π共轭间隔基对偶氮苯基分子器件光致变色性能的调控。

Laure&e-Apolline Jerro,[1,§] Imen Hnid,[1,§] Imane Arbouch,[2] Ali Yassin,[3,4] David Guérin,[1]Alexis Elias,[2] Colin van Dyck,[5] Lionel Sanguinet,[3] Jérôme Cornil,[2] Stéphane Lenfant,[1]Philippe Blanchard[3]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（*CNRS*），里尔大学，*Poincaré*大道，法国阿斯克新城。*2*）新型材料化学实验室，蒙斯大学，比利时。*3*）*MOLTECH-Anjou*，法国国家科学研究中心（*CNRS*），*SFR MATRIX*，昂热大学，法国昂热。*4*）黎巴嫩美国大学文理学院物理科学系，黎巴嫩贝鲁特。*5*）理论化学物理研究组，蒙斯大学，比利时蒙斯。

* 通讯作者：*dominique.vuillaume@iemn.fr*

§ 这些作者同等贡献。

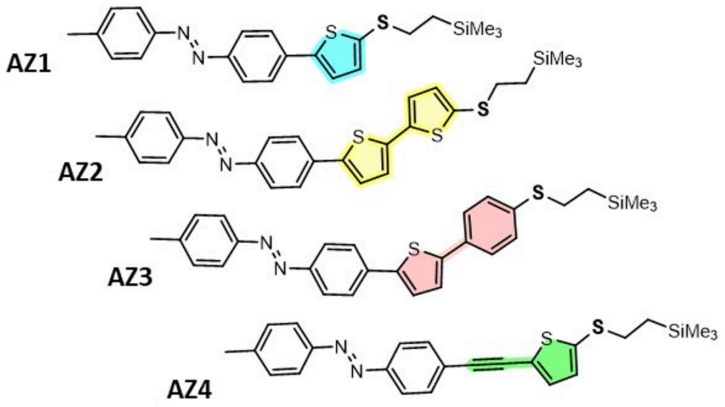
摘要。

π共轭间隔基的性质是调节金属-间隔基-偶氮苯-金属分子器件电导和光开关性能的关键因素。我们报告称，在所述条件（光照波长和强度）下，对于两批样品中的一批，带有噻吩或苯基噻吩间隔基的偶氮苯基分子结表现出较高的顺式/反式电导比（约为 10^3），而带有联噻吩间隔基的分子结则具有较低的电导开关比（约为 500）。类似地，前两种分子结具有相当相似的反式到顺式异构化动力学，而后一种的开关速率较低。控制分子结中电子转移的最高占据分子轨道能级受间隔基性质或偶氮苯基团构象的影响都很小。偶氮苯处于顺式状态时，分子结电导大幅提高，这是由于分子与顶电极之间的电子耦合能增加所致。密度泛函理论和非平衡格林函数理论研究的结果与实验在定性上相符。我们发现了稳定的结构—性质趋势：对于噻吩、苯基噻吩和联噻吩间隔基，顺式状态下较高的分子/电极耦合能，是因为偶氮苯的顶部苯环相对于顶电极呈平伏构象。相反，我们发现，含碳碳三键的间隔基（乙炔噻吩）会导致结果具有很大的不可重复性和不可预测性。

1. 引言。

偶氮苯是光致变色分子的典型代表，已被广泛研究，用于设计具有光驱动机械、热学、光学、电子传输和生物适应特性的材料与器件。[1-5] 在分子尺度上，当这些器件连接在分子结（MJ）的两个电极之间时，光照可触发其在低电子电导态与高电子电导态之间切换。[1, 6-8]无论是在单分子分子结中，还是在基于自组装单分子层（SAM）的分子结中，偶氮苯基团都通过间隔基与电极相连。在大多数情况下，该间隔基为短烷基链，[9-13] 或π共轭单体（通常为苯基）[14, 15]，也可以是两者的组合（例如丁基-联噻吩）。[16] 使用间隔基是为了使分子与金属基底解耦，避免激发态猝灭，并更好地适应光异构化过程中的构象变化。[17] 然而，烷基间隔基的缺点是会降低分子结的整体电导。相反，对于π共轭间隔基（超出简单苯基基团的范围）对分子结电子性质及其光开关性能的影响，目前尚未得到深入研究。在近期的一项研究中，[18] 通过密度泛函理论（DFT）计算了一系列寡聚苯撑-偶氮苯衍生物（硫醇锚定基与偶氮苯基团之间含有 1、2 或 3 个苯环）的顺式/反式电导比，结果未预测到顺式/反式电导比与苯基数目之间存在显著相关性（扫描隧道显微镜断裂结实验未能测得这些比值，因为反式状态下的单分子电导过低）。人们预计，偶氮苯基团与电极之间经由间隔基产生的电子耦合强度，对于控制电子电导和电导开关性能起着关键作用。

在本研究中，我们阐明了金电极与偶氮苯基团之间的π共轭间隔基的性质如何调控金属-间隔基-偶氮苯-金分子结的电子性质和开关性能。我们合成了 4 种分子（方案 1）：一种带有噻吩间隔基的主要体系（分子 AZ1），以及另外 3 种具有更长间隔基的分子，即联噻吩（AZ2）、苯基噻吩（AZ3）和乙炔噻吩（AZ4）。通过在超平坦、模板剥离的金电极（^{TS}金）上形成自组装单分子层（SAM），并用导电原子力显微镜（C-AFM）的导电悬臂尖端轻柔接触该单分子层，研究了分子结的电子传输（ET）性能；下文将其称为^{TS}金-S-AZn/悬臂尖端（其中“-”表示化学键，“/”表示机械接触，AZn 中的 n=1至 4 表示相应的偶氮苯衍生物）。我们对 4 种分子结分别采集了数百条电流-电压（I-V）曲线，以确定间隔基如何调控两种异构体之间的电子电导比。利用基于 Landauer-Büttiker-Imry 形式主义的单能级（SEL）分析模型[19, 20] 对这些数据集进行了统计分析[21, 22]，并确定了 4 种分子结的反式和顺式异构体中主导电子传输的分子轨道。我们在不同光照时间下进行了 I-V 测量，以确定分子结的光异构化开关时间（反式到顺式以及顺式到反式）。



方案 ***1***。 具有不同间隔基（以颜色突出显示）的 ***4*** 种偶氮苯分子的化学结构。这些分子带有硫保护基（三甲基硅基乙基，*TMSE*），用于在金基底上形成自组装单分子层。

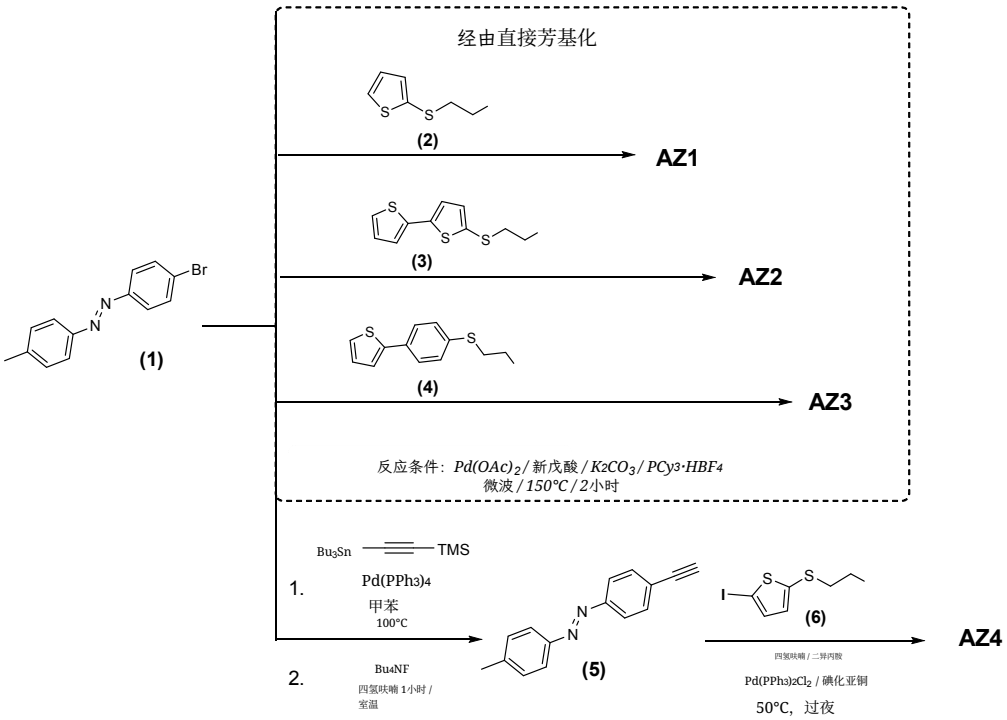
全部 4 种分子结在顺式状态下的电子电导均高于反式状态。我们发现，AZ1 和 AZ3 分子结具有最高的顺式/反式电导比（≈ 10^3），而 AZ2 分子结的电导比较低（≈500），且顺式到反式异构体的反向转换只能通过热过程发生。AZ4 分子结的行为较为特殊。引入带有碳碳三键的间隔基（乙炔噻吩）会导致实验结果无法重现（批次间不一致性），且理论上无法预测其性能。电子传输由最高占据分子轨道（HOMO）的能级主导，该能级对 π间隔基性质的依赖较弱，在反式/顺式异构化过程中也不会发生显著变化。含顺式异构体的分子结电流大幅增加，可归因于分子与电极之间更强的电子能量耦合。研究还结合密度泛函理论（DFT）与非平衡格林函数（NEGF）形式主义，描述了零偏压下分子结的电子性质。对于 AZ1-AZ3 分子结的顺式/反式电导比、HOMO 能级以及电子分子/电极耦合能的变化趋势，我们获得了定性一致的结果。AZ1、AZ3 和 AZ4 分子结还具有相当相似的反式到顺式开关动力学，而 AZ2 分子结的效率较低（开关速率较低）。AZ3 分子结表现出最慢的光驱动顺式到反式异构体反向切换。

2. 实验结果。

2.1. 分子和自组装单分子层

偶氮苯衍生物 AZ1–AZ3 通过一种特定的钯催化 C–H 直接芳基化方法合成，该方法以偶氮苯衍生物 **1** 为起始原料（方案2）。与该溴代衍生物分开，三甲基(2-(噻吩-2-基硫代)乙基)硅烷 **(2)** 由市售噻吩-2-硫醇按照文献报道的方法制备。[23]类似地，以 2,2'-联噻吩和 2-苯基噻吩为基础的三甲基硅基（TMS）保护的构建单元 **(3)** 和 **(4)**，也按照文献方法制得。[24] 在优化后的操作程序中，通常将烘干的微波反应管装入衍生物 **1**（1 当量），随后加入相应的间隔基之一 **2**,

3 或 **4**（1 当量）、醋酸钯（0.1 当量）、三环己基膦四氟硼酸盐（0.2 当量）、特戊酸（1 当量）和 K_2CO_3（3 当量），并在氩气氛围下使用无水甲苯。反应混合物在 150°C 下接受微波辐照 2小时。所得残留物均经硅胶柱色谱纯化，得到相应的橙色固体。另一方面，AZ4 采用另一种合成途径制备，同样以偶氮苯衍生物 **1** 为起始原料。该化合物与钯催化剂进行 Stille 型反应，在偶氮基团的对位引入炔键。随后以四正丁基氟化铵 (Bu_4NF) 作为氟离子来源脱除三甲基硅基（TMS）基团，得到关键衍生物 **5**。与此同时，另行制备一批新鲜的碘代噻吩衍生物 **6**，随后将其直接与 **5** 进行过夜的 Sonogashira 型反应，得到亮橙色固体 AZ4。化合物 AZ1–AZ4 的合成步骤和理化性质表征（核磁共振、高分辨质谱）详见补充信息。图 S2 和表 S1 展示了四种分子在二氯甲烷溶液中的紫外-可见吸收光谱，并报告了其光学吸收最大值对应的波长 λ_{max}。这些数值用于确定诱导分子结（MJs）光异构化所用的波长。值得注意的是，这四种体系的主要吸收带均位于 300–500 nm 范围内。



方案*2*。 通过直接芳基化合成 *AZ1*、*AZ2* 和 *AZ3*，以及通过连续的 *Stille* 和 *Sonogashira* 反应合成 *AZ4* 的路线。

通过按照标准实验方案在金基底上形成自组装单分子层（详见补充信息），构筑了TS金-S-AZn/Wp分子结。采用相同的实验方案制备了两个批次。通过测量自组装单分子层厚度（光谱椭偏测量）评估自组装单分子层的质量。测得的厚度小于分子的理论长度

（在其反式异构体中），见补充信息中的表 S2；我们推 deduced 分子长轴与表面法线之间的倾角为≈ 43-61°（表 S2）。

2.2. 电导开关：电导***tiAFM*** 测量。

通过 C-AFM 的 PtIr 针尖接触 SAMs，采集了数百条 I-V 曲线，分别对应偶氮苯的反式和顺式异构体。下文将系统介绍批次 #2 的结果。在适当情况下，我们还将其与批次 #1 的数据进行比较；批次 #1 的全部数据均列于补充信息中。图 1 显示了四个样品在原始状态下、SAM 形成后立即测得的 I-V 数据集（我们假设偶氮苯主要但并非完全处于反式异构体状态，见下文），以及在 385–405 nm 光照后将偶氮苯转换为顺式异构体，并在 325–365 nm 光照后或对于 AZ2 通过热回转使其恢复为反式异构体后的数据（详见图 1 各面板）。图 2 显示了在 + 和 −0.75 V 下电流的统计分布。

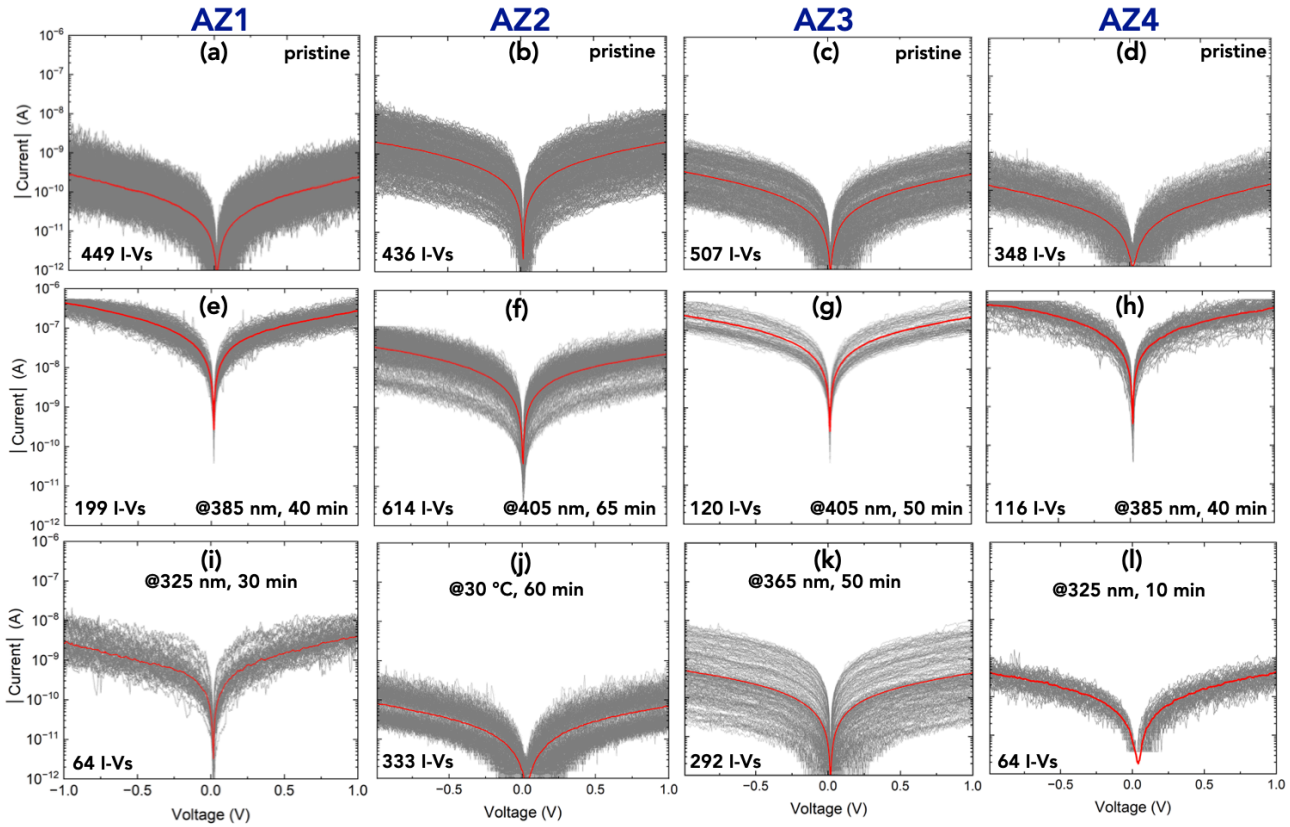


图 ***1.*** 四个 *TSAu-S-AZn/'p* 分子结（*n=1* 至 *4*，批次*#2*）的电流-电压特性（*I-V*）数据集：制备初始分子结后的 ***(a-d)*** 初始分子结、照射光（*385-405 nm*）诱导反式到顺式异构化后的 ***(e-h)***，以及照射光（*325-365 nm*）诱导顺式到反式异构化后的 ***(i-l)***（*AZ2* 除外，其发生热逆异构化）。红线表示平均电流-电压（*Ī-V*）曲线。

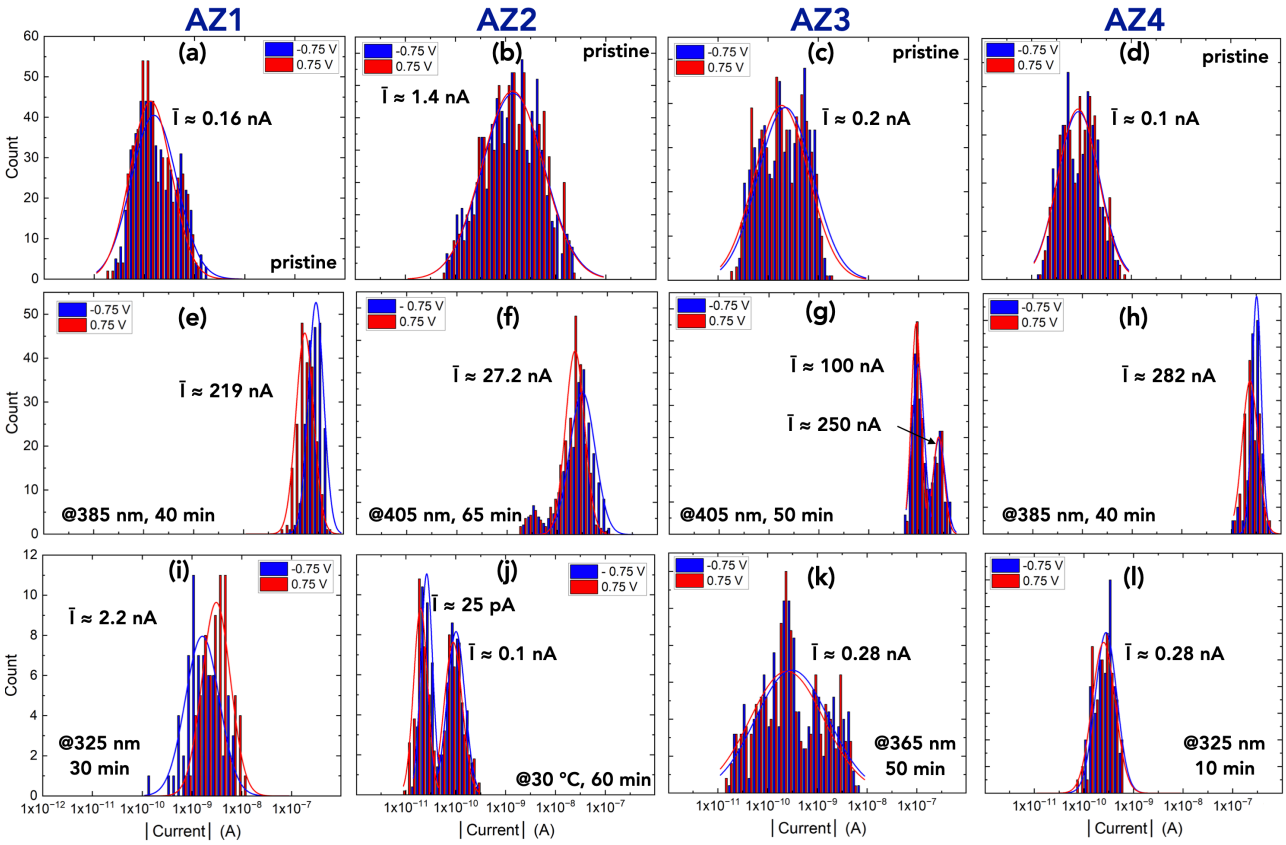


图 **2**。取自图 *1*（批次*#2*）数据的*+* 和*-0.75V* 下电流直方图。数据采用对数正态分布（实线）进行拟合。测量电流的对数正态分布拟合参数如下

log-μ ± log-σ（*log μ* 为高斯分布在常用对数尺度下的平均值，*log-σ* 为对数尺度下的标准偏差）汇总于表 *1* 中。相应的平均电流 $\bar{I}$ 标示在各面板中。当观察到较小的电压不对称性时，面板中报告的数值为正、负电压下数值的平均值。在两种情况下，可以清楚地观察到双重分布。（***a-d***）为制备后的原始分子结，（***e-h***）为光照（*385–405 nm*）后诱导反式到顺式异构化，（***i-l***）为光照（*325–365 nm*）后诱导顺式到反式异构化（*AZ2* 除外，其通过热回转异构化）。

对于四种$_{TS}$Au-S-AZn/Wp 分子结，均观察到了偶氮苯基团可逆的反式/顺式开关。除$_{TS}$Au-S-AZ2/Wp 分子结外，SAM形成后初始状态下的平均电流处于相同范围内（在± 0.75 V时为≈ 0.1-0.2 nA）。对于AZ2，平均电流较高（在± 0.75 V时为≈ 1.4 nA），且分布展宽略大。经385-405 nm光照以诱导反式到顺式异构化后，AZ1、AZ3和AZ4分子结显示出最高电流（在 ± 0.75 V时为≈ 0.1-1 μA）。经325-365 nm光照以诱导反向顺式到反式异构化后（AZ2除外，其发生热反向异构化），电流降低，但表现出依赖于样品的行为。AZ4分子结几乎恢复到了初始状态下的相同电流水平（图2）。AZ3分子结也几乎如此，但数据集的离散度更大。对于AZ1分子结，恢复并不完全（但所采用的光照时间较短，见下文开关动力学研究）。同样，AZ2分子结的情况较为特殊，热处理后其电流远小于初始状态（可能是由于初始SAM中反式和顺式异构体的混合，

续前）以及明显可区分的双重分布。表 1总结了在± 0.75 V下测得的平均电流Ī值（来自图2）和SAM零偏压电导G(0)（由平均Ī-V曲线——图1——在± 100 mV电压窗口内的一阶导数∂I/∂V得到）。我们计算了经385-405 nm光照以诱导反式到顺式异构化后的顺式态与初始状态之间的电流比$R_{cis/0}$，以及经第二次光照（325-365 nm）以诱导顺式到反式异构化后的顺式/反式电导比$R_{cis/trans}$（AZ2除外，其发生热反向异构化）。比值$R(I)_{cis/0}$和$R(I)_{cis/trans}$由图2所示统计分析确定的、在± 0.75 V下的平均电流Ī计算得到。由于这些比值具有电压依赖性（图S6），我们还根据SAM零偏压电导G(0)计算了比值$R(G)_{cis/0}$和$R(G)_{cis/trans}$。需要注意的是，AZ1的$R(I)_{cis/trans}$和$R(G)_{cis/trans}$被低估了（恢复不完全），AZ2的$R(I)_{cis/0}$和$R(G)_{cis/0}$也被低估了（初始SAM中的反式和顺式分子可能存在混合，因此初始SAM中的电流略高，见上文）。最高的电导比（≈ 2820）出现在带有乙炔噻吩间隔基的分子结（分子AZ4）中，其次是带有噻吩间隔基的分子结（AZ1，≈ 1370，尽管未观察到完全的反向异构化），然后是带有苯基噻吩间隔基的分子结（AZ3，≈ 875），见表1。带有联噻吩间隔基的分子结（AZ2）得到的4个分子结中比值最小（≈ 450）。从零偏压电导比$R(G)_{cis/0}$和$R(G)_{cis/trans}$中也观察到了相同趋势（图3，表2）。然而，由于光照条件并不完全相同（光照时间不同），我们根据异构化动力学研究中的光子数，在相同光子数下更精确地计算了这些比值（即在$7.6x10^{18}$个光子时，图4-b，见下文）。观察到了相同趋势，其中AZ1和AZ4表现出最佳开关比（表2，图3-b）。AZ2的≈ 1 值源于在该光子数下反式到顺式异构化尚未明显开始（见下文的动力学研究）。还需注意，AZ2的顺式到反式反向异构化仅能通过热方式实现，这一点在溶液中也观察到了。对于批次 #1的样品，我们定性地观察到了类似的可逆开关行为，尽管测得的电流水平和开关比存在一定变异（见补充信息中的数据集，图S7和S8，以及表 1和表2中的汇总数据）。图3-a比较了4个样品在反式和顺式状态下的零偏压电导变化。除AZ4分子结外，两个批次的行为相当相似；批次 #1中的AZ4分子结未表现出批次#2中AZ4分子结那样最高的ON/OFF比。我们还注意到，批次 #1在顺式态下的电导水平较低，而反式态下则几乎相同，因此开关比更小，如图3-b所示。这一特征可能反映了SAMs的批次间变异性。

	批次#2					批次 #1				
	log-μ ± log-σ I_0 (nA)	log-μ ± log-σ I_{cis} (nA)	log-μ ± log-σ I_{trans} (nA)	$R(I)_{cis/0}$	$R(I)_{cis/trans}$	log-μ ± log-σ I_0 (nA)	log-μ ± log-σ I_{cis} (nA)	log-μ ± log-σ I_{trans} (nA)	$R(I)_{cis/0}$	$R(I)_{cis/trans}$
AZ 1	-9.80±0.43 0.16	-6.66±0.17 219	-8.66±0.31 2.2	1370	99.5*	-9.00±0.89 1	-7.51±0.36 31	-8.70±0.65 2	31	15.5
AZ 2	-8.85±0.61 1.4	-7.56±0.22 27.2	-10.60±0.13 -10.00±0.18 0.06	19.4**	453	-10.01±0.68 0.1	-8.79±0.80 1.6	-10.3±0.55 0.05	16	32
AZ 3	-9.70±0.54 0.2	-7.00±0.18 -6.60±0.12 175	-9.55±0.74 0.28	875	625	-9.82±0.65 0.15	-7.70±0.43 20	-10.36±0.33 -9.3±0.34 0.27	133	74
AZ 4	-10.00±0.41 0.1	-6.55±0.13 282	-9.55±0.22 0.28	2820	1007	-8.99±0.46 1	-7.8±0.31 16	-8.74±0.39 1.8	16	8.9

表 ***1***。原始状态下的平均电流值（取 *+* 和 *- 0.75 V* 处数值的平均值，数据来自图 *2* 批次*#2* 和图 *S8* 批次 *#1* 所示的统计分布）（I_0）、光照诱导反式到顺式异构化后的电流值（I_{cis}），以及光照诱导顺式到反式异构化后的电流值（*AZ2* 除外，为热回转异构化）（I_{trans}）。表中总结了测量电流的对数正态分布参数（批次 *#2* 见图 *2*，批次 *#1* 见图 *S8*），表示为 $log\text{-}\mu \pm log\text{-}\sigma$（$log\,\mu$ 为高斯分布在常用对数尺度下的平均值，$log\text{-}\sigma$ 为对数尺度下的标准偏差）。每行第二行的数值为 *I* 的相应平均值，单位为 *nA*，由 $10^{log\text{-}\mu\ +9)}$ 给出。三个状态之间的电流开关（或 *ON/OFF*）比根据 *+* 和 *- 0.75 V* 处的平均电流计算，分别为 $R(I)_{cis/0}=I_{cis}/I_0$ 和 $R(I)_{cis/trans}=I_{cis}/I_{trans}$。请注意，当观察到双重分布时（图 *2-g*、*2-j*、*S8-k*），本表所列数值为两个峰值的平均值。* 由于顺式到反式回转异构化不完全（光照时间较短），该数值被低估。** 由于 *AZ2* 原始自组装单分子层的电流相对较高（可能是反式和顺式的混合

AZ2，见正文）。

	批次#2						批次 #1				
	G_0 (nS)	G_{cis} (nS)	G_{trans} (nS)	$R(G)_{cis/0}$	$R(G)_{cis/trans}$	$R(G)_{cis/0}$ （以 $7.6x10^{18}$ 光子计）	G_0 （nS）	G_{cis} （nS）	G_{trans} （nS）	$R(G)_{cis/0}$	$R(G)_{cis/trans}$
AZ1	0.15	251	2.5	1673	100*	1673	0.9	32.8	1.6	36	20.5
AZ2	1.5	24.3	0.05	16.2**	486	1.1***	0.16	1.3	0.15	8.1	8.7
AZ3	0.19	153	0.36	805	425	360	0.18	29.8	0.25	165	119
AZ4	0.11	260	0.26	2364	1000	2364	0.85	13.8	1.6	16.3	8.6

表***2***。原始状态下（G_0）以及光照诱导后，电压窗口*± 100 mV*内测得的零偏压电导平均值（取自平均 $\bar{I}$*-V* 曲线的第一阶导数 $\partial I/\partial V$；图*1*批次*#2*和图*S7*批次*#1*），以诱导

反式到顺式异构化（G_{cis}），以及光照后（*AZ2* 除外，其发生热回复异构化）诱导的顺式到反式异构化（G_{trans}）。三个状态之间的电导开关（或 *ON/OFF*）比值分别为 $R(G)_{cis/0}=G_{cis}/G_0$ 和 $R(G)_{cis/trans}=G_{cis}/G_{trans}$。对于批次*#2*，最后一列给出了根据接受相同光子数照射的样品的电流-电压特性测得的零偏压电导计算出的比值。* 由于顺式到反式回复异构化不完全（照射时间较短），该数值被低估。** 由于 *AZ2* 原始自组装单分子层的电流相对较高（可能是反式和顺式 *AZ2* 的混合物，见正文），该数值被低估。*** 在此光子数下，异构化尚未显著开始（见图 *4*）。

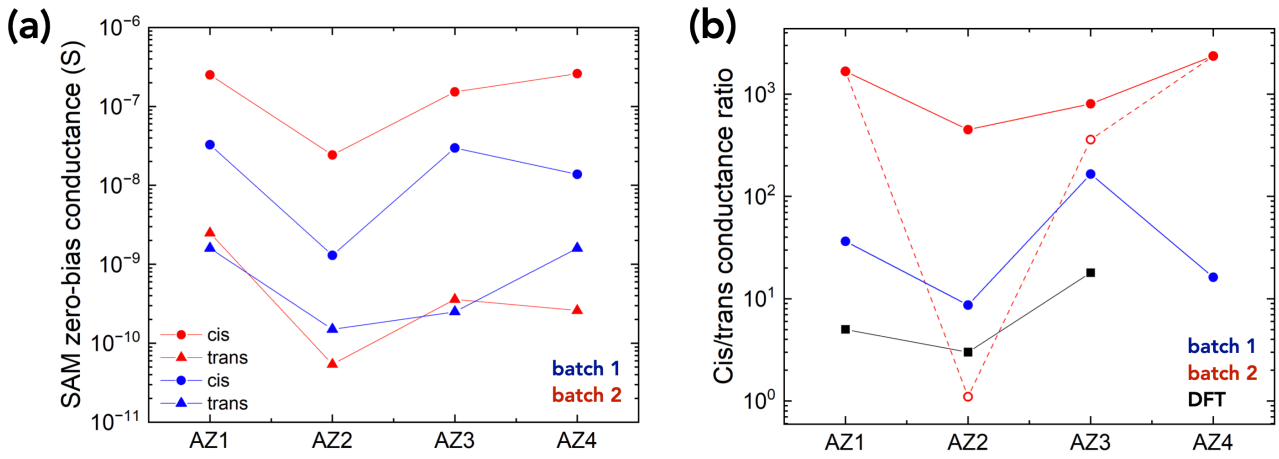


图 ***3***。（***a***）自组装单分子层中处于顺式和反式状态的偶氮苯的零偏压电导 *G(0)*，对应两个批次的 *4* 个样品（数据见表*2*）。（***b***）两个批次样品在顺式和反式状态下的零偏压电导比。为比较两个批次的最佳性能（尽管并非严格在相同条件下获得），实心圆表示两个批次的 $R(G)_{cis/0}$ 和 $R(G)_{cis/trans}$ 的最大值（见表*2*）。空心红圆表示在恒定光子数（$7.6x10^{18}$）下的电导比——仅适用于批次*#2*。深色方块表示在费米能（零偏压）处计算得到的电子透射概率比（密度泛函理论），见表 *3*。

2.3. 异构化动力学。

我们通过在逐步光照射过程中测量电流-电压曲线来研究分子开关动力学（仅研究批次#2的样品）（每一步 = 10 分钟）。需要注意的是，测得的电流是对自组装单分子层中异构体数量的间接估计；若要更详细地研究异构化动力学，则需要采用更直接的方法，例如光学吸收，该方法能够通过吸收峰的移动表征反式或顺式异构体。图4-a显示了 ± 1V下平均电流Ī随光照时间的变化（参见补充信息中的Ī-V数据集，图S11）。根据测得的4个光源的光强（见补充信息），我们将数据重新绘制为图4-b中随光子数的变化，以便进行比较。我们观察到，反式到顺式以及顺式到反式的异构化大致遵循幂律动力学，表明自组装单分子层中分子开关的时间尺度具有较大的离散度。根据幂律指数（图4图注中曲线的斜率及数值），我们得出结论：AZ1和AZ4分子结具有最高效的反式到顺式

异构化，其次是AZ3，而AZ2是最慢的体系（图4-b）。对于顺式到反式异构化，AZ4分子结表现出最快的开关速度（在~2-3x10^{17} 光子后恢复初始状态，图4-c），其次是AZ1和AZ3分子结。

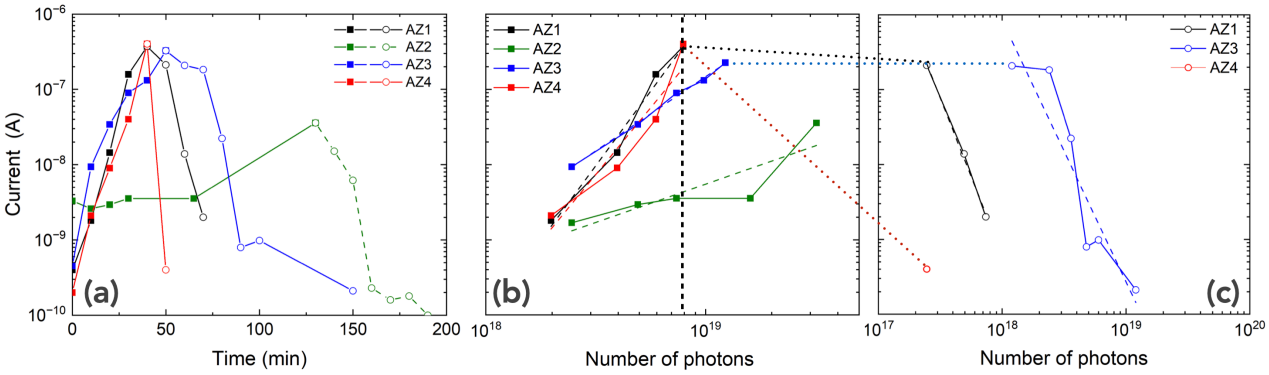


图*4. (a)* 平均电流（*+ V* 和 *-1 V* 处电流值的平均值）随光照时间的变化（顺式至反式异构化中，*AZ2* 除外：在 *30°C* 下进行时间加热——绿色虚线）。实心（空心）符号分别表示反式至顺式（顺式至反式）异构化动力学。***(b)*** 反式至顺式异构化中，同一组数据随光子数的变化。光子数为光子通量（由校准光功率计测得，见补充信息）乘以光照时间（秒）。***(c)*** 顺式至反式异构化中，同一组数据随光子数的变化。虚线为幂律拟合曲线。圆顶曲线仅用于引导视线，连接面板 *(b)* 中的最后一个数据点与面板 *(c)* 中的第一个数据点。反式至顺式异构化的经验幂律指数（双对数图的斜率）分别为 *AZ1*、*AZ2*、*AZ3* 和 *AZ4* 的 *3.97 ± 0.41*、*1.02 ± 0.34*、*1.97 ± 0.07* 和 *3.56 ± 0.79*（见补充信息中的表 *S4*）。*AZ1* 和 *AZ3* 的顺式至反式异构化指数分别为 *-4.21 ± 0.22* 和 *-3.49 ± 0.71*（表 *S4*）。所有数据均来自批次*#2*的样品。

2.4. 分子结的能量学。

我们使用分析性的单能级（SEL）模型拟合 I-V 数据集，以确定分子轨道的能量位置；该分子轨道介导电子通过分子在电极之间的电子转移（参见补充信息）。在此，电子转移由最高占据分子轨道（HOMO）介导，它是最接近电极费米能的分子轨道 ε_F （参见理论部分）。通过对数据集中每一条电流-电压轨迹拟合 SEL 模型，我们确定了四种 $_{TS}$Au-S-AZn/Wp 分子结中，偶氮苯分子处于反式和顺式异构体时，HOMO 能量位置相对于ε_F 的统计分布ε_0。图5展示了从图1所示的所有 I-V 数据集中获得的能级直方图。总体趋势是存在一个主峰，该主峰仅受到构象变化的轻微影响（反式/顺式异构化引起的变化小于或处于实验值离散度的相同范围内）。在初始状态下，ε_0 处于 0.77-0.81 eV 范围内，在发生反式到顺式异构化后略微升高至 0.85-1.1 eV（图5和图7）。

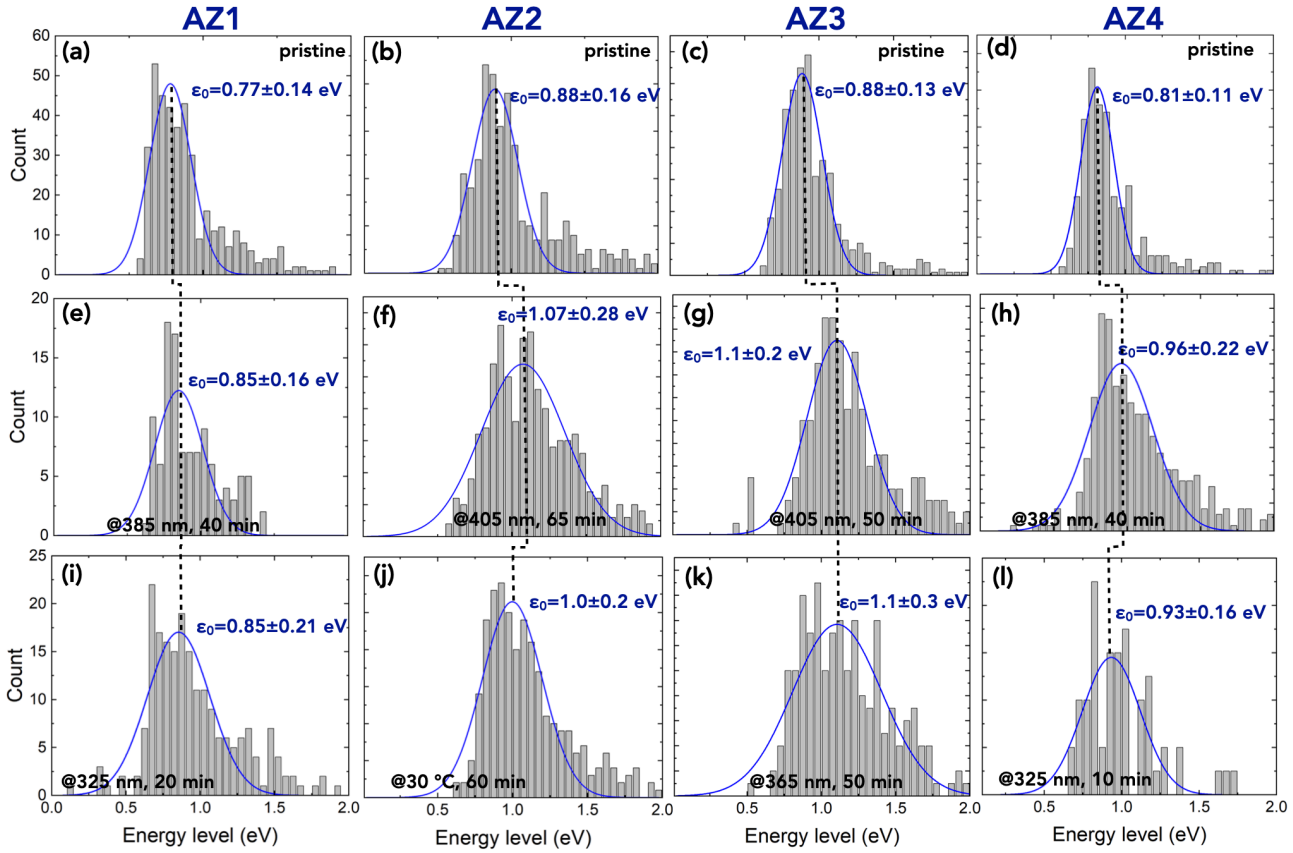


图*5*。参与四个$_{TS}$金-*S-AZn/'p* 分子结（*n=1* 至*4*，批次*#2*）电子转移的能级直方图：***(a-d)***制造后的***(e-h)***初始分子结；用光照射（*385-405 nm*）诱导反式到顺式异构化后；以及***(i-l)***用光照射（*325-365 nm*）诱导顺式到反式异构化后（*AZ2*除外，其发生热反向异构化）。蓝线为高斯分布拟合曲线。每个面板均给出了平均值和标准差。

根据 SEL 模型拟合结果，电流的大幅增加与分子/电极耦合能（Γ_1 和 Γ_2，参见补充信息中 SEL 模型方程的详细内容）在自组装单分子层中的分子与电极之间发生显著变化有关。图6展示了 4 个样品（批次#2）在 3 种状态下的分子/电极耦合能直方图。首先可以观察到，I-V 曲线几乎呈对称性（$\Gamma_1 \approx \Gamma_2$），对于初始的 $_{TS}$Au-S-AZn/Wp 分子结以及偶氮苯处于反式状态时，其数值约为 0.1-1 meV（图6a-d和i-l）。对于分子处于顺式状态的$_{TS}$Au-S-AZn/Wp 分子结（图6e-h），耦合能增加了约一个数量级（≈ 1-10 meV）——表S5和图7。

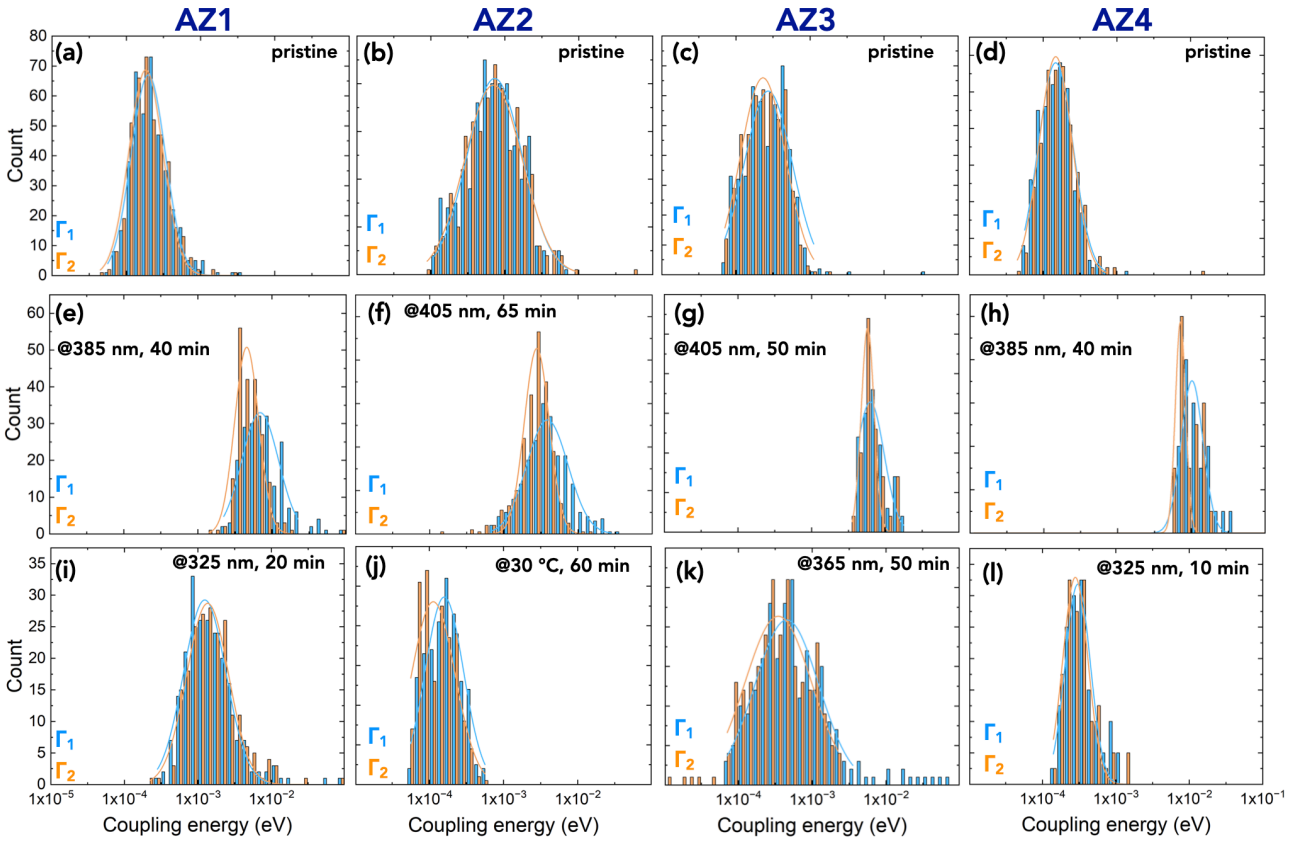


图**6**。通过拟合四种*TS-Au-S-AZn/'p* 分子结（*n=1* 至 *4*，批次*#2*）的所有电流-电压特性数据集，得到的分子/电极耦合能直方图（Γ_1 和 Γ_2）：***(a-d)***为制备后的初始分子结，***(e-h)***为光照（*385-405 nm*）后诱导反式到顺式异构化的分子结，***(i-l)***为光照（*325-365 nm*）后诱导顺式到反式异构化的分子结（*AZ2*除外，其发生热回复异构化）。实线表示采用对数正态分布进行的拟合（数值见补充信息中的表*S5*）。

对于批次 #1 的样品，SEL模型参数也观察到相同的趋势（图 7 和图 S9-S10）。对于两个批次，能量的变化行为相似：HOMO 能级既不受间隔基性质的显著影响，也不受偶氮苯构象的显著影响。对于批次 #1 的样品，在反式状态下，ε_0 的范围为 0.68-0.9 eV；在顺式异构化后，该范围略微升高至 0.73-1 eV。这些数值与批次 # 2 样品测得的数值接近（见上文）。批次 #1 样品在顺式状态下较低的电导，体现为较低的分子/电极耦合能（图 7，数据见表S6）。

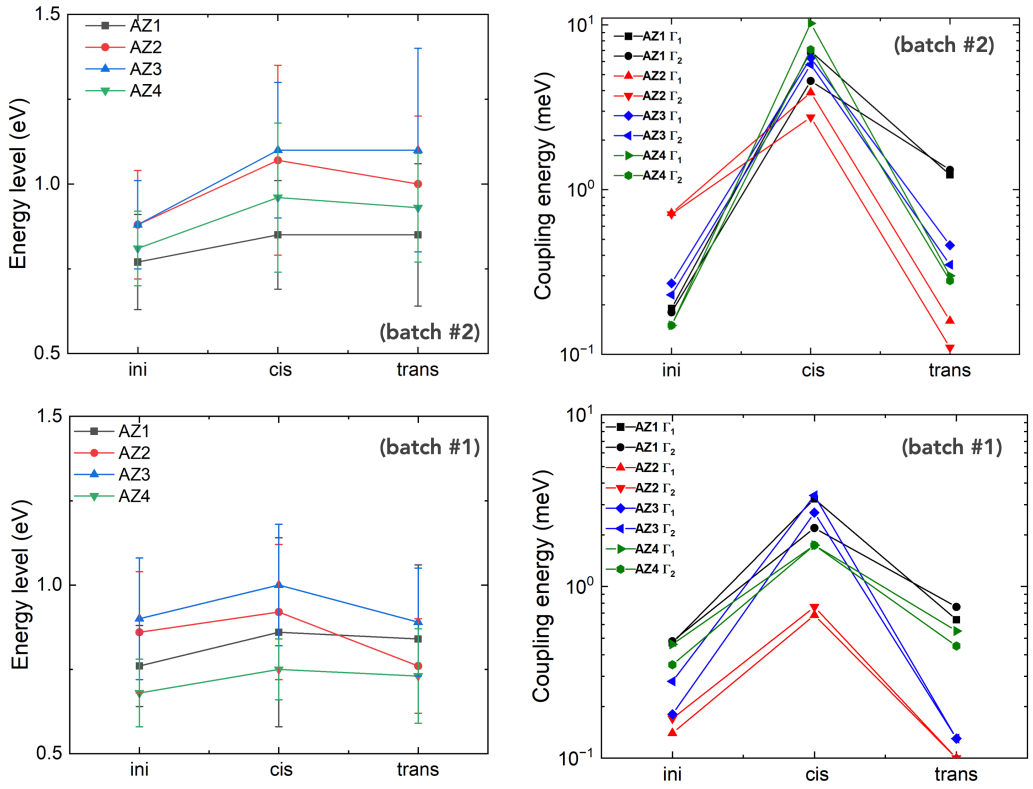


图*7*。最高占据分子轨道的能级（相对于电极的费米能，平均值 ± 标准差，批次*#2*的数据来自图*5*，批次*#1*的数据来自图*S9*）以及分子/电极耦合能（平均值，批次*#2*的数据来自图*6*，批次*#1*的数据来自图*S10*）。

3. 理论结果。

首先，在气相中以密度泛函理论（DFT）水平优化分子的几何结构（详见补充信息）。随后，通过硫原子将分子锚定在金表面上，并选择倾斜角以匹配测得的自组装单分子层厚度（见表 S2）。金表面的晶胞由六层薄层模型构成，每层含有 2 × 3 个金原子，晶格参数为：a = 5.76 Å、b = 8.65 Å 和 α = 120°。每个晶胞含有一个分子时，对应的理论密度为 0.4 nm²/分子，与椭偏测量推 deduced 得出的范围（≈ 0.3-0.6 nm²/分子，见表 S2）相符。随后，通过松弛分子和顶金电极来优化界面的几何结构。能量依赖的电子透射函数 T(ε) 通过密度泛函理论结合非平衡格林函数（NEGF）计算，具体方法详见补充信息。图 8 展示了 AZ1、AZ2 和 AZ3 分子结在反式和顺式状态下优化后的几何结构，以及计算得到的能量依赖透射系数（AZ4 的情况将在本节末讨论）。对于反式状态下的三个分子结，分子将苯环的边缘暴露于顶电极（图 8，右侧图）；而在顺式状态下，顶部苯环几乎平行于表面，因此，顶电极主要与苯环π 轨道接触（图 8，左侧图）。这一特征解释了所测得的三个分子结在分子处于顺式状态时具有更高的电导，这与计算得到的费米能处更高的透射系数一致，从而导致 $T(\varepsilon_F)_{cis}$/

$T(\varepsilon_F)_{trans} > 1$ （图8，中间面板）。尽管计算得到的顺式/反式比值低于实际测量值（图3-b），但其趋势在定性上是一致的，其中AZ2 分子结的数值最低（图3-b）。实验结果与理论预测之间的定量差异通常归因于以下事实：在类似单分子体系的计算中，即使采用较小的晶胞，也未能足够准确地考虑协同效应（分子间相互作用、基底介导耦合）；此外，密度泛函理论广义梯度近似中常用的近似会导致电导值不精确，尽管能够正确预测其趋势。[25-27] 计算得到的最高占据分子轨道位置在AZ1和AZ2 分子结中不会因异构化而发生显著变化（差值为0.14–0.2 eV，表3），这与实验结果（图7）完全一致；对于AZ3 分子结，计算得到的较大差值（0.42 eV，表3）未能通过SEL分析得到重现，这可能表明SEL分析在处理大型分子时存在局限性，因为其中有多个轨道参与了传导通道。此外，最大的电极耦合能（图7）反映出更强的分子/电极耦合，这与计算得到的最高占据分子轨道能量宽度变化相一致（图8，中间面板）：三种分子结在反式状态下均表现出较窄的最高占据分子轨道峰，而在顺式构象下则表现出较宽的最高占据分子轨道峰。AZ4 分子结的情况更为复杂，因为围绕三碳-碳键的旋转较为容易，会在结中产生多种构象；然而，对于反式状态，这些构象会弛豫为近乎“平面”的几何结构（即，噻吩环和苯环朝向基底），并且计算得到的T(ε)曲线对于两种异构体几乎相同（图S12，补充信息），因此得到顺式/反式比值≈ 1（或略微<1），这与实验结果（图3-b）相反。此前的模拟也明确表明，顺式/反式电导比值对分子/顶电极界面的原子细节极其敏感（例如，取值范围为≈ 1 至77）。[29] 此外，AZ4 分子结的实验行为并不能完全重现，因为对于批次#2，其顺式/反式比值为该系列中的最高值，而对于批次 #1则几乎是该系列中的最低值（图3-b）。我们推测，这一特征也反映了自组装单分子层中反式-AZ4分子构象的高度可变性；当偶氮苯基团的取向与AZ1-AZ3对应物相似时，会得到最高值。

	最高占据分子轨道$_{cis}$ (eV)	最高占据分子轨道$_{trans}$ (eV)	$T(\varepsilon_F)_{cis}$	$T(\varepsilon_F)_{trans}$	$R_{cis/trans}$	HOMO-LUMO能隙$_{cis}$ (eV)	HOMO-LUMO能隙$_{trans}$ (eV)
AZ1	-0.83	-0.69	1.48×10^{-3}	2.99×10^{-4}	5	1.92	1.74
AZ2	-0.74	-0.54	4.58×10^{-4}	1.45×10^{-4}	3	1.89	1.87
AZ3	-0.87	-0.45	5.00×10^{-4}	2.77×10^{-5}	18	1.90	1.86

表***3***。根据计算得到的透射谱提取相对于费米能级的*HOMO*能级能量；*AZ1-AZ3*顺式和反式构象在ε_F 处的透射率，以及比值$R_{cis}/_{trans}$，其定义为$T(\varepsilon_F)_{cis}/T(\varepsilon_F)_{trans}$。计算得到的*HOMO-LUMO*能隙。

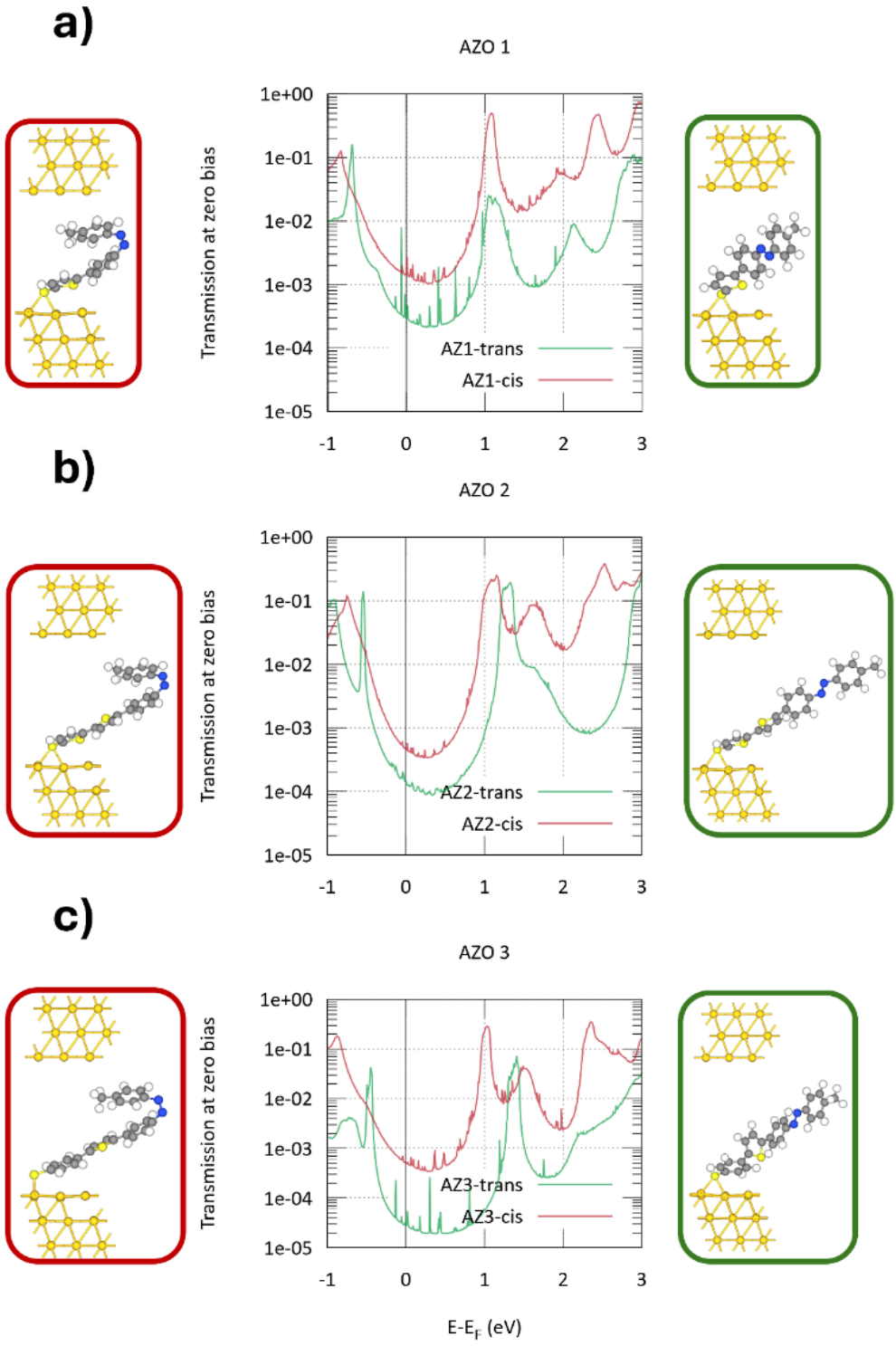


图 ***8***。分子处于顺式（左侧面板）和反式（右侧面板）状态时，分子结优化原子结构的示意图，以及零偏压下的电子透射函数：***(a)*** *AZ1* 分子结、***(b)*** *AZ2* 分子结和***(c)*** *AZ3* 分子结。顺式/反式比值在费米能处计算：$T(\varepsilon_F)_{cis}/T(\varepsilon_F)_{trans}$。请注意，该示意图采用周期性边界条件绘制，仅包含密度泛函理论+非平衡格林函数形式中的散射区域，以便直观

清晰地
展示。

4. 讨论。

实验上，最高占据分子轨道的能量位置受构象变化的影响较小（反式/顺式异构化引起的变化小于实验值的离散度）。因此，两个异构体之间测得电流的显著变化（图1）不能归因于分子结中分子轨道的明显改变。这一特征可能与以下事实有关：在我们的密度泛函理论计算中，反式/顺式异构化并未显著影响HOMO-LUMO能隙（图8，表3）。我们注意到，实验上分子结的电导（图3-a）与分子的共轭程度（通过HOMO-LUMO能隙评估，见表 S3）之间并无直接相关性。例如，在反式状态下，AZ2分子的HOMO-LUMO能隙最小，但其电导也最小（图3）。分子结的电子性质主要由自组装单分子层中的分子排列以及分子与电极之间的电子耦合决定。分子/电极能量耦合的增加Γ 是顺式 TSAu-S-AZn/Wp分子结电导增加的主要原因。若假设光异构化过程中底部电极处的锚定构型没有发生显著变化，[30] 则耦合主要取决于分子顶部取向的变化。密度泛函理论模拟表明，对于AZ1-AZ3分子结，顺式状态下顶部苯环实际上几乎平行于顶电极；因此，耦合更强，因为导电原子力显微镜探针与π 轨道相互作用，而不是与苯环边缘相互作用；对于最简单的偶氮苯（无间隔基），计算结果也显示了这一点。[29] 令人惊讶的是，底部和顶部电极处的耦合会同时增强（电流-电压曲线相对于电压极性仍保持对称），这可能与最近报道的界面反馈效应有关，即一个界面处的Γ 不仅取决于该界面的耦合强度，也取决于第二个金属界面的耦合强度。[31] 换言之，两个分子/电极耦合能通过完全共轭分子的离域前线轨道彼此关联。请注意，Γ 的数值还取决于与导电原子力显微镜探针接触的分子结中估计的分子数量。然而，与偶氮苯在分子结中发生反式/顺式异构化所引起的大幅变化（图7）相比，这一不确定性可以忽略不计（见补充信息第IV.4节）。

就器件性能而言，结果总结如下：

- AZ1 和 AZ3 分子结（分别采用噻吩间隔基和苯基噻吩间隔基）获得了最佳的顺式/反式电导比。AZ2 分子结（采用联噻吩间隔基）的顺式/反式电导比最差（图 3-b）。尽管 AZ4 分子结（采用乙炔噻吩间隔基）可呈现较高的顺式/反式比值，但这一特性在实验上因样品而异；理论上，这归因于碳碳三键周围容易发生旋转，导致可能的分子构象数量众多。

- AZ1、AZ3 和 AZ4 分子结的反式到顺式切换效率同样较高，而 AZ2 分子结的切换效率最差（图4-b）。我们注意到，AZ2 自组装单分子层的堆积最为紧密（批次#2，每个分子占据 ≈ 0.3 nm^2 的面积，而其他三个样品为 0.4–0.5，见补充信息中的表 S2 ）。这可能导致反式到顺式的动力学过程较慢。

- AZ3 分子结具有最慢的顺式-至反式热回复异构化。AZ4 分子结的顺式-至反式回复异构化效率最高（图 4-c）。

- AZ2 分子结是性能最差的器件，其顺式/反式比例最低，且反式-至顺式光异构化速度最慢。此外，AZ2 分子结无法通过光照切换回反式状态。如果两种异构体的最大光学吸收波长几乎相同，那么缺少光学顺式-至反式转变便可以得到解释。因此，光稳态组成由两种异构化转变效率之间的竞争（在实验所用的照射波长下，摩尔吸收系数几乎相同）以及顺式形式的热稳定性共同决定。这一特征也可能解释 AZ2 分子结反式-至顺式切换速度缓慢的现象。验证这一假设还需要开展更为详尽的光化学研究。

V. 结论。

总之，在本报告所述条件（光照波长和强度）下，对两批样品中的一批（#2）而言，采用噻吩（AZ1）和苯基噻吩（AZ3）间隔基的分子结表现出最佳开关性能（最高的顺式/反式电导比，以及最快的反式到顺式异构化开关）。采用联噻吩间隔基（AZ2）的分子结表现较差（顺式/反式电导比较低，且反式到顺式的开关时间较长）。这一趋势与理论模拟在定性上相符。引入含碳碳三键的间隔基（乙炔噻吩，AZ4）会导致性能无法复现且难以预测（不同批次之间不一致）。此外，AZ1 分子结的顺式-到-反式 回复异构化速度比 AZ3 更快。这些基于偶氮苯的分子结的电导特性主要受分子/电极界面处依赖构象的耦合能控制，而非受最高占据分子轨道能级的位置控制；后者对 π-共轭间隔基的性质依赖较弱，也不取决于偶氮苯基团的构象状态（反式或顺式）。

相关内容。

数据可用性声明。

支持本研究发现的数据可根据合理请求向通讯作者索取。

支持信息。

支持信息可免费获取，网址为.....

> 分子和自组装单分子层的合成、椭偏测量和导电原子力显微镜测量的详细信息、光照条件、其他数据、单一能级参数以及密度泛函理论计算的详细信息。

作者信息。

通讯作者。

Dominique Vuillaume - 法国国家科学研究中心电子、微电子与纳米技术研究所（IEMN），Poincaré大道，阿斯克新城，法国。Orcid：https://orcid.org/0000-0002-3362-1669；电子邮箱：dominique.vuillaume@iemn.fr

作者。

Laurette-Apolline Jerro - 里尔大学电子、微电子与纳米技术研究所（IEMN），Poincaré大道，阿斯克新城，法国。Orcid：https://orcid.org/0009-0000-0916-988X**Imen Hnid** - 里尔大学电子、微电子与纳米技术研究所（IEMN），Poincaré大道，阿斯克新城，法国。Orcid：https://orcid.org/0000-0002-4468-5334**Imane Arbouch** - 新型材料化学实验室，蒙斯大学，比利时。Orcid：https://orcid.org/0000-0002-4593-0098**Ali Yassin** - 黎巴嫩美国大学文理学院物理科学系，贝鲁特，黎巴嫩。Orcid：https://orcid.org/0000-0002-3047-9863**David Guérin** - 法国国家科学研究中心电子、微电子与纳米技术研究所（IEMN），Poincaré大道，阿斯克新城，法国。Orcid：https://orcid.org/0000-0002-4338-1742**Alexis Elias** - 新型材料化学实验室，蒙斯大学，比利时。Orcid：https://orcid.org/0009-0009-6545-0604**Colin van Dyck** - 蒙斯大学理论化学物理研究组，蒙斯，比利时。Orcid：https://orcid.org/0000-0003-2853-3821**Lionel Sanguinet** - MOLTECH-Anjou，法国国家科学研究中心，SFR MATRIX，昂热大学，昂热，法国。Orcid：https://orcid.org/0000-0002-4334-9937**Jérôme Cornil** - 新型材料化学实验室，蒙斯大学，比利时。Orcid：https://orcid.org/0000-0002-5479-4227**Stéphane Lenfant** - 电子、微电子与纳米技术研究所（IEMN），CNRS，Poincaré大道，阿斯克新城，法国。Orcid：https://orcid.org/0000-0002-6857-8752**Philippe Blanchard** - MOLTECH-Anjou，CNRS，SFR MATRIX，昂热大学，昂热，法国。Orcid：https://orcid.org/0000-0002-9408-8108

作者贡献。

I.H.、L.J.和D.G.制备并表征了自组装单分子层。A.Y.合成了分子。A.Y.、L.S.和P.B.讨论了合成程序，并进行了物理化学和光谱分析。I.H.和L.J.进行了导电原子力显微镜测量。I.A.、A.E.、C.v.D.和J.C.开展了理论模拟。I.H.、L.J.和D.V.分析了电流-电压数据集。S.L.、P.B.和D.V.负责监督项目。论文由D.V.撰写，并在所有作者的贡献和意见基础上完成。所有作者均已批准论文的最终版本。

基金资助。

法国国家研究署（ANR）项目 EVOLMONET（#ANR-20-CE30-0002）提供的资金；FNRS 科学研究基金（FRS）通过高强度计算设备联盟（CECI）依据拨款 2.5020.11 提供的资金，以及瓦隆大区依据拨款 1910247 为一级超级计算机提供的资金；黎巴嫩美国大学校长校内研究基金（PIRF）#I0042。

注。

作者声明不存在利益冲突。

致谢。

我们感谢 IEMM 扫描探针显微镜平台工作人员提供的技术支持。J.C. 是 FNRS 研究主任。

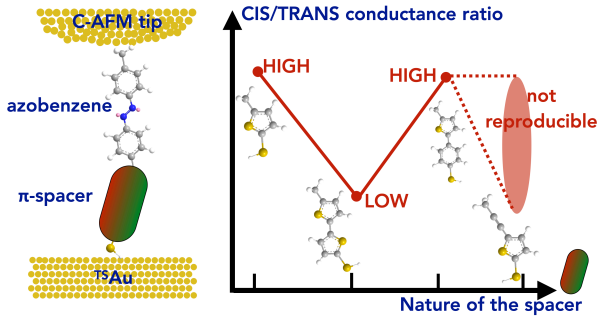
参考文献。

(1) Feringa, B. L. 分子开关; Wiley-VCH Verlag GmbH, 2001. (2) Russew, M.-M.; Hecht, S. 光开关：从分子到材料。《先进材料》**2010年**, *22* (31), 3348–3360. (3) Jerca, F. A.; Jerca, V. V.; Hoogenboom, R. 偶氮苯这一精彩领域的进展与机遇。《自然评论：化学》**2022年**, *6* (1), 51–69. (4) Son, H.; Kwak, S.; Noh, H.; Kim, M.; Noh, D.; Chakraborty, S.; Lee, J.; Cho, Y.; Kim, K.; Eom, T.; et al. 偶氮苯的跨尺度光学与光子学：分子光开关、介观材料运动及自适应器件。《先进材料》**2026**, *38*, e22702. (5) Xu, Y.; Tang, Y.; Li, Q. 超越开与关的多态光开关。《自然·通讯》**2026**, *17* (1), 4029. (6) Katsonis, N.; Lubomska, M.; Pollard, M.; Feringa, B. L.; Rudolf, P. 表面上的合成光激活分子开关与马达。《表面科学进展》**2007年**, *82* (7-8), 407–434. (7) Ferri, V.; Elbing, M.; Pace, G.; Dickey, M. D.; Zharnikov, M.; Samori, P.; Mayor, M.; Rampi, M. A. 基于货物释放型偶氮苯单分子层的光驱动电开关。《德国应用化学国际版》**2008**, *47* (18), 3407–3409. (8) van der Molen, S. J.; Liljeroth, P. 分子开关中的电荷输运。*J Phys Condens Matter* **2010年**, *22* (13), 133001. (9) Yasuda, S.; Nakamura, T.; Matsumoto, M.; Shigekawa, H. 单个异构分子的相切换及相关的整流特性。《美国化学会志》**2003**, *125* (52), 16430–16433. (10) Ahonen, P.; Laaksonen, T.; Schiffrin, D. J.; Kon&uri, K. 含偶氮苯硫醇自组装单分子层的电子输运性质光开关。《物理化学化学物理》**2007年**, *9*, 4898–4901. (11) Kumar, A. S.; Ye, T.; Takami, T.; Yu, B.-C.; Fla&, A. K.; Tour, J. M.; Weiss, P. S. 在受控纳米尺度环境中对单个偶氮苯分子进行可逆光开关。*Nano Lett.* **2008**, *8* (6), 1644–1648. (12) Suda, M.; Kameyama, N.; Ikegami, A.; Einaga, Y. 自组装光致变色单分子层与金界面处大各向异性磁化的可逆光调谐。《美国化学会志》**2008**, *131* (2), 865–870. (13) Jung, U.; Filinova, O.; Kuhn, S.; Zargarani, D.; Bornholdt, C.; Herges, R.; Magnussen, O. 金表面上含偶氮苯烷硫醇自组装单分子层的光开关行为。*Langmuir* **2010年**, *26* (17), 13913–13923. (14) Ferri, V.; Elbing, M.; Pace, G.; Dickey, M. D.; Zharnikov, M.; Samori, P.; Mayor, M.; Rampi, M. A. 基于货物释放型偶氮苯单分子层的光驱动电开关。*Angew Chem Int Ed Engl* **2008**, *47* (18), 3407–3409.

(15) MaWvetsky, J. M.; Pace, G.; Elbing, M.; Rampi, M. A.; Mayor, M.; Samori, P. 偶氮苯作为纳米尺度金属–分子–金属结中的光控分子电子开关。J. Am. Chem. Soc. 2008, 130 (29), 9192– 9193. (16) Smaali, K.; Lenfant, S.; Karpe, S.; Oçafrain, M.; Blanchard, P.; Deresmes, D.; Godey, S.; Rochefort, A.; Roncali, J.; Vuillaume, D. 光驱动自组装共轭分子体系中高开/关电导切换比。ACS Nano 2010, 4 (4), 2411–2421. (17) Comstock, M. J.; Levy, N.; Kirakosin, A.; Cho, J.; Lauterwasser, F.; Harvey, J. H.; Strubbe, D. A.; Fréchet, J. M. J.; Trauner, D.; Louie, S. G.; et al. 金属表面上单个工程化分子的可逆光机械开关。Phys. Rev. Lem. 2007, 99, 038301. (18) Wu, S. D.; Chen, Z. Z.; Sun, W. J.; Shi, L. Y.; Shen, A. K.; Cao, J. J.; Liu, Z.; Lambert, C. J.; Zhang, H. L. 通过机械互锁和动态锚定基增强偶氮苯单分子结的光响应。ACS Nano 2024, 18 (45), 31547–31558. (19) Da&a, S. 介观系统中的电子输运；剑桥大学出版社，1995. (20) Cuevas, J. C.; Scheer, E. 分子电子学：理论与实验导论；World ScienWfic, 2010. (21) Landauer, R. 金属导电中局域散射体导致的电流和电场空间变化。IBM Journal 1957, (July), 223–231. (22) Büoker, M.; Imry, Y.; Landauer, R.; Pinhas, S. 推广的多通道电导公式及其在小环中的应用。Phys. Rev. B 1985, 31 (10), 6207–6215. (23) Yamaguchi, H.; Matsuda, K. 叉指电极上二芳基乙烯–金纳米颗粒网络的光致与电致变色开关。Chem. Lem. 2009, 38 (10), 946–947. (24) Niebel, C.; Calard, F.; Jarrosson, T.; Lere-Porte, J. P.; Breton, T.; Serein-Spirau, F. 硅乙烷硫醇衍生物在Au(111)上的自发组装：作为直接形成芳香族金硫醇盐单分子层前体的化学稳定硫醇保护基。Chem. Commun. 2015, 51 (36), 7622–7625. (25) 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. (26) Reuter, M. G.; Seideman, T.; Ratner, M. A. 吸附层中的分子传导：协同效应可能促进或阻碍电子输运。Nano Lemers 2011, 11 (11), 4693–4696. (27) Trasobares, J.; Rech, J.; Jonckheere, T.; MarWn, T.; Aleveque, O.; Levillain, E.; Diez-Cabanes, V.; Olivier, Y.; Cornil, J.; Nys, J. P.; et al. 根据电流测量估算π-π 电子耦合。Nano Lemers 2017, 17 (5), 3215– 3224. (28) Darancet, P.; Widawsky, J. R.; Choi, H. J.; Venkataraman, L.; Neaton, J. B. 基于第一性原理的分子结中电流–电压特性的定量研究。Nano Lem. 2012, 12 (12), 6250–6254. (29) Osella, S.; Samorì, P.; Cornil, J. 单分子结中的偶氮苯衍生物光开关：对电流–电压特性的理论分析。J. Phys. Chem. C 2014, 118 (32), 18721–18729.

(30) Pace, G.; Ferri, V.; Grave, C.; Elbing, M.; Von Hanisch, C.; Zharnikov, M.; Mayor, M.; Rampi, M. A.; Samori, P. 高度有序偶氮苯自组装单分子层的协同光诱导分子运动。《美国国家科学院院刊》**2007年**，*104*（24），9937–9942。（31）Feng, Y.; Chen, J.; Bâldea, I.; Frisbie, C. D.; Xie, Z. 分子隧道结中的界面反馈效应。《美国化学会志·*Au*》**2025**，*5*（3），1258–1267。

目录图。



通过π共轭间隔基调控偶氮苯基分子器件的光致变色性能。

Laure&e-Apolline Jerro,[1] Imen Hnid,[1] Imane Arbouch,[2] Ali Yassin,[3,4] David Guérin,[1]Alexis Elias,[2] Colin van Dyck,[5] Lionel Sanguinet,[3] Jérôme Cornil,[2] Stéphane Lenfant,[1]Philippe Blanchard[3] 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（*CNRS*）、里尔大学，*Poincaré*大道，阿斯克新城，法国。*2*）新型材料化学实验室，蒙斯大学，比利时。*3*）*MOLTECH-Anjou*、法国国家科学研究中心（*CNRS*）、*SFR MATRIX*、昂热大学，昂热，法国。*4*）物理科学系、文理学院，黎巴嫩美国大学，贝鲁特，黎巴嫩。*5*）理论化学物理组，蒙斯大学，蒙斯，比利时。

* 通讯作者：*dominique.vuillaume@iemn.fr*

支持信息。

I. 分子的合成与表征。1 II. 金电极上的自组装单分子层。7 III. 椭偏测量。8 IV. 导电原子力显微镜。9*1.* 一般操作步骤。*9 2.* 导电原子力显微镜接触面积。*9 3.* 数据分析。*10 4.* 使用分析型 ***SEL*** 模型拟合电流-电压曲线。*12***V. 光照。13 VI. 补充数据，批次#2的样品。14 VII. 批次 #1 的样品数据。15 VIII. 异构化动力学（批次#2的样品）。20 IX. SEL模型参数。20 X. 密度泛函理论计算。21**

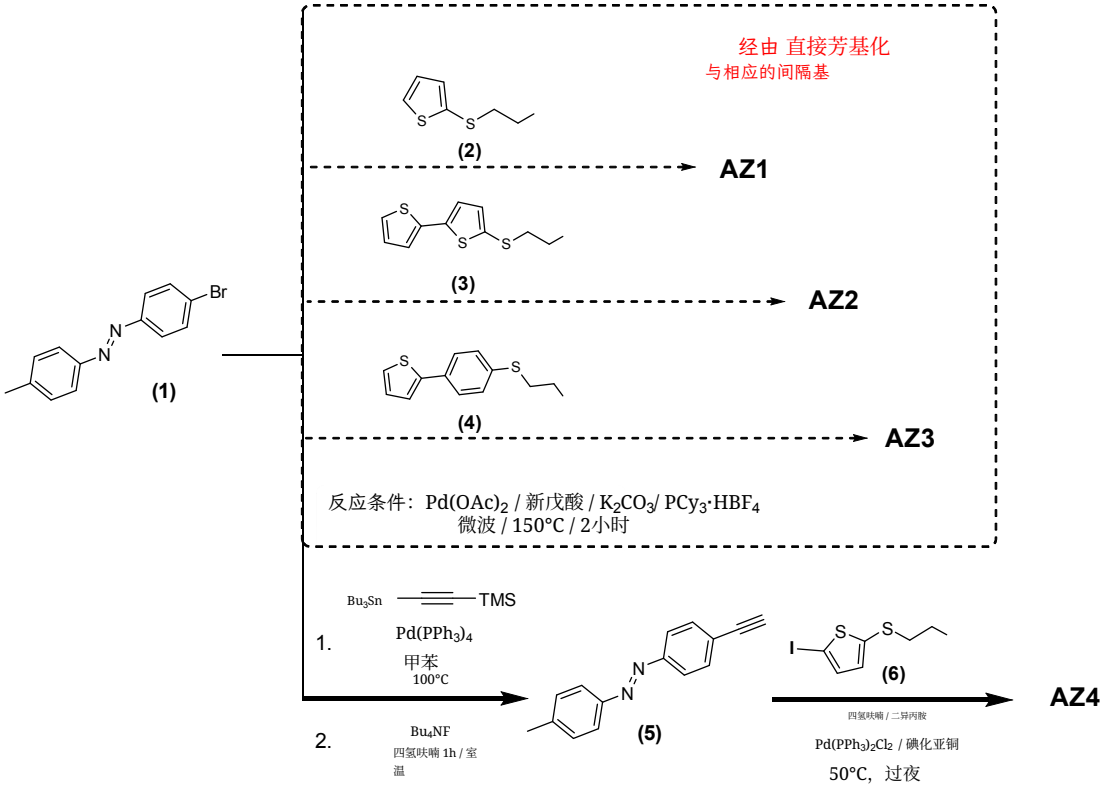
I. 分子的合成与表征。

一般信息。

商业来源的试剂和化学品未经进一步纯化即使用。溶剂经新鲜干燥后，通过钠-二苯甲酮酮基自由基蒸馏纯化。快速柱色谱使用分析纯溶剂和 Aldrich 硅胶（技术级，孔径 60 Å，颗粒大小 230-400 目）进行。TLC 使用 MACHEREY-NAGEL 的柔性 ALUGRAM® Xtra SIL G UV254 薄层板。通过紫外照射（Bioblock Scientific）检测化合物。经循环制备型尺寸排阻 HPLC 纯化的化合物溶解于 HPLC 级氯仿中。进样前，溶液经 0.45 μm 聚四氟乙烯滤膜过滤（VWR 25 mm 注射器滤膜，配备 0.45 μm 膜）。纯化在 Japan Analytical Industry Co., Ltd.（JAI）的 LC-9160 NEXT系统上进行，该系统配备串联的 UV-Vis 4Ch NEXT 和 RI-700 II 探测器，在室温下使用一组由两个 JAIGEL-2H 和 2.5H 色谱柱组成的柱组，洗脱流速为 10 mL.min^{-1}。核磁共振谱使用 Bruker AVANCE III 300（^{1}H，300 MHz 和 ^{13}C，75 MHz）或 Bruker AVANCE DRX500（^{1}H，500 MHz；^{13}C，125 MHz）记录。化学

化学位移以相对于三甲基硅基（TMS）的百万分率表示，偶合常数 J 的单位为 Hz。紫外-可见光谱使用 Perkin Elmer 950 光谱仪记录。基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱分析使用 MALDI-TOF MS BIFLEX III Bruker Daltonics 光谱仪进行。高分辨质谱（HRMS）使用 JEOL JMS-700 B/E 或 JEOL Spiral-TOF JMS3000 测定。

有机合成与表征。

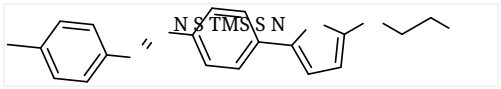


化合物 AZ1、AZ2 和 AZ3 根据优化的钯催化 C–H 直接芳基化方法合成。4-溴-4'-甲基偶氮苯 **(1)**、[1] 三甲基(2-(噻吩-2-基硫基)乙基)硅烷 **(2)**、[2] (2-([2,2'-联噻吩]-5-基硫基)乙基)三甲基硅烷 **(3)** 和三甲基(2-((4-(噻吩-2-基)苯基)硫基)乙基)硅烷 **(4)** 均根据已报道的方法合成。

偶氮苯衍生物的合成通法**AZ1–AZ3**：向装有搅拌子的烘干微波管中依次加入4-溴-4'-甲基偶氮苯**(1)**（100 mg，0.36 mmol）和相应的芳基衍生物**(2**、 **3**或**4)** （1当量，0.36 mmol）、醋酸钯$Pd(OAc)_2$ （0.1当量，0.03 mmol）、三环己基膦四氟硼酸盐$PCy_3{\cdot}HBF_4$ （0.2当量，0.07 mmol）、新戊酸PivOH（1当量，0.36 mmol）和碳酸钾（3当量，1.1 mmol），随后压紧隔垫盖，使管瓶密封。通过真空-氩气填充循环对固体进行3次脱气。然后向反应混合物 中加入干燥甲苯（4 mL），在150 °C下进行2小时微波辐照。所得混合物冷却至室温后减压浓缩，残留物经硅胶柱色谱纯化（洗脱剂：

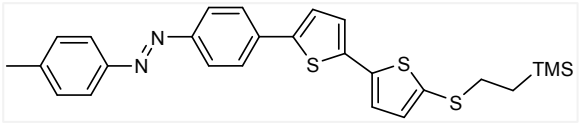
石油醚/二氯甲烷，比例为4/1），得到相应产物，为亮橙色固体，产率为30–60%。

1-(对甲苯基)-2-(4-(5-((2-(三甲基硅基)乙基)硫代)噻吩-2-基)苯基)二氮烯 (AZ1):



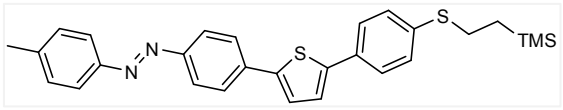
按照上述步骤操作，得到 82 mg（55% 产率）的亮橙色固体。**¹氢核磁共振**（300 MHz，$CDCl_3$）δ 9.86（d，J = 8.6 Hz，2H），9.77（d，J = 8.3 Hz，2H），9.66（d，J = 8.6 Hz，2H），9.32 – 9.25（m，2H），4.95 – 4.77（m，1H），4.38（s，3H），3.47（s，4H），2.91（d，J = 17.7 Hz，3H），1.97（s，9H）。**¹³碳核磁共振**（125 MHz，CD_2Cl_2）：δ 152.18，151.23，151.12，146.33，142.35，137.09，136.82，136.63，134.37，130.20，126.39，124.76，123.86，123.54，123.19，123.05，35.52，21.64，17.94。**高分辨质谱**（电子轰击电离）m/z：$C_{22}H_{26}N_2S_2Si$（M^+）的计算值为 410.1307；实测值为 410.1323。

1-(对甲苯基)-2-(4-(5'-((2-(三甲基硅基)乙基)硫代)-[2,2'-联噻吩]-5-基)苯基)重氮烯（AZ2）：



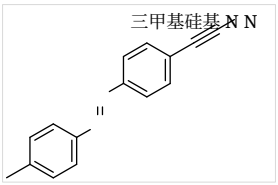
按照上述步骤可得到 42 mg（30% 产率）的亮橙色固体。**¹氢核磁共振**（500 MHz，CD_2Cl_2）：δ 7.88（d，J = 1.8 Hz，2H），7.86（d，J = 2.0 Hz，2H），7.77（d，J = 1.8 Hz，2H），7.75（d，J = 1.9 Hz，2H），7.72（d，J = 2.0 Hz，2H），7.70（d，J = 1.9 Hz，2H），7.53（s，1H），7.50（s，1H），7.37（s，1H），7.36（s，1H），7.30–7.27（m，2H），7.26（d，J = 0.8 Hz，2H），2.37（s，4H），1.45（s，1H），0.95–0.83（m，2H），0.08（s，1H）。**¹³碳核磁共振**（125 MHz，CD_2Cl_2）：δ 152.23，151.28，142.60，142.33，140.29，137.99，137.83，136.54，135.56，134.22，130.19，126.39，125.32，125.28，124.45，123.88，123.19，35.60，30.09，17.96。**高分辨质谱**（电子轰击电离）m/z：$C_{26}H_{28}N_2S_3Si$（M^+）计算值为 492.1184；实测值为 492.1127。

1-(对甲苯基)-2-(4-(5-(4-((2-(三甲基硅基)乙基)硫基)苯基)噻吩-2-基)苯基)二氮烯 (AZ3):



按照上述步骤操作，得到 105 mg（产率 60%）亮橙色固体。**¹氢核磁共振**（300 MHz，$CDCl_3$）δ 7.94（d，J = 8.4 Hz，2H），7.85（d，J = 7.6 Hz，2H），7.76（d，J = 7.9 Hz，2H），7.59 – 7.54（m，2H），7.40（d，J = 3.8 Hz，2H），7.35 – 7.30（m，2H），3.06 – 2.92（t，3H），2.45（s，2H），1.55（s，3H），1.01 – 0.90（m，2H），0.16（d，J = 3.2 Hz，9H）。**¹³碳核磁共振**（125 MHz，CD_2Cl_2）：δ 152.10，151.25，144.65，142.59，142.31，137.89，136.86，131.63，130.20，129.15，126.33，126.26，125.64，125.60，124.52，123.87，123.24，123.18，29.57，21.64，17.16。**高分辨质谱**（电子轰击电离）m/z：$C_{28}H_{30}N_2S_2Si$（M^+）计算值为 486.1620；实测值为 486.1677。

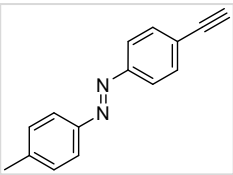
1-(对-甲苯基)-2-(4-((三甲基硅基)乙炔基)苯基)重氮烯：



在氩气氛围下，将三甲基((三丁基锡基)乙炔基)硅烷（250 mg，0.65 mmol）加入到4-溴-4'-甲基偶氮苯（**1**）（155 mg，0.56 mmol）和$Pd(PPh_3)_4$（39 mg，6 mol%）在15 mL新蒸干燥甲苯中的溶液中。在惰性气氛下将混合物于100°C搅拌过夜，然后冷却至室温。该反应被淬灭　　用水淬灭后，用二氯甲烷萃取三次，并将合并的　　ed

有机层用 $MgSO_4$ 干燥。除去溶剂后，将残留物经硅胶柱色谱法纯化（以含 20% 二氯甲烷的石油醚为洗脱剂），得到黄色粉末状产物（160 mg，产率 97%）。**¹氢核磁共振**（300 MHz，$CDCl_3$）：δ 7.83（m，4H），7.59（m，2H），7.31（d，J = 8.2，2H），2.44（s，3H），0.27（s，9H）。**高分辨质谱**（电子轰击电离）m/z：$C_{18}H_{20}N_2Si$（M^+）计算值为 292.1396；实测值为 292.1358。

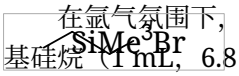
1-(4-乙炔基苯基)-2-(对甲苯基)二氮烯 (5)：



向1-(对-甲苯基)-2-(4-((三甲基硅基)乙炔基)苯基二氮烯（160 mg，0.55 mmol）的四氢呋喃（THF，10 mL）溶液中，小心地逐滴加入1 M四正丁基氟化铵溶液（0.6 mL，157 mg，0.6 mmol），随后在室温下搅拌反应1小时。蒸发溶剂后，用二氯甲烷稀释混合物，并

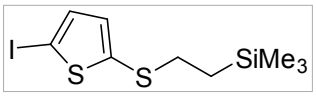
用水洗涤3次。有机层用无水Na_2SO_4 干燥，并在真空下蒸发。粗产物经短硅胶色谱柱快速纯化（硅胶；洗脱剂：二氯甲烷），得到120 mg（产率99%）所需的黄色固体，直接用于下一步反应。**¹氢核磁共振**（300 MHz，$CDCl_3$）：δ 7.84（m，4H），7.62（m，2H），7.31（d，J = 8.4，2H），3.21（s，1H），2.44（s，3H）。**高分辨质谱**（电子轰击电离）m/z：$C_{15}H_{12}N_2$ (M^+)计算值，220.1000；实测值，220.1078。

(2-溴乙基)三甲基硅烷:



在氩气氛围下，将三溴化磷（0.4 mL，2.2 mmol）的无水 CH_2Cl_2 溶液滴加到冷却至 -10°C 的乙烯基三甲基硅烷（1 mL，6.8 mmol）和硅胶（3 g）的无水 CH_2Cl_2 混合物中。在此温度下搅拌 10 min 后，将反应混合物在 0.5 h 内升温至 20°C，随后通过过滤分离硅胶。滤液用饱和 Na_2CO_3, 水溶液洗涤，经 Na_2SO_4, 干燥并浓缩至干，得到纯的（2-溴乙基）三甲基硅烷，为淡黄色油状物（600 mg，产率 50%）。该化合物在室温下不稳定，即使储存在 +4°C 也不稳定，因此合成后直接使用。**¹氢核磁共振**（300 MHz，$CDCl_3$）：δ 3.59–3.55（m，2H），1.39–1.36（m，2H），0.04 ppm（s，9H）。

2-((5-碘噻吩-2-基)硫基)乙基三甲基硅烷 (6):

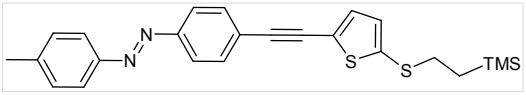


在氩气氛围下，将 $CsOH.H_2O$（205 mg，1.22 mmol）的干燥甲醇（2 mL）溶液逐滴加入 3-((5-碘噻吩-2-基)硫基)丙腈（**4**）的溶液中

将（300 mg，1.02 mmol）溶于5 mL无水DMF中。化合物4按照我们此前报道的方法制备。[4] 反应混合物在室温下搅拌1小时，然后加入（2-溴乙基）三甲基硅烷（221 mg，1.22 mmol）的2 mL无水DMF溶液。在20°C下继续搅拌4小时并蒸发溶剂后，将残余物溶于CH_2Cl_2，有机相用水洗涤，经$MgSO_4$, 干燥后减压浓缩。通过硅胶色谱法纯化（以100%石油醚为洗脱剂），得到深黄色油状产物（230 mg，66%产率）。^{1}H NMR（500 MHz，$CDCl_3$）：δ 7.12（d，J = 3.7，1H），6.78（d，J = 3.7，1H），2.82（t，2H），0.89（t，2H），0.01（s，9H）。 **¹³C NMR**（125 MHz,

$CDCl_3$)： δ 141.1、137.9、135.3、75.7、35.9、18.0、-1.3。**高分辨质谱**（电子轰击电离）m/z：$C_9H_{15}IS_2Si$（M^+）计算值为341.9429；实测值为341.9387。

1-(对甲苯基)-2-(4-((5-((2-(三甲基硅基)乙基)硫基)噻吩-2-基)乙炔基)苯基)重氮烯 (AZ4):



将1-(4-乙炔基苯基)-2-(对甲苯基)二氮烯 (**2**) (120 mg, 0.55 mmol)、2-((5-碘噻吩-2-基)硫基)乙基三甲基硅烷 (**3**) (240 mg, 0.70 mmol)、双(三苯基膦)二氯化钯(II) (27 mg, 6 mol%)和碘化亚铜 (7 mg, 0.04 mmol)的混合物在氩气氛围下反复脱气数次，然后加入新蒸馏的二异丙胺 (5 mL) 和四氢呋喃 (5 mL)。在惰性气氛下将混合物加热至50°C并过夜反应，之后旋转蒸发除去溶剂，将残余物用水稀释并以二氯甲烷萃取。合并有机层后用无水Na_2SO_4, 干燥，在真空下蒸发，并将产物通过一小段硅胶柱，以除去催化剂和基线杂质。随后，为获得高纯度，按照上述方法将所得产物注入循环制备型HPLC，得到85 mg (0.2 mmol, 36% 产率)的亮橙色固体。 **^{1}氢核磁共振** (500 MHz, 二氯甲烷-d_2): δ 7.65 (d, J = 8.4, 2H), 7.56 (d, J = 8.2, 2H), 7.43 (d, J = 8.4, 2H), 7.11 (d, J = 8.2, 2H), 7.01 (d, J =3.7, 1H), 6.81 (d, J = 3.6, 1H), 2.70 (t, 2H) 2.14 (s, 3H), 0.67 (t, 2H), -0.25 (s, 9H)。 **^{13}碳核磁共振** (125 MHz, 丙酮-d_6): δ152.90, 151.62, 143.25, 139.52, 134.17, 133.56, 133.26, 133.11, 130.80, 125.92, 125.53, 123.78, 94.09, 85.24, 35.24, 21.46, 18.15。**高分辨质谱** (电子轰击电离) m/z: $C_{24}H_{26}N_2S_2Si$ (M^+)的计算值为434.1307；实测值为434.1326。

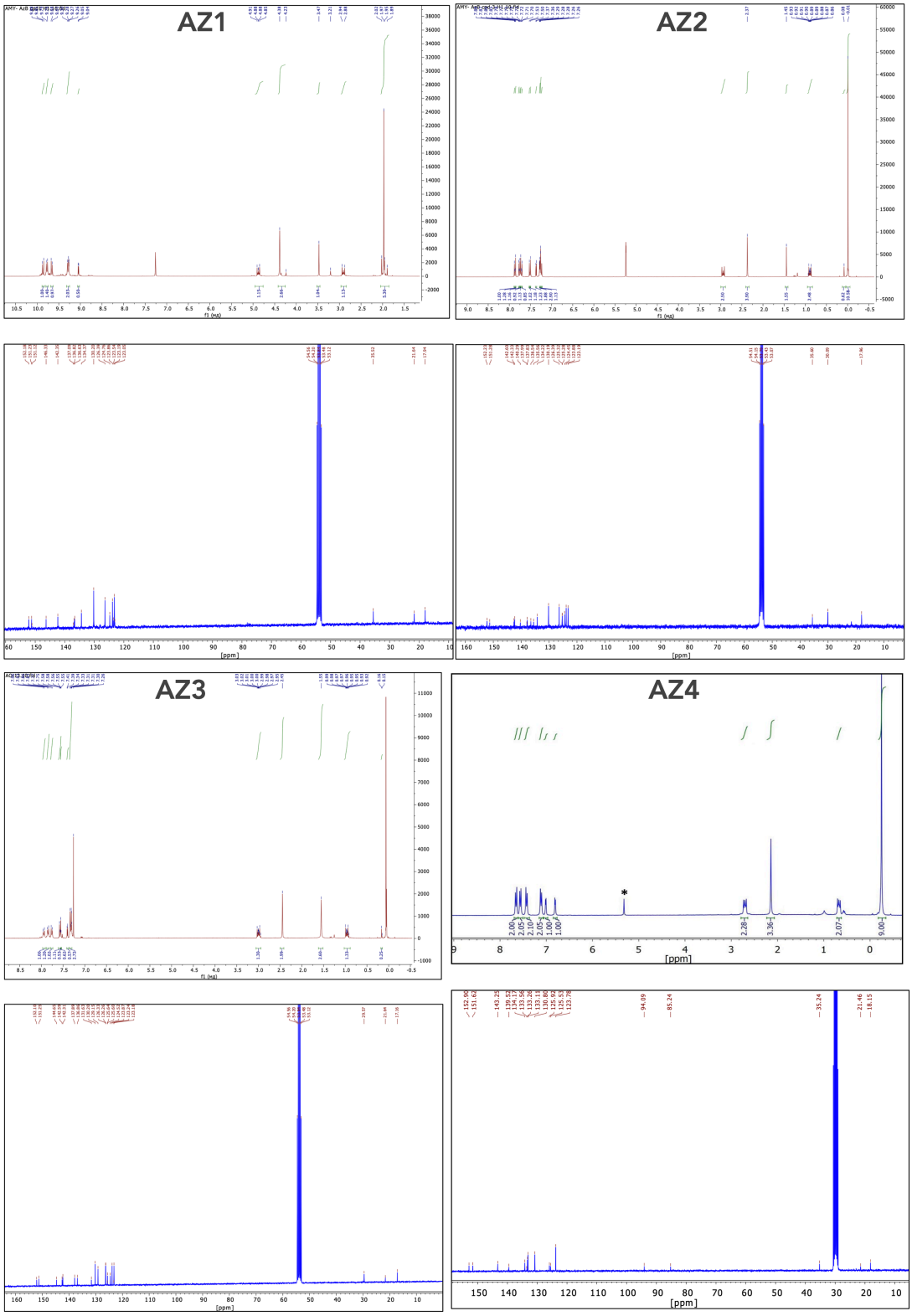


图 ***S1***。 *^{1}H 核磁共振谱和 ^{13}C 核磁共振谱分别为 AZ1、AZ2、AZ3 和 AZ4 在 20℃ 下于 CD_2Cl_2, 、$CDCl_3$, 或 $(CD_3)_2CO$* 中测得的谱图。

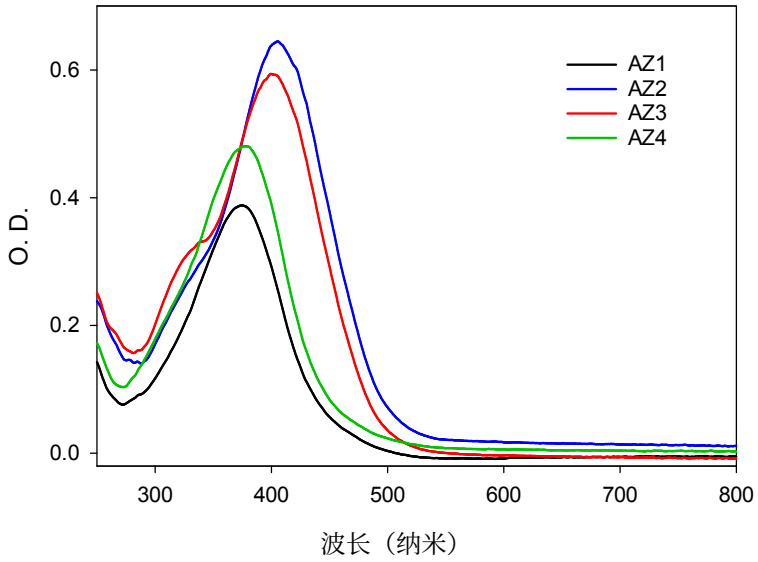


图 ***S2***. 紫外-可见吸收光谱 *AZ1*、*AZ2*、*AZ3* 和 *AZ4* 在反式状态下于室温在二氯甲烷溶液中测得。

表 S1 列出了四种分子在二氯甲烷溶液中（反式状态）测得的光学吸收最大波长，以及根据光学吸收低能起始点确定的光学 HOMO-LUMO 能隙。

	λ_{max}(纳米)	E_G(电子伏特)
AZ1	373	2.38
AZ2	405	2.27
AZ3	401	2.35
AZ4	378	2.42

表 ***S1***。光学吸收最大波长及根据光谱低能起始点确定的 *HOMO-LUMO* 能隙（图 *S2*）。

II. 金电极上的自组装单分子层。

超平坦模板剥离金表面（TS金），均方根粗糙度为≈ 0.4 nm，按照已报道的方法制备。[5-7] 简而言之，将厚度为300–500 nm的金膜蒸镀在覆盖有原生SiO_2 的超平坦硅片上（均方根粗糙度为≈ 0.4 nm）。该硅片此前经过仔细的食人鱼溶液清洗（在7:3 $H2SO_4/H_2O_2$（v/v）中处理30 min；**注意**：食人鱼溶液是一种强氧化剂，会与有机物发生放热反应），随后用去离子水（DI水）冲洗，并在氮气流下干燥。将洁净的10x10 mm载玻片切片（在丙酮中超声处理5 min，在异丙醇中超声处理5 min，并在臭氧中进行UV照射10 min）粘附到

蒸镀的金膜上（紫外光可聚合胶，Epotecny公司的NOA61），随后机械剥离，从而得到附着在玻璃一侧的TS金膜（金膜沿玻璃片周围用剃刀切割）。

AZn 分子的自组装单分子层（SAMs）由分子在乙醇/四氢呋喃（50:50）中的 1 mM 溶液制备。将TS金基底浸泡在该溶液中 16 小时，随后在四氢呋喃中超声清洗 1 分钟。制备并表征了两个批次。

III. 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（针对约 1 cm^2 样品）。该系统采集了从 2 到 4.5 eV 的光谱（对应于 300–750 nm），间隔为 0.1 eV（或 15 nm）。数据在 70° 入射角下采集，补偿器设置为 45°。我们通过回归分析，将数据拟合到膜层-基底模型中，并以膜层厚度及其复折射率描述该模型。首先，记录了单分子层沉积前基底的背景。我们在表面三个相距几毫米的不同位置分别采集了三条参考光谱。其次，在单分子层沉积后，我们再次在表面三个不同位置采集了三条光谱，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。我们采用此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。[8] 我们注意到，将折射率从 1.50 改为 1.55，对于小于 30 Å 的厚度，所造成的误差将小于 1 Å。在样品上测得的三条光谱分别使用三条参考光谱进行拟合，从而得到九个自组装单分子层厚度值。我们根据这九个厚度值计算平均值，并将标准偏差作为厚度不确定度。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 Å。[9]

表 S2 比较了测得的厚度与分子几何结构优化后的长度（气相、AM1 水平、MOPAC）的差异。测得的厚度小于分子长度（从 -S 到末端氢原子）。我们推断，TSAu-S-AZn 自组装单分子层中分子相对于金表面法线的倾斜角为 ≈ 43–61°。根据分子的名义直径 d ≈ 0.45 nm（包含分子及两倍氢范德华半径的虚拟圆柱体的直径），通过 $A=(\pi/4)(d/\cos\theta)^2$，估算每个分子所占据的面积，并据此估算与导电原子力显微镜探针接触的自组装单分子层中的分子数（见下文）。

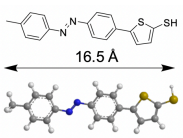
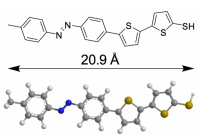
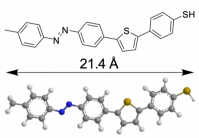
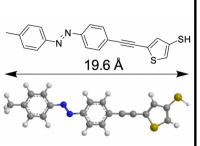
		AZ1	AZ2	AZ3	AZ4
					
Meas. thickness, t (nm)	batch #1 batch #2	0.8 ± 0.2 0.96 ± 0.20	1.0 ± 0.2 1.53 ± 0.20	1.1 ± 0.2 1.16 ± 0.20	1.2 ± 0.2 1.2 ± 0.2
Theoretical length -S to H, ℓ (nm)		1,65	2,09	2,14	1,96
Tilt angle, θ (°)	batch #1 batch #2	61 54	61 43	59 57	52 52
Area per molecule, A (nm^2)	batch #1 batch #2	≈ 0.6 ≈ 0.5	≈ 0.6 ≈ 0.3	≈ 0.6 ≈ 0.5	≈ 0.4 ≈ 0.4

表 ***S2***。自组装单分子层的实测厚度（*t*）及其与分子长度（*l*）的比较。硫至氢长度取自上排所示的气相几何结构优化结果。我们还给出了相对于表面法线的倾斜角 *Θ*（$cos\Theta = t/l$）以及分子在表面上占据的相应每个分子占据的面积。

IV. 导电原子力显微镜。

1. 一般操作步骤。

我们使用铂/铱（PtIr）探针（布鲁克公司的 SCM-PIC-V2 型）在室温下，通过导电原子力显微镜（ICON，布鲁克）测量了纳米尺度下的电子传输性质，实验在空气调节实验室中进行（温度为 22.5°C，相对湿度为 35–40%）。我们采用“盲测”模式测量电流-电压（*I-V*）曲线和电流直方图：将导电原子力显微镜探针随机置于自组装单分子层上与其接触，并采集一条 *I-V* 曲线。随后提起探针并移动约 50–100 nm，再采集另一条 *I-V* 轨迹。该过程在样品上随机选择的不同位置重复进行数次，并使用多达数千条 *I-V* 轨迹构建电流直方图（见数据采样汇总，表 S3）。请注意，一旦电流-电压轨迹的实时监测显示不可靠的电流-电压曲线出现频率显著增加，便会定期更换导电原子力显微镜探针，具体定义如下（见下文“数据分析”部分）。所有 *I-V* 测量的探针载荷均设定为 ≈ 5 nN；较低的载荷会导致 *I-V* 测量过程中接触不稳定性过多。尽管该数值高于通常用于自组装单分子层导电原子力显微镜测量的载荷（2–5 nN），但仍低于约 60–70 nN 的限值，超过该限值后自组装单分子层会开始发生严重降解。例如，一项详细研究[10] 表明，在所采用的载荷下，单分子层仅发生有限的应变诱导变形（≤ 0.3 nm）。我们通过比较平坦金表面和微小金纳米点上烷基硫醇自组装单分子层的机械性质和电学性质，进一步证实了相同结论。[11]

2. 导电原子力显微镜接触面积。

考虑到：(i) 表面上每个分子占据的面积（根据厚度测量和几何结构优化估算并计算得出——见表 S2），以及 (ii) 估算的导电原子力显微镜探针接触表面（见下文），我们估算了

导电原子力显微镜探针的接触面积，以及与探针接触的分子数 N，具体如下。正如文献中通常报道的那样[10, 12-14]，导电原子力显微镜探针与自组装单分子层表面之间的接触半径 a，以及自组装单分子层的弹性变形δ，均根据赫兹模型进行估算：[15]

$$a^2 = \left(\frac{3RF}{4E^*}\right)^{2/3} \quad \text{(S1)}$$

$$\delta = \left(\frac{9}{16R}\right)^{1/3}\left(\frac{F}{E^*}\right)^{2/3} \quad \text{(S2)}$$

其中 F 为探针的载荷力（≈ 5 nN），R 为探针半径（20 nm），E^* 为约化有效杨氏模量，定义如下：

$$E^* = \left(\frac{1}{E^*_{SAM}} + \frac{1}{E^*_{tip}}\right)^{-1} = \left(\frac{1-\nu^2_{SAM}}{E_{SAM}} + \frac{1-\nu^2_{tip}}{E_{tip}}\right)^{-1} \quad \text{(S3)}$$

在此方程中，$E_{SAM/tip}$ 和 $\nu_{SAM/tip}$ 分别为自组装单分子层和导电原子力显微镜探针的杨氏模量和泊松比。对于 Pt/Ir（90%/10%）探针，利用已知材料数据并根据混合法则，我们得到 E_{tip} = 204 GPa 和 ν_{tip} = 0.37。[16] 这些偶氮苯衍生物自组装单分子层的参数尚不明确；通常，对于此类单分子层材料，这些参数也不容易测定。因此，我们采用结合力学和电子输运研究所测得的“模型体系”烷基硫醇自组装单分子层的有效杨氏模量值E^*_{SAM} = 38 GPa。[10] 利用这些参数，我们估算出a ≈ 1.3 nm（接触面积 ≈ 5.5 nm^2）和 δ ≈ 0.09 nm。通过计算一个 5.5 nm^2 圆内由直径为 0.4 nm^2 的小圆所能实现的最大堆积（根据倾斜角和理论构型优化估算 TS 金-硫-偶氮苯自组装单分子层的平均值，见表 S2），我们推断，在自组装单分子层/PtIr 结中测量到的分子约有 10 个（见 www.packomania.com）。

---

3. 数据分析。

在构建电流直方图并使用单能级模型分析电流-电压特性曲线之前，先检查了原始电流-电压特性数据集，并从分析中剔除了一些 电流-电压特性曲线:

- 在高电流下，剔除了在电压扫描期间达到饱和电流的电流-电压特性曲线（跨阻放大器的顺从电平〔此处为所用跨阻放大器增益下的 5x10^{-7} A，在图 S3 中标记为“c”〕），以及/或者在扫描期间出现较大且突然的阶跃的电流-电压特性曲线（图 S3 中标记为“as”），这表明接触不稳定。

- 在低电流下，剔除了达到灵敏度极限的 电流-电压特性曲线（几乎平坦的 电流-电压特性曲线和有噪声的电流-电压特性曲线），以及呈现随机阶梯状行为的曲线（这是由于灵敏度极限所致；对于所用跨阻放大器增益和模数转换器（ADC）的分辨率，该极限为 < 5 pA；图 S3 中以噪声底“nf”标记）。

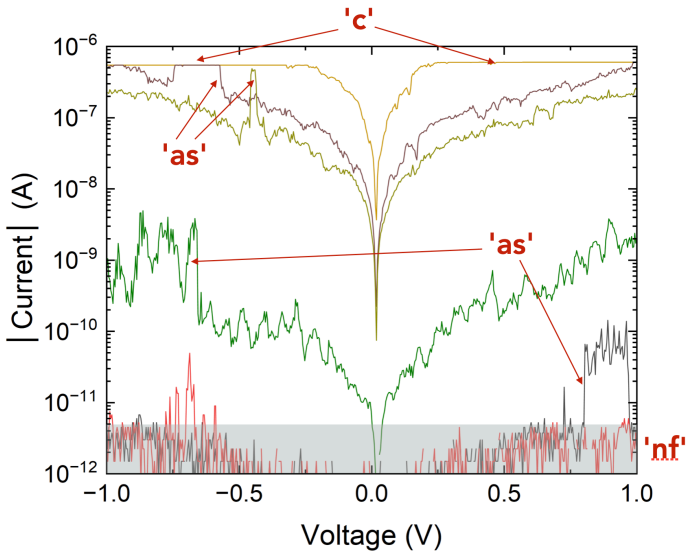


图 ***S3***。分析中剔除的典型电流-电压轨迹：*'c'* = 放大器的合规限值；*'as'* = 突发电流阶跃（不稳定性）；*'nf'* = 噪声底限。数据取自批次*#2*：低电流数据来自样品 *AZ1-pris'ne*（*<10⁻⁹ A*），高电流水平数据来自样品 *AZ1 @385 nm*，*40* 分钟。

表 S3 汇总了测量的电流-电压曲线数量、分析的电流-电压曲线数量及相应的产率。

		批次 #1				批次#2			
		# of 器件	测量的 I-V 曲线	分析的 I-V 曲线	产率 (%)	# of 器件	测量的 I-V 曲线	分析的 I-V 曲线	产率 (%)
AZ1	原始	2	510	149	29,2	1	860	449	52,2
	cis		419	234	55,8		552	199	36,1
	反式		774	399	51,6		136	64	47,1
AZ2	原始	2	1078	289	26,8	1	514	436	84,8
	cis		856	542	63,3		690	614	89,0
	反式		1106	289	26,1		442	333	75,3
AZ3	原始	2	908	275	30,3	1	620	507	81,8
	cis		765	265	34,6		168	120	71,4
	反式		1094	571	52,2		314	292	93,0
AZ4	原始	1	507	102	20,1	2	600	348	58,0
	cis		118	82	69,5		158	116	73,4
	反式		282	147	52,1		118	64	54,2
					42,6				68,0

表 ***S3***。器件数量、测量的电流-电压曲线总数（原始数据）以及根据上述实验方案分析的电流-电压曲线数量和相应"测量良率"的汇总。最后一行给出了两个批次的平均产率。

4. 使用解析 ***SEL*** 模型拟合电流-电压曲线。

数据集中的所有 TSAu-S-AZn/PtIr 导电原子力显微镜探针分子结的 I-V 曲线（图 1 和图 S4）均采用以下解析表达式所给出的单能级（SEL）模型进行拟合：[17, 18]

$$I(V) = N\frac{8e}{h}\frac{\Gamma_1\Gamma_2}{\Gamma_1+\Gamma_2}\left[arctan\left(\frac{\epsilon_0+\frac{\Gamma_1}{\Gamma_1+\Gamma_2}eV}{\Gamma_1+\Gamma_2}\right)-arctan\left(\frac{\epsilon_0-\frac{\Gamma_2}{\Gamma_1+\Gamma_2}eV}{\Gamma_1+\Gamma_2}\right)\right] \quad \text{(S4)}$$

其中，ε_0 为参与传输的分子轨道（MO）的能量（此处为最高占据分子轨道），相对于电极的费米能而言；Γ_1 和Γ_2 为 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转移（ET）的分子数（假设各分子彼此独立、并联导电，即分子间不存在相互作用[19-21]）。我们采用了 N = 10，见上文。需要注意的是，这只是一个粗略近似。在公式 (S4) 中，Γ_1 和Γ_2 的值取决于所选的 N 值，因为这些量出现在反正切函数前因子的乘积中。这意味着，Γ_1 和Γ_2 的值是 SAM 与电极之间的“有效”耦合能，仅用于相对比较本研究中在相同导电原子力显微镜条件下测得的自组装单分子层；这些值不能直接与文献中报道的其他数据（例如单分子实验数据）进行比较。相比之下，N 的确切值对拟合参数 ε_0 的影响很小，该参数主要由电流-电压轨迹的曲率决定，即低偏压下电流-电压特性偏离线性欧姆行为时对应的电压。反式到顺式异构化后，接触到的分子数可能会略有变化。不过，即使考虑 N 相差 2 倍，Γ 的变化也不会超过因子 ≈ 1.4（图 S4），即与分子结中偶氮苯发生反式/顺式异构化所引起的大幅变化（正文图 7）相比可以忽略不计。

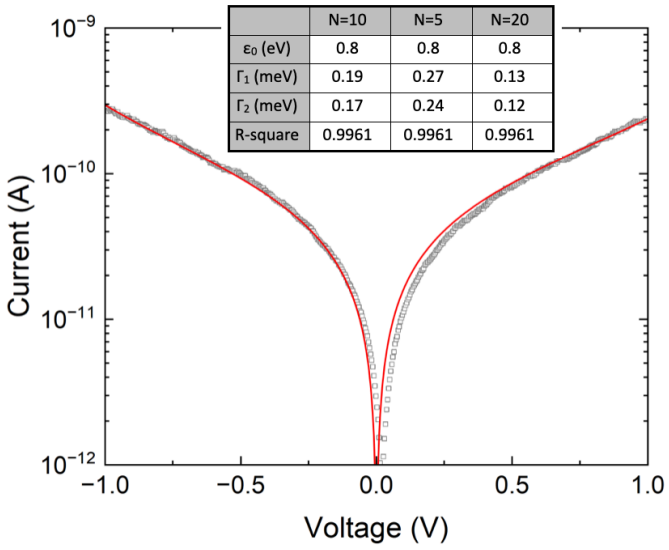


图 ***S4***。对 *TSAu-S-AZ1/'p* 分子结（批次 *2*，正文图 *1-a*）平均电流-电压曲线进行 *SEL* 模型（式 *S4*）拟合的典型示例。与“标称”值 *N=10* 相比，因子 *2* 会使 Γ_1和 Γ_2 值降低（*N=20*）或升高（*N=5*）≈ *1* 倍。三条拟合曲线叠加显示。

该模型适用于 0 K，因为它未考虑电极中的费米-狄拉克电子分布。不过，研究表明，该模型也可合理地用于拟合室温下测得的数据，但电压须低于非共振与共振传输条件之间的转变电压；在该电压下，费米函数的展宽会改变电流-电压曲线的形状，使电流急剧增加。[22-24] 我们通过转变电压光谱（TVS）确定了这一置信偏压窗口，该方法能够估算这一转变区域。图 S5 展示了从 TS 金-S-AZ4/探针分子结（批次#2）的平均 *Ī-V* 得到的转变电压光谱曲线示例。在施加的 -1 至 1 V 电压范围内未观察到极大值。因此，我们将置信偏压窗口设定为 -1 V 至 1 V，用于拟合数据集中的所有 *I-Vs*。其余三个分子结（批次#2）和批次 #1 的四个样品也得出了相同结论。SEL 模型的拟合采用 ORIGIN 软件（2025 版，OriginLab 公司，美国马萨诸塞州北安普敦）的例程完成，使用最小二乘法和 Levenberg–Marquardt 迭代算法。

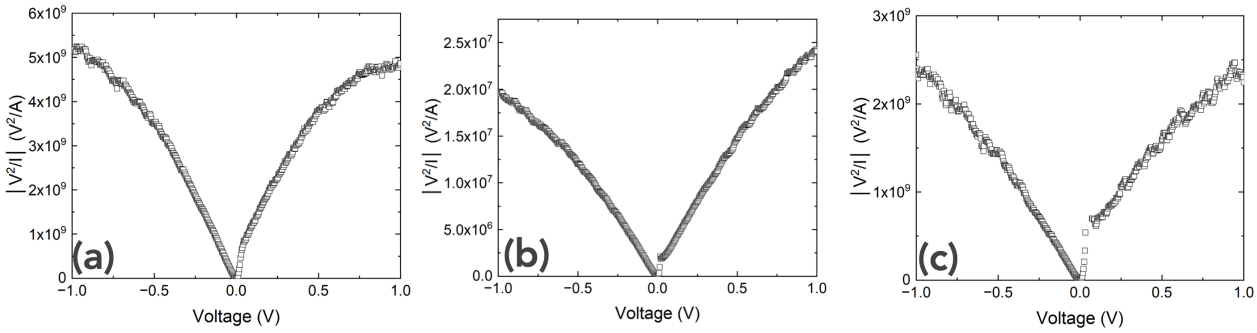


图 ***S5***。*TS-Au-S-AZ4/'p MJ* 分子结的平均 *Ī-V* 的转变电压光谱图（$|V^2/I|$ 对 *V*；数据来自正文图 *1-d*、*h* 和 *i*）：***(a)*** 原始态，***(b)*** 顺式态和***(c)*** 反式状态。

V. 光照。

我们使用了不同波长的发光二极管（来自 ThorLabs），并将其与多模光纤（BF20HSMA01，ThorLabs）耦合：M325F4 的波长为 325 nm，M365FP1 为 365 nm，M385FP1 为 385 nm，M405FP1 为 405 nm；根据供应商数据表（www.thorlabs.com/fiber-coupled-leds?tabName=Overview），其典型半高全宽带宽分别为 12 nm、9 nm、12 nm 和 12 nm。光纤输出端放置在靠近导电原子力显微镜探针的位置（相距数厘米），光的入射角为 ≈ 45°。在这种几何构型下，325 nm、365 nm、385 nm 和 405 nm 波长下的入射光强 P 分别为 ≈ 250 μW、1.1 mW、1.7 mW 和 2 mW（使用 ThorLabs PM204 功率计测量；硅 S120VC 光电探测器置于样品所在位置，光斑面积为 0.71 cm^2）。所有电流-电压曲线均在黑暗中测量。在光照期间，导电原子力显微镜探针被抬起。光强被转换为光子通量（φ=P/hν），再乘以光照时间，用于绘制图 4-b 和图 4-c（正文）中的 x 轴。对于部分批次 #1 样品的测量，我们还使用了波长为 302 nm、功率 P 为 = 0.35 mW 的 Analytik Jena 紫外灯。

异构化动力学（图 4-b 和图 4-c，正文）展示了电流随入射光子数的变化（采用双对数坐标），通过幂律进行经验拟合（拟合参数见表 S4）；幂律指数（线性回归的斜率）用于比较$_{TS}$Au-S-AZn/探针分子结中偶氮苯的开关速度。

trans to cis

	AZ1	AZ2	AZ3	AZ4
Intercept	-72.38 ± 7.59	-18.61 ± 6.45	-35.29 ± 1.24	-64.91 ± 14.77
Slope	3.97 ± 0.41	1.02 ± 0.34	1.97 ± 0.07	3.56 ± 0.79
Residual Sum of Square	0.0679	0.2637	0.004	0.257
Pearson's r	0.9896	0.8651	0.9983	0.9537
R-Square (COD)	0.9793	0.7485	0.9966	0.9096
Adj. R-Square	0.969	0.6646	0.9955	0.8644

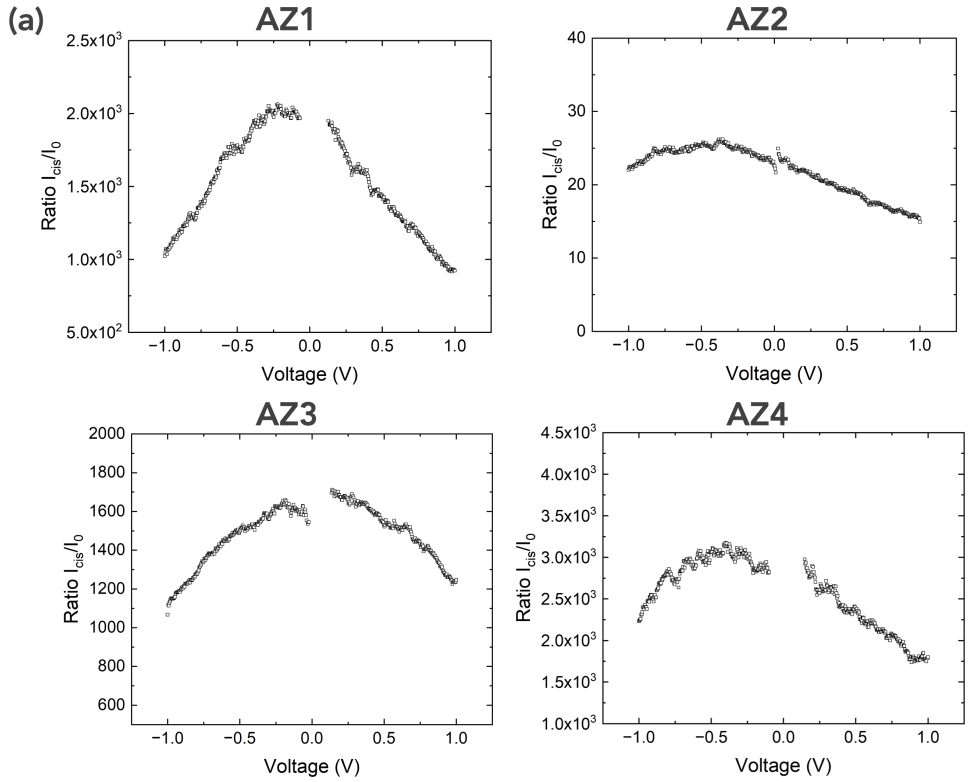
cis to trans

	AZ1	AZ3
Intercept	75.53 ± 3.92	65.78 ± 13.14
Slope	-4.21 ± 0.22	-3.49 ± 0.71
Residual Sum of Squares	0.0057	1.178
Pearson's r	-0.9986	-0.9269
R-Square (COD)	0.9972	0.8591
Adj. R-Square	0.9944	0.8239

表 ***S4***。电流与入射光子数量在双对数坐标下的关系图（正文图 *4*）的线性拟合参数。斜率给出幂律的指数。

VI. 补充数据，批次#2的样品。

图 S3 显示了根据图 1（正文）所示的平均电流-电压（Ī-V）计算得到的电流比值 $R_{cis/0} = I_{cis}/I_0$ 和 $R_{cis/trans} = I_{cis}/I_{trans}$ 随施加电压的变化。



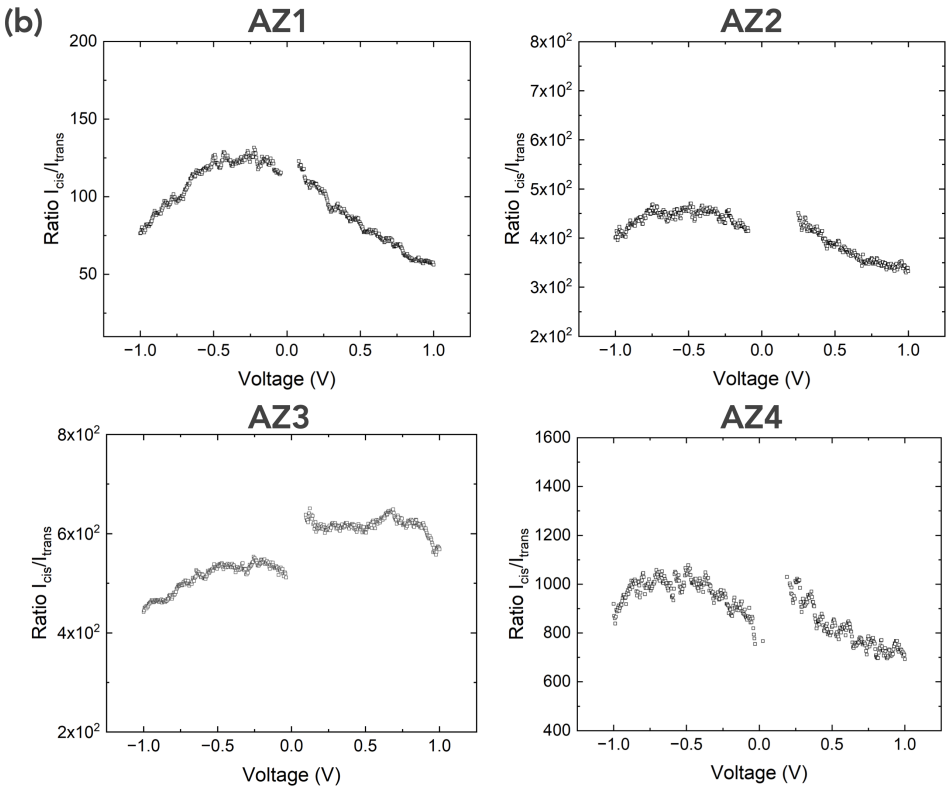


图 ***S6***。***(a)*** $R_{cis/0}$ 和***(b)*** $R_{cis/trans}$ 随电压的变化，该结果由图 *1*（正文）所示的平均电流-电压（$\bar{I}$-V）计算得到。

VII. 批次 #1 的数据样品。

图 S7 显示了采用相同实验方案制备和测量的批次 #1 中四个 $_{TS}$Au-S-AZn/Vp 分子结（n=1 至 4）的 I-V 数据集。SEL 参数、最高占据分子轨道能级 ε_0 以及电子-分子电极耦合能 Γ_1 和 Γ_2 的变化见图 S9 和图 S10。图 S8 给出了电流直方图（在 +/- 0.75 V 下）以及采用对数正态分布进行的拟合（拟合参数见正文表 1）。

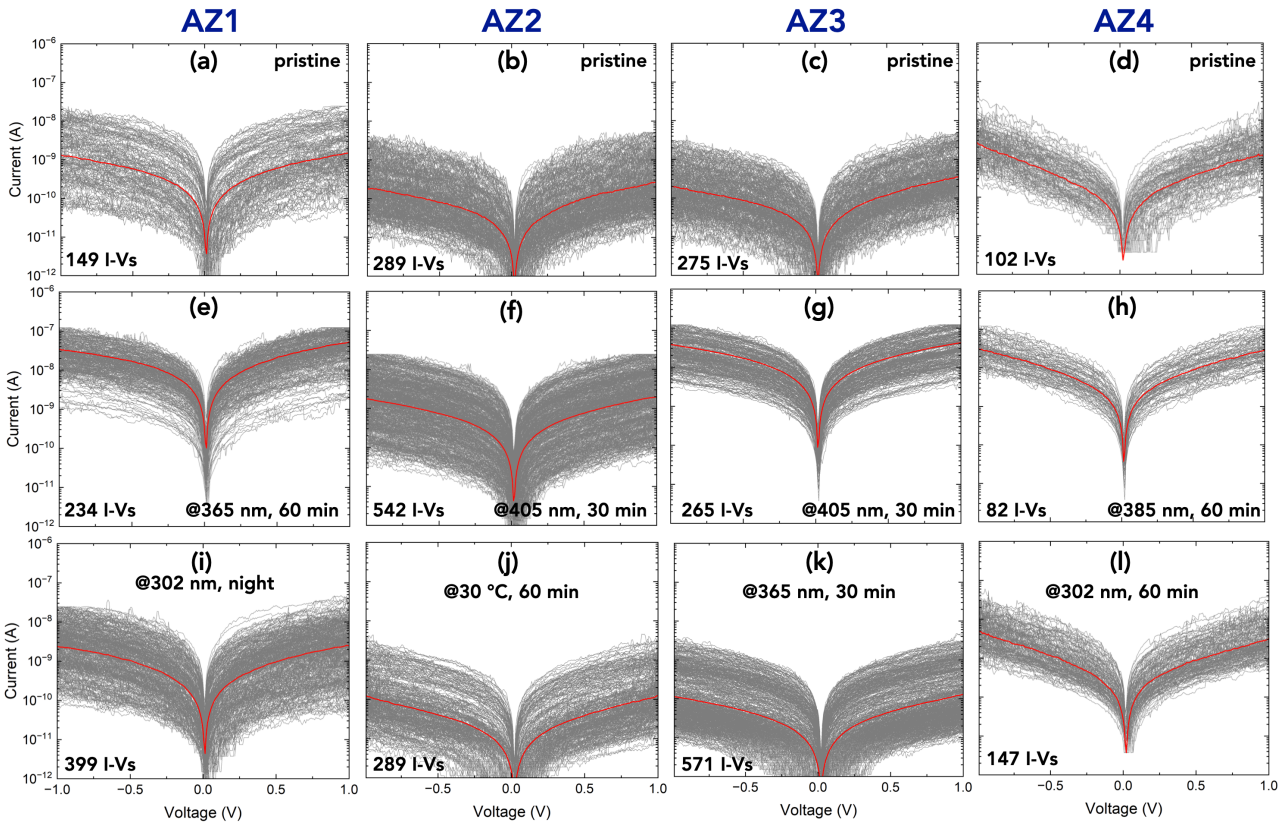


图 ***S7***。四个 *TSAu-S-AZn/'p* 分子结（*n=1* 至 *4*，批次 *#1*）的电流-电压（电流-电压特性）数据集：***(a-d)*** 原始分子结制备后，***(e-h)*** 经光照（*365-405 nm*）诱导反式到顺式异构化后，以及 ***(i-l)*** 经光照（*302-365 nm*）诱导顺式到反式异构化后（*AZ2* 除外，其发生热回异构化）。红线表示平均电流-电压特性曲线。

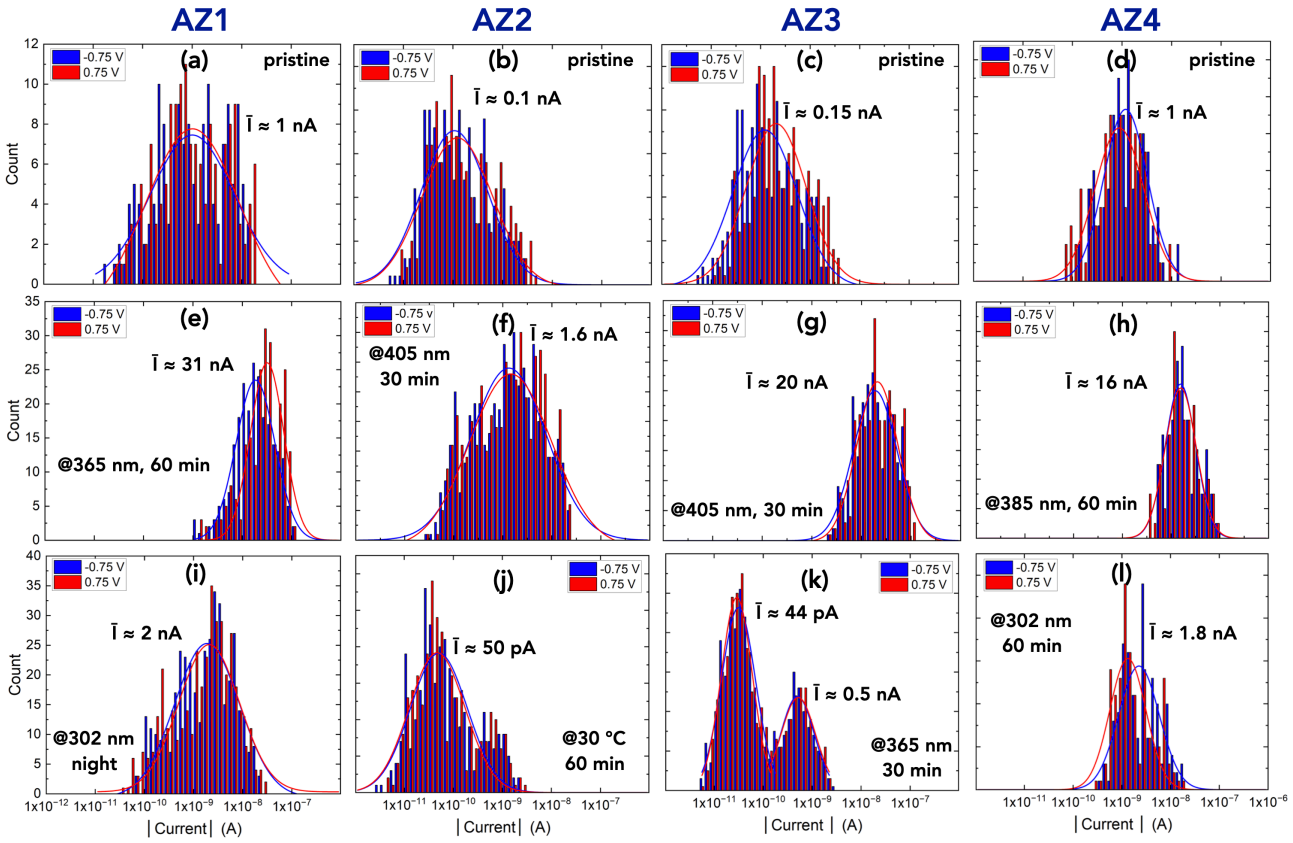


图 ***S8***。直方图 四个 *TS-Au-S-AZn/'p* 分子结在 *+* 和 *-0.75 V* 下电流统计分布的图

（*n=1* 至 *4*，批次 *#1*）：（***a-d***）制备后的原始分子结；（***e-h***）光照射（*365-405 nm*）后诱导反式异构体向顺式异构体异构化；以及（***i-l***）光照射（*302-365 nm*）后诱导顺式异构体向反式异构体异构化（*AZ2* 除外，其发生热回复异构化）。实线为对数正态分布拟合曲线。测量电流的对数正态分布拟合参数以 $\log\text{-}\mu \pm \log\text{-}\sigma$ 表示（$\log \mu$ 为高斯分布在常用对数尺度下的平均值，$\log\text{-}\sigma$ 为对数尺度下的标准差），汇总于表 *1*（正文）。各面板中给出了平均值 $\bar{I}$。该数值为 *+* 和 *-0.75 V* 下两个平均值的平均值，以应对某些情况下存在的小幅不对称性。

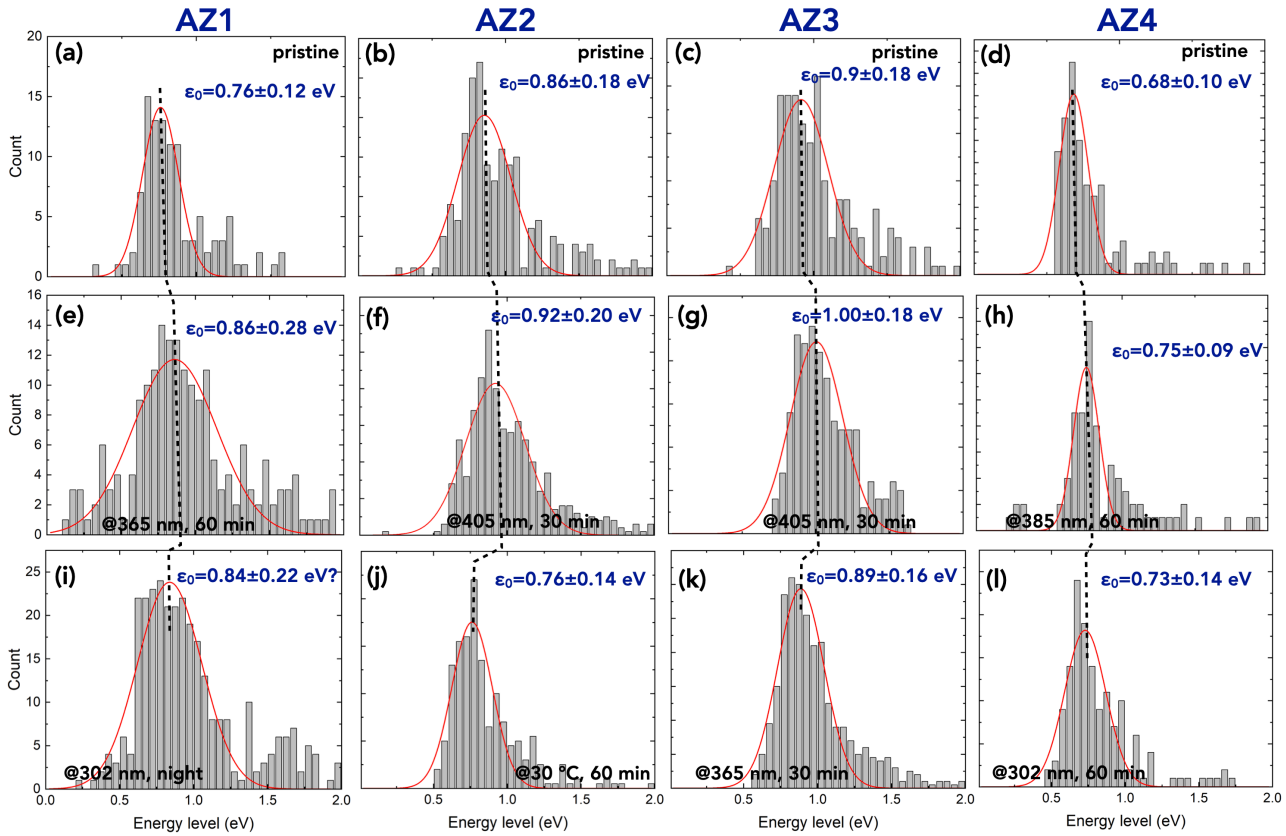


图 ***S9***。四个 *ᴛsAu-S-AZn/'p* 分子结中参与电子转移的能级直方图（*n=1* 至 *4*，批次 *#1*）：***(a-d)*** 原始分子结制备后***(e-h)*** 经光照（*385-405 nm*）诱导反式到顺式异构化后，以及***(i-l)*** 经光照（*302-365 nm*）诱导顺式到反式异构化后（*AZ2* 除外，为热回异构化）。红线为高斯分布拟合曲线。每个面板中均给出了平均值和标准偏差。

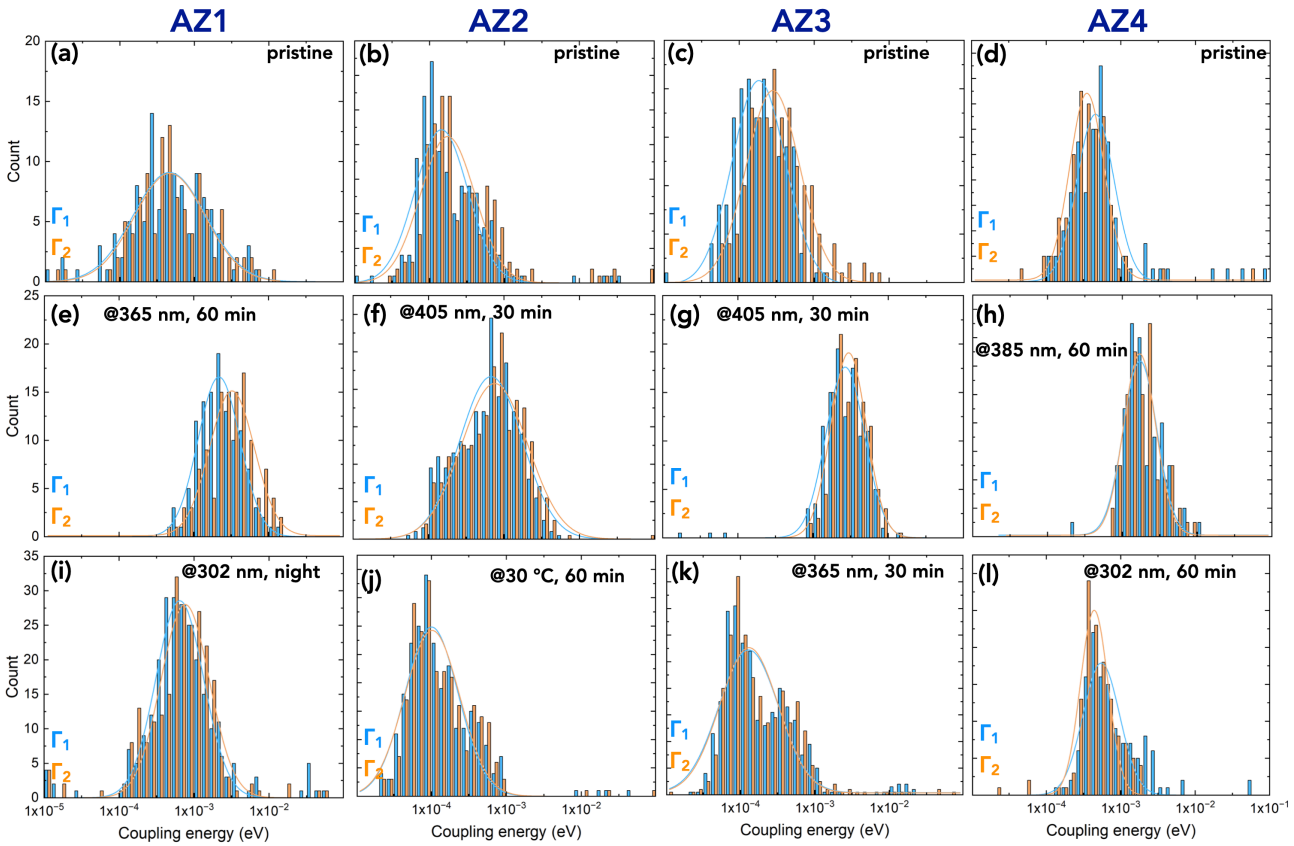
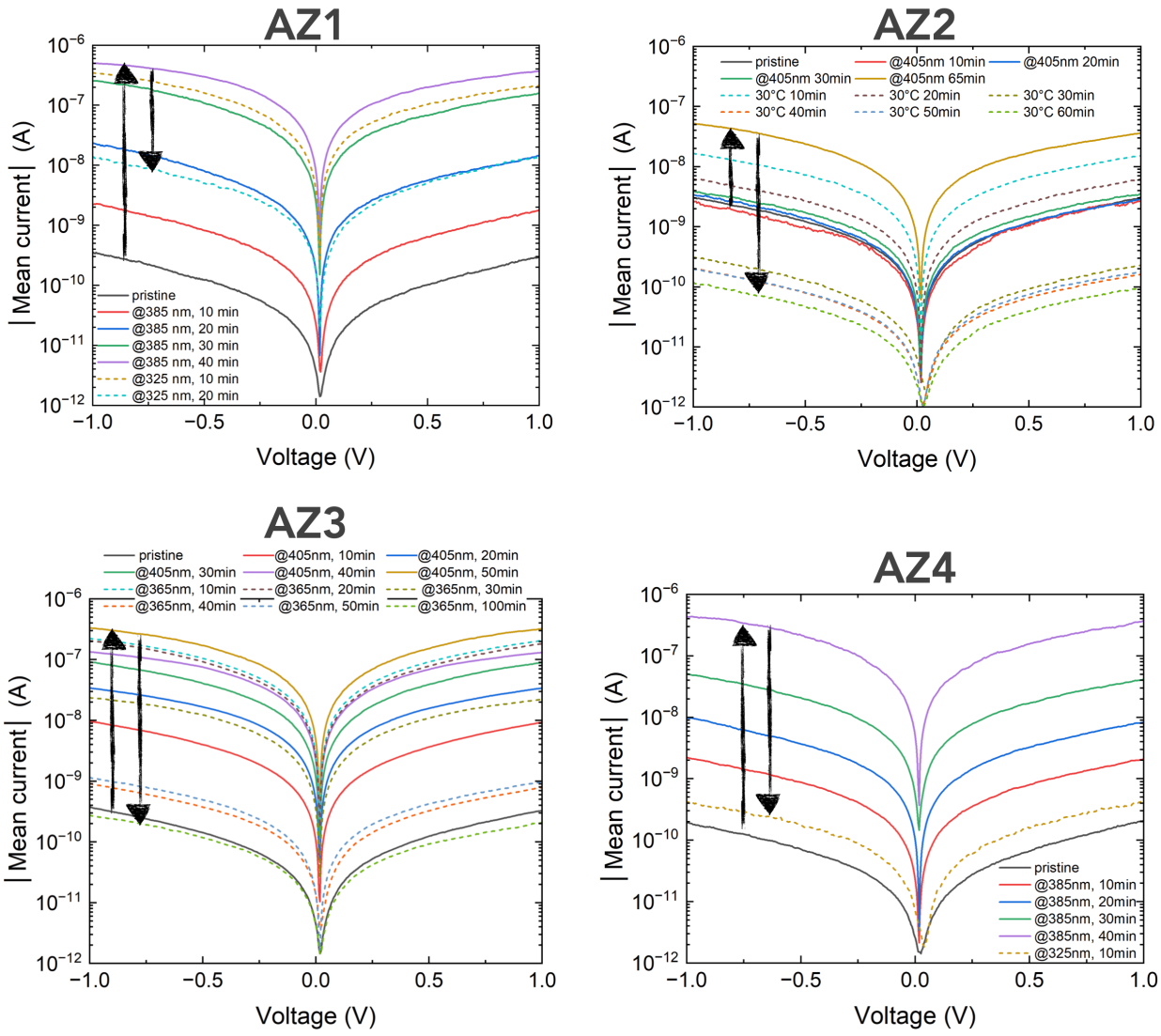


图 ***S10***。通过拟合四个 *TSAu-S-AZn/'p* 分子结（*n=1* 至 *4*，批次 *#1*）的所有 *I-V* 数据集，得到的分子/电极耦合能（Γ_1 和 Γ_2）***(a-d)*** 初始分子结制备后；***(e-h)*** 光照射（*385-405 nm*）后，以诱导反式到顺式的异构化；以及 ***(i-l)*** 光照射（*302-365 nm*）后，以诱导顺式到

反式异构化（*AZ2* 除外，其为热回转异构化）。实线是采用对数正态分布进行的拟合（数值见表*S6*）。在少数情况下（图 *f* 和 *k*），可能出现双峰分布，但由于批次*#2*的数据未能重现这一现象（正文图 *6*），且双峰分布高度重叠，因此未予考虑。

VIII. 异构化动力学（批次#2的样品）。

图S11展示了平均 I-V 曲线随光照时间（或 AZ2 的热加热时间）的变化。



图***S11***。四个*TS-Au-S-AZn/'p* 分子结（批次*#2*）的平均*Ī*-电流-电压曲线图，显示反式到顺式异构化过程中电流的增加（实线电流-电压曲线），以及顺式到反式异构化过程中电流的降低（虚线电流-电压曲线）。面板中标出了波长和时间。

IX. SEL模型参数。

表S5报告了分子/电极耦合能的对数正态拟合参数（正文图6）。表S6给出了批次 #1样品的相同参数（来自图S10）。

		原始	cis	反式
AZ1	Γ_1 Γ_2	-3.71±0.23（0.19） -3.74±0.23 (0.18)	-2.16±0.25 (6.92) -2.34±0.16 (4.57)	-2.91±0.30 (1.23) -2.88±0.31 (1.32)
AZ2	Γ_1 Γ_2	-3.14±0.37 (0.72) -3.15±0.38 (0.71)	-2.41±0.28 (3.89) -2.56±0.17 (2.75)	-3.80±0.25 (0.16) -3.95±0.29 (0.11)
AZ3	Γ_1 Γ_2	-3.56±0.32（0.27） -3.63±0.30 (0.23)	-2.20±0.18 (6.31) -2.24±0.09 (5.75)	-3.34±0.43 (0.46) -3.46±0.45 (0.35)
AZ4	Γ_1 Γ_2	-3.83±0.24 (0.15) -3.83±0.22 (0.15)	-1.99±0.15 (10.23) -2.15±0.07 (7.08)	-3.52±0.17 (0.30) -3.55±0.17 (0.28)

表***S5***。耦合能对数正态分布的参数（正文图*6*，批次*#2*）表示为

$log\text{-}\mu \pm log\text{-}\sigma$ （$log\,\mu$ 是高斯分布在常用对数尺度下的平均值，$log\text{-}\sigma$ 是对数尺度下的标准差）。括号中的数值是Γ_1 和Γ_2 以毫电子伏表示的相应平均值，由$10^{(log\text{-}\mu+3)}$给出。

		原始	cis	反式
AZ1	Γ_1 Γ_2	-3.33±0.48 (0.47) -3.32±0.47（0.48）	-2.49±0.30 (3.24) -2.66±0.28 (2.19)	-3.19±0.32 (0.64) -3.12±0.32 (0.76)
AZ2	Γ_1 Γ_2	-3.84±0.35 (0.14) -3.76±0.36 (0.17)	-3.17±0.42 (0.68) -3.12±0.44 (0.76)	-3.99±0.36 (0.10) -3.98±0.37 (0.10)
AZ3	Γ_1 Γ_2	-3.74±0.36 (0.18) -3.55±0.36 (0.28)	-2.57±0.26 (2.69) -2.53±0.24 (3.39)	-3.88±0.40 (0.13) -3.88±0.39（0.13）
AZ4	Γ_1 Γ_2	-3.34±0.25 (0.46) -3.45±0.23 (0.35)	-2.76±0.23 (1.74) -2.76±0.21 (1.74)	-3.26±0.25 (0.55) -3.36±0.19 (0.45)

表***S6***。耦合能对数正态分布的参数（图 *S10*，批次 *#1*）表示为 $log\text{-}\mu \pm log\text{-}\sigma$ （$log\,\mu$ 为高斯分布在常用对数尺度上的平均值，$log\text{-}\sigma$ 为对数尺度上的标准差）。括号中的数值是Γ_1 和Γ_2 的相应平均值，单位为毫电子伏，由$10^{(log\text{-}\mu+3)}$给出。

X. 密度泛函理论计算。

首先在密度泛函理论（DFT）水平上对分子的几何结构进行气相优化，采用B3LYP泛函[25] 和6-31 G (d,p)基组[26]，并使用Gaussian09软件[27]。将分子倾斜以匹配测得的自组装单分子层厚度，然后通过一个硫原子锚定在金(111)表面上。金表面的晶胞由六层薄层模型构成，每层含有2 × 3 个金原子，晶格参数为：a = 5.76 Å、b = 8.65 Å和α =120°。每个晶胞包含一个分子，对应的理论密度为43.5 Å^2/分子，处于由椭偏测量得到的实验密度范围（≈ 0.3–0.6 nm^2/分子，见表 S2）内。随后，通过弛豫分子和顶层金层来优化界面的几何结构，直至力低于0.01 eV/Å。这里采用GGA.PBE交换-相关泛函描述交换和相关效应，[28] 并通过Grimme修正（PBE+D2）引入色散力。[29] 对于金原子，价电子采用单ζ加极化（SZP）基组展开；对于其余原子，则采用双ζ极化基组（DZP）。

其他原子。芯电子被冻结，并由守恒范数的Troullier—Martins赝势描述。[30] 优化过程中采用100 Ha的密度网格截断和（4×6×1）Monkhorst-Pack k点采样。界面几何结构优化完成后，在金电极顶层上方、距其1.7 Å处添加一层金虚原子，使洁净Au（111）表面的功函数5.25 eV与实验值[31] 及先前的理论研究结果[32, 33] 相符。为构建单分子结，在分子层上方通过假设范德华接触添加第二个金电极；原子间距离取为氢原子和金原子的范德华半径之和（2.86 Å）。为简化起见，我们使用金顶电极代替PtIr（实验中采用的材料），这已在我们先前的工作中得到验证。[34] 这一选择的依据是，该顶电极计算得到的功函数为4.81 eV，与PtIr探针实验功函数4.86 eV相符。[35]

结中的电子输运计算通过结合密度泛函理论（DFT）与非平衡格林函数（NEGF）形式体系[36] ，在QuantumATK Q-2023.12 软件包中实现。[37-39] 交换-相关势采用 GGA.PBE 泛函描述[28] ，而布里渊区采用（6×6×100）k 点采样。网格截断能设为 100 Ha，温度设为 300 K。随后，使用 13x13 k 点网格计算零偏压下的透射谱。这些参数经过仔细测试，以确保透射谱达到收敛。

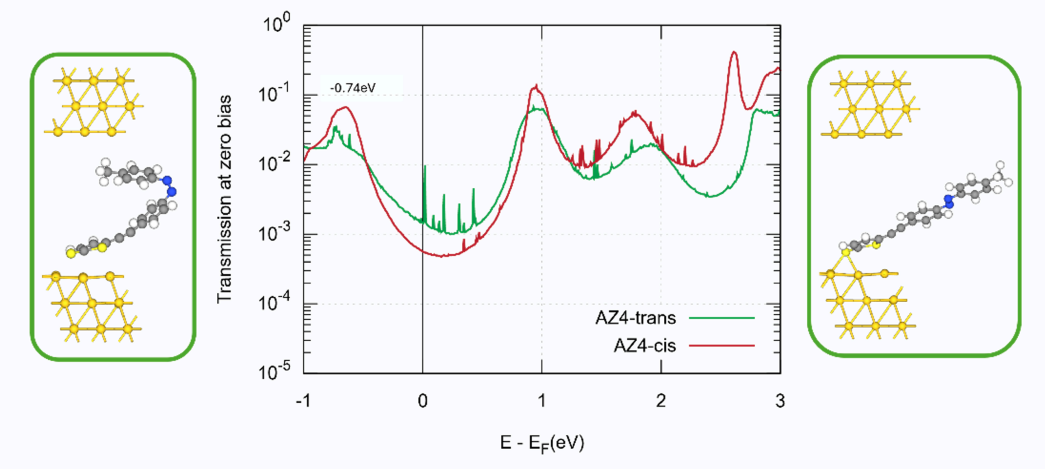


图 ***S12***。*AZ4* 分子结优化原子结构示意图，其中分子分别处于反式（右图）和顺式（左图）状态，以及零偏压下计算得到的电子透射函数。顺式/反式比值在费米能处计算。

参考文献。

(1) Priewisch, B.; Rück-Braun, K. 偶氮苯合成用亚硝基芳烃的高效制备。*J. Org.Chem.***2005年**, *70* (6), 2350–2352.

(2) Yamaguchi, H.; Matsuda, K. 叉指电极上二芳基乙烯–金纳米颗粒网络的光致和电致变色开关。《化学通讯》 **2009年**, *38* (10), 946–947. (3) Niebel, C.; Calard, F.; Jarrosson, T.; Lere-Porte, J. P.; Breton, T.; Serein-Spirau, F. 硅乙烷硫醇衍生物在 Au(111) 上的自发组装：一种化学稳定的硫醇保护基，作为直接形成芳香族金硫醇盐单分子层的前体。《化学通讯》 **2015年**, *51* (36), 7622–7625. (4) Hnid, I.; Yassin, A.; Arbouch, I.; Guérin, D.; van Dyck, C.; Sanguinet, L.; Lenfant, S.; Cornil, J.; Blanchard, P.; Vuillaum

e,

D. 用于太赫兹开关和探测器的分子结。 *Nano Lett.* **2024年**, *24* (8), 2553–2560. (5) Hegner, M.; Wagner, P.; Semenza, G. 用于扫描探针显微镜的超大原子级平坦模板剥离金表面。《表面科学》**1993年**, *291*, 39–46. (6) Weiss, E.; Chiechi, R.; Kaufman, G.; Kriebel, J.; Li, Z.; DuaV, M.; Rampi, M.; Whitesides, G. 缺陷对其……的影响

e

汞滴分子结的电学特性：粗糙和光滑银表面上的正烷基硫醇盐自组装单分子层。《美国化学会志》**2007年**, *129* (14), 4336–4349. (7) Weiss, E. A.; Kaufman, G. K.; Kriebel, J. K.; Li, Z.; Schalek, R.; Whitesides, G. M. 在玻璃、聚合物和焊料支撑体上，通过 Si/SiO 2 模板法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年**, *23* (19), 9686–9694. (8) Ulman, A. 超薄有机膜导论：从朗缪尔-布洛杰特法到自组装; 学术出版社, 1991年. (9) Rabe, J. P.; Knoll, W. 一种表征宏观非均匀薄膜的椭偏法。光学通讯**1986年**, *57* (3), 189–192. (10) Engelkes, V. B.; Daniel Frisbie, C. 烷基硫醇自组装单分子层的纳米压痕与电子隧穿同步测量。《物理化学杂志*B*辑》**2006**, *110* (20), 10011–10020. (11) Smaali, K.; Desbief, S.; FoV, G.; Frederiksen, T.; Sanchez-Portal, D.; Arnau, A.; Nys, J. P.; Leclere, P.; Vuillaume, D.; Clement, N. 硫醇化金纳米晶体的力学和电子性质。《纳米尺度》**2015年**, *7* (5), 1809– 1819. (12) 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. 可重复的单分子电导测量。《科学》**2001**，*294*，571–574。（13）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. 制备与分子单层的电接触。《纳米技术》《纳米技术》**2002年**, *13*, 5–14. (14) Morita, T.; Lindsay, S. 利用带大型金纳米颗粒的导电原子力显微镜测定烷二硫醇的单分子电导。《美国化学学会志》**2007年**, *129* (23), 7262–7263. (15) Johnson, K. L. 接触力学; 剑桥大学出版社, 1987. (16) *WebElements*. h&ps://www.webelements.com/（访问于2026年）。(17) Da&a, S. 介观系统中的电子输运; 剑桥大学出版社, 1995. (18) Cuevas, J. C.; Scheer, E. 分子电子学：理论与实验导论; World ScienVfic, 2010. (19) Magoga, M.; Joachim, C. 并联连接或键合的分子导线的电导。《物理评论*B*》**1999年**, *59*, 16011–16021.

(20) Reuter, M. G.; Hersam, M. C.; Seideman, T.; Ratner, M. A. 电导直方图中协同效应与输运机制的特征。Nano Leters 2012, 12 (5), 2243–2248. (21) Trasobares, J.; Rech, J.; Jonckheere, T.; MarVn, T.; Aleveque, O.; Levillain, E.; Diez-Cabanes, V.; Olivier, Y.; Cornil, J.; Nys, J. P.; et al. 根据电流测量估算π-π电子耦合。Nano Leters 2017, 17 (5), 3215–3224. (22) Grüter, L.; Cheng, F.; Heikkilä, T. T.; González, M. T.; Diederich, F.; Schönenberger, C.; Calame, M. 液体环境中经由C 60分子结的共振隧穿。Nanotechnology 2005, 16 (10), 2143–2148. (23) Bourgoin, J. P.; Vuillaume, D.; Goffman, M.; Filora mo, A. 分子电子学。载于《纳米科学》, Dupas, C., Houdy, P., Lahmani, M. 编；施普林格, 2007. (24) Brunner, J. 通过输运实验深入了解分子结。巴塞尔大学, 2013. (25) Bauschlicher, C. W. 不同泛函精度的比较。Chem. Phys. Let. 1995, 246 (1), 40–44. (26) Rassolov, V. A.; Ratner, M. A.; Pople, J. A.; Redfern, P. C.; CurVss, L. A. 适用于第三周期原子的6-31G*基组。J. Comput. Chem. 2001, 22 (9), 976–984. (27) Frisch, M., et al. Gaussian 09, revision D.01. Gaussian Inc., 沃灵福德 CT 2016. (28) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. 广义梯度近似简明形式。Phys. Rev. Let. 1996, 77 (18), 3865–3868. (29) Grimme, S. 采用长程离散校正构建的半经验GGA型密度泛函。J. Comput. Chem. 2006, 27 (15), 1787–1799. (30) Troullier, N.; MarVns, J. L. 用于平面波计算的高效赝势。Phys. Rev. B 1991, 43 (3), 1993–2006. (31) Michaelson, H. B. 元素的功函数及其周期性。J. Appl. Phys. 1977, (48), 4729–4733. (32) Cornil, D.; Li, H.; Wood, C.; Pourtois, G.; Brédas, J.-L.; Cornil, J. 自组装单分子层沉积对金和银表面功函数的修饰：理论方法与硫醇分解方案选择的影响。ChemPhysChem 2013, 14 (13), 2939–2946. (33) Dyck, C.; Bergren, A. J. 强内建电场可调控具有偶极结构的纳米尺度分子器件的电子性质。Adv. Electron. Mater. 2018, 4 (5), 1700656. (34) Thomas, L.; Arbouch, I.; Guerin, D.; Wallart, X.; van Dyck, C.; Melin, T.; Cornil, J.; Vuillaume, D.; Lenfant, S. 通过超高真空导电AFM探测钴上偶氮苯基自组装单分子层的电导开关。Nanoscale 2021, 13 (14), 6977–6990. (35) Lee, N. J.; Yoo, J. W.; Choi, Y. J.; Kang, C. J.; Jeon, D. Y.; Kim, D. C.; Seo, S.; Chung, H. J. 利用开尔文探针力显微镜研究石墨烯片层的层间屏蔽效应。Appl. Phys. Let. 2009, 95 (22), 222107. (36) Brandbyge, M.; Mozos, J.-L.; Ordejón, P.; Taylor, J.; Stokbro, K. 用于非平衡电子输运的密度泛函方法。Phys. Rev. B 2002, 65 (16), 165401. (37) QuantumATK Q-2023.12, h&ps://www.synopsys.com/manufacturing/quantumatk/atomisVc-simulaVon-products.html.

(38) Smidstrup, S.; Stradi, D.; Wellendorff, J.; Khomyakov, P. A.; Vej-Hansen, U. G.; Lee, M.-E.; Ghosh, T.; Jónsson, E.; Jónsson, H.; Stokbro, K. 用于表面计算的第一性原理格林函数方法：赝势局域基组方法。《物理评论*B*》**2017年**，*96* (19), 195309。(39) Smidstrup, S.; Markussen, T.; Vancraeyveld, P.; Wellendorff, J.; Schneider, J.; Gunst, T.; VersVchel, B.; Stradi, D.; Khomyakov, P. A.; Vej-Hansen, U. G.; 等。QuantumATK：电子与原子尺度建模工具的集成平台。*J. Phys.: Condens. Matter* **2020年**，*32* (1), 015901。