



中国科学院大学
University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文

表面单分子动力学的研究

作者姓名： 郝 东

指导教师： 陆兴华 研究员

中国科学院物理研究所

学位类别： 理学博士

学科专业： 凝聚态物理

培养单位： 中国科学院物理研究所

2021 年 6 月

Investigation in Dynamic Behavior of Single Molecules on
Surface

A dissertation submitted to
University of Chinese Academy of Sciences
in partial fulfillment of the requirement
for the degree of
Doctor of Philosophy
in Condensed Matter Physics

By

Hao Dong

Supervisor: Professor Lu Xinghua

Institute of Physics
Chinese Academy of Sciences

June 2021

中国科学院大学

研究生学位论文原创性声明

本人郑重声明：所呈交的学位论文是本人在导师的指导下独立进行研究工作所取得的成果。尽我所知，除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的研究成果。对论文所涉及的研究工作做出贡献的其他个人和集体，均已在文中以明确方式标明或致谢。

作者签名：

日 期：

中国科学院大学

学位论文授权使用声明

本人完全了解并同意遵守中国科学院有关保存和使用学位论文的规定，即中国科学院有权保留送交学位论文的副本，允许该论文被查阅，可以按照学术研究公开原则和保护知识产权的原则公布该论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存、汇编本学位论文。

涉密及延迟公开的学位论文在解密或延迟期后适用本声明。

作者签名：

日 期：

导师签名：

日 期：

摘 要

现代科学技术发展的方向之一是在探索并制造纳米微观结构,在分子尺度上实现特定功能,例如信息的储存与传递,微观物质的传输,能量的利用与转换等。在单个分子或原子的尺度上研究相关纳米结构的空空间形貌、物理性能及调控方法将为这些基本单元的设计并应用提供重要的物理基础。然而,目前能对单个纳米结构进行高精度表征的实验手段还非常少,研究深度亦亟待扩展。扫描隧道显微镜 (STM) 能够在实空间中直接探测并操纵原子分子,与其他技术相结合还能拓展实验体系、探索与调控多种量子行为,是目前表面单分子器件表征研究的重要工具。

本论文主要利用脉冲激光耦合 STM 实验技术和第一性原理计算方法对表面纳米结构的动力学开展研究。在实验方面,详细研究了单个分子马达在固体表面的转动动力学行为的探测与控制,探索了表面磁性分子与自旋纳米体系的制备方法;理论模拟方面,计算了分子马达在表面的微观吸附构型和转动势垒,并对表面磁性原子团簇的构型和自旋性质进行了研究。具体研究内容如下:

1. 通过脉冲激光耦合 STM 实验,在低温和超高真空环境下研究了 Au(111) 表面吸附的单个偶氮苯分子的转动动力学特性。在隧穿电子和超快激光脉冲的诱导下,锚定在 Au(111) 表面重构扭折处的单个偶氮苯分子被观测到发生取向转换动力学行为。通过偏置电压和激光波长的调制,测得了样品偏置电压阈值以及最小激发光子的能量。通过对转动几率和占空比的研究,揭示了相关机理。隧穿电子通过非弹性散射激发分子,而脉冲激光激发下,分子通过吸收光子增加能量。STM 针尖的存在形成局域静电势场,从而影响分子在两种取向状态下的占空比。根据实验结果,建立了一个模型以解释隧穿电子和光子在控制单个偶氮苯分子表面转动动力学中的不同作用。

2. 利用含 vdW 修正的 DFT 方法,计算了 Au(111) 表面单个偶氮苯分子的吸附构型和转动势垒。计算表明,单个苯环在 Au(111) 表面存在最优的吸附构型,在该吸附构型下,体系具有最低的吸附能和稳定的取向结构。基于固定锚点而转动的偶氮苯分子存在准对称的转动势垒,计算得到的势垒数值与实验数据拟合得出的值相符。研究结果对探索类似分子体系的动力学行为具有一定的参考意义。

3. 以自旋分辨 STM 为实验平台,进行自旋极化探针的制作和表面磁性分子与磁性纳米结构的制备。结合 STM 设备的实际功能,采用合适的制作方法,以尖端镀膜的方式探索自旋极化探针的制备。通过各种表征手段,证实了磁性薄膜能够可靠包覆针尖,并以磁性纳米岛为表征对象,展示了所获得的磁性探针具有自旋极化率。

4. 探索了对表面原子尺度自旋体系的建模和计算。针对具有高自旋及较大轨道磁矩的自旋体系,以 DFT 为出发点,建立了有效自旋哈密顿量进行多重态计算,得到了与实验结果相符的低能态能级,从而预测出自旋翻转的 IETS 能量和磁各向异性等基本磁性。针对轨道磁矩较小且自旋为 $1/2$ 的体系,通过基于 DFT 的 GIPAW 计算方法,获得了精度可接受的自旋共振各类参数,典型的参数如 g 因子和超精细耦合常数。

关键词: 单分子,转动动力学,扫描隧道显微镜,磁性纳米结构,密度泛函理论

Abstract

One of the research directions of modern science and technology is to explore and manufacture nanoscale microstructure with specific functions at the molecular scale, such as storage and transmission of information, transport of microscopic matter, energy utilization and conversion. It aims to provide physical basis for the design and application of these basic units by exploring spatial morphology, physical properties, and manipulation methods of related nanostructures at the scale of individual molecules or atoms. However, at present, there are very few experimental methods that can characterize single nanostructures with high precision, and in-depth research studies are in urgent needs. Scanning tunneling microscopy (STM) can directly detect and manipulate atoms and molecules in real space. Combining with other technologies, STM also allows to expand the experimental systems and regulate a variety of quantum behaviors, being an important tool for characterization of single-molecule devices on surface.

In this thesis, we investigate the dynamic behavior of surface nanostructures by pulsed-laser-coupled STM technique and first-principles calculation method. Experimentally, the detection and control of the rotational dynamics of single molecular motors on the solid surface are studied, and the preparation of surface magnetic molecules and spin nano-system is explored. For theoretical simulation, the microscopic adsorption configuration and rotational barrier of molecular motors on surface are calculated, and the configuration and spin properties of magnetic atomic clusters adsorbed on surface are studied. The contents are as follows:

1. The rotational dynamics of single azobenzene molecules adsorbed on Au(111) surface are studied in low temperature and ultra-high vacuum environment using pulsed-laser-coupled STM. Induced by tunneling electrons and ultra-fast laser pulses, the orientation switching of a single azobenzene molecule occurs on the kink sites of the reconstructed Au(111). By tuning the bias voltage and laser wavelength, the threshold of sample bias and the minimum energy of the incident photon are measured.

The study of the switching rates and occupation ratios reveals the rotation-related mechanism. Tunneling electrons drive molecular switching by inelastic scattering, while the pulsed laser excitation increases the energy of the molecule by absorption of a photon. The presence of STM tip induces a local electrostatic potential which influence the occupation in two states. A schematic model, according to the experimental results, has been established to interpret distinct roles of both tunneling electrons and photons in controlling rotational dynamics of single azobenzene molecules on surface. The results in this study are valuable for exploring dynamic behaviors in similar molecular systems.

2. The adsorption configuration and rotational barrier of a single molecular motor on the surface of Au(111) are calculated via DFT method with vdW correction. The results show that there exists the optimal configuration for adsorption of the single phenyl ring on Au(111), leading to the lowest adsorption energy and the stable orientational structure. A quasi-symmetric rotational barrier exists for the rotation of azobenzene molecule with respect to the fixed anchor site. The calculated value of the potential barrier is in good agreement with the experimental data.

3. The spin-polarized STM tip is fabricated, and the surface magnetic molecules and nanostructures are prepared. Characterizations verify that the magnetic film can reliably coat the tip apex. Taking the magnetic nano-islands as the testing objects, the spin polarization of the obtained magnetic tip is demonstrated.

4. Modeling and calculations of the atomic-scale spin systems on surface are explored. Using plane-wave DFT as starting point, a multiplet Hamiltonian for the high-spin system with large orbital moment is built with maximally localized Wannier functions. The low-energy spectra are obtained in accordance with the experimental results, which are used to predict spin-flip IETS energies and magnetic anisotropy. For the spin-1/2 system with weak orbital magnetic moment, DFT-based GIPAW calculations yield parameters of spin resonance with acceptable accuracy, including g-factor and hyperfine coupling constants.

Keywords: Single Molecule, Rotational Dynamics, STM, Magnetic Nanostructure, DFT

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
目 录.....	V
图 目 录.....	VII
第 1 章 引言.....	1
1.1 分子机器与分子器件.....	1
1.2 基于固体表面的分子马达.....	2
1.2.1 固体表面的单个马达分子.....	3
1.2.2 固体表面的分子马达阵列与协同系统.....	8
1.3 自旋动力学领域的分子自旋器件.....	10
1.3.1 表面分子的自旋动力学特性.....	10
1.3.2 原子尺度自旋动力学的 STM 研究.....	12
1.4 论文选题与内容安排.....	14
第 2 章 实验技术与计算理论.....	15
2.1 扫描隧道显微镜技术 (STM).....	15
2.1.1 STM 的工作原理.....	16
2.1.2 扫描隧道谱 (STS).....	20
2.1.3 超高真空技术 (UHV).....	21
2.1.4 前级真空泵系统.....	25
2.1.5 低温技术.....	27
2.1.6 减震系统.....	27
2.1.7 针尖与样品的制备.....	28
2.2 密度泛函理论 (DFT) 计算方法.....	30
2.2.1 薛定谔方程.....	31
2.2.2 密度泛函理论 (DFT).....	32
2.2.3 平面波与赝势.....	36
2.2.4 范德瓦尔斯 (vdW) 修正.....	36
2.3 本章总结.....	37
第 3 章 单分子转动动力学的研究.....	39
3.1 引言.....	39
3.2 偶氮苯分子转动特性的实验研究.....	40
3.2.1 偶氮苯分子在 Au(111)表面的沉积与形貌.....	42
3.2.2 偶氮苯分子的转动动力学.....	42
3.3 表面单分子吸附和转动势垒的 DFT 计算.....	53
3.3.1 计算方法与参数设置.....	54
3.3.2 计算结果与分析.....	55
3.4 本章总结.....	62

第 4 章 磁性纳米结构的探索	63
4.1 引言	63
4.2 磁性分子体系与纳米结构的制备	65
4.3 微型霍尔探头的制作	72
4.4 表面磁性原子吸附的建模与计算	73
4.4.1 单原子的自旋多重态计算	73
4.4.2 单原子自旋共振参数的 GIPAW 方法	79
4.4.3 ESR 谱的模拟	82
4.5 本章总结	83
第 5 章 总结与展望	85
5.1 总结	85
5.2 展望	86
参考文献	87
致 谢	103
作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果	105

图目录

图 1.1	各类人工分子马达与 STM 技术	2
图 1.2	表面的人工分子马达分类.....	4
图 1.3	氧分子和硫醚分子转动的 STM 测量	5
图 1.4	Au(111)表面的单分子转动	6
图 1.5	单个 MgP 分子在 NaCl 层上的吸附形貌以及转动	7
图 1.6	单分子转动的 STM 调控	8
图 1.7	分子马达阵列与螺旋桨分子马达协同系统.....	9
图 1.8	金属酞菁 (MPc) 分子及其能级与分子轨道	11
图 1.9	ESR-STM 装置与实验示意图.....	12
图 1.10	FePc 分子的 ESR 及其原子分子间的磁性相互作用	13
图 2.1	STM 在原子尺度上的分辨与操纵技术	16
图 2.2	STM 的工作原理、基本结构、扫描模式和隧穿结示意图	17
图 2.3	Tersoff-Hamann 近似下的 STM 隧穿结模型示意图	19
图 2.4	STS 谱的测量原理图.....	21
图 2.5	Kashiyama iNano-100 干式机械泵实物图	22
图 2.6	安捷伦 Turbo-V 551 型涡轮分子泵实物图.....	23
图 2.7	超高真空泵及其工作原理示意图.....	24
图 2.8	RGA 300 残余气体分析仪及其程序界面	25
图 2.9	具备自动调节运行状态功能的前级真空泵系统.....	26
图 2.10	ARS Helitran [®] LT-3B 低温恒温器与 STM 低温系统	27
图 2.11	731A/P31 加速度计实物图与实验室地面的振动幅频特性曲线	28
图 2.12	STM 针尖的电化学刻蚀	29
图 2.13	Kohn-Sham 方法的示意图	33
图 2.14	局域密度近似 (LDA)	35
图 3.1	分子机器装置的种类.....	40
图 3.2	吸附于重构 Au(111)表面扭折位点的单个偶氮苯分子	41
图 3.3	孤立的偶氮苯分子在 Au(111)表面发生取向转换的 STM 图像序列	43
图 3.4	偶氮苯分子取向切换的隧穿电流跳变与两个取向的 STM 图像	44
图 3.5	分子转动信息自动采集程序的前面板.....	45
图 3.6	不同偏置电压下的隧穿电子诱导单个偶氮苯分子的转动数据.....	45
图 3.7	理想的能量双稳态体系及其转变的示意图.....	46
图 3.8	固定偏置电压时的取向转换率对隧穿电流的依赖关系.....	47
图 3.9	分子取向切换的电流水平之比和占空比两者的比较.....	48
图 3.10	局域静电势场对分子转动势垒的非对称调制效应示意图.....	49
图 3.11	脉冲激光照射下单个分子的取向转换率和占空比的数据.....	49
图 3.12	单个偶氮苯分子在光子激发下的转动行为数据.....	50
图 3.13	偶氮苯分子中心处的 STS 谱.....	51
图 3.14	Au(111)表面扭折位点处偶氮苯分子的取向转换的能量示意图	52
图 3.15	用三种范德瓦尔斯修正方案优化后的 Au(111)表面重构	54
图 3.16	计算设置与结构优化.....	56
图 3.17	气相偶氮苯的分子轨道及其相应的 Kohn-Sham 能量本征值	56

图 3.18	苯分子在完全优化的 Au(111)表面上的吸附构型	57
图 3.19	分子吸附的势能曲线图.....	60
图 3.20	偶氮苯分子的吸附构型图和转动势垒图.....	61
图 4.1	单个磁性原子 ESR-STM 实验结果的文献报道.....	63
图 4.2	ESR-STM 在耦合自旋体系中的量子态探测和相干性调控.....	64
图 4.3	自旋极化隧穿模型与 ESR 自旋进动信号的示意图	66
图 4.4	针尖的高温退火处理.....	67
图 4.5	电子束加热金属蒸发源.....	68
图 4.6	Fe 和 Cr 两种金属的沉积速率与蒸发功率及束流的关系曲线图.....	68
图 4.7	镀 Fe 磁性针尖的特征.....	69
图 4.8	磁性纳米结构的制备与自旋极化衬度的 STM 图像	70
图 4.9	分子 doser 与 Cu(100)表面 FePc 分子的 STM 图像	71
图 4.10	微型霍尔探头的制作与磁场测量的曲线图.....	72
图 4.11	Fe/MgO/Ag(100)体系的结构优化过程与模型图	75
图 4.12	DFT 计算的 Fe/MgO/Ag 价电子自旋密度分布图	76
图 4.13	DFT 计算的能带结构与 Wannier90 能带拟合得出的 Fe-3d 轨道	77
图 4.14	MgO 层上 Fe 原子的低能态范围的能级图	78
图 4.15	Ti-H/MgO 体系 DFT 计算的模型与电子结构图.....	80
图 4.16	利用 EasySpin 程序进行 ESR 谱的模拟结果	82

第 1 章 引言

1.1 分子机器与分子器件

广义上的纳米材料是指在三维空间中至少有一个维度处于纳米尺度（尺寸一般为 1-100 nm 范围之内）的材料。由于在尺度上与电子的相干长度十分接近，纳米量级的物质具有与宏观物质迥异的奇特物理化学性质，如表面效应、小尺寸效应、宏观量子隧道效应和量子限域效应等。因而，纳米材料往往具有异于宏观体相材料的光、电、磁、热、力以及化学活性等性能。

这些丰富的物理化学性质预示着巨大广阔的应用前景，典型的应用场景包括环境污染治理、清洁能源、电子器件、生物技术、医疗卫生、航空航天等领域。随着人们对纳米科技的重视程度不断提高，以及一系列纳米材料的合成、制备、表征与操纵的技术手段不断涌现，关于新型纳米材料与器件的研究自 20 世纪 80 年代起取得了大量的成果。以碳基纳米材料为例，H. W. Kroto 等人在 1985 年首次发现了第一种碳纳米材料——C₆₀^[1]；在 1991 年，Sumio Iijima 博士在合成 C₆₀ 时随即发现了碳纳米管，这是一种机械强度是钢的 100 倍，导电性能比铜还高的新型材料^[2]；随着 Andre Geim 和 Kostya Novoselov 在 2004 年通过机械剥离法发现石墨烯^[3]，世界上出现了一种只有一个原子层厚度的二维碳材料，随后又涌现了其他类似的二维材料，包括硅烯^[4-5]、锗烯^[6]、锡烯^[7]、硼烯^[8]、过渡金属硫族化合物（TMD）^[9]以及拓扑绝缘体^[10]等。

在这些纳米材料的宝库中，分子机器——一类在分子尺度上能够实现特定功能的纳米结构，同样引起了人们的广泛关注。关于纳米科技潜力的几个科学愿景中，著名物理学家、诺贝尔奖获得者理查德·费曼在 1959 年的演讲《底部还有足够的空间》中提出了具有开创性的论点，首次引出了分子机器的概念。费曼以他特有的严谨态度提出，存储信息的密度应该可以限制在单个原子的尺寸，并且可以操纵某种“小手”，从分子大小的物质中创造出机械和电子元器件。在此后的几十年间，从索烃^[11]、轮烷^[12]，到纳米汽车^[13]以及分子马达与分子转子^[14]，分子机器经历了一系列发展历程。一个重要的里程碑就是 2016 年诺贝尔化学奖授予了分子机器设计和制造的相关工作。时至今日，一系列分子器件，例如由电脉冲、紫外光或可见光驱动的分 子钳、分子开关以及分子晶体管等等，甚至基于

电子自旋的磁性分子器件也相继得到了深入的研究。这些分子机器及分子器件都实现、甚至突破了传统宏观机器的功能。

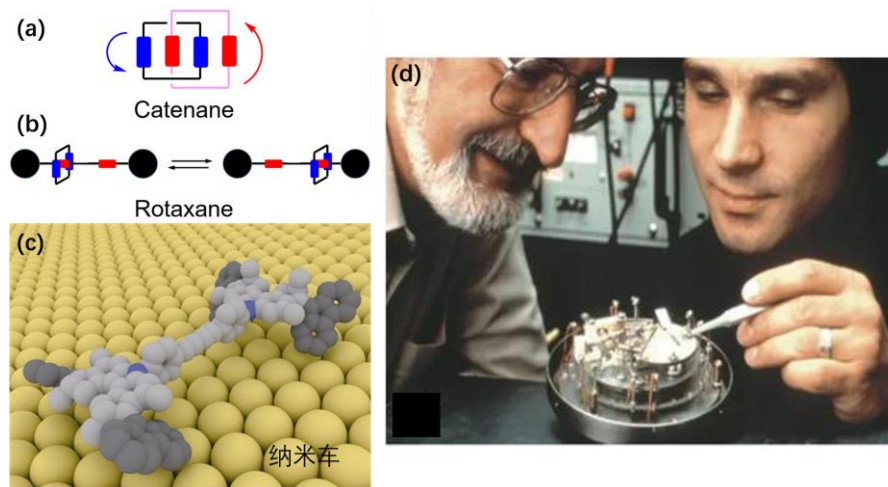


图 1.1 (a) 索烃分子。(b) 轮烷分子。(c) 人工合成的纳米汽车。(d) 第一台扫描隧道显微镜。图片来自文献^[13]。

Figure 1.1 (a) Catenane molecule. (b) Rotaxane molecule. (c) Synthetic nanocars. (d)

The first scanning tunneling microscope. Images adopted from ^[13].

早年对分子机器的研究，由于当时实验技术、特别是微观实验设备的限制，包括直接观察及操控在内的许多设想都没能实现。随着 80 年代以后，电子显微镜技术的不断发展，以及扫描探针显微镜（SPM）的发明（如图 1.1 (d)），研究人员得以在实空间中直接窥探原子分子的世界，这极大促进了分子器件的研究和发展。

1.2 基于固体表面的分子马达

作为分子机器中的一种，分子马达能够将外界能量（如热能、光能、电能和化学能）转化为分子的定向运动或转动，进行受控的机械做功^[14-17]。和传统的马达类似，分子马达一般由转动惯量较大的定子（固定部分）和转动惯量较小的转子（运动部分）两部分构成。根据定子和转子之间结合的类型，可以把分子马达分为共价分子马达和超分子马达。在共价分子马达中，定子与转子通过共价键相互结合。由于分子的两部分之间存在电子离域和位阻影响，所以在共价分子马达中，化学键的结合方式反而会导致转子的转动需要克服较大的势垒。而在超分子马达中，定子和转子机械地连接在一起，因此分子实质上可以准自由地转动，其

转动势垒一般较小。另一方面,按照所处环境的不同,分子马达又可分为溶液中的分子马达以及固体表面的分子马达。溶液中的分子马达在生物学和生命科学领域里较为常见,实际多为生命体的内环境,例如 ATP 合成酶中的蛋白单分子马达 F_1 可在 ATP 溶液中自发地进行逆时针转动^[18-19]。然而,除了发展已较成熟的液晶分子,目前的人工器件很少采用这种溶液中的分子马达进行工作,因为分子马达与复杂的溶液环境之间的微观耦合机制难以了解,以及溶液环境的摩擦阻力与热涨落对分子马达的具体影响还无法完全掌握。

在自然界中,大多数分子马达都在表面或界面处工作,因此安装在表面的超分子马达在纳米科学中具有极大的潜力。与晶体内部或溶液中的分子马达相比,处于固体表面转动的分子马达至少具有两大优势:一方面,固体表面为分子马达提供了表面上方的半个空间,使得引入外场与分子有效发生耦合,从而激发分子转动极为方便;另一方面,与晶体内部或溶液之中相比,表面的分子马达可以显著减小与周围环境的耦合,从而简化了分子与环境的微观耦合机制,并且降低了分子转动的能量损耗。

但是,获得固体表面分子马达的难度略高,这是因为获得平整洁净的固体表面需要严格的条件,如超高真空,也因为分子的合成与沉积有相应的工艺要求,同时还要具备合适的表面科学的分析手段,例如氦原子散射和扫描探针显微镜。其中,扫描隧道显微镜 (STM) 是一种非常适合用于研究表面分子马达的实验技术,它既能够在原子尺度上观察单个分子的转动或异构,也能通过探针操纵分子使其在固体表面横向移动,以实现分子转动锚点的选择,还能改变温度、注入隧穿电子、耦合电场或激光,以探究分子转动与这些变量之间的依赖关系。STM 最新发展的技术,如时间分辨测量和引入栅极电压,还能进一步增加调控分子马达的自由度。

1.2.1 固体表面的单个马达分子

已有报导的表面的人工分子马达按照其分子结构的不同大致可分为三类:轮烷型、手性型和平坦分子型,如图 1.2 所示。其中,轮烷型分子马达以文献^[16]中所述的分子为典型,手性型分子马达的转子部分在转动前后呈现手性对称的关系^[15, 20],平坦型分子马达在固体表面吸附,并以平行于表面的方式转动^[21-22]。

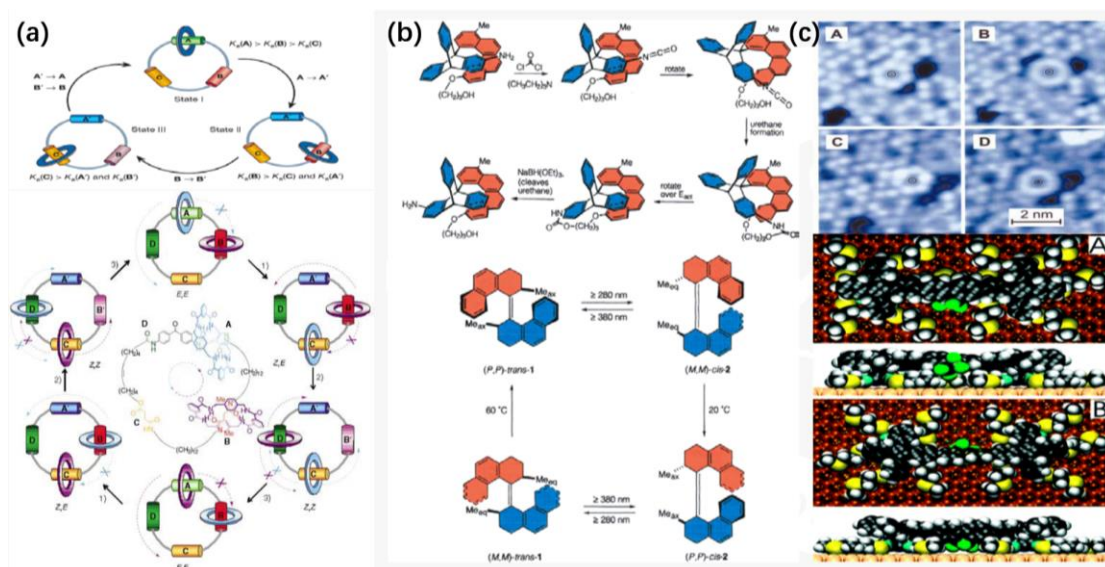


图 1.2 (a) 轮烷型, (b) 手性型和 (c) 平坦分子型分子马达。图片来自文献^{[15-}

16, 20-22]

Figure 1.2 (a) Rotaxane, (b) chiral and (c) flat molecule based molecular motor on surface. Images adopted from ^[15-16, 20-22].

利用 STM 技术直接在表面诱导并观察单分子转动的研究最早可以追溯到 1998 年, Wilson Ho 课题组利用 STM 针尖的隧穿电子诱导和监测了单个氧分子在 Pt(111)表面上三个等效方向的可逆转动^[23], 如图 1.3 (a) 所示。对转动速率的详细研究表明, 在阈值隧穿电压以下, 转动的激发出现了从单电子过程到多电子过程的过渡。将实验数据与理论模型进行比较, 得到了分子的转动势垒值和振动弛豫速率。同年, Gimzewski 和 Joachim 等人在 Science 期刊上提出了一种控制分子转动开关状态的机制^[21], 当卟啉分子吸附于 Cu(111)上时, 利用针尖移动分子至一个空位处, 在室温下, 分子即以一定的频率自转。当分子被移回原位点时, 转动停止, 分子变回固定态, 如图 1.3 (b) 所示。对这两种状态下转动势垒的计算表明, 室温下转动态的势垒低于热力学能量尺度, 而固定态的势垒高于热力学能量尺度。这是人们在实验上首次通过分子在表面吸附位点的变化, 实现了对单分子转动开关状态的可逆切换。Young Kuk 课题组在 2011 年也观察到了 Au(111)表面的偶氮苯衍生物长链分子的转动行为具有类似的锚点依赖性^[24]。

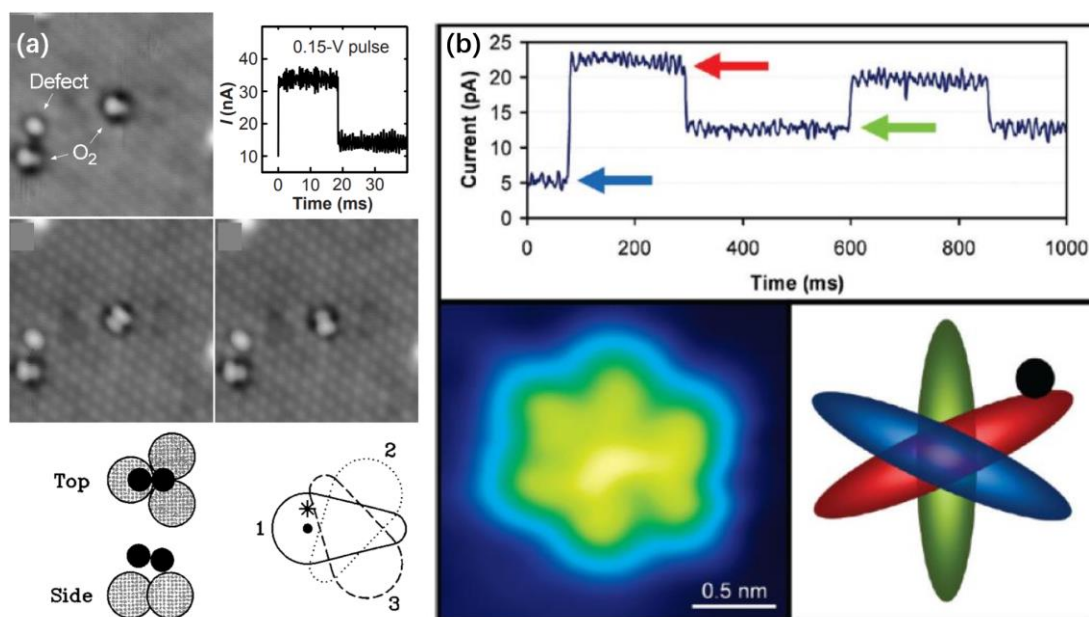


图 1.3 (a) 单个氧分子在 Pt(111) 表面转动的诱导与观察。(b) Cu(111) 上超分子轴承的单个硫醚分子的转动及其时间分辨测量。图片来自文献^[21, 23]。

Figure 1.3 (a) Inducing and observing the rotation of a single molecular oxygen on Pt(111). (b) Rotation of a single thioether molecule within a supramolecular bearing on Cu(111) and its time resolution measurement. Images adopted from ^[21, 23].

自 21 世纪以来,多种分子马达及其各种驱动控制方式的研究层出不穷。2003 年, Ludwig Bartels 课题组进行了二氯苯硫酚分子在 Cu(111) 表面上的转动实验,在 15 K 的温度下,隧穿电子可以激发分子的自由转动,直到隧穿电子以几百 meV 的能量使 H-S 键断裂^[25]。2004 年, Josef Michl 课题组在 JACS 上报道,他们合成了一种 Au(111) 上的垂直分子转子,如图 1.4 (a) 所示,这种分子旋转体的结构略微复杂,由一个极性转子、两个支架与一个转轴组成^[26]。Kelly 等人在 2005 年成功合成的纳米汽车曾引起人们的关注,这种纳米级小车以四个 C₆₀ 分子为车轮,以共轭的烃基团为底盘,以 Au(111) 为衬底,能够在针尖的驱动下运动^[13]。2008 年 11 月,物理所的高鸿钧研究组在分子马达的研究中首次实现了 Au(111) 上具有固定偏心轴的 (t-Bu)₄-ZnPc 单分子转子,及其大面积阵列的有序组装^[27]。分子中的 N 原子和表面上的 Au 原子形成化学键,从而为分子提供了一个固定转轴,这个固定转轴不在分子的中心,如图 1.4 (b) 所示。偏心轴为单分子转子的功能扩展提供了平台。如果将分子中心的 Zn 原子替换成磁性原子 (Fe, Co), 甚

至可以得到在纳米尺度上旋转的磁场，借此有望制作纳米单分子发电机。2009 年，钟定永等人报道了由乙烯相连的两个二茂铁分子链可以在 Au(111)表面发生旋转半径可变的转动^[28]，如图 1.4 (c) 所示。2011 年，Sykes 团队在 PRL 中提出，常规 STM 针尖本身也可以是手性的，因而也能调控分子的转动^[29]。如图 1.4 (d) 所示，这种手性导致了左旋分子和右旋分子在电子隧穿效率上的差异，并且当使用隧穿电流激励分子旋转时，观察到与手性有关的顺时针或逆时针转动速率有很大的差异。这一结果会影响许多非对称表面过程的测量。另一项关于手性分子马达的报道见于西南大学王俊忠教授和清华大学薛其坤院士在 2017 年 ACS Nano 上合作发表的成果^[30]。他们在石墨表面制备了几个乙醇簇超分子马达，并通过改变乙醇链的手性，实现了超分子马达的随机旋转和定向旋转。2012 年，我们课题组也报道了分子转动的相关 STM 研究，发现了在 NaCl 绝缘层上通过隧穿电子的注入改变卟啉分子的充电态，以此控制分子转动开关切换的现象^[31]。其中，带一个正电电荷的镁卟啉 (MgP) 分子可以在 NaCl 上发生 30° 的来回转动，而施加电脉冲后呈电中性的分子则未出现转动。通过观察 I-t 曲线的变化，结合 DFT 理论计算，可以得出的结论是分子转动是由隧穿电子的共振激发诱导的，并且是单电子过程。图 1.5 为单个 MgP 分子在 NaCl 层上的吸附形貌以及转动过程。

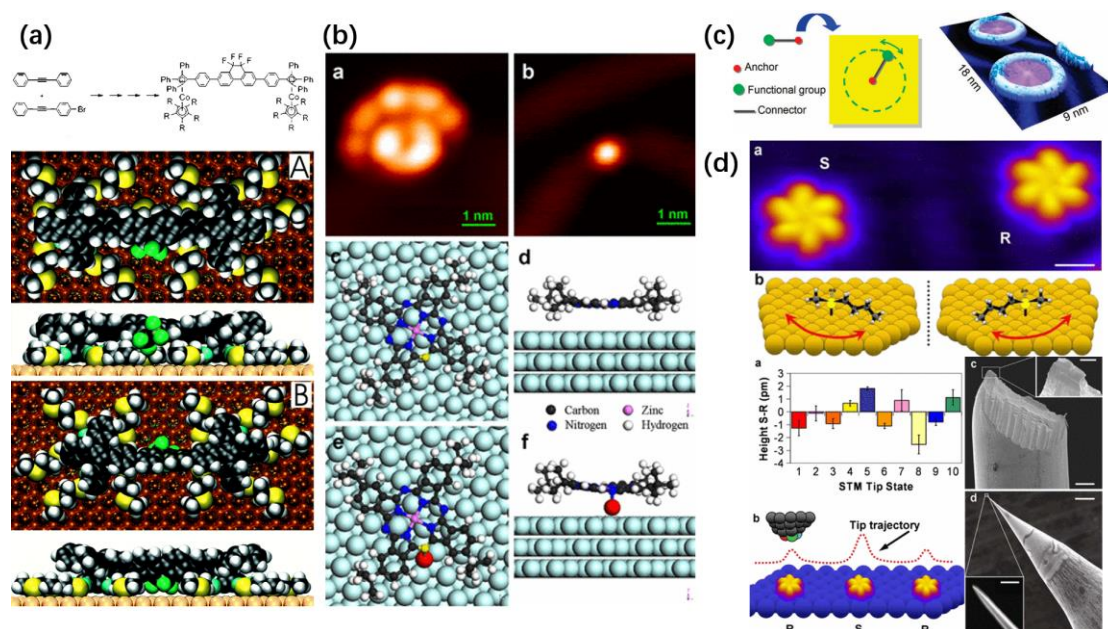


图 1.4 (a) Au(111)上的垂直分子转子。(b) Au(111)上具有固定偏心轴的(t-Bu)₄-ZnPc 单分子马达。(c) 二茂铁分子链在 Au(111)表面发生旋转半径可变的转动。(d) 利用具有手性的 STM 针尖调控手性分子的转动方向及速率。图片来自

文献^[26-29]。

Figure 1.4 (a) Altitudinal molecular rotors mounted on Au(111). (b) (t-Bu)₄-ZnPc single molecule motor with the fixed eccentric bearing on Au(111). (c) The radius-variable rotation of ferrocene molecular chain on Au(111). (d) Direction and rate of rotation of chiral molecules controlled with the chiral STM tip. Images adopted from ^[26-29].

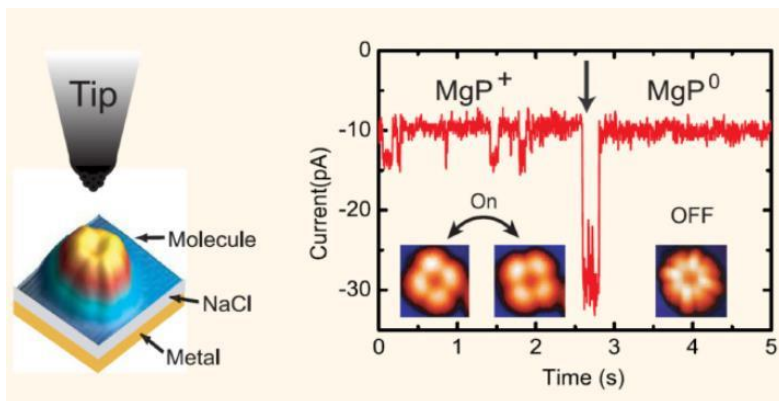


图 1.5 单个 MgP 分子在 NaCl 层上的吸附形貌以及转动。图片来自文献^[31]。

Figure 1.5 Adsorption morphology and rotation of single MgP molecule on the NaCl layer. Images adopted from ^[31].

近些年单分子马达的 STM 研究逐渐从分子转动的观察与表征实验，进展到对转动势垒的调控以及对与外界的耦合机制等相关研究中。2016 年，Rios 等人对偶氮烷-硫醇链分子的转动进行了 STM 实验研究，分子在 Ag 针尖与 Au 衬底构成的隧穿结中表现出悬浮和旋转，如图 1.6 (a) 所示，分析认为这种分子转动的驱动来源是链状分子与针尖之间的范德瓦尔斯力^[32]。无独有偶，高鸿钧院士团队在 2018 年进行的(t-Bu)₄-ZnPc 单分子的后续研究中，也发现了针尖-分子之间的距离对分子转动势能的调节机制可以归结为范德瓦尔斯力，而样品偏置电压对转动速率的影响则可用分子偶极矩和外加电场之间的静电相互作用来解释^[33]，如图 1.6 (b) 所示。马达分子自身的偶极矩与外场的耦合在 2019 年又由奥地利的 Grant J. Simpson 等人得到进一步的验证^[34]，他们选择 2,5-二(乙炔金刚烷基)-4-(二甲氨基)硝基苯 (DDNB) 作为实验对象，这种分子具有永久而较大的净电偶极矩，如图 1.6 (c) 所示。其转动特性与针尖下方分子内部偶极矩的空间分布密切相关。

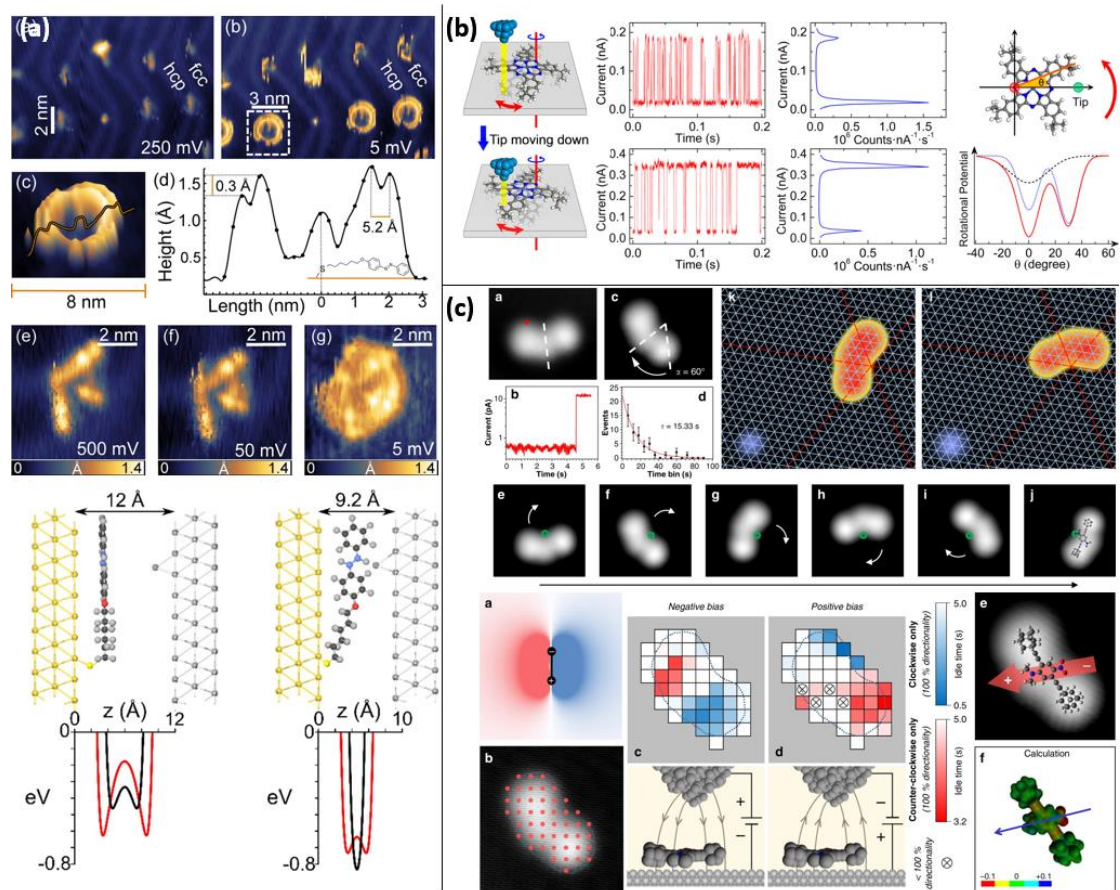


图 1.6 (a) 偶氮烷-硫醇链分子在 STM 隧穿结中的悬浮与转动。(b) STM 针尖对 Au(111)上(t-Bu)₄-ZnPc 分子转动势的调控。(c) 利用 STM 的局域电场以最大精度定向转动单个偶极分子。图片来自文献^[32-34]。

Figure 1.6 (a) Hovering and twirling of alkanethiol chain molecules by confinement at the tunneling junction. (b) Modification of the potential landscape of molecular rotors on Au(111) by the presence of an STM tip. (c) Single dipolar molecules oriented with maximum precision using the electric field of the STM. Images adopted from ^[32-34].

1.2.2 固体表面的分子马达阵列与协同系统

随着对衬底上吸附的单个分子动作的研究愈加丰富, 构筑由多种分子机器协同工作的分子系统也开始进入了人们的研究范畴。即使是分子这样的超小结构体, 也可以通过类似于实际机器那样的机制来传递旋转运动, 达到对外做功输出的最大化。这种分子系统有望应用于进行纳米级物质传输以及信息和能量传递的纳米器件。

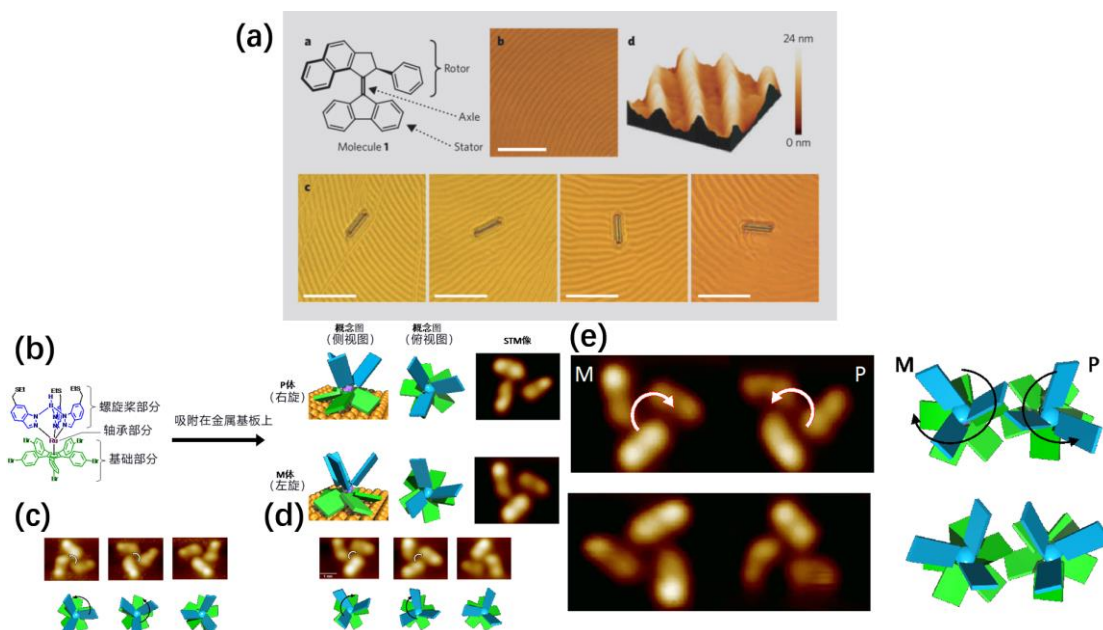


图 1.7 (a) 纳米马达使微米级物体发生旋转。(b) 螺旋桨状分子的化学结构及其吸附在金属衬底上的示意图和 STM 图像。(c) 右旋分子的逆时针旋转。(d) 左旋分子的顺时针旋转。(e) 邻近的右旋 (M 体) 和左旋 (P 体) 螺旋桨分子马达的相互啮合, 朝着相反方向旋转的 STM 图像及其示意图。图片来自文献^[35-36]。

Figure 1.7 (a) Nanomotor rotates microscale objects. (b) The structure of molecular propeller and its schematic and STM images as adsorbed on the metal substrate. (c) Counterclockwise rotation of the right-handed molecule. (d) Clockwise rotation of the left-handed molecule. (e) Schematic and STM images of adjacent intermeshing right- and left-handed molecular propellers, rotating in the opposite directions. Images adopted from ^[35-36].

首次利用分子的集体转动来实现微米级物质的宏观运动是由诺贝尔化学奖得主伯纳德·L·费林加的团队在 2006 年报道的^[35]。他们所制备的液晶薄膜中的分子马达在光照的作用下, 使比它本身大几千倍的物体发生了单向转动, 如图 1.7 (a) 所示。这一成果揭示了分子马达的协同工作在实用器件中的广阔前景。一些表面分子马达的有序阵列也有大量的报道。如 2009 年, Sykes 小组制备了基于二丁基硫醚分子的二维周期性阵列, 其排列周期由 Ag/Cu 二元合金的表面重构决定, 平均尺度为 2.6 nm。分子在六方密排区域 (hcp) 绕其质心转动^[37]。

复杂结构分子的旋转传动相关研究近年来也有陆续发表。较典型的这类分子

马达如螺旋桨状的立体分子，如图 1.7 (b) 所示。Rapenne 教授和 Hla 教授等人以此制作了两个啮合齿轮。他们在 2019 年 8 月的 Nature Communications 中演示，螺旋桨状马达会像真正的齿轮那样啮合，同时朝着相反方向旋转，如图 1.7 (c-e) 所示^[36]。这也是首次证明机械运动会在实际的分子之间传递。

分子的转动与外界能量或场的耦合方式多种多样，一个有意思的问题是光子能否同样有效地激发单个分子的转动行为。结合已有的隧穿电子驱动方式，光子与隧穿电子在单分子层面上是否具有某种形式的耦合机制？借助光耦合 STM 技术，这一问题有望得到揭示。

1.3 自旋动力学领域的分子自旋器件

纳米尺度的磁性小团簇（由数个原子分子组成）是构建纳米磁性器件和自旋电子器件的基本单元，也是研究磁性原子分子间自旋交换相互作用以及自旋动力学的理想体系。如何在原子尺度上直接测量和研究磁性原子分子的自旋耦合及其动力学过程，实现对其自旋相干态的调控是十分重要的基础问题，在实验上面临的困难和挑战主要有如何构建具有相互作用的由两个或有限数量磁性原子分子构成的纳米结构。制备磁性团簇的方法通常只能在几种有限的基底表面（通常为金属衬底或者绝缘层）利用外延技术或刻蚀手段实现，但是其结构难以在原子尺度实现精确控制。磁性团簇在弱相互作用基底上的可控构筑一直是研究原子尺度自旋动力学的重要前沿课题。

1.3.1 表面分子的自旋动力学特性

作为分子器件中的一类，分子自旋器件因其光明的实用前景备受研究人员的追捧。如今，科学家们意识到自旋电子学也可以在含有碳原子环的有机分子中进行。这将它与另一个被称为分子电子学的研究领域连接起来，该领域目标是从单个分子和分子的薄膜中构建电子设备。事实证明这种组合是有用的，通过仔细控制和操纵分子中电子的自旋态，实际上可以进行量子存储和量子计算。已有不同种类的表面磁性分子体系被用于分子自旋电子学的研究对象。

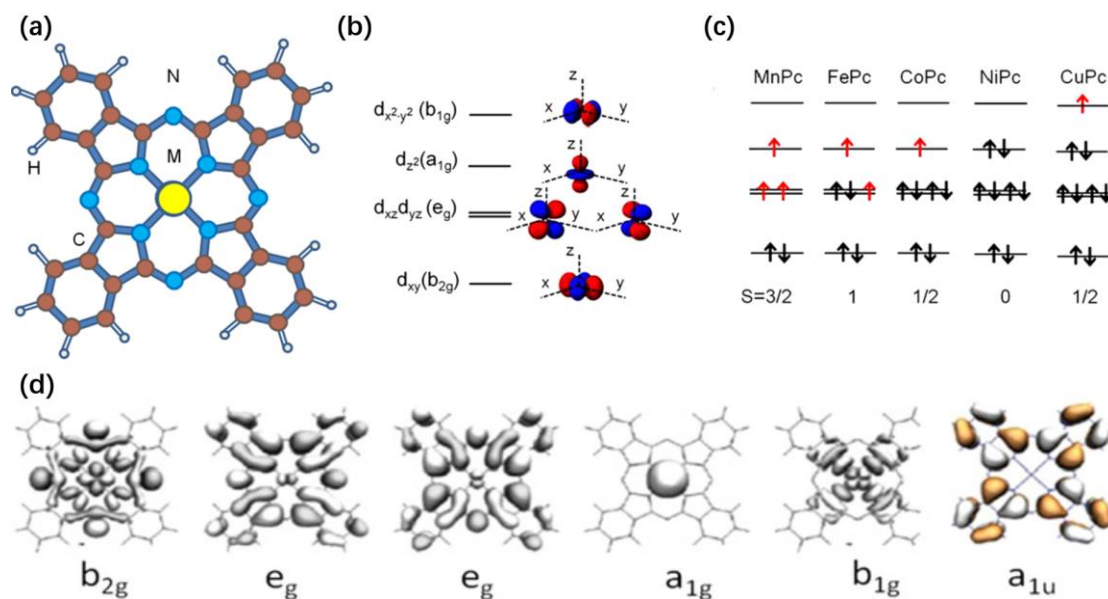


图 1.8 (a) 金属酞菁 (MPc) 分子。(b) 相对于 Pc 分子轴的金属 d 轨道。轨道的空间电子概率密度。蓝色和红色代表不同的波函数相位。(c) MPc 配对电子 (黑色) 和未配对电子 (红色) 的电子填充, 以及由未配对电子引起的总自旋 S。(d) 金属 M-d 电子态和配体 p 轨道电子态耦合形成的分子轨道态的电子概率密度^[38]。

Figure 1.8 (a) M-Phthalocyanine (MPc) molecule. (b) Metal-d orbitals with respect to the Pc molecule axes. Spatial electron probability density of the orbitals. Blue and red identify the different wave function phases. (c) Electron filling diagram for MPc's (black) paired electrons and (red) unpaired electrons. Below, total spin S due to the unpaired electrons. (d) Electron probability density of the molecular orbital states formed by the coupling of M and ligand p-states identified by the irreducible representation with respect to the D_{4h} point group^[38].

金属酞菁(MPc)是一类常见的磁性分子, 特别适于探索产生分子磁性的内在机制。在不同基底上吸附分子晶体、薄膜和单个 MPc 分子, 并研究其结构和磁性是人们在分子的电子自旋态方面常用的研究思路。MPc 分子的磁性与配体杂化的中心金属原子电子基态(分子内相互作用)密切相关。如图 1.8 (a) 所示, MPc 是一种大环平面型芳香族(Pc)分子, 其中一个处在中心的金属原子(M)通过四个向内突出的氮中心与有机结构结合。作为分子自旋领域中最相关的化合物,

M = Mn, Fe, Co, Ni 和 Cu 等过渡金属原子是最常见的金属原子种类。因为 MPc 分子的对称性与 D_{4h} 点群非常接近, 所以金属 d 轨道可以根据一个正方形的配位场来分类, 其空间分布如图 1.8 (b) 所示。根据不同 M 原子所提供电子数目的不同, d 轨道的电子填充结果与总自旋也有所区别。图 1.8 (c) 为典型的几种 MPc 分子 d 轨道占据和自旋。M 原子的电子态与酞菁分子轨道杂化, 产生总的分子轨道, 其具有以 M-d 电子为主导的 3d 电子特征。与磁性最相关的分子轨道态主要有 ^3e_g , a_{1u} , a_{2u} 以及 $^4e_g^* \pi$ 反键态^[38], 如图 1.8 (d) 所示。

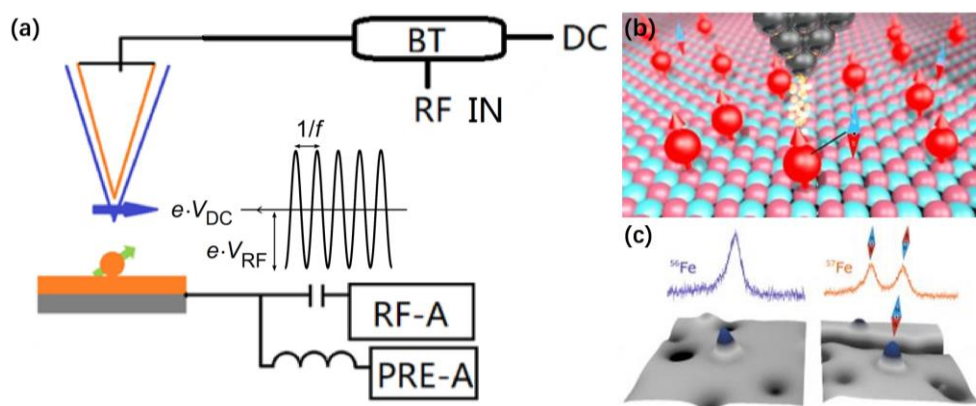


图 1.9 (a) ESR-STM 装置的原理图。(b) ESR-STM 实验示意图。STM 针尖探测单个磁性原子。(c) 不同铁原子同位素 (^{56}Fe 和 ^{57}Fe) 隧穿电流变化的 ESR 谱^[39]。

Figure 1.9 (a) Schematic of the EPR-STM setup. (b) Sketch of the ESR-STM experiment. The STM tip probes a single magnetic atom. (c) ESR spectra of the change in tunneling current for different Fe isotopes (^{56}Fe and ^{57}Fe)^[39].

1.3.2 原子尺度自旋动力学的 STM 研究

STM 与 ESR 相结合的实验技术为研究原子尺度的单个分子自旋提供了无与伦比的优势。ESR-STM 通过在隧穿结引入射频 (RF) 电场, 如图 1.9 所示, 能够相干地激发表面的单个原子自旋^[40-43]。自旋态的变化由自旋极化针尖通过隧穿磁阻读出。以前的 ESR-STM 研究主要集中在单个过渡金属原子的自旋上^[39-40, 43-44], 而对于磁性分子, 除了早期在室温和环境条件下的尝试外^[45], 在分子上实现的 ESR-STM 研究结果还少有报道。由于有机配体的存在, 分子通常具有不一样的自旋分布^[46], 这给利用配体上的自旋分布构造特定的自旋-自旋相互作用提供了独特的机会。

关于磁性分子 ESR-STM 比较新的研究结果是 Andreas J. Heinrich 课题组在 2021 年初发表的^[47]。他们在酞菁铁 (FePc) 上演示了 ESR，并研究了 FePc 分子自旋与另一个分子或原子自旋之间的磁性相互作用，如图 1.10 (a) 和 (b) 所示。结果表明，分子自旋密度不仅局域于中心 Fe 原子，而且分布于 Fe 以外的配体，从而产生了强各向异性交换耦合，如图 1.10 (c) 所示。该工作验证了纳米尺度的 ESR-STM 研究同样适用于分子体系，并有望通过裁剪配位场的对称性和强度来调节非局域自旋之间的磁性相互作用。

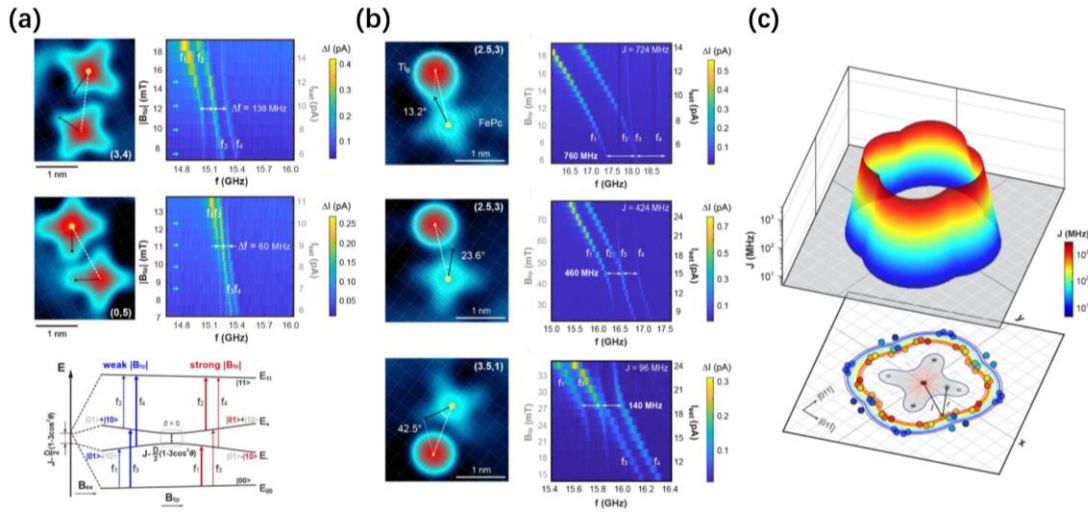


图 1.10 (a) FePc-FePc 二聚体的自旋耦合。(b) 不同 Ti_B-配体的距离下，FePc-Ti_B 对的交换耦合。(c) FePc-Ti_B 对中的各向异性交换耦合。下图：测量的不同 FePc-Ti_B 对的交换耦合系数 J ，用彩色点表示，并标记在中心 FePc 模型对应的 Ti_B 吸附位点。上图：用两个指数项之和分别表示 r -依赖关系和 l -依赖关系，模拟的空间交换耦合能示意图。图片来自文献^[47]。

Figure 1.10 (a) Spin coupling in FePc-FePc dimers. (b) Exchange coupling of FePc-Ti_B pairs with different Ti_B-ligand distance. (c) Anisotropic exchange coupling in FePc-Ti_B pairs. Lower panel: measured J of different FePc-Ti_B pairs expressed by colored dots and labelled at corresponding Ti_B adsorption sites with respect to the central FePc model. Upper panel: simulated spatial exchange coupling energy map by using a sum of two exponential terms representing r -dependence and l -dependence, respectively.

Images adopted from ^[47].

裁剪分子配位场的对称性和强度可以通过 STM 的“分子手术”得以实现。

例如, 根据已有文献的报道^[48], 在 **MnPc** 分子上进行原子“手术”, 利用 STM 针尖, 对吸附在 **Au(111)** 表面的 **MnPc** 分子施加电压脉冲, 进行逐步脱氢。去掉氢原子的苯环部分发生弯曲, 伸向金衬底。密度泛函理论计算表明, 脱氢后, 分子骨架的对称性降低, 从而导致了自旋极化的出现。此外, 实验上测得的 g 因子空间分布是不均匀的, 表明了不同分子轨道的自旋轨道耦合作用是不同的。甚至可以利用机器学习, 使 STM 能够自动识别、裁剪并搬运磁性分子, 以“自下而上”的策略构筑复杂的分子自旋体系。这对于研发基于分子的自旋电子和量子信息器件^[49]具有非常重要的意义。

1.4 论文选题与内容安排

本论文详细研究了利用脉冲激光耦合扫描隧道显微镜在超高真空和低温环境下对表面单个分子转动动力学过程的探测和控制, 并对表面磁性分子体系和磁性纳米结构的制备与表征做了初步的探索。通过理论模拟, 计算了分子马达在表面的微观吸附构型和转动势垒, 并对表面磁性原子团簇的构型和自旋性质进行了研究。

以下是论文的章节安排:

第一章介绍分子机器与分子器件的研究进展, 主要包括表面的分子马达和分子自旋器件, 重点介绍单分子的转动动力学与自旋动力学的研究意义与研究现状。

第二章详细介绍本论文研究所使用的实验技术和理论计算的相关原理。

第三章论述利用脉冲激光耦合 STM 技术对表面单个偶氮苯分子转动动力学的探测表征和诱导控制, 以及分子马达在表面的吸附构型和转动势垒的 DFT 计算。

第四章介绍磁性分子体系和纳米结构制备的探索, 以及相关自旋体系的理论计算与预测。

第五章为总结与展望。

单分子机器与自旋器件不仅是未来纳米机器和量子信息领域的关键载体, 还是揭示纳米尺度基本物理问题的重要研究对象。本论文旨在为相关分子体系的动力学研究提供最基本的物理认识。

第2章 实验技术与计算理论

对于固体表面吸附分子的微观形貌表征和运动控制而言，扫描隧道显微镜（STM）是一种强有力的实验技术，因其能够在原子级的空间分辨率下直接可视化单个分子。此外，STM 可以利用隧穿电流–时间的曲线来实时地监测分子的运动，特别是毫秒量级的转动。最重要的是，通过针尖向分子注入一定能量的隧穿电子、改变衬底温度或者加入激光耦合，STM 还能实现对分子扩散和转动的有效驱动，在分子马达的研究中具有独特优势。

原子分子的吸附作用可导致表面及吸附分子的电子结构发生微妙的变化。密度泛函理论（DFT）最新的发展和计算机技术的进步使人们能够以相对低廉的计算成本较精确地求解一个体系的电子结构，为实验研究提供有力佐证。

本章将对这些实验技术和计算原理作详细的介绍。

2.1 扫描隧道显微镜技术（STM）

自 1981 年以来，扫描隧道显微镜的发明^[50-51]在测量技术上取得了重大突破，Gerd Binnig 和 Heinrich Rohrer 因该技术于 1986 年被授予诺贝尔物理学奖。在研究表面和纳米物理等领域，扫描隧道显微镜一直发挥着重要的作用。

通过测量探针和表面之间的隧穿电流及反馈控制，STM 能以原子级精度对表面形貌成像。分子、原子和表面的电子性质也可以在亚纳米尺度成像。更重要的是，如 1993 年的一个经典实验所示，STM 针尖还可以可靠地操纵表面上的单个分子或原子。例如，通过 STM 针尖将单个原子逐个排列成金属表面的一个圆可构造出如图 2.1(a)所示的量子围栏^[52]。所得的围栏形成表面电子的一个势垒，导致表面态电子的散射而形成具有量子限域特征的驻波。

STM 的重要优势是可以测量表面局域电子态密度及分布，给出分子轨道及分子振动或转动能级等信息。例如，2004 年的一个报道演示了利用 STM 对单原子电荷态的控制^[53]，如图 2.1（b）所示。2005 年，Jascha Repp 等人报道了使用 STM/STS 对分子轨道的实空间分布进行成像^[54]，如图 2.1（c）所示。将 STM 与光、磁或同步加速器等其他实验条件耦合，还能极大拓展研究领域。

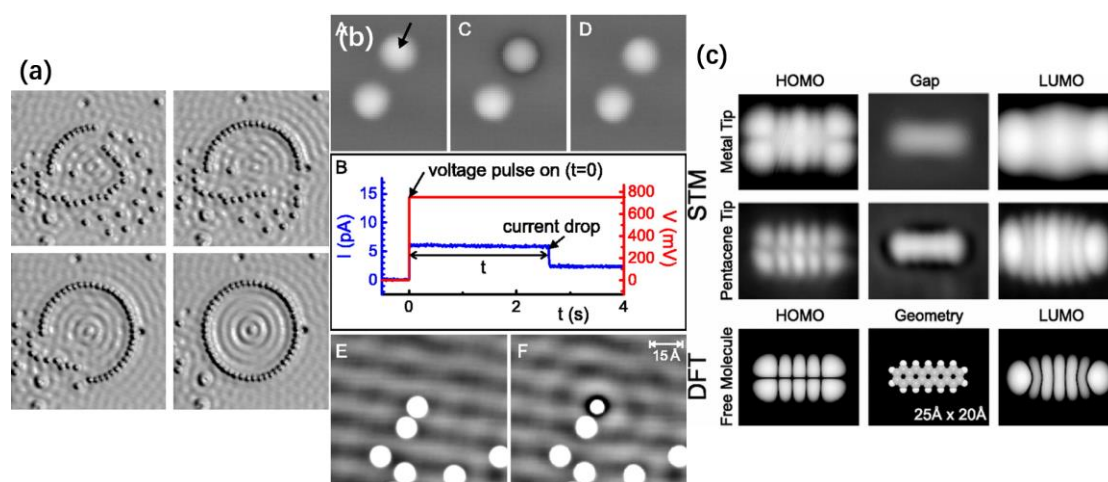


图 2.1 (a) 使用 STM 针尖操纵单个原子逐个排列成金属表面的圆形量子围栏^[52]。(b) 利用 STM 对单个金原子电荷态的控制^[53]。(c) 并五苯分子轨道的实空间分布^[54]。

Figure 2.1 (a) Construction of the circular quantum corral on a metal surface using the STM tip where individual Fe atoms are manipulated one by one^[52]. (b) Control of charge states of single gold adatoms by STM^[53]. (c) Real spatial mappings of the molecular orbitals of pentacene^[54].

2.1.1 STM 的工作原理

STM 是基于量子力学隧穿效应的科学仪器。隧穿效应表明，电子会以一个较低的概率隧穿通过两个电极之间的势垒。如图 2.2 (a) 所示，一个电极是功函数为 Φ_{tip} 的 STM 针尖，另一个电极是功函数为 Φ_s 的样品表面，针尖和样品表面被宽度为 z 的真空所间隔开，形成隧穿结。电极中的电子波函数在电极表面以外有所延伸，并以指数函数的形式衰减。通过将针尖移近样品，并在针尖和样品之间施加一个偏置电压 V_b ，隧穿结将流过一定大小的隧穿电流 I_t 。隧穿电流的大小一般在纳安 (nA) 量级，可以通过电流前置放大器放大并转换为电压信号读取，信号增益在 10^6 - $10^9 \Omega$ 范围。针尖-样品的距离是通过反馈回路来控制的，该回路可使隧穿电流的大小保持恒定。在这种恒流模式下，记录针尖在 z 方向高度调整的大小 Δz ，即可生成反映恒流等值面的表面形貌图像。另一种操作模式是保持恒定的针尖高度来扫描样品表面，记录隧穿电流的强度随表面高低起伏的变化。由于 STM 依赖于隧穿电流的测量，所以样品表面必须是导电的。图 2.2 显示了

STM 的基本原理、隧穿结的基本结构及两种扫描模式。

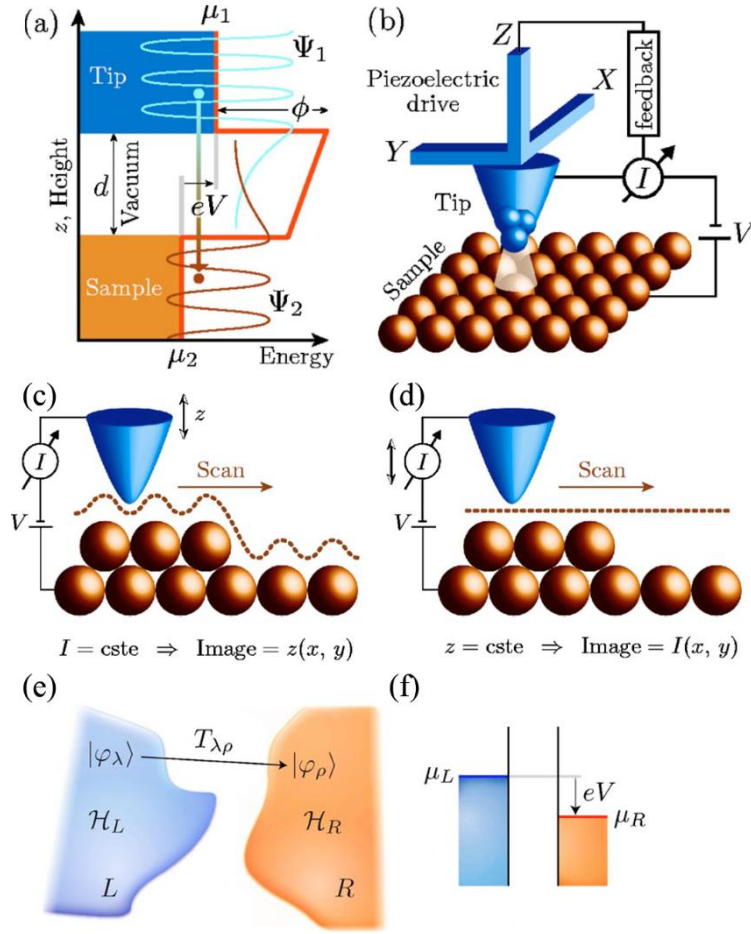


图 2.2 STM 的工作原理、基本结构、扫描模式和隧穿结示意图。(a) STM 针尖和样品之间的隧穿过程，其中真空势垒的宽度为 d ，高度为 ϕ 。(b) STM 基本结构。(c) 恒流扫描模式。(d) 恒高扫描模式。(e) 隧穿结与隧穿几率。(f) 隧穿结的偏置电压 V 以及化学势 μ_L 与 μ_R 的相对位移。图片来自文献^[55]。

Figure 2.2 Schematic of principle, basic structure, scanning modes and the tunneling junction of STM. (a) The tip-sample tunneling process through a vacuum barrier of height ϕ and width d . (b) Basic structure of STM. (c) Constant-current and (d) constant-height imaging mode. (e) A tunneling junction and the probability of tunneling. (f) A bias applied to the tunneling junction and the resulting relative shift of the chemical potentials μ_L and μ_R . Images adopted from ^[55].

(1) 一维势垒隧穿模型

作为一维隧穿模型，考虑在 $z = 0$ 和 $z = d$ 之间的区域内，在电势底部($V = 0$)

的上方有一个高度为 V_0 的方形势垒 $V(z)$ 。 E 为隧穿电子的能量。含时薛定谔方程表示如下

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}, t) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(\mathbf{r}, t) \right] \Psi(\mathbf{r}, t) \quad (2.1)$$

由于势场不随时间变化, 所以方程解的含时部分可以被分解成一个独立的因子, 即 $\phi(t) = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} Et\right)$ 。这意味着存在具有确定的定态 (与时间无关) 能量 E 的解。

薛定谔方程解的空间依赖性部分 $\psi(\mathbf{r})$ 可以从不含时的薛定谔方程得到, 该方程在一维情况下可以写成

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial z^2} \psi(z) = [V(z) - E] \psi(z) \quad (2.2)$$

方程的解具有 $\psi(z) = \psi(0)e^{ikz}$ 的形式。在 $z < 0$ 及 $z > d$ 的非势垒区域, $V = 0$, 解具有自由电子波函数的形式

$$\psi_{\text{free}} = e^{ikz}, k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} E} \quad (2.3)$$

在势垒内部区域 ($0 < z < d$), $V = V_0$ 且 $E - V_0 < 0$ 。因此, k 是虚数。令 $\kappa = i\kappa$, 则实部变量 κ 为

$$\kappa = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar} \quad (2.4)$$

当粒子 E 的能量小于势垒的高度 V_0 时, 薛定谔方程的试探解 $\psi(z) = \psi(0)e^{ikz}$ 就有了波函数 $\psi(z) = \psi(0)e^{-\kappa z}$ 的形式。这不是在无势垒的区域发现的自由粒子波函数振荡解, 而是一个呈指数衰减的波函数, 通常在势垒大于粒子能量的时候会出现。在量子力学中, 粒子可以进入甚至穿过这样一个势垒区域, 称之为“隧穿”。

(2) 巴丁隧穿模型

实际应用的 STM 隧穿结是一个比较复杂的三维隧穿体系, 而巴丁在 STM 问世之前就提出了以一阶含时微扰为基础的隧穿电流理论^[56], 这是普遍采用的 STM 隧穿模型。巴丁考虑了金属-绝缘体-金属隧穿结中的隧穿效应, 把针尖加势垒以及样品加势垒分别看作两个独立的体系。单个子体系的电子态可以通过求解两个子体系的定态薛定谔方程得到。

两电极间的一阶隧穿电流由巴丁公式表示

$$I_t = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu, \nu} f(E_\nu) [1 - f(E_\mu + eV_b)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu) \quad (2.5)$$

其中, e 为元电荷, $f(E)$ 是费米函数, $M_{\mu\nu}$ 描述的是针尖电子态 ψ_μ 与样品电子态 ψ_ν 之间的隧穿矩阵元, E_μ 和 E_ν 分别是其对应的能量^[57]。式 (2.5) 中的狄拉克 δ 函数表明, 在隧穿前后, 末态的能量必须与初态的能量相同, 这是能量守恒的要求, 适用于弹性隧穿过程。

假设隧穿条件是较小的电压且绝对温度为 0 K, 则隧穿电流变成

$$I_t = \frac{2\pi}{\hbar} e^2 V_b \sum_{\mu,\nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_F) \delta(E_\nu - E_F) \quad (2.6)$$

其中 E_F 为费米能级。在低温极限下, 费米分布被省略, 求和只在偏置窗口内进行, 即, 求和的能量范围在针尖费米能级与样品费米能级之间。

隧穿矩阵元可表示为完全处于针尖和样品之间真空间隙的任意表面上的积分^[56-57]

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \int d\mathbf{S} \cdot (\Psi_\mu^* \nabla \Psi_\nu - \Psi_\nu \nabla \Psi_\mu^*) \quad (2.7)$$

其中 $d\mathbf{S}$ 是表面元, $(\Psi_\mu^* \nabla \Psi_\nu - \Psi_\nu \nabla \Psi_\mu^*)$ 是量子力学中描述电流流动概率的电流算符。

(3) 巴丁模型的 Tersoff-Hamann 近似

上述推导出的隧穿电流巴丁公式仅在低温极限下做了简化, 因此仍是相当普适的公式。然而, 巴丁理论在实际应用中的主要挑战是隧穿矩阵元的计算, 隧穿矩阵元既与两个电极的能量有关, 又与电极的几何形状有关。为方便计算, Tersoff 和 Hamann 进一步采取了两种近似, 分别是能量依赖性近似和针尖几何形状近似, 以此得到了更加简化的 STM 隧穿模型。

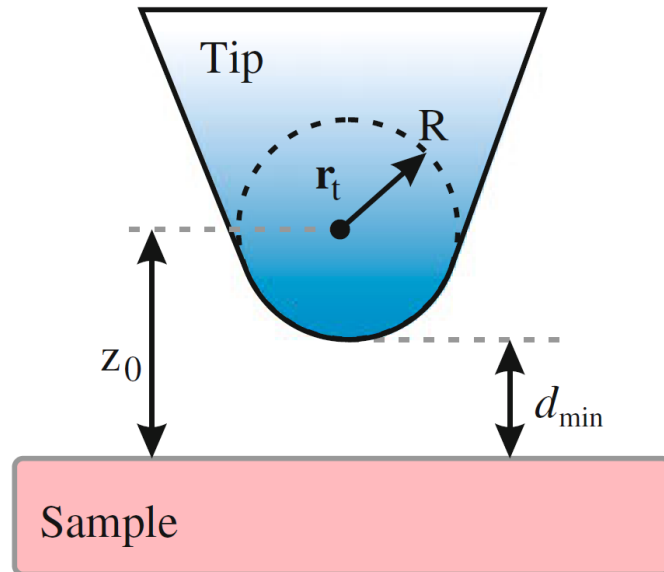


图 2.3 在 Tersoff-Hamann 近似下, STM 针尖近似为曲率半径为 R , 以 r_t 为中心的局域球形势。

Figure 2.3 In the Tersoff-Hamann approximation, the STM tip is approximate to a locally spherical potential with the radius of curvature R centered at r_t .

首先, 在小电压极限下, 可以认为矩阵元 $M_{\mu\nu}$ 的能量依赖关系以及态密度的能量依赖关系在费米能附近没有明显变化。重点是考虑表面波函数的空间依赖性。其次, 为了计算隧穿电流公式的卷积, 需要知道针尖的波函数^[58-59]。而针尖的实际几何形状通常是未知的。Tersoff 和 Hamann 因此对针尖做了最简单的近似, 假设针尖尖端是理想的球形结构^[57-58, 60-61], 并将其波函数近似为局域的球面 s 波, 球心位置为 r_{tip} , 半径是 R , 如图 2.3 所示。此时的隧穿矩阵元只与样品表面波函数 ψ_ν 的概率幅度成正比。简化后的隧穿电流表达式如下

$$I_t \propto eV_b \sum_\nu |\Psi_\nu(r_{\text{tip}})|^2 \delta(E_\nu - E_F) = eV_b \rho_s(r_{\text{tip}}, E_F) \quad (2.8)$$

$\rho_s(r_{\text{tip}}, E_F)$ 是费米能级 E_F 处样品表面的局域态密度 (LDOS)。因此, STM 测量的隧穿电流直接与针尖下方的表面 LDOS 成正比。恒定电流下的 STM 图像对应于样品表面恒定 LDOS 积分的等值图, 这表明 STM 可以探测样品的局域表面电子态密度^[57]。通过调节偏置电压, 样品会有不同的已占据和未占据电子态对隧穿电流产生贡献。

式 (2.8) 含 $|\Psi_\nu(r_{\text{tip}})|^2$, 结合一维势垒隧穿模型中的波函数 $\psi(z) = \psi(0)e^{-\kappa z}$ 的形式, 显然可得隧穿电流 I_t 与针尖-样品距离 d 之间的关系

$$I_t \propto e^{-2\kappa d} \quad (2.9)$$

因此, 隧穿电流 I_t 与针尖-样品距离 d 呈指数关系, 这表明 STM 在 z 方向上具有很高的灵敏度, 隧穿电流随距离的大小而呈现数量级的变化。

2.1.2 扫描隧道谱 (STS)

在 STS 中, 根据 Tersoff-Hamann 模型, 微分电导 dI/dV 与恒定高度下样品的局域态密度 ρ_s 成正比^[57]

$$\frac{dI}{dV} \propto \rho_s(r_{\text{tip}}, E_F + eV_b) \quad (2.10)$$

为了获得 dI/dV , 需要在针尖和样品之间施加一个小的交流电压来调制隧穿电流。通过使用锁相放大器, dI/dV 信号在偏压扫描的过程中被直接记录下来,

如图 2.4 (a) 所示。设较小的调制电压为 $V_M \cos \omega t$ ，所加偏压为 V ，测得的调制电流将是

$$I(t) = f(V + V_M \cos \omega t) \quad (2.11)$$

图 2.4 (b) 示意了一条调制的 I-V 曲线，可以看出，隧穿电流 I_M 的交流幅值与 I-V 曲线的斜率（导数）成正比。测量到的斜率取中心偏压周围调制电压幅值的平均值。因此，STS 中被测 dI/dV 的信号与调制电压的幅值成正比。

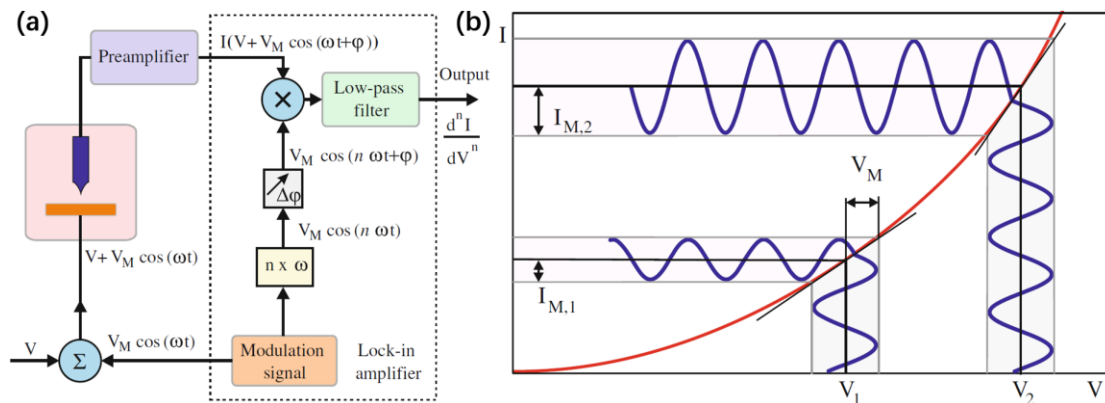


图 2.4 STS 谱的测量。(a) 用锁相放大技术测量 STS 谱的实验装置。(b) dI/dV 测量的示意图。电压在 V_1 或 V_2 位置被调制。测得的调制（隧穿）电流幅值分别与 I-V 曲线在 V_1 或 V_2 处的斜率（ dI/dV ）成正比。

Figure 2.4 Measurement of STS spectrum. (a) Experimental setup for the measurement of STS curve using the lock-in technique. (b) Schematic of the measurement of dI/dV curve. The bias voltage is modulated around a value V_1 or V_2 .

The amplitude of the measured modulated (tunneling) current is proportional to the slope of the I-V curve (dI/dV) at V_1 or V_2 , respectively.

通过缓慢扫描电压 V ，可以测量 dI/dV 与电压的函数关系。对锁相检测的信号做长时间多次采样并取平均值，通常能进一步提高信噪比。但另一方面，采集谱线的时间通常受到探针漂移的限制，漂移会改变针尖与样品的距离，从而也会改变被测电流。

2.1.3 超高真空技术（UHV）

为研究明确的表面分子及纳米结构，必须确保实验的洁净度和可重复性，STM 实验对样品的洁净度和平整程度往往有苛刻的要求。在超高真空条件下制备和表征样品能够确保外部污染的最小干扰和稳定的实验条件，确保所测的信号

真实来源于所研究的分子及纳米结构。

STM 实验通常需要在 $\sim 10^{-10}$ Torr 的真空量级下开展, 这样的环境由超高真空腔体提供, 腔体材料一般选用出气率较低、焊接性好的 304 不锈钢或 316 不锈钢。腔体各部件之间需要严格密封, 对于超高真空, 一般要求漏率小于 1×10^{-11} Pa·m³/s, 为了更好的密封配合, 一般要求刀口法兰密封面的粗糙度 $\leq Ra 0.8$ 。由于软金属材料, 如典型的高纯无氧铜, 具有一定的弹性以及延展性, 所以常常用作各种真空以及压力设备的密封。当需要观察腔内情况, 或者有时为了实现较短波长光学功能的时候, 会在某些法兰口上安装蓝宝石或氟化钙窗口。

超高真空系统中的残余气体一般有以下几种来源: 1、吸附于腔体内壁和腔内各部件表面之后又脱附到真空中的气体分子; 2、从材料内部扩散到材料表面并且游离到真空的分子; 3、蒸气压较高、容易蒸发气化的分子和污染物; 4、外界气体的渗漏。针对前两种源自表面吸附的气体, 日常维护的方法是对真空腔进行数十小时的烘烤除气。经过 150-200℃ 的烘烤, 附着在表面的气体分子将有效脱附, 同时也能促进溶于材料内部的气体加快析出, 随后经由真空泵被抽走。为避免引入额外的气体或污染物, 需要限制腔内各零部件的材质种类, 所用材质的出气应尽量小, 如 304 或 316 不锈钢、高纯无氧铜、钼、钽、可加工陶瓷和氧化铝等。另外, 所有零件在放入超高真空腔体之前, 必须用特定的有机溶剂做超声清洗, 除去有机污染物。

超高真空不仅取决于腔体的密封和材料的选取, 其真空的获得、测量与维护还需要正确地选配和使用真空泵组、真空规管和阀门。



图 2.5 Kashiya iNano-100 干式机械泵。

Figure 2.5 Kashiya iNano-100 dry screw vacuum pump.

真空泵组由机械泵、分子泵、钛升华泵和离子泵组成。其中机械泵是唯一能在大气压下正常工作的真空泵，初步的真空先由它预抽而获得，为之后其他泵的运行提供条件，极限真空度一般可达 $\sim 10^{-3}$ Torr。本实验所用的机械泵是由日本榎山（Kashiyama）公司生产的 iNano-100 干式机械泵，属于螺旋式真空泵，如图 2.5 所示。该款干泵使用三相交流电供电，具有极限真空度好、抽速大（最大可达 1660 L/min）、噪音较小，以及允许通过程序进行远程控制等优点。所有超高真空腔体都能以 iNano-100 干泵为共同的前级泵。



图 2.6 安捷伦 Turbo-V 551 型涡轮分子泵。

Figure 2.6 Agilent Turbo-V 551 turbo pump.

在获得初级真空后，在机械泵保持运转的同时，启动涡轮分子泵能使腔内气压继续大幅下降。分子泵利用高速旋转的动叶轮将动量传给气体分子，使气体从泵体入口定向流动到出口并且排出。连续运行分子泵能够使腔体的真空度达到 $\sim 10^{-8}$ Torr，而之后的腔体烘烤可以将真空度进一步提高至 $\sim 10^{-11}$ Torr。我们的超高真空系统使用的是安捷伦 Turbo-V 551 型涡轮分子泵，如图 2.6 所示。

图 2.7 (a) 所示的钛升华泵是一种高反应活性的超高真空泵。其工作过程是由控制器给钛丝或钛球通大电流 (45-50 A)，使钛加热到足够高的温度 (1100°C) 直接升华。升华出来的钛沉积在冷却的泵体内壁上，形成新鲜的钛膜层。钛在升华和沉积的过程中，与活性气体结合成稳定的化合物 (例如固相的 TiO 或 TiN)，由此将腔内的气体分子抽除，如图 2.7 (b) 所示。

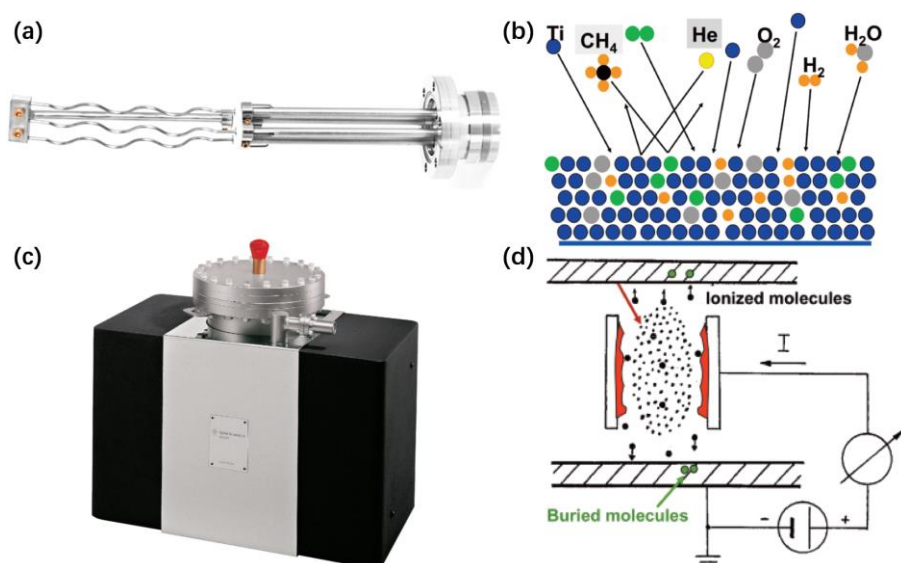


图 2.7 超高真空泵。(a) 钛升华泵及其 (b) 工作原理示意图。(c) 离子泵及其 (d) 工作原理示意图。

Figure 2.7 Ultra-high vacuum pumps. (a) Titanium sublimation pump and its principle. (b) Ion pump and its principle.

另一种常用的超高真空泵是图 2.7 (c) 中的离子泵。离子泵的核心装置是由阴阳两个电极构成的潘宁阱 (Penning cell)，其原理如图 2.7 (d) 所示。通过向潘宁阱的两极施加数千伏的高压而产生高能的自由电子。腔内的气体分子受到这些高能电子的轰击，被电离成阳离子，阳离子在电场作用下加速撞向钛金属的阴极板，使得阴极板上的一些钛原子被溅射出来，并覆盖在阳极板上形成新鲜的钛膜，对气体分子产生化学吸附作用，而受到加速的阳离子自身则被埋入钛板中。根据工作原理可以看到，钛升华泵和离子泵都是反应性的真空泵，在工作状态下不会产生任何机械振动，这对于在隔振方面要求很高的 STM 系统是非常有利的，甚至在维持超高真空方面是必须的。实际上，在进行 STM 实验时，必须停止固定在腔上的分子泵，减少机械振动对实验的干扰，依靠离子泵维持真空。钛升华泵也可以联合使用，定时为离子泵补充新鲜钛膜。

电阻规和电离规是分别用于测量低真空和高真空的两种真空规管。电阻规也称皮拉尼 (Pirani) 真空规，它是凭借热丝电阻的变化反映气压的，不同压强状态的气体对热电阻丝的散热能力不同，电阻丝散热降低了灯丝温度，导致了对应的灯丝电阻率。电离规直接装在腔上的法兰口，由规管的阴极发射的电子将气体分

子电离成阳离子，待测气体的压强与电离产生的阳离子流呈正比关系，电离规以此原理测量高真空及超高真空。

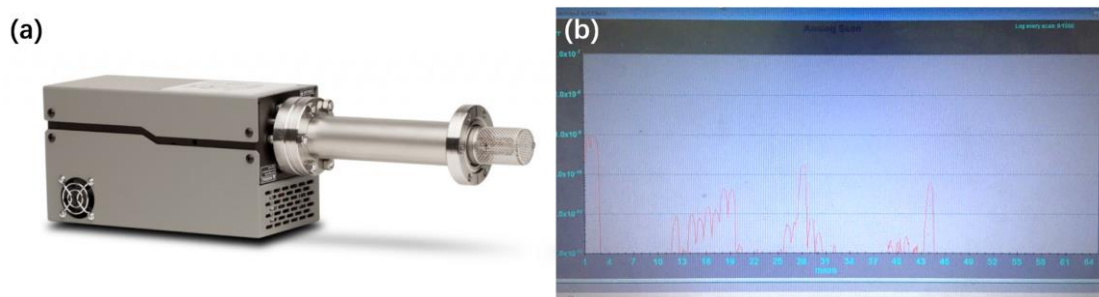


图 2.8 (a) RGA 300 残余气体分析仪及其 (b) 程序界面。

Figure 2.8 (a) RGA 300 residual gas analyzer and (b) its graphical interface.

超高真空腔体日常的维护还包括检漏环节。最常用的检漏方法是由质谱仪检测氦气分压，判断腔体漏气的位置和程度。质谱仪由安装在腔上的电四极杆探头以及配套的电子学模块组成。我们在实验中使用的是斯坦福研究系统公司 (SRS) 开发的 RGA 300 残余气体分析仪，其外观和程序界面如图 2.8 所示。

2.1.4 前级真空泵系统

在 STM 系统处于超高真空的状态下，与之相连的前级真空装置的真空度能够维持较长的时间，以满足其他泵正常运行的条件，所以并不需要前级真空装置长期处于运行状态。无论从真空系统的维持，还是从节约能源、减少前级泵损耗、延长使用寿命的角度来看，前级泵长期处于工作模式都是不合理的。

对此，我们给出优化，提供了一种用于对缓冲腔抽真空的前级真空泵系统，能够根据前级的气压自动控制前级真空泵的运行状态。图 2.9 是该系统的各部分连接关系、电路原理、运行流程以及控制界面图。其中，上位机相当于整套系统的“大脑”，安装有自动监控程序，结合 USB 数据采集卡，通过发送电平信号给各个继电器，从而控制干泵的启停及电磁阀的开关，并且采集缓冲腔体的真空度，作为驱动各真空部件的依据。缓冲腔，腔体与干泵抽气口以及与各个超高真空腔体之间均使用波纹管连通。缓冲腔在干泵停止期间用来维持前级真空度，其容积的设计根据前级管路的漏气流量和腔体内壁的表面放气流量而确定。USB 数据采集卡提供模拟 I/O 和数字 I/O，电阻式真空规 VG 与数字式真空计测量缓冲腔内的真空度，反馈给 USB 数据采集卡，整套前级真空系统的各种运行状态通过

上位机的程序界面显示, 用户的设置信息和控制信号由程序界面输入。为保证在前级泵系统出现故障的第一时间能及时排除, 在监控程序中加入了远程报警模块, 设定报警内容, 指定报警信息的接收者, 以便相关负责人收到短信后及时查询并处理故障。所配置的 10 kVA 不间断电源 (UPS) 能确保在断电时刻进行现场保护处理。

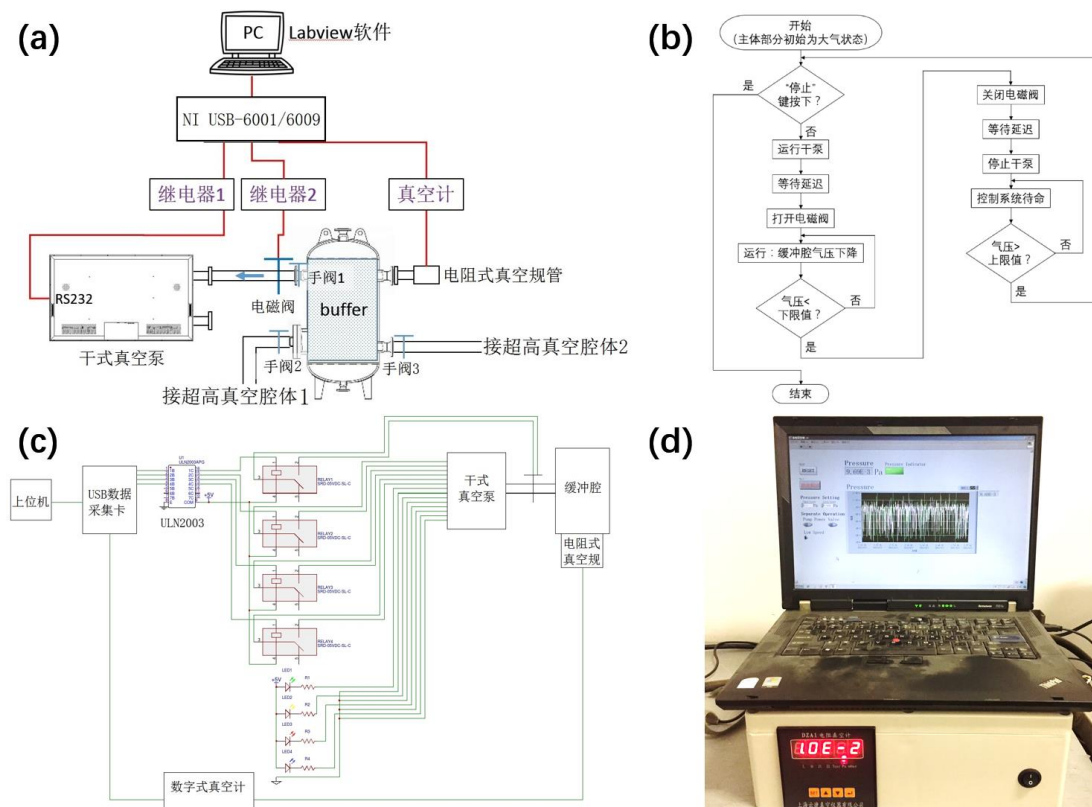


图 2.9 具备自动调节运行状态功能的前级真空泵系统。(a) 各部分连接关系。

(b) 自动控制的运行流程。(c) 控制电路原理图。(d) 程序界面的实物图。

Figure 2.9 Forepump system with the ability to automatically control the operating state. (a) The schematic of the system. (b) The operation process of automatic control. (c) The controlling circuit diagram. (d) Picture of the control program user interface.

我们对前级真空泵系统进行了自动运行效果的测试, 两台 STM 的超高真空腔体均以此为前级真空, 干泵可在 5 分钟之内将缓冲腔从大气状态抽至 $\sim 10^{-3}$ Torr, 之后干泵停止运行, 系统在此本底真空状态能够维持 2-3 天直至再次自动启泵。该优化方案实现了前级干泵的自动启停及转速切换, 有效延长了干泵的使用寿命, 降低了能耗。

2.1.5 低温技术

表面原子分子的吸附和磁性纳米结构等体系的精确实验对温度有着严格的要求，低温有利于降低物理实验中的热噪声。

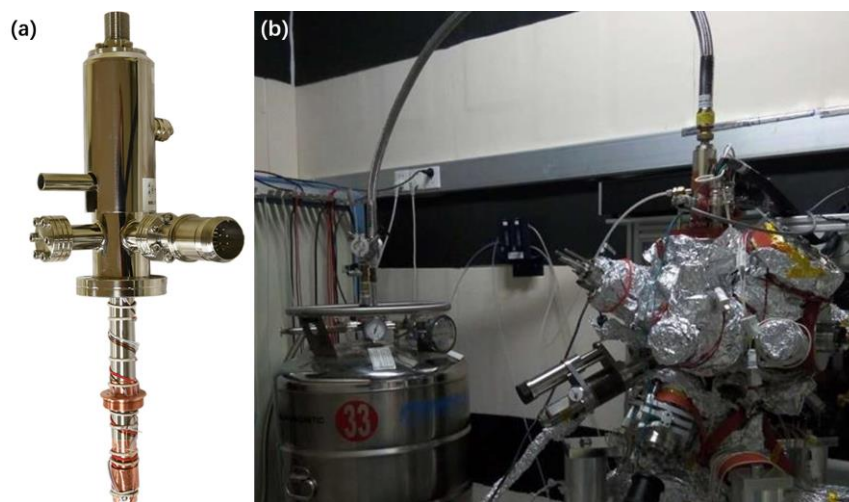


图 2.10 (a) ARS Helitran® LT-3B 低温恒温器。(b) STM 低温系统。

Figure 2.10 (a) ARS Helitran® LT-3B cryostat. (b) Cooling system of STM.

获得液氦温区低温的方式主要有杜瓦模式和液氦流模式两种。后者比前者在降温速率上更快，但在液氦消耗速率上也较快。我们的超快激光耦合 STM 是由 Advanced Research Systems 公司的液氦恒流型低温恒温器 (ARS Helitran® LT-3B) 冷却到低温的，如图 2.10 (a) 所示。在操作过程中，He4 液体不断地流经低温恒温器。液氦流的回流分为两个通道，分别是传输管外层和内层，两个流量由回气口处的流量计控制，随后进入氦气回收循环系统，作为稀缺资源以供重复使用。如图 2.10 (b) 所示，利用这套低温系统可以在 15-20 K 的本底温度下进行 STM 实验。使用美国科学仪器 (Scientific Instrument) 公司的 M9700 型硅二极管测温仪可以对制冷器和扫描器的温度进行实时监测并在需要的情况下通过反馈控制实现温度的调节。

2.1.6 减震系统

由于隧穿电流对隧穿结宽度极度敏感 (通常情况下，隧穿结宽度变化 $1 \text{ \AA}$ ，可导致隧穿电流变化 10 倍)，为获得稳定的扫描成像，必须使扫描探针相对于样品保持稳定，机械振动的噪声水平最好要达到 1 pm 量级。建筑物的振动幅度可用图 2.11 (a) 中 Wilcoxon Research 公司的 Model 731A/P31 加速度计测得，典

型的幅频特性如图 2.11 (b) 所示, 通常在 $0.1 \mu\text{m}$ 量级。相比针尖-样品之间 1 pm 量级的幅度要求, 必须将这种外部振动噪声减少至原有振幅的 $1/10^5$ 。要实现这一目的, 必须在 STM 系统中引入良好的隔振系统。

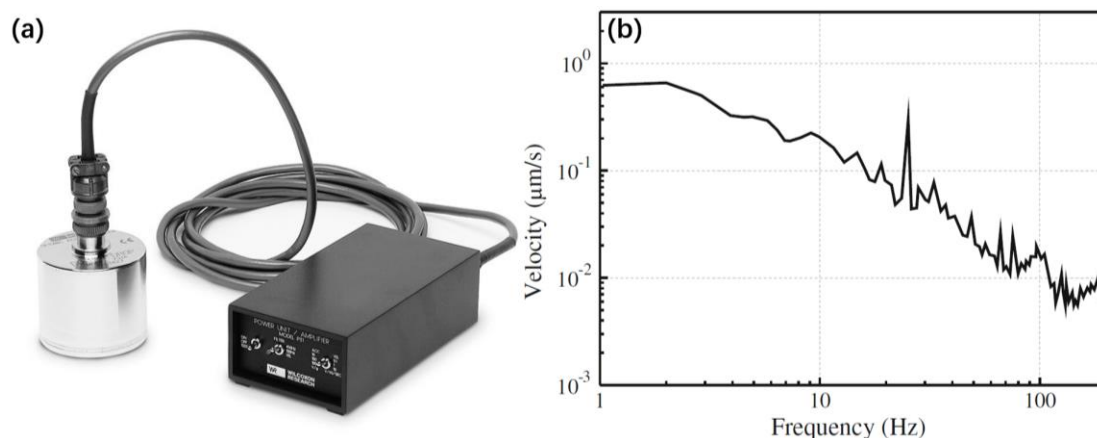


图 2.11 (a) Model 731A/P31 加速度计。(b) 实验室地面的振动幅频特性。

Figure 2.11 (a) Model 731A/P31 accelerometer. (b) Vibrational amplitude-frequency characteristic measured on the floor of lab.

整个 STM 系统采用了三级隔振处理。第一, 通过膨胀螺丝的固定使 STM 系统与地基形成刚性连接, 这种处理能避免来自 STM 支撑系统的共振。第二, 采用四个 IDE 减震气腿使 STM 平台悬浮起来, 并根据平台重心合理设置三个带浮标的主动气腿和一个无浮标的从动气腿, 将平台逐步调整为水平状态。减震气腿是一种振动阻尼装置, 其典型的固有频率为 $1\text{-}2 \text{ Hz}$, 能够有效衰减 10 Hz 以上的机械振动, 如果给气腿配备主动减震模块, 对外界振动进行反向阻尼, 则可以进一步降低固有频率附近 ($0.5\text{-}20 \text{ Hz}$) 的噪音。第三, 作为第三级减震装置, 将扫描器通过三根 Inconel 718 合金弹簧悬挂起来, 并在扫描器底端安装无氧铜片, 在下方固定 SmCo 永磁体。外界的相对振动导致无氧铜片切割磁铁的磁力线产生涡流, 从而将振动能转化为电能, 以此起到机械振动阻尼的效果。为了让弹簧的共振频率尽量远离其他减震装置的共振频率, 以及远离外界振幅较大的频率范围, 我们自行确定弹簧的线径、匝数和中径等参数, 并且据此进行弹簧的绕制和加工。减震弹簧装置使扫描器与 STM 平台之间形成振动隔离。

2.1.7 针尖与样品的制备

STM 的表征性能很大程度上取决于所用探针的质量。钨、铂铱、铂、银、金

等各种导电性好的金属材料都可以用于 STM 针尖，其中钨丝因其机械强度大、熔化温度高、不易氧化，且经过电化学蚀刻容易形成针尖而得到广泛应用。我们使用的针尖是由阿法埃莎（Alfa Aesar）公司生产的直径 0.5 mm 多晶钨丝制备而成的。针尖的制备实质上是钨丝的电化学直流刻蚀，刻蚀的原理如图 2.12 (a) 所示，刻蚀所用的溶液为 2 mol/L 的氢氧化钠溶液。为保证合格针尖的产率，提高刻蚀的效率和重复性，刻蚀过程现已通过 LabVIEW 程序来自动控制，如图 2.12 (b) 所示，设定控制参数，使刻蚀电流以 22-24 mA 为初始值，断开电流为 3 mA，每 100 s 降低 1 mA。该刻蚀过程结束后，用去离子水轻轻冲洗尖端，去除刻蚀溶液在针尖上的任何残留。得到的针尖曲率半径一般都在 50-100 nm。在针尖导电性要求较苛刻的少数情况下，例如磁性针尖的制作，还会用氢氟酸浸泡针尖数秒，去除表面大部分的绝缘氧化层。

共聚焦显微镜或扫描电子显微镜（SEM）能够直观地对刻蚀好的针尖进行表征，以供筛选，如图 2.12 (c) 和 (d) 所示。刻蚀好的针尖随后可通过 Load-Lock 传送进 STM 腔内备用。

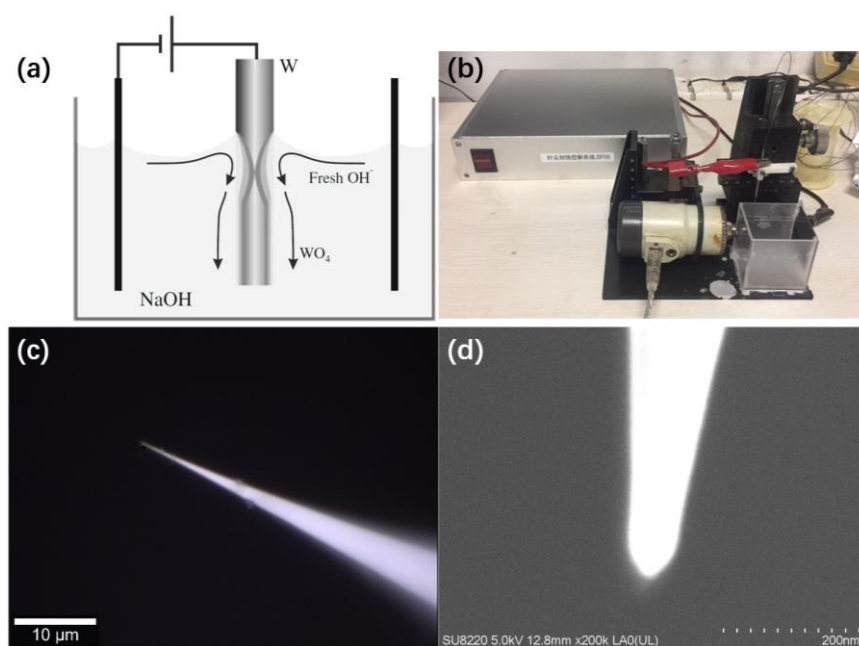


图 2.12 (a) 钨针尖的电化学刻蚀法示意图。(b) 针尖刻蚀系统。(c) 针尖的共聚焦显微镜图像。(d) 针尖的 SEM 图像。

Figure 2.12 (a) Schematic of electrochemical W tip etching. (b) Tip etching system. (c) Confocal microscopy image and (d) SEM image of an etched tip.

针尖在真空中的处理有几种不同的方法。通常在 STM 腔中无法直接获得针尖尖端在原子尺度上的锐度，所以这些处理方法通常依赖经验性的判断。下面给出一些在真空中清理和表征针尖的技术和方法。

高温退火。为了去除化学刻蚀后残留的氧化层和其他污染物，可以对针尖进行 1000℃ 左右的高温加热。加热针尖常用的方法是通过高能电子束多轮轰击尖端，每轮持续数秒，相应的电子束流一般可达 2 mA。退火时应避免腔内气压上升超过 10^{-8} mbar。

离子溅射。在真空中对针尖进行 Ar 离子束或 Ne 离子束轰击（例如 1-2 kV 的氩离子），可以用来清洁和锐化针尖尖端。

强电场处理。这是在隧穿状态下原位处理针尖的一种方法。通过施加电脉冲，偏压在短时间内提高到几伏特。这种处理，由于局域电场的不均匀性，可能会导致部分原子迁移到针尖尖端，形成纳米级锐度的尖端。

表面撞击。通过轻微撞击金属表面，以几纳米的深度压入金属，来重塑针尖的形状，往往可以形成一个新的针尖尖端并改善导电性。这是在 Au、Ag、Cu 等金属样品上进行 STM 研究是通常采用的方法。

表面的平整度及洁净度在表征和识别单个分子结构时起着至关重要的作用。Au(111)表面由于具有相对的惰性和良好的表面重构特征，所以适合作为各种分子吸附的衬底。本论文中多数实验都以 Au(111)为衬底。为了得到良好的金单晶表面，我们采用氩离子溅射和电子束轰击退火的工艺，在低于 1×10^{-10} Torr 的本底压强下循环处理 Au(111)表面。首先对原本暴露在大气环境下的样品做退火处理，以脱附表面的残余气体。随后的离子溅射是在气压为 1×10^{-5} Torr 的氩气氛围下进行的，流经样品的离子束流为 3-5 μ A。操作完成之后，冷却后的样品被转移到 STM 扫描器上。好的本底真空度可以在几周内保持金属样品的清洁度而不出现明显的样品污染。

2.2 密度泛函理论 (DFT) 计算方法

表面体系的理论计算研究是非常重要的，这种计算可以帮助解释实验获得的结果，也能测试无法直接通过实验获得的物理特性，并能预测大量新体系的性质。然而，这样的研究需要对体系进行仔细和精准的处理。

自然界中发生在表面的大多数过程是原子尺度的，涉及到复杂的相互作用。

典型的表面物理化学过程中，吸附可对表面的电子结构产生微妙的变化。这些与其他许多的表面相互作用一样，需要用精确的量子力学方法来处理。DFT 的最新发展已经使人们能以较少的计算成本和较精确的计算方法求解某个体系的电子结构。电子结构可以提供非常有用的丰富信息，包括：吸附能、表面能、全局和局域最稳定的构型、电荷和电荷转移、振动频率、反应势垒以及许多其他的性质。我们将简要描述 DFT 理论的主要框架，DFT 是在本论文的工作中采用的计算方法。

2.2.1 薛定谔方程

求解一个体系的电子结构，最终取决于对多体薛定谔方程的近似求解^[62-63]：

$$\hat{H}\Psi = \hat{E}\Psi \quad (2.12)$$

其中 Ψ 为多体波函数， $\hat{H}$ 为多体哈密顿量。对于一个分子体系，这个哈密顿量是由几部分组成的，包括离子和电子各自的动能，核-核相互作用，电子-电子相互作用，以及电子-核相互作用（通常称为外部势场）。将哈密顿量分解为以下几项：

$$\hat{H} = \hat{T}_I + \hat{T}_e + \hat{V}_{I,I} + \hat{V}_{I,e} + \hat{V}_{\text{ext}} \quad (2.13)$$

其中大写的 I 代表原子核，小写的 i 代表电子。然而，由于原子核的运动比电子的运动慢得多，所以为了简化计算，采用波恩-奥本海默（绝热）近似^[64]，忽略原子核的运动。现在哈密顿量只包含求解电子结构的重要三项：

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{e,e} + \hat{V}_{\text{ext}} \quad (2.14)$$

$\hat{T}$ 项的下标已去掉，以特指现在讨论的是电子动能。上述哈密顿量中的各项具体可表示为：

$$\hat{T} = \frac{\hbar}{2m} \sum_i \nabla_i^2 \quad (2.15)$$

$$\hat{V}_{e,e} = \frac{e^2}{2} \sum_i \sum_{j, i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} \quad (2.16)$$

$$\hat{V}_{\text{ext}} = e^2 \sum_I \sum_i \frac{Z_I}{|R_I - r_i|} \quad (2.17)$$

其中小写的 $\mathbf{r}$ 表示电子的位置，大写的 $\mathbf{R}$ 表示原子核的位置。在实际计算中，用解析法求解多体薛定谔方程几乎是不可能实现的。然而，如果用单粒子态代替多体方程，或用密度泛函描述电子交换与关联等近似方法，则能使电子结构的求解成为一个相对容易解决的问题。我们将在下一节中描述其中的一种方法——密度泛函理论。

2.2.2 密度泛函理论 (DFT)

DFT 由两个主要的近似组成：(1) 用单粒子态表示多体电子波函数以及 (2) 将能量表示为密度的函数的能力^[65]。

第二个近似的基础是托马斯-费米理论，该理论指出，电子体系的能量可以完全由电子密度来计算^[66-67]。托马斯和费米提出了一种计算非均匀电子体系能量的方法，该体系由动能、交换能和关联能组成，利用基于均匀电子气体系的知识，体系能量可以写成：

$$E_{\text{ih}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{h}}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (2.18)$$

其中 E_{ih} 是非均匀体系的能量， ε_{h} 是由均匀体系导出的密度的泛函。在这个局域密度近似 (LDA) 中，可以通过体系的电子密度并且假定每个“局域点”的值与均匀体系的值相等，而得到非均匀体系的能量。虽然这种近似方法可以适用于类似均匀电子气的体系（例如简单的金属），但是对于更复杂的分子系统，就会出现问題，特别是当交换和关联变得重要的时候。这些问题促使了现代 DFT 的发展。

直到 1964 年，托马斯-费米所提出的用电子密度表示能量的概念才正式得到 Honnenberg 和 Kohn 的证明^[65]。他们首先证明了，通过求解多体薛定谔方程，从基态波函数能够得到满足指定外电势的唯一的电子密度。其次，在变分法中，他们证明了基态的电子密度能使体系的总电子能量最小。因此，对于某个电子密度 ρ ，其能量等于：

$$E[\rho] = \langle \Phi[\rho] | \hat{T} + \hat{V}_{i,j} | \Phi[\rho] \rangle + \int \rho(\mathbf{r}) \hat{V}_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.19)$$

因此，对于基态电子密度以外的任何电子密度，以下不等式是成立的：

$$E_0 < E[\rho] \quad (2.20)$$

值得注意的是，式 (2.19) 中的第一项是一个通用的泛函，因为它只取决于电子密度。

求解式 (2.19) 有几个问题。首先，第一项 $\langle \Phi[\rho] | \hat{T} + \hat{V}_{i,j} | \Phi[\rho] \rangle$ 没有求解的方法，因为用电子密度表示出动能的显式表达式是未知的。然而，Kohn 和 Sham 通过考虑这样一个事实，解决了这个问题：一个电子无相互作用的体系完全可以用一个由单电子轨道组成的 Slater 行列式反对称波函数来描述^[68]。针对无相互作用的电子，其动能的精确表达式为：

$$\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i f_i \langle \varphi_i | \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (2.21)$$

其中 f_i 为每个轨道 φ_i 的占据数。Kohn 和 Sham 提出，如果一个无相互作用电子的体系可以产生类似于相互作用体系的电子密度，如式 (2.19) 所述，那么动能就可以很容易地计算出来。这是通过利用一个称为参考势 (v_R) 的势来完成的，它使用单粒子哈密顿量来重新产生一套电子密度，代表真实相互作用的多体系统：

$$\hat{H}_R = \sum_i^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + v_R(\mathbf{r}) \right] \quad (2.22)$$

可以使用非相互作用体系由电子密度重写公式 (2.19) 以及公式 (2.21)，得到所谓的 Kohn-Sham (KS) 泛函：

$$E_{KS}[\rho] = \hat{T}[\rho] + \int \rho(\mathbf{r}) v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + \tilde{E}_{XC}[\rho] \quad (2.23)$$

最后一项 $\tilde{E}_{XC}[\rho]$ 既包含了式 (2.19) 中缺少的电子-电子之间的交换和关联，也包含了第一项中缺少的动能关联，因为我们假设电子是无相互作用的。这个泛函的近似将在本章后面讨论。

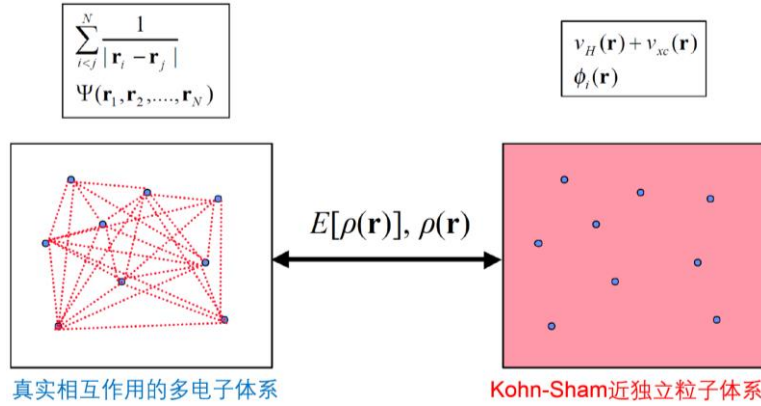


图 2.13 Kohn-Sham 方法的示意图。

Figure 2.13 Schematic plot of Kohn-Sham approach.

DFT 的目标是找到一个参考势，这个参考势就能把由无相互作用的单粒子 Kohn-Sham 轨道而来的电子密度与真实的电子密度匹配起来。图 2.13 是 Kohn-Sham 方法产生近独立粒子体系的示意图。为此，我们可以应用变分原理解出能量最低时对应的基态电子密度：

$$\frac{\delta}{\delta \rho(r)} (E_{KS}[\rho] - \mu \int \rho(r) dr) = 0 \quad (2.24)$$

其中 μ 为化学势。将式 (2.23) 代入式 (2.24) 可得：

$$\frac{\delta T_R[\rho]}{\delta \rho(r)} + v_{\text{ext}}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta \tilde{E}_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(r)} = \mu \quad (2.25)$$

用式 (2.22) 中含参考势的非相互作用哈密顿量可以得到式 (2.25) 中的第一项：

$$E_{v_R}[\rho] = \hat{T}_R[\rho] + \int \rho(r) v_R(r) dr \quad (2.26)$$

在这里，我们假设参考势产生了基态有相互作用的体系的电子密度，即使哈密顿量是非相互作用的。因为 $E_{v_R}[\rho] \geq E_0$ （等号只对基态电子密度成立），所以对于基态电子密度， $E_{v_R}[\rho]$ 的泛函导数应该为零。将变分原理应用于能量，得到：

$$\frac{\delta T_R[\rho]}{\delta \rho(r)} + v_R(r) = \mu_R \quad (2.27)$$

其中的 μ_R 是无相互作用体系的化学势，假定它与相互作用体系的化学势相对应。我们可以将式 (2.27) 代入式 (2.25)，得到参考势的重要表达式：

$$v_R(r) = v_{\text{ext}}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta \tilde{E}_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (2.28)$$

由于参考势依赖于单电子薛定谔方程式 (2.22) 的解，所以方程必须自洽求解。

表 2.1 LDA 和 GGA 计算结果的总体表现。

Table 2.1 General performance of LDA and GGA results.

性质	LDA	GGA
E_x	5%	0.5%
E_c	100%（过于低估）	5%
键长	1%（过短）	1%（过长）
结构	倾向于密排	更准确
能量势垒	100%（偏低）	30%（偏低）
表面能	偏大	偏小

为了完成这个求解，必须找到交换关联的近似，即 $\tilde{E}_{\text{xc}}[\rho]$ 项。现阶段的 DFT 有各种不同的方法来处理这一项，我们将简要讨论两种已发展成熟并使用广泛的近似方法——局域密度近似（LDA）和广义梯度近似（GGA）。这两种交换关联泛函在目前的大多数 DFT 软件中都已实现。

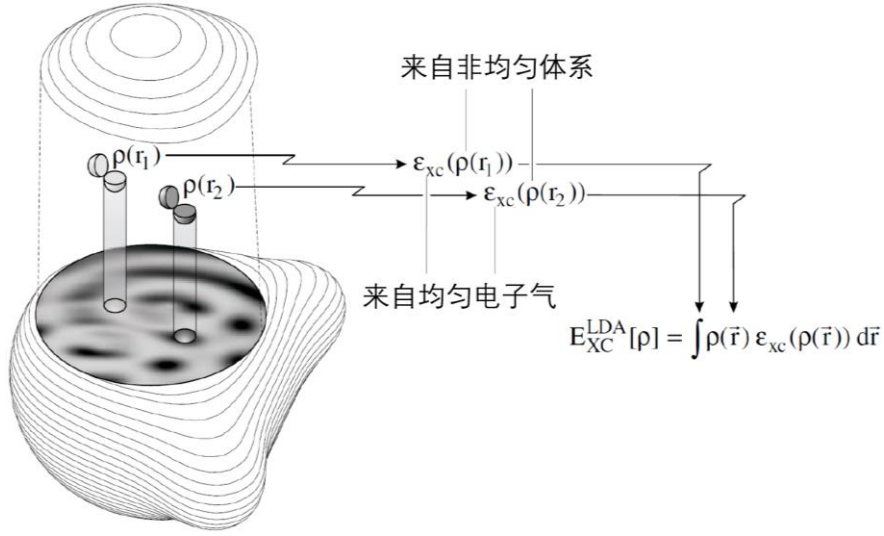


图 2.14 局域密度近似 (LDA)。

Figure 2.14 Local density approximation (LDA).

局域密度近似是从一个众所周知的体系开始的，即均匀电子气系统^[68]。如图 2.14 所示，与托马斯-费米理论的处理方式类似，LDA 把非均匀体系的电子交换关联看作局域均匀电子气，其交换和关联的精度极佳：

$$\tilde{E}_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \tilde{\epsilon}_{XC}^{LDA}[\rho(r)] dr \quad (2.29)$$

LDA 的能量泛函项可以分为交换和关联两部分：

$$\tilde{\epsilon}_{XC}^{LDA} = \tilde{\epsilon}_X^{LDA} + \tilde{\epsilon}_C^{LDA} \quad (2.30)$$

其中交换部分由狄拉克表达式^[69]精确给出，关联部分由一些精确的数值近似^[70-72]给出。

当电子密度的不均匀性不可忽略时，像 LDA 这样的纯局域密度近似就会产生明显的问题。此时可用电子密度的梯度和高阶导数，写成密度的展开式：

$$E_{XC}[\rho] = \int \rho(r) \epsilon_{XC}[\rho(r)] G_{XC}[\rho(r), \nabla \rho(r), \nabla^2 \rho(r), \dots] dr \quad (2.31)$$

其中函数 G_{XC} 是一个增强因子，对 LDA 表达式做出修改，使其包含密度变化的影响。采用这类方法的交换关联泛函称为广义梯度近似 (GGA)。GGA 存在各种不同的类型，通常通过两种方法来创建：一是根据满足形式条件的理论方法推导出表达式，二是由实验结果拟合出泛函形式和参数^[73]。表 2.1 给出了两种常用泛函的总体表现。一般来说，GGA 对 LDA 会有所改进，因此本论文的计算以 GGA 为主。

2.2.3 平面波与赝势

所有从头计算方法和 Kohn-Sham DFT 的关键是基组。通常在实践中，一种方法是构造一个基组，以此作为精确描述给定体系典型波函数的一组函数，这要以牺牲可移植性为代价；另一种方法是选择一组普遍可移植的函数集，以生成整个希尔伯特空间，潜在的代价是某些体系的数值计算效率会偏低。这两种方法可以很好地用两种最常用的基组形式来表示，即原子中心高斯函数以及平面波。

平面波是描述自由电子波函数的理想基函数，也是均匀电子气的精确本征函数，是晶体周期性边界条件(PBC)计算的标准方法。根据布洛赫定理，在周期性势场中运动的单电子波函数是调幅平面波，用平面波与周期振幅函数的乘积表示，即

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.32)$$

因此，在考虑所有可能的波矢 $\mathbf{k}$ 的情况下，晶体中任意扩展的波函数可以由一个周期的函数 u 所完全定义。换言之，如果 $\mathbf{k}$ 空间可以被充分采样，就足以求解中心原胞的波函数。由于倒易点阵具有周期性， u 可以用倒格矢 $\mathbf{G}$ 的集合展开成平面波，得到最终的本征函数形式

$$\psi_{\mathbf{k}j}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}j} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\mathbf{r}} \quad (2.33)$$

其中， j 为能带指标， $c_{\mathbf{G}}^{\mathbf{k}j}$ 为展开系数。原则上，公式 (2.33) 中包含无限多个平面波，但是对于平面波来说，具有较小动能的系数比较大动能的系数重要得多，展开后的相应比例大得多。因此，在不影响计算精度的情况下，可以将无穷多个加和项截断为仅含有动能低于某个数值的部分项，即取有限个数的平面波，这一数值称为截断能。选取合适的截断能对于平衡计算精度和时间来说尤为重要。

一般来说，由典型的截断能和 $\mathbf{k}$ 点网格所定义的平面波的数目依然较大，通常比相同体系的高斯函数基组大一个数量级。这是因为芯电子的波函数在实空间中高度局域化，在 $\mathbf{k}$ 空间中会引起很慢的收敛；同时多包含的芯电子会导致所计算的能带条数增多。芯电子大多远离费米面，填充在深能级，且能带展宽小，相比价电子，对体系基态性质的影响很小。因此，这给引入赝势求解基态波函数提供了依据。常见的赝势方法包括模守恒赝势、超软赝势和投影缀加波赝势。

2.2.4 范德瓦尔斯 (vdW) 修正

范德瓦尔斯力又称色散相互作用，是由电子密度波动引起的临时诱导出偶极

子之间的弱相互作用。每种材料都有范德瓦尔斯力。此外，由于 GGA 泛函是半局域泛函，无法描述长程相互作用，因此在 DFT 框架下就需要引入范德瓦尔斯修正^[74]。

范德瓦尔斯修正主要有两种方法，一种方法是采用经验性原子间的范德瓦尔斯参数，另一种方法是采用非局域的范德瓦尔斯泛函。

第一种方法包含 DFT+D 方法^[75]，它修正了两个原子之间的相互作用。DFT+D3 方法^[76]在 DFT+D 的基础上，增加了三个原子之间的相互作用。此外，DFT+D 方法是根据经验性的参数得到的色散能量，其值取决于模型的类型^[75]。

范德瓦尔斯泛函作为第二种修正方法，利用了引进范德瓦尔斯相互作用而构造的特定泛函进行计算，比如 vdW-DF 泛函^[77]就是其中之一。

范德瓦尔斯修正主要适用于化学键成键较弱的体系。众所周知，在计算非极性分子（如苯分子）之间的结合力时，或计算弱结合体系（如氢键体系）时，最好加入范德瓦尔斯修正。在计算分子的物理吸附、相变存储器材料以及二维层状材料的时候，考虑范德瓦尔斯相互作用也会得到更加准确的结果。

2.3 本章总结

本章详细介绍了 STM 基本原理和实验技术，以及 DFT 计算原理及其修正。这些实验技术和计算方法都是我们研究表面单分子动力学的必要手段。

第3章 单分子转动动力学的研究

3.1 引言

在纳米尺度上制造出具有速度优势和功能优势的微型器件及系统有着极大的应用潜力，而纳米科技为此提供了全新的发展机会。作为纳米技术中最新发展方向之一的原子制造采用“自下而上”的策略，这种制造策略依赖于执行基本功能的分子单元，其基本功能包括信息存储与计算、信号传输和机械运动等。针对分子单元的机械运动，研究人员在探索某些分子的基本物理性质方面进行了广泛的研究，如卟啉类^[78-79]、酞菁类^[80-86]和富勒烯类分子^[80-82, 87]。使用这些分子组装成的各种分子机械装置已有陆续报道。例如，所合成的分子梭^[88]在外界特定激励的作用下，环状有机分子在两个较大的阻挡基团之间沿着线型分子做活塞式运动（如图 3.1（a）所示），处于金属表面的分子开关^[89-91]在外界固定波长可见光的作用下发生异构反应（如图 3.1（b）所示），在光热作用下控制分子闸体系^[92-93]实现了显著的长时程增强效应（如图 3.1（c）所示），以及在单分子尺度上观测到分子马达^[23, 34, 88, 94-95]的转动行为（如图 3.1（d）所示）。

偶氮苯是一种具有特殊意义与潜在价值的马达分子，因其异构反应的灵活性和对外界能量的敏感度而成为分子机器领域中的重点研究对象。该分子能够在电压脉冲激发下发生异构化^[96]，在紫外光照射下表现出光致变色^[97-103]。随着 STM 技术的日益成熟，越来越多的研究者将其作为典型例子来研究分子马达的特性，包括微观结构表征、运动状态监测、驱动控制等。例如，Comstock 等人通过使用 STM 针尖施加电压脉冲激发偶氮苯分子，观察到了其在衬底表面上的取向转换^[104]。一个有意思的问题是：该分子的转动行为是否能通过光子的激发来诱导，以及在该激发过程中，隧穿电子和入射光子在单分子水平上是否具有任何形式的耦合。对这些问题的深入研究将有助于准确地理解单分子马达体系中的动力学行为。

本章将介绍利用超快激光耦合扫描隧道显微镜技术对吸附在 Au(111)表面的单个偶氮苯分子进行转动激发与表征的研究。通过调节偏置电压和激光波长两种参数来控制表面单个分子的转动行为，从而揭示偶氮苯分子转动的物理机理。结合密度泛函理论计算，进一步获得分子在 Au(111)表面上特定吸附构型的图像、

激发-弛豫通道以及转动势垒等。

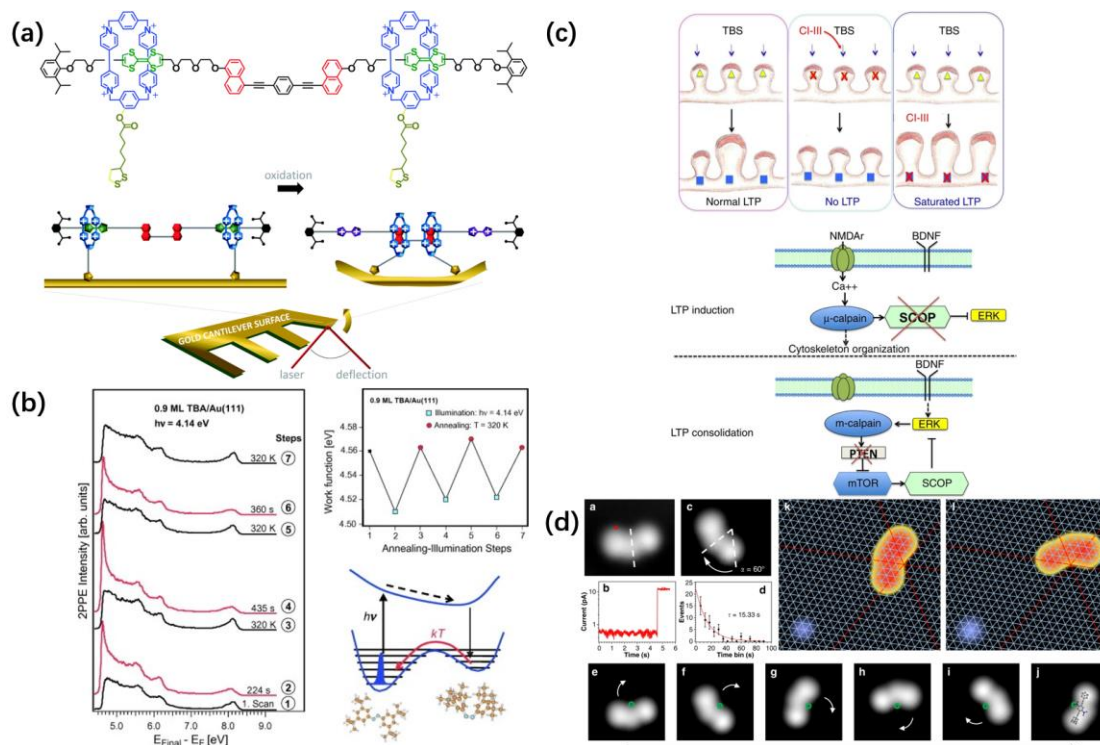


图 3.1 典型分子机器。(a) 束缚在表面的轮烷分子梭，由氧化还原转换驱动金悬臂的动作。(b) 光热激活诱导的四叔丁基偶氮苯 (TBA) 在 Au(111) 表面的可逆转换。(c) μ -与 m-钙蛋白酶分子闸控制长时程增强效应的幅度。(d) 通过测定 2,5-二(乙炔金刚烷基)-4-(二甲氨基)硝基苯 (DDNB) 极性分子中的电偶极矩分布，在外加电场中精确控制单分子马达的转动。图片来自文献^[34, 88, 91, 93]。

Figure 3.1 Typical molecular machine devices. (a) Rotaxane molecule shuttles bound to the surface drive the action of the gold cantilevers by redox conversion. (b) Reversible switching of tetra-*tert*-butyl-azobenzene on a Au(111) surface induced by light and thermal activation. (c) The μ - and m-calpain controls the magnitude of long-term potentiation as a molecular brake. (d) The rotation of single-molecule motor is controlled by an applied electric field via mapping the dipole moment in the single polar 2,5-di(ethynyladamantanyl)-4-(dimethylamino)nitrobenzene molecule (DDNB) molecule. Images adopted from ^[34, 88, 91, 93].

3.2 偶氮苯分子转动特性的实验研究

实验如图 3.2 (a) 所示，实验平台为实验室自主研发的低温超高真空扫描隧

道显微镜，本底真空度优于 1×10^{-10} Torr，低温环境为 ~ 20 K。通过在真空腔内进行多轮的氩离子溅射和退火，获得了干净的 Au(111)表面。在沉积分子之前，先对石英管内的分子做提纯处理，具体过程为使用 $80-90$ °C 的水浴由下到上缓慢加热装有红色分子的石英试管，偶氮苯因其熔点较低 (69 °C) 而逐渐熔化并沿管壁输运至试管上方冷凝，随后自然冷却至室温，偶氮苯再次结晶成块状，实现晶化提纯。待试管内的偶氮苯完全形成固体后，打开气路阀门对试管抽真空，使其恢复到本底气压。重复该提纯过程 2-3 次。然后将偶氮苯分子经过气路通入 STM 腔内，在 20 K 低温下，以开启漏阀之后腔内气压的变化量 ΔP 和时间 t 这两个参量来估计分子的通入量。典型的沉积条件为 $\Delta P = 1 \times 10^{-10}$ Torr, $t = 0.5$ min。沉积后可通过 STM 形貌表征观察到稳定吸附于表面的分子。

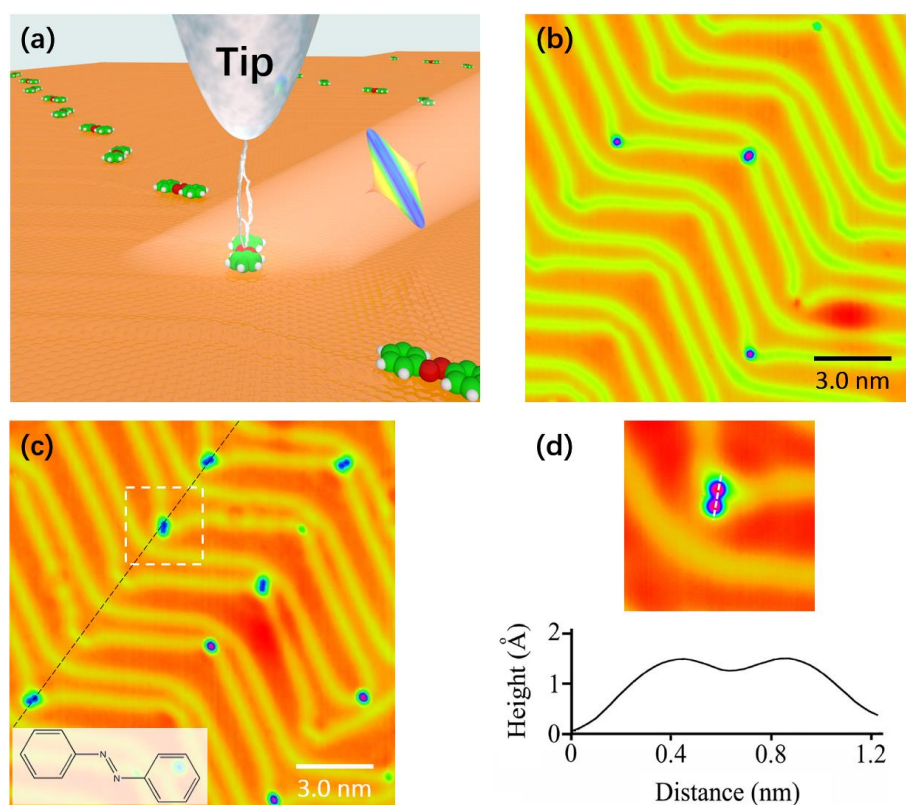


图 3.2 吸附于重构 Au(111)表面扭折位点的偶氮苯分子。(a) STM 实验示意图。

(b) 原子级平整洁净的 Au(111)表面重构的 STM 形貌图。(c) 吸附在扭折位点的单个偶氮苯分子，左下角的插图为偶氮苯分子结构示意图。比例尺：3.0 nm。

(d) 单个偶氮苯分子的放大图像及高度剖面曲线。

Figure 3.2 Individual azobenzene molecules adsorbed on the kink sites of the herringbone-reconstructed Au(111) surface. (a) Schematic of the STM experimental set-

up. (b) The STM image of the reconstruction of atomically clean Au(111) surface. (c) The topograph azobenzene molecules adsorbed on the kink sites. The inset in the bottom left is the schematic diagram of the molecular structure of azobenzene. Scale bar: 3.0 nm. (d) Zoom-in image of a single azobenzene molecule, and its height profile along the white dashed line.

3.2.1 偶氮苯分子在 Au(111)表面的沉积与形貌

原子级平整洁净的 Au(111)表面的 STM 形貌如图 3.2 (b) 所示。从形貌图中能够看到清晰的表面重构，对应于 $(22 \times \sqrt{3})$ 的周期性结构，并沿 $[\bar{1}\bar{1}0]$ 方向呈现出 fcc 和 hcp 区域的交替分布，两套互成 120° 夹角的交替区域形成表面重构的一系列扭折点。

图 3.2 (c) 是偶氮苯分子吸附在金表面的 STM 图像，扫描条件为 $V = -0.3$ V, $I = 30$ pA。相比于其他重构区域，低覆盖度下的偶氮苯分子更倾向于沉积在金表面的扭折位点处。STM 图像中的偶氮苯分子表现为一对对称的圆形突起，代表分子的两个苯环。由于局域电子态密度(LDOS)在费米能级附近较弱，所以两个苯环之间的氮-氮(N-N)双键在 STM 图像中形成了节点结构。沿单个分子长轴的高度剖面曲线如图 3.2 (d) 所示。两个苯环中心的高度非常接近，约为 $1.5 \text{ \AA}$ ，中间的凹陷处对应氮-氮双键的高度，整个分子呈平坦状的吸附构型。分子的取向可通过两个苯环与衬底之间的相对位移来测量。分子有两个等价的方向，其长轴与表面重构扭折位置的连线约呈 $\pm 30^\circ$ 夹角。单个偶氮苯分子的这种双稳定取向明显受到金表面原子晶格及分子对称性的影响。Au(111)表面密排原子和偶氮苯的苯环均具有准六重对称性，但是人字形的表面重构扭折缺陷打破了这种对称性，在六种可能的取向构型中产生了两个等价取向的最低能态，并提供了一个局域吸附位点。

3.2.2 偶氮苯分子的转动动力学

我们在实验过程中发现，在 20 K 的温度下，利用 STM 探针对这些偶氮苯分子进行横向操纵是非常困难的，这表明吸附的偶氮苯分子与 Au(111)表面的扭折位点具有很强的结合力。然而，在隧穿电流和入射光子的激发下，分子的两个方向可以来回切换。我们将 STM 针尖置于某一取向的分子中心的正上方，首先采

用可控的电压脉冲来进行驱动，电压脉冲的幅值从-2 V 到-3 V 不等，脉冲宽度为1 s。在每次电压脉冲施加完成之后，通过图像扫描来观察分子的取向变化。从图3.3 中可见，电压脉冲激发可有效改变扭折处分子的取向。

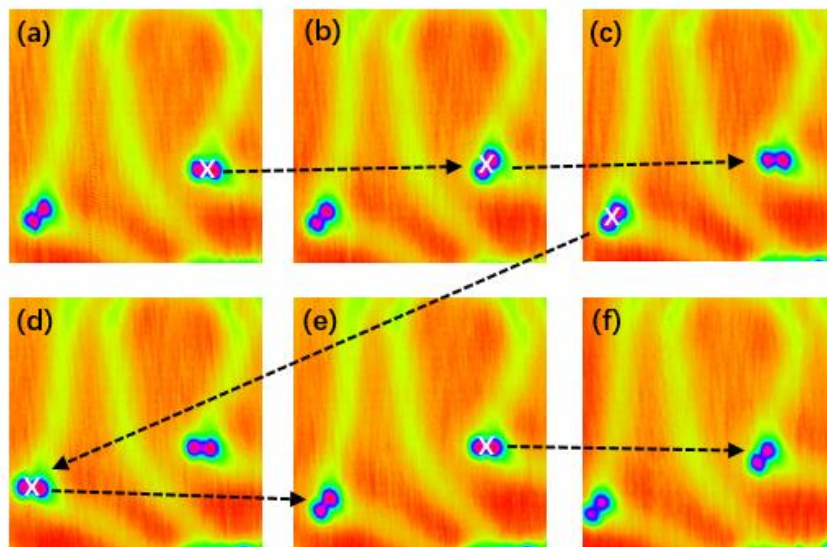


图 3.3 孤立的偶氮苯分子在 Au(111)表面发生取向转换的 STM 图像序列。扫描条件： $V = -0.3 \text{ V}$ ， $I = 30 \text{ pA}$ 。分子上的白色交叉符号表示 STM 针尖的位置，用于激发取向转换。

Figure 3.3 Series of STM images are taken on reversible orientation switching of isolated azobenzene molecules on the Au(111) surface. The scanning parameters are $V = -0.3 \text{ V}$ and $I = 30 \text{ pA}$. The white crosses on the molecules indicate the positions of the STM tip for switching excitation.

为了进一步研究隧穿电流对分子转动的作用，我们改用连续激发的方式。在针尖位于分子中心的正上方以后，将隧穿电流缓慢增加到更大的水平，随后关闭控制电路的反馈回路，记录隧穿电流在一段固定时间内的变化情况。分子的方向切换会导致电流水平的跳变，如图3.4（a）中的电流曲线所示。图3.4（b）显示了同一个分子在两个取向上的 STM 图像。仔细对比分析可见，分子的旋转中心，即旋转的锚点，在其中一个苯环的中心。多次测试表明，该旋转中心与针尖激发位置无关。

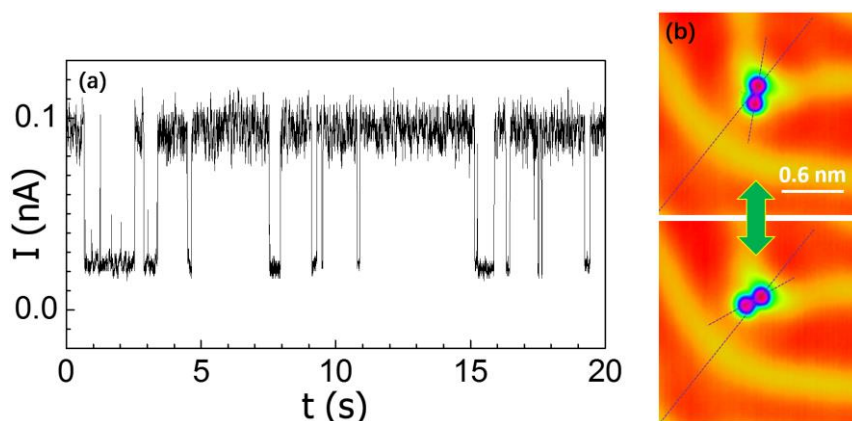


图 3.4 (a) 当分子受到激发在两个方向之间切换时, 典型的隧穿电流跳变曲线。(b) 同一个偶氮苯分子在两个取向上的 STM 图像。

Figure 3.4 (a) A typical tunneling current trace when the molecule is excited to switch between two orientations. (b) STM images of a single azobenzene molecule at two orientations.

偶氮苯在 Au(111)表面的另一个关注重点是该分子的反式-顺式异构反应, 这在 Byoung-Young Choi 等人的文章中有过详细的阐述^[89]。顺式偶氮苯分子与其反式结构在形貌、吸附能和 STS 谱等方面有着较明显的区别。表面吸附的顺式分子的一个苯环平行于衬底, 另一个苯环以 111° 的角度向上折叠, 这种顺式分子的折叠 (非平面) 构型在 STM 图像中表现为非对称的椭圆形, 高度轮廓接近 $2.0 \text{ \AA}$, dI/dV 谱的 HOMO 峰位相比反式结构有 $\sim 0.5 \text{ eV}$ 的偏移。但是, 我们的 STM 形貌扫描结果排除了电流的跳变来自反式-顺式异构的可能性, 在整个实验过程中都没有观察到反式-顺式异构变化。

为详细探究单个偶氮苯分子受外界激发而发生取向转换的动力学行为, 我们需要记录并分析隧穿电流中的跳变信号。每次测量的隧穿电流信号时长较长, 跳变次数和频率最高可达百赫兹量级, 且通常伴随电流噪声 (这种情况在连续激发的模式下尤为明显)。为了提高数据处理的效率、减少信号的误读、实现数据可视化、达到对分子转动信息的实时判断, 我们基于图形化编程语言 LabVIEW 编写了分子转动探测和控制的自动化程序。程序的前面板如图 3.5 所示。偏置电压的渐变和隧穿电流的读取通过 NI 公司的数据采集卡 (DAQ) USB-6009 与 STM 电子学控制系统对应的接口相连接。

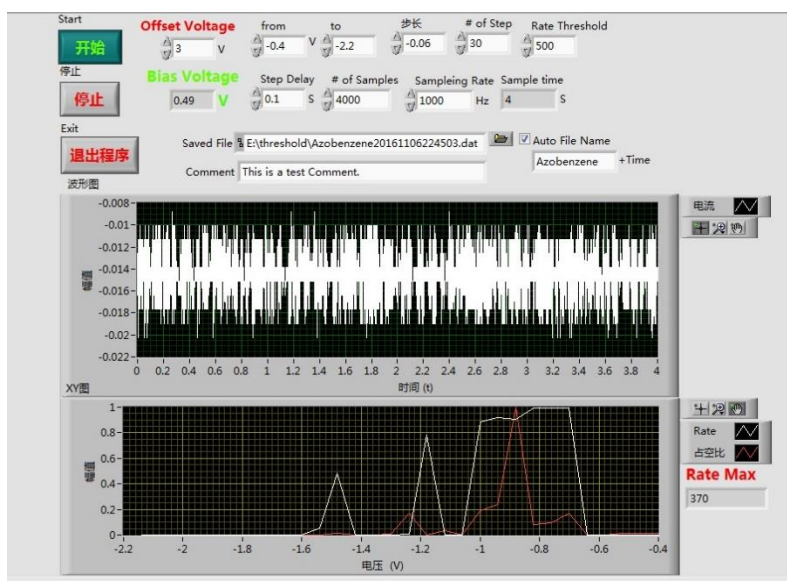


图 3.5 分子转动信息自动控制和数据采集程序的用户界面。

Figure 3.5 The front panel of LabVIEW program for automatic control and data acquisition in study of molecular rotations.

我们首先在隧穿结没有激光照射的情况下，考查了样品偏置电压对分子取向切换的影响。利用上述程序我们完整存储了电流信号，以展示每个电压设定值下相应的电流变化情况。图 3.6 显示了在采样率为 1 kHz 的实验中测得的典型电流曲线。电流信号对应的统计直方图显示在每条曲线的右侧。图中四个典型的电压值分别为 -1.65 V、-1.77 V、-1.89 V 和 -2.00 V。当电压为 -1.5 V 或更高时，分子在所观察的一分钟以内没有发生任何取向的转变。对于低于 -1.5 V 的电压，在电流曲线中（图 3.6(a-d)）可以识别出两个不同的电平，这代表了分子在扭折位点上的两种取向。而当电压低于 -2.1 V 时，则容易出现分子脱附现象，这一点已通过后继的 STM 图像所证实。

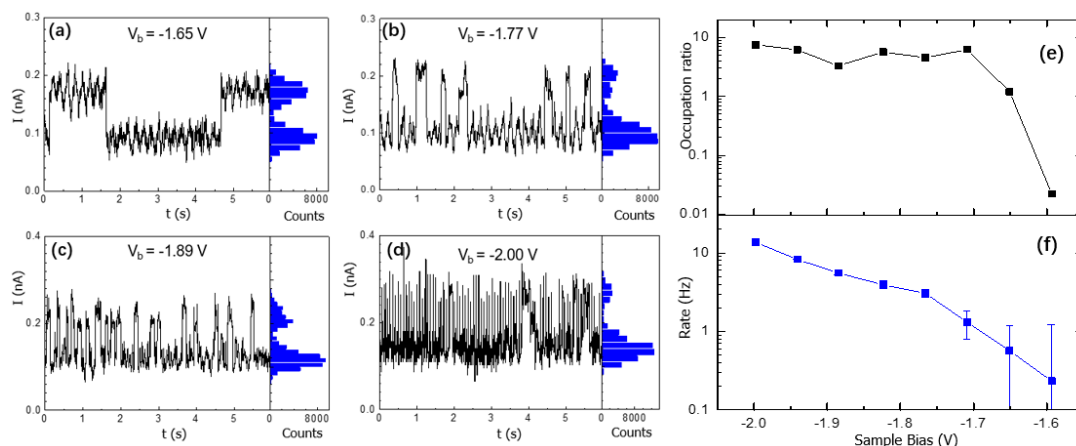


图 3.6 隧穿电子诱导的单个偶氮苯分子的转动。(a-d) 四种不同样品偏压下典型的隧穿电流曲线及电流水平统计直方图，四个偏压分别为-1.65 V、-1.77 V、-1.89 V 和-2.00 V。电流曲线截取时长为 6 秒；直方图是根据更完整的 30 秒时长的电流信号得出的。(e) 电平占空比和 (f) 取向转换率与样品偏置电压之间的关系。

Figure 3.6 Rotational switching of a single azobenzene molecule induced by tunneling electrons. (a-d) Typical tunneling current traces and the histograms of current levels at four different sample bias voltages of -1.65 V, -1.77 V, -1.89 V, and -2.00 V, respectively. The duration of the current traces is 6 seconds; the histograms are derived from much longer current traces of 30 seconds. (e) Occupation ratio and (f) switching rate as a function of sample bias voltage.

从电流曲线可以推导出两个重要参数：电平占空比和取向转换率。电平占空比定义为电流低电平时长与高电平时长的比值。图 3.6(e)和(f)显示了这两个参数与偏置电压 V_b 的依赖关系。从图中可以推断出阈值电压约为-1.6 V。当偏置电压高于该阈值时 ($V_b > -1.6$ V)，电平占空比和取向转换率为零。当偏置电压调整到-1.6 V 以下时，分子出现旋转，电平占空比开始增加，当偏置电压逐步降低到-1.7 V 或更低的值时，电平占空比接近 8。取向转换率在偏置电压下降超过阈值后持续增加，在 $V_b = -2.0$ V 时达到 16 Hz。

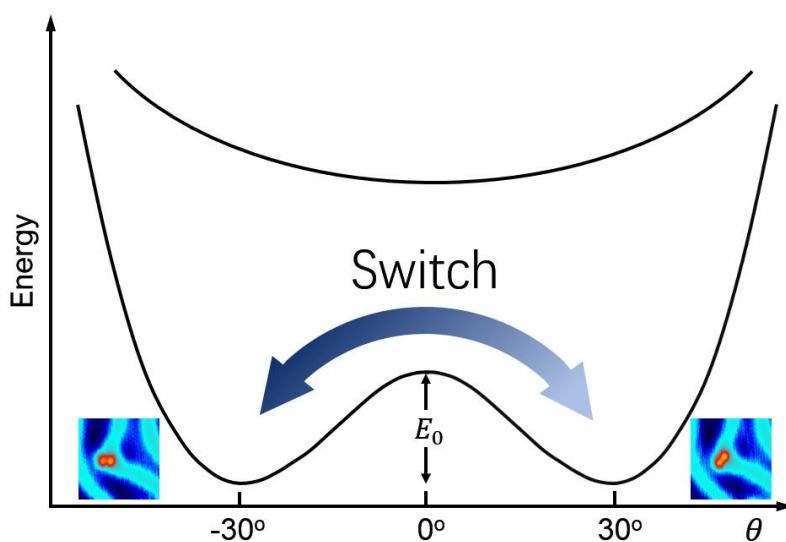


图 3.7 分子转动的双稳态体系模型。

Figure 3.7 Schematic of a bistable model for molecular switching.

偶氮苯分子的转动可以用一个简单的双稳态体系模型来理解，如图 3.7 所示。

在理想的统计分布情况下,分子在两个状态下的占据比率为 1.0。然而,如图 3.6(e) 所示,在较高的激发能下,分子转动的占比并不等于 1.0,而是大于 7.5。造成这种变化的一种可能是因为分子处于两个状态下的隧穿电流有明显差异,而取向转换率与隧穿电流强度大致成比例。取向转换率与隧穿电流强度的线性关系可通过给定偏置电压情况下改变隧穿电流的实验测得,如图 3.8 所示。

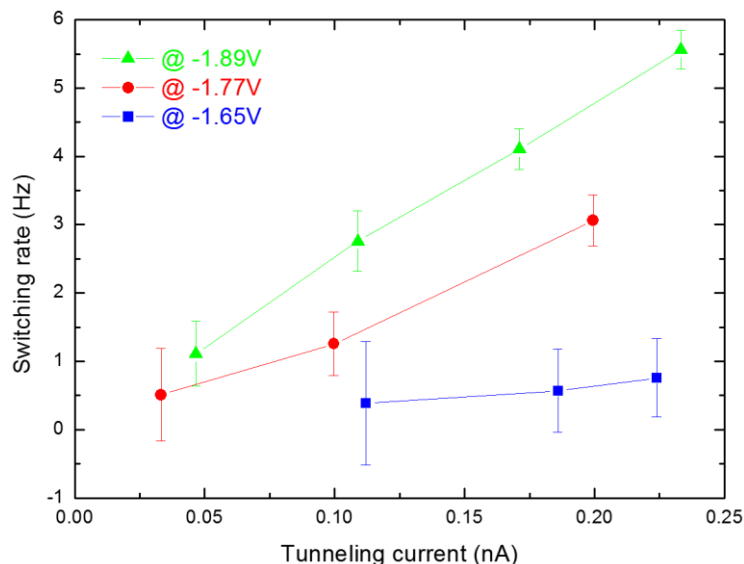


图 3.8 偏置电压分别为-1.65 V、-1.77 V 和-1.89 V 时,取向转换率与隧穿电流强度的关系。

Figure 3.8 Dependence of the switching rate on the tunneling current under various bias voltages as of -1.65 V, -1.77 V, and -1.89 V, respectively.

然而,通过比较电流的两个电平的值以及电平占空比,可以发现电平占空比与电平值之比在实验所测偏置电压范围内并不成比例。从图 3.9 中可以看出,电流电平值之比在不同偏置电压处的值都在 2.0 附近,变化不显著,而电平占空比明显受到偏置电压的影响。一种可能的解释是由于偶氮苯分子的最高占据轨道(HOMO)在-1.6 eV 左右,共振隧穿过程增强了非弹性隧穿散射效率,从而提高了分子的激发效率。

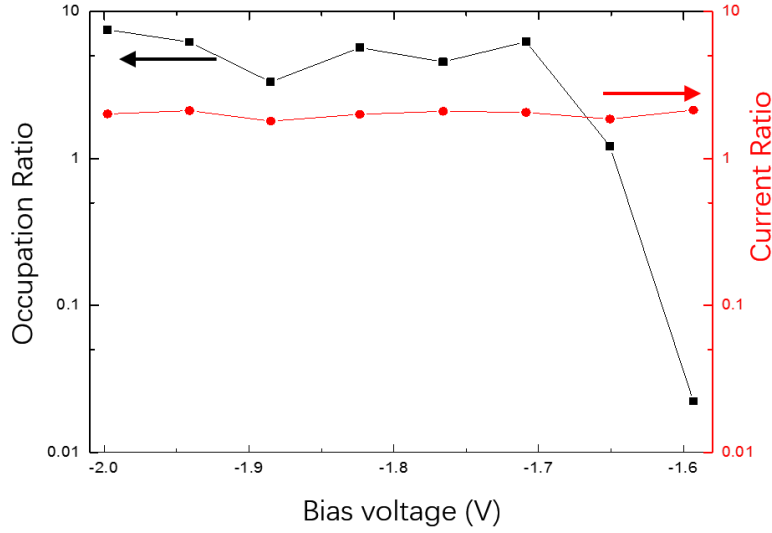


图 3.9 不同偏置电压下单个偶氮苯分子取向切换的隧穿电流值之比和电平占空比的比较。

Figure 3.9 Comparison between the current ratio and the occupation ratio for orientation switching of individual azobenzene molecules under various bias voltages.

我们还考虑了另一因素，即 STM 针尖诱导的局域静电势的影响。针尖的存在会在表面产生了一个局域势场，从而使分子在两个取向上产生有效的能量差。这个有效势能可以通过分子的取向转换率 R 来估算，用 Arrhenius 方程 (3.1) 来描述：

$$R(V) = A * e^{-E_a(V)/k_B T} \quad (3.1)$$

其中， E_a 是两个稳定态之间的势垒， k_B 是玻耳兹曼常量， T 是绝对温度，指前因子 A 是与隧穿电流水平成比例的尝试率 (attempt rate)。图 3.6 (f) 中取向转换率的半对数曲线呈准直线关系，这表明有效势垒与样品偏置电压 V 是线性的关系，可用下式表示：

$$E_a(V) = E_0 + \alpha * eV \quad (3.2)$$

对图 3.6 (f) 中的数据做拟合，得出系数 α 的值为 $\alpha \sim 1.5 \times 10^{-2}$ 。基于该模型的分子旋转能量示意图如图 3.10 所示，针尖诱导的局域静电场使得 $\pm 30^\circ$ 两个方向的分子转动势场呈现非对称化。

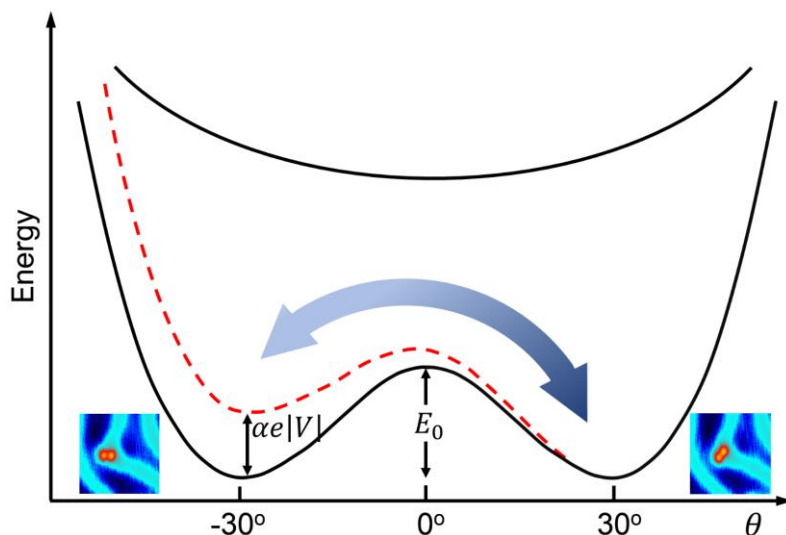


图 3.10 局域静电势对分子转动势垒的非对称调制效应。

Figure 3.10 The asymmetric modulation effect of local electro-static potential on the rotational barrier of individual azobenzene molecules.

通过在隧穿结处入射特定波长的超快激光脉冲，我们进一步研究了偶氮苯分子转动的动力学行为。激光脉冲的脉宽约为 200 fs，脉冲重复频率为 80 MHz。实验共选取了 14 种激光的波长，范围在 350 nm 到 550 nm 之间。对于每种波长，不同偏置电压都按上述相同的步骤进行了实验。实验总共对 23 个分子进行了测量，通过数据分析处理获得取向转换率和电平占空比的数值，显示在图 3.11 中。当激光波长大于 420 nm 时，激光的照射对分子的转动动力学没有明显的影响。阈值电压均在 -1.6 V 左右。当偏置电压降至 -1.6 V 以下时，电平占空比迅速上升至 0.8。半对数曲线的斜率也与图 3.6(f) 无激光激励情形下的结果相似。

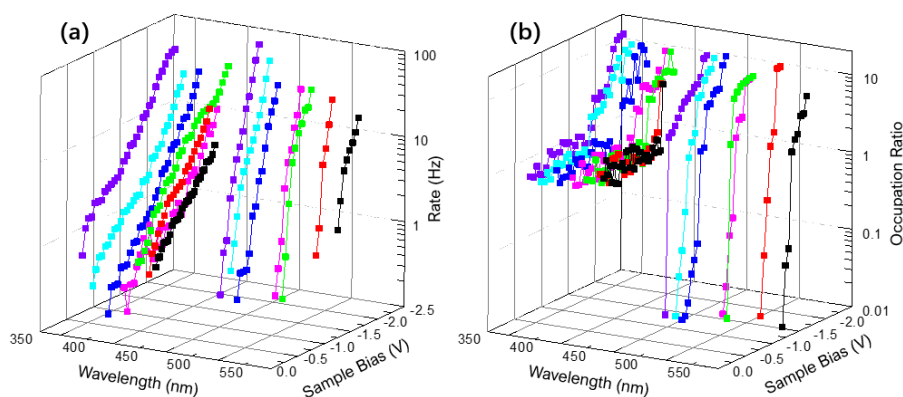


图 3.11 脉冲激光照射下单个偶氮苯分子的 (a) 取向转换率和 (b) 电平占空比受样品偏置电压和激光波长的影响。激光功率固定在 1.0 mW。

Figure 3.11 (a) Switching rate and (b) occupation ratio of a single azobenzene molecule, as a function of sample bias and laser wavelength. Laser power is fixed at 1.0 mW.

而当激光波长小于 420 nm 时，隧穿结中光子的存在引起转动行为显著的变化。取向切换甚至在偏置电压接近零时也会发生，即在激光照射下阈值电压为零。当偏置电压大于阈值时，电平占空比约为 1.0。当偏置电压低于阈值时，电平占空比增加到 10 左右。半对数曲线的斜率比无激光照射时降低了 3 倍。所有这些导出的数值，包括电压阈值、电平占空比和半对数的斜率，作为光子能量的函数均汇总在图 3.12 中。这些实验数据是在激光功率固定在 1.0 mW 时测量的。激光功率越弱，取向转换率越低，实验时间也越长。而高功率的激光辐照则经常会导致 STM 系统的稳定性问题。但是，激光功率的变化对偏置电压阈值和电平占空比这两个参数没有影响。

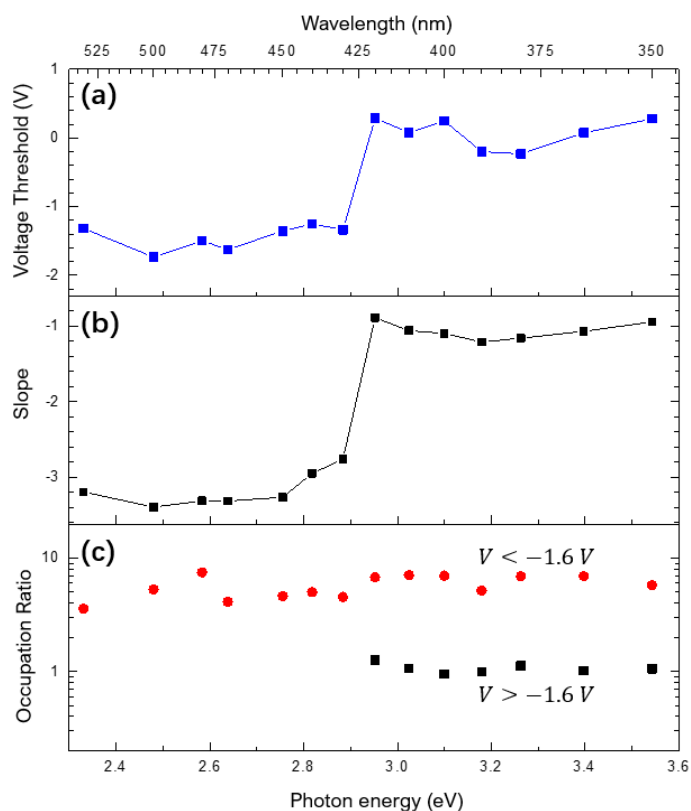


图 3.12 单个偶氮苯分子在激光激励下的转动行为。(a)偏置电压阈值，(b)半对数曲线的斜率，(c)电平占空比，分别与光子能量的关系。顶部的横轴是相应的激光波长。

Figure 3.12 Photon-excited rotation switching of single azobenzene molecules. (a)

Bias voltage threshold, (b) semi-log slope, and (c) occupation ratio as a function of photon energy. The top axis displays the corresponding wavelength.

现在讨论在单个偶氮苯分子中诱导取向转换的物理机理。由 STS 谱确定的分子 HOMO 的能量在 -1.5 eV 左右, 接近于样品偏置电压的阈值 -1.6 eV, 如图 3.13 所示, 与文献^[89]中的结果吻合得较好。从 -0.5 到 1.0 eV 之间的峰属于最低未占据轨道 (LUMO) 能级。分子能隙比激发分子取向转换所需的入射光子能量 (2.95 eV) 小得多。当样品偏置电压降至 -1.6 V 以下时, 非弹性隧穿电子与分子的散射截面增大, 从而使分子的振动能量和取向转换率显著提高。当原先对称的双势阱受到 STM 针尖局域静电势场的扰动时, 两个取向态的占据比率由这两个态的能量之差决定。针尖诱导的局域静电势场的影响在不同种类的表面单分子体系中已有报道, 例如 Cu(001)上的乙炔^[105]、Au(111)上的苯^[106]、以及 Au(111)上的酞菁铁(FePc)^[84]。局域势场与样品偏置电压大致成正比, 它降低了偶氮苯分子在两个取向之间旋转的有效势垒。由 α 的值可以估计, 在 -1.6 V 的样品偏置电压下, 两种取向状态的能量之差约为 24 meV。

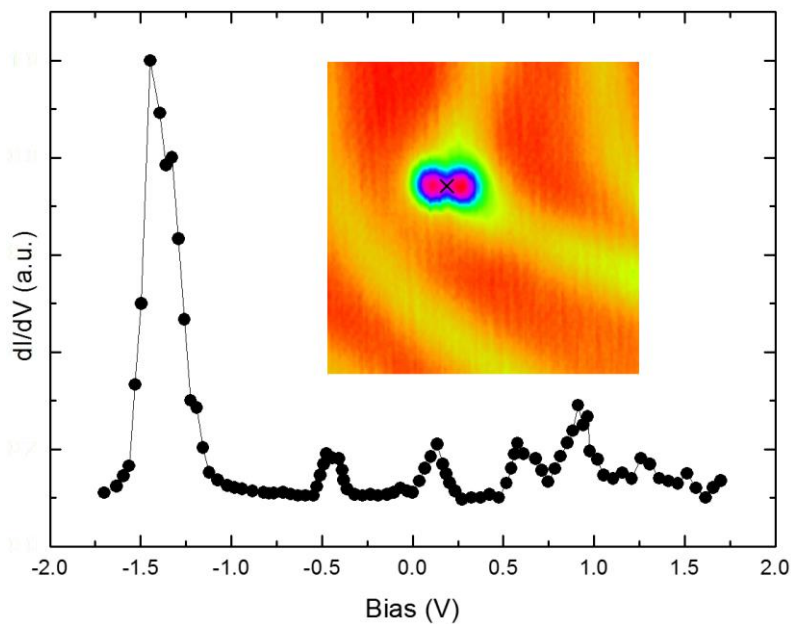


图 3.13 偶氮苯分子中心处的 STS 谱。隧穿势垒设置为 $V = -50$ mV 和 $I = 70$ pA。插图为分子的形貌图, 标记表明的是谱数据的获取位置。

Figure 3.13 STS spectrum taken at the center of the azobenzene molecule. The tunneling gap is set by $V = -50$ mV and $I = 70$ pA. The inset shows the topographic image of the molecule and the mark indicates where the spectrum was taken.

另一方面，光子以另一种方式激发分子。光子吸收系数由分子的电子结构决定。从我们的实验中可以看出，能量小于 2.95 eV 的光子不能很好地被表面偶氮苯分子吸收。当光子能量大于 2.95 eV 时，分子吸收光子从而被激发到高能态。当电子能量转化为动能时，分子克服转动势垒，在两个取向状态之间进行转换。转动的占空比，同样是由两个态之间的能量之差决定的。当偏置电压大于 -1.6 V 时，隧穿电子对取向转换的这一部分贡献可以忽略不计，分子转动仅由光子激发，在任意取向状态下的占空比都在 1.0 左右，各状态的占据概率相等。而当样品偏置电压降至低于 -1.6 V 时，隧穿电子的贡献逐渐占主导地位，导致占空比增大。基于以上讨论，可以推演出单个偶氮苯分子在激光激励下转动动力学过程的能量示意图，如图 3.14 所示。

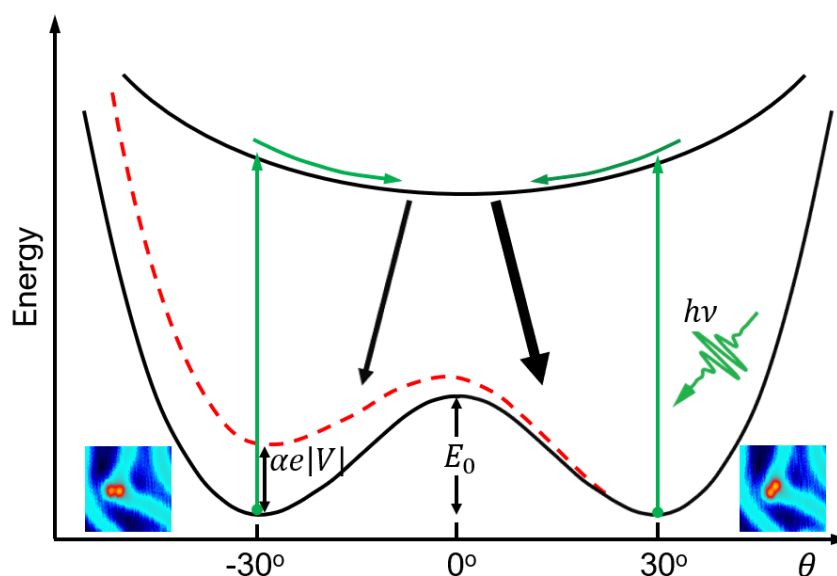


图 3.14 吸附在 Au(111) 表面扭折位点处偶氮苯分子取向转换的能量示意图。转换可以是由隧穿电子和/或光子引起的。局域电场（红色虚线）的存在使两个稳定状态之间的势垒降低。插图是单个偶氮苯分子在两个取向状态下的 STM 图像。

Figure 3.14 Schematic energy diagram for orientation switching of a single azobenzene molecule adsorbed at the kink site on Au(111) surface. The transition may be induced by the tunneling electrons and/or photons. The energy barrier between two stable states is reduced at the presence of local electric field (red dashed line). Inset:

STM images of a single azobenzene molecule at two orientational states.

为了产生偶氮苯分子的转动，我们在实验中也尝试了施加正偏压，但没有观

察到任何明确的取向转换行为。一个可能的原因是，正偏压处的分子 LUMO 峰比 HOMO 峰弱得多，这导致了隧穿电子的非弹性散射截面较小，相应的转换事件也更少。

另外，温度是决定表面单分子动力学行为的重要因素。然而，由于我们 STM 设备中二极管温度传感器远离隧穿结，导致激光照射对隧穿结温度的扰动无法精准地确定。然而，控温实验可以通过将结果拟合为环境温度的函数来解决这个问题。这样的实验还可以得到 Arrhenius 方程的尝试率 R 和势垒 E_0 。这些都是值得进一步研究的方向。

3.3 表面单分子吸附和转动势垒的 DFT 计算

我们通过 STM 实验已观测到，吸附在 Au(111)表面重构扭折位点处的偶氮苯分子呈两种等效的取向基态，两个基态之间相隔 60° 。当分子被隧穿电子和超快激光脉冲激发时，可以在这两种状态之间发生取向转换。虽然实验揭示了在两个方向之间存在势垒，但这一势垒的大小还没有很好地定量化。此外，目前尚不清楚 Au(111)表面有哪些吸附位点的吸附势更低，导致其可成为分子转子的转轴。

我们采用第一性原理 DFT 计算研究了单个偶氮苯分子在 Au(111)表面重构扭折位点的吸附和转动势垒。关于 Au(111)表面分子吸附构型和电子态的计算，不少文献已有报道^[107-112]。然而，关于 Au(111)表面重构的计算，目前仅见人字形重构区域的模拟结果^[113]。扭折位点处精确的结构模型，还未见报道。缺少这方面研究的可能原因是整个人字形重构和扭折位点涉及了低对称性下的大量金原子，通常由超过 1000 个原子组成，这会使得 DFT 的计算量非常大。我们先通过计算单个苯分子在 Au(111)表面的吸附构型来确定偶氮苯分子在扭折位点的锚定构型，然后将偶氮苯分子的一个苯环固定的吸附位点上并使另外一个苯环扫过一定转动角度而得到转动势垒。该方法和结果对这种贵金属表面上多种分子的吸附具有普遍的意义。

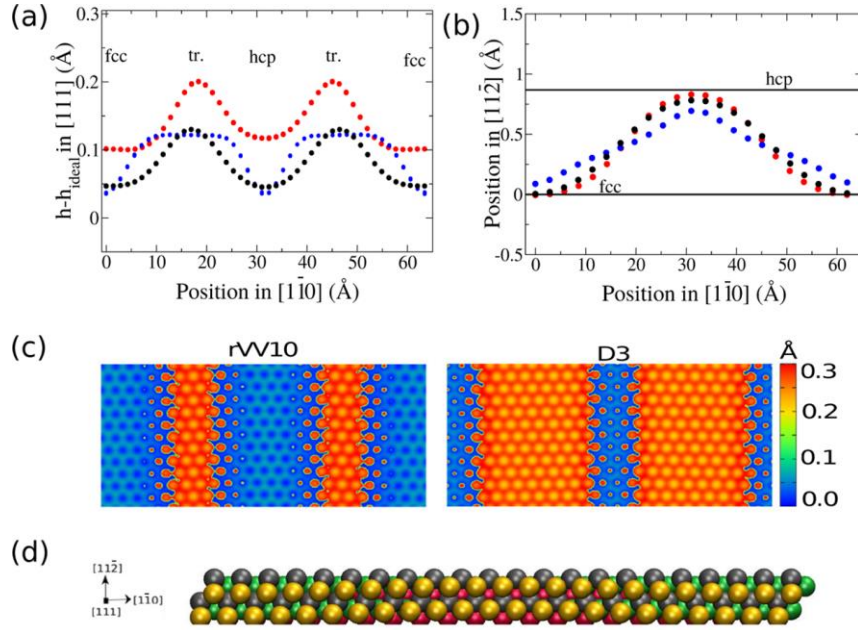


图 3.15 用三种范德瓦尔斯修正方案优化后的 Au(111)表面重构。(a) 相对于理想表面的最顶层原子垂直起伏, 沿 $[1\bar{1}0]$ 轴穿过超胞。(b) 最顶层原子相对于其理想 fcc 位的横向位移 $\delta_{[11\bar{2}]}$ 。采用 rVV10 得到的结果用黑色表示, DRSLL 用红色表示, Grimme-D3 用蓝色表示。(c) 由 rVV10-PBE 模型 (左) 和 PBE-D3 模型 (右) 得到的 STM 模拟图像。(d) 由 PBE-rVV10 泛函优化后的重构 Au(111)超胞俯视图。图片来自文献^[113]。

Figure 3.15 Reconstructed Au(111) surface optimized with the three van der Waals schemes. (a) Vertical corrugation of the topmost layer with respect to the ideal surface, across the supercell along the $[1\bar{1}0]$ axis. (b) Lateral displacement of the topmost atoms $\delta_{[11\bar{2}]}$ with respect to their ideal fcc site. The results obtained with rVV10 are plotted in black, with DRSLL in red, and with Grimme-D3 in blue. (c) Simulated STM image obtained for the rVV10-PBE model (left) and the PBE-D3 model (right). (d) Top view of the reconstructed Au(111) supercell optimized with the PBE-rVV10 functional.

Images adopted from ^[113].

3.3.1 计算方法与参数设置

DFT 计算使用的是平面波赝势方法, 在 Quantum ESPRESSO 代码中实现, 程序版本号为 6.4.1^[114]。采用了广义梯度近似(GGA) – Perdew – Burke – Ernzerhof

(PBE)交换关联泛函^[115]以及投影缀加平面波 (PAW) 赝势^[116]。平面波和电荷密度展开的截断能是根据 SSSP 赝势数据库^[117]来选择的, 分别为 46 Ry 和 364 Ry。在计算这些无磁性的吸附体系时不需要考虑自旋极化。布里渊区的 k 点采样采用 Monkhorst-Pack 方法^[118], 以 Γ 点为中心, 结构弛豫使用 $3 \times 3 \times 1$ 的网格, 总能量计算使用 $5 \times 5 \times 1$ 的网格。根据计算方法和体系设置了电子态的占据。对于仅涉及 fcc 金晶格的弛豫, 计算使用了展宽为 0.02 Ry 的 Methfessel-Paxton 方法^[119]。对于所有分子吸附体系的弛豫过程, 则采用宽度为 3.5×10^{-3} Ry 的高斯展宽进行计算。为了计算总能量, 采用了小一个数量级的高斯展宽法。所有的波函数自洽 (SCF) 计算的收敛阈值都设置为 3.5×10^{-7} Ry。采用 6.5×10^{-3} eV/Å 的力收敛判据进行结构优化; 在单点能计算中, 我们对力的收敛进行了检查, 确保不超过收敛阈值。

分子-表面超胞体系的几何建模采用 GGA-PBE 优化后的晶格常数 [$a_0(\text{Au}) = 4.16$ Å], 这比实验值 (4.08 Å) 大了约 2%。根据芳香分子对金属衬底的覆盖程度, 分别建立了 (4×4) 和 (6×6) 的 (111)-表面晶胞来吸附苯和偶氮苯, 从而有效地将分子与其周期性图像分离。体系在 z 方向的真空层厚度为 20 Å, 并采用偶极校正来抵消不对称原子层结构产生的伪电场的影响。在计算苯分子时, 金衬底共有四层原子, 其中底面两层的原子坐标保持固定。而对于偶氮苯的体系, 金共有三层原子, 其中仅最底层原子固定。半经验的 Grimme-D3 校正^[120]被用于描述体系中的长程范德瓦尔斯(vdW)相互作用。我们将该版本的 DFT+D 校正方案, 与 Werner Reckien 等人的其余半经验色散校正^[121]以及 Karen Johnston 等人的 vdW-DF 非局域泛函方法^[110]进行了比较, 结果表明该方法与苯在贵金属表面上吸附的实验数据^[122]非常一致。

3.3.2 计算结果与分析

我们首先分别对 Au(111)晶体和孤立的苯分子进行弛豫, 得到 Au 的晶格常数和苯分子的稳定结构。为了确定最优结构并计算单个孤立分子的能量, 分子被放置在足够大的立方体超胞内, 边长 15 Å, 以减少与其周期性图像的影响。为了进行结构优化, 需要考虑分子所有的内部自由度, 如键长和键角, 这些参数需具有适当的能量和作用力的收敛判据。我们从包含所有自由度的不同初始结构出发, 尝试它们最终是否收敛到同一结构, 以确保达到最优的结构。图 3.16 显示了 Au

的晶体和孤立苯分子的结构和能量收敛过程。Au-Au 距离的变化范围从 2.885 Å 到 2.941 Å，而苯的 C-C 键长的变化则小得多，仅为 0.006 Å。同时给出了气相偶氮苯分子的四个前沿轨道及其 Kohn-Sham 能量本征值，如图 3.17 所示，分别对应最低未占据轨道 (LUMO)、最高占据轨道 (HOMO)、HOMO-1 和 HOMO-2。这些结构参数将用于随后的计算中。

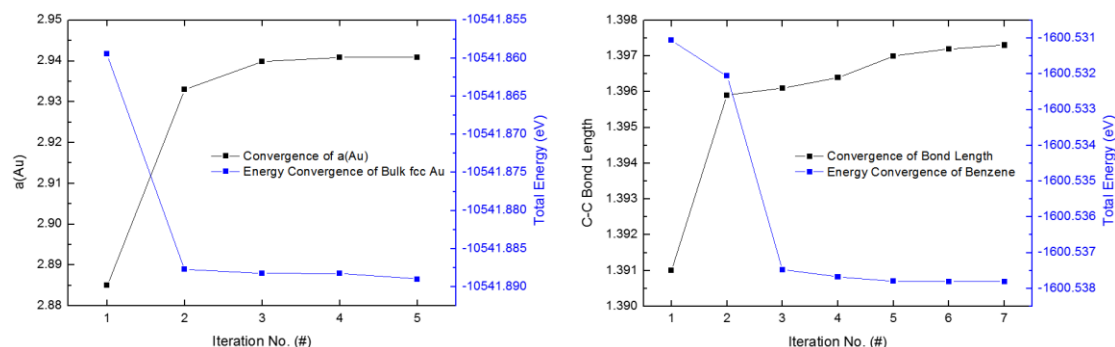


图 3.16 计算设置与初始结构优化。Au(111)表面和孤立的苯分子都弛豫到各自的基态。(a) 使用由 4×4×4 的金原子组成的超胞表面，计算得到金-金的平衡距离为 2.941 Å。(b) 苯分子在基态的 C-C 距离为 1.397 Å。

Figure 3.16 Computational setup and initial structural optimization. Both the Au(111) surface and the isolated benzene molecules are relaxed to their ground energy states. (a) A unit cell consists of 4×4×4 Au atoms is used and the Au-Au distance at equilibrium is 2.941 Å. (b) The C-C distance in benzene molecule is calculated to be 1.397 Å in its ground state.

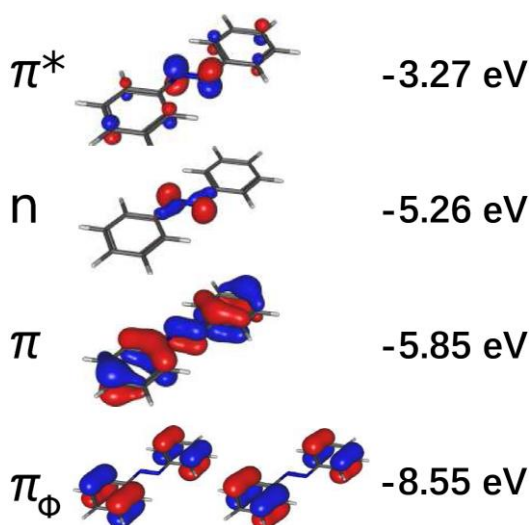


图 3.17 气相偶氮苯分子的 π^* 、 n 、 π 和 π_ϕ 等分子轨道 (MOs)，分别对应最低未

占据轨道 (LUMO)、最高占据轨道 (HOMO)、HOMO-1 和 HOMO-2, 以及相应的 Kohn-Sham 能量本征值。

Figure 3.17 The four frontier orbitals, π^* , n , π and π_ϕ , of gas-phase azobenzene, corresponding to the lowest unoccupied orbital (LUMO), the highest occupied orbital (HOMO), HOMO-1 and HOMO-2, respectively, along with the Kohn-Sham eigenvalues.

通过对所有可能的吸附构型的分子吸附能做比较, 可以获得苯分子在 Au(111) 上的基态形式。分子吸附能 E_{ads} 由下式给出

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{tot}} - E_{\text{bnz}} - E_{\text{surf}}, \quad (3.3)$$

其中, E_{tot} 、 E_{bnz} 和 E_{surf} 分别为整个体系的总能量、优化后孤立的苯分子能量和裸金属表面的能量。图 3.18 (a) 和图 3.18 (b) 显示了 Au(111) 表面可能的吸附位点。顶位 (T) 指苯分子中心位于表面金原子的正上方, 桥位 (B) 则指分子中心位于相邻顶位之间, fcc 和 hcp 中空位 (Ha 和 Hb) 则是指分子中心位于三个顶位的中点, 如图 3.18 (a) 所示。在 Au(111) 表面的每个高对称位点进行了结构优化, 可以获得苯分子中心与最表面原子层之间的高度 z , 如图 3.18 (b) 所示。图 3.18 (a) 中的取向 θ 是苯吸附的另一个自由度, 定义为其中一个碳氢键与晶体 a 轴之间的夹角。根据金表面的六重对称性考查了两个典型的取向, 0° 和 30° 。

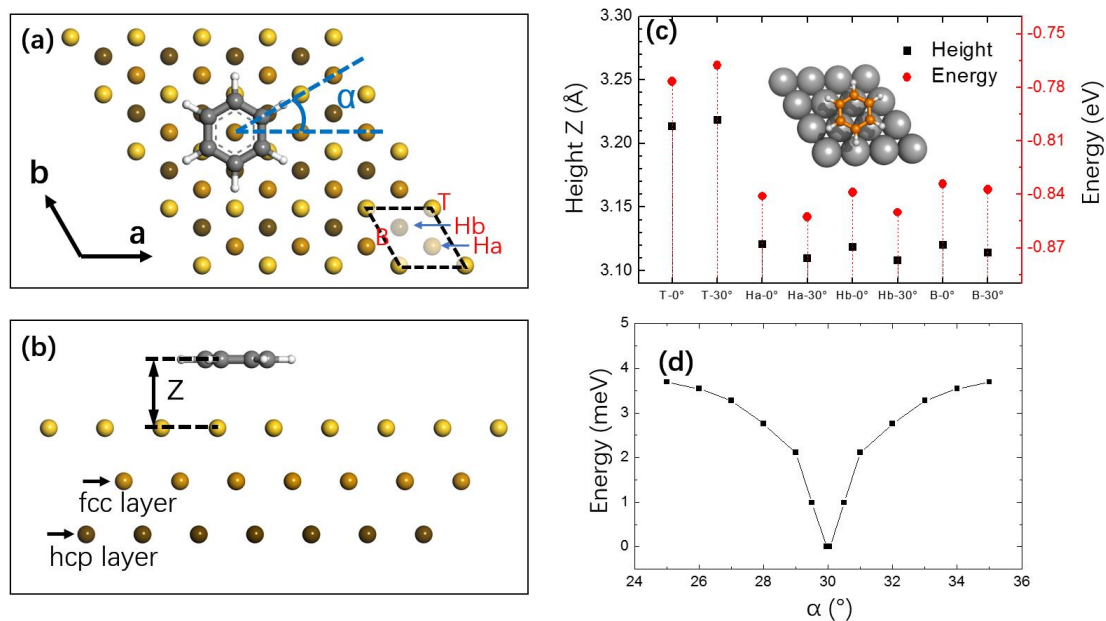


图 3.18 (a) 苯分子在完全优化的 Au(111) 表面上的各种吸附构型。最上层的 Au

原子是金色的，第二层是米黄色，第三层是深棕色。左下角的矢量 **a (b)** 是晶体学的 **a (b)** 轴。共考查 8 种构型：顶位点 (T)、桥位点 (B)、fcc 和 hcp 中空位点 (Ha 和 Hb)，对每个位点考虑两个方向，即 0° 和 30° (位点见右下角的原胞)。

(b) 截面图显示了在 Au(111) 表面的 fcc 中空位点上方的苯。分子-表面的距离 z 定义为从苯分子的中心到金表面顶部原子层的距离。(c) 所有构型的吸附能以及分子高度 z ，无 vdW 校正的 Ha- 30° 构型的高度 z 用来进行对比。插图显示了 fcc 中空位点上最稳定的吸附情形。(d) 在 fcc 中空位，分子在 30° 邻域取向的能量差 (以 30° 位置为参考零点)。角度 30° 处的低谷证实了苯的稳定构型。

Figure 3.18 (a) The adsorption configuration of the benzene molecule on fully optimized Au(111) surface. The top layer Au atoms are the gold-colored spheres, the second layer is beige, and the third layer is represented by the nut-brown spheres. The vector **a (b)** in the bottom left is the crystallographic **a (b)** axis. Eight configurations are examined: top site (T), bridge site (B), fcc and hcp hollow sites (Ha and Hb), respectively, with two orientations for each, i.e., 0° and 30° (see the unit cell in the bottom right). (b) Schematic cross-sectional view indicating the benzene above an fcc hollow site of the Au(111) surface. For all configurations, the molecule-surface distance z is calculated from the center of the benzene molecule to the top of the gold surface. (c) Adsorption energy as well as height z for all configurations as examined in this calculation, along with the height z of Ha- 30° configuration without vdW correction, for comparison. The inset shows the most stable adsorption registry on the fcc hollow site. (d) The energy difference of the orientations near 30° for the registry of molecule on the fcc hollow site. The dip at 30° confirms the preferred configuration of benzene.

每种构型的最低能量吸附结构及其能量如图 3.18 (c) 所示。在所有构型中，顶位的吸附能和吸附高度明显大于中空与桥位的吸附能和吸附高度。然而，不同位点之间的最大能量差为 85 meV，这一值相当小，这表明 Au(111) 表面对苯分子没有太强的位置依赖性，这与我们之前的 STM 实验结果一致^[106]。在中空和桥位上吸附时，苯分子的取向使其一个碳氢键与 **a** 轴的夹角成 $\theta = 30^\circ$ 。与之相反，吸附在顶位的分子倾向于 $\theta = 0^\circ$ 的取向；即，苯的碳氢键平行于 Au(111) 的 **a** 轴或 **b** 轴。桥位和中空位点的吸附高度均在 3.12 Å 附近，比顶位的吸附高度小 0.1

Å (~ 3.22 Å)。高度值 3.12 Å 与 Werner Reckien 等人^[121]以及 Javier Carrasco 等人^[123]的结果非常一致。高度 z 与吸附能的趋势一致，其中，中空位点和桥位的结果比顶位的结果小。这些数值表明，苯的优选吸附构型为 fcc 的中空位点，吸附角度 $\theta = 30^\circ$ ，如图 3.18 (c) 所示，标记为 Ha-30°。

在这类计算中，考虑吸附物与表面之间的非成键 vdW 相互作用是至关重要的。图 3.18 (c) 最左侧的值是没有考虑 vdW 力的情况下 fcc 中空位点 (Ha-30°) 处的分子高度 z 。与加入 vdW 修正的值相比，苯与金表面的相互作用几乎完全归结为 vdW 力的贡献。这种合理的结果是因为正如实验^[106]和理论研究^[110]所表明的那样，苯分子和金都具有较高的极化率。

图 3.18 (d) 为分子取向 θ 在 30° 附近扰动时，分子吸附能的变化。这一结果证实，当 $\theta = 30^\circ$ 时，苯的 Ha-30° 构型是最稳定的吸附。可以推断，在这种能量最低的构型中，苯环中的三个碳原子几乎位于表面金原子的正上方，并与金原子发生杂化。

然后，我们对单个偶氮苯分子在 Au(111) 表面的吸附和旋转行为进行了研究。给定了偶氮苯分子的放置位置，使其一个苯环中心位于 fcc 中空位点的上方，而非 Au(111) 的高对称性位点，这是基于单个苯分子最稳定的吸附位置而定的。该构型目的在于模拟偶氮苯在 Au(111) 上的锚点，这种锚定效应正如在多次 STM 实验中所观察的那样。图 3.19 (a) 首先给出的是偶氮苯吸附高度的初步估值。分子的长轴与晶体 **a** 轴之间的夹角变化范围为 $10^\circ \sim 50^\circ$ ，吸附高度的范围为 3.10 ~ 3.40 Å。无论角度如何，吸附势最低是在 3.25 Å 的高度处。与实验值 2.97 ± 0.05 Å 和 revPBE-vdW-DF 泛函的计算值 ~ 3.5 Å^[124] 相比，该值具有更合理的精度。采用基于原子对的色散修正方案，例如这里的 PBE-D3 方案，通常会导致稳定吸附的几何形状，但在一定程度上会高估表面分子的相互作用能^[112]。尽管 E. R. McNellis 等人通过 vdW^{surf} 修正 (PBE + vdW^{surf}) 有效包含了衬底屏蔽，但是体系过结合的程度也相当可观^[108]，与实验结果相比，这反映在对吸附高度的低估和对吸附能的高估上。我们的计算得到 0 K 时的吸附能为 ~ 1.68 eV，接近实验报告的吸附能（在 ~ 400 K 时测定的结果为大于 1.0 eV）的 150%。误差的来源不仅有 Grimme 色散修正的固有局限性——对局域化学环境的响应不足、集体响应效应不足以及缺乏高阶色散项等方面，也包括分子方面的因素——分子表现出明显

的结构灵活性和非谐性等属性,从而导致有限温度效应,即在脱附温度附近的吸附能有明显的减小。Maurer 等人的研究表明,后一种效应对偶氮苯分子在 Ag(111) 表面的结合起着关键作用^[112],在这种情况下,分子处在该体系的脱附温度附近。然而,偶氮苯分子在 Au(111)表面以不同取向吸附的势能曲线总体上依然能够描述势阱的形状,这样的形状类似于图 3.19 (b) 中典型分子吸附势阱^[108]的左侧部分。

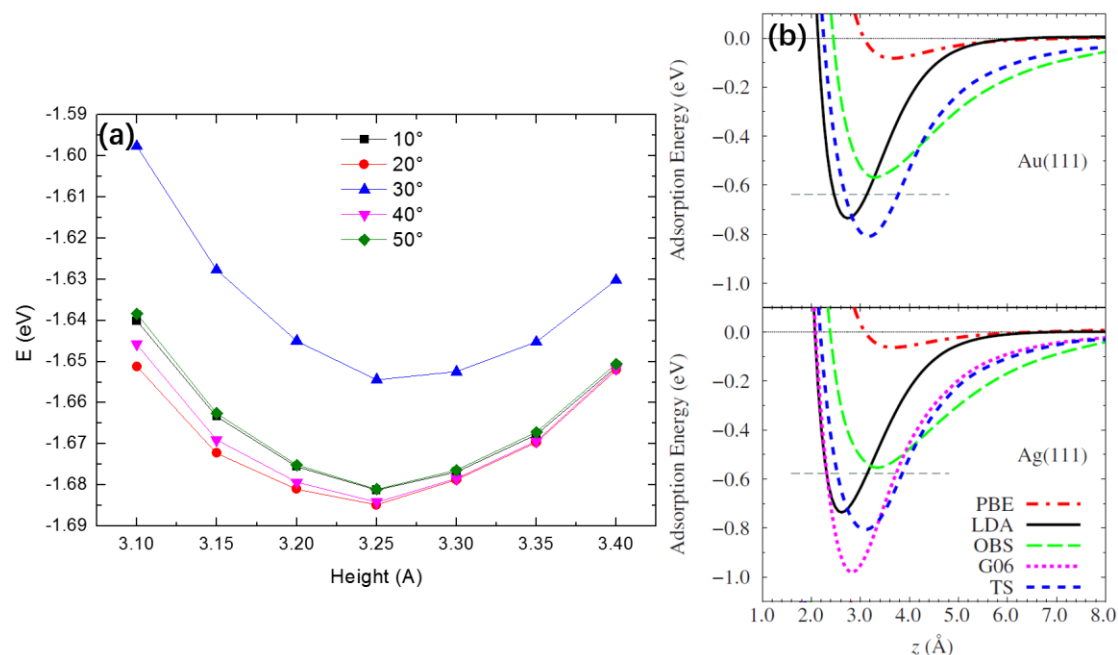


图 3.19 偶氮苯分子吸附的势能曲线。(a) 偶氮苯分子在 Au(111)表面的吸附能随分子-表面距离的变化关系,以估计不同角度下的稳定吸附高度。单个分子保持为正文所描述的最低能量结构。(b) 苯在两种衬底上的结合能曲线,随分子质心到表面的距离 z 的变化。图 (b) 来自文献^[108]。

Figure 3.19 Potential curves for the adsorption of azobenzene molecules. (a) The adsorption energy of the azobenzene molecule on Au(111) surface as a function of the molecule-surface distance to estimate the adsorption height at different angles. The azobenzene molecule is kept in the lowest energy configuration as described in the text. (b) Binding-energy curves of benzene, as a function of the center-of-mass surface distance z , at two substrates. Figure (b) is adopted from ^[108].

最后,我们计算了单个偶氮苯分子的转动势垒曲线,即分子吸附能作为分子取向的函数。偶氮苯分子的其中一个苯环固定在扭折位点上,典型的锚点即是

Au(111)上的 fcc 中空位点 (Ha)。角度 θ 在图 3.20 (a) 中定义。根据苯分子在 Au(111)上的吸附计算, fcc 中空位点正上方的苯环比偶氮苯另一个苯环的吸附势更低。因此, fcc 中空位点可视为偶氮苯转动的锚点。根据上述计算得到的最低能量吸附高度, 利用 PBE-D3 方法进行单点能计算, 获得转动势垒曲线。我们逐步改变分子长轴与完全弛豫的表面 **a** 轴之间的 θ 方向, 以 5° - 10° 为步长从 0° 改变到 60° , 关于 30° 呈准对称形式的势垒如图 3.20 (b) 所示。残余的不对称可能是由于超胞 **a** 轴和 **b** 轴的不等长而引起的。图中的转动势垒约为 50 meV, 与我们的实验数据以及 Kim 等人关于偶氮苯衍生物的转动势垒 (33 ± 3.8 meV) ^[24] 一致。我们同时也尝试了通过非局域 vdW-DF 的方法计算这些单点能, 并获得了与半经验性修正一致的结果, 如图 3.20 (c) 所示。

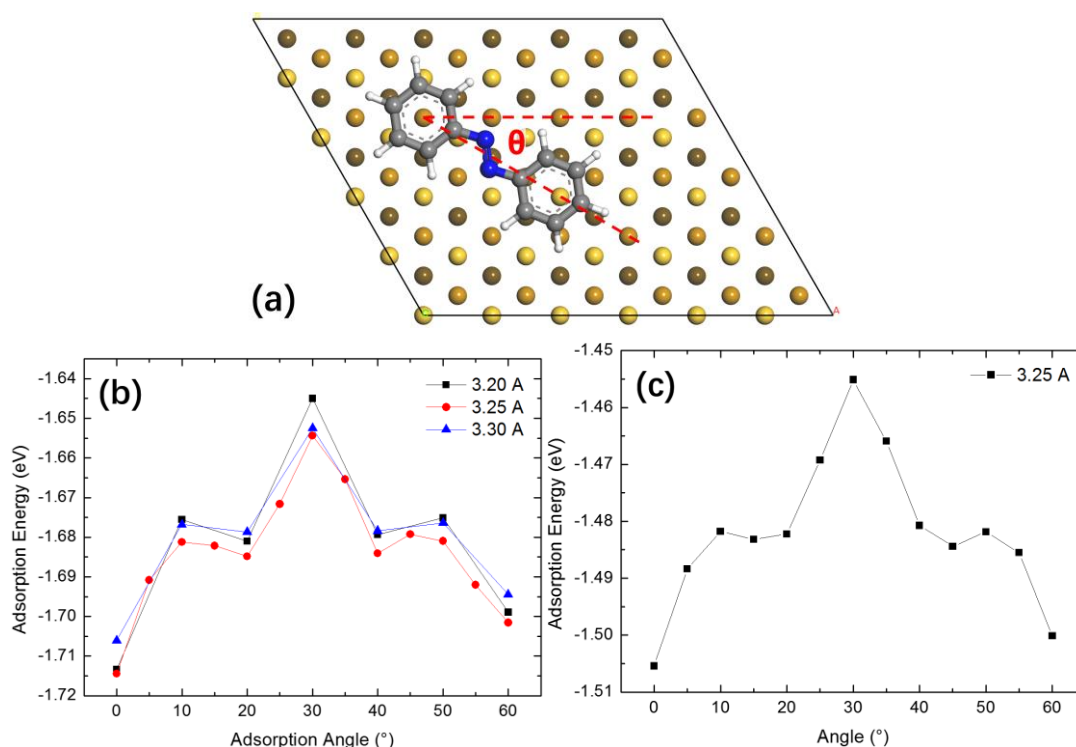


图 3.20 (a) 偶氮苯分子在完全优化的(6×5) Au(111)表面上的吸附构型示意图, 取向角标记为 θ 。原子的颜色编码与前图相同。(b) 转动势与分子取向的关系, 偶氮苯分子锚定在扭折位点 (fcc 中空位点)。转动势垒约为 50 meV。(c) 同图 (b), 使用非局域 vdW-DF 方法。

Figure 3.20 (a) The adsorption configuration of the azobenzene molecule on fully optimized (6×5) Au(111) surface with definition of orientation angle θ . The color code for atoms is the same used in previous figures. (b) The rotational energy potential as a

function of orientation for an azobenzene molecule anchored at the kink site (fcc hollow site). The energy barrier is about 50 meV. (c) The same as (b) using the vdW-DF method.

从我们在实验上获得的局域电势调节的系数 α 以及分子在偏置电压为 -2.1 V 左右产生脱附现象这两点出发, 可以估算出转动势垒高度的实验值为 ~30 meV, 基本与 DFT 理论计算的结果相符。

3.4 本章总结

通过 STM 实验和 DFT 理论计算两方面对 Au(111) 表面吸附的单个偶氮苯分子的转动动力学特性进行了系统的研究。低温下, 偶氮苯分子锚定在 Au(111) 表面重构扭折处。在隧穿电子和超快激光脉冲的激励下, 单个偶氮苯分子的取向可在两个稳定态间发生转换。导致分子动力学过程的样品偏置电压阈值约为 -1.6 V, 最小光子能量约为 2.95 eV。隧穿电子通过非弹性散射激发分子, 而脉冲激光则通过直接吸收光子来增加分子的能量。STM 针尖的存在形成局域静电势场, 从而影响分子在两种取向状态下的占空比。我们建立了一个模型来阐明隧穿电子和光子在激励单个偶氮苯分子在表面转动过程中的不同作用。

含 vdW 修正的 DFT 计算结果表明, 单个苯分子在 Au(111) 表面存在最优的吸附构型。在该形式下, 体系具有最低的吸附能和稳定的取向结构。基于固定锚点而转动的偶氮苯存在准对称的转动势垒, 计算得到的势垒数值与实验数据拟合得出的值相符。本研究结果对探索类似分子体系的动力学行为具有一定的参考意义。

第4章 磁性纳米结构的探索

4.1 引言

电子自旋作为电子的一个重要内禀自由度，自 1925 年被提出以来，在物理学、化学、材料科学、电子学等领域受到广泛的研究，被认为是未来信息技术的基石。特别是在量子计算的研究领域中，由单个自旋量子态制备量子比特也一直被寄予厚望，对单个自旋体系的探测、控制、和量子相干性的研究在近几年已成为国际研究的热点，因此研究单自旋态相干动力学具有重要意义。

将 STM 与 ESR 两种技术手段联用，通过施加射频 (RF) 电场测量直流隧穿电流的变化，或是通过射频电流前置放大器探测隧穿电流中相应频率的射频分量，能够在自旋测量灵敏度上比传统手段提高 10 个数量级^[125]，从而在原子尺度上实现单自旋的分辨和相干性测量。

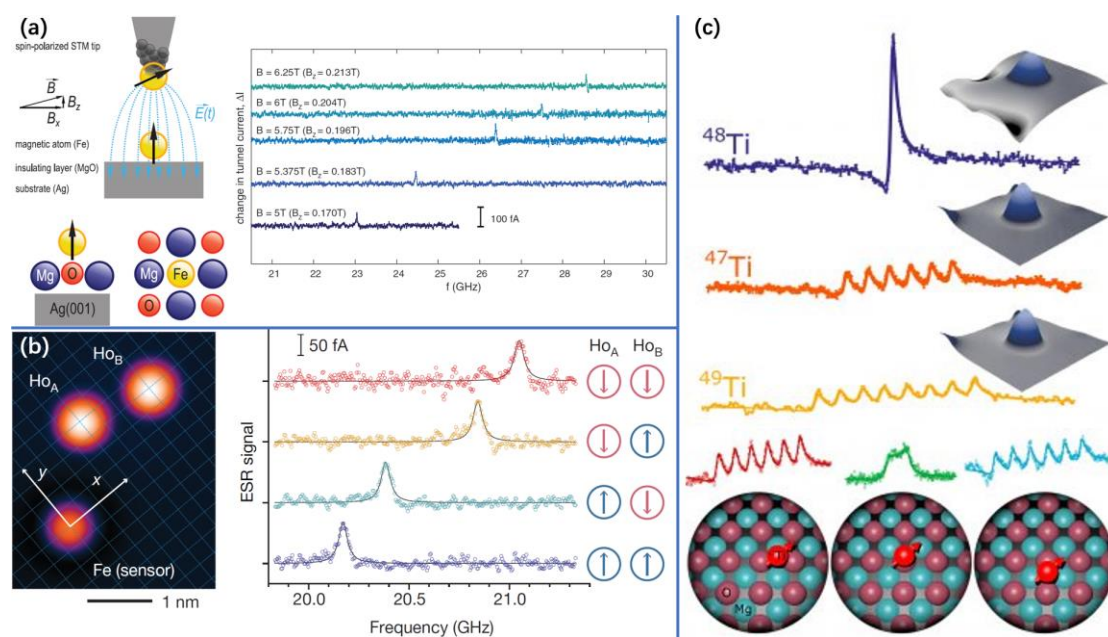


图 4.1 (a) 表面单个 Fe 原子的电子顺磁共振。(b) 以 Fe 原子为感测原子读写 2 个比特的 Ho 原子阵列的 ESR 谱。(c) MgO 表面单个 Ti 原子及其同位素的超精细相互作用。图片来自文献^[39-40, 126]。

Figure 4.1 (a) Electron paramagnetic resonance of individual Fe atoms on a surface.

(b) ESR spectra of reading and writing a two-bit atomic Ho array measured on the nearby Fe sensor atom (c) Hyperfine interaction of individual Ti isotope atoms on MgO

surface. Images adopted from [39-40, 126].

ESR-STM 最早是 Y. Manassen 于 1989 年提出的^[127], 此后二十几年, 该技术仅在室温下测得的数据没有利用低温下电子学噪声低和自旋相干时间长等优势, 而且所研究的体系有限, ESR 谱的信噪比偏低^[128-144]。从 2014 年起, 将微波场加到 STM 隧穿结处测量隧穿电流的变化^[145], 为单自旋的 ESR 实验提供了新的思路, 并被 IBM 等研究团队大量采用。他们首先探测了单个原子的 ESR^[40]及其信号的空间分辨^[146], 并利用其对磁场的灵敏度来探测表面上邻近磁性原子的 ESR 性质^[126, 147], 然后利用电子自旋与核自旋之间的超精细相互作用, 将其扩展到探测 Fe、Ti、Cu 等同位素原子核所对应的更微弱的磁性^[39, 44], 如图 4.1 所示。近期的相关重要工作主要集中在耦合自旋体系的 ESR 研究, 结合具有挑战性的原子操纵, 构筑了磁性原子的二聚体、一维原子链、正方形四聚体等多种自旋结构^[148-150], 并开发了脉冲 ESR 技术, 实现单个原子及其二聚体的相干性自旋操纵和探测^[151]。同时, 单个分子自旋及其与其他分子原子产生磁耦合的 ESR-STM 工作^[47]也有所开展, 如图 4.2 所示。

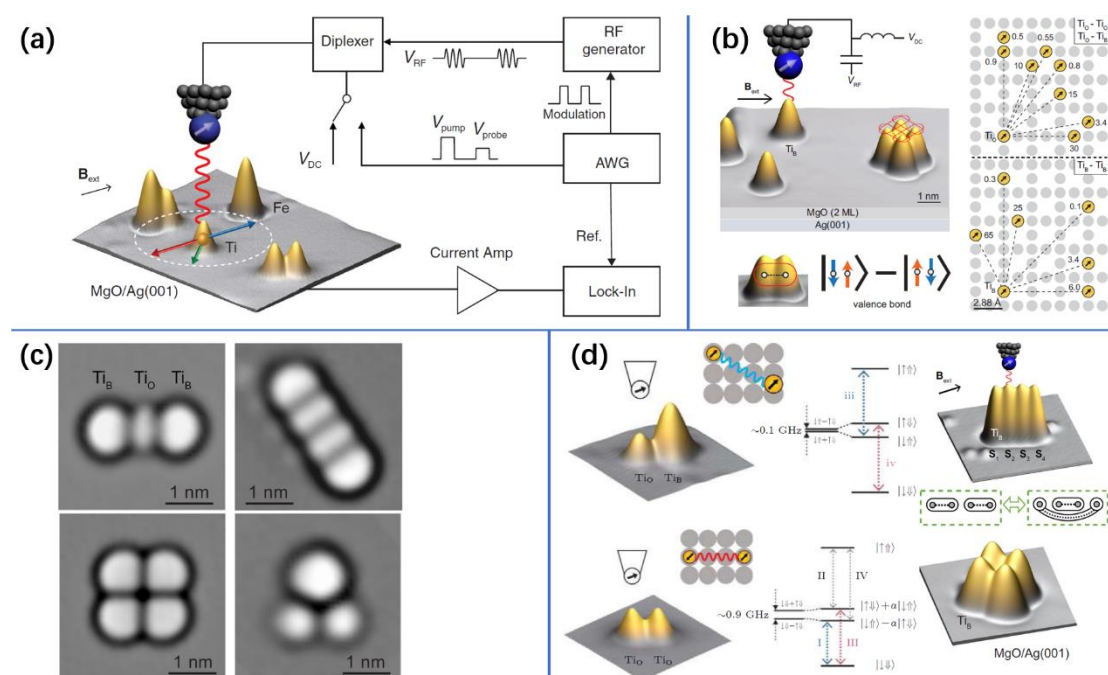


图 4.2 ESR-STM 在耦合自旋体系中的量子态探测和相干性调控。(a) 用来相干操纵单个原子自旋的脉冲 ESR-STM 电路示意图。(b) 表面 Ti 原子的 STM 形貌、吸附位点与磁性相互作用。(c) Ti 原子的多聚体。(d) Ti 二聚体、自旋链和正方形四聚体的磁性耦合能级及其示意图。图片来自文献^[148, 150-151]。

Figure 4.2 Detection and coherence manipulation of coupled spin quantum systems using ESR-STM. (a) A pulsed ESR-STM circuit to manipulate spins of individual atoms. (b) STM morphology, adsorption sites and magnetic interaction of Ti atoms on a surface. (c) Polymer of Ti atoms. (d) Magnetic coupling and its schematic of dimers, chain and spin plaquette of Ti atoms. Images adopted from [148, 150-151].

ESR-STM 的研究不仅依赖于实验技术的突破，尤其需要在最底层的仪器平台设计上实现有关功能，而且需要可靠地制备出原子级的自旋体系。本章将围绕实验室的 ESR-STM 相关内容进行介绍，在仪器的搭建以及针尖与样品的制备方面做一些初步的探索，为今后进一步地升级 STM 设备和开展新奇的 ESR 实验研究进行铺垫。

4.2 磁性分子体系与纳米结构的制备

磁性纳米结构的表征离不开良好的自旋极化针尖。目前，将自旋分辨本领与 STM 相结合的技术手段主要分为两类，分别是自旋极化 STM (SP-STM) 和 ESR-STM。SP-STM 的核心就是针尖和样品都是自旋极化的，两个自旋方向（自旋向上和自旋向下）子能带之间的电子发生交换相互作用，分为自旋多态（即自旋向上）和自旋少态（即自旋向下），最终决定了各自的磁化方向。自旋极化隧穿电流受到针尖和样品相对磁化方向的影响。当两者的磁化方向平行时，电子的隧穿几率较大，导致有较大的隧穿电流；反之，当磁化方向反平行时，隧穿电流较小，如图 4.3 (a) 所示。隧穿电流的这种随磁化方向而引起的变化在扫描过程中就形成了磁性样品表面的自旋衬度。另一方面，在 ESR-STM 中，已有的理论表明，如果采用自旋极化率较高的磁性探针，针尖的极化方向平行于样品表面，则隧穿电流中与自旋拉莫尔进动对应的交流成分，其幅度可以进一步增加，这是提高 ESR 信号信噪比的有力途径。定量来说，拉莫尔进动频率附近的电流信号功率谱密度为^[152]

$$S(\omega) = \frac{\lambda}{\lambda^2 + (\omega - \omega_0)^2} I_0^2 P^2 \sin^2 \theta \quad (4.1)$$

可以得出，拉莫尔频率中心峰位的强度与针尖极化率的平方 P^2 成正比，其线型为洛伦兹线型，如图 4.3 (b) 所示。所以，一个磁化较好的自旋极化针尖在自旋分辨 STM 中的作用是不可忽略的。

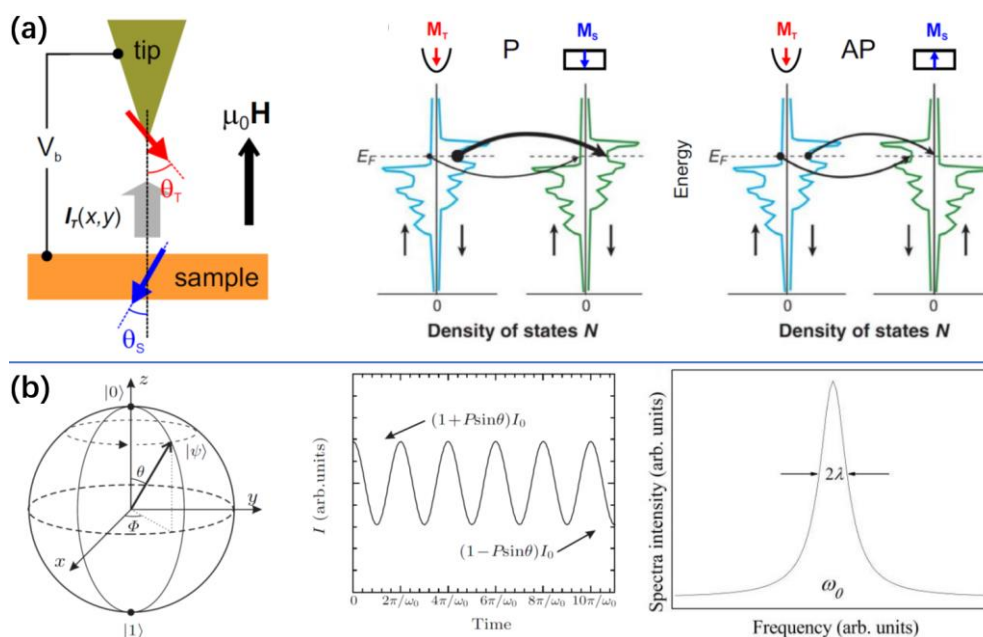


图 4.3 (a) SP-STM 和自旋极化隧穿 (P: 自旋平行; AP: 自旋反平行) 的示意图。(b) 自旋进动的布洛赫球模型、交变隧穿电流和功率谱密度 (PSD) 峰。图片来自文献^[152]。

Figure 4.3 (a) Schematic of SP-STM and spin polarized tunneling (P: spin parallel; AP: spin antiparallel). (b) Bloch sphere model, alternative tunneling current and power spectrum density (PSD) corresponding to spin procession. Images adopted from ^[152].

磁性探针有三种主要制备方法。最初人们尝试的是利用铁磁或反铁磁的体相材料制成探针，如铁钴镍铬等磁性金属线。在这种情况下，针尖最尖端原子的自旋取向决定了 STM 的自旋分辨。相对于铁磁针尖，反铁磁针尖可以避免较大的杂散场影响表面磁结构，因而像 Cr 的反铁磁针尖通常表现更好。然而，磁性体相材料的针尖不能调节磁化方向，其磁化方向只能垂直于样品表面。这对 ESR-STM 的使用是很大的限制。第二种制备方法是我们目前采用的方法，即在普通的非磁性钨针尖尖端蒸镀磁性薄膜，如 Cr 膜或 Fe 膜。这一方法的优势在于，可以通过磁性薄膜的厚度来调节探针的自旋极化方向，以获得预期的垂直或者平行于样品表面的磁性针尖。这是由于磁性薄膜同时受四种磁各向异性性能的影响而确定最终的易磁化方向：表面磁各向异性性能、界面磁各向异性性能、退磁场能和磁晶各向异性性能。另外，第三种针尖的极化方式是由 IBM 的 Loth 等人在 2010 年提出的^[153]，这是一种较为新颖的原位获得自旋极化探针的方法，也就是在样品表

面蒸镀磁性原子,然后将针尖移动到原子正上方,通过电脉冲将某个磁性原子(如 Mn 或 Fe 原子)吸取到尖端,由此获得的顺磁性针尖可用外磁场调节其磁化方向。该方法省去了镀膜那样的制作步骤,只是对针尖功能化的操作技能有所要求。

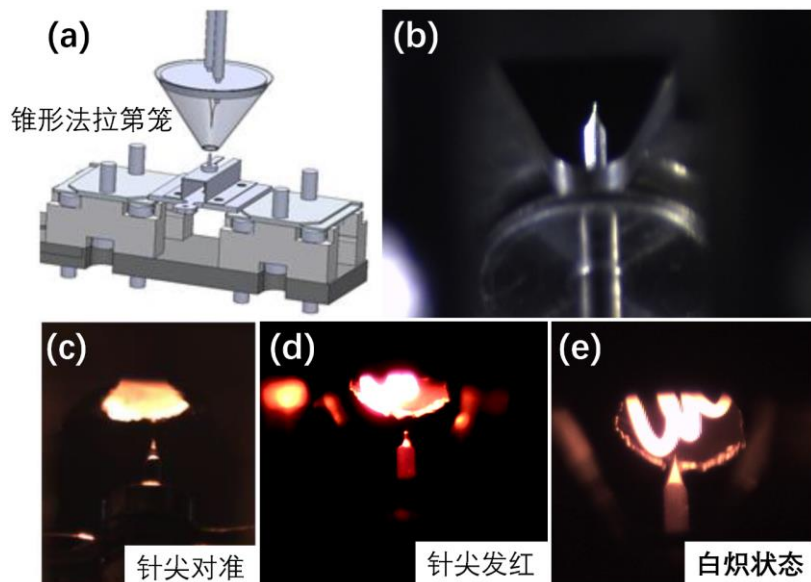


图 4.4 针尖的高温退火处理。(a) 针尖加热装置设计图。(b) 安装在针尖托上的待处理针尖。(c) 针尖的对准。(d) 针尖发红的状态。(e) 针尖退火至白炽状态。

Figure 4.4 High-temperature annealing treatment of the tip. (a) Sketch of heating apparatus for the tip. (b) A tip to be treated which is mounted on the tip holder. (c) Alignment of the tip. (d) The tip in the hot heat state. (e) The tip heated electrically to incandescence.

我们在获得了如图 2.12 (c) 和 (d) 所示的普通钨针尖后开始制备磁性针尖。磁性薄膜的蒸镀对针尖表面的洁净和光滑程度有较高的要求,否则表面氧化层或污染物不仅有可能影响薄膜吸附的牢固性,导致在粗进针或扫描过程中存在薄膜脱落的风险,而且形成不规整的表面形状,甚至有可能影响预期的磁化方向。为此,我们首先制作了电子束轰击加热针尖的装置,如图 4.4 (a) 所示,其中热电子束经过圆锥形法拉第笼轰击到尖端,提高了电子束的利用率。针尖固定在针尖托上并随样品位移台移动与转向,起到准直和调节距离的作用,如图 4.4 (b) 和 (c) 中的实际效果所示。在灯丝与针尖之间施加 1-2 kV 的高压,通过万用表的毫安档读取到电子束束流一般可达 2-4 mA,此时伴随着针尖逐渐发红至橙色,

如图 4.4 (d) 中的状态。以针尖颜色为依据, 继续加热使尖端呈现耀眼的白光, 如图 4.4 (e), 这时的腔内气压可达 1×10^{-8} Torr。在此温度下保持数秒钟, 循环进行几轮该过程会使尖端发生轻微熔融, 以略微增大曲率半径的代价最大限度地去除表面杂质。

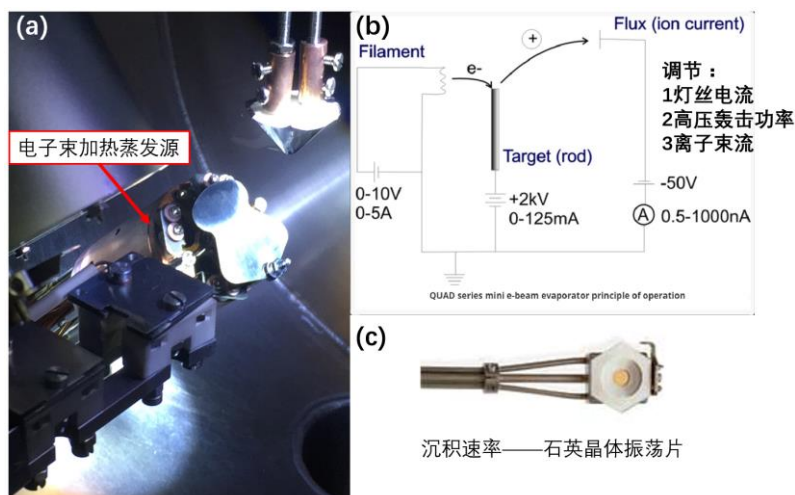


图 4.5 电子束加热金属蒸发源。(a) 蒸发源实物图。(b) 电路原理图与可调的蒸镀参数。(c) 石英晶振片。

Figure 4.5 E-beam evaporator for metal deposition. (a) Image of the evaporator. (b) Electric schematic diagram and tunable deposition parameters. (c) Quartz crystal.

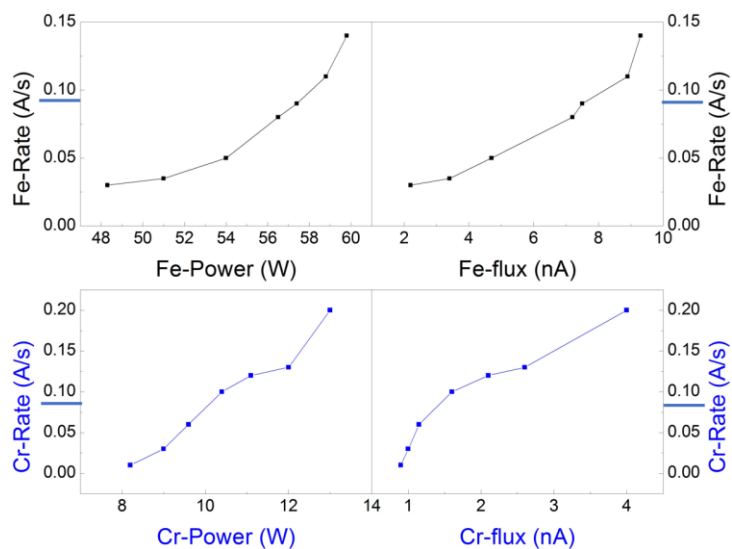


图 4.6 Fe (上) 和 Cr (下) 两种金属的沉积速率分别与蒸发功率 (左) 及束流 (右) 的关系曲线。

Figure 4.6 The deposition rates of the two metals, Fe (upper panels) and Cr (lower panels), as functions of the evaporation power (left) and flux (right), respectively.

然后，将高温热处理完毕的针尖，正对电子束加热金属蒸发源，进行 Cr 薄膜的蒸镀。我们所用的蒸发源是英国 Mantis 公司的 QUAD-EV-C 型四位坩埚电子束蒸发源，可以同时蒸发四种金属原料，装置实物图、电路原理图和可调的参数见图 4.5 (a) 和 (b)。所有钼坩埚中的金属均经过一轮预蒸发，目的在于去除金属原料表面可能的氧化层。在正式蒸镀薄膜前，事先用图 4.5 (c) 中的石英晶振片对 Fe 和 Cr 两种常用金属的沉积速率做了标定，得到了如图 4.6 所示的曲线。为方便估算磁性薄膜沉积的厚度，统一取 $0.10 \text{ \AA/s}$ 的沉积速率，使用此速率对应的功率或束流参数进行正式蒸镀。在开始蒸发的过程中，手动控制束流使其以 0.2 nA/min 的速率缓慢增加，防止加热功率变化剧烈而出现过冲。沉积的计时以蒸发源出口处挡板的开关为起止时刻。蒸发持续 50 分钟，在针尖表面约沉积超过 10 ML 的 Fe 薄膜。

根据文献^[154]所述，镀 Fe 的钨针尖在层数为 3-10 ML 时，所形成的 Fe 膜为面内磁化，在层数超过 10 ML 时，表现为面外磁化。然而，远超该厚度的 Fe 膜将导致尖端的磁场 B_{tip} 影响样品的本征自旋，因此略大于 10 ML 的膜厚是理想的磁性针尖状态。

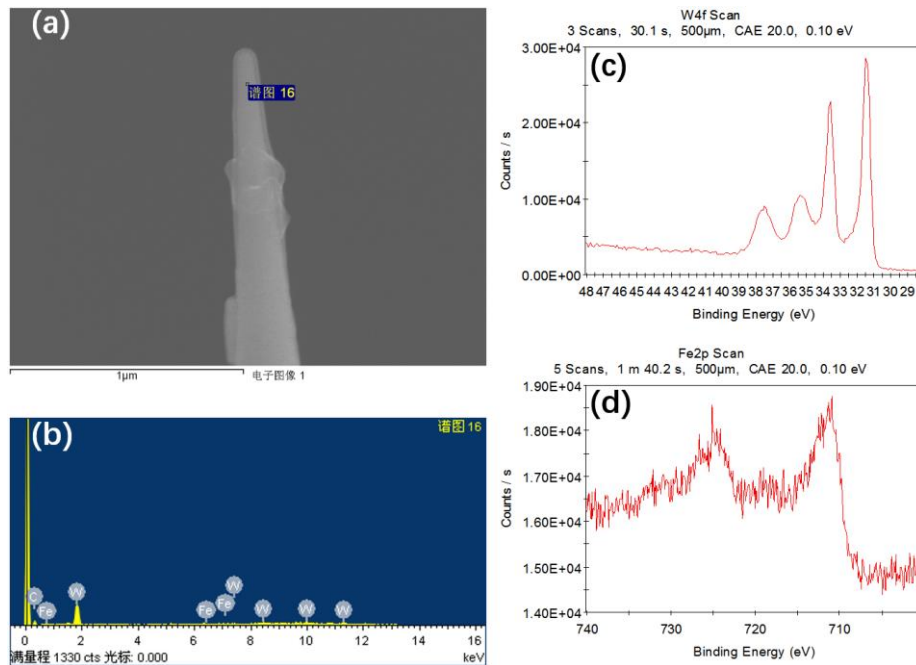


图 4.7 镀 Fe 磁性针尖的特征。(a) SEM 形貌。(b) 选区 EDS 谱。(c) XPS W-4f 和 (d) Fe-2p 特征峰。

Figure 4.7 Characterization of the Fe-coated tip. (a) SEM morphology. (b) Selected

area EDS spectrum. (c) XPS W-4f and (d) Fe-2p characteristic peaks.

对制备好的针尖尖端进行形貌和成分等初步表征, 结果如图 4.7 所示。从图 4.7(a)和(b)看出, 我们所制备的针尖曲率半径没有明显增大, 依然在 ~ 100 nm, 同时尖端附近区域的 EDS 谱能找到 Fe 元素的特征峰。XPS 表征结果也显示, 除体相的 W 金属所具有的 4f 峰外, 在更高的能量范围内也找到了 Fe-2p 峰, 表明 Fe 膜已附着在针尖表面。

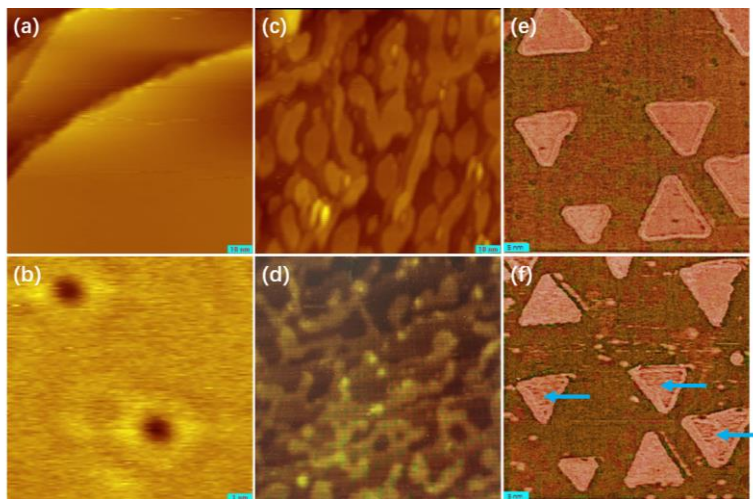


图 4.8 (a) 干净平整的 Cu(111)表面及其 (b) 放大图, 黑色圆点为 Cu 表面点缺陷。(c) Cu(111)表面的纳米级 Fe 岛和 (d) 0.5 ML 覆盖度的 Cr 岛。(e) Cu(111)表面的三角形 Co 岛形貌图及其 (f) dI/dV mapping 图。图 (f) 的扫描偏置电压为-0.44 V。蓝色箭头所指的三角形岛与其余的岛有明暗对比, 表示存在自旋极化的衬度。

Figure 4.8 (a) The cleaned flat Cu(111) surface and its (b) zoom-in topograph, the black dots indicating the point defects on Cu surface. (c) Nanocrystalline Fe islands and (d) Cr islands in the 0.5 ML coverage region on the Cu(111) surface. (e) STM topograph and its corresponding (f) dI/dV mapping of triangle Co islands on Cu(111). The scanning bias of (f) is -0.44 V. There exists the contrast between the triangle islands marked by the blue arrows and other islands, showing the contrast in spin polarization.

直接扫描自旋极化纳米结构能更直观地表征磁性针尖的极化程度。对于 z 方向自旋极化的针尖, 样品也必须为面外极化的。为此我们选取文献中已有的金属表面的 Co、Cr 和 Fe 纳米岛作为检测的参考对象。在干净的 Cu(111)表面采用电子束蒸发的方式蒸镀 Fe、Cr 和 Co, 随后将样品从准备腔转移到 STM 扫描器内。

图为蒸镀纳米岛前后的表面形貌，从图 4.8 (c) 和 (d) 中能够清晰地观察到尺寸均匀的 Fe 岛和 Cr 岛，纳米晶的畴界呈不规则形状。与之相比，图 4.8 (e) 中的 Co 岛形貌呈现规则的三角形，纳米岛的平均尺寸约为 15 nm，表面覆盖度约为 1/3 ML。由于 Cu(111) 衬底的对称性，Co 岛三角形具有两种取向，即正三角和倒三角。这两种取向的原因是堆垛的方式所致，其中一种是遵循了 Cu(111) 表面的 fcc 堆垛，而另一种发生了堆垛层错，即形成 hcp 堆垛。在进一步获得了同一区域的 dI/dV mapping 后，我们发现，如图 4.8 (f) 所示，某几个三角形 Co 岛与其余的岛之间存在肉眼可见的明暗对比，这符合我们的实验预期，即所制备的磁性探针具有一定的自旋极化率。

值得一提的是，由于我们没有在 Co 岛上做很细致的 STS 谱，并取多次平均，因此所选的扫描条件未必严格，从而 dI/dV mapping 中的自旋极化衬度不如文献中的结果那样同等显著。另一个可能的原因是针尖的磁化依然有提高的余地，因为蒸镀到尖端的磁性薄膜是多晶的，磁畴的取向未必完全一致。最直接的解决办法是将真空中的针尖置于 1-2 T 的磁场中磁化一下，以改善其自旋分辨。

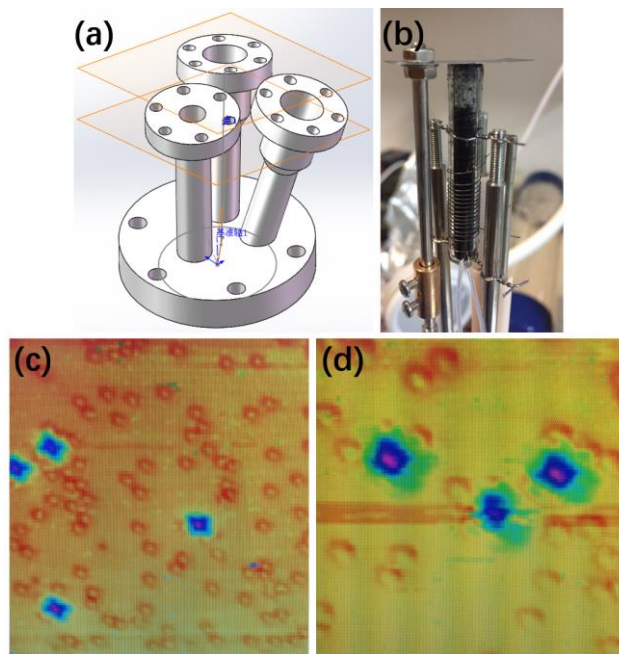


图 4.9 (a) 分子 doser 设计图与 (b) 实物图。(c) 吸附在 Cu(100) 表面的 FePc 分子及其 (d) 放大图。

Figure 4.9 (a) Design drawing and (b) image of the molecule doser. (c) STM image and its (d) zoom-in of FePc molecules adsorbed on the Cu(100) surface.

除了在衬底上制备磁性金属纳米岛，我们还尝试了磁性分子体系的沉积，这对将要开展的 ESR-STM 实验是一个铺垫。蒸镀分子用的 doser 由我们自行设计并组装，见图 4.9 (a) 和 (b)。在正式蒸镀之前，对分子进行了 100 h 的长时间去气处理，以减少原料中的杂质对衬底表面的污染。蒸镀时的衬底保持在室温。图 4.9 (c) 和 (d) 是吸附在 Cu(100) 表面的 FePc 分子，分子在表面的取向一致，呈现出方形的形貌。

4.3 微型霍尔探头的制作

在 STM 系统中引入磁场可以大大扩展研究内容的丰富性。而为了对样品处的磁场进行精密测量，需要高精度的磁强计探头，以及探头位置尽可能靠近隧穿结，还要适用于低温和超高真空环境。为此，针对我们自主搭建的 STM 仪器，要求有与之配套的微型霍尔探头。

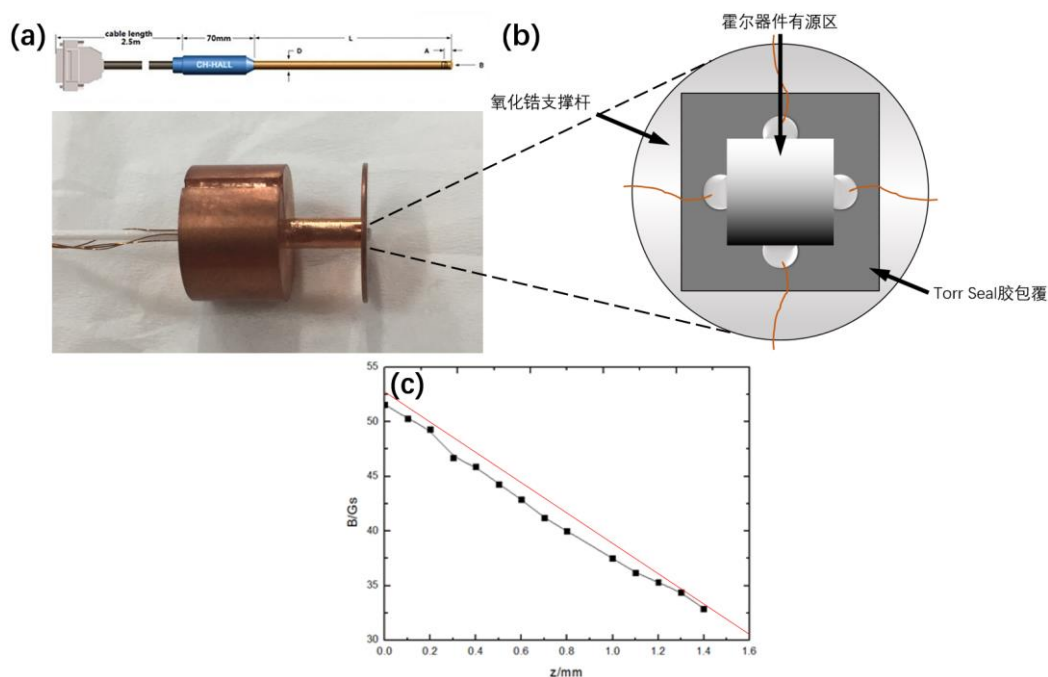


图 4.10 (a) 无氧铜绕线轴中心孔内的微型霍尔探头与 (b) 俯视示意图。(c) 霍尔探头所测的磁场在垂直方向的分布。

Figure 4.10 (a) The miniature Hall probe in the center hole of oxygen-free copper roll and (b) its top-view schematic. (c) The vertical distribution of the measured magnetic field with the fabricated Hall probe.

考虑到 STM 的超导线圈无氧铜绕线轴中心内径仅 3 mm，霍尔探头的横向

尺寸就必须小于这个值，一般商用产品的封装无法兼容。我们从霍尔器件的裸芯片开始制作并封装探头。所选芯片为北京翠海佳诚磁电科技公司的 1AHD806F 型芯片。首先将方形的 GaAs 裸芯片粘贴在氧化锆圆柱形支撑杆的一端，芯片的四个电极涂上导电银胶并粘接铜导线引出。为保护整个霍尔器件有源区及铜导线，需要对其用 Torr Seal 真空绝缘胶包覆封装，其结构如图 4.10 (b) 所示。然后再将支撑杆小心插入无氧铜绕线轴中心孔内，绕线轴的底面与样品盘背面非常靠近，以保证较准确的测量数值。

图 4.10 (c) 是利用该霍尔探头所测的磁场在垂直方向的分布。与采用标准探头所得的磁场纵向分布结果（图 4.10 (c) 中的红线）相比，我们自制的微型霍尔探头具有相近的线性关系和数值，因而取得了较理想的制作效果。

4.4 表面磁性原子吸附的建模与计算

STM/STS 以及最新发展起来的单个 ESR 实验，已经能够直接观察到原子极限下的自旋行为，而实验数据的解释很依赖于理论上自旋体系的模型哈密顿量。一方面，我们希望通过理论计算来准确再现实验结果，以帮助理解自旋共振跃迁的行为；另一方面，我们也希望以此快速搜索并预测表面磁性原子的基本磁性，确定合适的新的实验研究对象，例如寻找适合 STM 研究的自旋阻挫体系，构筑“量子自旋液体”态等。举例来说，具有长 T_1 （自旋的纵向弛豫时间）寿命的体系往往具有比较大的磁各向异性。磁各向异性的完整描述可以用有效自旋哈密顿量来表达，实验数据通常可用于提取各向异性参数。然而，因较长的实验周期，单纯的实验测量并不是令人满意的检索途径，为此需要理论计算的方法，能够系统地搜索较大的磁各向异性体系，而不依赖于实验上的观察。

本节以平面波 DFT 为出发点，研究表面上自旋为 1/2 体系的电子态和自旋共振性质；针对高自旋体系，利用最大局域 Wannier 函数建立了多重态的哈密顿量。该哈密顿量包含自旋-轨道相互作用和电子-电子相互作用，以此获得相关的自旋动力学信息。

4.4.1 单原子的自旋多重态计算

基于 DFT 的计算虽然已经能够研究大量的固体和原子分子的基本磁性，但是会系统性低估表面磁性原子的磁各向异性性能，有时甚至无法预测磁矩的择优取

向，因此仅用 DFT 计算来预测表面磁性原子的磁各向异性性能是一项较困难的工作^[155-156]。重现磁各向异性的 DFT 计算所存在的问题基于这样一个事实，即 DFT 程序通常采用单电子 Kohn-Sham (KS)图像，而高自旋在其中通常并不是一个好量子数。分子和团簇的磁各向异性的精确 mapping 通常采用了包含动态关联校正的多组态从头计算方法，如 CASSCF/CASPT2/NEVPT2 方法^[157-158]。不幸的是，这些方法只能有效地研究原子数量相对较少的非周期性系统。在由 DFT 推导各向异性参数的方法中，可以找到 Pederson – Khanna 程序^[159]，单电子 KS 轨道的微扰理论^[160]，或格林函数形式中的磁力定理^[161]。此外，还出现了从 DFT 中导出参数，以此来构建电子/自旋模型的新方法，这种方法有望把从头计算波函数的最重要贡献包括进去^[162]。

一种有意义的替代方法是多重态配位场理论(MLFT)，使用 Wannier 轨道，其中，问题的多体本质是以一个局域基集描述的，局域基集覆盖了系统的低能带结构。这种方法完全兼容从头计算的理念。在如何构建局域基集的方面，存在着若干相关的建议。例如，Haverkort 等人^[163]使用以过渡金属原子和邻近原子为中心的 Wannier 轨道的线性组合来描述晶体场和配位场，而 Ferron 等人^[164-165]则使用了最大局域 Wannier 函数(MLWFs)的基底。虽然前者在减少 MLFT 计算的希尔伯特空间这一方面可能更有效，特别是在非离子环境下更有效，但使用 MLWFs 更符合在推导多重态时对原子轨道的假设。

我们给出一种结合以上两种方法优点的计算方法。一方面，使用 MLWFs 描述过渡金属原子轨道在其局域环境中的单电子结构。另一方面，使用 MLWFs 的线性组合，在感兴趣的能量窗口内有效再现了衬底的低能区 DFT 能带结构。该方法能够准确地计算磁化轴的择优取向，自旋激发能(可与非弹性隧穿谱 IETS^[166]相比)，磁各向异性性能的大小，以及自旋和轨道对后者的贡献，而保留了从头计算方法的预测特点。此外，也能够研究外磁场下晶体场和配位场(CF)、自旋-轨道耦合(SOC)和塞曼劈裂(Ze)等各自的贡献。我们将计算结果与已有实验数据的过渡金属离子，即 Fe 和 Co，进行了比较。

Wannier 基函数是与平面波 Bloch 基函数可以相互变换的完备基，是一种局域轨道基函数。可以很简单的证明 Wannier 函数是正交且归一化的，即 Bloch 函数和 Wannier 函数是等价的，他们的相互转换就是简单的傅里叶变换和反傅里叶

变换，其变换公式如下

$$|R_n\rangle = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} d\mathbf{k} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} |\psi_{n\mathbf{k}}\rangle \quad (4.2)$$

但是 Wannier 函数提供了一个实空间中的描述，这在很多场合极其方便。

Wannier 函数最初用得很少，直到人们发现它可以用来计算模型哈密顿量，比如紧束缚哈密顿量、描述化学键等等。但 Wannier 函数的选择并非唯一的，具有所谓的规范自由度，所以一种比较自然的方法就是让其最大局域化，Marzari 和 Vanderbilt 因此提出了一个最速下降的迭代方法，由他们定义的展宽泛函

$$\Omega = \sum_n [\langle 0n | r^2 | 0n \rangle - \langle 0n | \mathbf{r} | 0n \rangle^2] = \sum_n [\langle r^2 \rangle_n - \bar{\mathbf{r}}_n^2] \quad (4.3)$$

按照规范变换 U 演化使得规范不变那一项取得极小值

$$|R_n\rangle = \frac{V}{(2\pi)^3} \int_{\text{BZ}} d\mathbf{k} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \sum_{m=1}^J U_{mn}^{(k)} |\psi_{m\mathbf{k}}\rangle \quad (4.4)$$

从而确定 MLWFs 的具体形式。

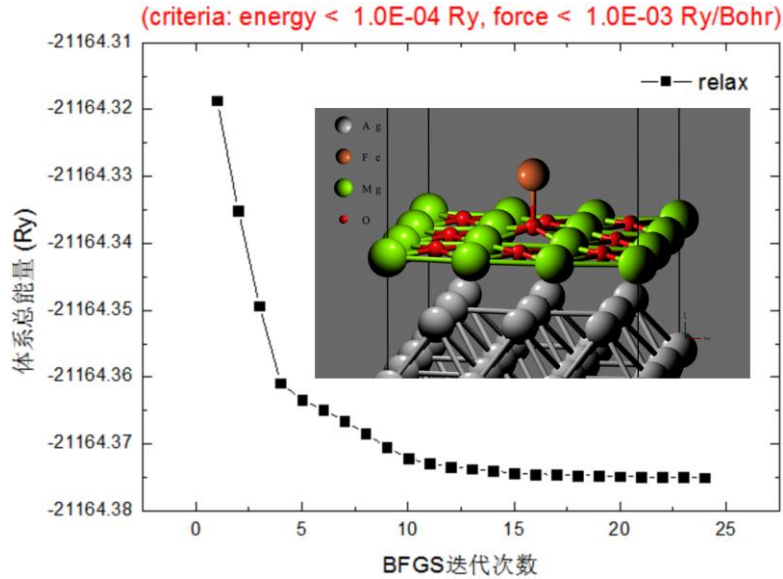


图 4.11 Fe 原子/MgO/Ag(100)体系的结构优化过程与优化的结构模型（插图）。

Figure 4.11 Geometry optimization process and optimized structure model (inset) of the Fe-adatom/MgO/Ag(100) system.

首先依然使用基于 QE 的 DFT 程序，计算 MgO 绝缘衬底上的 Fe 原子的吸附构型、电子结构与态密度等基本信息。对于 Fe/MgO 等体系，采用 PSL 库的超软赝势（USPP）和 PBE 交换关联泛函，根据 SSPP 赝势数据库为各原子选择了平面波展开的截断能和电荷密度截断值。将吸附原子置于由 fcc-Ag(100)金属衬

底支撑的单层 MgO(100)上。经 PBE 泛函的优化后, 银和 MgO 的体相晶格常数分别为 $a_{\text{Ag}} = 4.16 \text{ \AA}$, $a_{\text{MgO}} = 4.25 \text{ \AA}$, 晶格失配率约 2%, 与实验值 2.9% 相近^[167]。Ag 衬底共有 6 层, 其中最底部 3 层的原子坐标保持固定。经过收敛测试得到的 Monkhorst Pack 方法 k 点采样为 $18 \times 18 \times 1$ 。z 方向的真空层设为 $18 \text{ \AA}$, 并对表面结构加入偶极修正, 以消除伪电场的影响。针对 Fe-3d 态, 加入了 Hubbard U 半经验修正: $U = 3.2 \text{ eV}$ 。对整个超胞进行结构优化, 收敛判据为原子间残余力小于 10^{-4} a.u. , 可得 Ag-O 间距 $d_{\text{Ag-O}} = 2.65 \text{ \AA}$, 过渡金属原子的吸附高度 $z_{\text{Fe}} = 1.9 \text{ \AA}$ 。图 4.11 是吸附体系的结构优化过程与优化后的模型结构。从中可以看出, Fe 正下方的 O 原子从原来的 MgO 平面处往上移动了 $\sim 40 \text{ pm}$, 与实验中关于 Fe 与 O 之间存在电子态杂化的表述^[168]相一致。

表 4.1 Löwdin 电荷分析。

Table 4.1 Löwdin charge analysis.

原子	轨道	总 Löwdin 电荷	自旋向上	自旋向下
Fe	3d	6.472	4.951	1.521
Fe	4s	1.088	0.604	0.484
O	2s	1.687	0.857	0.830
O	2p	5.086	2.590	2.496

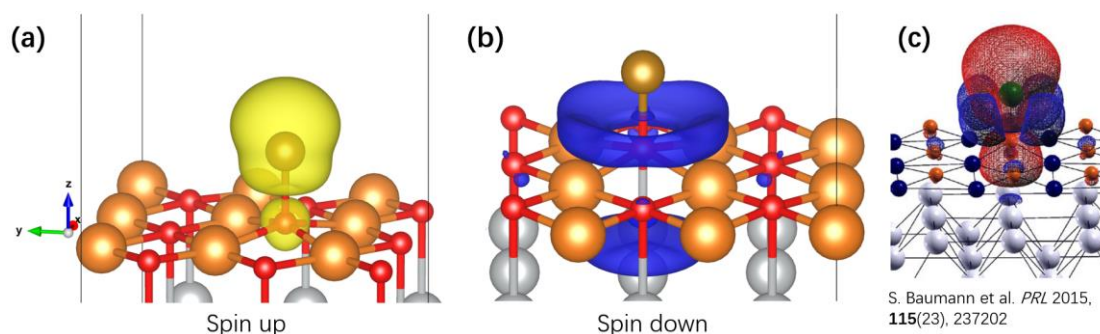


图 4.12 (a) (b) DFT 计算的价电子自旋密度分布的轮廓图, 与 (c) 文献结果的比较。

Figure 4.12 (a and b) Oblique view of DFT-calculated valence electron spin density contours, compared with (c) the literature results.

单点能计算所得的 Löwdin 电荷分布如表 4.1 所示。分析表明, Fe 原子的总正电荷为 $+0.47 \text{ e}$ 。Fe 原子上的总电荷是由 3d 和 4s 轨道计算所得的净电荷。Fe-

4s (+1.09 e) 轨道与 O-2p_z 轨道发生了电子交换, 而 O-2p_z 轨道是强 σ 键的起源。此外, Fe-3d 轨道接受了来自 O-2s 的电子, 这导致了 Fe 和 O 之间较弱的 π 键。Fe 原子主要影响最近邻 O 原子的电荷, 而与 MgO/Ag(100) 的计算结果相比, 次近邻原子几乎不受影响。计算得到的 Fe 原子总自旋磁矩为 3.43 μ_B 。自旋向上的密度分布, 如图 4.12 (a) 中的金黄色区域所示, 呈轴对称。下方 O 原子受诱导而极化, 使得总自旋磁矩略有增加, 达到 3.55 μ_B 。Fe 原子的结合位点具有四重对称性, 这在自旋向下的密度分布 (图 4.12 (b) 中的蓝色区域) 中表现出明显的四瓣特征。

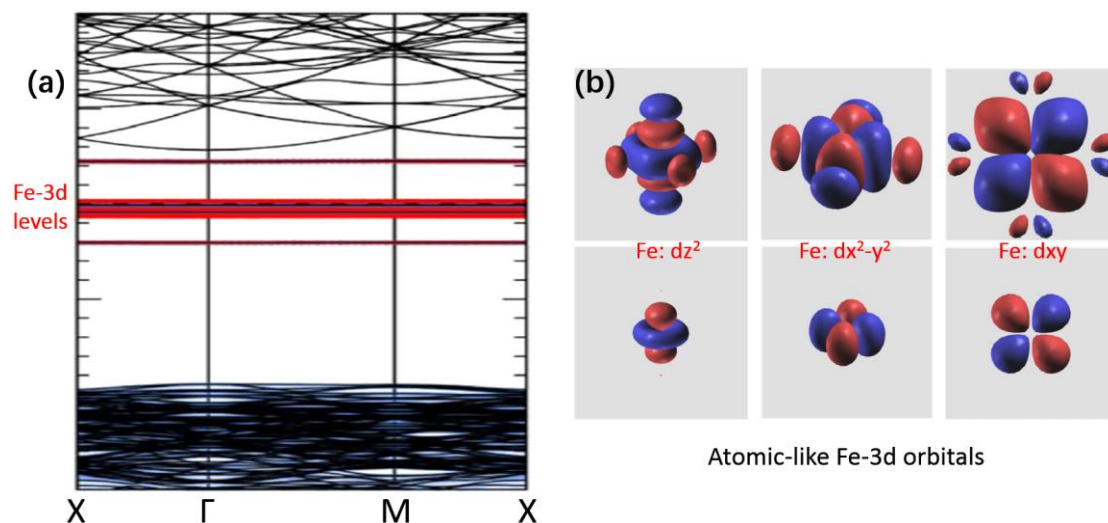


图 4.13 (a) DFT 计算的能带结构 (黑色) 与基于 MLWFs 的能带拟合得出的 Fe-3d 子能带 (红色)。(b) 基于 MLWFs 的 Fe-3d 轨道。

Figure 4.13 (a) Band structure of the DFT calculation (black) and Fe-3d subbands (red) based on MLWFs energy-band fitting. (b) Atomic-like Fe-3d orbitals on the MLWFs basis.

Wannier 插值过程是在开源程序 Wannier90^[169-170]中进行的。加入 Wannier 拟合的轨道共由过渡金属原子的 3d 和 4s 轨道以及 O-2p 轨道组成, 并以此确定总轨道数目。图 4.13 为插值拟合的能带结果以及 Fe-3d 轨道的实空间分布图。从中可以看出, 正如预期的那样, Fe-3d 电子态在空间中非常局域化, 并且这些 MLWF 轨道并不完全与孤立原子轨道相同, 因为其波函数的尾部具有不同的对称性特征, 如图 4.13 (b) 的上半部分所示。

我们随后在 MLWFs 表象下构造了自旋多重态的模型哈密顿量。为了把握磁

性体系背后的物理，所构造的哈密顿量如下式：

$$H = \lambda_{Coul}H_{Coul} + \lambda_{CF}H_{CF} + \lambda_{SO}H_{SO} + H_{Zeem} \quad (4.5)$$

上式各项分别是电子-电子（库仑）相互作用、晶体与配位场（CF）、自旋轨道耦合（SOC）以及外磁场下的塞曼劈裂。前三项的无量纲系数 λ 允许我们在 0 到 1 之间取值，从而控制每一项能量贡献的相对强度，例如 $\lambda_x = 1$ 就对应于计算真实物理体系所使用的值。基于 MLWFs 表象，式（4.5）中的四项可以进一步表达为

$$H_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{m,m',n,n'} V_{mn,m'n'} \sum_{\sigma,\sigma'} d_{m\sigma}^\dagger d_{n\sigma'}^\dagger d_{n'\sigma'} d_{m'\sigma} \quad (4.6)$$

$$H_{CF} = \frac{1}{2} \sum_{m,m',\sigma} \langle m | H_{CF} | m' \rangle d_{m\sigma}^\dagger d_{m'\sigma} \quad (4.7)$$

$$H_{SO} = \zeta \sum_{mm',\sigma\sigma'} \langle m\sigma | \vec{\ell} \cdot \vec{S} | m'\sigma' \rangle d_{m\sigma}^\dagger d_{m'\sigma'} \quad (4.8)$$

$$H_{Zeem} = \mu_B \vec{B} \cdot \sum_{mm',\sigma\sigma'} \langle m\sigma | (\vec{l} + g\vec{S}) | m'\sigma' \rangle d_{m\sigma}^\dagger d_{m'\sigma'} \quad (4.9)$$

考虑到在低能态范围内，各能级间的劈裂与库仑相互作用已无关系，为简化起见，相互作用的强度可以用一个排斥参数来定义，即平均的同位排斥能 $U = \langle V_{nn,nn} \rangle$ 。在 MgO 层上的 Fe 原子吸附是四重对称性（ C_{4v} ）的构型，其晶体（配位）场哈密顿量常有以下形式

$$H_{CF} = F_0(l_X^4 + l_Y^4) + d_2 l_Z^2 + d_4 l_Z^4 \quad (4.10)$$

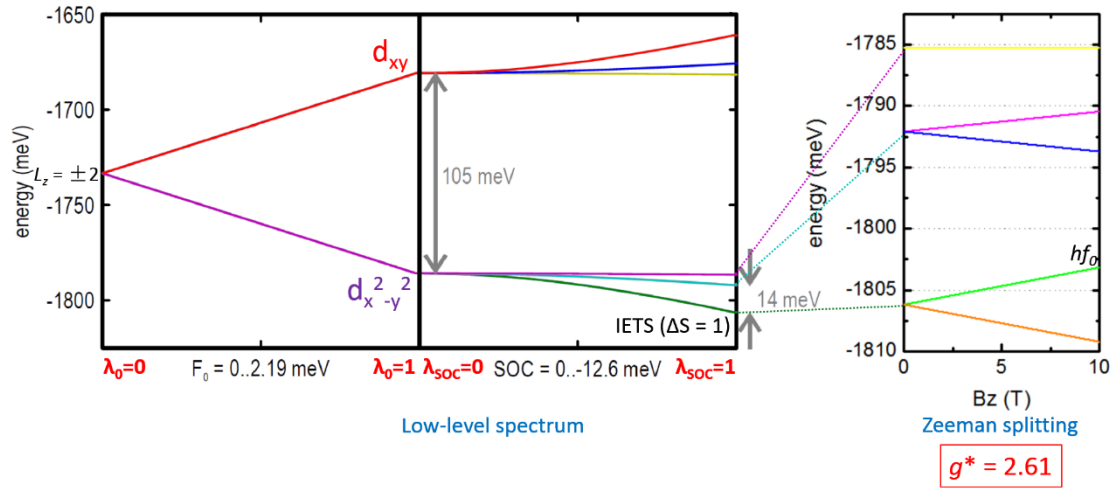


图 4.14 MgO 层上 Fe 原子的低能态范围的能级。基态能量随自旋轨道耦合(λ_{SO})和面外磁场强度 B_z 的增大而发生劈裂。有效 g 因子由塞曼劈裂能随 B_z 的斜率给出。

Figure 4.14 Low-energy spectrum of Fe on MgO layer. The energy relative to the

ground state is exhibited as a function of increasing spin-orbit coupling (λ_{SO}) and applied out-of-plane magnetic field strength B_z . The effective g-factor is given through the slope of Zeeman splitting – B_z curves.

多重态计算的能级结果在图 4.14 中给出，并且将计算得到的能级数值与实验结果进行了比较。IETS 的零场劈裂能为 14 meV，磁各向异性能为 21 meV。Baumann 等人^[171]利用 X 射线磁圆二色谱 (XMCD) 和 IETS 谱得到的这两个值分别是 14 meV 以及 $|DS_z^2| = 18.8$ meV。前者具有极好的吻合，而后者略高于实验值。最下方的两个能级（绿线与金线）对应于 $S_z = \pm 2$ 两个自旋态之间的劈裂，从劈裂的大小可以算出有效 g 因子等于 2.61。这一数值远高于自由电子的值 ($g = 2.0$)，这正是由 Fe-d 电子未淬灭的轨道磁矩导致的。

以平面波 DFT 为起点，并将多重态的计算方法应用于 MgO 表面的 Fe 原子，能够准确地复现实验结果，特别是吸附原子的择优面外极化，磁性的基态能级，以及在 IETS 中观察到的跃迁所涉及的自旋磁矩和轨道磁矩。其中的有效 g 因子可供我们预先估计出 ESR 峰位的范围。

4.4.2 单原子自旋共振参数的 GIPAW 方法

GIPAW 的全称是 gauge-including projector augmented wave，它是对 PAW 赝势方法的扩展，最初由 Pickard 和 Mauri 提出并被用于计算固体材料中顺磁缺陷的 g 因子^[172]。GIPAW 利用了晶体的平移对称性，基于 DFT 来计算自旋共振性质，较好满足了计算速度和精度之间的平衡。

在 GIPAW 方法中，一般通过如下的有效哈密顿量来建立近似模型

$$H_{\text{eff}} = \frac{\alpha}{2} \mathbf{S} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{B} + \sum_I \mathbf{S} \cdot \mathbf{A}_I \cdot \mathbf{I}_I \quad (4.11)$$

其中， $\mathbf{S}$ 是电子自旋量子数， $\mathbf{I}_I$ 是核量子数， $\mathbf{A}_I$ 是超精细耦合常数， $\mathbf{g}$ 是朗德 g 因子张量。

在恒定的外磁场 $\mathbf{B}$ 中，体系的哈密顿量可以如下展开

$$H = \sum_i \left\{ \frac{[\mathbf{p}_i + \alpha \mathbf{A}(\mathbf{r}_i)]^2}{2} - \sum_I \frac{\mathbf{z}_I}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \sum_{j \neq i} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \right\} + H_Z + H_{Z-\text{KE}} + H_{SO} + H_{SOO} \quad (4.12)$$

其中， H_Z 是电子的塞曼劈裂项， $H_{Z-\text{KE}}$ 是电子的塞曼动能修正项， H_{SO} 是自旋轨道耦合项，以及 H_{SOO} 是自旋其它轨道耦合项。待求解的 g 因子也分为 4 项，分别与

式 (4.12) 中关于磁场 $\mathbf{B}$ 和矢势 $\mathbf{A}$ 的项一一对应

$$\mathbf{g} = \mathbf{g}_e + \Delta \mathbf{g}_{\text{Z-KE}} + \Delta \mathbf{g}_{\text{SO}} + \Delta \mathbf{g}_{\text{SOO}} = \mathbf{g}_e + \Delta \mathbf{g} \quad (4.13)$$

由式 (4.13) 可知, 自旋轨道耦合是以微扰的方式实现的。 $\mathbf{g}$ 张量的计算除了需要基态的物理量以外, 还需要线性磁响应电流算符 $\mathbf{j}^{(1)}(\mathbf{r})$ 作为电流算符的一阶微扰项。对于 MgO 绝缘层上的 Ti-H 原子 (氢化的单个 Ti 原子), 其自旋为 $S = 1/2$, 且轨道磁矩 m_L 相对较小^[173], 其自旋共振的相关参数比较适合用 GIPAW 求解。

GIPAW 赝势实质上是包含了规范不变性的 PAW 赝势, 考虑到 PAW 在磁场中的平移会产生规范相因子 $e^{-i/(2c)\mathbf{r}\cdot\mathbf{R}\times\mathbf{B}}$, 由此引入了一个变换算符 T_B 用来校正 PAW 近似的平移不变量:

$$T_B = 1 + \sum_{R,n} e^{i/(2c)\mathbf{r}\cdot\mathbf{R}\times\mathbf{B}} [|\phi_{R,n}\rangle - |\tilde{\phi}_{R,n}\rangle] \langle \tilde{p}_{R,n} | e^{-i/(2c)\mathbf{r}\cdot\mathbf{R}\times\mathbf{B}} \quad (4.14)$$

因此, GIPAW 赝势的关键信息就是波函数的 PAW 重构以及规范不变性的引入。

GIPAW 方法现已在 Quantum ESPRESSO (QE) 第一性原理计算程序中实现, 因此我们仍以 QE 为计算平台, 首先针对模型中 Ti、H、Mg、O 等原子生成计算所需的赝势, 利用平面波波函数自洽 (SCF) 计算程序做结构优化和获得基态波函数, 在此基础上利用 GIPAW 模块计算出 $\mathbf{g}$ 因子和超精细耦合常数 A 。

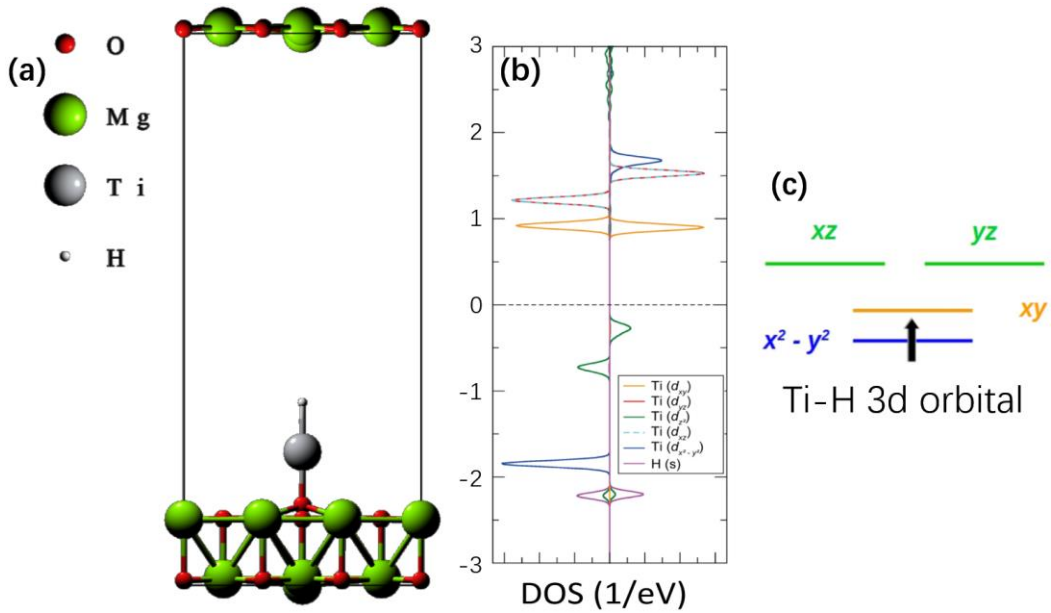


图 4.15 Ti-H/MgO 体系 DFT 计算的相关结果。(a) Ti-H/MgO 优化后的结构模型。(b) Ti-H 的投影态密度。(c) Ti-d 轨道能级示意图。

Figure 4.15 Results of DFT calculations for the Ti-H/MgO system. (a) The optimized structure model of Ti-H/MgO. (b) Projected density of state (PDOS) of Ti-H. (c) Energy level cartoon of Ti-d orbitals.

从图 4.15 (a) 中可知, 经过完全的结构弛豫后, Ti-H 下方的 O 原子向上扭曲, 移向 Ti-H, 而底部 MgO 中的 Mg 原子由于 Mg-O 键的减弱而向下弛豫。弛豫后的几个特征距离分别为: $d_{\text{Ti-H}} = 1.79 \text{ \AA}$, $d_{\text{Ti-O}} = 1.94 \text{ \AA}$ 以及 $d_{\text{O-MgO}} = 0.48 \text{ \AA}$ 。与 Fe/MgO 体系类似, 具有 C_{4v} 点群对称性的 MgO 衬底同样引起了 Ti-d 态的晶体场劈裂, 这可以从图 4.15 (b) 中的投影态密度 (PDOS) 曲线看出。因为钛的 dz^2 轨道朝向氢原子, 所以 Ti- dz^2 态和 H-s 态之间形成了强烈的轨道杂化, Ti-d 态上的一个价电子因此转移到 H-s 态, 并填充了 s 壳层。从能带结构的角度来看, Ti- dz^2 因杂化而具有一定的能带宽度, 而钛的其余 d 电子态均为平坦的能级。Ti 的另一个价电子占据了 dx^2-y^2 轨道, 它的取向与氧原子周围的带正电荷的镁原子方向一致, 从而在体系中出现一个未配对电子的自旋 $S = 1/2$, 如图 4.15 (c) 的 d 轨道能级示意图所示。我们得到的能级结果与以前的计算结果^[148, 174]一致。

表 4.2 GIPAW 计算得出的 g 因子与文献^[39]中的实验值。

Table 4.2 g factor from GIPAW method as compared with the experimental values from ^[39].

数据来源	原子种类	$g_{\parallel} (\Delta)$	$g_{\perp} (\Delta)$
本工作	TiO	1.974 (-0.026)	1.881 (-0.119)
[39]	⁴⁷ TiO	1.87	1.87
[39]	⁴⁹ TiO	1.87	1.87

根据 GIPAW 模块的计算结果, 可以得到式 (4.13) 中的 $\Delta g_{\text{Z-KE}}$ 、 Δg_{SO} 和 Δg_{SOO} 这三项数值张量。由于我们所建模型的对称轴与 g 因子张量的主轴重合, 所以各张量都具有对称的形式, 又由于超胞的四重对称性, 所以 x 和 y 分量等价, 这使得该体系的 g 因子只需分为面内 $g_{\parallel}$ 和面外 $g_{\perp}$ 两个分量即可。表 4.2 的括号内给出了求和后的总 Δg 值, 以及加上 g_e 后的最终 g 因子的值。面内面外两个分量有 0.1 的差值, 并且主要来自 Δg_{SO} 的贡献, 从而这一各向异性可归结为 Ti-H 的轨道角动量。M. Steinbrecher 和 van Weerdenburg 等人^[173]使用 MOLPRO 量子化学软件包^[175], 进行量子化学建模与计算, 通过完全活性空间自洽波函数 (CASSCF)^[176-177]和多参考组态相互作用 (MRCI)^[178-180]方法, 也得到了类似的结论。

4.4.3 ESR 谱的模拟

ESR 谱线包含着与自旋有关的丰富信息。例如，从 ESR 峰位可以得到 g 因子， g 因子的值与自由电子 g 值 (g_e) 之间的偏离程度能反映轨道磁矩的贡献；峰宽一般是横向自旋弛豫的度量，自旋量子态的相干性往往由这一指标衡量；多个峰宽较窄的 ESR 谱线体现了电子自旋与核自旋之间的超精细相互作用。对 ESR 共振峰的模拟和拟合有助于实验人员更加直观的观察，并且理解其中的自旋信息。

EasySpin^[181]是一个开源的 MATLAB 工具箱，用于模拟和拟合多种多样的 ESR 谱。它由瑞士苏黎世联邦理工学院的 EPR 研究小组开发，以优化的算法补充了 MATLAB 在 ESR 方面的数值化和可视化能力。这里以 DFT 计算结果为基础，我们利用 EasySpin 模拟了几个体系的 ESR 共振峰。

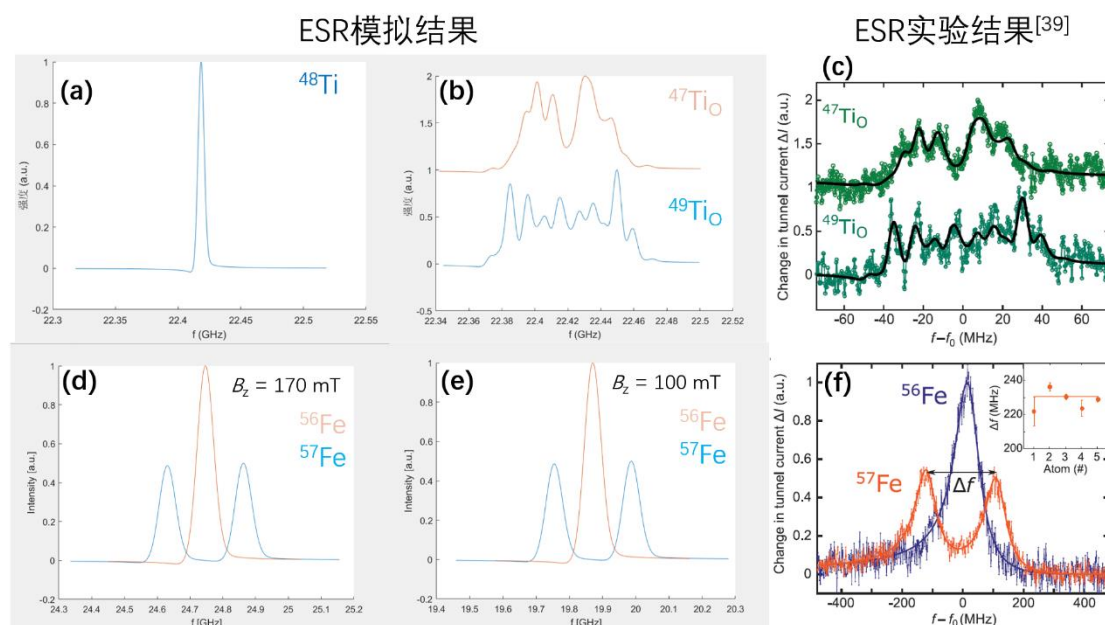


图 4.16 利用 EasySpin 程序进行 ESR 谱的模拟。(a, b, d, e) MgO 表面的 Ti 原子与 Fe 原子同位素的 ESR 谱模拟结果。(c 和 f) 文献^[39]的实验结果。

Figure 4.16 ESR spectral simulation using EasySpin program. (a, b, d, e) Results of ESR simulation for Ti and Fe isotope atoms on MgO. (c and f) Experimental results from ^[39].

自旋为 $1/2$ 体系的原子 ^{48}Ti 及其两种同位素 ^{47}TiO 与 ^{49}TiO 所对应的 ESR 谱分别如图 4.16 (a) 和 (b) 所示；自旋 $S=2$ 的原子 ^{56}Fe 与 ^{57}Fe 在不同面外磁场下的 ESR 结果在图 4.16 (d) 和 (e) 中显示。在模拟过程中，除了峰宽是人为给

定外,各自旋共振参数,如 g 因子和超精细耦合常数 A ,都来自 DFT 计算结果。通过与图 4.16 (c) 和 (f) 中的文献结果进行比较,可以发现各 ESR 峰型和中心频率等特征均与实验测得的结果接近,这表明 DFT 和多重态计算的途径和结果具有较好的可信度,可以作为搜索实验研究对象、预测 ESR-STM 测量结果的有力工具。在此基础上,可以考虑建立较复杂的磁性耦合的纳米结构,例如六方氮化硼衬底上的一维自旋链或者三角形自旋阻挫系统,从而预测出基本磁性和耦合情况。

4.5 本章总结

围绕 ESR-STM 的相关实验技术与基本理论,在 STM 仪器的搭建工作以及自旋极化针尖与磁性纳米结构的制备方面做了一些探索,获得了可重复的制备工艺以及可靠的理论计算预测方法,这些为我们今后进一步升级 STM 设备和开展新奇的 ESR 实验研究进行了铺垫。

第5章 总结与展望

5.1 总结

本论文围绕表面单分子动力学从实验和理论模拟两个方面展开了系统的研究。一方面,详细研究了单个偶氮苯分子在固体表面的转动动力学行为,另一方面,探索了磁性分子与纳米体系的制备,并对相关体系进行了理论模拟计算。研究内容和成果总结如下:

(1) 通过脉冲激光耦合 STM 实验,对 Au(111)表面吸附的单个偶氮苯分子进行了转动动力学特性的研究。在隧穿电子和超快激光脉冲的诱导下,单个偶氮苯分子的动力学行为发生在锚定的 Au(111)表面重构扭折处。样品偏置电压阈值约为-1.6 V,最小光子能量约为 2.95 eV。隧穿电子通过非弹性散射激发分子,而脉冲激光的激发则通过吸收光子增加了分子的能量。STM 针尖的存在形成局域静电势场,从而影响分子在两种取向状态下的占空比。建立了一个模型来说明隧穿电子和光子在控制单个偶氮苯分子表面转动动力学中的不同作用。

(2) 利用含 vdW 修正的 DFT 方法,计算了 Au(111)表面单个偶氮苯分子的吸附构型和转动势垒。分析表明,单个苯环在 Au(111)表面存在最优的吸附构型,在该吸附构型下,体系具有最低的吸附能和稳定的取向结构。基于固定锚点而转动的偶氮苯存在准对称的转动势垒,计算得到的势垒数值与实验数据拟合得出的值是相符的。本研究结果对探索类似分子体系的动力学行为具有一定的参考意义。

(3) 以自旋分辨 STM 为实验平台,进行了自旋极化探针的制作和表面磁性分子与磁性纳米结构的制备。结合 STM 设备的实际功能,采用合适的制作方法,以尖端镀膜的方式探索了自旋极化探针的制备。通过各种表征手段,证实了磁性薄膜能够可靠包覆针尖,并以磁性纳米岛为表征对象,展示了所获得的磁性探针具有自旋极化率。

(4) 对表面原子尺度的自旋体系进行了建模和计算。针对具有高自旋及较大轨道磁矩的自旋体系,以 DFT 为出发点,建立了有效自旋哈密顿量进行多重态计算,得到了与实验结果相符的低能态能级,并预测了自旋翻转的 IETS 能量和磁各向异性等基本磁性。针对轨道磁矩较小且自旋为 1/2 的体系,通过基于 DFT 的 GIPAW 计算方法获得了精度可接受的自旋共振各类参数,包括 g 因子,

超精细耦合常数等，为相应的实验研究提供了重要指导。

5.2 展望

(1) 分子马达的研究内容日趋丰富，随着对衬底上吸附的单分子运动的研究愈加深入，构筑由多种分子机器协同工作的分子系统是有意义的研究范畴。即使是分子这样的超小结构体，也可以通过类似于实际机器那样的机制来传递运动，达到对外做功输出的最大化。这种分子系统有望应用于信息和能量传递的纳米器件。

(2) 从单个原子分子中的自旋到耦合自旋态，ESR-STM 所能研究的原子尺度自旋体系将逐渐丰富，所探测和操纵的自旋间的相互作用也会日渐复杂，如原子级的量子自旋液体、阻挫系统和纠缠态也将成为实验研究的热点。随着自旋回声等相干操纵技术的引入，自旋量子态能得到更多相干性质的研究。

总之，原子分子尺度下的动力学行为研究将为分子机器和分子量子器件的发展打下更多更坚实的物理基础。

参考文献

- [1] Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature* **1985**, *318* (6042), 162-163.
- [2] Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **1991**, *354* (6348), 56-58.
- [3] Novoselov, K. S.; Geim, A. K.; Morozov, S. V.; Jiang, D.; Zhang, Y.; Dubonos, S. V.; Grigorieva, I. V.; Firsov, A. A. Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science* **2004**, *306*, 666-669.
- [4] Feng, B.; Ding, Z.; Meng, S.; Yao, Y.; He, X.; Cheng, P.; Chen, L.; Wu, K. Evidence of Silicene in Honeycomb Structures of Silicon on Ag(111). *Nano Lett.* **2012**, *12* (7), 3507-3511.
- [5] Vogt, P.; De Padova, P.; Quaresima, C.; Avila, J.; Frantzeskakis, E.; Asensio, M. C.; Resta, A.; Ealet, B.; Le Lay, G. Silicene: Compelling Experimental Evidence for Graphenelike Two-Dimensional Silicon. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108* (15), 155501.
- [6] Dávila, M. E.; Xian, L.; Cahangirov, S.; Rubio, A.; Le Lay, G. Germanene: a novel two-dimensional germanium allotrope akin to graphene and silicene. *New J. Phys.* **2014**, *16* (9), 095002.
- [7] Zhu, F.-f.; Chen, W.-j.; Xu, Y.; Gao, C.-l.; Guan, D.-d.; Liu, C.-h.; Qian, D.; Zhang, S.-C.; Jia, J.-f. Epitaxial growth of two-dimensional stanene. *Nat. Mater.* **2015**, *14* (10), 1020-1025.
- [8] Mannix, A. J.; Zhou, X.-F.; Kiraly, B.; Wood, J. D.; Alducin, D.; Myers, B. D.; Liu, X.; Fisher, B. L.; Santiago, U.; Guest, J. R.; Yacaman, M. J.; Ponce, A.; Oganov, A. R.; Hersam, M. C.; Guisinger, N. P. Synthesis of borophenes: Anisotropic, two-dimensional boron polymorphs. *Science* **2015**, *350*, 1513-1516.
- [9] Manzeli, S.; Ovchinnikov, D.; Pasquier, D.; Yazyev, O. V.; Kis, A. 2D transition metal dichalcogenides. *Nat. Rev. Mater.* **2017**, *2* (8), 17033.
- [10] Moore, J. E. The birth of topological insulators. *Nature* **2010**, *464* (7286), 194-198.
- [11] Livoreil, A.; Dietrich-Buchecker, C. O.; Sauvage, J.-P. Electrochemically Triggered Swinging of a [2]-Catenate. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116* (20), 9399-9400.
- [12] Stoddart, J. F. The chemistry of the mechanical bond. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (6), 1802-1820.
- [13] Shirai, Y.; Osgood, A. J.; Zhao, Y.; Kelly, K. F.; Tour, J. M. Directional Control in Thermally

- Driven Single-Molecule Nanocars. *Nano Lett.* **2005**, *5* (11), 2330-2334.
- [14] Koumura, N.; Zijlstra, R. W. J.; van Delden, R. A.; Harada, N.; Feringa, B. L. Light-driven monodirectional molecular rotor. *Nature* **1999**, *401* (6749), 152-155.
- [15] Leigh, D. A.; Wong, J. K. Y.; Dehez, F.; Zerbetto, F. Unidirectional rotation in a mechanically interlocked molecular rotor. *Nature* **2003**, *424* (6945), 174-179.
- [16] Hernández, J. V.; Kay, E. R.; Leigh, D. A. A Reversible Synthetic Rotary Molecular Motor. *Science* **2004**, *306*, 1532-1537.
- [17] van Delden, R. A.; ter Wiel, M. K. J.; Pollard, M. M.; Vicario, J.; Koumura, N.; Feringa, B. L. Unidirectional molecular motor on a gold surface. *Nature* **2005**, *437* (7063), 1337-1340.
- [18] Noji, H.; Yasuda, R.; Yoshida, M.; Kinosita, K. Direct observation of the rotation of F1-ATPase. *Nature* **1997**, *386* (6622), 299-302.
- [19] Yasuda, R.; Noji, H.; Kinosita, K.; Motojima, F.; Yoshida, M. Rotation of the γ Subunit in F1-ATPase; Evidence That ATP Synthase Is a Rotary Motor Enzyme. *Journal of Bioenergetics and Biomembranes* **1997**, *29* (3), 207-209.
- [20] Hou, S.; Sagara, T.; Xu, D.; Kelly, T. R.; Ganz, E. Investigation of triptycene-based surface-mounted rotors. *Nanotechnology* **2003**, *14* (5), 566-570.
- [21] Gimzewski, J. K.; Joachim, C.; Schlittler, R. R.; Langlais, V.; Tang, H.; Johannsen, I. Rotation of a Single Molecule Within a Supramolecular Bearing. *Science* **1998**, *281*, 531-533.
- [22] Horinek, D.; Michl, J. Surface-mounted altitudinal molecular rotors in alternating electric field: Single-molecule parametric oscillator molecular dynamics. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2005**, *102*, 14175-14180.
- [23] Stipe, B. C.; Rezaei, M. A.; Ho, W. Inducing and Viewing the Rotational Motion of a Single Molecule. *Science* **1998**, *279* (5358), 1907-1909.
- [24] Kim, H. W.; Han, M.; Shin, H. J.; Lim, S.; Oh, Y.; Tamada, K.; Hara, M.; Kim, Y.; Kawai, M.; Kuk, Y. Control of Molecular Rotors by Selection of Anchoring Sites. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106* (14), 146101.
- [25] Rao, B. V.; Kwon, K.-Y.; Liu, A.; Bartels, L. 2,5-dichlorothiophenol on Cu(111): Initial adsorption site and scanning tunnel microscope-based abstraction of hydrogen at high intramolecular selectivity. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119* (20), 10879-10884.
- [26] Zheng, X.; Mulcahy, M. E.; Horinek, D.; Galeotti, F.; Magnera, T. F.; Michl, J. Dipolar and

- Nonpolar Altitudinal Molecular Rotors Mounted on an Au(111) Surface. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (14), 4540-4542.
- [27] Gao, L.; Liu, Q.; Zhang, Y. Y.; Jiang, N.; Zhang, H. G.; Cheng, Z. H.; Qiu, W. F.; Du, S. X.; Liu, Y. Q.; Hofer, W. A.; Gao, H. J. Constructing an Array of Anchored Single-Molecule Rotors on Gold Surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, *101* (19), 197209.
- [28] Zhong, D.; Blömkner, T.; Wedeking, K.; Chi, L.; Erker, G.; Fuchs, H. Surface-Mounted Molecular Rotors with Variable Functional Groups and Rotation Radii. *Nano Lett.* **2009**, *9* (12), 4387-4391.
- [29] Tierney, H. L.; Murphy, C. J.; Sykes, E. C. H. Regular Scanning Tunneling Microscope Tips can be Intrinsically Chiral. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *106* (1), 010801.
- [30] Sun, K.; Luo, J.-Y.; Zhang, X.; Wu, Z.-J.; Wang, Y.; Yuan, H.-K.; Xiong, Z.-H.; Li, S.-C.; Xue, Q.-K.; Wang, J.-Z. Supramolecular Motors on Graphite Surface Stabilized by Charge States and Hydrogen Bonds. *ACS Nano* **2017**, *11* (10), 10236-10242.
- [31] Yan, S.-C.; Ding, Z.-J.; Xie, N.; Gong, H.-Q.; Sun, Q.; Guo, Y.; Shan, X.-Y.; Meng, S.; Lu, X.-H. Turning on and off the Rotational Oscillation of a Single Porphine Molecule by Molecular Charge State. *ACS Nano* **2012**, *6* (5), 4132-4136.
- [32] Rios, L.; Lee, J.; Tallarida, N.; Apkarian, V. A. Hovering and Twirling of Tethered Molecules by Confinement between Surfaces. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7* (13), 2461-2464.
- [33] Lu, H.-L.; Cao, Y.; Qi, J.; Bakker, A.; Strassert, C. A.; Lin, X.; Ernst, K.-H.; Du, S.; Fuchs, H.; Gao, H.-J. Modification of the Potential Landscape of Molecular Rotors on Au(111) by the Presence of an STM Tip. *Nano Lett.* **2018**, *18* (8), 4704-4709.
- [34] Simpson, G. J.; García-López, V.; Daniel Boese, A.; Tour, J. M.; Grill, L. How to control single-molecule rotation. *Nat. Commun.* **2019**, *10* (1), 4631.
- [35] Eelkema, R.; Pollard, M. M.; Vicario, J.; Katsonis, N.; Ramon, B. S.; Bastiaansen, C. W. M.; Broer, D. J.; Feringa, B. L. Nanomotor rotates microscale objects. *Nature* **2006**, *440* (7081), 163-163.
- [36] Zhang, Y.; Calupitan, J. P.; Rojas, T.; Tumbleson, R.; Erbland, G.; Kammerer, C.; Ajayi, T. M.; Wang, S.; Curtiss, L. A.; Ngo, A. T.; Ulloa, S. E.; Rapenne, G.; Hla, S. W. A chiral molecular propeller designed for unidirectional rotations on a surface. *Nat. Commun.* **2019**, *10* (1), 3742.
- [37] Bellisario, D. O.; Baber, A. E.; Tierney, H. L.; Sykes, E. C. H. Engineering Dislocation

Networks for the Directed Assembly of Two-Dimensional Rotor Arrays. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (15), 5895-5898.

[38] Betti, M. G.; Gargiani, P.; Mariani, C.; Turchini, S.; Zema, N.; Fortuna, S.; Calzolari, A.; Fabris, S. Formation of Hybrid Electronic States in FePc Chains Mediated by the Au(110) Surface. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (15), 8657-8663.

[39] Willke, P.; Bae, Y.; Yang, K.; Lado, J. L.; Ferrón, A.; Choi, T.; Ardavan, A.; Fernández-Rossier, J.; Heinrich, A. J.; Lutz, C. P. Hyperfine interaction of individual atoms on a surface. *Science* **2018**, *362*, 336-339.

[40] Baumann, S.; Paul, W.; Choi, T.; Lutz, C. P.; Ardavan, A.; Heinrich, A. J. Electron paramagnetic resonance of individual atoms on a surface. *Science* **2015**, *350*, 417-420.

[41] Paul, W.; Baumann, S.; Lutz, C. P.; Heinrich, A. J. Generation of constant-amplitude radio-frequency sweeps at a tunnel junction for spin resonance STM. *Rev. Sci. Instrum.* **2016**, *87* (7), 074703.

[42] Natterer, F. D.; Patthey, F.; Bilgeri, T.; Forrester, P. R.; Weiss, N.; Brune, H. Upgrade of a low-temperature scanning tunneling microscope for electron-spin resonance. *Rev. Sci. Instrum.* **2019**, *90* (1), 013706.

[43] Seifert, T. S.; Kovarik, S.; Nistor, C.; Persichetti, L.; Stepanow, S.; Gambardella, P. Single-atom electron paramagnetic resonance in a scanning tunneling microscope driven by a radio-frequency antenna at 4 K. *Phys. Rev. Research* **2020**, *2* (1), 013032.

[44] Yang, K.; Willke, P.; Bae, Y.; Ferrón, A.; Lado, J. L.; Ardavan, A.; Fernández-Rossier, J.; Heinrich, A. J.; Lutz, C. P. Electrically controlled nuclear polarization of individual atoms. *Nat. Nano.* **2018**, *13* (12), 1120-1125.

[45] Durkan, C.; Welland, M. E. Electronic spin detection in molecules using scanning-tunneling-microscopy-assisted electron-spin resonance. *Appl. Phys. Lett.* **2002**, *80* (3), 458-460.

[46] Hiraoka, R.; Minamitani, E.; Arafune, R.; Tsukahara, N.; Watanabe, S.; Kawai, M.; Takagi, N. Single-molecule quantum dot as a Kondo simulator. *Nat. Commun.* **2017**, *8* (1), 16012.

[47] Xue, Z.; Christoph, W.; Yu, W.; Hervé, A.; Tobias, B.; Philip, W.; Andreas, H.; Taeyoung, C. Electron Spin Resonance of Single Molecules and Magnetic Interaction through Ligands. *Nature Portfolio* **2021**.

[48] Liu, L.; Yang, K.; Jiang, Y.; Song, B.; Xiao, W.; Song, S.; Du, S.; Ouyang, M.; Hofer, W. A.;

- Castro Neto, A. H.; Gao, H.-J. Revealing the Atomic Site-Dependent g Factor within a Single Magnetic Molecule via the Extended Kondo Effect. *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *114* (12), 126601.
- [49] Ferrando-Soria, J.; Moreno Pineda, E.; Chiesa, A.; Fernandez, A.; Magee, S. A.; Carretta, S.; Santini, P.; Vitorica-Yrezabal, I. J.; Tuna, F.; Timco, G. A.; McInnes, E. J. L.; Winpenny, R. E. P. A modular design of molecular qubits to implement universal quantum gates. *Nat. Commun.* **2016**, *7* (1), 11377.
- [50] Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49* (1), 57-61.
- [51] Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E. Tunneling through a controllable vacuum gap. *Appl. Phys. Lett.* **1982**, *40* (2), 178-180.
- [52] Crommie, M. F.; Lutz, C. P.; Eigler, D. M. Confinement of Electrons to Quantum Corrals on a Metal Surface. *Science* **1993**, *262*, 218-220.
- [53] Repp, J.; Meyer, G.; Olsson, F. E.; Persson, M. Controlling the Charge State of Individual Gold Adatoms. *Science* **2004**, *305*, 493-495.
- [54] Repp, J.; Meyer, G.; Stojković, S. M.; Gourdon, A.; Joachim, C. Molecules on Insulating Films: Scanning-Tunneling Microscopy Imaging of Individual Molecular Orbitals. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *94* (2), 026803.
- [55] Fischer, Ø.; Kugler, M.; Maggio-Aprile, I.; Berthod, C.; Renner, C. Scanning tunneling spectroscopy of high-temperature superconductors. *Rev. Mod. Phys.* **2007**, *79* (1), 353-419.
- [56] Bardeen, J. Tunnelling from a Many-Particle Point of View. *Phys. Rev. Lett.* **1961**, *6* (2), 57-59.
- [57] Tersoff, J.; Hamann, D. R. Theory of the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B* **1985**, *31* (2), 805-813.
- [58] Tersoff, J.; Hamann, D. R. Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope. *Phys. Rev. Lett.* **1983**, *50* (25), 1998-2001.
- [59] Stoll, E.; Baratoff, A.; Selloni, A.; Carnevali, P. Current distribution in the scanning vacuum tunnel microscope: a free-electron model. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **1984**, *17* (17), 3073-3086.
- [60] Chen, C. J. Theory of scanning tunneling spectroscopy. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **1988**, *6* (2), 319-322.

- [61] Tersoff, J.; Lang, N. D. 1. Theory of Scanning Tunneling Microscopy. In *Methods in Experimental Physics*, Stroscio, J. A.; Kaiser, W. J., Eds. Academic Press: 1993; Vol. 27, pp 1-29.
- [62] Schrödinger, E. Quantisierung als Eigenwertproblem. *Annalen der Physik* **1926**, 384 (4), 361-376.
- [63] Kaxiras, E. *Atomic and Electronic Structure of Solids*. Cambridge University Press: Cambridge, 2003.
- [64] Born, M.; Oppenheimer, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik* **1927**, 389 (20), 457-484.
- [65] Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.* **1964**, 136 (3B), B864-B871.
- [66] Thomas, L. H. The calculation of atomic fields. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **1927**, 23 (5), 542-548.
- [67] Fermi, E. Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. *Z. Phys.* **1928**, 48 (1), 73-79.
- [68] Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.* **1965**, 140 (4A), A1133-A1138.
- [69] Dirac, P. A. M. Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **1930**, 26 (3), 376-385.
- [70] Barth, U. v.; Hedin, L. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i. *Journal of Physics C: Solid State Physics* **1972**, 5 (13), 1629-1642.
- [71] Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Can. J. Phys.* **1980**, 58 (8), 1200-1211.
- [72] Perdew, J. P.; Zunger, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B* **1981**, 23 (10), 5048-5079.
- [73] Kohanoff, J. *Electronic structure calculations for solids and molecules*. Cambridge University Press: 2006.
- [74] Wu, Q.; Yang, W. Empirical correction to density functional theory for van der Waals interactions. *J. Chem. Phys.* **2002**, 116 (2), 515-524.
- [75] Grimme, S. Accurate description of van der Waals complexes by density functional theory including empirical corrections. *J. Comput. Chem.* **2004**, 25 (12), 1463-1473.
- [76] Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A consistent and accurate ab initio

- parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132* (15), 154104.
- [77] Dion, M.; Rydberg, H.; Schröder, E.; Langreth, D. C.; Lundqvist, B. I. Van der Waals Density Functional for General Geometries. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92* (24), 246401.
- [78] Tanaka, H.; Ikeda, T.; Takeuchi, M.; Sada, K.; Shinkai, S.; Kawai, T. Molecular Rotation in Self-Assembled Multidecker Porphyrin Complexes. *ACS Nano* **2011**, *5* (12), 9575-9582.
- [79] Mielke, J.; Hanke, F.; Peters, M. V.; Hecht, S.; Persson, M.; Grill, L. Adatoms underneath Single Porphyrin Molecules on Au(111). *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (5), 1844-1849.
- [80] Stöhr, M.; Wagner, T.; Gabriel, M.; Weyers, B.; Möller, R. Direct observation of hindered eccentric rotation of an individual molecule: Cu-phthalocyanine on C₆₀. *Phys. Rev. B* **2001**, *65* (3), 033404.
- [81] Stöhr, M.; Wagner, T.; Gabriel, M.; Weyers, B.; Möller, R. Binary Molecular Layers of C₆₀ and Copper Phthalocyanine on Au(111) Self-Organized Nanostructuring. *Adv. Funct. Mater.* **2001**, *11* (3), 175-178.
- [82] Fendrich, M.; Wagner, T.; Stöhr, M.; Möller, R. Hindered rotation of a copper phthalocyanine molecule on C₆₀: Experiments and molecular mechanics calculations. *Phys. Rev. B* **2006**, *73* (11), 115433.
- [83] Tomé, J. P. C.; Pereira, A. M. V. M.; Alonso, C. M. A.; Neves, M. G. P. M. S.; Tomé, A. C.; Silva, A. M. S.; Cavaleiro, J. A. S.; Martínez-Díaz, M. V.; Torres, T.; Rahman, G. M. A. Synthesis and Photophysical Studies of New Porphyrin-Phthalocyanine Dyads with Hindered Rotation. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *2006* (1), 257-267.
- [84] Jiang, N.; Zhang, Y. Y.; Liu, Q.; Cheng, Z. H.; Deng, Z. T.; Du, S. X.; Gao, H. J.; Beck, M. J.; Pantelides, S. T. Diffusivity Control in Molecule-on-Metal Systems Using Electric Fields. *Nano Lett.* **2010**, *10* (4), 1184-1188.
- [85] Schaffert, J.; Cottin, M. C.; Sonntag, A.; Bobisch, C. A.; Möller, R.; Gauyacq, J. P.; Lorente, N. Tunneling electron induced rotation of a copper phthalocyanine molecule on Cu(111). *Phys. Rev. B* **2013**, *88* (7), 075410.
- [86] Stock, T.; Nogami, J. Tunneling electron induced chemisorption of copper phthalocyanine molecules on the Cu(111) surface. *Appl. Phys. Lett.* **2014**, *104* (7), 1438.
- [87] Mirzayev, R.; Mustonen, K.; Monazam, M. R. A.; Mittelberger, A.; Pennycook, T. J.; Mangler,

- C.; Susi, T.; Kotakoski, J.; Meyer, J. C. Buckyball sandwiches. *Science Advances* **2017**, *3* (6).
- [88] Watson, M. A.; Cockroft, S. L. Man-made molecular machines: membrane bound. *Chem. Soc. Rev.* **2016**, *45* (22), 6118-6129.
- [89] Choi, B.-Y.; Kahng, S.-J.; Kim, S.; Kim, H.; Kim, H. W.; Song, Y. J.; Ihm, J.; Kuk, Y. Conformational Molecular Switch of the Azobenzene Molecule: A Scanning Tunneling Microscopy Study. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96* (15), 156106.
- [90] Comstock, M. J.; Levy, N.; Kirakosian, A.; Cho, J.; Lauterwasser, F.; Harvey, J. H.; Strubbe, D. A.; Fréchet, J. M. J.; Trauner, D.; Louie, S. G.; Crommie, M. F. Reversible Photomechanical Switching of Individual Engineered Molecules at a Metallic Surface. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99* (3), 038301.
- [91] Hagen, S.; Leyssner, F.; Nandi, D.; Wolf, M.; Tegeder, P. Reversible switching of tetra-tert-butyl-azobenzene on a Au(111) surface induced by light and thermal activation. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *444* (1), 85-90.
- [92] Hirose, K. Molecular brake systems controlled by light and heat. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* **2010**, *68* (1), 1-24.
- [93] Wang, Y.; Zhu, G.; Briz, V.; Hsu, Y.-T.; Bi, X.; Baudry, M. A molecular brake controls the magnitude of long-term potentiation. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 3051.
- [94] Kolomeisky, A. B.; Fisher, M. E. Molecular Motors: A Theorist's Perspective. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2007**, *58* (1), 675-695.
- [95] Manzano, C.; Soe, W. H.; Wong, H. S.; Ample, F.; Gourdon, A.; Chandrasekhar, N.; Joachim, C. Step-by-step rotation of a molecule-gear mounted on an atomic-scale axis. *Nat. Mater.* **2009**, *8*, 576.
- [96] Alemani, M.; Peters, M. V.; Hecht, S.; Rieder, K.-H.; Moresco, F.; Grill, L. Electric Field-Induced Isomerization of Azobenzene by STM. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (45), 14446-14447.
- [97] Pace, G.; Ferri, V.; Grave, C.; Elbing, M.; von Hänisch, C.; Zharnikov, M.; Mayor, M.; Rampi, M. A.; Samorì, P. Cooperative light-induced molecular movements of highly ordered azobenzene self-assembled monolayers. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2007**, *104*, 9937-9942.
- [98] Hagen, S.; Kate, P.; Peters, M. V.; Hecht, S.; Wolf, M.; Tegeder, P. Kinetic analysis of the photochemically and thermally induced isomerization of an azobenzene derivative on Au(111) probed by two-photon photoemission. *Appl. Phys. A* **2008**, *93* (2), 253-260.

- [99] Levy, N.; Comstock, M. J.; Cho, J.; Berbil-Bautista, L.; Kirakosian, A.; Lauterwasser, F.; Poulsen, D. A.; Fréchet, J. M. J.; Crommie, M. F. Self-Patterned Molecular Photoswitching in Nanoscale Surface Assemblies. *Nano Lett.* **2009**, *9* (3), 935-939.
- [100] Wolf, M.; Tegeder, P. Reversible molecular switching at a metal surface: A case study of tetra-tert-butyl-azobenzene on Au(111). *Surf. Sci.* **2009**, *603* (10), 1506-1517.
- [101] Beharry, A. A.; Sadovski, O.; Woolley, G. A. Azobenzene Photoswitching without Ultraviolet Light. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (49), 19684-19687.
- [102] Beharry, A. A.; Woolley, G. A. Azobenzene photoswitches for biomolecules. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (8), 4422-4437.
- [103] Hnid, I.; Sun, X.-N.; Frath, D.; Lafolet, F.; Lacroix, J.-C. Multi-functional switches of ditopic ligands with azobenzene central bridges at a molecular scale. *Nanoscale* **2019**, *11* (47), 23042-23048.
- [104] Comstock, M. J.; Cho, J.; Kirakosian, A.; Crommie, M. F. Manipulation of azobenzene molecules on Au(111) using scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. B* **2005**, *72* (15), 153414.
- [105] Lauhon, L. J.; Ho, W.; T. T. Single molecule thermal rotation and diffusion: Acetylene on Cu(001). *J. Chem. Phys.* **1999**, *111* (13), 5633-5636.
- [106] YAN, S.-C.; XIE, N.; GONG, H.-Q.; SUN, Q.; GUO, Y.; SHAN, X.-Y.; LU, X.-H. Mapping the Diffusion Potential of a Reconstructed Au(111) Surface at Nanometer Scale with 2D Molecular Gas. *Chin. Phys. Lett.* **2012**, *29* (4), 46803.
- [107] McNellis, E.; Meyer, J.; Baghi, A. D.; Reuter, K. Stabilizing a molecular switch at solid surfaces: A density functional theory study of azobenzene on Cu(111), Ag(111), and Au(111). *Phys. Rev. B* **2009**, *80* (3), 035414.
- [108] McNellis, E. R.; Meyer, J.; Reuter, K. Azobenzene at coinage metal surfaces: Role of dispersive van der Waals interactions. *Phys. Rev. B* **2009**, *80* (20), 205414.
- [109] Tonigold, K.; Groß, A. Adsorption of small aromatic molecules on the (111) surfaces of noble metals: A density functional theory study with semiempirical corrections for dispersion effects. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132* (22), 224701.
- [110] Johnston, K.; Harmandaris, V. Properties of Benzene Confined between Two Au(111) Surfaces Using a Combined Density Functional Theory and Classical Molecular Dynamics Approach. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (30), 14707-14717.

- [111] Liu, W.; Tkatchenko, A.; Scheffler, M. Modeling Adsorption and Reactions of Organic Molecules at Metal Surfaces. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47* (11), 3369-3377.
- [112] Maurer, R. J.; Ruiz, V. G.; Camarillo-Cisneros, J.; Liu, W.; Ferri, N.; Reuter, K.; Tkatchenko, A. Adsorption structures and energetics of molecules on metal surfaces: Bridging experiment and theory. *Prog. Surf. Sci.* **2016**, *91* (2), 72-100.
- [113] Gurdal, Y.; Hutter, J.; Iannuzzi, M. Insight into (Co)Pyrphyrin Adsorption on Au(111): Effects of Herringbone Reconstruction and Dynamics of Metalation. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121* (21), 11416-11427.
- [114] Giannozzi, P.; Andreussi, O.; Brumme, T.; Bunau, O.; Buongiorno Nardelli, M.; Calandra, M.; Car, R.; Cavazzoni, C.; Ceresoli, D.; Cococcioni, M.; Colonna, N.; Carnimeo, I.; Dal Corso, A.; de Gironcoli, S.; Delugas, P.; DiStasio, R. A.; Ferretti, A.; Floris, A.; Fratesi, G.; Fugallo, G.; Gebauer, R.; Gerstmann, U.; Giustino, F.; Gorni, T.; Jia, J.; Kawamura, M.; Ko, H. Y.; Kokalj, A.; Küçükbenli, E.; Lazzeri, M.; Marsili, M.; Marzari, N.; Mauri, F.; Nguyen, N. L.; Nguyen, H. V.; Otero-de-la-Roza, A.; Paulatto, L.; Poncé, S.; Rocca, D.; Sabatini, R.; Santra, B.; Schlipf, M.; Seitsonen, A. P.; Smogunov, A.; Timrov, I.; Thonhauser, T.; Umari, P.; Vast, N.; Wu, X.; Baroni, S. Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO. *J. Phys.: Condens. Matter* **2017**, *29* (46), 465901.
- [115] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77* (18), 3865-3868.
- [116] Dal Corso, A. Pseudopotentials periodic table: From H to Pu. *Comp. Mater. Sci.* **2014**, *95*, 337-350.
- [117] Prandini, G.; Marrazzo, A.; Castelli, I. E.; Mounet, N.; Marzari, N. Precision and efficiency in solid-state pseudopotential calculations. *npj Comput. Mater.* **2018**, *4* (1), 72.
- [118] Monkhorst, H. J.; Pack, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Phys. Rev. B* **1976**, *13* (12), 5188-5192.
- [119] Methfessel, M.; Paxton, A. T. High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals. *Phys. Rev. B* **1989**, *40* (6), 3616-3621.
- [120] Grimme, S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *J. Comput. Chem.* **2006**, *27* (15), 1787-1799.
- [121] Reckien, W.; Eggers, M.; Bredow, T. Theoretical study of the adsorption of benzene on

- coinage metals. *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 1775-1784.
- [122] Syomin, D.; Kim, J.; Koel, B. E.; Ellison, G. B. Identification of Adsorbed Phenyl (C₆H₅) Groups on Metal Surfaces: Electron-Induced Dissociation of Benzene on Au(111). *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105* (35), 8387-8394.
- [123] Carrasco, J.; Liu, W.; Michaelides, A.; Tkatchenko, A. Insight into the description of van der Waals forces for benzene adsorption on transition metal (111) surfaces. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140* (8), 084704.
- [124] Hughes, Z. E.; Baev, A.; Prasad, P. N.; Walsh, T. R. Halo-substituted azobenzenes adsorbed at Ag(111) and Au(111) interfaces: Structures and optical properties. *Phys. Rev. B* **2017**, *95* (20), 205425.
- [125] 郭阳; 李健梅; 陆兴华. 电子自旋共振扫描隧道显微镜. *物理* **2015**, *44* (03), 161-168.
- [126] Natterer, F. D.; Yang, K.; Paul, W.; Willke, P.; Choi, T.; Greber, T.; Heinrich, A. J.; Lutz, C. P. Reading and writing single-atom magnets. *Nature* **2017**, *543* (7644), 226-228.
- [127] Manassen, Y.; Hamers, R. J.; Demuth, J. E.; Castellano Jr, A. J. Direct observation of the precession of individual paramagnetic spins on oxidized silicon surfaces. *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *62* (21), 2531-2534.
- [128] Shachal, D.; Manassen, Y. Mechanism of electron-spin resonance studied with use of scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. B* **1992**, *46* (8), 4795-4805.
- [129] Manassen, Y.; Ter-Ovanesyan, E.; Shachal, D.; Richter, S. Electron spin resonance--scanning tunneling microscopy experiments on thermally oxidized Si(111). *Phys. Rev. B* **1993**, *48* (7), 4887-4890.
- [130] Manassen, Y. Real-Time Response and Phase-Sensitive Detection to Demonstrate the Validity of ESR-STM Results. *J. Magn. Reson.* **1997**, *126* (1), 133-137.
- [131] Manassen, Y.; Mukhopadhyay, I.; Rao, N. R. Electron-spin-resonance STM on iron atoms in silicon. *Phys. Rev. B* **2000**, *61* (23), 16223-16228.
- [132] Balatsky, A. V.; Manassen, Y.; Salem, R. ESR-STM of a single precessing spin: Detection of exchange-based spin noise. *Phys. Rev. B* **2002**, *66* (19), 195416.
- [133] Balatsky, A. V.; Manassen, Y.; Salem, R. Exchange-based noise spectroscopy of a single precessing spin with scanning tunnelling microscopy. *Philos. Mag. B* **2002**, *82* (11), 1291-1298.

- [134] Levitov, L. S.; Rashba, E. I. Dynamical spin-electric coupling in a quantum dot. *Phys. Rev. B* **2003**, *67* (11), 115324.
- [135] Nussinov, Z.; Crommie, M. F.; Balatsky, A. V. Noise spectroscopy of a single spin with spin-polarized STM. *Phys. Rev. B* **2003**, *68* (8), 085402.
- [136] Durkan, C. Detection of single electronic spins by scanning tunnelling microscopy. *Contemporary Physics* **2004**, *45* (1), 1-10.
- [137] Balatsky, A. V.; Fransson, J.; Mozyrsky, D.; Manassen, Y. STM NMR and nuclear spin noise. *Phys. Rev. B* **2006**, *73* (18), 184429.
- [138] Gorini, L.; Fabrizioli, M.; Mannini, M.; Sorace, L.; Yakovenko, A. Addressing single molecules of a thin magnetic film. *Inorg. Chim. Acta* **2008**, *361* (14), 4089-4093.
- [139] Komeda, T.; Manassen, Y. Distribution of frequencies of a single precessing spin detected by scanning tunneling microscope. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *92* (21), 212506.
- [140] Sainoo, Y.; Isshiki, H.; Shahed, S. M. F.; Takaoka, T.; Komeda, T. Atomically resolved Larmor frequency detection on Si(111)-7×7 oxide surface. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95* (8), 082504.
- [141] Caso, A.; Horovitz, B.; Arrachea, L. Model for electron spin resonance in STM noise. *Phys. Rev. B* **2014**, *89* (7), 075412.
- [142] Manassen, Y.; Averbukh, M.; Morgenstern, M. Analyzing multiple encounter as a possible origin of electron spin resonance signals in scanning tunneling microscopy on Si(111) featuring C and O defects. *Surf. Sci.* **2014**, *623*, 47-54.
- [143] Naruszewicz, M.; Busiakiewicz, A.; Olejniczak, W.; Pawlowski, S.; Gwozdziński, K.; Grabowski, G. Detection and analysis of spin signal in spin-labeled poly(l-lysine). *Biointerphases* **2015**, *10* (3), 031001.
- [144] Manassen, Y.; Averbukh, M.; Jbara, M.; Siebenhofer, B.; Shnirman, A.; Horovitz, B. Fingerprints of single nuclear spin energy levels using STM – ENDOR. *J. Magn. Reson.* **2018**, *289*, 107-112.
- [145] Müllegger, S.; Tebi, S.; Das, A. K.; Schöffberger, W.; Faschinger, F.; Koch, R. Radio Frequency Scanning Tunneling Spectroscopy for Single-Molecule Spin Resonance. *Phys. Rev. Lett.* **2014**, *113* (13), 133001.
- [146] Willke, P.; Yang, K.; Bae, Y.; Heinrich, A. J.; Lutz, C. P. Magnetic resonance imaging of single atoms on a surface. *Nat. Phys.* **2019**, *15* (10), 1005-1010.

- [147] Choi, T.; Paul, W.; Rolf-Pissarczyk, S.; Macdonald, A. J.; Natterer, F. D.; Yang, K.; Willke, P.; Lutz, C. P.; Heinrich, A. J. Atomic-scale sensing of the magnetic dipolar field from single atoms. *Nat. Nano.* **2017**, *12* (5), 420-424.
- [148] Yang, K.; Bae, Y.; Paul, W.; Natterer, F. D.; Willke, P.; Lado, J. L.; Ferrón, A.; Choi, T.; Fernández-Rossier, J.; Heinrich, A. J.; Lutz, C. P. Engineering the Eigenstates of Coupled Spin-1/2 Atoms on a Surface. *Phys. Rev. Lett.* **2017**, *119* (22), 227206.
- [149] Bae, Y.; Yang, K.; Willke, P.; Choi, T.; Heinrich, A. J.; Lutz, C. P. Enhanced quantum coherence in exchange coupled spins via singlet-triplet transitions. *Science Advances* **2018**, *4*.
- [150] Yang, K.; Phark, S.-H.; Bae, Y.; Esat, T.; Willke, P.; Ardavan, A.; Heinrich, A. J.; Lutz, C. P. Probing resonating valence bond states in artificial quantum magnets. *Nat. Commun.* **2021**, *12*, 993-999.
- [151] Yang, K.; Paul, W.; Phark, S.-H.; Willke, P.; Bae, Y.; Choi, T.; Esat, T.; Ardavan, A.; Heinrich, A. J.; Lutz, C. P. Coherent spin manipulation of individual atoms on a surface. *Science* **2019**, *366*, 509-512.
- [152] GUO Xiao-Dong, D. L., GUO Yang, SHAN Xin-Yan, ZHAO Ji-Min, LU Xing-Hua. Detecting Larmor Precession of a Single Spin with a Spin-Polarized Tunneling Current. *Chin. Phys. Lett.* **2013**, *30* (1), 17601-017601.
- [153] Loth, S.; von Bergmann, K.; Ternes, M.; Otte, A. F.; Lutz, C. P.; Heinrich, A. J. Controlling the state of quantum spins with electric currents. *Nat. Phys.* **2010**, *6* (5), 340-344.
- [154] Bode, M. Spin-polarized scanning tunnelling microscopy. *Rep. Prog. Phys.* **2003**, *66* (4), 523.
- [155] Eschrig, H.; Sargolzaei, M.; Koepernik, K.; Richter, M. Orbital polarization in the Kohn-Sham-Dirac theory. *Europhys. Lett.* **2005**, *72* (4), 611-617.
- [156] Błoński, P.; Lehnert, A.; Dennler, S.; Rusponi, S.; Etzkorn, M.; Moulas, G.; Bencok, P.; Gambardella, P.; Brune, H.; Hafner, J. Magnetocrystalline anisotropy energy of Co and Fe adatoms on the (111) surfaces of Pd and Rh. *Phys. Rev. B* **2010**, *81* (10), 104426.
- [157] Aquilante, F.; Autschbach, J.; Carlson, R. K.; Chibotaru, L. F.; Delcey, M. G.; De Vico, L.; Fdez. Galván, I.; Ferré, N.; Frutos, L. M.; Gagliardi, L.; Garavelli, M.; Giussani, A.; Hoyer, C. E.; Li Manni, G.; Lischka, H.; Ma, D.; Malmqvist, P. Å.; Müller, T.; Nenov, A.; Olivucci, M.; Pedersen, T. B.; Peng, D.; Plasser, F.; Pritchard, B.; Reiher, M.; Rivalta, I.; Schapiro, I.; Segarra-

- Martí, J.; Stenrup, M.; Truhlar, D. G.; Ungur, L.; Valentini, A.; Vancoillie, S.; Veryazov, V.; Vysotskiy, V. P.; Weingart, O.; Zapata, F.; Lindh, R. Molcas 8: New capabilities for multiconfigurational quantum chemical calculations across the periodic table. *J. Comput. Chem.* **2016**, *37* (5), 506-541.
- [158] Neese, F. Software update: the ORCA program system, version 4.0. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8* (1), e1327.
- [159] Pederson, M. R.; Khanna, S. N. Magnetic anisotropy barrier for spin tunneling in $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}$ molecules. *Phys. Rev. B* **1999**, *60* (13), 9566-9572.
- [160] Cong, W. T.; Tang, Z.; Zhao, X. G.; Chu, J. H. Enhanced Magnetic Anisotropies of Single Transition-Metal Adatoms on a Defective MoS_2 Monolayer. *Sci. Rep.* **2015**, *5* (3), 9361.
- [161] Mazurenko, V. V.; Kvashnin, Y. O.; Jin, F.; De Raedt, H. A.; Lichtenstein, A. I.; Katsnelson, M. I. First-principles modeling of magnetic excitations in Mn_{12} . *Phys. Rev. B* **2014**, *89* (21), 214422.
- [162] Chiesa, A.; Carretta, S.; Santini, P.; Amoretti, G.; Pavarini, E. Many-Body Models for Molecular Nanomagnets. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *110* (15), 157204.
- [163] Haverkort, M. W.; Zwierzycki, M.; Andersen, O. K. Multiplet ligand-field theory using Wannier orbitals. *Phys. Rev. B* **2012**, *85* (16), 165113.
- [164] Ferrón, A.; Delgado, F.; Fernández-Rossier, J. Derivation of the spin Hamiltonians for Fe in MgO. *New J. Phys.* **2015**, *17* (3), 033020.
- [165] Ferrón, A.; Lado, J. L.; Fernández-Rossier, J. Electronic properties of transition metal atoms on $\text{Cu}_2\text{N}/\text{Cu}(100)$. *Phys. Rev. B* **2015**, *92* (17), 174407.
- [166] Heinrich, A. J.; Gupta, J. A.; Lutz, C. P.; Eigler, D. M. Single-Atom Spin-Flip Spectroscopy. *Science* **2004**, *306*, 466-469.
- [167] Wollschläger, J.; Erdös, D.; Goldbach, H.; Höpken, R.; Schröder, K. M. Growth of NiO and MgO Films on Ag(100). *Thin Solid Films* **2001**, *400* (1), 1-8.
- [168] Willke, P.; Paul, W.; Natterer, F. D.; Yang, K.; Bae, Y.; Choi, T.; Fernández-Rossier, J.; Heinrich, A. J.; Lutz, C. P. Probing quantum coherence in single-atom electron spin resonance. *Science Advances* **2018**, *4*.
- [169] Marzari, N.; Mostofi, A. A.; Yates, J. R.; Souza, I.; Vanderbilt, D. Maximally localized Wannier functions: Theory and applications. *Rev. Mod. Phys.* **2012**, *84* (4), 1419-1475.
- [170] Pizzi, G.; Vitale, V.; Arita, R.; Blügel, S.; Freimuth, F.; Géranton, G.; Gibertini, M.;

- Gresch, D.; Johnson, C.; Koretsune, T.; Ibañez-Azpiroz, J.; Lee, H.; Lihm, J.-M.; Marchand, D.; Marrazzo, A.; Mokrousov, Y.; Mustafa, J. I.; Nohara, Y.; Nomura, Y.; Paulatto, L.; Poncé, S.; Ponweiser, T.; Qiao, J.; Thöle, F.; Tsirkin, S. S.; Wierzbowska, M.; Marzari, N.; Vanderbilt, D.; Souza, I.; Mostofi, A. A.; Yates, J. R. Wannier90 as a community code: new features and applications. *J. Phys.: Condens. Matter* **2020**, *32* (16), 165902.
- [171] Baumann, S.; Donati, F.; Stepanow, S.; Rusponi, S.; Paul, W.; Gangopadhyay, S.; Rau, I. G.; Pacchioni, G. E.; Gragnaniello, L.; Pivetta, M.; Dreiser, J.; Piamonteze, C.; Lutz, C. P.; Macfarlane, R. M.; Jones, B. A.; Gambardella, P.; Heinrich, A. J.; Brune, H. Origin of Perpendicular Magnetic Anisotropy and Large Orbital Moment in Fe Atoms on MgO. *Phys. Rev. Lett.* **2015**, *115* (23), 237202.
- [172] Pickard, C. J.; Mauri, F. First-Principles Theory of the EPR g Tensor in Solids: Defects in Quartz. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *88* (8), 086403.
- [173] Steinbrecher, M.; van Weerdenburg, W. M. J.; Walraven, E. F.; van Mullekom, N. P. E.; Gerritsen, J. W.; Natterer, F. D.; Badrtdinov, D. I.; Rudenko, A. N.; Mazurenko, V. V.; Katsnelson, M. I.; van der Avoird, A.; Groenenboom, G. C.; Khajetoorians, A. A. Quantifying the interplay between fine structure and geometry of an individual molecule on a surface. *Phys. Rev. B* **2021**, *103* (15), 155405.
- [174] Ferrón, A.; Rodríguez, S. A.; Gómez, S. S.; Lado, J. L.; Fernández-Rossier, J. Single spin resonance driven by electric modulation of the g -factor anisotropy. *Phys. Rev. Research* **2019**, *1* (3), 033185.
- [175] Werner, H.-J.; Knowles, P. J.; Knizia, G.; Manby, F. R.; Schütz, M. Molpro: a general-purpose quantum chemistry program package. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2* (2), 242-253.
- [176] Knowles, P. J.; Werner, H.-J. An efficient second-order MC SCF method for long configuration expansions. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *115* (3), 259-267.
- [177] Werner, H. J.; Knowles, P. J. A second order multiconfiguration SCF procedure with optimum convergence. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82* (11), 5053-5063.
- [178] Knowles, P. J.; Werner, H.-J. An efficient method for the evaluation of coupling coefficients in configuration interaction calculations. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *145* (6), 514-522.
- [179] Werner, H. J.; Knowles, P. J. An efficient internally contracted multiconfiguration-reference configuration interaction method. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89* (9), 5803-5814.

- [180] Shamasundar, K. R.; Knizia, G.; Werner, H.-J. A new internally contracted multi-reference configuration interaction method. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135* (5), 054101.
- [181] Stoll, S.; Schweiger, A. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR. *J. Magn. Reson.* **2006**, *178* (1), 42-55.

致 谢

几度寒暑，六载春秋，岁月不居，时节如流。犹忆求知之欣喜，实验之紧张，数据之繁琐，论文之成章。逆顺苦乐，恍若一梦，荣枯得失，终成过往。同门师长，朝夕相伴，此去经年，恐难相见。然院所荫庇之恩，恩师育人之情，同窗互助之谊，刻骨铭心，结草难报。谨以此文，聊表谢忱。

最先应该感谢的是我的导师陆兴华研究员。陆老师作为一名优秀的科研人员 and 指导老师，在我六年的博士生生涯中给予了我无微不至的关怀和指导，本论文的所有工作都是在他的悉心指导下完成的。从刚入物理所开始，陆老师就以基本实验技能为起点，手把手教我搭建和操作各类仪器设备，从机械加工、电路制作、程序编写，到实验设计、实际测量、数据处理，使我得以尽快入门。在科研过程的每一环节，陆老师都会亲自把关，认真细致地过问各个细节，及时进行纠偏和指正，鞭策我不断推进研究工作。在每一次请教和讨论中，陆老师都能以严密的逻辑、渊博的学识、丰富的经验和清晰的条理令我醍醐灌顶，豁然开朗，获益良多。在科研的习惯和方法上，陆老师也经常教导我要充分利用时间，善于把握节奏，主动保持沟通，努力提高科研的产出和效率。这些可贵的品质和作风，不仅对于完成我的博士研究是必不可少的要求，更是我在今后工作中要遵循的原则。在此衷心感谢陆老师的循循善诱与谆谆教诲。

非常感谢单欣岩老师在我博士期间对我的指导和帮助。单老师为人风趣幽默，做事雷厉风行，经常能以形象生动的比喻把抽象的问题表述清楚。我的实验和论文进展也离不开单老师提供的指点和建议。

非常感谢郭阳老师在科研方面对我的指导。郭老师严肃认真的态度在我刚加入课题组时就使我印象深刻，他总能毫无保留地把实验方面的经验悉数相授，尽量帮我们规避不必要的失误和风险。

感谢臧龙菊老师在日常事务上的付出。账单经费的往来和仪器工具的购买牵涉到较为繁琐的流程和手续，臧老师总能将这些事务处理得井井有条，得心应手，使我能将主要精力放在研究工作上。

感谢表面 10 组的刘淼老师在计算方法和资源方面提供的大力支持和帮助。

有了刘老师的指引，我在实验研究之余有机会接触和体验到了理论计算的乐趣和奥妙。

特别感谢唐向前同学和王悦毅师弟。由于研究方向的缘故，我与唐向前和王悦毅共事了很久，研究中的通力合作使我与他们形成了默契。唐向前与我相处的时间最长，几乎贯穿了我整个博士生涯，与他一起工作时的相互切磋促成了我们的共同进步。王悦毅师弟敏而好学，勤而好问，和他探讨理论方面的内容澄清了很多疑点，在此也顺祝他前程似锦。

感谢孙丽欢、李健梅、董安宁、姚一锟、安旻和王文字等同学在实验上的协助和讨论；感谢赵新佳、陈晓钰和米壮等同学在平时生活中的帮助，在实验室的最后半年时光主要是与你们度过的，日常的相处为忙碌的生活平添了不少乐趣；感谢张振振、王家舒、陈天宇和郝梁博的参与和帮助，与你们相处得很愉快。融洽的环境与和谐的氛围将会成为我对实验室的长久回忆。

最后，深深感谢我的父母。自从高考之后，背井离乡千里外，辗转求学十数载，父母长年累月在家中默默承受，悄悄付出，始终坚定地支持着我的人生选择。你们的期许永远是我前进路上最大的动力。

作者简历及攻读学位期间发表的学术论文与研究成果

作者简历:

2008 年 09 月——2012 年 06 月, 在成都信息工程大学光电技术学院获得学士学位。

2012 年 09 月——2015 年 06 月, 在四川大学材料科学与工程学院获得硕士学位。

2015 年 08 月——2021 年 06 月, 在中国科学院物理研究所攻读博士学位。

获奖情况:

2015-2016 所长奖学金表彰奖

已发表(或正式接受)的学术论文:

[1] **Dong Hao**, Xiangqian Tang, Yang An, Lihuan Sun, Jianmei Li, Anning Dong, Xinyan Shan, Xinghua Lu. Orientation Switching of Single Molecules on Surface Excited by Tunneling Electrons and Ultrafast Laser Pulses. *J. Phys. Chem. Lett.* 2021, 12 (7), 2011–2016.

[2] **Dong Hao**, Xiangqian Tang, Wenyu Wang, Yang An, Yueyi Wang, Xinyan Shan, Xinghua Lu. Adsorption and Rotational Barrier for a Single Azobenzene Molecule on Au(111) Surface. *Chin. Phys. B*, Submitted.

[3] Lihuan Sun, Anning Dong, Jianmei Li, **Dong Hao**, Xiangqian Tang, Shichao Yan, Yang Guo, Xinyan Shan, Xinghua Lu. Optical Stark effect of a local defect on the TiO₂(110) surface. *Phys. Rev. B* 2018, 98, 081402.

[4] Jianmei Li, Qiuha Xu, Lihuan Sun, Jiyu Xu, **Dong Hao**, Xiangqian Tang, Xinyan Shan, Sheng Meng, Xinghua Lu. Rotational and Vibrational Excitations of a Single Water Molecule by Inelastic Electron Tunneling Spectroscopy. *J. Phys. Chem. Lett.* 2020, 11 (5), 1650–1655.

申请或已获得的专利:

[1] 郝东, 唐向前, 安旻, 单欣岩, 陆兴华. 一种前级真空泵系统. 专利号: 2021102386143

[2] 姚一锟, 郝东, 李健梅, 单欣岩, 陆兴华. 基本电路、射频信号放大器及应用. 专利号: 201710073875