

稠环芳烃分子骨架对单分子电导的影响

王铭桢[#], 王治业[#], 李梦晓, 卢玉华, 王旭, 李云川

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

摘要 分子结内的电荷传输过程受到分子骨架以及锚定基团等多种因素的影响. 为了探索分子骨架对分子结电荷传输特性的影响, 本文设计并合成了3种以不同 π 共轭面积的苯、萘和蒽为分子骨架, 以噻吩为锚定基团的分子(DT-B, DT-N, DT-A), 并结合扫描隧道显微镜裂结技术(STM-BJ)及密度泛函理论(DFT), 对不同 π 共轭面积的稠环芳烃分子结中的电荷传输过程进行了研究. 结果表明, 3种分子均存在高电导(G_H)与低电导(G_L)两种电导态, 对应单分子结中Au- π 与Au-S两种结合构型. 对于 G_L 态, π 共轭面积的增大使得HOMO能级逐渐接近金费米能级, 呈现出 $G_{DT-A} > G_{DT-N} > G_{DT-B}$ 的电导趋势. 对于 G_H 态, 电导值不会随 π 共轭面积的增大而发生明显改变, 但稠环芳烃扭转角的增大会引起空间位阻的增强, 使Au- π 结合概率降低, 导致Au- π 与Au-S两种分子构型的比例发生了改变.

关键词 稠环芳烃; 扫描隧道显微镜裂结技术; 分子结; 结合构型

中图分类号 O625 文献标志码 A doi: 10.7503/cjcu20240429

Influence of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Molecular Framework on Single-molecule Conductance

WANG Mingzhen[#], WANG Zhiye[#], LI Mengxiao, LU Yuhua, WANG Xu, LI Yunchuan^{*}

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

Abstract The charge transport process within molecular junctions is influenced by many factors, including the molecular backbones and anchoring groups. In this paper, to investigate the impact of the molecular backbone on the charge transport properties of molecular junctions, we designed and synthesized three kinds of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) with different fused-ring core (benzene, naphthalene and anthracene) as molecular skeleton and thiophene as anchor group. Scanning tunneling microscope break junction (STM-BJ) measurement and density functional theory (DFT) -based calculations were performed to investigate the charge transport process of single PAHs junctions. The STM experimental results of three molecules exhibit two distinct conductivity states, designated as high conductance states (G_H) and low conductance states (G_L), which correspond to the two binding configurations of Au- π and Au-S within single molecular junctions for three molecules. In the case of the G_L state, the increase of fused-ring core effectively shifts the HOMO level closer to the Au Fermi level, resulting in a conductance trend of $G_{DT-A} > G_{DT-N} > G_{DT-B}$. In the G_H state, the conductance value of three molecular junctions will not change obviously with the increase of π -conjugated area, but the increase in twist angle of PAHs results in an enhancement of steric hindrance, which reduces the probability of Au- π bonding configuration, ultimately leading to a change in the formation ratio of the two molecular configurations of Au- π and Au-S.

Keywords Polycyclic aromatic hydrocarbon; Scanning tunneling microscope break junction (STM-BJ); Molecular junction; Contact configuration

收稿日期: 2024-09-16. 网络首发日期: 2024-11-25.

联系人简介: 李云川, 男, 博士, 副教授, 主要从事单分子导线合成和电导特性研究. E-mail: yc.l@wust.edu.cn

[#] 共同第一作者.

由于硅基电子学固有的局限性,采用有机分子作为电子器件的功能单元引起了研究者的广泛关注^[1].通过单分子结的电荷输运是设计和开发分子电子器件的关键^[2].随着单分子电导技术的快速发展,它在分子开关^[3-5]、整流器^[6,7]与存储器^[8,9]等领域中展现出巨大的潜力^[10].研究表明,分子结构^[11,12]及分子与电极之间接触构型^[13-15]都能影响分子的电子传输能力.当分子具有较小的最高占据分子轨道与最低未占据分子轨道(HOMO-LUMO)间隙,并且分子锚定基团与电极之间存在强烈的耦合作用时,通常能显著提高其电子传输能力.噻吩及其衍生物因优异的电学性能和可调节的化学特性,已成为有机电子学中有机半导体材料的重要组成部分^[16,17].此外,噻吩作为锚定基团的分子能够与金电极形成稳定的连接^[18,19],从而构筑单分子结,这显著拓宽了单分子器件设计的分子结构基础,为进一步发展和优化单分子电导特性提供了丰富的可能性.然而,由于锚定基团与分子骨架相连,锚定基团的性质会受到骨架的影响,进而影响锚定基团与电极之间的相互作用^[20],因此,对于分子骨架的研究也受到了广泛的关注.

与烷烃等饱和体系相比, π 共轭体系相对具有更高的分子电导^[21,22],由于电子的离域性增强了电荷在跳跃及隧穿过程中的传输效率,高共轭体系通常是分子骨架的首选.稠环芳烃是刚性的、平面的和芳香的,并且芳香环之间的强共轭作用可以有效促进电荷传递^[23],因此,它是一种研究电子传输的理想模型^[24].

稠环芳烃具有优异的光电性质,其大分子衍生物还具有如柔韧性、弹性与延展性等^[25]良好的力学性能,这些独特的性质使它们在电子学、光子学、能量和生物传感方面具有广泛的应用价值.得益于这些独特性质,稠环芳烃有潜力作为有机光电功能材料和分子电子学领域的重要桥梁,为单分子器件中分子结的研究打下坚实基础.

本文采用扫描隧道显微镜裂结法(Scanning tunneling microscope break junction, STM-BJ)探究了基于噻吩为锚定基团的3种不同稠环芳烃分子(DT-B, DT-N与DT-A)的电学特性.结果表明,3种分子在电极之间均能形成高低两种不同电导值,高电导与低电导分别对应 Au- π 与 Au-S 结合构型.同时,稠环芳烃面积的改变会使分子的HOMO能级发生改变,从而使由 Au-S 主导的低电导发生变化,形成 $G_{DT-A} > G_{DT-N} > G_{DT-B}$ 趋势.然而,稠环芳烃面积的增加并不会影响以 Au- π 为主导的高电导,但是会增大分子的空间位阻,进而降低了分子与电极的成结率.这些研究对深入理解稠环芳烃的电荷传输能力的影响具有重要意义.

1 实验部分

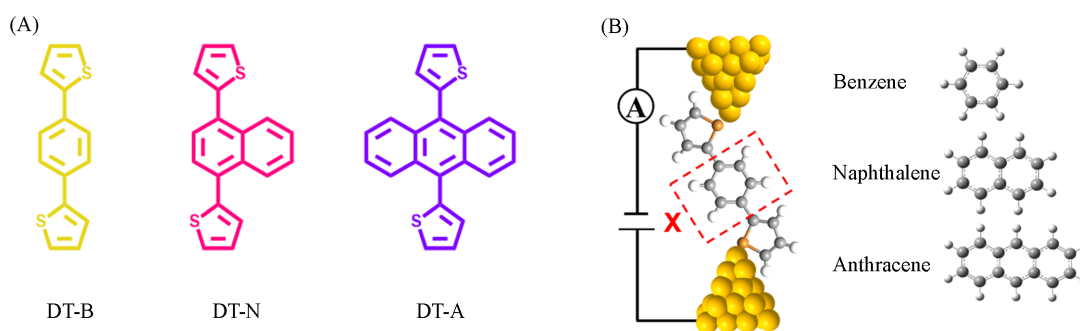
1.1 试剂与仪器

4,4,5,5-四甲基-2-(噻吩-2-基)-1,3,2-二氧硼烷(纯度98%)、1,4-二溴苯(纯度98%)、1,4-二溴萘(纯度98%)、9,10-二溴蒽(纯度98%)和四(三苯基膦)钯[Pd(0),纯度98%],韶远科技(上海)有限公司;氘代氯仿(Chloroform-d,纯度99.96%D),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;金丝(纯度99.99%)、无水碳酸钾(K₂CO₃,分析纯)、甲苯(Tol,纯度99.5%)、无水乙醇(EtOH,优级纯)、浓盐酸(质量分数36%)、浓硫酸(质量分数90%)和过氧化氢(质量分数 \geq 30%),国药集团化学试剂有限公司;1,2,4-三氯苯(TCB,纯度99%),美国Sigma公司;去离子水(电阻率18.2 M Ω ·cm).

600 MHz核磁共振波谱仪(NMR),瑞士Bruker公司;岛津UV-2000型紫外-可见分光光度计(UV-Vis),日本Shimadzu公司;CHI600D型电化学工作站,美国CH Instruments公司;Covap型热蒸发真空镀膜机,加拿大Angstrom Engineering公司.

1.2 实验过程

1.2.1 分子溶液的制备 DT-B, DT-N与DT-A 3种分子的合成路线见图S1(本文支持信息),化合物的¹H NMR谱见图S2~图S4[本文支持信息S1,分子结构见Scheme 1(A)].首先,将DT-B, DT-N与DT-A分子分别溶解在有机溶剂1,2,4-三氯苯中配制成0.1 mmol/L的分子溶液,然后,在超声仪中超声10 min,使分子在溶剂中完全溶解.



Scheme 1 Structures(A) and schematic diagram of molecular junction(B) of DT-B, DT-N and DT-A

X=Benzene, Naphthalene, Anthracene.

1.2.2 电极的制备 金探针首先将直径为0.2 nm的金丝在浓盐酸和乙醇体积比为1:1的混合溶液中进行电化学腐蚀。腐蚀过的针尖需浸入食人鱼溶液($\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 体积比为3:1)中清洗3 min,最后,将清洗过的针尖依次浸入到去离子水和无水乙醇中再次清洗。

利用热蒸发真空镀膜机^[26]先将20 nm的铬薄膜沉积在硅片上,再将100 nm的金覆盖在铬薄膜上来制备金基底,为了防止其氧化,在金基底制备完成后立刻放入真空干燥箱中进行保存。在使用之前,应先使用无水乙醇清洗其表面,接着使用氩气吹干,最后通过氢火焰退火来获得Au(111)面。

1.2.3 电导的测量 在室温条件下,通过自主搭建的单分子识别仪^[26-28]进行STM-BJ测量。实验过程见Scheme 1(B)。首先,金纳米探针通过步进电机控制向下移动,当探针非常接近金基底时,进一步使用高精度的压电陶瓷继续向下运动。当探针与金基底接触后,探针以20 nm/s的速度开始向上移动,逐渐远离金基底,形成一个纳米间隙。随着纳米间隙的增大,尺寸与间隙相同或相近的分子会桥接在探针与基底之间,进而形成分子结。继续向上移动探针至一定程度时,分子结会发生断裂。在此过程中,记录电流随距离变化的曲线。

实验设置电压为100 mV,采样率为10 kHz,放大倍数为 10^6 V/A。通过多次重复探针与基底不断形成与断裂的过程,采集了上万条典型曲线,并通过自主编写的LabVIEW程序对曲线进行统计分析^[29],随后通过绘制电导直方图来确定分子的电导值。

2 结果与讨论

2.1 STM-BJ电导

测量了DT-B, DT-N和DT-A单分子电导-位移典型曲线[图1(A)~(C)]。可以看到两个电导平台(绿色阴影部分和黄色阴影),每个电导平台都代表分子与电极连接形成了单分子结。对上万条曲线进行数据分析,最终绘制单分子的电导直方图[图1(D)~(F)]。DT-B, DT-N与DT-A 3个分子均出现了两个电导峰值,表明分子在电极之间存在两种不同的结合构型,分别对应高电导(G_H)和低电导(G_L),并且高低电导之间存在大约1~2个数量级之间的差别。从电导直方图中可以观察到这3个分子的 G_H 分别为 $10^{-2.26} G_0$ (约0.426 μS), $10^{-2.26} G_0$ (约0.426 μS)和 $10^{-2.24} G_0$ (约0.446 μS)(其中, G_0 为量子电导, $G_0=2e^2/h=77.48 \mu\text{S}$, h 为普朗克常数, e 为电子电荷),与其对应的 G_L 分别为 $10^{-3.94} G_0$ (约 $8.90 \times 10^{-3} \mu\text{S}$), $10^{-3.85} G_0$ (约 $1.09 \times 10^{-2} \mu\text{S}$)和 $10^{-3.79} G_0$ (约 $1.26 \times 10^{-2} \mu\text{S}$)。我们组^[26]近期研究了以噻吩作为锚定基团形成单分子结时出现两种电导状态的成因机理,为了进一步确定高低电导归属态,统计了3个分子的分子结长度(图S5,见本文支持信息S2),其中,低电导对应的台阶长度分别为(0.234±0.04), (0.228±0.05)和(0.230±0.04) nm,高电导对应的台阶长度分别为(0.212±0.04), (0.209±0.05)和(0.186±0.03) nm。可见,DT-B, DT-N和DT-A 3个分子的高电导的分子结长度均低于低电导对应的长度。此外,Venkataraman等^[30]也得出以Au- π 连接方式形成的分子结产生的电导比通过化学键接触形成的分子结更大的结论,大约存在1个数量级的差别。因此, G_H 与 G_L 分别由噻吩 π 轨道和噻吩S原子与金电极相互作用产生。随着稠环芳烃面积的增大,由Au- π 作用产生的高电导基本不变,而由Au-S作用

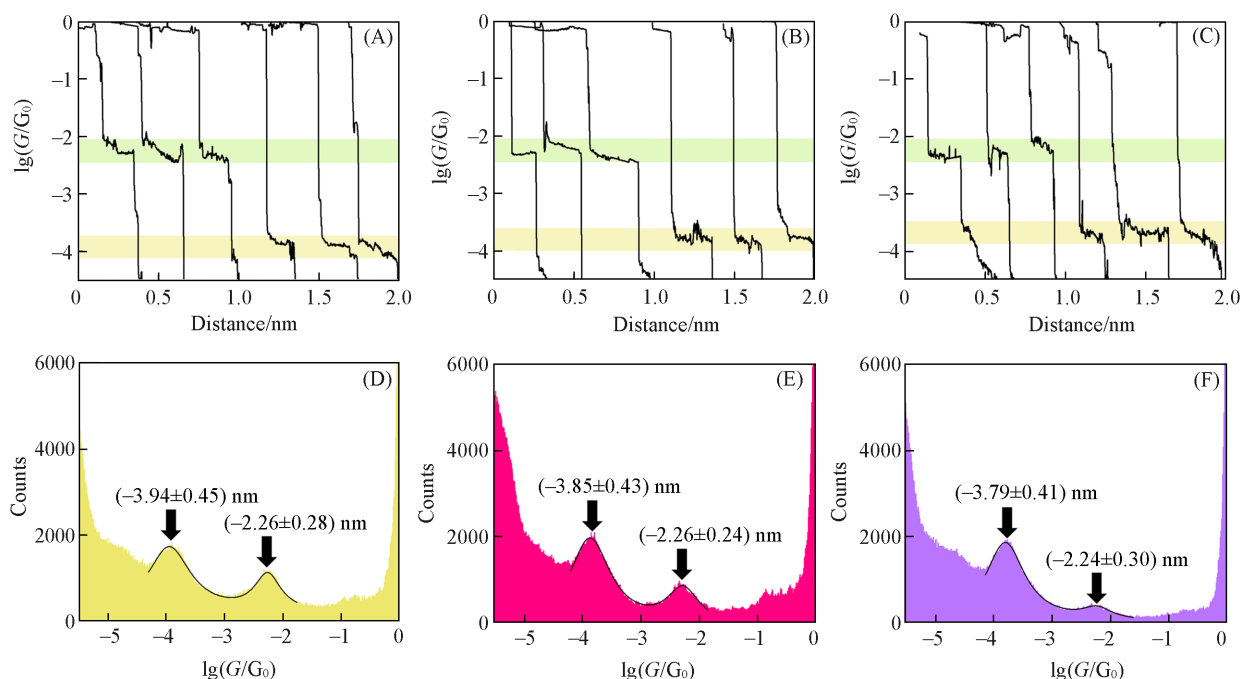


Fig. 1 Typical conductance-distance curves(A—C) and conductance histograms(D—F) of DT-B(A, D), DT-N(B, E) and DT-A(C, F)

产生的低电导存在 $G_{DT-A} > G_{DT-N} > G_{DT-B}$ 递增的顺序.

2.2 高电导

对于 Au- π 主导产生的高电导, 分子骨架中稠环芳烃面积改变的影响并不明显. 首先, 通过理论计算优化这 3 个分子并计算了金团簇与分子的相互作用能. 计算模拟采取 3 个 Au 原子的 Au₃ 团簇, 并将团簇与噻吩的距离设置为 0.25 nm, 采取 B3LYP 泛函, 对 C, H 和 S 原子选用 6-31G(*d,p*) 基组, 对 Au 原子采用 LanL2DZ 赝势来描述. 同时, 采用 Grimme-D3 色散校正方法(GD3BJ) 来处理分子间的色散相互作用. 3 个分子和金团簇优化后的结构如图 2 所示, DT-B, DT-N 和 DT-A 3 个分子与金的相互作用能分别为 -88.99, -85.48 和 -99.33 kJ/mol, 其相互作用能的计算如下^[31]:

$$\Delta E = E_{\text{complex}} - E_{\text{Au-cluster}} - E_{\text{organic-molecule}} \quad (1)$$

式中: E_{complex} (kJ/mol) 为分子与金团簇结合后的能量; $E_{\text{Au-cluster}}$ (kJ/mol) 为金团簇的能量; $E_{\text{organic-molecule}}$ (kJ/mol) 为单个有机分子的能量. 结果表明, DT-B, DT-N 与 DT-A 分子和金团簇以 Au- π 结合的相互作用能十分接近, 说明稠环芳烃 π 共轭面积的改变对 Au- π 结合的相互作用能影响并不大. 为了评估 3 个分子中噻吩环的 π 电子离域程度, 计算了 3 个分子中噻吩的核独立化学位移[NICS(1)_{zz}]. DT-B, DT-N

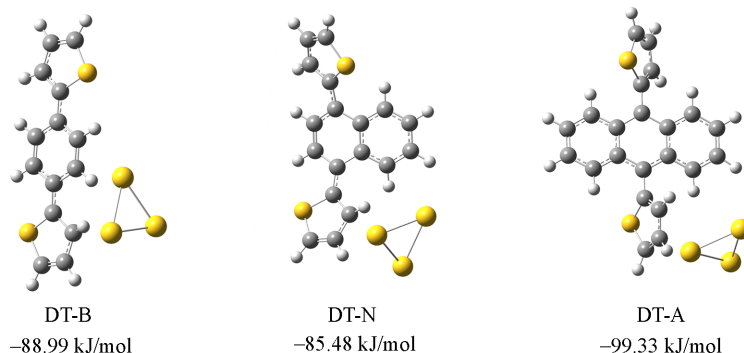


Fig. 2 Optimized structures and interaction energies of DT-B, DT-N and DT-A molecules with gold electrodes in Au- π binding configurations

和DT-A分子中噻吩环对应的NICS(1)_{zz}值分别为-21.76, -23.55和-24.86, 具体计算方法详见S3(本文支持信息). 这些数值比较接近, 表明稠环芳烃的 π 共轭变化对噻吩 π 电子的离域程度的影响并不显著. 接下来, 采用密度泛函理论和非平衡格林函数方法(DFT+NEGF)对DT-B分子以Au- π 结合方式形成的Au/DT-B/Au分子结进行了结构优化, 并计算了相应的透射谱(图S6, 见本文支持信息), 计算细节见S4(本文支持信息). 在金费米能级处分子的电导值为 $4.82 \times 10^{-2} G_0$ (约 $3.73 \mu\text{S}$), 比其以Au-S结合的低电导值($7.86 \times 10^{-4} G_0$, 约 $6.09 \times 10^{-2} \mu\text{S}$)高出2个数量级, 这与实验测量的电导趋势一致.

2.3 低电导

为了探讨Au-S主导的低电导差异性, 通过循环伏安法(CV)和UV-Vis探究了3个分子的电化学性能(图S7, 见本文支持信息), 并绘制了分子相对于金费米能级(E_F)的能级图[图3(A)和表1(其中, E_{ox} 为测试氧化电位)], 细节见S5(本文支持信息). 结果显示, 3个分子的HOMO能级分别为-5.59, -5.57和-5.55 eV, 其相较于LUMO更接近于金费米能级^[32], 因此, 这3个分子的主要电荷传输通道为HOMO轨道. DT-B, DT-N和DT-A 3个分子的HOMO轨道相对于金费米能级的隧穿势垒(ε , eV)分别为0.99, 0.97和0.95 eV. ε 与G之间的关系为

$$G = G_0 \Gamma(E_F) = \frac{\Gamma^2}{\varepsilon^2 + \Gamma^2} G_0 \quad (2)$$

式中: Γ 为耦合强度. 可见, 耦合强度 Γ 越大, HOMO轨道与金电极之间的隧穿势垒 ε 越小, 会产生更大的电导^[16,33-36].

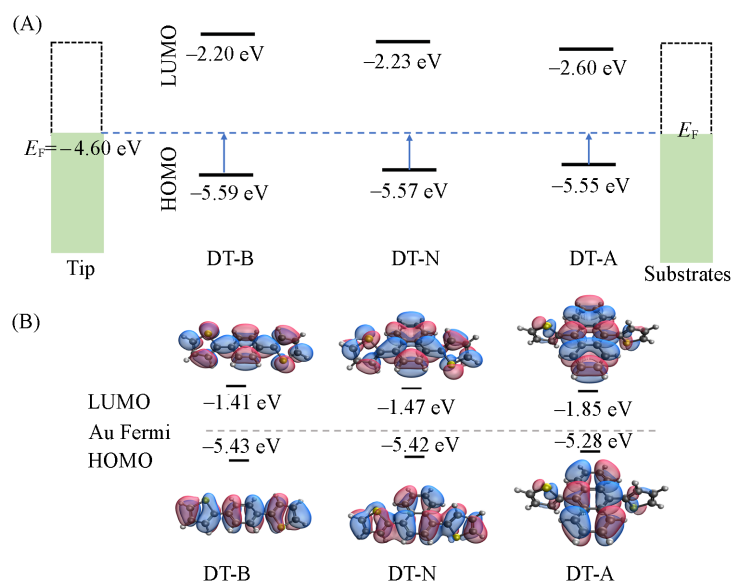


Fig. 3 Experimental(A) and calculated(B) energy level diagrams for DT-B, DT-N and DT-A relative to the Au Fermi energy level

Table 1 Data measured by CV and UV-Vis

Molecule	E_{ox}/V	λ_{obs}/nm	E_{HOMO}/eV	E_{LUMO}/eV	E_g/eV	ε/eV
DT-B	1.32	366	-5.59	-2.20	3.39	0.99
DT-N	1.30	371	-5.57	-2.23	3.34	0.97
DT-A	1.28	420	-5.55	-2.60	2.95	0.95

通过密度泛函理论(DFT)计算得到的前线分子轨道表明, 稠环芳烃 π 共轭面积越大, HOMO相对于金费米能级的隧穿势垒越小, 同时HOMO-LUMO间隙(E_g)越小[图3(B)], 其电导越大. 这一结论与上述实验结果一致. 进一步采用DFT+NEGF方法对Au-S连接方式形成的3个分子结进行结构优化[图4(A)], 同时进行了相关的透射谱计算[图4(B)]. 结果表明, Au/DT-B/Au, Au/DT-N/Au和Au/DT-A/Au在金费米能级处的电导分别为 $7.86 \times 10^{-4} G_0$ (约 $6.09 \times 10^{-2} \mu\text{S}$), $1.16 \times 10^{-3} G_0$ (约 $8.99 \times 10^{-2} \mu\text{S}$)和 $3.28 \times 10^{-3} G_0$ (约 $2.54 \times 10^{-1} \mu\text{S}$), 与实验测量的趋势($G_{DT-A} > G_{DT-N} > G_{DT-B}$)一致.

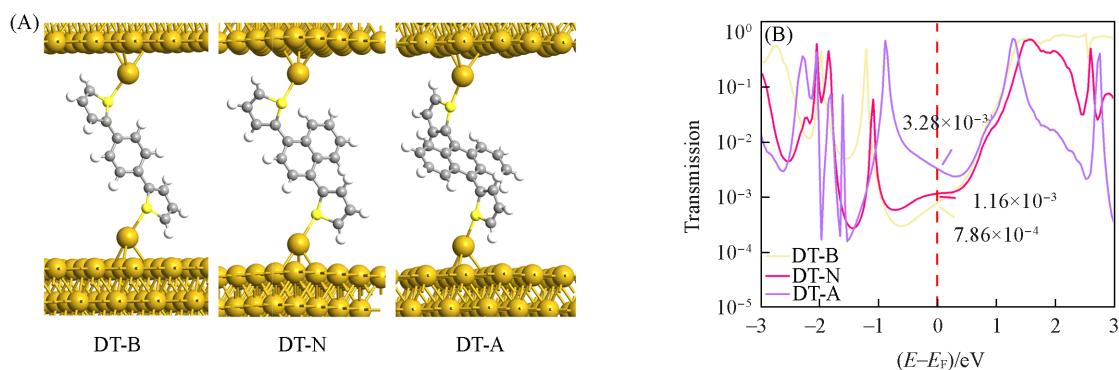


Fig. 4 Au-S junction geometries(A), transmission spectra(B) for DT-B, DT-N and DT-N with Au-S contact

2.4 成结率

随着稠环芳烃面积的增大,由 Au- π 主导的高电导成结机率出现显著降低,尤其当稠环芳烃增加到 3 个芳香环时,高电导峰对应的分子结出现概率最低,而 π 共轭面积的增加对 Au-S 主导低电导的成结机率影响并不大,3 个分子的成结率统计列于表 2. 将挑选出的电导-距离曲线进行汇总,构建了电导-距离二维强度图[图 5(A)~(C)]. 研究表明^[37], Au-S 连接依靠共价键方式进行结合,而 Au- π 连接则是非共价相互作用,对于相同骨架的分子而言,分子与电极的结合方式由 Au-S 连接占主导地位.

Table 2 Summary of conductance and formation rate of DT-B, DT-N and DT-A

Molecule	Conductance/ μS		Formation probability(%)		Ratio of formation probability
	Au- π	Au-S	Au- π	Au-S	
DT-B	4.26×10^{-1}	8.90×10^{-3}	25.4	74.6	0.34 : 1
DT-N	4.26×10^{-1}	1.09×10^{-2}	24.3	75.7	0.32 : 1
DT-A	4.46×10^{-1}	1.26×10^{-2}	9.7	90.3	0.11 : 1

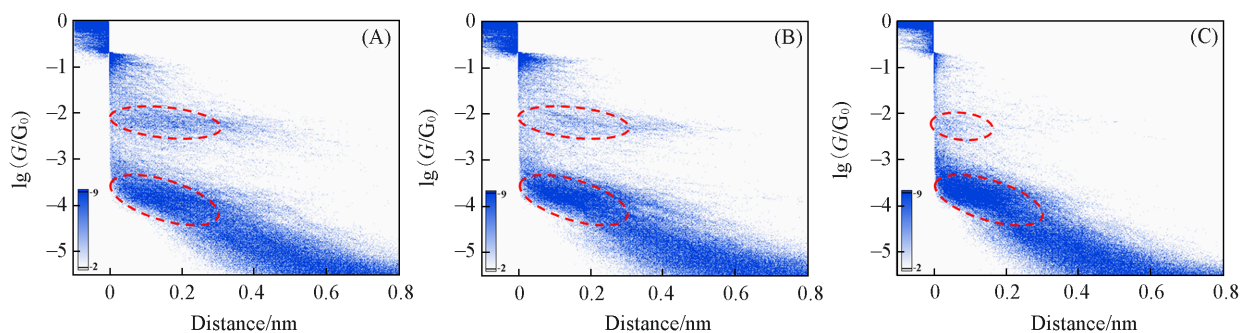


Fig. 5 Two-dimensional distribution of molecular conductance-distance traces for DT-B(A), DT-N(B) and DT-A(C)

进一步在 DT-B, DT-N 与 DT-A 3 个分子的优化结构中计算出了噻吩与分子骨架的扭转角[图 6(A)~(C)]. 结果发现,稠环芳烃面积的增大会增加分子的扭转角,而扭转角的增加则会增大空间位阻^[38-40],

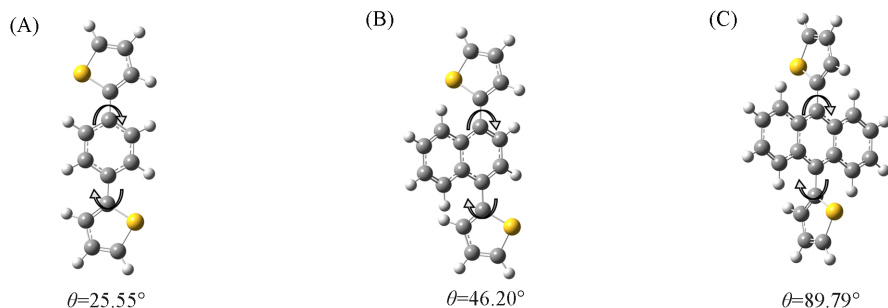


Fig. 6 Torsion angle measurements of DT-B(A), DT-N(B) and DT-A(C)

进而直接影响分子与电极之间的结合,降低 Au- π 构型的成结率. Au- π 电导对结构不敏感的现象在 Tao 等^[41]的研究中也有体现.

3 结 论

通过 STM-BJ 和第一性原理的方法,研究了以噻吩为锚定基团、不同 π 共轭面积稠环芳烃分子结的电学性质. 结果表明, 3 个分子在电极之间均能形成高电导 G_H 与低电导 G_L 两种不同的电导峰, 分别对应 Au- π 和 Au-S 两种不同的结合构型. 随着稠环芳烃面积的增大, 分子的 HOMO 能级逐渐靠近金费米能级, Au-S 结合构型对应的低电导 G_L 逐渐增大 ($G_{DT-A} > G_{DT-N} > G_{DT-B}$). 此外, 稠环芳烃面积的增加对高电导 G_H 的影响并不明显, 但使噻吩与分子骨架的扭转角增大, 从而增大了空间位阻效应, 降低 Au- π 结合的成结率. 研究揭示了不同稠环芳烃骨架对分子结的电荷传输能力及成结构型的影响, 从单分子电学角度为高导电性有机半导体材料的设计和开发提供了研究支撑.

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20240429>.

感谢武汉科技大学材料学部肖博怀老师为本文提供的宝贵建议.

参 考 文 献

- [1] Zhen S. J., Mao J. C., Chen L., Ding S. Y., Luo W. W., Zhou X. S., Qin A. J., Zhao Z. J., Tang B. Z., *Nano Lett.*, **2018**, *18*(7), 4200—4205
- [2] Kaliginedi V., Moreno-García P., Valkenier H., Hong W. J., García-Suárez V., Buitter P., Otten J., Hummelen J., Lambert C., Wandlowski T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, *134*, 5262—5275
- [3] Cabanes V., Dyck C., Osella S., Cornil D., Cornil J., *ACS Appl. Mater.*, **2021**, *13*, 27737—27748
- [4] van der Molen S. J., Liljeroth P., *J. Phys.: Condens. Matter*, **2010**, *22*(13), 133001
- [5] Meng F. B., Hervault Y., Shao Q., Hu B., Norel L., Rigaut S., Chen X. D., *Nat. Commun.*, **2014**, *5*, 3023
- [6] Kim T., Liu Z. F., Lee C., Venkataraman L., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2014**, *111*, 10928—10932
- [7] Dyck C., Ratner M., *Nano Lett.*, **2015**, *15*, 1577—1584
- [8] Carlotti M., Soni S., Kumar S., Ai Y., Sauter E., Zharnikov M., Chiechi R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, *57*, 15681—15685
- [9] Pease A., Jeppesen J., Stoddart J., Luo Y., Collier C., Heath J., *Acc. Chem. Res.*, **2001**, *34*, 433—444
- [10] Fallaque J., Rodríguez-González S., Díaz C., Martín F., *Nanoscale*, **2022**, *14*, 464—472
- [11] Salomon A., Cahen D., Lindsay S., Tomfohr J., Engelkes V., Frisbie C., *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 1881—1890
- [12] Venkataraman L., Klare J., Nuckolls C., Hybertsen M., Steigerwald M., *Nature*, **2006**, *442*, 904—907
- [13] Chen F., Li X. L., Hihath J., Huang Z. F., Tao N. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 15874—15881
- [14] Ko C., Huang M. J., Fu M., Chen C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 756—764
- [15] Wang Y. H., Hong Z. W., Sun Y. Y., Li D. F., Han D., Zheng J. F., Niu Z. J., Zhou X. S., *J. Phys. Chem. C*, **2014**, *118*, 18756—18761
- [16] Ohto T., Inoue T., Stewart H., Numai Y., Aso Y., Ie Y., Yamada R., Tada H., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2019**, *10*(18), 5292—5296
- [17] Turkoglu G., Cinar M., Ozturk T., *Top. Curr. Chem.*, **2017**, *375*(6), 84
- [18] Ie Y., Tanaka K., Tashiro A., Lee S., Testai H., Yamada R., Tada H., Aso Y., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2015**, *6*(18), 3754—3759
- [19] Zhou J., Yang Y. X., Liu P., Camillone N., White M., *J. Phys. Chem. C*, **2010**, *114*(32), 13670—13677
- [20] Mao J. C., Peng L. L., Li W. Q., Chen F., Wang H. G., Shao Y., Zhou X. S., Zhao X. Q., Xie H. J., Niu Z., *J. Phys. Chem. C*, **2017**, *121*, 1472—1476
- [21] Isshiki Y., Nishino T., Fujii S., *J. Phys. Chem. C*, **2021**, *125*, 3472—3479
- [22] Liu Y. R., Ornago L., Carlotti M., Ai Y., Abbassi M., Soni S., Asyuda A., Zharnikov M., Zant H., Chiechi R., *J. Phys. Chem. C*, **2020**, *124*, 22776—22783
- [23] Yang Y., Davidson E., Yang W. T., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2016**, *113*, E5098—E5107
- [24] Kim B., Choi S., Zhu X., Frisbie D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, *133*, 19864—19877
- [25] Samorí P., Feng X. L., Bonifazi D., *ChemPlusChem*, **2019**, *84*, 1177—1178
- [26] Li Y. C., Xiao B. H., Chen R. S., Chen H. J., Dong J. Q., Liu Y. C., Chang S., *Chem. Commun.*, **2019**, *55*, 8325—8328
- [27] Huang M. Z., Zhou Q. H., Liang F., Yu L., Xiao B. H., Li Y. C., Zhang M. Y., Chen Y., He J., Xiao S. X., Chang S., *Nano Lett.*, **2021**, *21*, 5409—5414
- [28] Wang Z. Y., Huang M. Z., Dong J. Q., Wang X., Li Y. C., Sun M. J., Chang S., *J. Phys. Chem. C*, **2023**, *127*, 2518—2523
- [29] Lei Y. J., Wang X., Wang Z. Y., Zhou J. H., Chen H. J., Liang L., Li Y. C., Xiao B. H., Chang S., *Acta Phys. Chim. Sin.*, **2023**, *39*,

- 2212023(雷永久, 王旭, 王治业, 周疆豪, 陈海舰, 梁蕾, 李云川, 肖博怀, 常帅. 物理化学学报, 2023, 39, 2212023)
- [30] Aradhya S., Frei M., Hybertsen M., Venkataraman L., *Nat. Mater.*, **2012**, 11(10), 872—876
- [31] Huang M. Z., Dong J. Q., Wang Z. Y., Li Y. C., Yu L., Liu Y. C., Qian G. M., Chang S., *Chem. Commun.* **2020**, 56, 14789—14792
- [32] Huang B., Liu X., Yuan Y., Hong Z. W., Zheng J. F., Pei L. Q., Shao Y., Li J. F., Zhou X. S., Chen J. Z., Jin S., Mao B. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140, 17685—17690
- [33] Chen Y. B., Xiao B. H., Wang X., Wang Z. Y., Sun M. J., Li Y. C., *J. Hubei. Univ. Nat. Sci.*, **2022**, 44, 629—635(陈益斌, 肖博怀, 王旭, 王治业, 孙铭俊, 李云川. 湖北大学学报, 2022, 44, 629—635)
- [34] Baghernejad M., Manrique D., Li C., Pope T., Zhumaev U., Pobelov I., Moreno-García P., Kaliginedi V., Huang C. C., Hong W. J., Lambert C., Wandlowski T., *Chem. Commun.*, **2014**, 50, 15975—15978
- [35] Liu C. Y., Kaneko S., Komoto Y., Fujii S., Kiguchi M., *Appl. Phys. Lett.*, **2015**, 106(10), 103103
- [36] Ting T. C., Hsu L., Huang M. J., Horng E., Lu H. C., Hsu C., Jiang C. H., Jin B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 127, 15960—15964
- [37] Makk P., Tomaszewski D., Martinek J., Balogh Z., *ACS Nano*, **2012**, 6, 3411—3423
- [38] Fan W., Winands T., Doltsinis N., Li Y., Wang Z. H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 56, 15373—15377
- [39] Lei H. Y., Bao F., Peng W. F., Qiu L. H., Zou B. Y., Huang M. J., *Polym. Chem.*, **2022**, 13, 6606—6613
- [40] Wang M., Wang Z., Shan M. D., Wang J. F., Qiu X. X., Song J. J., Li Z., *Chem. Mater.*, **2023**, 35, 5368—5377
- [41] Xiang L. M., Hines T., Palma J., Lu X. F., Mujica V., Ratner M., Zhou G., Tao N. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138(2), 679—687

(Ed.: Y, K, S)