单分子的新奇物性及其调控*

胡伟霖　郭雪峰†
(北京大学化学与分子工程学院,100190,北京)

摘要　随着电学器件的尺寸逐渐减小,分子电子学,即将单个分子作为电路的组成元件,逐渐成为一个前沿研究领域. 在分子电子学领域中,这种单分子器件不仅为未来电路器件的微型化提供了潜在的解决方案,更是由于其独特的纳米尺度而蕴含着大量新奇的物理性质. 本文在简要介绍单分子器件的构筑方法后,详细介绍了单分子器件在电学、磁学和量子方面的部分新奇物性以及相应的调控方式,并对单分子科学在器件制备方法、测试手段和机制研究等方面进行简要的总结与展望.

关键词　分子电子学;立体电子效应;近藤效应;自旋转换效应;量子干涉效应
中图分类号　O643.12;O649.4　　**DOI:** 10.12202/j.0476-0301.2022064

0　引言

作为20世纪最伟大的定律之一,摩尔定律讲述了半导体工业的发展规律,即半导体器件的集成密度每18个月就会翻倍. 然而,随着晶体管的尺寸逐渐减小到其物理极限,半导体掺杂浓度的一致性变得难以控制,再加上介电层厚度的减小,导致漏电流不断增大,器件的制作逐渐变得更加困难. 2016年初,《Nature》声称世界半导体工业将抛弃摩尔定律[1]. 于是,为了进一步提升半导体器件的性能,人们将更多的目光投向了分子电子学领域. 分子电子学主要研究的是将单个分子连接在电路中,使得电路产生类似于半导体一样的整流或场效应等现象. 借助这一手段,不仅有可能实现半导体器件日益增长的微型化目标,还可以探究单分子层面的新奇物性和分子本征的特性.

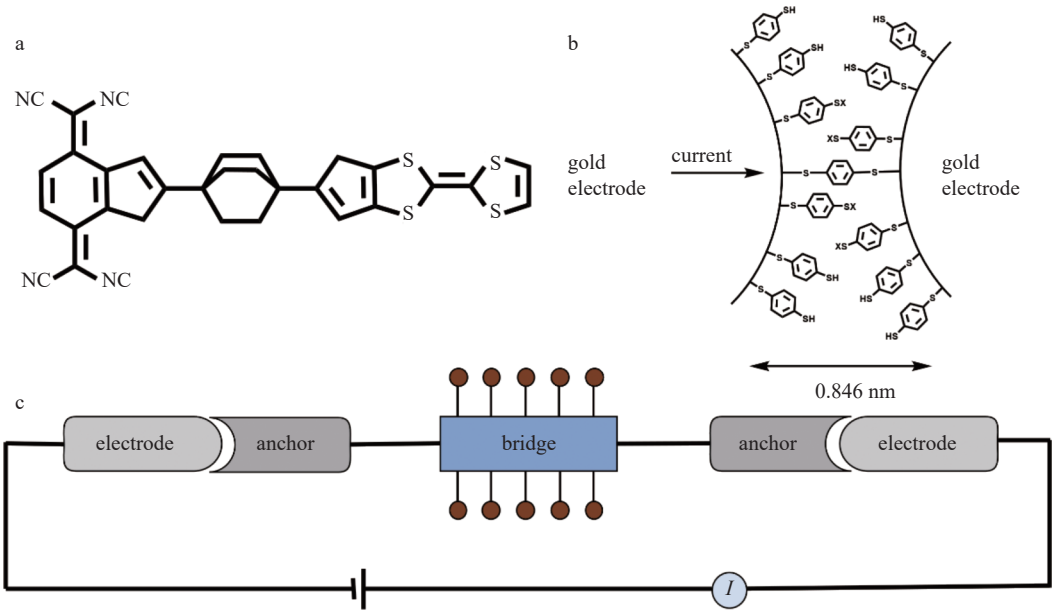
分子电子学的发展至今已有40余年,1974年,Aviram等[2]提出了一种"受体-烷基链-给体"类型的分子,该分子由3部分组成,如图1-a所示,电子受体官能团和电子给体官能团通过烷基链相连. 这种理论上的分子整流二极管模型,标志着分子电子学概念的诞生. 20多年后,《Science》发表了Reed教授等发展起来的第一个测量单分子导电性的实验技术[3](图1-b). 之后,许多科学家都对分子电子学领域进行了探索研究. 值得注意的是,郭雪峰等[4]于2016年制得了首例稳定可控的单分子电学开关器件,并依此展开了大量基于单分子器件平台的实验. 由于单分子器件具有纳米级尺寸的特性,器件的电荷输运模式与原有的经典模式有所不同,这将会导致一些奇特的物理性质,并且这些物理性质往往可以进一步揭示其内在的量子效应. 随着单分子科学的一步步发展,逐渐可以借助单分子器件平台去研究单分子层次上的一些新奇现象,进而去探索更为本质的科学真理.

1　单分子器件的构筑

为了更好地理解单分子器件的构效关系,可将器件分为电极、锚定基团和分子桥3部分(图1-c).

1.1　电极构筑　就电极而言,它很大程度地影响了单分子器件的稳定性. 在最初的单分子器件研究中,Au是最常用的电极材料. 这主要是由于Au的化学惰性,使得相应的单分子器件能在测试中保持较好的一致性和重现性. 而对于其他金属,虽然可能拥有更为丰富的电子特性,但大多数容易在大气中被氧化,在表面生成氧化层,从而抑制了金属-分子-金属异质结的形成. 但是,由于金属材料存在一些严重的不足,比如金属材料的流动性,以及金属电极的尺寸远大于单个分子的尺寸,使得碳基纳米材料逐渐被更多地用作构建单分子器件的电极材料,例如石墨烯和碳纳米管. 一方面,碳基纳米材料具有原子级别的刚性;另一方面,它们与单个分子有更好的相容性和尺寸匹配

* 国家重点研发计划资助项目(2017YFA0204901, 2021YFA1200101);国家自然科学基金资助项目(22150013, 21727806, 21933001)
† 通信作者:郭雪峰(1975—),男,博士,教授. 北京师范大学化学系1998届本科毕业生、2001届硕士毕业生. 研究方向:单分子科学与技术. E-mail: guoxf@pku.edu.cn
收稿日期:2022-03-07

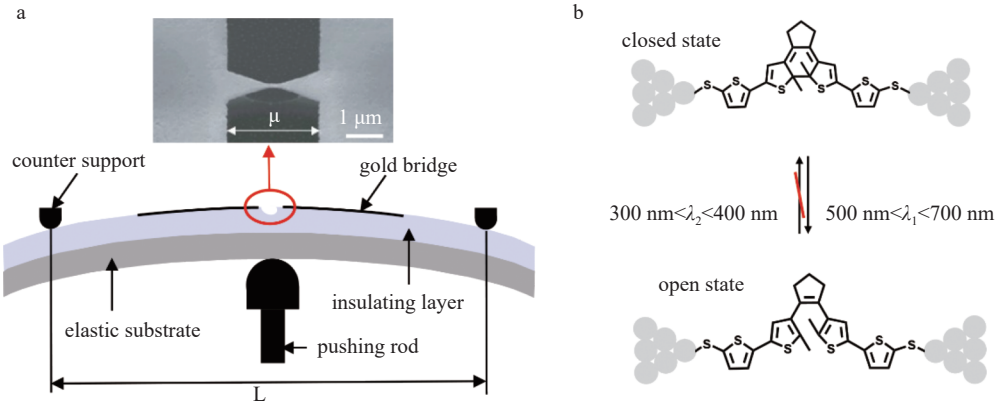


a. 首个分子整流二极管的化学结构；b. 首个测量单分子导电性的方法；c. 单分子异质结的简单示意.

图 1 分子电子学的发展以及器件结构

性. 而在这 2 种碳基材料中, 由于石墨烯可以通过化学气相沉积法生长在没有缺陷的基底上, 因而被认为是互补金属氧化物半导体(CMOS)的候选材料之一. 此外, 在含有底栅的三端器件中, 石墨烯的二维特性使得其间的分子能够更加靠近栅极, 从而提高分子器件的栅极耦合效率, 使得器件的栅控能力得到极大程度的增强.

1.2 锚定基团构筑 就锚定基团而言, 它可以很大程度地调节分子与电极之间的耦合强度. 2003 年, Dulić 等[5] 通过机械可控断裂结(MCBJs)的方法制备了基于二芳烯的单分子光开关(图 2-a). 在波长为 546 nm 的光照刺激下, 该器件实现了从高电导态(关环)到低电导态(开环)的转变(图 2-b); 但是, 当对器件加以紫外光照射时, 却未能观测到相反的电导变化. 这是因为分子与电极的耦合程度过大, 导致 Au 电极表面的分子激发态在与 Au-S 界面接触的过程中发生了猝灭. 针对于此, 郭雪峰等[4] 于 2016 年在《Science》上报道了通过在分子与电极之间添加亚甲基作为锚定基团, 减弱了分子与电极之间的耦合强度, 从而实现了稳定可逆的单分子光开关器件.



a. 机械可控断裂结(MCBJs)的方法制备基于二芳烯的单分子光开关；b. 基于二芳烯的单分子光开关从高电导态(关环)到低电导态(开环)的转变.

图 2 基于二芳烯的单分子光开关[5]

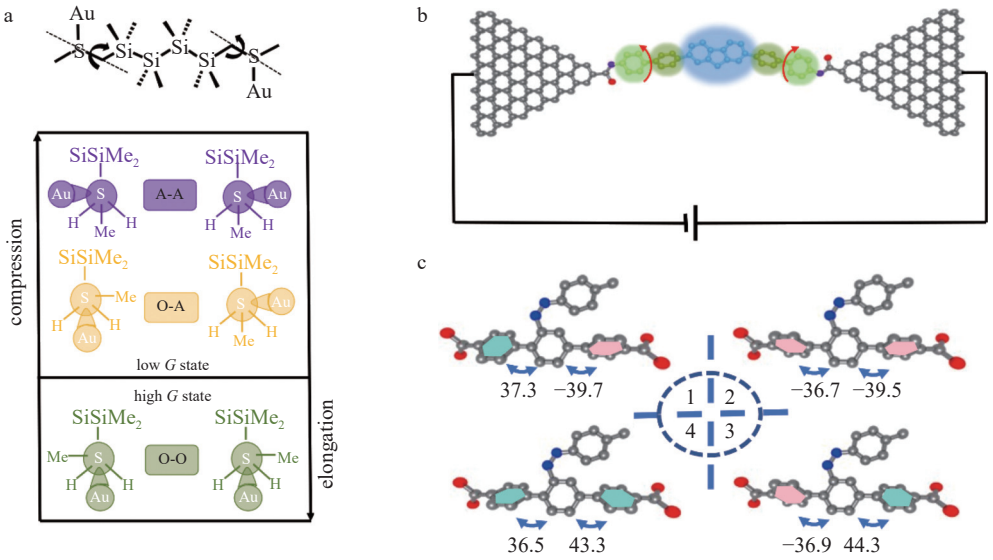
1.3 分子桥构筑 对于分子桥来说, 它在单分子器件中有着最大的可调控性, 只要拥有 2 个适当的锚定基团, 任何一个化学合理的结构都可以被制备出来作为分子桥. 其中, 分子骨架对于电荷输运起着至关重要的影响, 而单分子器件结构中的电荷输运特性又对器件的电流、电压等性质有较大的影响. 依据于此, 通过对电极、锚定基团和分子桥的设计, 可以构筑出稳定的单分子器件研究平台, 并据此发现一些宏观条件

下难以观测的单分子电性质、磁性质以及更深层次的量子性质.

2　单分子器件的新奇物性及其调控

2.1　单分子器件的电学性质及其调控　立体电子效应是指器件结构中分子立体结构的变化对其电学特性的改变, 是纳米尺寸下的一种单分子电学性质. 对于单分子体系而言, 其不同的立体结构对应着不同的电子态, 由于单分子体系中不再有宏观体系中的系综效应, 因此可以对单个分子的不同立体结构进行表征, 通过电学性质的变化得到单分子的动力学行为, 这对深入认识分子结构以及结构之间转变的机制具有重要的意义.

近年来, 已经有大量的研究聚焦于单分子器件中的立体电子效应上. 例如, 在基于聚甲基寡聚硅烷的单分子器件中, 聚甲基寡聚硅烷的立体电子效应使得单分子结的电导存在高态与低态. 具体而言, 聚甲基寡聚硅烷的主链通过甲基硫甲基与金电极相连接, 形成电极-分子-电极单分子结. 寡聚硅烷骨架的硫-亚甲基键的扭转导致了分子的立体电子效应, 使得电极-分子-电极体系中存在 3 种构象(O-O、A-A 和 O-A 态), 并对应于高电导和低电导 2 种态(图 3-a). 其中, 在 A-A 态和 O-A 态中, 分子与电极之间的接触界面存在相似的隧穿耦合, 从而导致了相近的电导值[6]. 此外, 作为有机材料的基本单元, 联苯同样具有立体电子效应. 以 2, 7-双芳基-9H-芴体系为例, 理论研究表明, 分子两端联苯的旋转将导致二面角的变化, 通过影响苯环间 π 轨道的重叠, 使得分子电导发生改变[7]. 为了探索联苯的立体电子效应, 郭雪峰课题组将六苯基芳香族分子共价连接到石墨烯电极的纳米间隙上, 构建了基于六苯基芳香族分子的单分子器件. 两端苯环的扭转产生不同的二面角, 使得分子两端产生不同程度的共轭, 从而改变分子的电导. 具体来说, 六苯基单元两端的 2 个苯环之间可以认为存在 2 个不同的二面角(图 3-b), 分别对应共平面强共轭态(高电导)和非共平面弱共轭态(低电导)[8]. 在三苯基体系中, 还可以通过引入侧基来区分简并的立体电子态. 对于未引入侧基的三苯基分子, 可以检测到 2 种稳定的电导态; 若是将偶氮苯单元作为支链连接到三苯基分子的中心环上, 由于偶氮苯对整个分子结构对称性的破坏, 因此可以检测到 4 种稳定的立体电子态(图 3-c), 从而能对三苯基体系的简并电导态进行有效区分.



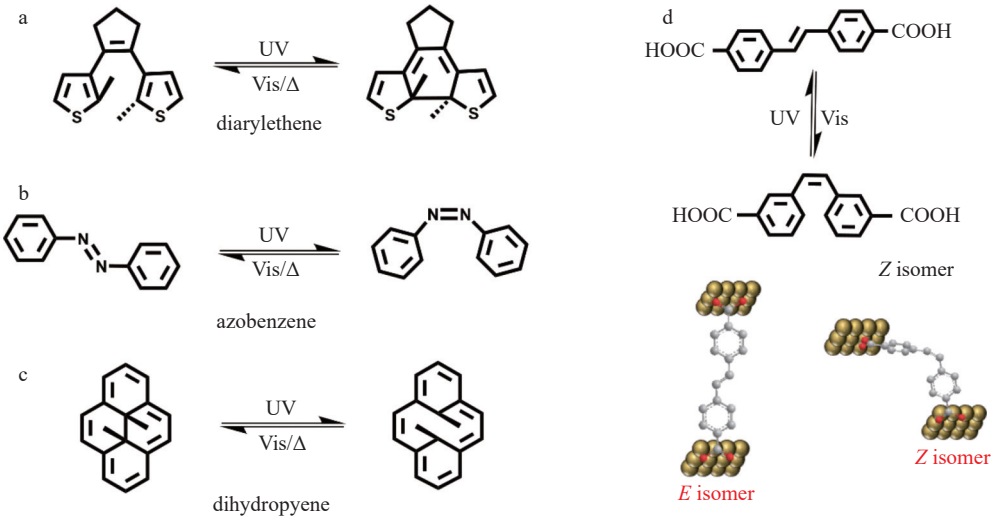
a. 寡聚硅烷骨架的硫-亚甲基 σ 键的空间构象导致的立体电子效应; b. 六苯基单元两端 2 个苯环的二面角导致的立体电子效应; c. 侧基对能量相同的立体电子态的去简并.

图 3　单分子器件中的立体电子效应

对于单分子器件中存在的立体电子效应, 一般可以通过下述 2 种方式进行调控.

2.1.1　光调控　对于一些光致变色的分子, 光可以对其立体电子效应进行有效调控. 光致变色分子的结构在一定波长的光的作用下会发生变化, 并会伴随着分子吸收光谱和分子电导的变化. 二芳基乙烯是一种典型的光致变色分子, 其中由碳-碳双键连接的噻吩环具有非共轭开态和共轭关态 2 种结构. 在这 2 种状态中, 非共轭开态为弯曲构型, 噻吩环与环戊烯环相互扭曲, π 电子的离域各自局限于分子的一半区域. 相反, 共轭关态近似为平面构型, π 电子离域分布于整个分子中[9]. 在紫外光照射下, 二芳乙烯可以由

非共轭的开态变为共轭的关态,分子电导也随之由低态变为高态(图 4-a). 此外,偶氮苯也是一种典型的光致变色分子,它由通过 N-N 双键连接的 2 个苯环组成,在紫外光或可见光下均表现出光诱导的顺反异构现象. 其中顺式结构为弯曲构型,反式结构为平面构型(图 4-b). 分子结构的变化会引起分子能级的变化,从而表现出不同的电导,这为判断偶氮苯分子结构的变化提供了依据[10]. 以芘为母体的二甲基二氢芘也同样是一种典型的光致变色分子. 这种化合物伴随着光照可以产生环帕二烯异构体,当暴露在紫外光下时,弱共轭的环帕二烯构型将改变为共轭的二甲基二氢芘构型,并伴随着电导的变化(图 4-c). Wandlowski 等[11]将二甲基二氢芘通过吡啶与金电极连接制备单分子器件,测试得到分子电导随特定波长的光会发生变化,实现了单分子结中二甲基二氢芘构型与环帕二烯构型的可逆转换. 1, 2-二对苯甲酸乙烯在特定波长的光下存在顺反异构,可以实现顺式和反式 2 种异构体的可逆转换. 顺式异构的弯曲结构使得苯环与金衬底之间的距离很近,分子与电极之间的电荷输运增强,导致顺式异构体的电导高于反式异构体(图 4-d)[12].



a. 光照对二芳乙烯的立体电子效应的调控; b. 光照对偶氮苯的立体电子效应的调控; c. 光照对二甲基二氢芘的立体电子效应的调控; d. 光照对 1, 2-二对苯甲酸乙烯的立体电子效应的调控(上), 不同构型的分子与电极之间距离的不同导致了电导的差异(下).

图 4 光对立体电子效应的调控

2.1.2 电调控 在一系列的调控手段中,电学手段也是对单分子器件的立体电子效应进行有效调控的一种方式. 除了光刺激,二芳基乙烯也可以通过电刺激在 2 种构型之间转换. 例如, Franke 等[13]用电场诱导的方法研究了 1, 2-双(2-甲基-5-((Z)-(2-氰基-2(4-吡啶)乙烯基)呋喃-3-基)六氟环戊烯(c5f4py)在金(111)表面上的异构化反应. 他们通过 STM 针尖对分子施加电压脉冲,从而使得吸附在金表面的 c5f4py 分子由非共轭的开态变为共轭的关态. 此外,偶氮苯的构型变化也可以由电场控制,实现平面反式构型和非平面顺式构型之间的可逆转变. 例如, Grill 等[14]对 Au(111)衬底上的 3, 3, 5, 5-四叔丁基偶氮苯分子(TBA)通过 STM 针尖施加电场,成功得到 TBA 分子的诱导可逆异构化.

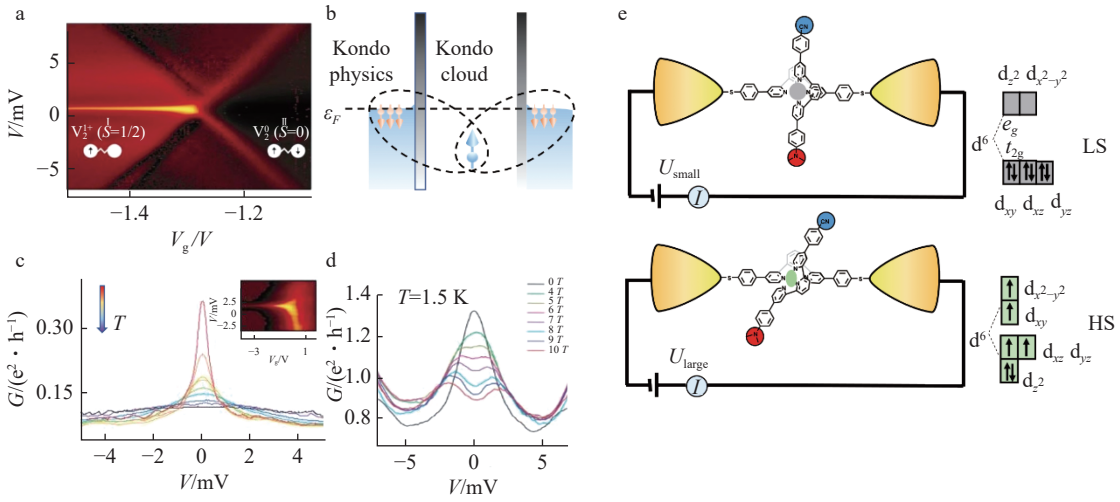
2.2 单分子器件的磁学性质及其调控

2.2.1 近藤效应及其调控 近藤效应是表征单分子磁性质的一个重要效应. 对于含有奇数个电荷的单分子器件,即具有非零净自旋的器件,分子中净自旋不为 0 的电子会与传导电子产生强自旋耦合. 传导电子的运动受到阻碍,器件的电导降低. 近藤效应可以作为分子在单分子器件中是否具有自旋的指标,如鉴定自由基的未配对电子和金属配合物的未配对电子产生的稳定自由基. 例如,将一个二钒配合物分子(简写为 V_2)沉积在 Au 电极上[15],制备出基于 V_2 的单分子器件,在微分电导随偏压(V)和栅压(V_g)变化的函数图中,左侧区域在 0 偏置出现峰值,右侧区域则未出现(图 5-a). 这是由于栅压的调控,使得右边区域为 V_2,存在偶数个电子,分子的净自旋为 0; 而左边区域为 V_2^+,电子总数是奇数,存在未配对电子,净自旋为 1/2. 因此,只有在左侧区域内,分子自旋不为 0,在 0 偏压处存在陡峭的微分电导峰.

近藤效应的解释大致有 2 种. 第 1 种解释认为在低温下,传导电子自旋被极化成与分子上孤电子的自旋相反. 因此,传导电子形成了一个屏蔽云,称为"近藤屏蔽云"(图 5-b). 电极上的传导电子云屏蔽了分子的自旋,从而增加了电极中的态密度. 因此,在 0 偏

压附近出现了一个陡峭的微分电导峰. 而第 2 种解释是 Anderson 单层模型[16]. 在这个模型中, 未配对电子在费米能级以下形成单电子能级, 通过这个单电子能级, 电子有可能从分子处隧穿到电极上, 而另一个电极处的传导电子则从电极处隧穿到分子处. 这 2 个隧穿事件的相干叠加导致自旋的屏蔽并产生近藤共振. 近藤效应具有明显的温度依赖特征. 随着温度的升高, 近藤峰变得越来越低. 当温度高于近藤温度时, 近藤峰消失(图 5-c).

近藤效应可以被塞曼效应来加以调节, 对分子施加一个磁场后, 自旋电子的能级会发生分裂. 具体来说, 是指原始的 2 个简并自旋轨道在外部磁场中发生去简并, 在 0 偏压处出现微分电导峰分裂的现象. 具体来说, 假设净自旋为 $S = 1/2$, 则存在 2 个能级状态 ($2S + 1 = 2$). 若不存在磁场, 这 2 个能级就会简并; 若存在磁场, 2 个简并能级将分裂为 2 个能量不同的能级(自旋向上和自旋向下). 自旋向上的能级能量小, 而自旋向下的能级能量大. 能量变化值称为"塞曼能量", 塞曼能量与外加磁场成正相关. 例如, 在基于单分子 $[Co(tpy\text{-}SH)_2]^{2+}$的晶体管中, Co^{2+}离子有 7 个电子, 净自旋不为 0, 可以观察到塞曼效应[17], 即 0 偏置处微分电导峰在磁场中出现分裂(图 5-d), 并且随着磁场的增加, 分裂也会进一步增强.



a. 二钒分子的微分电导随偏压(V)和栅压(V_g)的变化; b. 传导电子形成的"近藤屏蔽云"; c. 近藤峰随温度的变化; d. 磁场对近藤效应的调节(塞曼效应); e. 二特吡啶铁配合物形成的单分子结自旋转换器件.

图 5　单分子磁性质及其调控

2.2.2　自旋转换效应及其调控　自旋转换一般是指在金属配合物形成的单分子器件中, 配合物中的金属在低自旋(LS)态和高自旋(HS)态之间会发生切换[18]. 在配合物中, 配体会形成一个围绕金属原子的配位场, 配体电子云空间取向使得金属的 d 轨道发生能级裂分, 在这个基础上, 配体与金属原子的相互作用使得存在强场配体与弱场配体的区别, 并进一步导致金属原子内电子的排布情况出现低自旋与高自旋的差别. 在这个过程中, 可以通过外界刺激, 对配体场进行调控, 从而使得金属原子出现低自旋与高自旋的自旋转换.

施加电场可以对自旋转换效应进行调节, 从而实现基于自旋转换器件的开关过程. 例如, 二特吡啶铁是一种典型的单分子结自旋转换配合物(图 5-e)[19–20]. 在没有外界刺激的情况下, 这种配合物的 2 种配体相互垂直, 分子处于低自旋状态($S = 0$), 表现为低电导值; 由于配体具有非零偶极矩, 在偏压作用下会发生旋转, 配体场扭曲减小, 形成高自旋态, 表现为高电导值. 因此, 在适当的偏压下, 分子的配体场会发生扭曲并最终发生自旋转换过程.

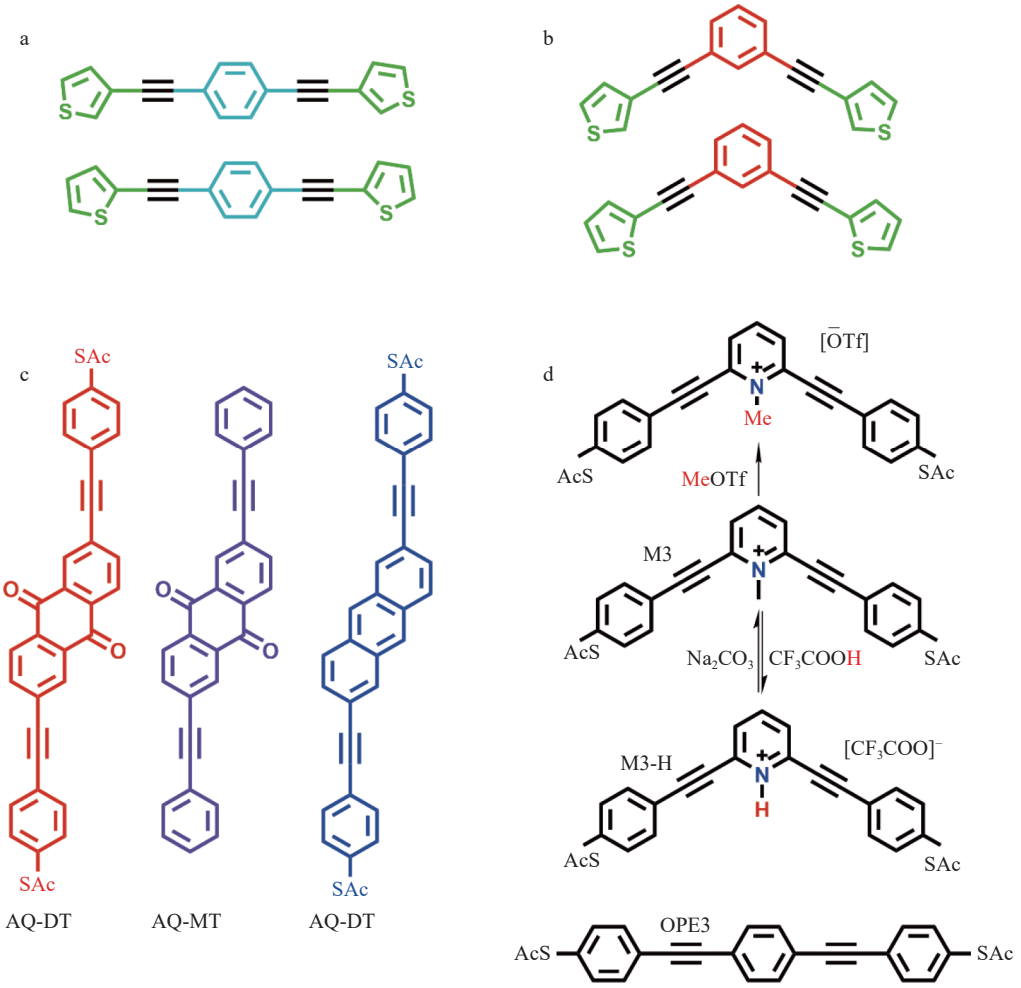
2.3　单分子器件的量子性质及其调控　相长型或相消型量子干涉效应作为单分子中独特的电荷输运效应, 对制备具有量子效应的新型高性能单分子电学器件具有重要的意义.

理论研究表明, 分子的量子干涉性质不仅取决于中心基团, 更取决于桥接基团与中心基团的连接位置. 到目前为止, 一些 π 共轭体系已经被实验证实具有量子干涉效应. 例如, 通过在单个苯环上的特定连接位置上引入侧基, 可以观察到量子干涉效应. 其中间位构型的分子电导明显低于对位构型的分子电导. 即当侧基通过间位构型与中心苯环连接时, 分子电导显著下降, 单分子结表现出相消型量子干涉效应. 例如: 无论噻吩环的连接位置是在硫原子邻位还是间位, 当噻吩环通过苯环对位相连接时, 不能观察到相

消型量子干涉效应(图 6-a);而当噻吩基通过苯环间位相连接,分子则表现出明显的相消型量子干涉效应(图 6-b). 这表明了桥联基团的连接位置与量子干涉效应有很大的关联[21].

除了苯环外,含有蒽醌(AQ)中心的分子也具有量子干涉效应(图 6-c). 由于 AQ-DT 和 AQ-MT 的最高占据轨道(HOMO)和次最高占据轨道(HOMO-1)几乎简并,电子可以通过 2 种不同的途径传输通过分子,这 2 种输运途径存在相位差并产生相消型量子干涉,使分子电导降低. 而蒽(AC)单元不具有相消型量子干涉,因为其 HOMO 与 HOMO-1 之间的能量差很大,所以只有 1 条电子输运路径. 通过设计一系列基于蒽醌与蒽的刚性 π 共轭分子(标记为 AQ-DT 和 AC-DT),可以清晰地看出基于蒽醌的单分子器件与基于蒽的单分子器件之间的差别,二维电导直方图表明具有交叉共轭结构的 AQ-DT 分子的电导比无交叉共轭结构的 AC-DT 分子低近 2 个数量级[22],电导的显著差别表明了蒽醌单元中存在了相消型量子干涉作用,而蒽(AC)单元则不具有这一量子性质.

分子的量子干涉效应主要可以通过调节分子能级位置来进行调控,一般具体分为外部的栅极电场调控以及内部的分子结构调控. 通过对栅极电压的调控,可以调节电子流经分子的传导途径,对于 2, 4-二芳乙炔基噻吩,通过控制施加栅压,可以将电子输运由单途径传输变为双途径传输,产生量子干涉效应,从而使得栅压调控的高电导态和低电导态的开关比高达 100. 而相比之下,2, 5-二芳乙炔基噻吩分子则难以调控产生双途径电子传输的量子干涉效应,因此导致的双态开关比基本没有变化[23]. 而除了外部栅压调控量子干涉效应,分子结构的改变也可以有效调节量子干涉作用. 我们将通过间位桥联的吡啶基分子 M3 的吡啶氮进行质子化/甲基化时,可以实现对分子量子干涉效应的控制. 具体来说,在 M3 体系中加入三氟甲烷磺酸盐(MeOTf)时,吡啶中心基团的吡啶氮会发生甲基化,形成 M3-Me. 通过扫描隧道显微镜断裂结测试得到的电学特性表明,分子电导由 M3 的低



a. 通过苯环对位相连的噻吩环不能观察到量子干涉效应; b. 通过苯环间位相连的噻吩环可以观察到量子干涉效应; c. 以蒽醌(AQ)为中心的分子具有量子干涉效应; d. 质子化与甲基化对量子干涉的影响.

图 6 单分子磁性质及其调控

电导态转变为 M3-Me 的高电导态, 即相消型量子干涉向相长型量子干涉发生转化. 当向 M3 引入三氟乙酸(CF_3COOH)时, 吡啶中心基团上的吡啶氮会质子化形成 M3-H, 伴随着相消型量子干涉向相长型量子干涉的转变. 此外, 与甲基化过程不同的是, 在 M3-H 中加入 Na_2CO_3 可以使 M3-H 还原为 M3, 从而实现了相长型量子干涉向相消型量子干涉的转化, 实现了可逆的转变[24], 而甲基化过程则表现为不可逆的转变(图 6-d).

3　单分子器件的总结与展望

本文详细描述了单分子器件的构筑方式, 并从电学、磁学以及量子方面深入介绍单分子器件中的特殊现象以及相应调控手段, 如立体电子效应、近藤效应、自旋转换效应以及量子干涉效应. 与宏观体系不同, 单分子器件的纳米尺度导致了其不受系综效应的影响, 可以更加直接地观测到一些新奇的物理现象. 也就是说, 单分子器件反映的是更加本征的单个分子特性, 对于我们理解分子尺度的物理化学原理可以有更加深层次的帮助. 然而, 单分子器件在使我们能够表征更为深入的物性原理的同时, 也带来了一些其他方面的问题与挑战.

1)单分子尺度的空间分辨率以及单事件层次的时间分辨率对测量仪器和测试方案提出了严峻的挑战, 这使得我们需要进行多学科多方向的交叉, 将纳米级甚至 10^{-10} 米级的空间分辨探测, 以及飞秒级甚至阿秒级的时间分辨探测与我们的单分子技术平台进行有效联用, 才能在测试精度上对单分子器件的性质进行更为系统的检测.

2)单分子器件中的电子输运机制仍未被完全理解, 给器件结构设计和实验数据分析带来了困难. 例如, 在单分子光电器件中, 电导增强或光电流产生的机制仍存在争议. 具体来说, 在分子结中观察到的光致电流应该归因于光子辅助隧穿电流还是热激发电子, 至今仍然没有定论, 这也使得精准制备高效率的光电器件变得困难; 而对于存在着电子-声子耦合的单分子器件, 相关理论的不完善也使得我们对测试结构中电导态的归属带来困难.

3)单分子器件的可重复性对器件的制备流程提出了很大的挑战. 为了制造更高效、更稳定的单分子器件, 我们需要开发新的优化技术, 以实现精确的纳米级间隙电极和稳固的分子/电极界面连接. 目前常用的虚线刻蚀法[25]可以有效地制备石墨烯基单分子器件, 但是对于连接界面处的结构形状控制与尺寸控制有着一定的局限性, 较难精准制备特定接触界面的单分子器件.

作为一个方兴未艾的研究领域, 单分子器件平台虽然有着一个个尚未解决的困难, 但是它在解读纳米尺度上物理化学现象上却有着很大的潜力. 单分子器件平台综合了微纳工艺、化学、材料、量子物理等多方面的知识, 以期对单分子层面的科学原理进行有效的揭示与解读. 目前, 在实时监测化学反应动力学和低温分子立体电子效应等方面, 单分子器件平台已经取得了较大的进展, 而对于量子领域, 其天然的单分子尺度也为研究带来了无限的可能. 我们有足够的理由相信, 通过不同学科的科学家之间的强大合作, 单分子器件乃至于单分子科学将会有一个光明的未来.

4　参考文献

[1] WALDROP M M. The semiconductor industry will soon abandon its pursuit of moore's law. now things could get a lot more interesting[J]. Nature, 2016, 530(7589): 144

[2] AVIRAM A, RATNER M A. Molecular rectifiers[J]. Chemical Physics Letters, 1974, 29(2): 277

[3] REED M A, ZHOU C, MULLER C J, et al. Conductance of a molecular junction[J]. Science, 1997, 278(5336): 252

[4] JIA C C, MIGLIORE A, XIN N, et al. Covalently bonded single-molecule junctions with stable and reversible photoswitched conductivity[J]. Science, 2016, 352(6292): 1443

[5] Dulić D, VAN DER MOLEN S J, KUDERNAC T, et al. One-way optoelectronic switching of photochromic molecules on gold[J]. Physical Review Letters, 2003, 91(20): 207402

[6] SU T A, LI H, STEIGERWALD M L, et al. Stereoelectronic switching in single-molecule junctions[J]. Nature Chemistry, 2015, 7(3): 215

[7] OJEDA SILVA J H, PAEZ BARBOSA J S, DUQUE ECHEVERRI C A. Thermo-electrical conduction of the 2, 7-di([1, 1'-biphenyl]-4-yl)-9H-fluorene molecular system: coupling between benzene rings and stereoelectronic effects[J]. Molecules, 2020, 25(14): 3215

[8] XIN N, WANG J Y, JIA C C, et al. Stereoelectronic effect-induced conductance switching in aromatic chain single-molecule junctions[J]. Nano Letters, 2017, 17(2): 856

[9] HUANG X H, LI T. Recent progress in the development of molecular-scale electronics based on photoswitchable molecules[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2020, 8(3): 821

[10] LENFANT S, VIERO Y, KRZEMINSKI C, et al. New photomechanical molecular switch based on a linear π-conjugated system[J]. The Journal of Physical Chemistry

C, 2017, 121(22): 12416
[11] ROLDAN D, KALIGINEDI V, COBO S, et al. Charge transport in photoswitchable dimethyldihydropyrene-type single-molecule junctions[J]. Journal of the American Chemical Society, 2013, 135(16): 5974
[12] MARTIN S, HAISS W, HIGGINS S J, et al. The impact of *E-Z* photo-isomerization on single molecular conductance[J]. Nano Letters, 2010, 10(6): 2019
[13] REECHT G, LOTZE C, SYSOIEV D, et al. Visualizing the role of molecular orbitals in charge transport through individual diarylethene isomers[J]. ACS Nano, 2016, 10(11): 10555
[14] ALEMANI M, PETERS M V, HECHT S, et al. Electric field-induced isomerization of azobenzene by STM[J]. Journal of the American Chemical Society, 2006, 128(45): 14446
[15] LIANG W J, SHORES M P, BOCKRATH M, et al. Kondo resonance in a single-molecule transistor[J]. Nature, 2002, 417(6890): 725
[16] SCOTT G D, NATELSON D. Kondo resonances in molecular devices[J]. ACS Nano, 2010, 4(7): 3560
[17] PARK J, PASUPATHY A N, GOLDSMITH J I, et al. Coulomb blockade and the Kondo effect in single-atom transistors[J]. Nature, 2002, 417(6890): 722
[18] MIYAMACHI T, GRUBER M, DAVESNE V, et al. Robust spin crossover and memristance across a single molecule[J]. Nature Communications, 2012, 3: 938
[19] KE G J, DUAN C H, HUANG F, et al. Electrical and spin switches in single-molecule junctions[J]. InfoMat, 2020, 2(1): 92
[20] HARZMANN G D, FRISENDA R, VAN DER ZANT H S J, et al. Single-molecule spin switch based on voltage-triggered distortion of the coordination sphere[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(45): 13425
[21] ARROYO C R, TARKUC S, FRISENDA R, et al. Signatures of quantum interference effects on charge transport through a single benzene ring[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2013, 52(11): 3152
[22] GUÉDON C M, VALKENIER H, MARKUSSEN T, et al. Observation of quantum interference in molecular charge transport[J]. Nature Nanotechnology, 2012, 7(5): 305
[23] BAI J, DAAOUB A, SANGTARASH S, et al. Anti-resonance features of destructive quantum interference in single-molecule thiophene junctions achieved by electrochemical gating[J]. Nature Materials, 2019, 18(4): 364
[24] TANG C, HUANG L F, SANGTARASH S, et al. Reversible switching between destructive and constructive quantum interference using atomically precise chemical gating of single-molecule junctions[J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, 143(25): 9385
[25] CAO Y, DONG S H, LIU S, et al. Building high-throughput molecular junctions using indented graphene point contacts[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2012, 51(49): 12228

Novel properties of single molecule and the regulations

HU Weilin GUO Xuefeng
(College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, 100190, Beijing, China)

Abstract With scaling down of the size of electrical devices, molecular electronics, which uses single molecules as circuit components, has become vitally important. In molecular electronics, single-molecule devices not only provide potential solution for miniaturization of future circuit devices, but also contain novel physical properties due to the unique nanometer scale. Construction methods of single-molecule devices are reviewed, as well as their novel electrical, magnetic and quantum properties, and corresponding regulation methods. Developments of monomer devices are summarized, potential breakthroughs in molecular electronics are proposed.

Keywords molecular electronics; stereoelectronic effect; Kondo effect; spin crossover effect; quantum interference effect

【责任编辑:武 佳】