

# 分子线的电子输运特性\*

李英德 李红海 王传奎

( 山东师范大学物理系, 济南 250014 )

( 2001 年 12 月 31 日收到, 2002 年 4 月 6 日收到修改稿 )

从第一性原理出发利用密度泛函理论计算了共扼分子 2-氨基-5-硝基-1,4-二乙炔基-4'-苯硫醇基苯(2-amino-5-nitro-1,4-diethynyl-4'-benzenethiol-benzene)的电子结构,并利用前线轨道理论和微扰理论定量地确定了该分子与金表面的相互作用能常数.然后,利用弹性散射格林函数方法研究了该分子与金表面形成的分子线的伏-安特性.计算结果表明,分子通过硫氢官能团可以很强烈地吸附于金表面上,形成以共价键为主的混合键,从而为电子的转移提供了通道.当外加偏压很低时,分子线的电流存在禁区,禁区的宽度约 0.8eV.随着偏压的增加,分子线的电导呈现出平台特性.该工作将有利于未来分子电子学器件的设计.

关键词:化学吸附,分子线,分子电子学

PACC: 7340G, 7115A, 3450D, 7200

## 1. 引言

随着纳米技术和分子合成技术的发展<sup>[1,2]</sup>,人们测量通过单个分子或分子簇的电流成为可能.因此,如何利用分子的电学特性来制备分子器件成为分子电子学的重要研究领域之一. Bumm 等人利用 STM 作为一个电极测量了一个有机分子的电导<sup>[2]</sup>,该有机分子的一端化学吸附于作为另一个电极的金表面上,测量结果表明了该分子具有良好的导电特性. Reed 等人<sup>[3]</sup>则采用两电极法在实验上第一次直接测量了一有机分子( $C_6H_4S_2$ )的电流-电压曲线,表明了分子电导的独特性质.随后, Chen 等人<sup>[4]</sup>又设计了分子层次的共振隧穿二极管,其电流-电压测量结果表明在室温下该器件显示负微分电阻特性.接着, Reed 等人<sup>[5]</sup>又设计了分子层次的三极管,利用分子的极化特性来实现电流的增益.最近, Cui 等人<sup>[6]</sup>重复测量了单分子的电导.实验结果表明,当电极和分子形成化学键接触时,测量出的分子电导值至少比非化学键接触时的值大 4 个数量级,并进一步指出,只有当电极和分子形成化学键接触时,人们才能测量出分子的本征电导特性.这些实验工作为利用分

子来实现电子器件的性能打下了坚实的基础.目前,以色列的科学家已发明了 DNA 分子计算机.

在另一方面,理论工作者发展了各种方法来理解分子器件的工作原理<sup>[7-9]</sup>,寻找分子结构和分子电学性质的关系.根据实验结果,人们认识到分子器件的伏-安特性主要由两个因素决定.一是分子本身的电子结构,二是分子与金属表面的相互作用.在目前计算分子伏-安特性的理论方法中,分子的电子结构由从头计算法给出,而分子与金属表面的相互作用能常数由半经验方法给出,从而理论结果无法在定量上和实验结果一致.因此,准确地描述分子与金属的相互作用显得尤为重要<sup>[10]</sup>.

最近,我们建立了弹性散射格林函数方法并用于研究分子结构和分子的电学性质的关系<sup>[11]</sup>.该方法从第一性原理出发,计算了分子的电子结构,并利用前线轨道理论和微扰理论定量地计算了分子和金属的相互作用能常数,然后计算了分子的伏-安特性.本文选择具有负微分电阻特性的共扼分子 2-氨基-5-硝基-1,4-二乙炔基-4'-苯硫醇基苯(2-amino-5-nitro-1,4-diethynyl-4'-benzenethiol-benzene)作为研究对象<sup>[4]</sup>.需要说明的是,为了利用我们的理论方法,此共扼分子的两端分别连接着一个硫氢官能团,从而此共扼分子化学吸附于固体表面上.

\* 山东省自然科学基金(批准号: Y2000A03),山东省优秀中青年科学家奖励基金(批准号: 1998)和教育部骨干教师资助计划项目资助的课题.

## 2. 理论模型和方法

### 2.1. 分子体系的电子结构

几何结构的优化和电子结构的计算在 GAUSSIAN98 程序包上进行,计算方法采用杂化的密度泛函理论(B3LYP)<sup>[12]</sup>选 LanL2DZ 作为基矢.

本工作选由三个金原子组成的原子团簇来模拟金(111)面,三个金原子组成等边三角形,金—金间的键长固定为固体金的晶格常数为 0.288nm. 尽管所选的金原子团非常小,但考虑到分子与金成键的局域性,根据文献[13,14]和我们的经验,该金原子团可以正确的展现出分子与金形成的化学键的类型以及给出化学键的强弱.在几何优化和计算电子结构时,金原子团的空间位置被固定住,这是因为我们选的金原子团很小,边界效应可能会引起能量的最小值,此最小值反映了原子团的性质而不是金表面的.

在计算电子结构时,我们采用了下面几个步骤:

- 1) 优化自由分子的几何结构;
- 2) 确定分子在金表面上的优化位置;
- 3) 将硫原子固定在优化位置上,重新优化分子和两个金原子团组成的扩展分子的几何结构;
- 4) 计算和分析扩展分子的电子结构.

### 2.2. 弹性散射格林函数方法

我们建立了弹性散射格林函数方法,并用于研究分子体系中电子的输运性质.详细的理论模型见文献[11].我们选择分子结作为研究对象.分子结的中间为分子(记为  $M$ ),分子两端分别与两个电子源相连(分记为  $S$  和  $D$ ).该体系的哈密顿量可表示为

$$H = H_0 + U \equiv H_0^S + H_0^M + H_0^D + U, \quad (1)$$

其中  $H_0^S, H_0^M, H_0^D$  分别为分子结子系统的哈密顿量, $U$  为  $M$  和  $S$  以及  $M$  和  $D$  的相互作用量.

根据弹性散射理论,我们给出了处在电子源  $S$  中的电子被散射到电子源  $D$  中的跃迁矩阵元

$$T = Y_{IS} Y_{DN} \sum_{\eta} \frac{\eta | 1 \quad N | \eta}{z - \epsilon_{\eta}}, \quad (2)$$

其中

$$Y_{IS} = \sum_{\alpha} V_{S\alpha} d_{I\alpha}^*, Y_{DN} = \sum_{\beta} V_{\beta D} d_{\beta N} \quad (3)$$

是分子的两端(即格点  $I$  和  $N$ )和电子源之间的耦合常数. $V_{S\alpha}(V_{\beta D})$  表示分子轨道  $\alpha(\beta)$  和电子源中电子

态的相互作用. $d_{I\alpha}(d_{\beta N})$  是在格点表象中分子轨道  $\alpha(\beta)$  在格点  $K(N)$  上的展开系数. $|\eta\rangle$  是一有限哈密顿量体系的本征矢, $H_f |\eta\rangle = \epsilon_{\eta} |\eta\rangle$ . 该有限体系由两个金属原子团簇和有机分子组成,且有机分子处于两原子团簇的中间.由于单分子与金属表面成键的局域性,该有限体系可以很好的描述成键态.在上式中  $z$  是一个复变量, $z = E_i + i\Gamma_i$ ,  $E_i$  是入射电子的能量,即散射过程被观测时的能量,这也是被电子源  $D$  收集时电子的能量(假设弹性散射过程), $\Gamma_i$  为能级展宽.

利用文献[11]中的方法,易得电流密度

$$i_{SD} = \sum_{\eta} \frac{emk_B T}{2\pi^2 \hbar^3} \int_{eV_D}^{\infty} dE_q |T(E_q)|_{\eta}^2 \times \left\{ \ln \left[ 1 + \exp \left( \frac{E_F + eV_D - E_q}{k_B T} \right) \right] - \ln \left[ 1 + \exp \left( \frac{E_F - E_q}{k_B T} \right) \right] \right\}, \quad (4)$$

式中, $V_D$  是外加偏压, $E_F$  是费米能量, $T$  是温度.总电流密度为  $I_{SD} = Ai_{SD}$ ,且  $A$  是电子的有效注入面积.分子线的电导即可表示为

$$G = \frac{\partial I_{SD}}{\partial V_D}. \quad (5)$$

## 3. 结果和讨论

### 3.1. 分子的几何结构

考虑到自由分子与金表面发生化学作用时硫氢官能团中的氢原子要解离,而硫原子与金原子形成了化学键<sup>[15]</sup>,对自由分子优化时略去了相应的氢原子.对自由分子的优化结构表明,所有原子都在同一个平面上.当分子吸附到金(111)面时,从实验的角度已知硫原子位于金原子组成的三角形的中心线上<sup>[16]</sup>,理论计算也证实了这一点<sup>[17]</sup>.按照上面的步骤,需要确定硫原子和金表面的优化距离,扩展分子的基态总能量随距离的变化曲线由图1给出.可见硫原子和金表面的优化距离为 0.24nm.

给定硫原子在金表面上的位置,重新优化了位于两金原子团簇中间的分子的几何结构,如图2所示.计算结果表明,当分子吸附于两金表面时,分子中的原子仍处在同一个平面上.相对于自由分子来讲, $S-C$  的键长由 0.174nm 变为 0.182nm,对与金相邻的苯环来讲, $C1-C2$  的键长由 0.144nm 变为

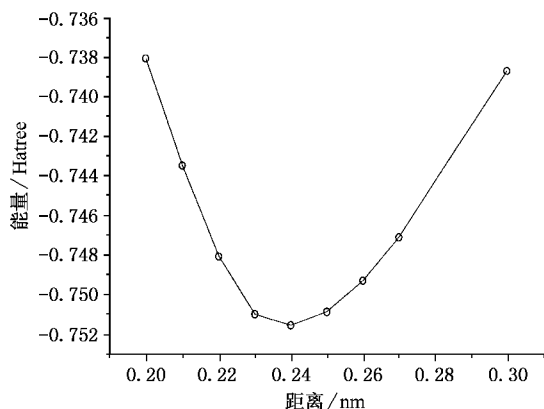


图 1 分子在金表面上优化位置的确定

0.141nm ,C2—C3 的键长由 0.138nm 变为 0.140nm , C3—C4 的键长由 0.144nm 变为 0.142nm ,其他对应的键长变化相同.对中间的苯环来讲 ,各原子间的键长基本不变.对两苯环间的碳原子来讲 ,C4—C11 的键长由 0.140nm 变为 0.142nm ,C11—C12 的键长由 0.124nm 变为 0.123nm ,C12—C13 的键长由 0.140nm 变为 0.142nm ,其他对应的键长变化相同.三个苯环间的角度变化很大 ,例如 ,C1—C13—C27 的角度由 179°变化为 170°.

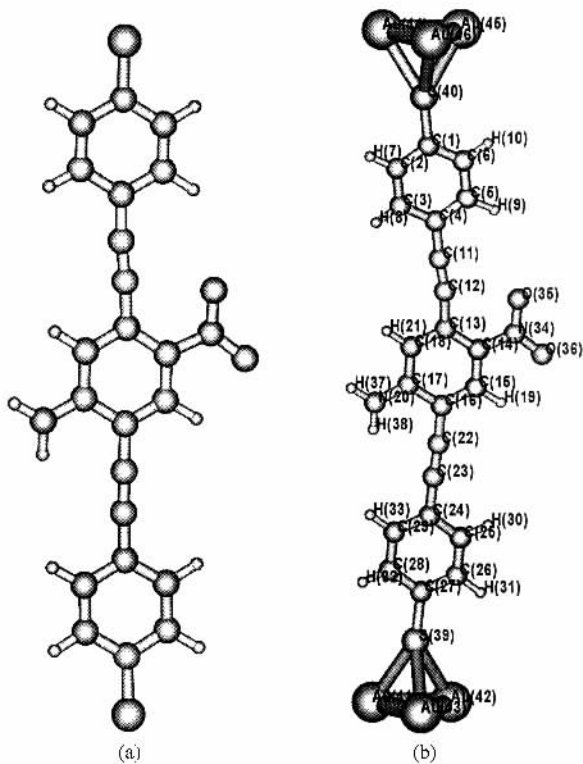


图 2 自由分子 (a) 和扩展分子 (b) 的优化结构

### 3.2. 分子与金表面的相互作用

为了理解化学键的形成 ,我们以最简单的方式分析了扩展分子轨道的性质 ,即将金原子、硫原子及苯环体系的原子轨道系数的模方分别加在一起 ,然后计算其占分子轨道的百分数 ,分析结果见表 1.由表可见 ,HOMO 和 HOMO - 1 两条分子轨道有很强的扩展性 ,这些轨道对硫原子和金的成键有较大的贡献.为了更清楚地理解成键态 ,我们给出了 HOMO 的电荷密度分布图 ,见图 3.由图可见 ,该分子轨道对硫原子和金原子形成的共价键有较大的贡献.

表 1 扩展分子各部分所占比例

轨道	苯环	S39	S40	Au(41 - 43)	Au(44 - 46)
LUMO + 4	97.93	0.03	0.96	0.03	1.05
LUMO + 3	6.25	0.53	9.20	3.53	80.49
LUMO + 2	6.32	0.15	8.55	1.13	83.86
LUMO + 1	5.89	9.02	0.42	79.81	4.86
LUMO	6.44	8.55	0.01	84.85	0.14
HOMO	65.21	4.78	6.10	11.32	12.58
HOMO - 1	47.24	8.60	13.27	12.83	18.06
HOMO - 2	16.78	0.04	34.92	0.04	48.21
HOMO - 3	69.23	14.73	0.56	14.89	0.59
HOMO - 4	16.85	35.34	0.00	47.81	0.00

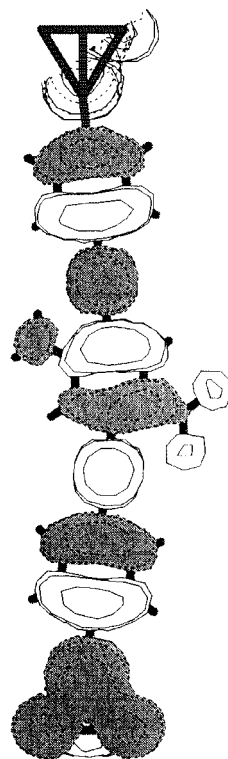


图 3 扩展分子 HOMO 轨道电荷密度分布图

基于量子化学前线轨道理论,分子和金属表面的共价结合可以用 Dewar, Chatt, Duncanson 模型 (DCD 模型) 来描述<sup>[18,19]</sup>. 众所周知,当分子靠近金属表面时,两者间的相互作用可分为两部分,一为占据轨道间的相互作用,为此泡利排斥相互作用,对分子和金原子的共价键没有贡献. 另一为占据轨道和未占据轨道之间的相互作用,此时电子在这些轨道中重新分配,很显然,这种电子的交换对分子和金原子间的共价键的形成起决定性作用. 具体而言,分子和金属的共价键的形成来自金属的占据轨道向分子的未占据轨道贡献电子和分子的占据轨道向金属的未占据轨道反贡献电子. 在 DCO 模型中,对共价键的形成起主要作用的轨道是前线轨道,即在最高的占据分子轨道 (HOMO) 和最低的未占据分子轨道 (LUMO) 附近的轨道. 图 4 给出了自由分子、扩展分子和金原子团的分子轨道对应的能级图. 在这里,仅仅列出了 HOMO 和 LUMO 附近的能级,为清楚起见,长的横线代表了占据轨道,而短的横线代表了未占据轨道.

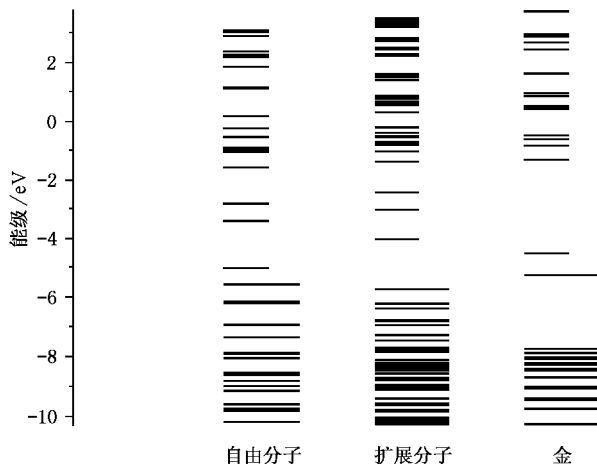


图 4 自由分子、扩展分子与金原子团的能级图

在 Mujica 等<sup>[7]</sup>提出的利用弹性散射格林函数方法计算分子结的电导时,用到了金属态和分子的分子轨道的相互作用能常数. 他们采用了 Anderson-Newns 化学吸附理论<sup>[20]</sup> 将该相互作用能常数和谱密度联系起来,而在计算分子结的电导时,将该相互作用能常数当作参数来处理. 根据 DCD 模型和扩展分子的能级分布可以推断,对硫原子和金原子成键起决定作用的前线轨道为金原子团的 HOMO 和 LUMO 与分子的 LUMO 和 HOMO, HOMO - 1 和 HOMO - 2. 金原子团的 HOMO 贡献电子给分子的 LUMO,而分

子的 HOMO 或 HOMO - 1 或 HOMO - 2 反贡献电子给金原子团的 LUMO,从而这些轨道发生相互作用. 根据微扰理论,由于金原子团的 HOMO 能级和分子的 LUMO 能级靠的较近,因此二者的相互作用对金和分子的相互作用能常数起主要的贡献. 下面利用二级微扰近似方法计算金原子团的 HOMO 和分子的 LUMO 的相互作用能常数.

现在考虑金原子团的 HOMO ( $E_{01} = -5.0254$  eV) 和分子的 LUMO ( $E_{02} = -5.021$  eV), 该两能级相互作用后分裂为两个能级. 分裂能级的确定同时从两方面考虑,一个是保证分裂能级对应的分子轨道具有和自由分子 LUMO 相同的对称性,即具有  $\pi$  性. 另一方面是让分子从很远处靠近金表面,直至达到平衡距离 0.24 nm. 在此过程中追踪上面分裂能级的变化情况,从而确定基态时两分裂能级  $E_1 = -5.922$  eV 和  $E_2 = -4.017$  eV. 其相互作用能常数为

$$V_{HL} = \{[(E_1 - E_2) - (E_{01} - E_{02})] \times (E_{01} - E_{02})/2\}^{1/2} = 0.44 \text{ eV}.$$

从方程 (4) 可见,要定量计算分子线的电流,需要确定电子源和分子的耦合常数,即  $Y_{IS}$  和  $Y_{DN}$ . 根据以上的讨论,方程 (3) 可以简单的写成  $Y_{IS} = V_{SL} d_{IL}$ ,  $Y_{DN} = V_{LD} d_{LN}$ , 这里,  $V_{SL} = V_{LD} = V_{HL} = 0.44$  eV, 而展开系数  $d_{IL}$  和  $d_{LN}$  可从计算出的分子的 LUMO 中得到,从而得出  $Y_{IS} = 0.201$  eV 和  $Y_{DN} = 0.198$  eV.

### 3.3. 费米能级的确定

对于该金属-分子体系,平衡费米能级应处在禁带内. 一种合理的近似是设费米能级在禁带的中部,即  $E_F = E^L + (E^H - E^L)/2 = 4.86$  eV. 现在我们来确定费米能级的位置. 对于研究的体系,有

$$N(E_F) = \int_{-\infty}^{\infty} dE \frac{1}{\exp[(E - E_F)/k_B T] + 1} \rho(E),$$

式中,  $N$  是体系的总电子数,  $N = 300$ , 其中每个碳原子提供 6 个电子,每个氢原子提供 1 个电子,每个硫原子提供 6 个电子,每个氧原子提供 8 个电子,每个氮原子提供 7 个电子,每个金原子提供 19 个电子.  $\rho(E)$  是态密度.

$$\rho(E) = \sum_i \frac{\Gamma}{2\pi[(E - E_i)^2 + (\Gamma/2)^2]}$$

其中,  $\Gamma$  是能级的展宽,与温度有关,其值约为几个  $k_B T$ . 在室温下,我们取  $\Gamma \approx 0.1$  eV. 因此,可以确定费米能级,  $E_F = -4.9$  eV. 该计算结果表明费米能级更靠近于 HOMO,这与人们的预料是一致的<sup>[8]</sup>.

### 3.4. 分子器件的伏-安特性

在前面的计算中,我们给出了扩展分子的电子结构、分子与金表面的相互作用常数及平衡费米能级的位置.现在我们利用前面建立的理论模型,来计算图 2 所示分子器件的电流和电导.图 5 显示了该器件的电流和电导随外加偏压的变化曲线,由图可见,当偏压很小时,无电流流过分子器件,即存在一个电流禁区.当偏压增加到约 0.8V 时,电流开始出现,此时费米能级接近 LUMO,通常 LUMO 开通.随偏压继续增加至 1V 时,通道 LUMO + 1, LUMO + 2 及 LUMO + 3 相继开通,电流迅速增加.此后,随偏压增加,电流近似线性增加,分子器件呈现出欧姆特性.当偏压继续增加至约 2.6V 时,通道 LUMO + 4 及 LUMO + 5 开通,电流出现转折点.此后,分子器件又呈现出欧姆特性,直至偏压增加到 3.7V,通道 LUMO + 6 开通,电流出现第二个转折点.

由电导曲线的形状可以清楚的反映出电流的变化情况.由图可见,分子器件的电导呈现出平台特征,在经历了一个零电导区后,随着偏压的增加,电

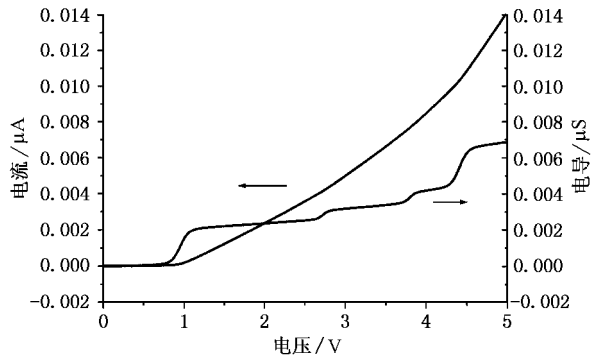


图 5 室温下电流和电导的特性

导出现了一个平台,继续增加偏压,电导又出现了一些新的平台.分子结电导的平台特征取决于分子的量子化电子结构,也反映了量子线的一个普遍性质.需要指明的是,分子结电导的平台特征在室温下仍可保持.

从第一性原理出发,利用量化计算方法和弹性格林函数方法描述了分子线电子输运性质.目前,该理论模型仅适用于单分子情况,分子间的相互作用对单分子伏-安特性的影响以及分子簇或分子面的电荷迁移过程需要进一步研究.另外在目前的理论体系中,我们没有考虑到外加电场对分子的电子结构的影响.众所周知,外加电场会引起分子的电子结构的变化,从而改变了分子的伏-安特性,这是一个非线性输运过程.值得注意的是最近我们自洽计算了 Poisson 方程和 Kohn-Sham 方程,发现在外加偏压较低时,分子结内的电势分布比较平坦,从而说明了我们前面近似的可靠性(即忽略外加电场的影响).当偏压较高时,外加电场的影响是不可忽略的.在本工作中,我们选取了三个金原子组成的团簇来模拟金表面.我们也选取过七个金原子组成的团簇,计算结果基本上与三个金原子的情况相同.

在分析扩展分子的电荷分布时,我们发现金原子团的电荷流向硫原子和苯环,这表明硫原子和金原子的键除了共价键外,还有离子键的成分.由于金原子团非常小,因此金原子团的电荷分布和半无限大的金表面的电荷分布是不相同的,如镜像电荷的存在.这表明目前的模型不能很好地描述离子键的情况.另外,在本文仅考虑了单分子与表面的相互作用,表面上其他分子将对该作用产生影响.所有这些都是将来需要进一步做的工作.

- [1] Allara D L, Dunbar T D, Weiss P S, Bumm L A, Cygan M T, Tour J M, Reinerth W A, Yao Y, Kozaki M and Jones L II 1998 *Molecular Electronics: Science and Technology* edited by A. Aviram and M A Ratner, Annals of the New York Academy of Science Vol 852 (New York: New York Academy of Science) pp349 - 370
- [2] Bumm L A, Arnold J J, Cygan M T, Dunbar T D, Burgin T P, Jones L II, Allara D L, Tour J M and Weiss P S 1996 *Science* **271** 1705
- [3] Reed M A, Zhou C, Muller C J, Burgin T P and Tour J M 1997 *Science* **278** 252

- [4] Chen J, Reed M A, Rawlett A M and Tour J M 1999 *Science* **286** 1550  
Chen J, Wang W, Reed M A, Rawlett A M, Price D W and Tour J N 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 1224
- [5] Reed M A and Tour J M 2000 *Sci. Am.* **6** 45
- [6] Cui X D, Primak A, Zarate X, Tomfohr J, Sankey O F, Moore A L, Moore T A, Gust D, Harris G and Lindsay M S 2001 *Science* **294** 571
- [7] Mujica V, Kemp M and Ratner M A 1994 *J. Chem. Phys.* **101** 6849-6856

- [ 8 ] Tian W , Datta S , Hong S , Reifenberger R , Henderson J I and Kubiak C P 1998 *J. Chem. Phys.* **109** 2874
- [ 9 ] Ventra M D , Pantelides S T and Lang N D 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 979
- [ 10 ] Zhao X Y , Gai Z and Yang W S 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 94 ( in Chinese ) [ 赵学应、盖铮、杨威生 1999 物理学报 **48** 94 ]  
Yan H , Zhao X Y , Zhao R G and Yang W S 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1964 ( in Chinese ) [ 晏浩、赵学应、赵汝光、杨威生 2001 物理学报 **50** 1964 ]  
Zhuang Y Wu Y , Zhang J , Zhang H , Li B , Li H , He P and Bao S 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1185 ( in Chinese ) [ 庄友谊、吴悦、张建华、张寒洁、李波、李海洋、何丕模、鲍世宁 2001 物理学报 **50** 1185 ]
- [ 11 ] Wang C K , Fu Y and Luo Y 2001 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** 5017  
Li H H , Li Y D , Wang C K 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 1239 ( in Chinese ) [ 李红海、李英德、王传奎 2002 物理学报 **51** 1239 ]  
Wang C K , Li H H , Li Y D , Luo Y , Fu Y 2002 *Science in China A* **32** ( in Chinese ) [ 王传奎、李红海、李英德、罗毅、傅英 2002 中国科学 A **32** ]
- [ 12 ] Economou E N 1990 *Green's Functions in Quantum Physics* ( Berlin Springer )
- [ 13 ] Taylor J R 1972 *Scattering Theory* ( New York :Wiley )
- [ 14 ] Ivchenko E L , Kiselev A A , Fu Y and Willander M 1994 *Phys. Rev. B* **50** 7747
- [ 15 ] Yaliraki S N , Roitberg A E , Gonzalez C , Mujica V and Ratner M A 1999 *J. Chem. Phys.* **111** 6997
- [ 16 ] Sellers H , Ulman A , Shnidman Y and Eilers J E 1993 *J. Am. Chem. Soc.* **115** 9389
- [ 17 ] Yaliraki S N , Kemp M and Mark A Rather 1999 *J. Am. Chem. Soc.* **121** 3428
- [ 18 ] Laibinis P E , Whitesides G M , Allara D L , Tao Y T , Parikh A N and Nuzzo R G 1991 *J. Am. Chem. Soc.* **113** 7152
- [ 19 ] Sellers H , Ulman A , Shnidman Y and Eilers J E 1993 *J. Am. Chem. Soc.* **115** 9389
- [ 20 ] Fenter P , Eberhardt A and Eisenberger P 1994 *Science* **266** 1216

## Charge transport properties of a molecular wire investigated by first principles<sup>\*</sup>

Li Ying-De Li Hong-Hai Wang Chuan-Kui

( Department of Physics , Shandong Normal University , Jinan 250014 , China )

( Received 31 December 2001 ; revised manuscript received 6 April 2002 )

### Abstract

The electronic transport properties of a conjugated molecule ( 2-amino-5-nitro-1,4-diethynyl-4'-benzenethiol-benzene ) sandwiched between two electron reservoirs were investigated by the elastic scattering Green's function theory. The density functional theory was used to obtain the electronic structure of the system. The coupling constant between the molecule and the gold surface was determined by the frontier molecular orbital theory and perturbation theory. The numerical results displayed that the bonding between the molecule and gold was mainly covalent-type and the corresponding molecular orbitals gave passages for charge transfer. When the bias is lower, there is a gap of 0.8eV for current in the molecular wire. When increasing the bias, the conductance of the wire exhibits plateaus. The numerical simulation will be helpful for the design of molecular electronic device.

**Keywords** : chemisorption , molecular wire , molecular electronics

**PACC** : 7340G , 7115A , 3450D , 7200

<sup>\*</sup> Project supported by the Shandong Science Foundation ( Grant No. Y2000A03 ) , Shandong Distinguished Middle-aged and Young Scientist Encourage and Reward Foundation ( Grant No. 1998 ) and the Foundation for Outstanding Teacher of the State Education Ministry of China.