[NaP_5W_{30}O_{110}]\cdot 44H_2O$ 的计算值，M = 8260.08 g mol^{-1}）：H：1.47 (1.24)，Na：0.38 (0.28)，P：1.68 (1.87)，W：66.34 (66.77) %。

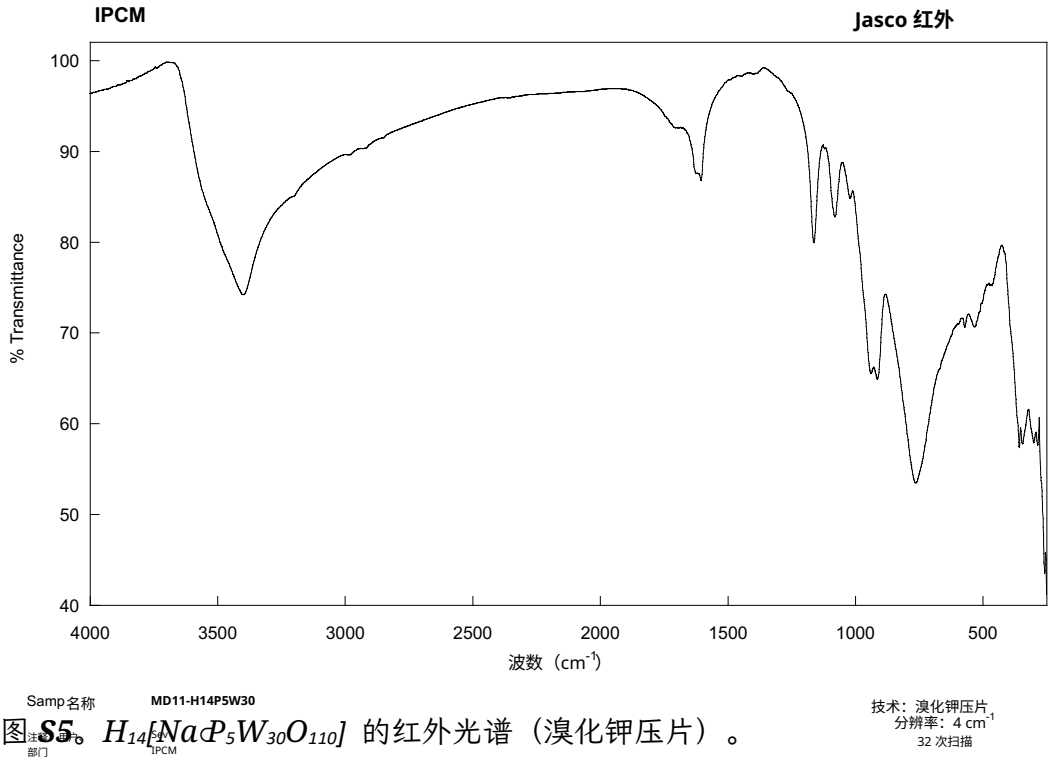


图 S5。$H_{14}[NaP_5W_{30}O_{110}]$ 的红外光谱（溴化钾压片）。

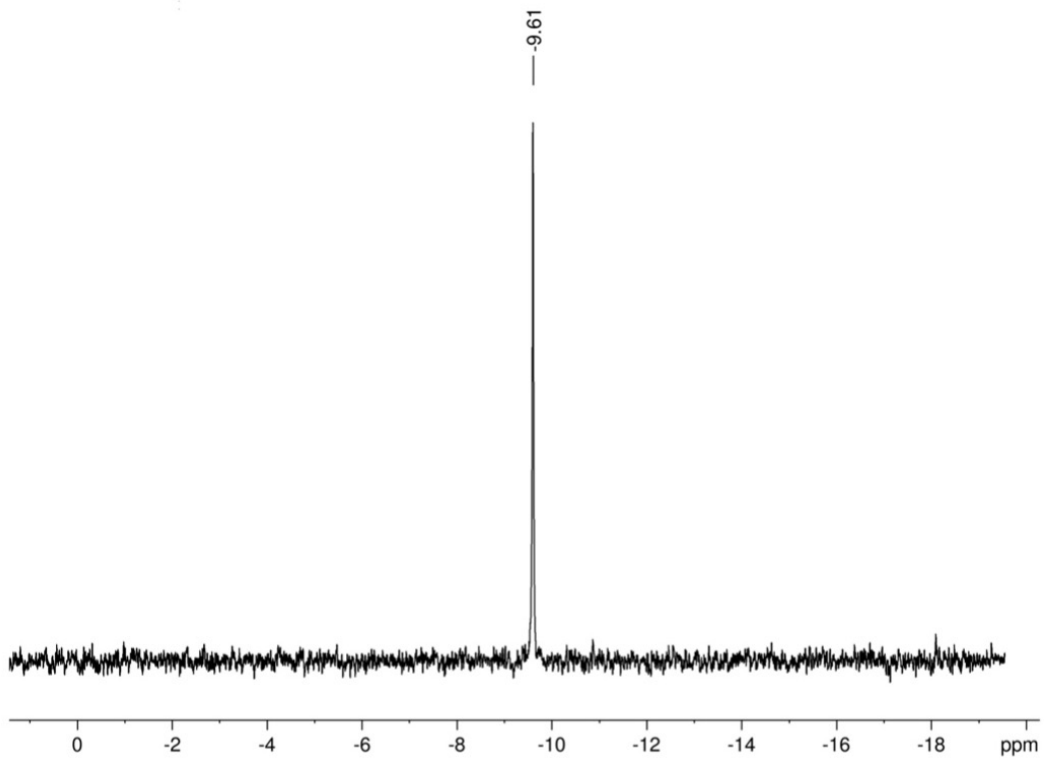


图 ***S6***。*^{31}P 在 D_2O 中的 $H_{14}[NaP_5W_{30}O_{110}]$* 核磁共振谱。

合成四丁基铵$_{10}$H$_4$[NaP$_5$W$_{30}$O$_{110}$] 改编自参考文献3。

在一个双口烧瓶中，将 6.0 g (0.73 mmole) $H_{14}[NaP_5W_{30}O_{110}]\cdot 44H_2O$ 溶于 100 mL 脱气蒸馏水中，加入 2 滴酚酞以便清楚观察变色点。用 1.54 M 四丁基铵氢氧化物溶液（40 wt% 水溶液，单独标定）滴定该溶液，并在氮气流下用 pH电极监测滴定过程。用注射器缓慢加入四丁基铵氢氧化物溶液，溶液很快变浑浊，但在变色点前不久又重新澄清。加入 4.8 mL 的 1.54 M 四丁基铵氢氧化物溶液以及 0.1 mL 经 5 倍稀释的（0.308 M）四丁基铵氢氧化物溶液后，溶液仍略带粉红色。随后在真空下蒸发。蒸发过程中观察到溶液颜色变淡，表明 pH 略有下降，因此停止蒸发并加入少量四丁基铵氢氧化物溶液。该现象重复了 3 次，使得

与 7.70 毫摩尔 TBAOH 等当量（而非预期的 10.22 毫摩尔；后者用于中和每个多金属氧酸盐中的 14 个质子）。产物用 2×10 mL 无水乙醇和 10 mL 乙醚干燥。通过热重分析确定存在 24 个水分子，得到化学式 $TBA_{10}H_4[NaCP_5W_{30}O_{110}].24H_2O$。

红外光谱（溴化钾，cm^{-1}）：n 3407（m）、2960（m）、2933（w）、2871（m）、2741（w）、1636（m）、1484（m）、1380（w）、1160（m）、1075（m）、1018（m）、982（m）、918（s）、794（s）、747（s）、573（w）、541（w）、474（w）、369（m）、312（m）。^{31}P 核磁共振（CD_3CN）δ = -9.06 ppm。元素分析：实测值（$TBA_{10}H_4[NaCP_5W_{30}O_{110}]\cdot 24H_2O$，分子量=10314.41 $g\cdot mol^{-1}$的计算值）C：19.26（18.63），H：3.96（4.03），N：1.45（1.36）；Na：0.32（0.22），P：0.91（1.50），W：52.66（53.47）%。

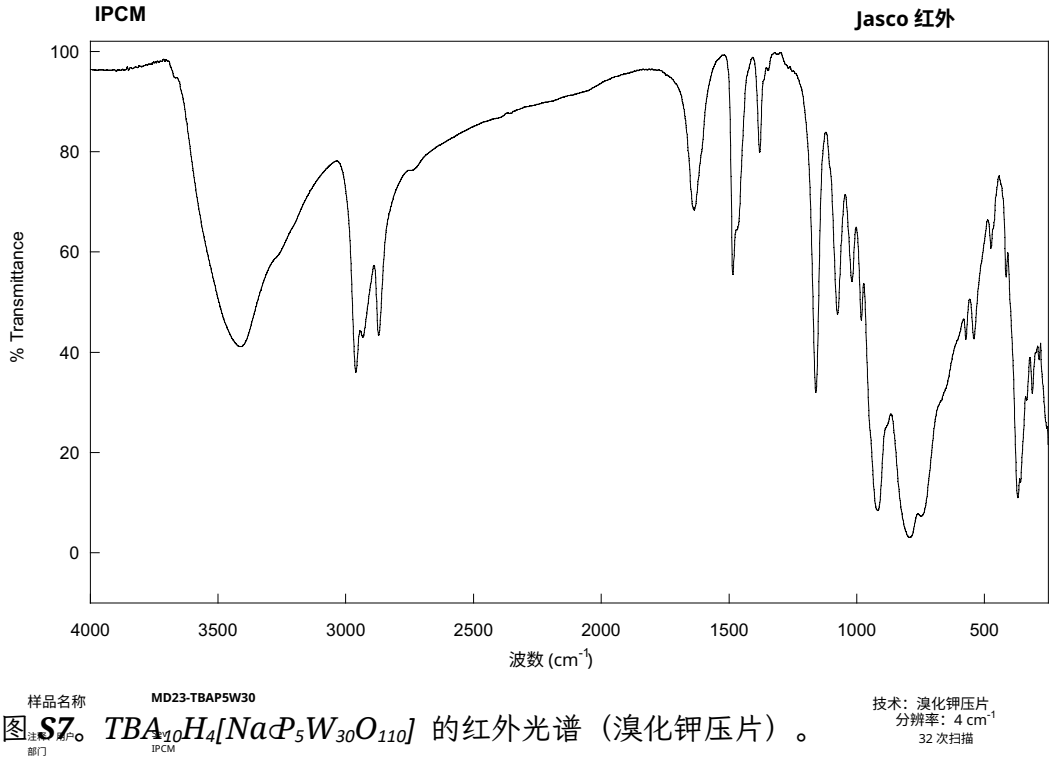


图 **S7**。$TBA_{10}H_4[NaCP_5W_{30}O_{110}]$ 的红外光谱（溴化钾压片）。

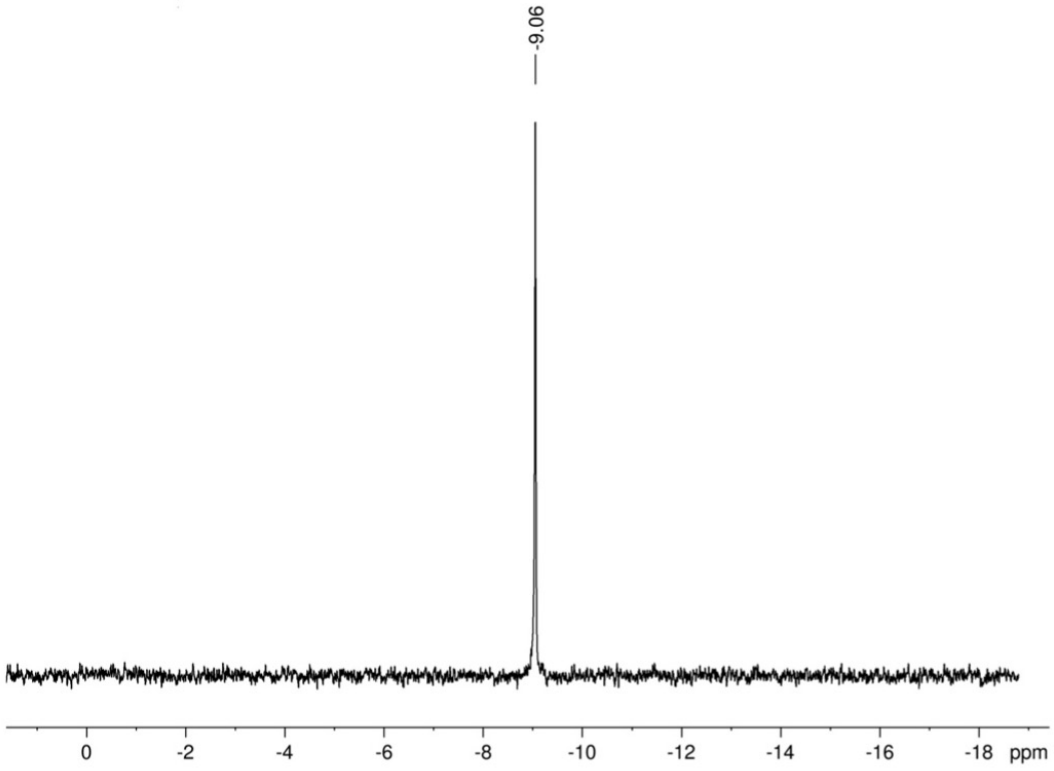


图 ***S8***。*^{31}P* 核磁共振谱：*$TBA_{10}H_4[NaP_5W_{30}O_{110}]$*，溶于 *$CD_3CN$*。

2. 自组装单分子层

超平整模板剥离金表面（^{TS}Au），均方根粗糙度为~0.4 nm，按照已报道的方法制备。[7-9] 简而言之，在覆盖有天然 SiO_2 （均方根粗糙度为 ~0.4 nm）的超平整硅片上蒸镀一层厚度为300–500nm 的 Au 薄膜；该硅片此前已用食人鱼溶液仔细清洗（在 7:3 的 H_2SO_4/H_2O_2 （v/v）中处理 30 分钟），用去离子水冲洗，并在氮气流下干燥。注意：食人鱼溶液是强氧化剂，与有机物反应会放热。将洁净的 10×10 mm 玻璃载玻片（在丙酮中超声处理 5 分钟，在 2-丙醇中超声处理 5 分钟，并在臭氧中紫外照射 10 分钟）粘合在蒸镀的 Au 薄膜上（使用 Epotecny 的 UV 可聚合胶 NOA61），然后机械剥离

使附着在玻璃侧的$_{TS}$Au 薄膜（用剃须刀片沿玻璃片边缘切割 Au 薄膜）。

6-氨基己烷-1-硫醇盐酸盐（$HS-(CH_2)_6-NH_3^+/ Cl^-$）的自组装单分子层按照先前工作中优化并描述的方案制备，用于将多金属氧酸盐静电固定在氨基封端的自组装单分子层上。[10, 11] 将新制备的 $_{TS}$金基底浸入浓度为 10^{-3} M 的6-氨基己烷-1-硫醇盐酸盐（Sigma-Aldrich）乙醇溶液中，在黑暗环境下过夜。样品在乙醇中冲洗5分钟，然后在去离子水（DI）中超声清洗5分钟。随后，用磷酸盐缓冲盐水（磷酸盐缓冲盐水，pH=7.4）溶液处理这些自组装单分子层2小时，再在去离子水中超声处理5分钟。最后，用乙醇冲洗基底，并在氮气流下干燥。研究发现，磷酸盐缓冲盐水处理可去除氨基烷基硫醇自组装单分子层上的聚集体，并避免多金属氧酸盐在静电沉积过程中发生团聚，这可能是因为该处理优化了表面上 NH_3^+/NH_2 的比例。[10] 通过将这些自组装单分子层浸入浓度为 10^{-3} M 的多金属氧酸盐 H_2O 溶液中，进行多金属氧酸盐的静电沉积，沉积时间为一至数小时；但 HP_5W_{30} 和 $TBAP_5W_{30}$ 溶于乙腈/异丙醇中。通过椭偏测量，我们确认浸泡时间超过1小时后，多金属氧酸盐层的厚度不受浸泡时间影响。

3. 椭偏测量

我们使用配备 DeltaPsi 2 数据分析软件的 UVISEL（Horiba Jobin Yvon）光谱椭偏仪，在可见光范围内记录了光谱椭偏测量数据（样品尺寸约为*ca.* 1 cm^2）。系统采集的光谱范围为 2 至 4.5 电子伏特（对应于 300–750 nm），间隔为 0.1 电子伏特（或 15 nm）。数据是在入射角为 70°时采集的，补偿器

设置为 45°。我们通过回归分析，将数据拟合到薄膜-基底模型，并以薄膜厚度和复折射率描述该模型。首先，记录单分子层沉积前基底的背景数据。我们在表面相距数毫米的三个不同位置采集了三组参考光谱。其次，在单分子层沉积后，我们再次在表面的三个不同位置各采集一组光谱，并使用双层模型（基底/自组装单分子层）拟合测量数据，以确定自组装单分子层厚度。我们采用先前测得的基底光学性质（背景），并将单分子层的折射率固定为 1.50。[12] 需要指出的是，折射率从 1.50 变为 1.55 时，对于小于 30 埃的厚度，所导致的误差不到 1 埃。我们分别使用三组参考光谱对样品上测得的三组光谱进行拟合，从而得到九个自组装单分子层厚度值。我们计算这九个厚度值的平均值，并以标准偏差表示厚度的不确定度。总体而言，我们估计自组装单分子层厚度测量的准确度为 ± 2 埃。[13]

4. 导电原子力显微镜测量

我们在室温下使用导电原子力显微镜（ICON，Bruker），通过铂/铱探针测量纳米尺度的电子传输性质。我们采用“盲测”模式测量电流-电压（I-V）曲线和电流直方图：定义了一个间距为50至100 nm、由10×10 构成的方形网格。在每个点采集一条I-V曲线，从而每个网格完成100条轨迹的测量。该过程在样品上随机选取的不同位置重复进行数次，并使用多达数千条I-V轨迹构建电流-电压直方图（如正文图3所示）。

所有电流-电压测量的载荷均设为 ≈6-9 纳牛；载荷更低会导致测量过程中接触不稳定的情况过多。尽管这一数值高于导电原子力显微镜测量自组装单分子层时通常使用的载荷（2-5 纳牛），但它

仍低于自组装单分子层开始出现严重退化的约 60-70 纳牛限值。例如，一项详细研究（参考文献 14）表明，在所用载荷下，单分子层仅发生有限的应变诱导形变（≤ 0.3 纳米）。我们通过自身研究比较平坦金表面和金纳米点上烷基硫醇自组装单分子层的机械和电学性质，也证实了这一结论。[15]

5. 电流-电压测量的详细信息

根据图 2 所示的数据集，我们提取了在 +/- 0.5V（图S9）和 +/- 1V（图S10）下测得的电流分布，以支持图3b 所示的结果（电流随反离子种类的变化）。

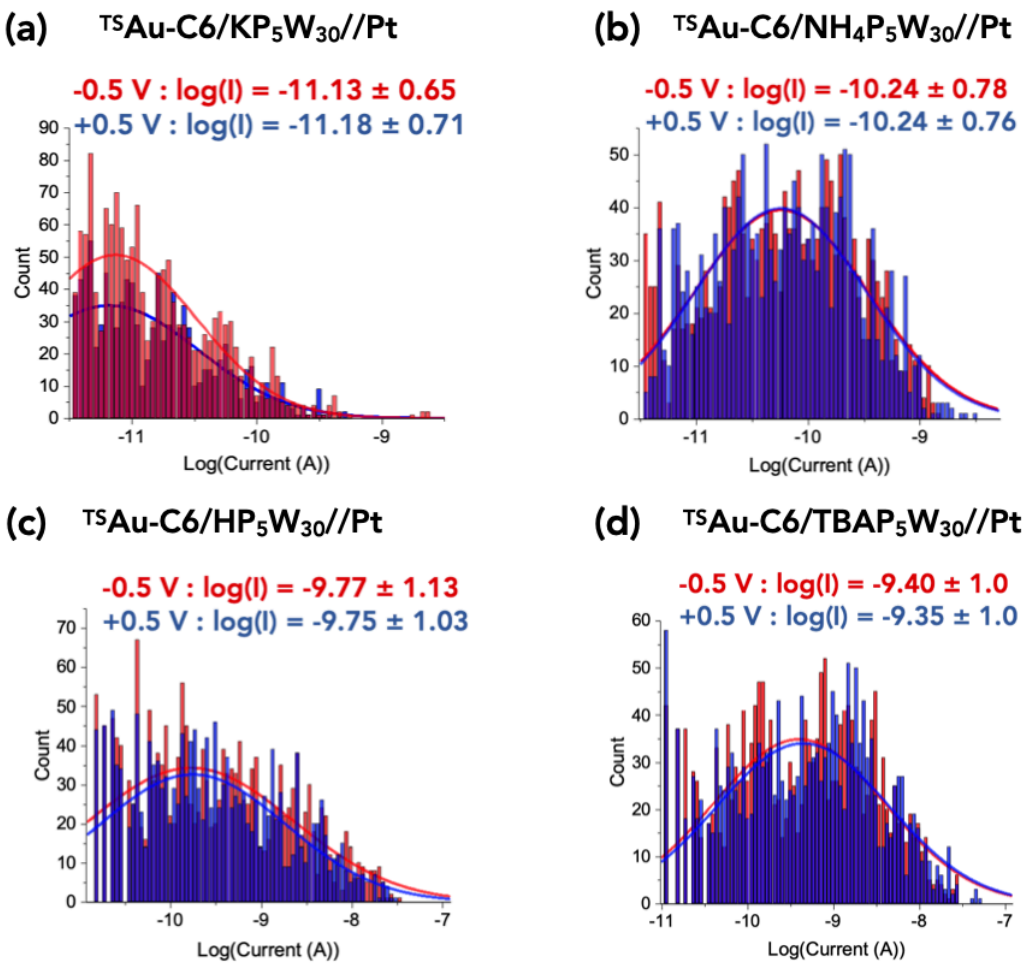


图 ***S9***。四个样品在 *0.5V* 和 *-0.5V* 下测得的电流对数直方图。实线为对数正态分布拟合曲线，各图中标出了对数均值（*log-Ī*）和对数标准差（*log-σ*）的数值，汇总见表 *S1*。

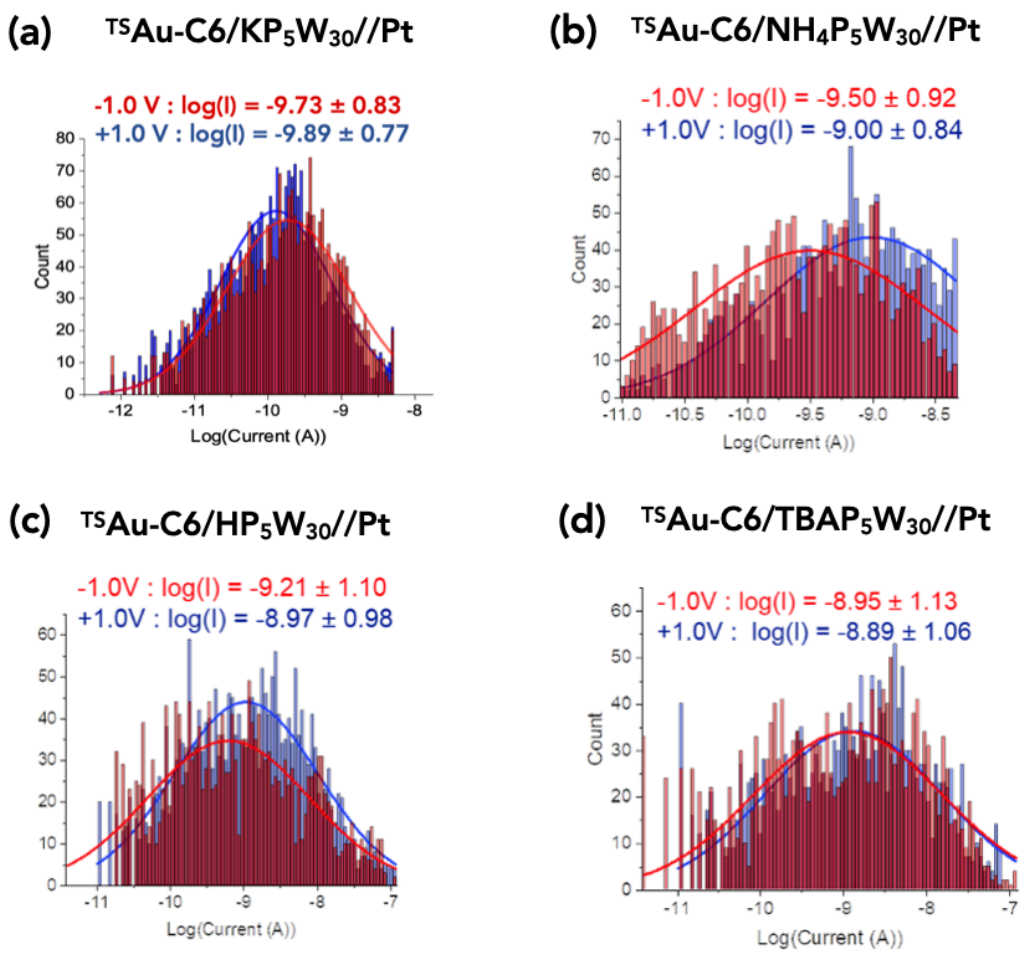


图 ***S10***。四个样品在 *1V* 和 *-1V* 下测得的电流对数直方图。实线为对数正态分布拟合曲线，各面板中标出了对数均值（*log-Ī*）和对数标准差（*log-σ*）的数值，汇总见表 *S1*。

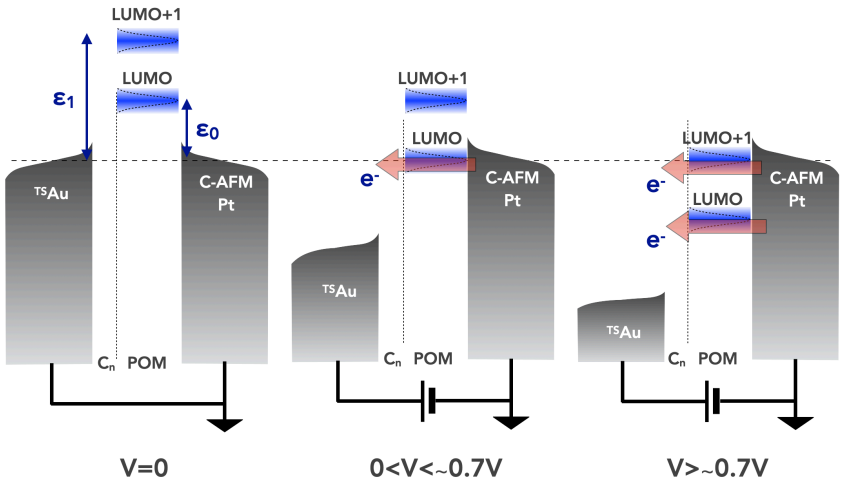
		KP_5W_{30}	$NH_4P_5W_{30}$	HP_5W_{30}	四丁基铵P_5W_{30}
+0.5 V	log-Ī	-11.18	-10.24	-9.75	-9.35
	Ī (A)	$6.6x10^{-12}$	$5.7x10^{-11}$	$1.8x10^{-10}$	$4.5x10^{-10}$
	log-σ	0.71	0.76	1.03	1.0
-0.5 V	log-Ī	-11.13	-10.24	-9.77	-9.4
	|Ī| (A)	$7.4x10^{-12}$	$5.7x10^{-11}$	$1.7x10^{-10}$	$4.0x10^{-10}$
	log-σ	0.65	0.78	1.13	1.0
+1 V	log-Ī	-9.89	-9.00	-8.97	-8.89
	Ī (A)	$1.3x10^{-10}$	$1.0x10^{-9}$	$1.1x10^{-9}$	$1.3x10^{-9}$
	log-σ	0.77	0.84	0.98	1.06
-1 V	log-Ī	-9.73	-9.50	-9.21	-8.95
	|Ī| (A)	$1.9x10^{-10}$	$3.2x10^{-10}$	$6.2x10^{-10}$	$1.1x10^{-9}$
	log-σ	0.83	0.92	1.10	1.13

表 ***S1***。图 *S10* 所示电流离散度（对数正态分布）的对数均值（*log-Ī*）、平均电流 *Ī* 和对数标准差（*log-σ*）。

6. 单能级模型

单能级（SEL）模型（正文公式 1）认为：i) 电荷输运由一个分子轨道（MO）主导；ii) 电压主要降落在分子/电极界面处；iii) MO 的展宽可用洛伦兹分布或布赖特–维格纳分布描述。[16, 17] 简单的能级示意图（图 S11）由以下参数描述： ε_0 参与输运的 MO 的能量（相对于电极的费米能级），Γ_1 以及 Γ_2 MO 与两个电极中电子云之间的电子耦合能；e 为元电荷，h 为普朗克常数，N 为分子结中参与电子传输（ET）的分子数（假设各分子相互独立、并联导电，即不存在分子间相互作用[18-20]）。尽管在某些情况下，当自组装单分子层的杨氏模量已知且数值合理时，可以利用力学模型估算该数量，

但对于这里的 POM/烷基自组装单分子层体系，自组装单分子层的杨氏模量尚未确定，因此无法采用这种方法。[14, 15, 21-23]本研究中始终采用 N=1 。这意味着 Γ_1 和 Γ_2 的数值是自组装单分子层与电极之间的“有效”耦合能，仅用于在本研究相同的导电原子力显微镜（C-AFM）条件下，对测得的 POM自组装单分子层进行相对比较；这些数值不能与其他已报道的数据（例如单分子实验所得数据）直接比较。我们还注意到，N 的精确取值不会显著影响拟合参数ε_0。拟合使用 ORIGIN 软件中包含的程序完成，ft采用最小二乘法和 Levenberg–Marquardt 迭代算法。



图***S11***。分子结在 *0V*、金基底上施加中等正电压 *V<0.6-0.7 V* 以及较高电压 *V>0.7V* 时的示意性能级图。

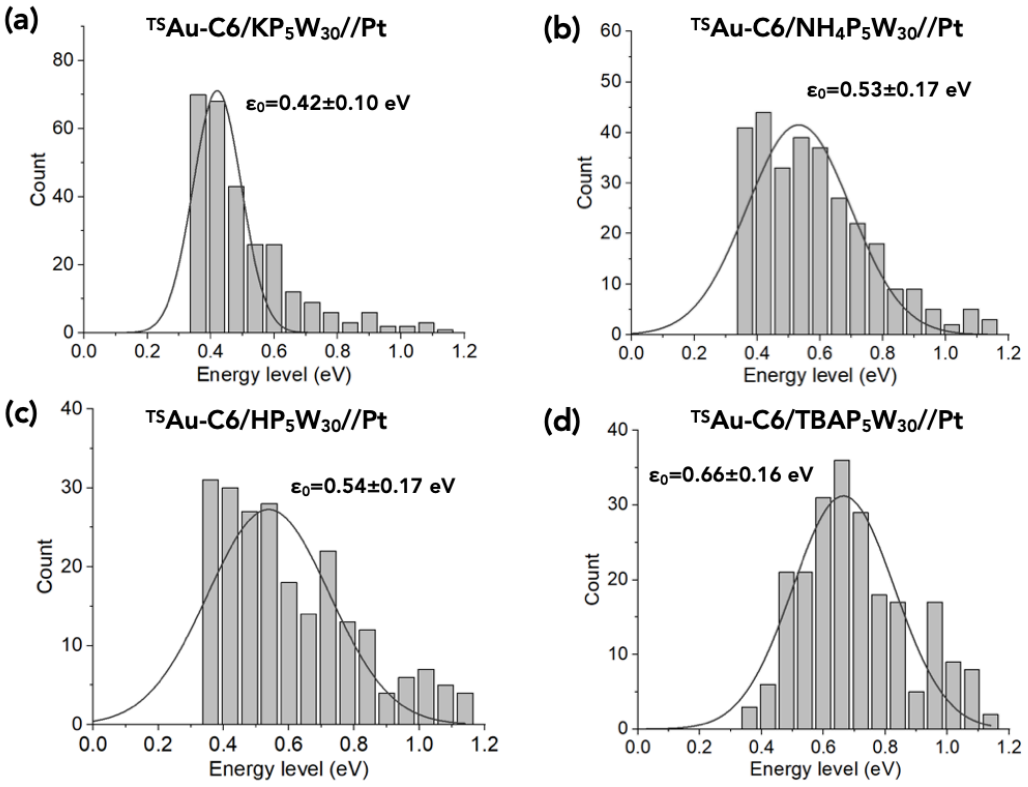


图 ***S12***。根据对图 *2*（正文）所示完整 *I-V* 数据集进行 *SEL*模型拟合而推导出的能量值 ε_0 直方图。实线为正态分布拟合曲线，平均值标注在各面板中。

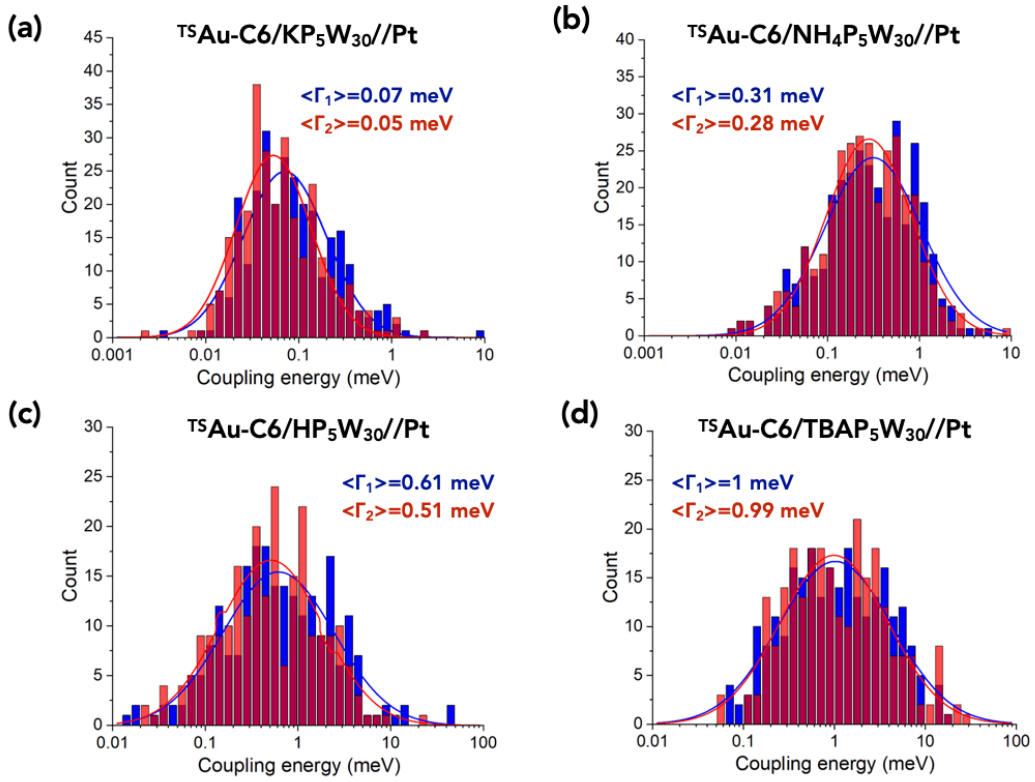


图 ***S13***。根据对图 *2*（正文）所示完整 *I-V* 数据集拟合 *SEL*模型而推导出的耦合能能量值 Γ_1 和 Γ_2 的直方图。实线为对数正态分布拟合曲线，面板中显示了平均值。

7. 转变电压谱学

我们还采用跃迁电压谱学（TVS）[25-29] 分析 I-V 曲线。绘制 $|V^2/I|$ 与 V 的关系图（图 S14）[30] 后，我们确定了两种电压极性下钟形曲线达到最大值时的跃迁电压 V_{T+}和 V_{T-}。该阈值电压表示分子结中非共振（低于 V_T）与共振（高于 V_T）输运区间之间的跃迁，因此可用于估算能级的位置。在图 S14 中，阈值 V_{T+} 和 V_{T-} 以垂直箭头（标注数值）表示，并通过对曲线峰值附近进行二阶多项式拟合确定，以应对曲线中的噪声；拟合围绕着

钟形曲线的峰值进行（以应对曲线中的噪声）。$\varepsilon_{0\text{-}TVS}$ 的值估算如下：[27]

$$\left|\varepsilon_{0-TVS}\right| = 2\frac{e\left|V_{T+}V_{T-}\right|}{\sqrt{V_{T+}^2 + 10^{\left|V_{T+}V_{T-}\right|/3} + V_{T-}^2}} \quad (2)$$

我们还利用以下关系确定了电极耦合能的平均值 Γ_{TVS}：[31, 32]

$$G(0) = NG_0\frac{\Gamma_{TVS}^2}{\varepsilon_{0-TVS}^2} \quad (3)$$

其中，G(0) 为零偏压电导（图 S15），G_0 为电导量子（$2e^2/h=7.75\text{x}10^{-5}$ S，其中 e 为电子电荷，h 为普朗克常数），N 为结中的分子数。G 根据 I-V 曲线在其欧姆区间（-50 mV/50 mV）内的斜率计算，N=1（见上文）。请注意，Γ_{TVS} 等价于 SEL 值的几何平均值（$\Gamma_1\Gamma_2$）$^{1/2}$。[31, 32]

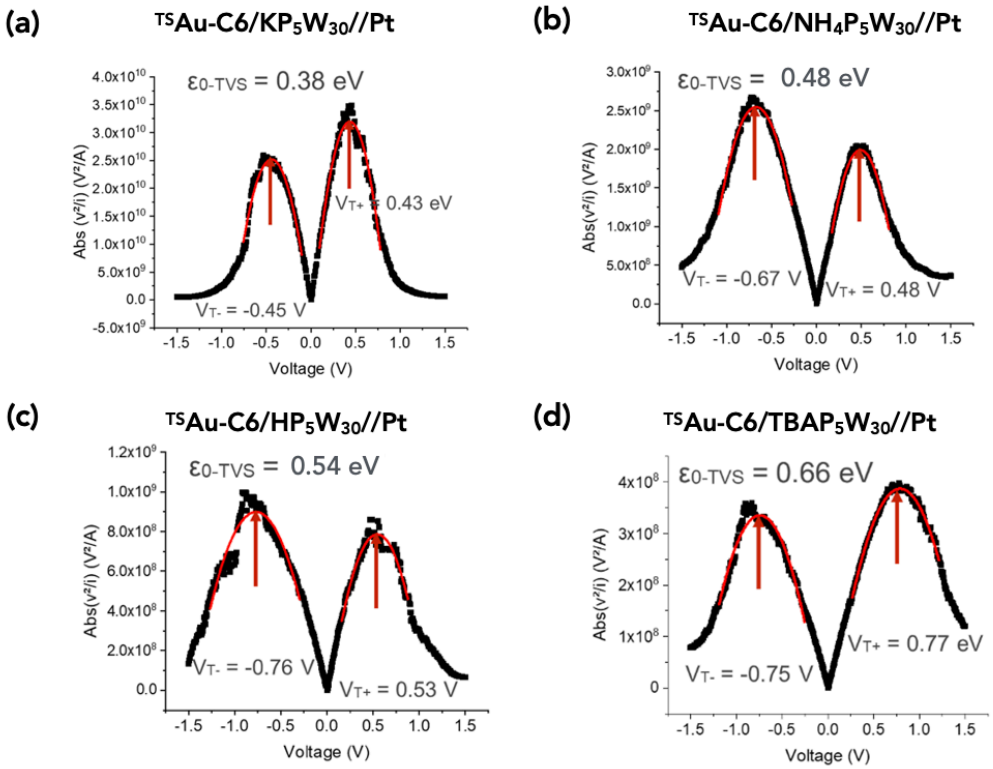


图 ***S14***。四种分子结的平均 *Ī-V* 曲线（正文中的图 *2*）对应的 *TVS*图。

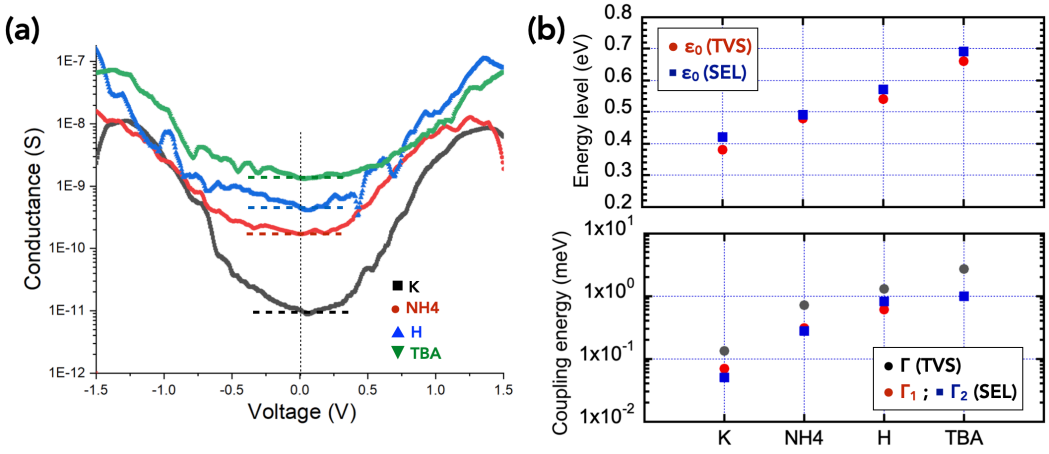


图 ***S15***。 *(a)* 平均 *Ī-V* 的一阶导数（对 *20* 个数据点进行 *Savitzky–Golay*平滑），用于确定零偏压电导（水平虚线）

以及（*b*）比较通过*SEL*模型拟合和*TVS*方法确定的能级和电极耦合能。

8. 用于讨论的补充图

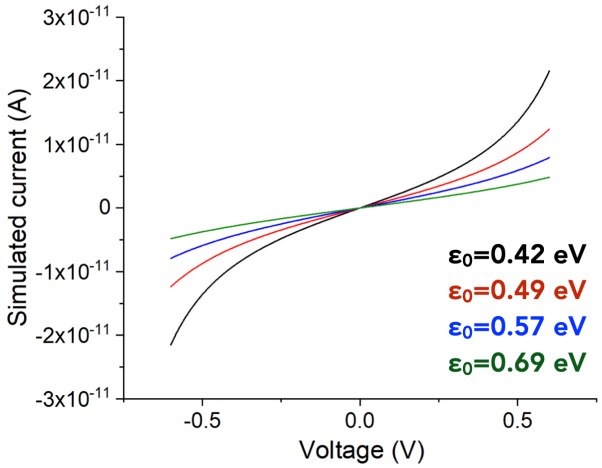


图 ***S16***。模拟的电流-电压曲线（正文中的公式 *(1)*），其中 ε_0 的范围为 *0.42* 至 *0.69* 电子伏特（见正文表*2*），并保持 $\Gamma_1 = \Gamma_2 = 0.1$ 毫电子伏特，*N=1*。两条极端曲线在 *+/- 0.6 V* 处的电流之比为 *4.48*。

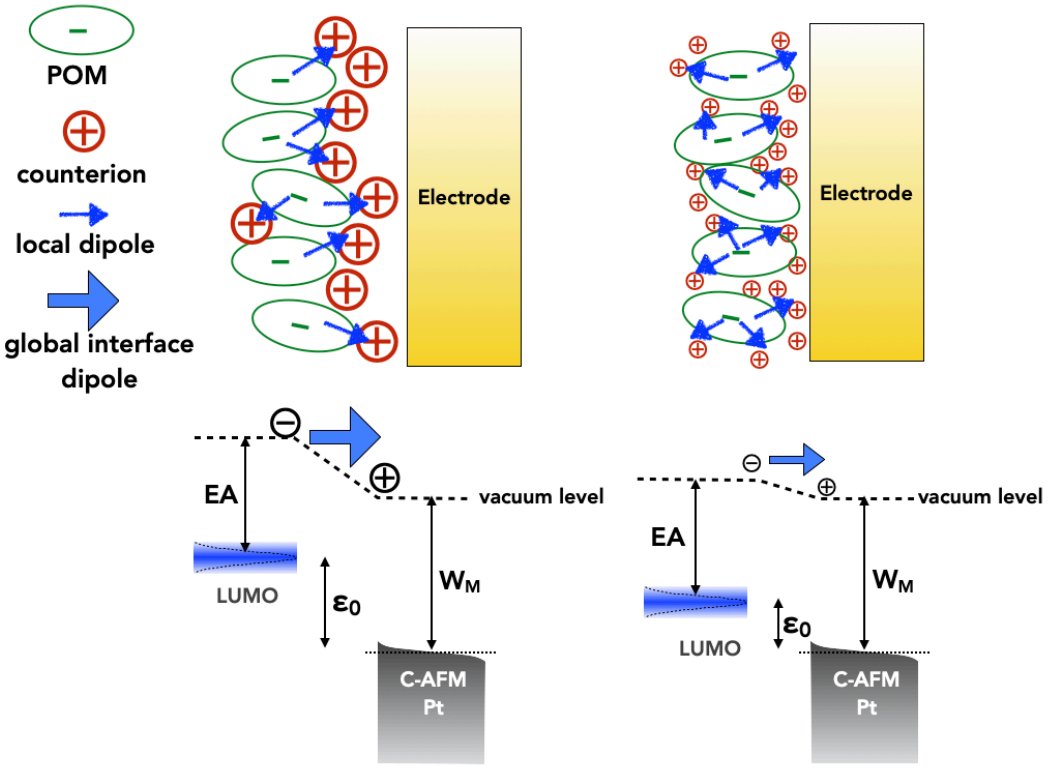


图 ***S17***。 *TBA*⁺ 反离子（左）和较小反离子（例如 *H*⁺、*K*⁺）（右）在多金属氧酸盐/电极界面处两种可能情形的示意图。小蓝箭头表示多金属氧酸盐与一个反离子之间的局部偶极子（为清晰起见，未全部表示）。大蓝箭头表示由此产生的整体界面偶极，该偶极会诱导真空能级偏移。为简便起见，我们假设两种情况下金属功函数（W_M）和分子电子亲和能（*EA*）相同。由于偶极诱导的真空能级偏移，*TBA*⁺ 情形下最低未占分子轨道向上偏移（较大的 ε_0）。

9. 双样本 t 检验

为确定 HP_5W_{30} 和 $NH_4P_5W_{30}$ 在 +1V 和 -1V 下的微弱电流不对称是否具有统计显著性，我们使用 ORIGIN 软件ft提供的例程进行了双样本 t 检验。[24] 由于 t 检验适用于正态分布的总体，而电流呈对数正态分布（图 S10），我们

将图 2（正文）所示数据集中在 -1V 和 +1V 下测得的电流取常用对数，并将其视为总体 1 和总体 2（P1、P2）。我们检验零假设，即平均值相等，mean(P1)-mean(P2)=0。在 0.05 的显著性水平下，数据得出的零假设为真的概率 p 值为 HP_5W_{30} 的 $4x10^{-9}$ 和 $NH_4P_5W_{30}$, 的 $6x10^{-12}$，均低于 0.05 的显著性水平，因此我们可以拒绝零假设。换言之，这种微弱的电流不对称可视为具有统计显著性。

参考文献

(1) Creaser, I.; Heckel, M. C.; Neitz, R. J.; Pope, M. T. 刚性非易变多金属氧酸盐隐配合物[ZP5W30O110](15-n)-，对某些镧系及其他多价阳离子表现出前所未有的选择性。*Inorganic Chemistry* **1993**, *32* (9), 1573-1578. (2) Jeannin, Y.; Mar\n-Frere, J.; Choi, D. J.; Pope, M. T. 五磷酸钠(V)-三十钨酸根阴离子以铵盐形式分离。在无机合成中，Ginsberg, A. P. 编；第 27 卷；Wiley & son，1990；第 115-118 页。(3) Sadakane, M.; Ichi, Y.; Ide, Y.; Sano, T. Preyssler 型磷钨酸 H14[P5W30O110Na] 的热稳定性和酸性强度及其对乙酸烷基酯水解的催化活性。*Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2011**, *637* (14-15), 2120-2124. (4) Sahiro, K.; Kawato, Y.; Koike, K.; Sano, T.; Nakai, T.; Sadakane, M. Preyssler 型磷钨酸盐是一类用于 TEM 病毒观察的新型负染试剂。*Scien' fic Reports* **2022**, *12* (1), 7554. (5) Contant, R.; Klemperer, W. G.; Yaghi, O. 八十八钨二磷酸钾(V)及相关缺位化合物。在无机合成中，Ginsberg, A. P. 编；Wiley and son, 1990；第 104-111 页。(6) Cantwell, F. F.; Nielsen, J. S.; Hrudey, S. E. 采用离子交换柱平衡法测定污水中的游离镍离子浓度。*Analytical Chemistry* **1982**, *54* (9), 1498-1503. (7) Hegner, M.; Wagner, P.; Semenza, G. 用于扫描探针显微镜的超大尺寸原子级平坦模板剥离金表面。*Surf. Sci.* **1993**, *291*, 39-46.

(8) Weiss, E.; Chiechi, R.; Kaufman, G.; Kriebel, J.; Li, Z.; Dua\, M.; Rampi, M.; Whitesides, G. 缺陷对汞滴结电学特性的影响：粗糙和光滑银表面上的正烷硫醇盐自组装单分子层。*J. Am. Chem. Soc* **2007**, *129* (14), 4336-4349. (9) Weiss, E. A.; Kaufman, G. K.; Kriebel, J. K.; Li, Z.; Schalek, R.; Whitesides, G. M. 以 Si/SiO 2 为模板，在玻璃、聚合物和焊料基底上制备超平坦金属表面：将其用作自组装单分子层的基底。*Langmuir* **2007**, *23* (19), 9686-9694. (10) Dalla Francesca, K.; Lenfant, S.; Laurans, M.; Volatron, F.; Izzet, G.; Humblot, V.; Methivier, C.; Guerin, D.; Proust, A.; Vuillaume, D. 氧化还原活性[H7P8W48O184](33-)多金属氧酸盐自组装于金表面和金纳米点后的电荷输运。*Nanoscale* **2019**, *11* (4), 1863-1878. (11) Huez, C.; Guérin, D.; Lenfant, S.; Volatron, F.; Calame, M.; Perrin, M. L.; Proust, A.; Vuillaume, D. 多金属氧酸盐分子结的氧化还原控制电导。*Nanoscale* **2022**, (14), 13790. (12) Ulman, A. 超薄有机膜导论：从 *Langmuir-Blodgev* 到自组装; Academic press，1991。(13) Rabe, J. P.; Knoll, W. 一种表征宏观非均匀薄膜的椭偏法。*Optics Communications* **1986**, *57* (3), 189-192. (14) Engelkes, V. B.; Daniel Frisbie, C. 烷硫醇自组装单分子层中的纳米压痕与电子隧穿同步测量。*The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*(20), 10011-10020. (15) Smaali, K.; Desbief, S.; Fo\, G.; Frederiksen, T.; Sanchez-Portal, D.; Arnau, A.; Nys, J. P.; Leclere, P.; Vuillaume, D.; Clement, N. 关于硫醇化金纳米晶体的机械和电子性质。*Nanoscale* **2015**, *7* (5), 1809-1819. (16) Daqa, S. 介观系统中的电子输运; Cambridge University Press，1995。(17) Cuevas, J. C.; Scheer, E. 分子电子学：理论与实验导论; World Scien\fic，2010。(18) Magoga, M.; Joachim, C. 并联连接或键合的分子导线的电导。*Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 16011-16021. (19) Reuter, M. G.; Hersam, M. C.; Seide man, T.; Ratner, M. A. 电导直方图中协同效应和输运机制的特征。*Nano Letters* **2012**, *12* (5), 2243-2248.

(20) Trasobares, J.; Rech, J.; Jonckheere, T.; Mar\n, T.; Aleveque, O.; Levillain, E.; Diez-Cabanes, V.; Olivier, Y.; Cornil, J.; Nys, J. P.; 等. 基于电流测量估算π-π 电子耦合。Nano Levers 2017, 17 (5), 3215–3224. (21) Cui, X. D.; Primak, A.; Zarate, X.; Tomfohr, J.; Sankey, O. F.; Moore, A. L.; Moore, T. A.; Gust, D.; Harris, G.; Lindsay, S. M. 单分子电导率的可重复测量。Science 2001, 294, 571-574. (22) Cui, X. D.; Zarate, X.; Tomfohr, J.; Sankey, O. F.; Primak, A.; Moore, A. L.; Moore, T. A.; Gust, D.; Harris, G.; Lindsay, S. M. 在分子单层上制作电接触。Nanotechnology 2002, 13, 5-14. (23) Morita, T.; Lindsay, S. 利用导电原子力显微镜和大尺寸金纳米颗粒测定烷二硫醇的单分子电导。J Am Chem Soc 2007, 129 (23), 7262-7263. (24) ORIGIN，2019 版；OriginLab Corporation，美国马萨诸塞州北安普顿。(25) Beebe, J. M.; Kim, B.; Gadzuk, J. W.; Frisbie, C. D.; Kushmerick, J. G. 金属-分子-金属结中从直接隧穿到场发射的转变。PHYSICAL REVIEW LETTERS 2006, 97 (2), 026801. (26) Beebe, J. M.; Kim, B.; Frisbie, C. D.; Kushmerick, J. G. 利用转变电压谱测量分子电子结中的相对势垒高度。ACS Nano 2008, 2 (5), 827-832. (27) Bâldea, I. 双极性转变电压谱：解析结果与实验吻合。Physical Review B 2012, 85 (3), 035442. (28) Huisman, E. H.; Guédon, C. M.; van Wees, B. J.; van der Molen, S. J. 转变电压谱的解释。Nano Lev 2009, 9 (11), 3909-3913. (29) Mirjani, F.; Thijssen, J. M.; van der Molen, S. J. 转变电压谱的优势与局限：理论分析。Physical Review B 2011, 84 (11), 115402. (30) Bâldea, I. 分子结隧穿输运中基于模型的方法面临的重要问题。Physical Chemistry Chemical Physics 2015, 17 (31), 20217-20230. (31) Bâldea, I. 转变电压谱揭示分子输运中显著的溶剂效应，并解决联吡啶基结中的一个重要问题。Nanoscale 2013, 5 (19), 9222-9230. (32) Xie, Z.; Bâldea, I.; Frisbie, C. D. 通过输运和光谱研究分子隧道结中的能级排列：对 Ag、Au 和 Pt 电极上烷基硫醇与二硫醇体系的一致性检验。J Am Chem Soc 2019, 141 (45), 18182-18192.