arXiv:2302.04248v1 [cond-mat.mtrl-sci] 8 Feb 2023

利用分子色心进行磁场量子传感

Kathleen R. Mullin，[1] Daniel W. Laorenza，[2] Danna E. Freedman，[2] 和 James M. Rondinelli[1]，*

[1] *Department of Materials Science and Engineering, Northwestern University, Evanston IL, 60208, USA*

[2] *Department of Chemistry, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Massachusetts 02139, USA*(日期：2023年2月9日)

分子色心，例如 $S = 1$ Cr(o-tolyl)$_4$，，有望成为一种适用于磁量子传感的灵活平台。其本征尺寸极小，即 1-2 nm，因此能够在短距离及各种几何构型下探测磁场。这一特性与可调谐的自旋信息光学读出相结合，使分子色心有望成为一种改变范式的新型材料类别，超越金刚石-NV色心，实现对氮空位中心无法探测的距离尺度进行测量。例如，这种能力可以通过在更广的距离范围内采用同一种传感技术，消除有关二维磁体所产生磁场的报告中存在的歧义。然而，迄今为止，这些能力仅停留在假设层面，尚无理论验证。我们通过模拟表明，Cr(o-tolyl)$_4$ 能够通过量化单层 CrI_3 与分子激发态之间的相互作用影响，在空间上分辨近邻交换与直接磁场效应。在短距离处，近邻交换通过分子-衬底相互作用占主导；而在较远距离处，该分子表现为典型的磁传感器，磁静力效应主导激发态能量的变化。我们的模型有效展示了如何利用分子色心测量二维磁体的磁场，以及不同的距离依赖相互作用对测得磁场的贡献。

对磁场进行精确测量，是理解低维材料中自旋特性和磁场空间分布的重要工具。在过去十年中，磁场传感技术的深入发展凸显了将空间分辨率与微弱信号灵敏度相结合的重要性 [1–3]。磁通门 [4] 和霍尔效应传感器 [5, 6], 等技术的传感分辨率仅限于微米尺度，而近期量子传感的进展则聚焦于利用半导体中的色心实现光学探测磁共振（ODMR），例如金刚石-NV色心 [7, 8]。这些基于缺陷的色心具有两项关键优势——光学读出以及对局部磁场的高灵敏度。在光学探测磁共振中，通过光学激发初始化基态自旋，再利用微波脉冲对单重激发态介导的三重基态磁子能级进行相干驱动，随后通过光学读出确定自旋子能级的布居 [7]。这些色心能够实现磁场的纳米尺度分辨率 [9], ，但无法对分析物附近的磁场进行近距离传感，因为作为磁场传感器运行的缺陷量子比特（如金刚石-NV色心）在空间上受到限制；由于缺陷嵌入晶体中，很难将其置于靠近分析物的位置 [10], 例如，据报道最小的分析物-量子比特距离为 9 nm [11]。这种限制在功能上与这些缺陷的本质有关，其中许多缺陷在孤立状态下并不具备热力学稳定性；事实上，将缺陷置于更靠近表面的位置会导致其被移除或相干时间缩短。

分子是零维的，几乎所有部分都暴露于表面。它们的相干时间可能较短，但具有可调性且可溶液加工。这种跨平台可移植性尤其使分子色心能够在薄膜几何结构中进行合成后加工——以探测距离从埃到微米不等的磁场。近期研究甚至通过基于自由基的自旋自组装单分子层，凸显了这一功能 [12]。分子色心 Cr(邻-甲苯基)$_4$ 具有顺磁三重态 $S = 1$ 基态（^{3}A 对称性 [13]），这归因于 Cr^{4+} 中心；它还具有零场分裂，因此能够实现光学寻址，其原理类似于固体中的色心 [14–17]。在此，利用光经由单重激发态，在 $M_s = 0$、± 1 子能级之间共振激发电子 [7, 18]。即使暴露于极微弱的磁场，这些电子态也会发生塞曼能量位移（E'），其大小B与磁场强度成正比，并取决于自由电子 g-因子（g_e）、玻尔磁子（μ_B）和普朗克常数（h），如下所示：$E' = g_e \frac{\mu_B}{h} SB$，其中，$E'$ 表示在有限磁场（$E_{B,\ ^1\mathrm{E}}$）下，第一个单重激发态（^{1}E 对称性）的能量与零磁场（$E_{B=0,\ ^1\mathrm{E}}$）下的能量之差：

$$E' = E_{B,^1\mathrm{E}} - E_{B=0,^1\mathrm{E}}\,. \tag{1}$$

虽然随后通过实验测量能级的变化$M_s = 0$，± 1 子能级 [19], 即可实现对磁场的精确探测，但在我们的模型中，我们使用 ^{1}E 激发态的变化作为替代指标 [20]。

近年来，许多关联二维磁体受到研究，例如铁磁性 $CrGeTe_3$ 和反铁磁性 CrI_3，，它在 45开尔文以下表现出层依赖磁有序 [21, 22]。要全面表征这些材料，需要高分辨率传感器。CrI_3 是纳米尺度量子磁场传感的理想分析物，因为先前研究表明，距单层表面的距离不同，磁场会出现巨大差异（相差五个数量级）（图 1a）。Zhong等人利用 CrI_3/WSe_2 异质结构，根据谷劈裂计算出 13 T 的有效磁场

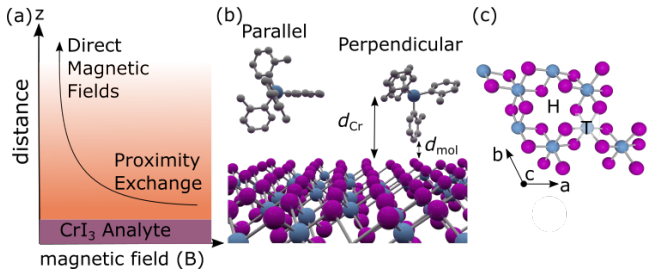

图 1。（a）传感器-分析物几何结构示意图，通过改变传感器与分析物之间的距离，可以探测依赖于分析物的磁相互作用。Cr(*o*-甲苯基)$_4$ 在 CrI_3 上可（b）相对于二维磁体呈现两种构型，即 *o*-甲苯基团平行或垂直于表面。（c）单层 CrI_3上的空位（H）和顶位（T）Cr 吸附位点。

WSe_2 中，距离 CrI50 ˚3 Å$_3$处测得的有效磁场。利用金刚石 NV 中心进行的单自旋显微成像，在距离 CrI $_3$ [23, 24]62 nm 处测得的最大磁场为 0.31 mT。对 CrI_3 基异质结构的其他研究表明，如此强的磁场源于近邻交换，而非通常与杂散磁场相关的磁静力学效应 [25, 26]。这引出了一个问题：二维磁体如何分布磁通量？了解这一点有助于指导基于自旋的逻辑电路和存储器件的协同设计 [27]。

一种测量随距离变化的磁场强度的方法，是在 Cr(邻-甲苯基)$_4$,传感器上沉积厚度各异的 CrI_3, 分析物薄膜，并进行依赖于厚度的光学探测磁共振测量。这种单分子极限下的量子传感几何结构如图 1a 所示，也是我们研究的构型。（后文将讨论薄膜效应。）我们预计，Cr(邻-甲苯基)$_4$与 CrI_3 基底之间存在两种重要的磁相互作用：近邻交换和直接磁场。近邻交换是一种局域效应，在距离较短时应占主导地位 d ，此时电子波函数直接重叠 [28]；相较之下，偶极贡献产生的直接磁场应在较远距离处占主导地位。值得注意的是，除核磁共振波谱之外，利用传统磁传感技术测量近邻交换极为困难。

在此，我们采用密度泛函理论（DFT）模拟并结合磁静力学计算，展示 Cr(*o*-甲苯基)$_4$ 的第一激发态如何随距离变化而受到这些相互作用的影响，从而表明分子色心可作为量子磁传感平台。我们首先在不考虑自旋轨道耦合、采用铁磁自旋构型的条件下，使用 DFT-PBE 对单层 CrI_3 进行了电子结构计算 [29]。图 2a 显示，该体系具有 1.1 eV 的带隙和显著的自旋极化，因此 Cr 位点具有 3.3 μ_B 的局域自旋磁矩$^{3+}$ ，这与先前的单层研究结果一致 [30]。接下来，我们模拟了其电子结构

Cr(*o*-甲苯基)$_4$ [31], ，其具有 ^{3}A 基态（gs），其中 d_{z^2} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道均为单占据（图 2b）。第一 ^{1}E 激发态涉及向双占据 d 轨道发生的自旋非守恒跃迁$_{x^2-y^2}$ 。图 2d 显示，最高占据分子轨道（HOMO）、自旋向上的最低未占据分子轨道（LUMO）以及自旋向下的 LUMO 均具有显著的 d 特征（图 2e-g）。HOMO 与 LUMO 之间的能量差（$E_{gs}^{\uparrow\uparrow}$）为 1.52 eV，而自旋向上的 HOMO 与自旋向下的 LUMO 之间的能量差（$E_{gs}^{\uparrow\downarrow}$）为 1.64 eV。在气相近似下，我们发现激发态能量为 0.62 eV，低于近期实验近似得到的 1.21 eV [15]。鉴于我们采用了半局域密度泛函，这种低估是意料之中的。

接下来，我们构建了组合分析物-传感器系统。将 Cr(*o*-甲苯基)$_4$ 以平行和垂直两种构型靠近 CrI_3 表面，如图 1b 所示。对于这两种构型，我们进行了吸附位点计算，考察 Cr(*o*-甲苯基)$_4$ 中的金属中心位于 CrI_3 (图 1c) 的空位和顶位时的情况。这些计算采用 Grimme 的 DFT-D3 方法[32, 33]进行范德华能量校正。我们发现，能量最低的构型是分子以垂直取向位于空位吸附位点，距 $d_{\mathrm{mol}} \sim 3$ ˚A（$d_{\mathrm{Cr}} \sim 9$ ˚A）表面。这两个距离如图 1b 所示，分别表示单层 CrI_3 中面外方向上伸展最远的表面原子d_z与 Cr(*o*-甲苯基)$_4$中最近的原子或 Cr 阳离子之间的距离。其他位点的能量相近，最低与最高能量构型之间的能量差为 40 μeV。

图 2c 显示，在复合体系的平衡几何构型中，组成材料的整体电子结构基本保持不变。由于表面费米能级钉扎（电荷中性能级），CrI_3, 的能态发生刚性位移，使 Cr(邻甲苯基)$_4$ 的最高占据分子轨道恰好位于 CrI_3的导带下方。单层 CrI_3 的半导体特性得以保留，带宽仅有微小变化。同样，最高占据分子轨道的宽度也略有增加。图 2h 展示了平衡位置处吸附在 CrI_3 上的 Cr(邻甲苯基)$_4$ 分子在费米能级附近各轨道的 d 轨道特征占比。图 2i–k 显示，Cr(邻甲苯基)$_4$ 分子轨道的特征没有显著变化。这些发现使我们推断，Cr(邻甲苯基)$_4$ 是物理吸附在 CrI_3上的。（平行构型也不会导致分子颜色传感器或分析物的电子结构发生明显变化。）

在上述平衡几何构型中，我们发现 $E_{gs}^{\uparrow\uparrow}$ 和 $E_{gs}^{\uparrow\downarrow}$ 分别略微上升至 1.55 eV 和 1.71 eV。$E_{es}^{\uparrow\downarrow}$ 也降至 0.540 eV。我们利用 Cr(*o*-甲苯基)$_4$ 的 ^{3}A 基态和 ^{1}E 激发态能量变化，通过塞曼效应计算分子色心感测到的磁场

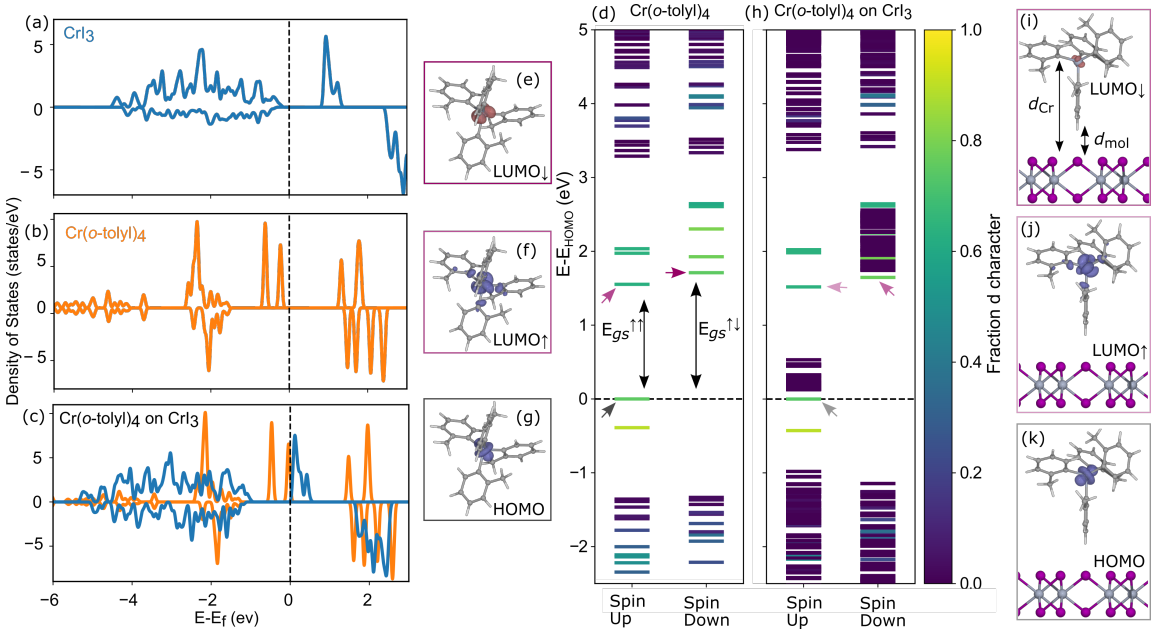

图 2. (a) CrI_3, (b) Cr(o-甲苯基)$_4$ (b)，以及 (c) Cr(o-甲苯基)$_4$ 吸附在 CrI_3 表面上的电子态密度（DOS）图（在空心位点的垂直构型，见 图 1）。定量分子轨道图突出显示了 (d) Cr(o-甲苯基)$_4$ 和 (h) Cr(o-甲苯基)$_4$ 吸附在 CrI_3 表面上的 d 轨道特征。(e)-(gf) 和 (i)-(j) 分别展示了孤立分子及吸附在 CrI_3, 表面的分子的选定分子轨道可视化结果，位于 $d_{\mathrm{mol}} = 3$ ˚A ($d_{\mathrm{Cr}} = 9$ ˚A)。

相互作用。在此，我们得到 $B = 94$mT，对应的平衡距离为 3 ˚A。接下来，我们考察了这些能量随 Cr(o-甲苯基)$_4$ 与 CrI_3 之间距离的变化，以此绘制垂直于分析物的磁场分布。图 3a 显示，在 o-甲苯基)$_4$ 逐渐靠近 CrI_3 时，第一激发态的能量在 $2.7 \leq d_{\mathrm{mol}} \leq 10$ ˚A 的范围内逐渐降低。如图 3b 所示，该值随距离增加呈立方衰减；在 10 ˚A 处，计算得到的最小磁场为 5.0 mT。与孤立分子一样，这些计算未考虑激发态中的弛豫。此外，复合体系中分子的这些激发态能量是相对于平衡距离处弛豫分子的结构计算得到的，且未考虑 CrI_3距离变化引起的任何几何构型变化；因此，它们代表了预期的最小变化，因为原子位移会进一步增大能量差。

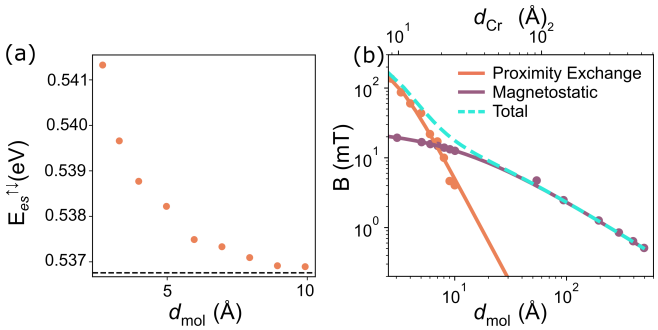

图 3. (a) Cr(o-tolyl)$_4$ 靠近 CrI_3时， ^{1}E 激发态（$E_{es}^{\uparrow\downarrow}$）的能量随距离的变化。水平虚线表示孤立分子的 $E_{es}^{\uparrow\downarrow}$ 。(b) CrI_3 产生的总磁场随距离的变化，以及该磁场中近邻交换和磁静力贡献的分解。直接磁场沿 Cr(o-tolyl)$_4$ 的易轴量子化（见正文）。

我们发现，孤立分子的激发态能量从完全弛豫构型下的 0.621 eV 变为采用弛豫后平衡复合结构中分子构型时的 0.537 eV。我们使用 E'从完全弛豫的分子计算有效磁场：在距表面 $d_{\mathrm{mol}} = 2.7$ ˚A 处为 $B = 2.24$T。可将此结果与采用未弛豫构型的 $E_{B=0,^1E}$ 在相同距离处得到的 $B = 140$mT 进行比较。该差异是由于 Cr(o-甲苯基)$_4$ 吸附在 CrI_3 表面时，其内层发生了位阻畸变，而没有发生电荷转移或成键。我们发现配位环境发生变化，导致使 τ_4' 几何指数增大，该指数用于量化四配位金属配合物的畸变程度，范围从 0（平面正方形）到 1（四面体）[34], ；对于孤立分子和表面上的分子，该指数分别从 0.941 增至 0.960。由于这一变化是分子与表面相互作用所致，我们预计随着分子与基底之间距离增大，这一变化会减小。可以通过拉曼或红外光谱观测振动模式频率的偏移，从而探测结构畸变 [35]。

接下来，我们使用一种通用

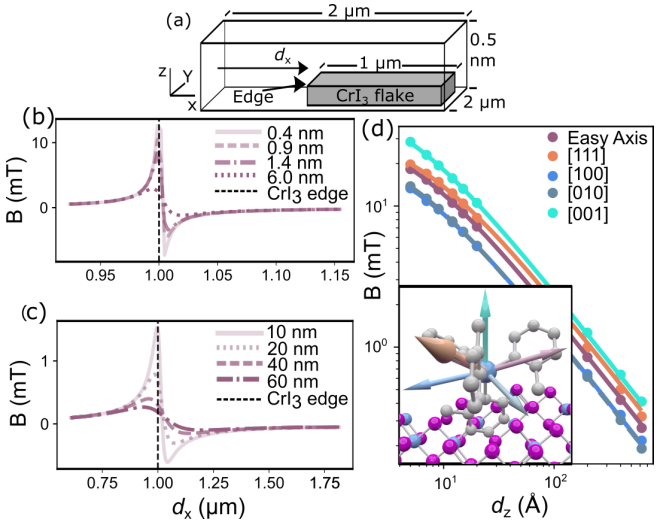

图 4。（a）直接磁场模型的模拟单元示意图。（b、c）CrI_3 在不同 d_z 值下计算得到的磁场。所有结果均沿（a）所示的线剖面路径取值，并投影到 Cr(o-甲苯基)$_4$ 分子的易轴方向。（d）易轴取向对所测磁场静磁分量的影响。（插图）对应所用易轴取向的矢量。所有矢量均投影到吸附在 CrI_3上的 Cr(o-甲苯基)$_4$ 分子的几何结构上。

的平行六面体磁体静磁相互作用模型 [36]，来计算磁场，该模型代表一种粗粒化的 CrI_3 [37]模型。在这里，我们模拟了一片自由悬浮的 CrI 单层薄片$_3$，其面内尺寸为 $1 \times 1\,\mu$m，置于真空中的 $2 \times 2\,\mu$m 面积模拟单元内，以便对薄片边缘及其上方的磁场进行采样（图 4a）。在模拟单元平面上，每隔 7 ˚A 对磁场进行采样，采样位置距薄片的垂直距离介于 $5 \leq d_z \leq 600$ ˚A 之间。为输入静磁模拟，我们采用两种方法对 CrI 的磁极化进行建模：$_3$（1）根据密度泛函理论计算的自旋密度平均值计算恒定极化；（2）采用完整的自旋密度，并将自旋密度网格中的每个元素视为一个磁性平行六面体。对于小于 20 ˚A 的距离，我们使用基于网格的自旋密度方法（模型 2）计算磁场；对于更远的距离，则使用计算得到的平均自旋密度（模型 1）。如补充信息 [38]所示，基于网格的自旋密度模型和平均自旋密度模型在距离（> 20 ˚A）处的定量结果一致。这两种模型计算出的磁场在短距离下差异最大，例如，在 5 ˚A 处，最大磁场相差 4.6 mT。这一差异远小于此前实验测量结果之间相差 5 个数量级的差距。

图 4b、c 显示，在 CrI_3 表面的边缘处，磁场强度急剧增大，随后在表面上方逐渐减小至较小值。随后，越过 CrI_3 边界后，磁场沿横向迅速减小至零。图 4b 、 c 还显示，单层 CrI d_z 沿法线方向的磁场峰值幅度$_3$ 会随 Cr(o-tolyl)$_4$ 与分析物之间距离的减小而增大，并且变得更加局域（峰宽减小）。我们发现，当 $d_z = 60$ nm 时，磁场为 $B = 0.28$mT。该值与在相同距离处报告的 0.31 mT 实验最大磁场非常接近[24]，，这表明分子色心的保真度可与最先进的金刚石-NV色心相媲美。我们根据 $E' = g_e \frac{\mu_B}{h} SB$ 计算这些磁场对应的能量变化，并发现对于最小磁场，$E' = 9.5\,\mu$eV，处于当前光学探测磁共振测量的分辨率范围内 [14, 24]。

图 3b 显示了所感测的总磁场随距离的变化，并将其分解为近邻交换和磁静力学贡献。距离 CrI 8 ˚A 范围内，近邻交换贡献占主导地位。$_3$近邻交换在总磁场中占主导地位的距离范围较短，这是因为相较于直接磁场的 d^3下降，近邻交换随距离呈立方依赖关系而 d^{-1} 下降。尽管我们的分析采用单个分子色心，实验装置则需要使用分子薄膜。通过比较近邻交换占磁场主要贡献的距离与块体分子晶体中的分子间距（≈ 9 ˚A），我们可以外推并确定单层 Cr(o-甲苯基)$_4$ 分子薄膜所感测到的信号。在这种情况下，近邻交换将主导磁信号。对于厚度大于该值的薄膜，磁静力学贡献将主导信号，而近邻交换不会产生可测量的分量。实验分子薄膜还可能存在织构和晶界。此类微观结构可能因分子几何结构的畸变而产生不同响应，而分子几何结构会显著影响激发态能量。这可能导致能量变化的方差增大，使对光学探测磁共振结果的解释更加复杂。

尽管 CrI_3 产生的磁场是一个矢量量，这些传感器输出的却是沿自旋量子比特易轴投影后的标量磁场值。量子化轴对于理解单个色心模型中的磁场强度，以及理解沉积薄膜中距离分析物较远的分子构象如何改变分子易轴相对于磁场方向的取向、进而改变灵敏度，都至关重要。为了解这些因素如何影响磁场读出的保真度，我们接下来对孤立的 Cr(邻-甲苯基)$_4$进行含自旋轨道耦合的非共线相对论性密度泛函理论计算，以确定自旋量子化轴。相对于分子/基底组合模拟晶胞，易轴与 z 轴对齐时（-0.784, 0.500, 0.368）的能量比与 x 轴对齐时低 3.9 μe V

轴低 4.0 μeV（相较于 y 轴（图 4d，插图）。图 4d 显示磁场会随 d_z 变化，而与量子化轴无关；这些数值与实验结果在定量上吻合良好。不过，磁场强度显著取决于量子化轴，例如，在距离基底 2.7 ˚A 处，最大差异为 14 mT。

将传感器的易轴调整至与磁场方向一致，可实现最高灵敏度。我们现在采用这种方法，将模拟磁场沿金刚石 NV 中心的易轴进行量化，并与分子色心进行比较。我们发现，在 $d_z = 60$ nm 处，两者相差不超过 20 μ T。比较沿 Cr(o-tolyl)$_4$on CrI_3，的易轴量化的磁场与沿金刚石 NV 中心 [111] 易轴量化的磁场，发现两者的场强相近，其中金刚石 NV 中心的场强略大。Cr(o-tolyl)$_4$ 的最低能量取向和 NV 中心已知的易轴，均未与 CrI_3 磁场最大的轴（z 轴）对齐。分子色心在配体和基质方面的灵活性，可能是可用于调节的变量，有助于最大限度地提高传感器的灵敏度。

Cr(o-tolyl)$_4$ 的弛豫时间高度依赖温度，在 5 至 40 K 之间分别从 500 变化至 3 μs，因此需要在低温下进行传感 [14, 15]。本文所示传感器的一种应用场景——单层磁体——其有序温度也较低（CrI_3 为 45 K，$CrGeTe_3$ 为 42 K） [39–41], 这使分子色心成为理想的传感平台。这些传感器的其他潜在应用还包括 Kitaev 材料，即一类自旋轨道耦合纠缠的莫特绝缘体，例如 $RuCl_3$, ，其在 7 K 以下呈现独特的锯齿状磁有序 [42, 43]。此外，还可对可能通过退相干通道损害超导量子比特性能的磁缺陷进行空间映射，因为已知这些磁缺陷会在 12 K 以下出现 [44, 45]。要探测更高温度下的现象，就需要延长弛豫时间。目前，人们正大力开展研究，通过设计分子色心中的配体环境，将其适用温度范围扩展至高于液氮温度 [15, 35, 46, 47]。

总之，我们利用单一传感平台发现，当距离分别从 3 ˚A 增至 60 nm 时，磁场强度从 94 mT 降至 0.28 mT。我们预测，在距二维磁体超过 8 ˚A 处，直接磁场（即传统磁场传感器探测的主要磁场）对信号的贡献将超过作用距离较短的近邻交换相互作用。我们的结果展示了如何利用分子色心在一定距离范围内高保真地探测磁场，以及该平台如何构成一种新型计量学工具，用于辨析低维系统中的各种现象。分子色心固有的灵活性表明，通过改造分子，或可优化易轴方向及分子在表面上的取向以提升传感性能。

本研究得到美国能源部科学办公室基础能源科学项目资助，项目编号为 DE-SC0019356。本研究使用了国家能源研究科学计算中心的资源。该中心是美国能源部科学办公室用户设施，由美国能源部科学办公室根据合同编号 DE-AC02-05CH11231 提供支持。

* jrondinelli@northwestern.edu

1 M. J. H. Ku, T. X. Zhou, Q. Li, Y. J. Shin, J. K. Shi, C. Burch, L. E. Anderson, A. T. Pierce, Y. Xie, A. Hamo, U. Vool, H. Zhang, F. Casola, T. Taniguchi, K. Watanabe, M. M. Fogler, P. Kim, A. Yacoby, and R. L. Walsworth, 《石墨烯中狄拉克流体黏性流成像》，《自然》583，537（2020年）。[2] U. Vool, A. Hamo, G. Varnavides, Y. Wang, T. X. Zhou, N. Kumar, Y. Dovzhenko, Z. Qiu, C. A. C. Garcia, A. T. Pierce, J. Gooth, P. Anikeeva, C. Felser, P. Narang, and A. Yacoby, 《二碲化钨中声子介导的流体动力学流动成像》，《自然·物理》17，1216（2021年）。[3] E. Marchiori, L. Ceccarelli, N. Rossi, L. Lorenzelli, C. L. Degen, and M. Poggio, 《二维材料的纳米尺度磁场成像》，《自然评论：物理》4，49（2022年）。[4] P. Ripka, 《磁通门传感器的新方向》，《磁学与磁性材料杂志》215–216，735（2000年）。[5] Y. Zheng, L. Huang, Z. Zhang, J. Jiang, K. Wang, L.-M. Peng, and G. Yu, 《室温下单分子磁体修饰的石墨烯霍尔传感器的灵敏度增强》，《RSC进展》7，1776（2017年）。[6] R. Li, S. Zhang, S. Luo, Z. Guo, Y. Xu, J. Ouyang, M. Song, Q. Zou, L. Xi, X. Yang, J. Hong, and L. You, 《用于三维磁场传感的自旋轨道力矩器件》，《自然·电子学》4，179（2021年）。[7] J. M. Taylor, P. Cappellaro, L. Childress, L. Jiang, D. Budker, P. R. Hemmer, A. Yacoby, R. Walsworth, and M. D. Lukin, 《具有纳米尺度分辨率的高灵敏度金刚石磁力计》，《自然·物理》4，810（2008年）。[8] C. L. Degen, F. Reinhard, and P. Cappellaro, 《量子传感》，《现代物理评论》89，035002（2017年）。[9] S. Hong, M. S. Grinolds, L. M. Pham, D. Le Sage, L. Luan, R. L. Walsworth, and A. Yacoby, 《利用金刚石中的氮空位中心进行纳米尺度磁测量》，《MRS通报》38，155（2013年）。[10] M. Radtke, E. Bernardi, A. Slablab, R. Nelz, and E. Neu, 《基于单晶金刚石和纳米金刚石中氮空位中心的纳米尺度传感：成果与挑战》，《纳米未来》3，042004（2019年）。[11] M. Xie, X. Yu, L. V. H. Rodgers, D. Xu, I. Chi-Dur´an, A. Toros, N. Quack, N. P. de Leon, and P. C. Maurer, 《金刚石量子传感器的生物相容性表面功能化架构》，《美国国家科学院院刊》119，e2114186119（2022年）。[12] L. Tesi, F. Stemmler, M. Winkler, S. S. Y. Liu, S. Das, X. Sun, M. Zharnikov, S. Ludwigs, and J. van Slageren, 《构建分子量子比特功能化表面阵列的模块化方法》，《先进材料》n/a，2208998（2023年）。[13] 虽然孤立分子具有 C_1 对称性，但我们采用理想化四面体结构的对称性标记。

[14] S. L. Bayliss, D. W. Laorenza, P. J. Mintun, B. D. Kovos, D. E. Freedman, and D. D. Awschalom, 《用于量子信息处理的光学寻址分子自旋》, 《科学》370, 1309（2020年）。[15] D. W. Laorenza, A. Kairalapova, S. L. Bayliss, T. Goldzak, S. M. Greene, L. R. Weiss, P. Deb, P. J. Mintun, K. A. Collins, D. D. Awschalom, T. C. Berkelbach, and D. E. Freedman, 《可调谐的铬$^{4+}$ 分子色心》, 美国化学会志143, 21350（2021年）。[16] W. F. Koehl, B. Diler, S. J. Whiteley, A. Bourassa, N. T. Son, E. Janz´en, and D. D. Awschalom, 《碳化硅和氮化镓中铬$^{4+}$ 自旋系综的共振光谱学与相干控制》, Phys. Rev. B 95, 035207（2017年）。[17] B. Diler, S. J. Whiteley, C. P. Anderson, G. Wolfowicz, M. E. Wesson, E. S. Bielejec, F. Joseph Heremans, and D. D. Awschalom, 《商用碳化硅中铬离子的相干控制与高保真读出》, 《npj量子信息》6, 1（2020年）。[18] J. R. Maze, P. L. Stanwix, J. S. Hodges, S. Hong, J. M. Taylor, P. Cappellaro, L. Jiang, M. V. G. Dutt, E. Togan, A. S. Zibrov, A. Yacoby, R. L. Walsworth, and M. D. Lukin, 《利用金刚石中的单个电子自旋进行纳米尺度磁传感》, 《自然》455, 644（2008年）。[19] L. Rondin, J.-P. Tetienne, P. Spinicelli, C. Dal Savio, K. Karrai, G. Dantelle, A. Thiaville, S. Rohart, J.-F. Roch, and V. Jacques, 《利用单自旋扫描探针磁力计进行纳米尺度磁场成像》, 《应用物理学快报》100, 153118（2012年）。[20] 使用密度泛函理论 [48]的单粒子轨道难以准确量化零场劈裂值的变化。后Hartree–Fock方法（即完全活性空间自洽场方法）能够给出更准确的结果，但对于本文研究的传感器—分析物系统而言，计算难以处理。因此，需要用替代值来表示零场劈裂。在此，我们将参与激发至磁子能级过程的 ^1E 单重激发态作为替代指标。[21] M. Gibertini, M. Koperski, A. F. Morpurgo, and K. S. Novoselov, 《磁性二维材料与异质结构》, 《自然·纳米技术》14, 408（2019年）。[22] Q. H. Wang, A. Bedoya-Pinto, M. Blei, A. H. Dismukes, A. Hamo, S. Jenkins, M. Koperski, Y. Liu, Q.-C. Sun, E. J. Telford, H. H. Kim, M. Augustin, U. Vool, J.- X. Yin, L. H. Li, A. Falin, C. R. Dean, F. Casanova, R. F. L. Evans, M. Chshiev, A. Mishchenko, C. Petrovic, R. He, L. Zhao, A. W. Tsen, B. D. Gerardot, M. Brotons- Gisbert, Z. Guguchia, X. Roy, S. Tongay, Z. Wang, M. Z. Hasan, J. Wrachtrup, A. Yacoby, A. Fert, S. Parkin, K. S. Novoselov, P. Dai, L. Balicas, and E. J. G. Santos, 《二维范德华材料的磁性基因组》, 《ACS纳米》16, 6960（2022年）。[23] D. Zhong, K. L. Seyler, X. Linpeng, R. Cheng, N. Sivadas, B. Huang, E. Schmidgall, T. Taniguchi, K. Watanabe, M. A. McGuire, W. Yao, D. Xiao, K.-M. C. Fu, and X. Xu, 《用于自旋和谷电子学的铁磁半导体异质结构范德华工程》, 《科学进展》3, e1603113（2017年）。[24] L. Thiel, Z. Wang, M. A. Tschudin, D. Rohner, I. Guti´errez-Lezama, N. Ubrig, M. Gibertini, E. Giannini, A. F. Morpurgo, and P. Maletinsky, 《利用单自旋显微术在纳米尺度探测二维材料中的磁性》, 《科学》364, 973（2019年）。[25] K. Zollner, P. E. Faria Junior, and J. Fabian, 《过渡金属中的巨大近邻交换作用与谷劈裂

二硫族化物/hBN/(钴, 镍)异质结构, 《物理评论B》101, 085112 (2020年)。[26] K. Zollner、P. E. Faria Junior 和 J. Fabian, $MoSe_2$ 和 WSe_2 与 CrI_3异质结构中的近邻交换效应：扭转角、层数和栅极依赖性, 《物理评论B》100, 085128 (2019年)。[27] E. C. Ahn, 用于自旋电子器件的二维材料, npj 2D Materials and Applications 4, 17 (2020年)。[28] K. Zollner 和 J. Fabian, 过渡金属磷硫族化物单层上的石墨烯的近邻效应 mPX_3 (m：锰、铁、镍、钴和x：S、Se), 《物理评论B》106, 035137 (2022年)。[29] 从头算使用维也纳从头算模拟程序包（VASP 5.4.4版）[49–52]进行，采用投影缀加波赝势 [53, 54]和 PBE 交换关联泛函 [55, 56]，价电子组态如下：I($5s^25p^5$)、Cr($3d^54s^1$)、C($2s^22p^2$)和 H($1s^1$)。平面波展开的能量截断值设为 600 eV，能量收敛标准为 1×10^{-7}。对于 k点积分，采用 0.05 eV 的高斯展宽。[30] D. Wang 和 B. Sanyal, 单层至三层 CrI_3的系统研究：堆垛序列对电子结构和磁性的影响, 《The Journal of Physical Chemistry C》125, 18467 (2021年)。[31] 对于涉及孤立分子以及基底上分子的所有系统，均在 Γ 点采用单个 k点。对于二维单层 CrI_3 的计算，使用 $9\times9\times1$ k点网格。系统的所有组分最初均进行了弛豫，力收敛标准为10^{-3} meV $^{\circ}A^{-1}$；模拟单元中，分子在所有方向上的周期性像之间，或基底在面外方向上的周期性像之间的间距为 15 $^{\circ}$A。激发态（es）计算采用 Δ-SCF 方法 [57, 58]。我们通过从标准基态密度泛函理论计算的总能量中减去约束占据计算的总能量，来计算 $E_{es}^{\uparrow\downarrow}$；在约束占据计算中，自旋向上最高占据分子轨道上的电子跃迁至自旋向下最低未占据分子轨道。所有计算（包括约束占据计算）均采用弛豫后的基态几何结构。随后利用 $E_{es}^{\uparrow\downarrow}$ 的变化，根据塞曼位移并通过方程 1 计算推定磁场。[32] S. Grimme、J. Antony、S. Ehrlich 和 H. Krieg, 针对 94 种元素 H-Pu 的密度泛函色散校正（DFT-D）进行一致且准确的从头算参数化, 《The Journal of Chemical Physics》132, 154104 2010( )。[33] S. Grimme、S. Ehrlich 和 L. Goerigk, 阻尼函数对色散校正密度泛函理论的影响, 《Journal of Computational Chemistry》32, 1456 2011( )。[34] A. Okuniewski、D. Rosiak、J. Chojnacki 和 B. Becker, 汞(II)卤化物与选定的 1-苯甲酰硫脲配合物中的配位聚合物和分子结构, 《Polyhedron》90, 47 (2015年)。[35] M. J. Amdur、K. R. Mullin、M. J. Waters、D. Puggioni、M. K. Wojnar、M. Gu、L. Sun、P. H. Oyala、J. M. Rondinelli 和 D. E. Freedman, 通过化学调控自旋-晶格弛豫以发现室温分子量子比特, 《Chem. Sci.》13, 7034 (2022年)。[36] R. Ravaud 和 G. Lemarquand, 各种均匀极化平行六面体磁体产生的磁场

(2009)。[37] 静磁建模脚本可在 https: // github.com/MTD-group/Magnetostatic-Model-CrI3 获取。[38] 更多静磁建模详情请参见补充材料： [URL 将由出版商插入] 。[39] S. Tiwari、M. L. Van de Put、B. Sor´ee 和 W. G. Vanden-berghe, 《取代掺杂过渡金属二硫族化物单层的磁序与临界温度》, npj 2D Materials and Applications 5，1（2021年）。[40] K. S. Burch、D. Mandrus 和 J.-G. Park, 《二维范德华材料中的磁性》, 《自然》563，47（2018）。[41] A. B. Georgescu、A. J. Millis 和 J. M. Rondinelli, 《二维二卤化物 MX_2 和三卤化物 MX_3中的三方对称性破缺及其电子效应》, Phys. Rev. B 105，245153（2022年）。[42] S. Trebst 和 C. Hickey, 《Kitaev 材料》, Physics Reports 950，1（2022年）。[43] J. A. Sears、M. Songvilay、K. W. Plumb、J. P. Clancy、Y. Qiu、Y. Zhao 和 D. Parshall，以及 Y.-J. Kim, 《α–rucl$_3$中的磁序：具有强自旋轨道耦合的蜂窝晶格量子磁体》, Phys. Rev. B 91，144420（2015年）。[44] C. M. Fang、M. A. van Huis、Q. Xu、R. J. Cava 和 H. W. Zandbergen, 《第一性原理计算揭示单斜 $Nb_{12}O_{29}$ 中磁性的意外起源》, J. Mater. Chem. C 3，651（2015）。[45] E. Sheridan、T. F. Harrelson、E. Sivonxay、K. A. Persson、M. V. P. Alto´e、I. Siddiqi、D. F. Ogletree、D. I. Santi-ago 和 S. M. Griffin, 《超导铌薄膜中磁无序诱导退相干的微观理论》（2021年）。[46] A. J. Fielding、S. Fox、G. L. Millhauser、M. Chattopad-hyay、P. M. Kroneck、G. Fritz、G. R. Eaton 和 S. S. Eaton, 《玻璃态溶液中铜(II)配合物在 10 至 120 K 之间的电子自旋弛豫》, Journal of Magnetic Resonance 179，92（2006年）。

[47] M. Atzori、S. Benci、E. Morra、L. Tesi、M. Chiesa、R. Torre、L. Sorace 和 R. Sessoli, 《潜在分子量子比特自旋动力学的结构效应》, 《无机化学》57，731（2018年）。[48] A. Kubica、J. Kowalewski、D. Kruk 和 M. Odelius, 《镍(II)配合物中的零场分裂：密度泛函理论与多构型波函数计算的比较》, The Journal of Chemical Physics 138，064304（2013年）。[49] G. Kresse 和 J. Hafner, 《液态金属的从头算分子动力学》, 《物理评论B》47，558（1993年）。[50] G. Kresse 和 J. Hafner, 《锗中液态金属–非晶半导体转变的从头算分子动力学模拟》, 《物理评论B》49，14251（1994年）。[51] G. Kresse 和 J. Furthm¨uller, 《使用平面波基组对金属和半导体进行从头算总能量计算的效率》, 《计算材料科学》6，15（1996年）。[52] G. Kresse 和 J. Furthm¨uller, 《使用平面波基组进行从头算总能量计算的高效迭代方案》, 《物理评论B》54，11169（1996年）。[53] G. Kresse 和 D. Joubert, 《从超软赝势到投影缀加波方法》, 《物理评论B》59，1758（1999年）。[54] P. E. Bl¨ochl, 《投影缀加波方法》, 《物理评论B》50，17953（1994年）。[55] J. P. Perdew、K. Burke 和 M. Ernzerhof, 《广义梯度近似简明化》[《物理评论快报》77，3865（1996年）], 《物理评论快报》78，1396（1997年）。[56] J. P. Perdew、K. Burke 和 M. Ernzerhof, 《广义梯度近似简明化》, 《物理评论快报》77，3865（1996年）。[57] A. Hellman、B. Razaznejad 和 B. I. Lundqvist, 《扩展体系中激发态的势能面》, The Journal of Chemical Physics 120，4593（2004年）。[58] J. Gavnholt、T. Olsen、M. Engelund 和 J. Schiøtz, Δ《在表面上获得激发分子势能面的自洽场方法》, Phys. Rev. B 78，075441（2008年）。