

电化学调控在单分子结电子传输性质研究中的应用进展

王靖文¹, 吴明昊¹, 左鑫¹, 袁耀锋¹, 王亚浩², 周小顺², 鄢剑锋^{1,*}

¹福州大学化学学院, 有机合成与功能福建省高校重点实验室, 福州 350108

²浙江师范大学化学与材料科学学院, 先进催化材料教育部重点实验室, 浙江 金华 321004

摘要: 单分子电子学作为纳米技术的重要分支, 致力于研究单个分子的电学特性, 为发展超小型、低功耗电子器件提供理论基础与技术支撑。精确调控单分子结的电子传输性质, 是该领域面临的核心技术挑战。电化学调控, 凭借其卓越的调控性和可逆性, 正成为单分子电子学中一个极具潜力的研究方向。本文综述了近十年电化学调控在单分子电子学中的应用进展, 涵盖了电输运能级、分子价态、电极与分子间键合方式以及离子液体双电层栅极的调控策略。通过分析具体案例, 旨在帮助学生了解单分子电子学的研究前沿, 理解其在现代纳米电子学中的重要性。

关键词: 电化学调控; 单分子电子学; 能级; 分子价态; 键合方式

中图分类号: G64; O6

Advances in the Application of Electrochemical Regulation in Investigating the Electron Transport Properties of Single-Molecule Junctions

Jingwen Wang¹, Minghao Wu¹, Xing Zuo¹, Yaofeng Yuan¹, Yahao Wang², Xiaoshun Zhou², Jianfeng Yan^{1,*}

¹ Key Laboratory of Molecule Synthesis and Function Discovery, Institute of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China.

² Key Laboratory of the Ministry of Education for Advanced Catalysis Materials, College of Chemistry and Materials Science, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, Zhejiang Province, China.

Abstract: Single-molecule electronics, a pivotal branch of nanotechnology, focuses on the electrical properties of individual molecules, providing a theoretical foundation and technical support for the development of ultra-compact, energy-efficient electronic devices. Achieving precise control over electron transport in single-molecule junctions poses a significant technical challenge in this field. Electrochemical regulation, characterized by its exceptional tunability and reversibility, has emerged as a promising area of research within single-molecule electronics. This review highlights the progress made in the application of electrochemical control strategies over the past decade, encompassing the modulation of electron transport energy levels, molecular valence states, bonding mechanisms between electrodes and molecules, as well as the control of ionic liquid double-layer gating. By analyzing specific case studies, the aim is to enhance students' understanding of the forefront of single-molecule electronics and its critical importance in contemporary nanoelectronics.

Key Words: Electrochemical regulation; Single-molecule electronics; Energy level; Molecular valence states; Bonding modes

收稿: 2024-06-11; 录用: 2024-08-29; 网络发表: 2024-10-17

*通讯作者, Email: yanjianfeng@fzu.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金(22373019); 教育部 2022 年度基础学科拔尖计划 2.0 研究课题(20222114)

单分子电子学是一门前沿科学，专注于纳米尺度上单个分子的电子性质及其传输行为的研究。这一学科将分子作为构建电子器件的基本单元，致力于在分子层面上精确操控电子行为，推动电子器件的创新设计与制造。该领域的研究对象广泛，包括有机分子、无机分子和生物分子等。通过利用单个分子建立电子传输通道，不仅可以实现分子尺度的电子传输^[1]，而且还可以实现分子开关、整流、存储^[2]等功能，这为纳米电子器件的制造提供了新的思路和方法。随着单分子电子学领域的持续进步，越来越多的研究者投身于这一方向，不断推出创新的前沿研究成果^[3-5]。

单分子电子学的基础核心在于表征单个分子的电子传输性质，研究者们已经发展出一系列成熟的技术，其中，构建电极-分子结是探究这些电学性质的有效策略。具体过程如下：首先设计并制造与目标分子长度相匹配的纳米间隔电极对；接着通过目标分子两端的锚定基团与电极之间的耦合作用，使得分子能够在纳米电极间隙中稳定组装；最后，将纳米间隔电极对连接到外部回路，从而实现单分子电学行为的精确测量。

当前，单分子电导表征技术主要分为两类：一是机械力控制电极的断裂结技术^[6]，如扫描隧道显微镜断裂结法(STM-BJ)和机械可控裂结法(MCBI)；二是蚀刻技术形成的纳米间隙静态结，以Guo课题组^[7,8]的石墨烯-分子-石墨烯单分子结(GMG-SMJ)为典型。其中，STM-BJ技术是研究单分子电导最常用的方法之一。在STM-BJ实验中，通常采用金作为电极材料，利用STM的压电陶瓷扫描管系统驱动金针尖与金基底接触，然后控制一定速度提拉针尖，使其与基底形成金原子线直至最终断裂，形成纳米尺度的间隙。在基底组装了目标分子或含有目标分子溶液中进行实验时，分子可通过两端锚定基团自发桥连到电极纳米间隙中，随着针尖提拉可以形成单分子结，直至针尖与基底间距超过分子能够稳定桥连的几何距离，分子结断裂。在此过程同时采集针尖的电流，且重复上述过程，可以得到大量的电导提拉曲线进行统计分析，可以得到单分子结的电导信息。这些数据可以被整理并绘制成一维或二维直方图，直观地展示出单分子的电子传输性质。

在深入探究电子传输理论机制的基础上，研究者们不再满足于对电子传输性质的简单测量，而是开始将研究重心转向开发能够精确调控分子电子传输性质的方法，并积极寻找这些性质在实际应用中的潜力。单分子结的电导主要受分子本身特性及与之相连的电极的影响，而这些因素又会受到众多内外环境变量的影响^[9,10]，这为实现单分子电导的可控调节提供了广阔的可能性(图1)。电化学调控，作为其中一种重要的手段，已显示出在精确控制单分子电导方面的显著效果。2003年，Haiss课题组^[11]在STM-BJ技术的基础上构筑四电极体系，形成最早的电化学扫描隧道显微镜断裂结(ECSTM-BJ)技术以研究电化学对分子结电子传输性质的调控。该技术以针尖和基底作为工作电极，同时引入参比电极与对电极，形成了一个完整的电化学测试体系。通过双恒电位仪，可以独立控制工作电极的电位以及探针与基底之间的偏压。在测试过程中，维持探针和基底之间的偏压恒定，同时调节它们相对于参比电极的电位，以实现单分子结电化学环境的精确控制。ECSTM-BJ技术凭借其高效的电位调控能力，已成为电化学调控单分子电子传输性质的主要方法之一。

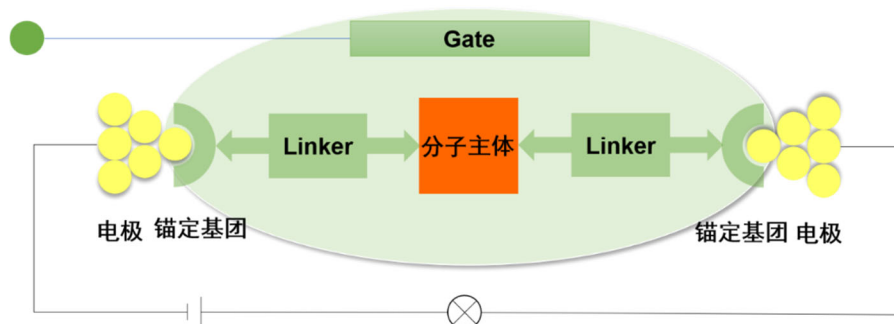


图1 电化学调控单分子结电子传输性质

单分子电化学门控技术的本质在于通过施加电位来调节电极与电解液界面的双电层电场强度，进而控制电极费米能级与分子轨道之间的能垒，实现单分子结电子传输性质的调控^[12]。这种方法具有高度的可调控性、可逆性和实时性等优点。通过调节电极电位、溶液成分、电解质浓度和电场强度等参数，电化学方法可以精确控制分子或纳米结构中的电子传输性质。同时，电化学过程的可逆性为调控带来了灵活性，通过改变电场方向或调整电化学条件，系统可以恢复至初始状态。这一特性让电化学调控在分子开关和传感器等应用中显得尤为适宜。此外，电化学调控的实时性为研究和应用提供了巨大便利。通过实时监测电流、电压等参数，研究者可以即时了解电化学过程的动态变化，并进行相应的动态调整。这些优点对于研究复杂电化学反应机理和优化电子传输特性非常有利。综合近十年的文献报道，电化学调控主要是通过电输运能级、分子价态、电极与分子间的键合方式以及离子液体栅极调控对电子传输性质进行调控的，本文将围绕这四个方面进行举例说明。

1 电输运能级的调控

在单分子电导测试中，通过施加电位，可以引起源极和漏极的费米能级发生变化。尽管分子的能级与金属电极的费米能级都会因电位的施加而发生移动，但相较于金属电极，分子能级的移动幅度通常较小。通过调控这种相对移动，可以设计出具有特定电子输运特性的分子器件。研究表明分子结电导随电位的变化趋势符合分子结透射函数曲线，所以选择透射函数曲线变化率高的单分子结，比如具有相消量子干涉效应的单分子结进行电化学调控更容易获得高的开关比及更低的亚阈值摆幅^[13]。

2019年Hong课题组^[14]通过电化学门控技术结合MCBJ技术，在离子液体环境中对噻吩单分子结(图2)的电子传输特性进行了研究。通过改变电极电位，在非法拉第电位区间控制电极费米能级与分子能级耦合程度，从而实现电子传输特性的原位调控。研究发现，具有相消量子干涉的噻吩单分子结(**2,4-TP-SAc**)在电极电位从-0.6 V变化到1.3 V的过程中，电导增强了约100倍(图2b)，而没有相消量子干涉的分子结(**2,5-TP-SAc**)电导变化不大。这表明相消量子干涉的存在显著提高了电化学门控的调控效率并拓宽了调控范围。这项研究为基于相消量子干涉的分子开关的构建提供了一种有效策略。

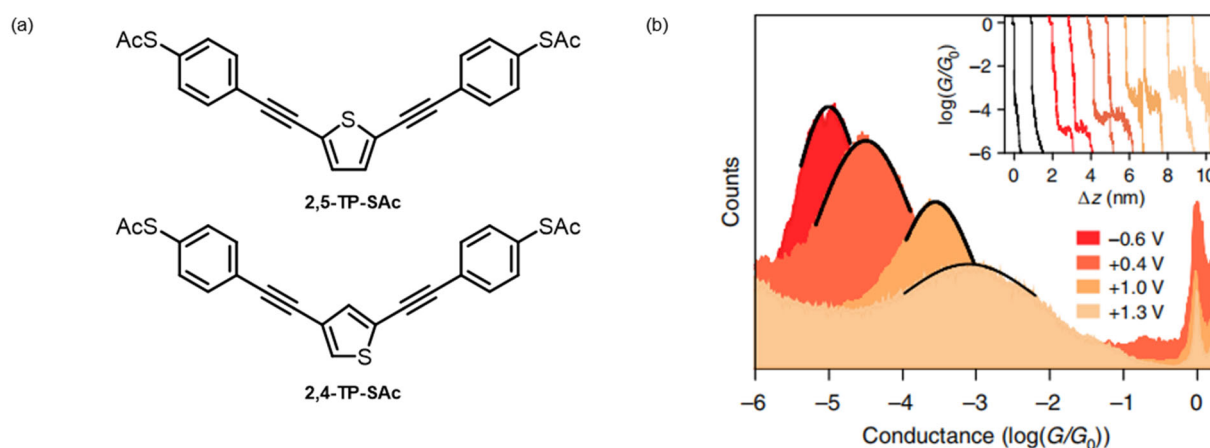


图2 (a) 分子结构示意图；(b) 在不同电位下的2,4-TP-SAc的一维电导直方图

Copyright 2019, Nature

2018年Zhou课题组^[15]利用ECSTM-BJ技术对以2,3-二氢苯并噻吩为锚定基团的苯基桥联分子(图3)进行单分子电导的电化学门控研究。理论计算表明 $meta$ -BT分子结中电子传输存在相消量子干涉效应，其透射谱图在 $E = E_F$ 处存在一个“锐谷”(图3b)。对比不同电位下的单分电导测试结果， $para$ -

BT分子结由于不具有相消量子干涉效应，其电导特性对电位变化的敏感性较低。与之相对，*meta*-BT分子结在 $E = E_F$ 电位时电导急剧减小至低于仪器电流检测限，变化非常显著。这表明通过电化学调控金电极的费米能级可以精确调节分子与电极间的能级耦合，进而操控相消量子效应的激活和失活。特别地，利用*meta*-BT的相消量子效应可以用来实现高性能的单分子开关，其开关比可超过500。

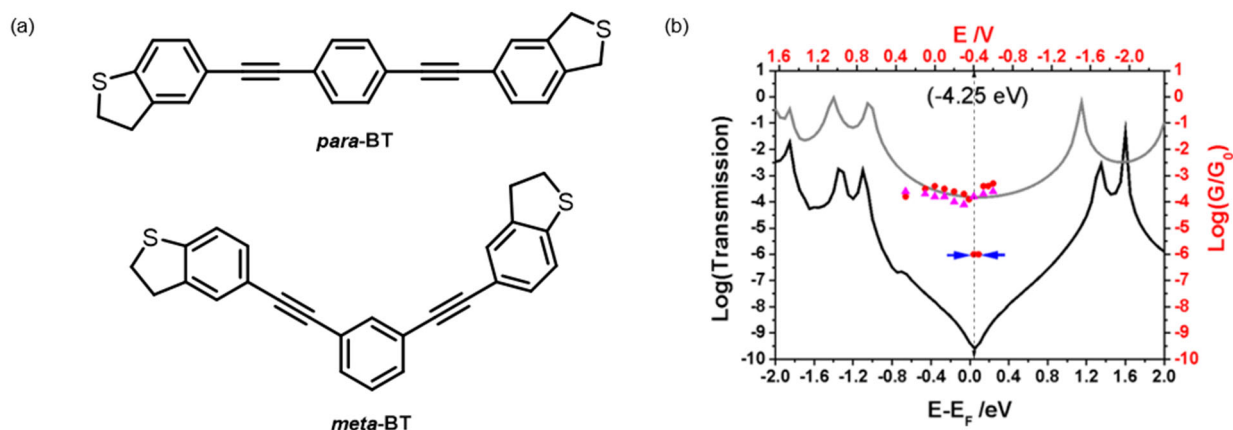


图3 (a) 分子结构示意图；(b) *meta*-BT(黑线)和*para*-BT(灰线)电导的透射谱图

Copyright 2018, American Chemical Society

Zhou课题组^[16]还设计合成了一系列具有不同五元杂环中心桥联的分子(图4)，优化分子结构来提高电化学门控效率。结果显示，1.2 V电位窗口单分子电导调制比依次为BT-Se (1000%) > BT-S (708%) > BT-O (635%) > BT-C (282%)。这是由于不同分子的前沿分子轨道的差异导致的。分子的前HOMO能级越低，随着电位的增加，电极的费米能级更容易接近，从而电子通过HOMO的隧穿能垒越小，进而提高了电导调控比。

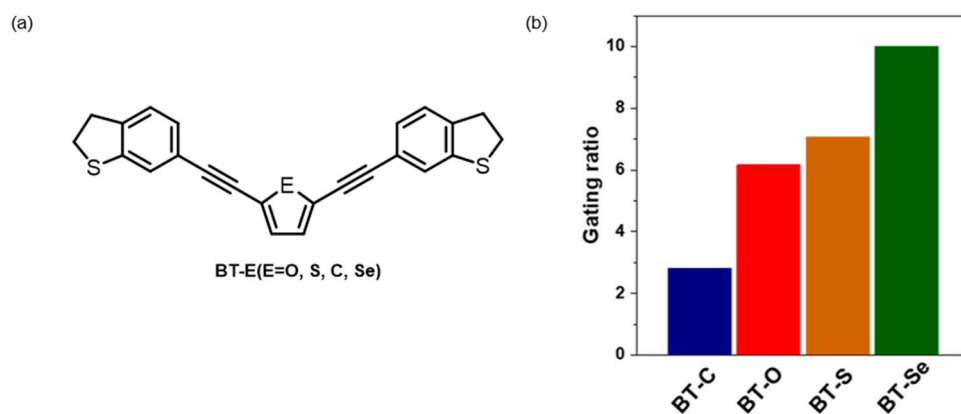


图4 (a) 分子结构示意图；(b) 电导的门控开关比汇总直方图

Copyright 2021, American Chemical Society

2022年Li课题组^[17]采用ECSTM-BJ技术，研究了两种相似长度的对称分子中的整流效应，这些分子的电子传输分别由HOMO和LUMO主导(图5)。通过独立控制探针和基底的电化学电势，同时调节电极偏压，并调整电解质离子浓度以改变德拜屏蔽长度，实现对电子隧穿能垒的精确调控。结果表明，当偏压从-0.5 V增加至0.5 V时，HOMO主导电子传输的分子电导增大，而LUMO主导电子传输的分子电导减小，呈现出截然相反的整流效果。

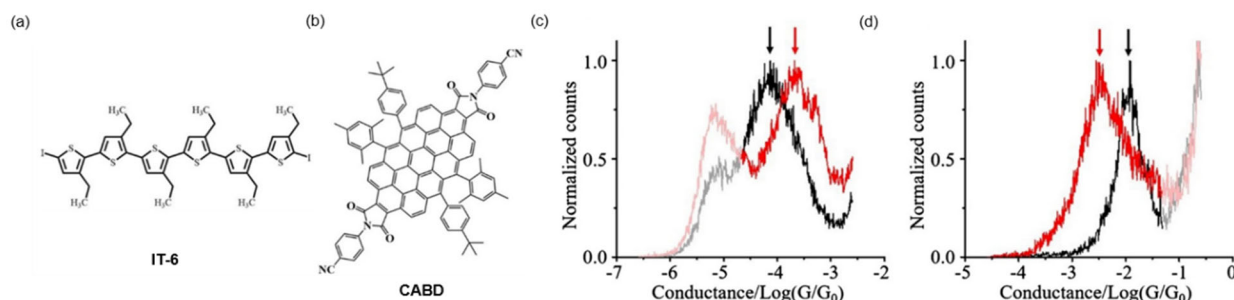


图5 IT-6 (a)和CABD (b)的分子结构；IT-6 (c)和CABD (d)在偏压增大(黑色曲线代表偏压增大前；红色曲线代表增大后)后电导变化趋势相反

Copyright 2022, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America

2 分子价态的调控

普遍认为，带有氧化还原中心的分子在电极间传输电子的机制有两种^[18,19]：一步相干传输过程和分步传输过程。在一步相干传输过程中，电子迅速通过处于氧化态或者还原态的分子。这一过程非常迅速，且不涉及分子价态的转换。相比之下，分步传输过程则较为缓慢，电子首先从电极传输到分子中，并在分子中停留，直到分子经过振动弛豫返回还原态，电子才继续传输至另一电极。这一过程是一个慢过程，涉及分子价态的转变，被视为两个连续的单电子转移过程。

Hong课题组^[20]对具有氧化还原活性的蒽醌类分子进行了电化学调控研究，并观察到电导行为的显著变化(图6)。当施加的电位接近分子的氧化还原平衡电势时，电导会发生阶跃变化。相反，在平衡电势之外的区域，电导随电位变化的幅度相对微小。该研究发现电导的阶跃变化与分子在氧化态和还原态之间的相互转换密切相关。此外，Tao等人^[21]对该类分子氧化还原电位处于高电导和低电导的峰面积进行了分析，并观察到在不同电位下，这两种峰面积的比例与能斯特方程的预测一致。

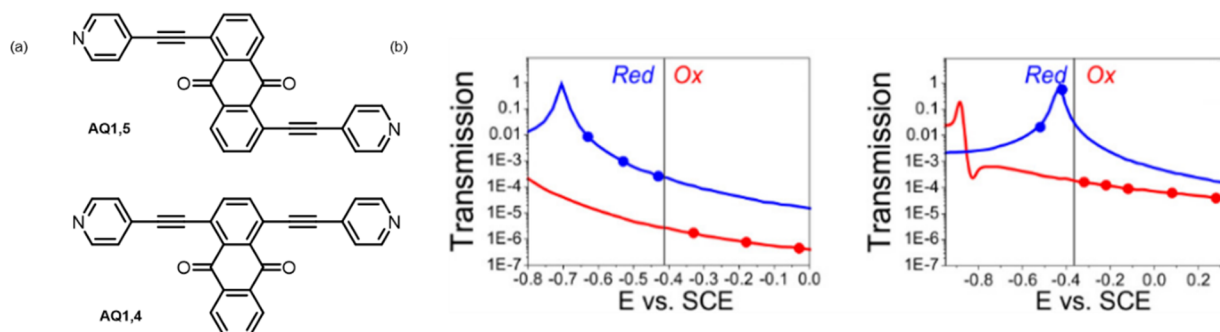


图6 (a) 两种蒽醌类分子的结构；(b) AQ-1,5 (左图)以及AQ-1,4 (右图)的电导测试和其透射函数曲线。

图中灰线位置为其氧化还原平衡电位

Copyright 2014, American Chemical Society

带有氧化还原中心的分子随着其分子价态的切换往往都伴随着电子转移现象，这一现象有助于调控分子传输电子的能力。因此，可以通过施加外部作用力如光场^[22]、机械拉伸^[23]、化学诱导^[24]等来控制分子氧化还原态的转换进而调控分子的电导。其中，具有优秀氧化还原性质的二茂铁分子^[25]，在金电极或其他固体电极表面能够实现快速可逆的单电子转移，被认为是研究电子转移的理想模型。2006年Tao课题组^[26]利用ECSTM-BJ技术研究了半胱胺封端的二茂铁分子在不同电势下的电导变化(图7)。研究发现，随着电势的增加，这些分子的电导呈现出显著的增大趋势。这一现象可以归因于分子在电势增加时从还原态(低电导)向氧化态(高电导)的转变。该研究不仅提供了一种方便而有效的

研究方法，还展示了通过调控二茂铁分子的氧化还原态来调节其电导的潜力，这在分子电子学领域具有极其重要的意义。

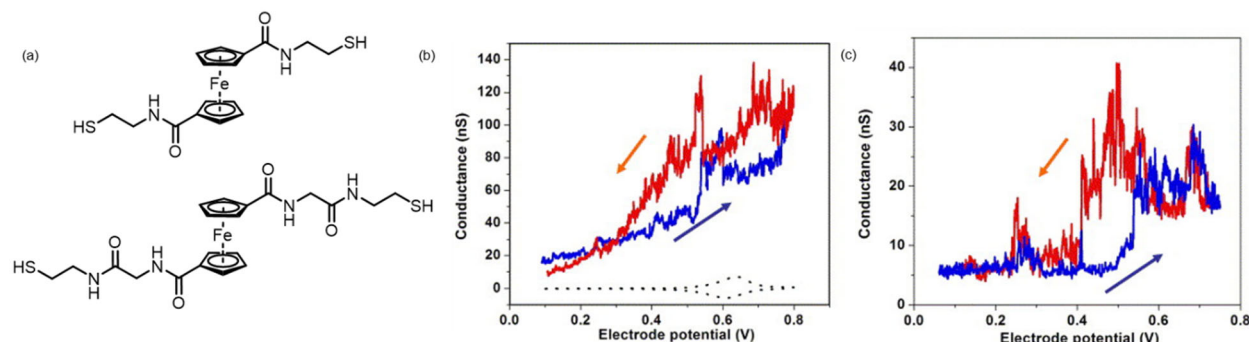


图7 (a) 两种半胱胺封端二茂铁分子的结构；衬底电位正向和反向扫描时，通过较短二茂铁衍生物分子(b)以及较长二茂铁衍生物分子(c)的电流

Copyright 2006, Elsevier

2019年Tao课题组^[27]以不同长度烷烃链连接的二茂铁分子为研究对象，发现单电子转移反应的发生能够显著增大单分子的电导(图8)。然而，分子是否经历单电子转移反应是具有随机性的，其发生频率符合一级动力学规律，并依赖于实验时所施加的电位。从宏观角度观察，分子展示出的电导为平均值，与电势之间呈现出一种特定的S型依赖关系。此项研究阐明了从单个反应事件的随机动力学到大量事件集合所表现的平均热力学特性之间的联系，为理解单分子行为如何扩展至宏观组件提供了重要的理论基础。

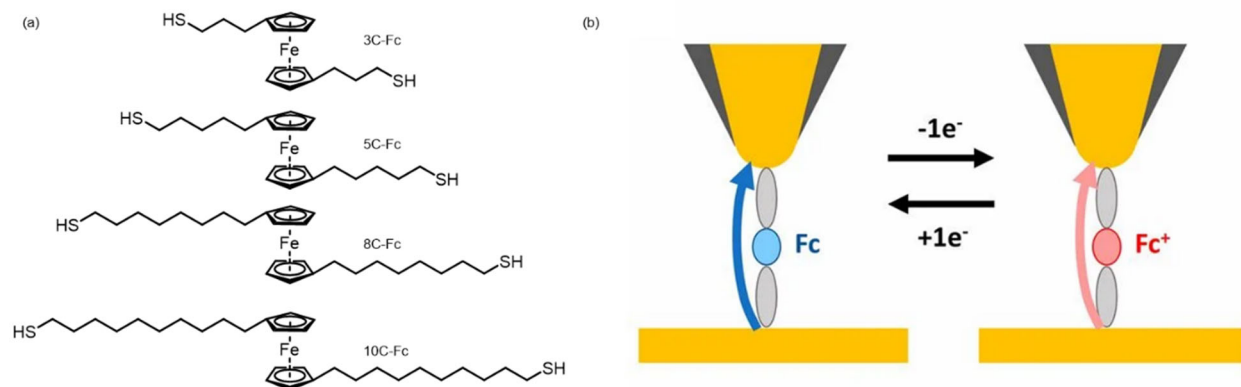


图8 (a) 二茂铁化合物结构；(b) 电荷通过二茂铁分子在氧化态和还原态之间转换示意图

Copyright 2019, Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America

2017年Hong课题组^[28]设计并合成了一种具有三种氧化还原态的分子(图9)。该分子在电化学控制下表现出不同的电导行为：当分子由中性状态氧化为自由基阳离子状态时，其电导显著增加；而进一步氧化为二价阳离子状态时，电导则略有降低。研究表明当分子氧化到自由基阳离子状态时，分子的共轭性增强，导致 π 电子在分子骨架上的离域程度增加，从而显著提高电导。然而当分子进一步氧化到二价阳离子态时，尽管共轭性依然存在，但由于过度氧化，分子骨架可能变得更加刚性，限制了分子的旋转和振动自由度，反而降低了电子传输的效率。

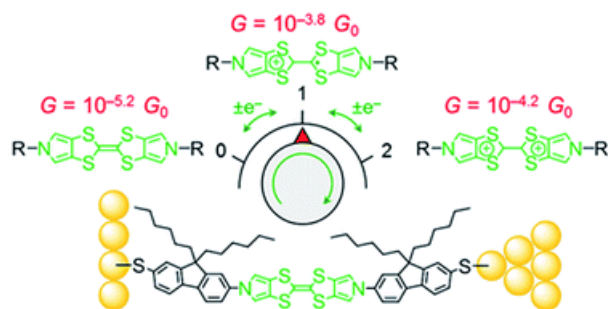


图9 基于共轭双(吡咯并)四硫富瓦烯(BPTTF)的分子在不同氧化还原状态下的电导变化

Copyright 2017, Royal Society of Chemistry

2023年Zou课题组^[29]研究了F4TCNQ分子在电化学调控下不同氧化还原态的电子传输特性(图10)。研究表明，F4TCNQ的电导随着氧化还原态的不同而显著变化：在中性时的电导值最高，自由基阴离子次之，二价阴离子最低。这种差异的主要归因于F4TCNQ的LUMO能级相对于金电极费米能级位置的变化。在中性时，LUMO能级接近费米能级，有利于电子传输；而在还原态时，LUMO能级逐渐远离费米能级，导致导电性下降。此外，在自由基阴离子和双阴离子状态下，分子结构扭曲且 π 电子离域性降低，进一步降低了电导。

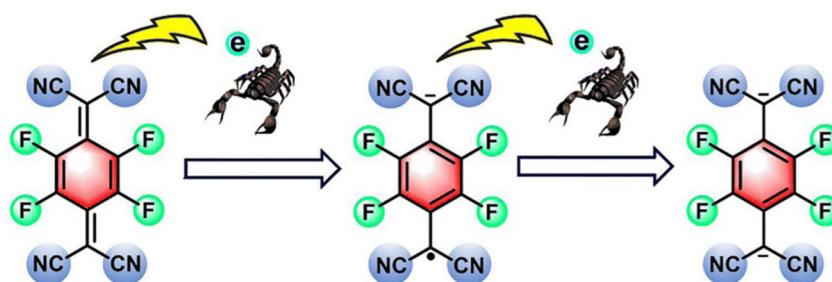


图10 F4TCNQ及其还原反应过程示意图

Copyright 2023, Royal Society of Chemistry

3 电极与分子之间键合方式的调控

电化学调控还可以通过改变电极与分子之间的键合方式来影响电子传输性质。2013年Tao课题组^[30]通过电化学还原反应，在具有重氮末端基团的分子与金电极之间形成直接的Au—C共价键(图11)。他们利用STM-BJ技术，在不同电化学电位下测量了单分子结的导电性和形成效率。实验结果表明，在接近重氮基团还原电位(−300 mV及以下)时，单分子结的形成概率显著提升(图11b)。与传统通过胺基形成的单分子结相比，通过重氮基团还原形成的Au—C键的单分子结，在机械稳定性和导电性能方面均表现出显著优势。此外，这种单分子结即便在更长的距离上也能保持稳定。

Venkataraman课题组^[31]探讨了N-杂环卡宾在单分子电子学中的应用(图12)。研究表明，N-杂环卡宾能够在原位电化学还原过程中与电极形成稳定的连接，这一过程被单分子电导的精确测量观测到。通过这种方法，研究揭示了N-杂环卡宾的导电性强烈依赖于其与单个金属原子的配位。进一步的密度泛函理论计算结果表明，N-杂环卡宾的导电性主要通过其LUMO实现。此外，这种原位电化学还原策略不仅限于N-杂环卡宾，还可以扩展至其他类型的卡宾化合物。这为探索更广泛的卡宾-电极界面的电子特性提供了新的视野，并为分子电子学领域的发展开辟了新的道路。

2017年Venkataraman课题组^[32]在对寡聚苯二胺分子进行单分子传输测量的研究中发现，当使用氨基作为锚定时，分子在不同偏压下的电导值表现出显著的差异(图13)。在90 mV的电位下，观察到一个低电导峰。随着偏压的增加，陆续出现了高电导峰和超高电导峰(图13b)。研究指出，通过原位

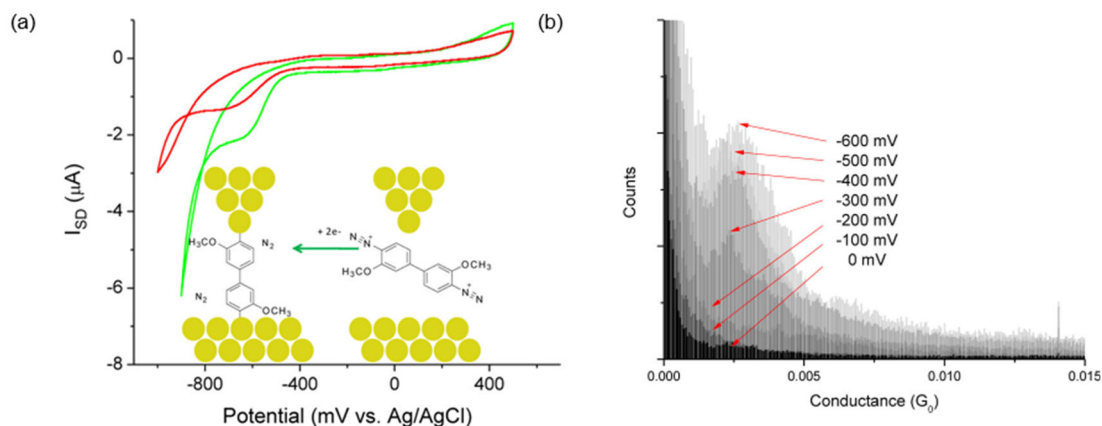


图11 (a) 分子的循环伏安图; (b) 不同电位下分子电导直方图

Copyright 2013, American Chemical Society

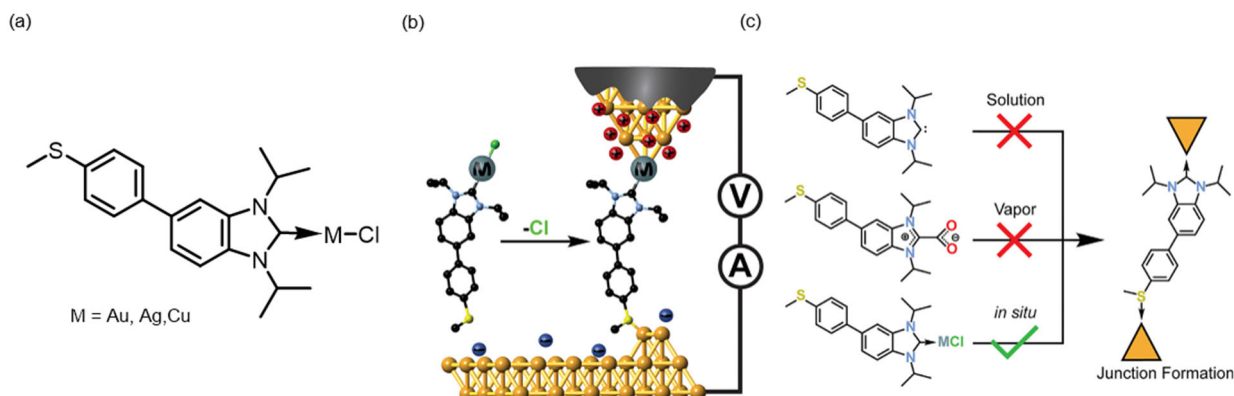


图12 (a) *N*-杂环卡宾络合物分子结构示意图; (b) 通过金属*N*-杂环卡宾络合物的原位电化学转化产生的*N*-杂环卡宾的单分子结; (c) 其他方法无法构筑有效分子结

Copyright 2018, American Chemical Society

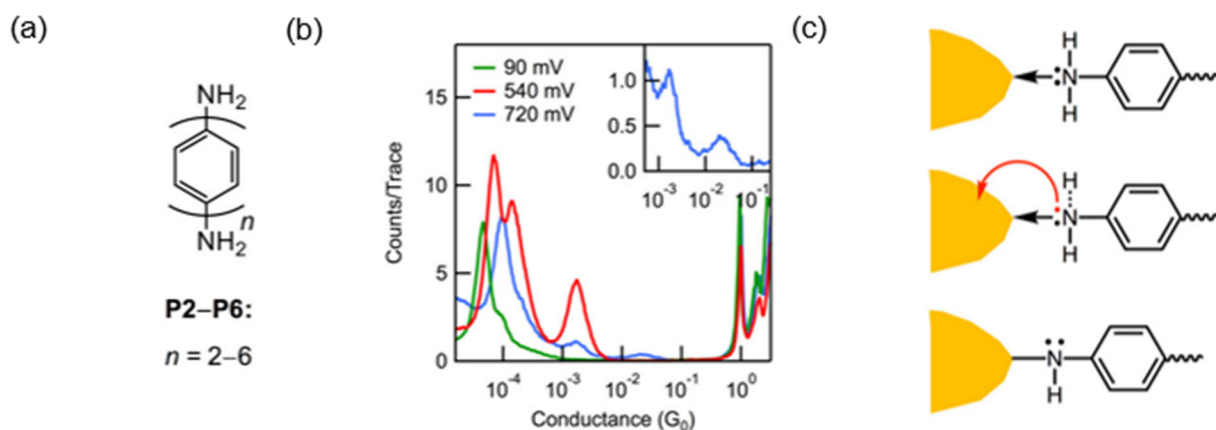


图13 (a) 低聚苯胺的分子结构示意图; (b) 不同尖端偏置值下P4分子迹线的一维电导直方图; (c) 配价键氧化形成新型Au-N接触

Copyright 2017, American Chemical Society

电化学转化, 可以将传统的配位键($\text{Au} \leftarrow \text{N}$)转变为一种新的金-氮键($\text{Au}-\text{N}$), 这一变化显著提升了分子的导电性能。此外, 通过密度泛函理论计算, 进一步证实了新的 $\text{Au}-\text{N}$ 键能够显著增强寡聚苯基骨架与金电极之间的电子耦合, 这与实验观察到的数据是一致的。

2021年Xiao和Chang课题组^[33]研究了单分子水平上酰胺键与电极键合时发生的键交换现象(图14)。研究揭示, 4-巯基苯甲酰胺分子在单键和双键状态下表现出显著不同的导电性。实验观察到, 在单分子结中存在两种不同的导电状态, 其导电性差异高达九倍: $\text{Au}-\text{O}$ 键合状态对应于较低的电导, 而 $\text{Au}-\text{N}$ 键合状态则对应于较高的电导。通过改变电极上的偏压, 发现高电导态与低电导态的出现频率随偏压增加而降低。这一现象可以通过酰胺中O比N具有更强的电负性来解释: 随着电极偏压的增加, Au 与O的相互作用比 Au 与N的相互作用强, 进而调节了两种电导态的出现频率。

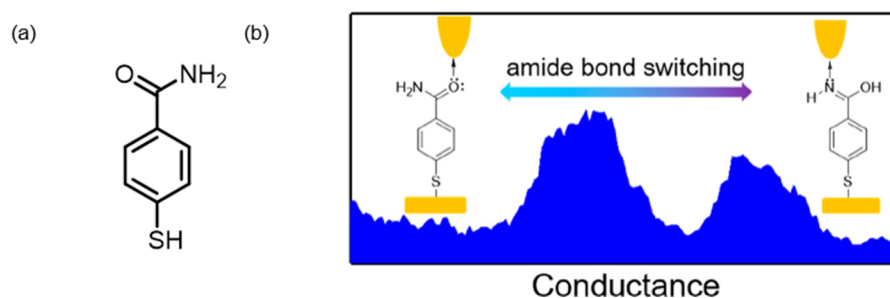


图14 (a) 4-巯基苯甲酰胺分子结构示意图; (b) 酰胺中的N和O原子之间的单键和双键之间切换

Copyright 2021, American Chemical Society

4 离子液体双电层栅极的调控

在两个纳米级电极之间引入第三个栅极电极, 是一种高效的调控电输运特性的策略。在传统的背栅配置中, 由于分子与栅极之间的耦合相对较弱, 为了有效调节电荷传输, 往往需要施加较高的电压。这不仅效率不高, 而且在实际应用中也存在诸多限制。相比之下, 虽然电化学栅极门控能提供较强的电场, 但其液态特性和复杂的结构限制了其广泛应用。为解决这些问题, 研究者们引入了离子液体作为栅极介质的创新方案。Guo课题组^[34]便采用了离子液体(DEME-TFSI)作为石墨烯-分子-石墨烯单分子结的门控电介质(图15)。他们利用石墨烯电极的稳定性和共价酰胺键的强结合力, 成功构建了三种电化学惰性苯基分子的稳固分子结。这种离子液体在双电层内产生强电场, 并具有

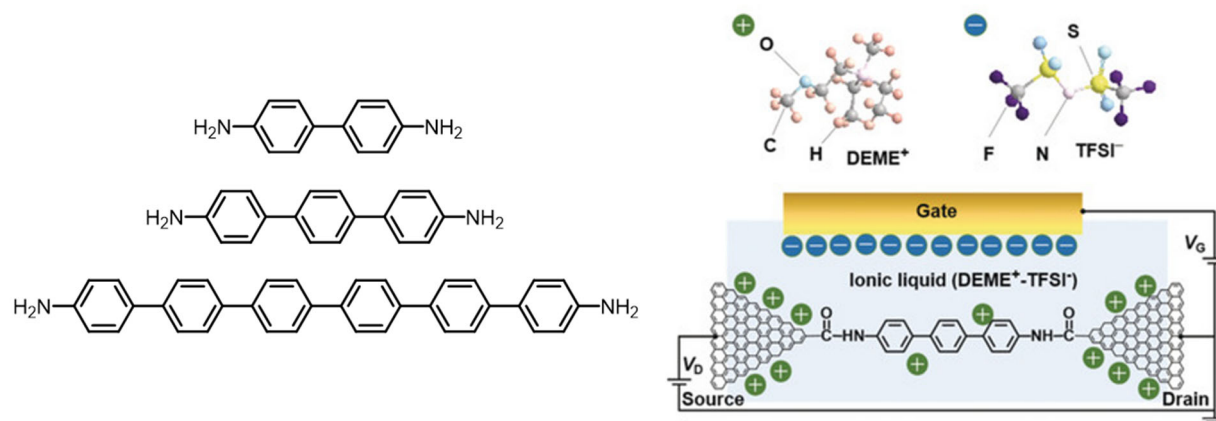


图15 (a) 以胺为锚定基团的联苯、三联苯和六联苯的分子结构示意图; (b) DEME阳离子和TFSI阴离子分子结构以及单分子晶体管设置示意图

Copyright 2018, Wiley-VCH GmbH, Weinheim

高电容的特性，即使在低温条件下也能有效运作。实验结果显示，对于LUMO主导的电输运分子，在正电势下导电性增强，而在负电势下导电性减弱；而对于HOMO主导的输运分子，则观察到了相反的变化趋势。这项研究充分展示了离子液体门控在调节单分子结电荷传输方面的卓越效能。

2022年，Guo课题组^[35]运用同样的碳基电极技术，对卟啉类单分子结在电场和质子转移驱动下的电导切换行为进行了深入研究(图16)。研究结果发现，通过调整栅极电压，能够显著地改变单分子结的电流强度。在不同的漏极电压条件下，栅极电压的变动引起了电流的显著波动，这一现象验证了栅极电压对单分子结电流的有效调控作用。当漏极电压保持恒定时，栅极电压的调整使得单分子结的电流呈现出明显的双极性电荷传输特征，并且展现出较高的开关比率。此外，研究还揭示了通过电场激发的质子转移，能够使单分子结在多种导电状态之间进行切换。在高偏置电压的影响下，单分子结能够实现多次开关行为，每种状态都对应着独特的能级分布。这项研究不仅证实了利用电场和质子转移来调控单分子结的电场效应和电导切换行为的可行性，而且为设计和开发新型分子电子器件开辟了新的思路。

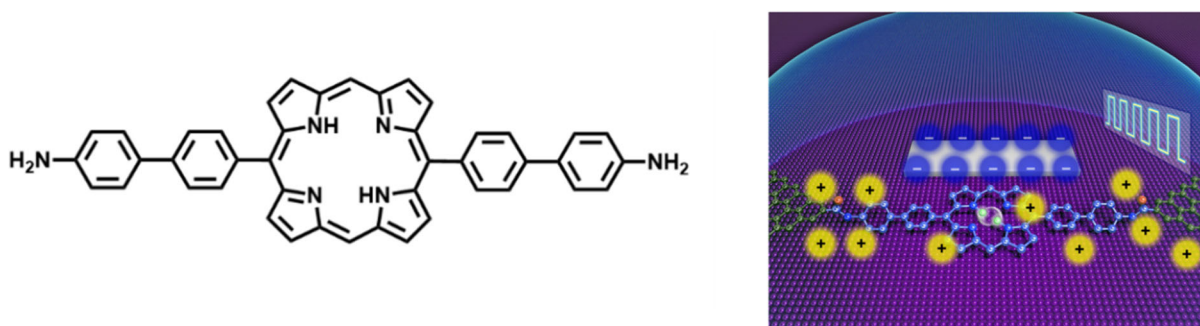


图16 (a) 以胺为锚定基团的卟啉类分子结构示意图；(b) 石墨烯-卟啉和石墨烯连接示意图

Copyright 2022, Science

5 结语

综上所述，电化学调控在单分子电子学领域具有广阔的应用潜力和巨大的发展前景。利用电化学手段，可以实现对单分子电导的精确调控，并深入研究其电子传输性质。本文重点探讨了量子干涉效应、分子价态、电极与分子之间键合方式以及离子液体栅极调控的电化学调控策略，并展示了这些策略在单分子电子学中的潜在应用。这些策略为单分子电子学电输运调控提供了新的设计思路，例如Guo课题组设计的稳定光开关单分子器件^[36]，同时，这些方法在化学反应中也展现了实际应用价值，例如Guo课题组通过施加栅电压实现单分子Mizoroki-Heck反应的精确控制^[37]。随着对单分子电子传输机制研究的不断深化，研究者们越来越注重探索分子电导的有效调控方法。电化学调控，以其广泛的适用性——无论是氧化还原活性基团还是非活性基团的分子——已成为单分子电子学中一种主要的调控工具。然而，由于对电子传输机制的理解还不够深入，电子传输的整体机制仍需要更多的实验和理论来阐明。这仍然是整个分子电子学领域所面临的一个开放性挑战。

参 考 文 献

- [1] Li, T.; Bandari, V. K.; Hantusch, M.; Xin, J.; Kuhrt, R.; Ravishankar, R.; Xu, L.; Zhang, J.; Knupfer, M.; Zhu, F.; *et al. Nat. Commun.* **2020**, *11* (1), 3592.
- [2] Arcadia, C. E.; Kennedy, E.; Geiser, J.; Dombroski, A.; Oakley, K.; Chen, S.-L.; Sprague, L.; Ozmen, M.; Sello, J.; Weber, P. M.; *et al. Nat. Commun.* **2020**, *11* (1), 691.
- [3] Chen, H.; Jia, C.; Zhu, X.; Yang, C.; Guo, X.; Stoddart, J. F. *Nat. Rev. Mater.* **2023**, *8* (3), 165.

- [4] 曹阳, 刘松, 申茜, 甘霖, 郭雪峰. 大学化学, **2009**, *24* (3), 1.
- [5] Xin, N.; Guan, J.; Zhou, C.; Chen, X.; Gu, C.; Li, Y.; Ratner, M. A.; Nitzan, A.; Stoddart, J. F.; Guo, X. *Nat. Rev. Mater.* **2019**, *1* (3), 211.
- [6] 余培锴, 冯安妮, 赵世强, 魏珺颖, 杨扬, 师佳, 洪文晶. 物理化学学报, **2019**, *35* (8), 829.
- [7] Sun, H.; Jiang, Z.; Xin, N.; Guo, X.; Hou, S.; Liao, J. *Chem.-Eur. J.* **2018**, *19* (17), 2258.
- [8] Yang, C.; Qin, A.; Tang, B. Z.; Guo, X. *J. Chem. Phys.* **2020**, *152* (12).
- [9] Gao, T.; He, C.; Liu, C.; Fan, Y.; Zhao, C.; Zhao, C.; Su, W.; Dappe, Y. J.; Yang, L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23* (37), 21163.
- [10] Li, X.-M.; Wang, Y.-H.; Seng, J.-W.; Zheng, J.-F.; Cao, R.; Shao, Y.; Chen, J.-Z.; Li, J.-F.; Zhou, X.-S.; Mao, B.-W. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13* (7), 8656.
- [11] Haiss, W.; van Zalinge, H.; Higgins, S. J.; Bethell, D.; Höbenreich, H.; Schiffrin, D. J.; Nichols, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (50), 15294.
- [12] 洪文晶, 刘俊扬. 单分子电子学: 从测量技术到科学问题. 厦门: 厦门大学出版社, 2021.
- [13] 宋沆, 胡勇, 李晓慧, 赵世强, 冯安妮, 刘俊扬, 杨扬. 厦门大学学报(自然科学版), **2020**, *59* (5), 892.
- [14] Bai, J.; Daaoub, A.; Sangtarash, S.; Li, X.; Tang, Y.; Zou, Q.; Sadeghi, H.; Liu, S.; Huang, X.; Tan, Z.; *et al.* *Nat. Mater.* **2019**, *18* (4), 364.
- [15] 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.; *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (50), 17685.
- [16] Wang, Y. H.; Yan, F.; Li, D. F.; Xi, Y. F.; Cao, R.; Zheng, J. F.; Shao, Y.; Jin, S.; Chen, J. Z.; Zhou, X. S. *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12* (2), 758.
- [17] Wang, Z.; Palma, J. L.; Wang, H.; Liu, J.; Zhou, G.; Ajayakumar, M. R.; Feng, X.; Wang, W.; Ulstrup, J.; Kornyshev, A. A.; *et al.* *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2022**, *119* (39), e2122183119.
- [18] Kuznetsov, A. N.; Schmickler, W. *Chem. Phys.* **2002**, *282* (3), 371.
- [19] Schmickler, W.; Henderson, D. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1990**, *290* (1), 283.
- [20] Baghernejad, M.; Zhao, X.; Baruel Ørnsø, K.; Füg, M.; Moreno-García, P.; Rudnev, A. V.; Kaliginedi, V.; Vesztzergom, S.; Huang, C.; Hong, W.; *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (52), 17922.
- [21] Xiang, L.; Palma, J. L.; Li, Y.; Mujica, V.; Ratner, M. A.; Tao, N. *Nat. Commun.* **2017**, *8* (1), 14471.
- [22] Lee, W.; Li, L.; Camarasa-Gómez, M.; Hernangómez-Pérez, D.; Roy, X.; Evers, F.; Inkpen, M. S.; Venkataraman, L. *Nat. Commun.* **2024**, *15* (1), 1439.
- [23] Li, Y.; Haworth, N. L.; Xiang, L.; Ciampi, S.; Coote, M. L.; Tao, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (41), 14699.
- [24] Darwish, N.; Díez-Pérez, I.; Da Silva, P.; Tao, N.; Gooding, J. J.; Paddon-Row, M. N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (13), 3203.
- [25] Yuan, Y.; Yan, J.-F.; Lin, D.-Q.; Mao, B.-W.; Yuan, Y.-F. *Chem.-Eur. J.* **2018**, *24* (14), 3545.
- [26] Xiao, X.; Brune, D.; He, J.; Lindsay, S.; Gorman, C. B.; Tao, N. *Chem. Phys.* **2006**, *326* (1), 138.
- [27] Li, Y.; Wang, H.; Wang, Z.; Qiao, Y.; Ulstrup, J.; Chen, H.-Y.; Zhou, G.; Tao, N. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2019**, *116* (9), 3407.
- [28] O'Driscoll, L. J.; Hamill, J. M.; Grace, I.; Nielsen, B. W.; Almutib, E.; Fu, Y.; Hong, W.; Lambert, C. J.; Jeppesen, J. O. *Chem. Sci.* **2017**, *8* (9), 6123.
- [29] Tang, A.; Li, Y.; Wang, R.; Yang, J.; Ma, C.; Li, Z.; Zou, Q.; Li, H. *Chem. Commun.* **2023**, *59* (10), 1305.
- [30] Hines, T.; Díez-Pérez, I.; Nakamura, H.; Shimazaki, T.; Asai, Y.; Tao, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (9), 3319.
- [31] Doud, E. A.; Inkpen, M. S.; Lovat, G.; Montes, E.; Paley, D. W.; Steigerwald, M. L.; Vázquez, H.; Venkataraman, L.; Roy, X. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140* (28), 8944.
- [32] Zang, Y.; Pinkard, A.; Liu, Z.-F.; Neaton, J. B.; Steigerwald, M. L.; Roy, X.; Venkataraman, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (42), 14845.
- [33] Huang, M.; Zhou, Q.; Liang, F.; Yu, L.; Xiao, B.; Li, Y.; Zhang, M.; Chen, Y.; He, J.; Xiao, S.; *et al.* *Nano Lett.* **2021**, *21* (12), 5409.
- [34] Xin, N.; Li, X.; Jia, C.; Gong, Y.; Li, M.; Wang, S.; Zhang, G.; Yang, J.; Guo, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57* (43), 14026.
- [35] Yan, Z.; Li, X.; Li, Y.; Jia, C.; Xin, N.; Li, P.; Meng, L.; Zhang, M.; Chen, L.; Yang, J.; *et al.* *Sci. Adv.* **2022**, *8* (12), eabm3541.
- [36] Xin, N.; Hu, C.; Al Sabea, H.; Zhang, M.; Zhou, C.; Meng, L.; Jia, C.; Gong, Y.; Li, Y.; Ke, G.; *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143* (49), 20811.
- [37] Zhang, L.; Yang, C.; Lu, C.; Li, X.; Guo, Y.; Zhang, J.; Lin, J.; Li, Z.; Jia, C.; Yang, J.; *et al.* *Nat. Commun.* **2022**, *13* (1), 4552.