利用扫描隧道显微镜研究单分子的最新进展

侯建国[①②] 李 斌[①] 杨金龙[②] 朱清时[②]

(中国科学技术大学①结构研究开放实验室，②选键化学开放实验室，合肥 230026)

摘要 介绍了近年来单分子科学的最新研究进展和单分子研究的主要方法与技术手段，特别是利用扫描隧道显微镜进行的单分子研究工作. 通过对在单分子尺度下若干特殊的物理现象和效应的讨论,说明单分子器件在未来科技中的巨大潜力,以及单分子研究对物理学发展所提供的机遇和挑战.

关键词 单分子 扫描隧道显微镜 单分子操纵 单分子器件 分子组装 单电子隧穿效应

分子作为组成物质世界的一个基本单元，小到简单的无机小分子，大到复杂的生物大分子，都具有极为丰富和神奇的结构和性质. 70年代中期，IBM的科学家Arich等人提出了分子电子学的概念，但当时构造成与隧道二极管类似的单分子器件的想法仅仅停留在对分子整流器的理论计算上. 80年代，IBM Zurich研究所的科学家为了研究氧化物隧穿结的特性而发明了扫描隧道显微镜(STM). 出人意料的是，这一成果却为科学家提供了一种前所未有的直接观察单原子、单分子的手段，从而从根本上改变了人类对纳米世界的认识水平. 随着近年来扫描隧道显微学实验和理论水平的不断改进和提高，单分子的研究正不断展现令人兴奋的研究成果，人类已经实现了操纵单分子、构造原子和分子器件的梦想[1~4].

在宏观尺度下，由于碰撞、摩擦等能量耗散机制的存在，导致热力学定律—输出有用功永远小于总功的存在. 早在19世纪中叶，Maxwell就认识到对这个定律的惟一可能挑战是把机器减小到分子的尺度，因为在这一尺度下，惯性、动量、重力与分子间的相互作用力相比都十分微小，同时经典意义下的摩擦力也不存在，在这种条件下，能量、动量转换所实现的途径将不同于宏观尺度下我们所熟悉的经典机制. 设想如果我们要在纳米世界中用足球分子——C_{60}安排一场比赛，将是非常困难的一件事，因为动量转换在这一尺度下是受到限制的. 在单原子和单分子尺度，电子学行为将遵循量子力学规律. 虽然量子效应对光的发射和吸收的影响已经得到很好的认识，但仍有许多有关稳定态之间量子隧穿的现象仍未解决，如在势阱中的隧穿过程和非弹性散射效应是如何发生的，探针和隧穿势阱间的相互作用关系等. 还有一些我们已习以为常的问题在单分子的尺度上将不得不重新仔细考虑. 举一个简单的例子，当我们要测量一个单分子的电子特性时，怎样定义“接触”？怎样定义“电容”？对以上问题的深入研究，不仅将进一步拓展人类在纳米世界中的认识疆域，同时这些基础研究课题也必然是21世纪新技术的源泉.

本文将介绍近年来单分子科学的研究进展和一些新发现的物理、化学现象和效应，同时主要通过C_{60}分子这一典型体系，“管窥”单分子研究领域的全貌，了解单分子研究的主要方法、技术以及对现有物理学知识所提出的问题和挑战.

1 从单分子操纵到构造新的分子

化学家已经有各种办法合成具有各种特殊功能的超分子结构，如以C_{60}为代表的富勒烯家族和纳米碳管等就是典型的代表. 而当前纳米器件制造工艺从本质上仍属于传统的“从上到下”的方法，即通过开发现有宏观工艺手段的潜力实现材料微型化程度的提高. 如果能够按照我们的意愿，采取与之相反的“从下到上”的方法，在分子水平上增加结构的复杂度，一个一个地控制和操纵功能单分子，设计和构造各种新的物质和分子功能器件，则无疑是一件激动人

心的事. 这需要解决以下几个关键的问题: (1) 一种方便、可靠的操纵单分子的技术手段; (2) 确认分子在特定吸附位置的特定取向, 由于功能分子一般具有复杂的三维结构, 它们相对于固体表面的吸附取向决定了该吸附体系的物理和化学性质; (3) 寻找有效的控制分子取向的方法, 甚至进行"分子手术", 对分子进行"剪裁"和加工, 人工制造出新的分子. 近年来, 对前两个问题, 科学家已经取得了令人鼓舞的进展.

1.1 单分子操纵

自 STM 成功发明并在表面物理领域获得广泛应用之后, 人们就希望能够把 STM 探针作为在纳米世界中操纵原子的"手". 90 年代初期, IBM 的科学家 Eiglar 等人在 Ni 表面用 Xe 原子写出"IBM" 3 个字母, 首先展示了在低温下利用 STM 进行原子操纵的可能性, 然后是更复杂的"CO 分子人"和更具实际物理含义的人工结构"量子栅栏"[2]的构造成功. 近年来, 科学家更关心的是在室温下操纵一些单分子甚至超分子, 与单原子操纵相比, 单分子操纵要更复杂一些, 需要了解和控制分子与分子之间、分子与衬底之间的相互作用, 同时, 分子的扩散势垒要小于分子内部的各种化学键的强度.

通常有以下几种可能的单分子操纵方式: 一是利用 STM 针尖与吸附在材料表面的分子之间的吸引或排斥作用, 使吸附分子在材料表面发生横向移动, 具体分类又包括"牵引"、"滑动" 和"推动" 3 种方式; 二是通过某些外界作用将吸附分子转移到针尖上, 然后移动到新的位置, 再将分子沉积在材料表面; 或是通过外加一电场, 改变分子的形状, 但却不破坏它的化学键. 图 1 为 1996 年实现的在室温下用 STM 针尖"推动"衬底表面的一个完整的 Cu-DTBPP 分子的计算模拟图像, 这种分子具有特殊的四"腿"(DTBP 基团)结构, 针尖顶端被定位于"腿"之间的凹陷部分, 使得分子在针尖接近时的排斥作用下较易发生移动, 研究者通过这种方法将吸附在 Cu(100)表面上呈正方格子排列的 6 个 Cu-DTBPP 分子用针尖引导重新排列成正六边形[3]. 相比之下, 操纵类似 C_{60} 这样的球形分子比较困难, 因为它们很容易从 STM 针尖边滑走, 为解决这个问题, Gimzewski 将 C_{60} 分子放置在 Cu(100)表面, 利用 STM 针尖让 C_{60} 分子沿着 Cu 表面原子晶格形成的台阶作直线运动, 高约 0.25 nm 的原子台阶, 既保证了在操纵过程中 C_{60} 不会从针尖前方离开, 同时又提供了 C_{60} 分子移动的直线轨道. 他们将一组 10 个 C_{60} 分子沿一个台阶排成一列, 多个等间距的这样的分子链, 就构成了世界上最小的"分子算盘"(见图 2), 利用 STM 针尖可以来回拨动"算盘珠子"(C_{60} 分子), 从而进行运算操作[4].

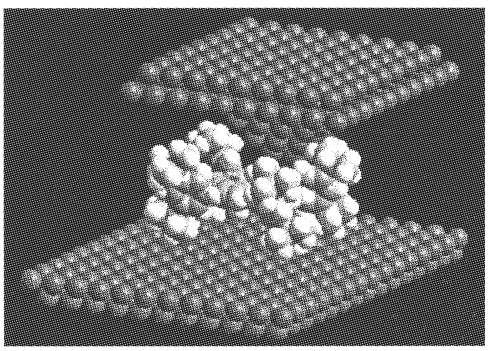


图 1　STM 针尖"推动"Cu-DTBPP 分子的计算模拟图像

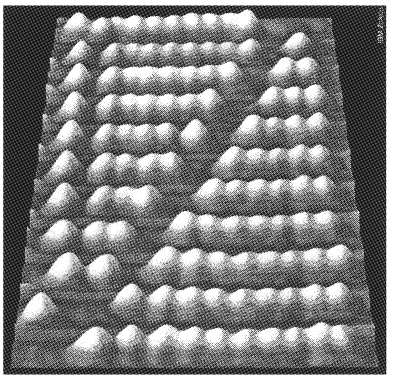


图 2　利用 C_{60} 分子所构造的世界上最小的"分子算盘"

1.2 单分子吸附取向的确定

利用 STM 人们已经可以很容易地观察到固体表面原子分辨率的图像. 但因为功能分子相对于固体表面的吸附取向与该吸附体系的物理和化学性质紧密相关, 则需要在提供单个分子的吸附位置信息的同时也能确定分子相对衬底的取向和吸附电子态, 这是一项具有挑战性的工作, 必须考虑和解决一系列关键的实验和理论问题. 首先, 对吸附分子 STM 图像的解释需要对其电子结构和与衬底的相互作用有一个深刻的理解. 如果分子和衬底的相互作用很强, 要解释吸附分子的 STM 图像将更加困难, 因为分子和衬底的强相互作用将导致成键, 从而使得吸附分子内部电子结构也发生相应的改变.

我们通过热蒸发将少量 C_{60} 分子沉积在 Si(111)表面, 然后利用 STM 在低温条件下(77 K)观察 C_{60} 分子在不同实验条件下的图像. 实验所用的探针为化学法腐蚀的钨丝, 并且在真空中利用电流脉冲法进行仔细的"清洗", 低温条件和"清洁"探针保证了图像的质量. C_{60} 分子在 Si(111)-(7 × 7)表面有 4 种不同的吸附位置, 它们的表面结构和电子态都不一样, 因此可以预料 C_{60} 分子在这些位置的吸附取向是不同的. 我们确实发现 C_{60} 单分子的 STM 图像与吸附位置有关, 这说明 STM 图像包含了分子取向的信息. 同时还发现 C_{60} 单分子的 STM 图像依赖于实验条件, 如样品偏压的极性和电流设定值(或探针与分子之间的距离). 当偏压为负时, 电子是从 C_{60} 分子的占据轨道和 Si 衬底的占据态隧穿到探针的, 此时 C_{60} 单分子的图像均为 4 条亮条纹结构. 这种条纹状衬底图像是分子和 Si 衬底的局域电子态的混合的结果, 因此难于得到分子的取向信息. 当偏压为正时, 图像发生很大的变化, 在较小偏压下(或探针与分子距离较近时), 图像的细节不仅复杂, 而且重复性不好. 我们逐步增加探针与分子之间的距离, 当偏压增加到 2.5 V 左右时, 在 Si(111)-(7 × 7)单胞中心吸附位置的分子图像为一个五角亮环外加两个弯曲的条纹; 而在角吸附位置, 分子图像为一个五角亮环外加 3 个弯曲的条纹(见图 3(b)), 这两种图像的重复性很好. 很显然, 小偏压状态下的复杂图像是由于探针的电子态和 C_{60} 电子态相互干涉而引起的.

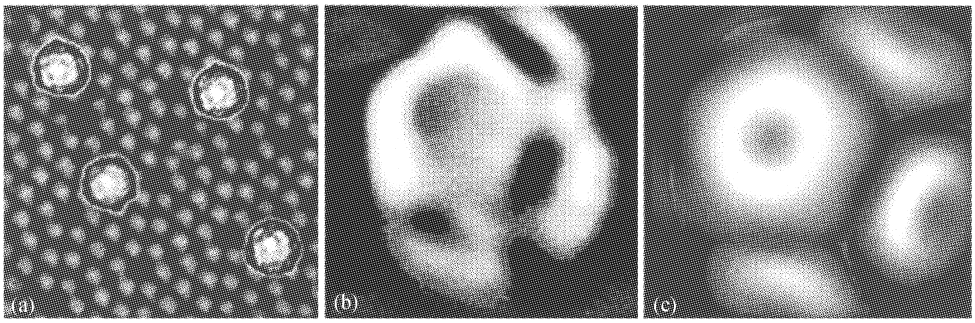


图 3

(a) 沉积在 Si(111)-(7 × 7)衬底上的 4 个 C_{60} 分子的 STM 图像, 图像区域为 9 mm × 9 nm; (b) 吸附在 Si(111)-(7 × 7)单胞角位置的单个 C_{60} 分子的 STM 高分辨图像, V_s = 2.3 V; (c) 计算模拟的单个 C_{60} 分子 STM 图像, 顶点原子朝下吸附在角位置, V_s = 2.5 V

由于 STM 图像反映的是吸附在表面的 C_{60} 的局域电子态密度, 而不是分子中的原子构型, 因此对实验图像的解释必须基于严格的理论分析和计算. 根据 Tersoff-Hamann 的理论[5], 我

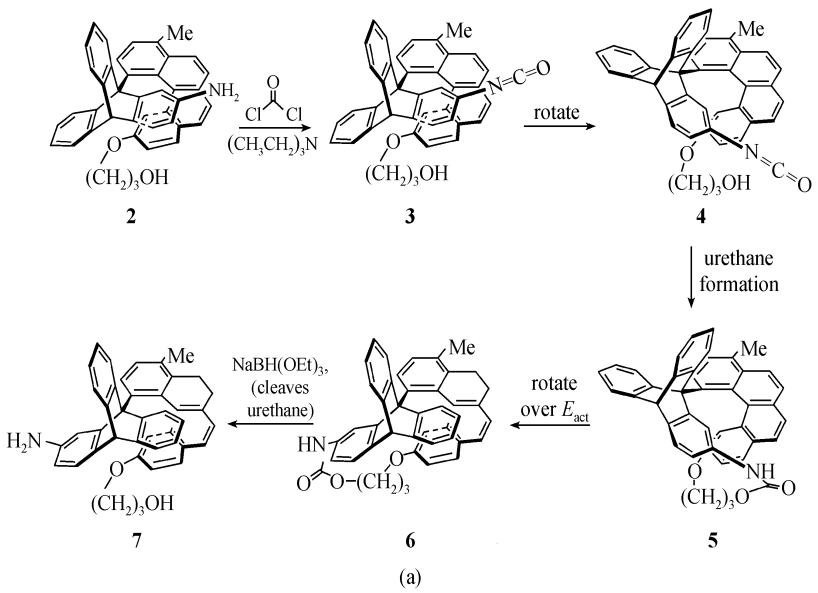
们用离散变分——局域密度泛函方法模拟了 C_{60} 在 Si(111)-(7 × 7)表面不同吸附位置多种分子取向的 STM 图像. 通过模拟图像的比较, 明确地揭示 C_{60} 单分子在 Si(111)-(7 × 7)表面的吸附取向和局域电子态[6, 7]. 这种 STM 测量与理论模拟相结合的方法可推广应用于其他单分子吸附体系, 研究不同单分子吸附在不同衬底表面的分子取向.

1.3 构造新的功能分子和单分子器件

目前, 如何控制分子的取向和调整分子的构型, 乃至对分子进行"剪裁"和加工, 人工制造出新的分子是单分子研究中的重大挑战课题之一, 如果能够获得突破, 则化学家就有可能控制化学反应并设计和制备出"功能催化剂"分子, 物理学家则有可能设计和制造各种具有实用功能的单分子器件.

近年来, 科学家在构造和组装分子尺度上的机械设备方面取得了不少重要成果, 已设计出了类似齿轮、开关、转栅等简单装置的分子器件. 在这些分子器件的构造中, 其特殊的分子构型和在物理、化学变化中特有的性质起到了关键作用. Kelly 等人[8]用化学方法合成的分子"马达"能实现单向的旋转运动, 这种分子由三蝶烯和螺旋烯(helicene)基团通过一个单键连接而成(见图 4(a)), 三蝶烯具有类似风扇转翼的三刀片结构, 螺旋形的螺旋烯基团通过单键连接到三蝶烯中心位置起转轴作用, 平衡态时的热激发能使三蝶烯作旋转运动, 但其随机性使得顺时针和逆时针旋转的概率相同, 他们利用化合物二氯化碳酰(carbonyl dichloride)与此分子发生化学反应以降低能量,阻止三蝶烯顺时针方向旋转运动的能级势垒, 从而促使三蝶烯顺时针方向旋转运动占主导地位, 二氯化碳酰的作用类似生物化学反应中的 ATP, helicene 基团的非轴对称性和其末端的-O-$(CH_2)_3$OH 链在破坏顺、逆时针旋转平衡方面也起到了重要作用. 荷兰和日本科学家也设计出了另一种能实现单向转动的分子"马达", 它由两个相同结构的分子基团通过一个 C–C 双键连接而成, 按照左、右手型对称和顺式、反式构型, 这两个基团之间的相对位置可以有 4 种可能性, 即存在 4 种同分异构体, 通过用不同波长段的紫外光照射和改变环境温度的方法, 这 4 种同分异构体可以发生相互转化, 即同分异构化, 故选择合适的外界条件, 可以形成图 4(b)所示的 4 种同分异构体逐次转化的循环过程, 这时其中一个基团相对于另一个基团就做了 360° 的旋转[9].

如上所述, 现有的分子器件大多是利用外界施加的电化学、光化学等能量信号实现有机分子在多个处于稳定态或亚稳态的构型之间的转换, 受到各种内在和外在因素的约束, 可人工控制的自由度并不大. 如果我们能在其中引入并发展 STM 操纵和组装技术, 充分利用 STM 特有的优势, 如可对单分子、原子单独操作, 可显示操作过程及结果等, 则可有选择地设计出满足我们需要的分子构型, 实现更复杂、更具有应用可能性的功能分子器件. IBM 的科学家利用 STM 针尖对具有 4 个"叶片"结构的卟啉分子施加一个电压脉冲, 其后的成像显示原有的卟啉分子只剩下 3 个"叶片"[10], 这个实验表明利用 STM 技术"剪裁"分子乃至合成新的功能分子离我们并不是太遥远. 目前, 这方面面临的主要困难在于超微制作工具的发展尚不能满足分子组装工艺的需要, 要达到研究和应用的程度, 超微制作工具必须既能实现分子层次上的自动组装, 又能对分子组装的各个阶段进行验证和核对, 同时还要具有一定的组装速度. 要克服这些困难, 有待于单分子科学与技术的进一步发展.



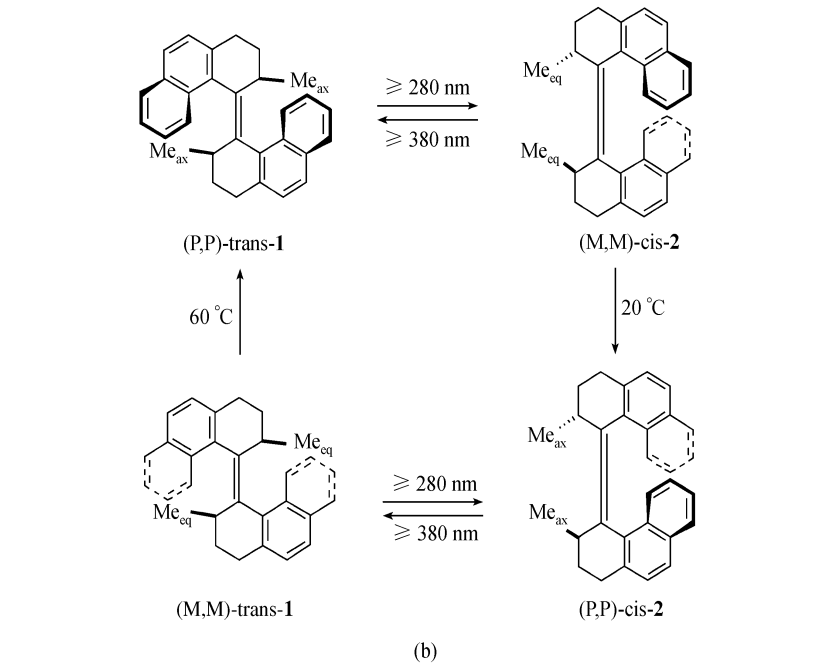


图 4 两种能作单向旋转运动的单分子“马达”

(a) 步骤 1~5 为三蝶烯和螺旋烯基团组成的分子在二氯化碳酰作用下所作的 1/3 个旋转周期; (b) 八氢乙烷联苯基葸烯(*P*, *P*)-trans-**1** 分子在光化学作用和热作用下的同分异构演化过程. 化合物的名称中,*M* 和 *P* 分别表示基团的左手和右手螺旋对称,**1** 和 **2** 分别代表存在的两种分子

2 单分子的量子电子学特征

由于扫描探针和纳米尺度自组装技术的发展，目前已经有可能对单分子的电子输运性质进行研究. 但在单分子的尺度上，有一些问题我们需要从新的角度重新加以考虑，最简单的测

量单分子电导的方法是将分子置于导电衬底和 STM 金属针尖之间，这时应当怎样定义电极与被测分子之间的“接触”? Joachim 等[11]人对这一问题进行了研究，他们将 STM 针尖放在 C_{60} 分子上方，测量隧穿电流 I 随针尖-分子间距 s 的变化，结果发现在针尖向分子靠近的过程中，对 $\log I(s)$ 线性变化的偏离发生在力学接触处，即 van der Waals 力和排斥力的平衡点. 随着进一步靠近，针尖对分子的挤压改变了分子的电子态结构，从而使 $\log I(s)$ 的斜率发生第 2 次改变. 而电子学接触被定义为在此之间，针尖与 C_{60} 分子轨道开始混合的时候. 在这样定义好的电子学接触下，他们测得表观电阻为 54.80 MΩ.

单分子电子结构的主要特征是最高占据轨道(HOMO)和最低非占据轨道(LUMO)以及 HOMO 和 LUMO 之间的能隙. 在两个电极之间单分子的电子输运过程分为两种: (1) 共振隧穿(resonant tunneling)，由于分子与衬底的相互作用，造成 HOMO 和 LUMO 能级展宽和移动等多种效应，这时可以把这些能级看成类似于半导体中的导带和空带，虽然它们是分立的. 当所加偏压 V_b 足够大时，电子可直接隧穿通过 HOMO 或 LUMO 轨道; (2) 非共振隧穿(virtual resonant tunneling)，如果所加的偏压 V_b 小到使得 eV_b 远小于 HOMO 和 LUMO 之间的能隙，电子的隧穿将通过展宽的分子能级尾部，这时的电导由电子透射率来定义，而电子透射率实际上是分子延展金属电极电子波函数的能力. 需要指出的是，在两个电极之间单分子的电导表示的是由量子力学几率所决定的电子从一个电极通过分子隧穿到另一个电极的能力，与电-声子散射所决定的宏观电导有本质上的区别.

如上所述，由于 C_{60} 单分子的非共振隧穿电导是通过分子轨道的展宽面增加费米能级附近的电子态密度而实现的，因此它对外部畸变所引起的杂化和退简并都非常敏感. 利用这一特性, Gimzewski 等人[10]构造了第 1 个单分子放大器. 其原理如图 5 所示，利用 STM 针尖压迫 C_{60} 单分子，这一外部压力使 C_{60} 分子变形，从而将 LUMO 和 HOMO 轨道展宽并移动，造成费米能级附近电子态密度的增加，虽然只有 0.1 nm 的变形, C_{60} 单分子在压力下的非共振隧穿电导增加了两个数量级. 这种过程是可逆的，当压力去除后，电导又回复到原来的水平，因此可以把这个体系看成是一种“电力”开关. 在这 0.1 nm 的高度变化范围内，只要加在针尖-C_{60} 体系和极化电阻 R_p 上总的电压降 V_p 小于 200 mV，单分子放大器的 I-V 关系就一直能保持线性. 通过调节作用在 STM 压电陶瓷管上的电压 V_g，驱动针尖向 C_{60} 分子方向移动以进入上述

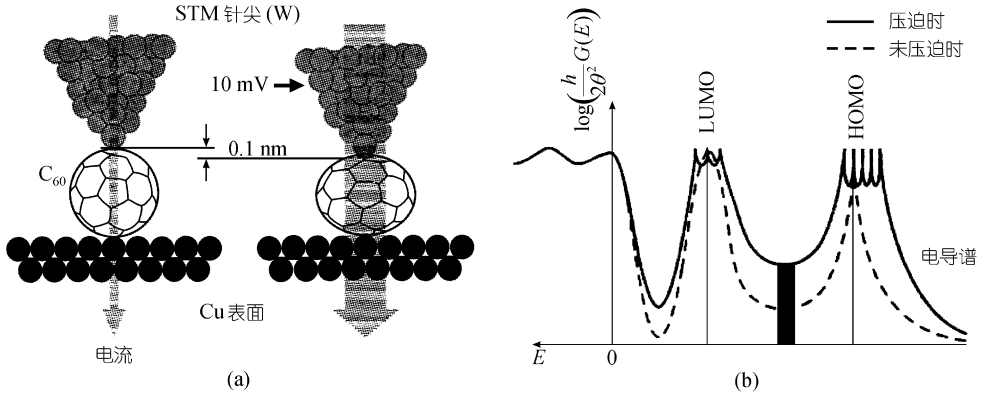


图 5　第 1 个单分子放大器原理图

(a) C_{60} 单分子被 STM 针尖压迫产生的仅 0.1 nm 的变形便能使其 VRI 电导增加两个数量级; (b) 压迫前后的 C_{60} 分子能态图

0.1 nm 的高度变化范围内，也即达到电子学接触. 再适当选取合适的 R_p 和输出负载电阻 R_L，可使这一 C_{60} 单分子放大器的增益达到 5，其开关能耗仅为 10^{-18} J，是现有固体开关电路能耗的万分之一，而且它的理想工作频率可高达 8 THz，和 C_{60} 笼状结构的第一软模振动频率相当. 实验中，针尖-C_{60} 体系上的偏压对 C_{60} 分子的能级结构也可能有一定影响，但因处于非共振隧穿机制下，在这 0.1 nm 高度变化范围内对 C_{60} 分子能级结构的影响远远比不上 STM 针尖压迫形变造成的 LUMO 和 HOMO 轨道展宽和移动的程度.

由于在分子尺度下，增益倍数是由分子的内部结构和它的力学性质(如硬度等)决定的. 从这个意义上来说，C_{60} 分子并不是一个最理想的未来分子器件的候选人，特别是它的球形构型使它很容易在压力下横向移动，对器件的重复性操作带来难度，但不管怎样，它作为第 1 个单分子放大器的模型，向人们展示了单分子器件的前景和魅力.

单电子隧穿效应以及相关的单电子器件是未来依赖于量子特性的纳米器件的基础. 对于尺寸为纳米量级的量子点，一个最重要的特征是具有充电能 $e^2/2C$，其中 C 是量子点的电容，由量子点及周围环境(如电极等)的几何构型所决定. 在如图 6 所示的双隧道结中，当量子点的电容可以小到使得单电子充电能大于热涨落能(k_BT)，并且隧道结的电阻大于电阻量子(resistance quantum)h/e^2 时，如果外加偏压$|U|< e/2C$，隧穿电流受到抑制，就呈现出“库仑阻塞”(Coulomb blockade)现象[12]. I-V 谱上一系列的间隔为 e/C 的“库仑台阶”(Coulomb staircase)是单电子隧穿现象的进一步表现，每个台阶对应量子点上增加一个单电子. 对于通常的金属量子点，其分立能级间距 ΔE_L 比较小，通常情况下 $\Delta E_L << E_c$. 但对于 C_{60} 单分子来说，它的直径为 0.8 nm，是一个理想的尺寸均一的量子点. 如果选择适当的隧道结结构，使得 C_{60} 的分子轨道能级间隔

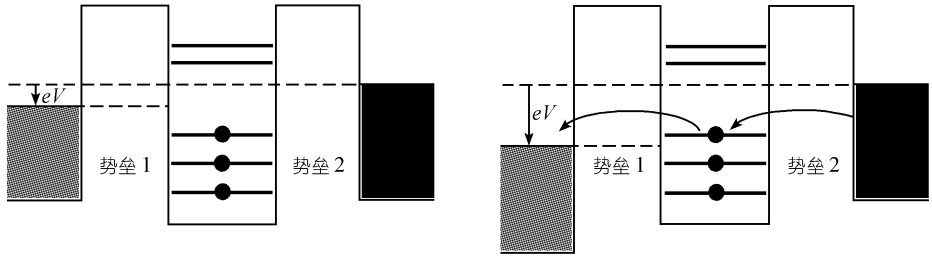


图 6 单分子双隧道结示意图

(a) 外加偏压 V 小于一定值时隧穿电流受到抑制，出现“库仑阻塞”现象; (b) V 大于一定值时隧穿电流产生，单分子能级分立导致 I-V 谱上一系列“台阶”的产生

ΔE_L 大于 E_c，同时，在外场或外力下由于能级退简并而形成的分裂能级宽度 $\Delta E_L' < E_c$，这样 C_{60} 单分子就提供了一个难得的同时研究充电过程和共振隧穿过程的体系. Porath 等人[13]在 Au 表面组装一层绝缘的有机分子层，然后将 C_{60} 分子蒸发在其表面，利用 STM 在 4.2 K 的低温下比较系统地研究了 C_{60} 单分子在双隧道结中的 I-V 特性，他们认为 I-V 谱由充电效应引起的单电子“库仑阻塞”和分子能级间的共振隧穿过程所共同决定. 前者的性质定性满足半经典的单电子隧穿“orthodox”理论[14, 15]，后者的性质由 Jahn-Teller 效应电场引起的分子轨道退简并所形成的能级所决定. 在这一实验中他们认为观察到了单个 C_{60} 分子的单电子隧穿效应，同时还发现原来的简并能级发生了分裂，他们也作了理论上的数值模拟，认为这里的能级分裂可能是 Jahn-Teller 效应和局域电场的共同作用所致. 但他们的理论模拟和实验结果都显示库仑阻

塞宽度约为 0.7 eV, 远小于 C_{60} 单分子的 HOMO-LUMO 间的带隙 1.6 eV, 他们将此解释为 LUMO(C_{60}^-)与 HOMO(C_{60}^+)之间的能隙. 由于 C_{60} 单分子的 HOMO 和 LUMO 轨道都是简并的, 即使考虑到能级分裂, 其分裂值也很小, 导致的 LUMO(C_{60}^-)与 HOMO(C_{60}^+)之间的能隙很难小到 0.7 eV 的程度. Porath 等人所观察到的库仑阻塞宽度远小于理论值, 究竟是由什么机制引起的, 目前仍无法下肯定的结论, 有可能与 C_{60} 的畸变有关, 更进一步的精确实验研究无疑是需要的.

3 结束语

以上我们介绍了近年来单分子研究的进展, 需要指出的是, 虽然目前单针尖 STM 对于物理定理研究或构造单分子原理性器件是足够的, 但要使分子器件真正达到实用化, 必须发明能准确将大量分子按要求组装、排列起来的方法, 目前科学家在这方面已经迈出了一小步. 美国斯坦福大学的研究者已经将 50 个探针的压电电阻传感器等集成组装在一起, 组成了可分别执行各自任务的多探针阵列系统, 由此可见, 科学家发明具有成千上万可独立工作的多探针系统或能够自动进行分子器件组装的微机器并不是不切实际的科学幻想. 总之, 单分子的研究内容十分丰富, 近年来所取得的成果也是令人振奋的, 单分子放大器、单分子马达、分子秤都已经实现了. 虽然我们目前还无法预言单分子科学对未来的物理学和电子学会带来什么样的结果, 但有一点是肯定的, 单分子研究将揭示和发现的新效应和新现象将是今后 50 年纳米科技发展的重要基础.

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号: 19734002)、中国科学院“九五”重大项目以及香港“求是”基金会资助项目.

参 考 文 献

1 Gimzewski J K, Jung T A, Cuberes M T, et al. Scanning tunneling microscopy of individual molecules: beyond imaging. Surface Science, 1997, 386: 101~114
2 Jortner J J, Ratner J, eds. Molecular Electronics: A Chemistry for the 21st Century. International Union of Pure and Applied Chemistry. Blackwell Science, 1997
3 Jung T A, Schlittler R R, Gimzewski J K, et al. Controlled room-temperature positioning of individual molecules: Molecular flexure and motion. Science, 1996, 271: 181~184
4 Yakobson B I, Smalley R E. Fullerene nanotubes C1000000 and beyond. American Scientist, 1997, 85: 324~337
5 Tersoff J, Hamann D R. Theory of the scanning tunneling microscope. Physical Review B, 1985, 31: 805~813
6 Hou J G, Yang J L, Wang H Q, et al. Identifying molecular orientation of individual C_{60} on a Si(111) 7×7 surface. Physical Review Letters, 1999, 83(15): 3001~3004
7 Wang H Q, Zeng C G, Li Q X, et al. Scanning tunneling spectroscopy of individual C_{60} molecules adsorbed on Si(111)-7×7 surface. Surface Science, 1999, 442(2): L1024~L1028
8 Kelly T R, Silva H, Silva R A. Unidirectional rotary motion in a molecular system. Nature, 1999, 401: 150~152
9 Koumura N, Zijistra R W J, Delden R A, et al. Light-driven monodirectional molecular rotor. Nature, 1999, 401: 152~155
10 Gimzewski J K. Molecules, nanophysics and nanoelectronics. Physics World, 1998, 6: 29~33
11 Joachim C, Gimzewski J K, Schlittler R R, et al. Electronic transparance of a single C60 molecule. Physical Review Letters, 1995, 74: 2102~2105
12 Grabert H, Devoret M H. Single Charge Tunneling. NATO ASI Series. New York: Plenum, 1992
13 Porath D, Yair L, Tarabiah M, et al. Tunneling spectrospcopy of isolated C_{60} molecules in the presence of charging effects. Physical Review B, 1997, 56: 9829~9833
14 Hanna A E, Tinkham M. Variation of the Coulomb staircase in a two-junction system by fractional electron charge. Physical Review B, 1991, 44: 5919~5922
15 Amman M, Willkins R, Ben-Jacob E, et al. Analytic solution for the current-voltage characteristic of two mesoscopic tunnel junctions coupled in series. Physical Review B, 1991, 43: 1146~1149

(2000-03-21 收稿, 2000-06-14 收修改稿)