arXiv:2611.30917v1 [cond-mat.mes-hall] 23 Nov 2026

表面棋盘上的分子棋子：采用原子级方法对纳米石墨烯进行计算研究

Antonio Lorenzo Mariano[1], Jacopo Lupi[1], Emilio Lorini[1],Matteo Briganti[1*]

[1]“乌戈·希夫”化学系，佛罗伦萨大学，Via della Lastruccia 3-13，塞斯托·菲奥伦蒂诺，50019，意大利。

*通讯作者。电子邮箱：matteo.briganti@unifi.it；

摘要

原子级精确纳米石墨烯将可调控的电子拓扑与局域化、相干的自旋态相结合，使其成为分子量子技术的候选平台。本综述考察了支配这些体系的多尺度理论框架：用于描述磁性质、基底–分子界面、表面合成动力学和超分子自组装的计算方法层级。我们重点介绍密度泛函理论、自动化反应路径发现以及自旋感知的机器学习原子间势如何将静态电子结构与介观尺度动力学联系起来，以及如何在合成前预测磁交换、光学激发和自旋输运。

关键词： 纳米石墨烯、表面合成、磁交换耦合、机器学习原子间势、反应网络、自组装

1 范畴 imperativ：原子级精确量子架构

可扩展且稳健的量子计算架构能否实现，从根本上取决于对量子现象的精确操控，其中最重要的是叠加和量子纠缠。传统固态平台，如超导电路和半导体量子点，虽然推动了

量子技术进展的第一波浪潮，但它们本质上受宏观非均匀性、基底噪声和结构缺陷的限制，这些因素会迅速加剧量子退相干 [1–5]。自上而下制造是半导体行业采用的标准减材制造方法（如光刻和蚀刻），但在将量子计算机从数十个量子比特扩展至容错量子计算所需的数百万个相互作用的高保真量子比特时，正遭遇严重局限。为绕过这些瓶颈并构建真正具备原子级精度的量子逻辑门，该领域正经历一场范式转变，转向分子系统；在分子系统中，通过自下而上化学合成，可在原子层面确定性地控制物理架构。

分子系统 [6–8], ，尤其是通过自下而上的表面合成方法制备的原子级精确纳米石墨烯，为实现这一量子目标提供了理想且结构明确的平台。与自上而下刻蚀的纳米结构不同，后者的缺陷会成为退相干途径，而自下而上合成的纳米石墨烯则能实现极高的结构均一性和可调控性 [9–11]。此外，由于碳晶格本征自旋轨道耦合（SOC）较弱，且可通过同位素纯化（使用纯 ^{12}C）消除核自旋，因此能够提供极其“宁静”的磁环境，理论上可实现远超数百微秒的电子自旋相干时间（T_2） [12]。

至关重要的是，这种严格的原子级精度不仅是合成方面的成就，更是控制量子纠缠 [13–15]的必要前提。在碳基量子逻辑门中，信息可以编码在分子结构边缘的局域分子轨道上（例如锯齿形边缘上的拓扑零模）。决定这些局域自旋中心之间纠缠的磁交换相互作用（J），对空间距离以及连接它们的确切共轭键合拓扑呈指数级敏感。即使是微小的缺陷，也确实可能淬灭所需的纠缠态。

因此，这些分子量子架构的确定性设计完全依赖于具有预测能力的高精度计算化学与多体物理。原子尺度建模是一项必不可少的工具，可用于计算交换耦合、绘制自旋耦合拓扑，并在这些高度关联的纳米结构于超高真空环境中实际实现之前，严格设计其量子相。

2 纳米石墨烯磁性与电子结构的理论基础

对磁性纳米石墨烯电子结构的计算研究，需要采用能够捕捉电子离域与强电子-电子关联之间微妙相互作用的理论方法 [16–20]。与完美无缺的无限石墨烯不同，有限纳米石墨烯表现出量子限域和边缘依赖现象。有限尺寸、量子限域以及局域前沿态的出现，使强电子关联相较于扩展石墨烯更为重要，从而产生近简并的前沿轨道和多构型电子态；原则上，这些电子态无法被准确描述

在独立粒子近似下。电子离域与电子关联之间由此产生的竞争，决定了纳米石墨烯诸多关键性质，也正是这些性质使其在量子技术领域颇具吸引力，其中包括其磁性基态、自旋密度分布、自旋能隙、交换相互作用以及对外部扰动的响应。图中展示了具有代表性的开壳层纳米石墨烯，以及经筛选的自旋分辨分子轨道，以展示其磁性电子结构。1。对这些物理量的准确预测

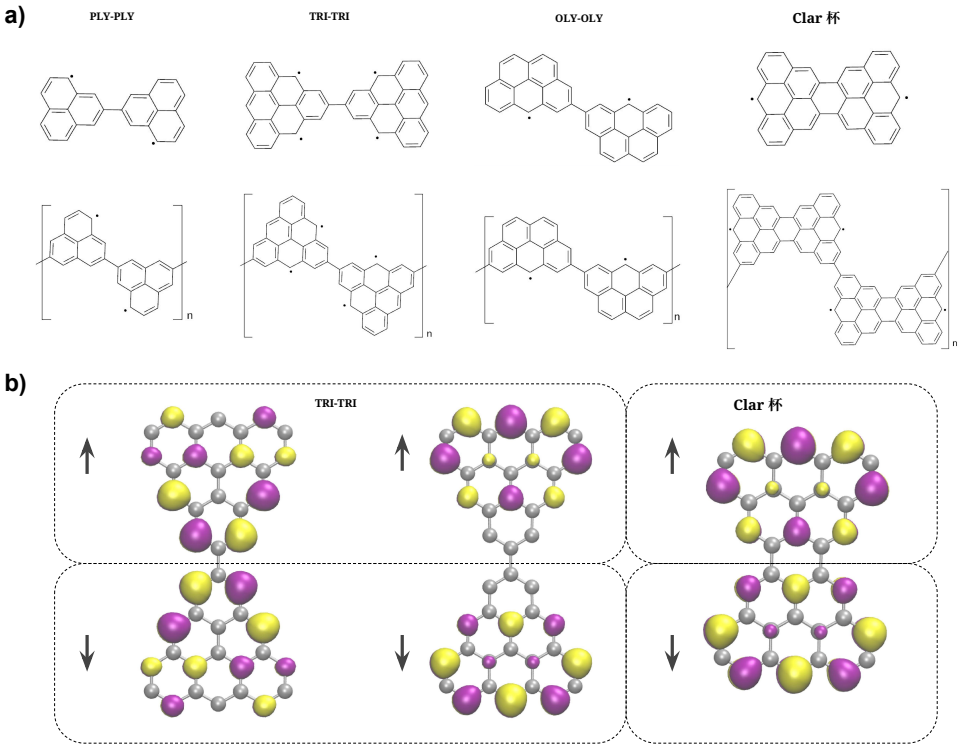


图 1 具有代表性的开壳层纳米石墨烯结构及自旋分辨分子轨道。(a) PLY–PLY、TRI–TRI、OLY–OLY 和 Clar 杯的路易斯结构（上排），以及相应扩展结构的示意图（下排）。圆点表示名义上的自由基中心。(b) TRI–TRI 和 Clar 杯的 DFT 计算所得部分自旋分辨 Kohn–Sham 分子轨道。向上和向下的箭头分别表示自旋向上（α）和自旋向下（β）通道，黄色和紫色等值面则表示分子轨道的相反相位。

因此， [21–23]代表了开壳层纳米石墨烯理论描述的核心挑战，并贯穿本节所讨论的不同计算方法，构成它们之间的共同主线。主要内容概述

后续章节讨论的理论方法如图2所示，重点介绍这些方法背后的物理描述以及它们能够揭示的关键性质。



图 2 用于研究开壳层纳米石墨烯电子结构和磁性质的主要理论方法示意图。该图展示了从有效哈密顿量（Hückel、Hubbard 和海森堡模型）到密度泛函理论（DFT）和多参考电子结构方法的发展脉络。对于每一类方法，图中均重点介绍了其背后的物理描述，以及通过计算能够探究的关键性质。

2.1 磁性纳米石墨烯的有效哈密顿量

与其从完整的多电子薛定谔方程出发， π-共轭纳米石墨烯的基本低能物理首先可以通过定义在碳 p_z 轨道上的有效晶格哈密顿量来理解。这些模型自然地以二次量子化形式表示，其中电子结构通过蜂窝晶格上局域轨道的占据情况加以描述。这种表示方式使得构建清晰的模型层次成为可能：Hückel模型描述 π 网络中的电子离域，而Hubbard模型引入局域电子-电子排斥，因此包含了描述相关驱动的磁性所需的最基本要素。在这一框架下，子晶格不平衡、非键分子轨道和边缘态等拓扑概念自然涌现，为理解纳米石墨烯的磁性行为奠定了基础。

这一层级中最简单的模型是 Hückel 模型，对应于最近邻 π 轨道紧束缚（TB）近似，常用于石墨烯及相关纳米结构 [24–27]。该模型对共轭烃中的 π 电子系统进行了最简描述。它假设

每个碳原子有一个 p_z 轨道，并将电子运动限制在最近邻跃迁范围内，同时忽略显式的电子-电子相互作用。在二次量子化形式下，相应的哈密顿量可写为

$$\hat{H}_{\mathrm{H}} = -t \sum_{\langle i,j\rangle,\sigma} \left(\hat{c}^{\dagger}_{i\sigma} \hat{c}_{j\sigma} + \mathrm{h.c.} \right), \tag{1}$$

其中跃迁积分 t量化了相邻 p_z 轨道之间的电子耦合，因此决定了电子在 π 网络中的离域程度。在本征石墨烯中， t 其典型值约为2.7 电子伏特 [25]。尽管极为简单，Hückel模型仍能捕捉共轭碳体系的若干定性特征，包括前线分子轨道的能级顺序、蜂窝晶格的电子拓扑，以及边缘局域态的出现。然而，由于忽略了电子-电子相互作用，它无法描述开壳层纳米石墨烯所特有的关联磁性基态。

求解 Hückel 哈密顿量，已经揭示了若干使有限纳米石墨烯区别于扩展石墨烯的关键电子特征。由于石墨烯和许多纳米石墨烯属于交替烃，其 π电子网络构成二分蜂窝晶格，可划分为两个子晶格，通常分别记为 A 和 B；最近邻跃迁只发生在属于相反子晶格的原子之间。这一看似简单的拓扑性质对有限体系的电子结构有着深远影响 [28]。

这些特征的起源最初由 Longuet-Higgins 通过交替烃理论加以解释 [28]。具体而言，他指出，有限的二分 π共轭体系可能支持处于 Hückel 非键能的非键分子轨道。这些轨道满足所谓的零和规则，即相邻原子上的系数恰好相互抵消。在包含锯齿形边缘的有限纳米石墨烯中，这一条件自然会导致前沿轨道强烈局域于分子边界，并沿 π 网络 [29]向内部快速衰减。重要的是，这种局域化完全源于晶格的拓扑和 π 轨道的连通性，而无需引入电子-电子相互作用。这些前线态在开壳层纳米石墨烯的电子结构中发挥着核心作用，因为它们构成了电子-电子相互作用占主导地位的轨道。

虽然 Hückel模型成功捕捉了 π电子网络的拓扑以及边缘局域前沿轨道的出现，但它完全忽略了电子之间的库仑排斥。最简单的相互作用扩展是 Hubbard模型 [30]，，它为局域 p_z 轨道上的双占据引入了能量惩罚。相应的哈密顿量可表示为

$$\hat{H}_{\mathrm{Hub}} = \hat{H}_{\mathrm{H}} + U \sum_{i} \hat{n}_{i\uparrow} \hat{n}_{i\downarrow}, \tag{2}$$

其中， U 表示位点库仑排斥，而$\hat{n}_{i\sigma} = \hat{c}^{\dagger}_{i\sigma}\hat{c}_{i\sigma}$ 是自旋为 σ 、占据位点 i的电子的数算符。因此，哈伯德哈密顿量描述了两种相互对立的物理机制之间的竞争：跃迁项倾向于使电子在整个 π 网络中离域，而库仑相互作用则会惩罚双占据并促进电子局域化。这两种贡献之间的平衡通常用比值U/t来表征，它决定了系统的电子态，范围从弱关联的巡游电子到强关联的局域磁矩。

Hubbard模型的影响在存在边缘局域前线轨道时尤为明显。由于这些态在空间上受到限制，与电子跃迁相关的有效动能显著降低，而局域库仑排斥则基本保持不变。因此，相互作用可能促使前线态单占据，并形成局域磁矩。然而，这些磁矩彼此间的排列取决于分子拓扑结构以及相互竞争的交换机制（包括反铁磁超交换），而不能仅由洪特规则决定。在纳米石墨烯中，尽管材料完全由非磁性 sp^2 碳原子 [31, 32]构成，这一机制仍会导致锯齿形边缘和其他拓扑受挫基元处出现磁性。

遗憾的是，除少数特殊情况外，哈伯德哈密顿量无法通过解析方法求解；随着系统规模增大，精确数值求解也会迅速变得难以处理。因此，人们发展了多种近似方法。其中，平均场哈伯德（MFH）近似已成为研究大型石墨烯纳米结构最广泛使用的方法之一。MFH方法通过将双电子相互作用替换为自洽确定的有效单电子势，能够高效描述自旋极化基态，同时保留电子离域与局域库仑排斥之间的关键竞争关系。尽管方法较为简单，它仍能成功再现磁性纳米石墨烯的许多定性特征，包括锯齿形边缘处自旋密度的局域化，以及相距较远的自由基中心之间的磁耦合。

尽管 Hubbard 哈密顿量抓住了导致相关驱动磁性的基本机制，但除了最小的系统之外，要获得其精确解仍然十分困难。尽管如此，Lieb [33]，严格证明了它最显著的性质之一：二分晶格上半填充排斥型 Hubbard 模型基态的总自旋，完全由两个子晶格之间的不平衡决定，

$$S = \frac{1}{2}\left|N_A - N_B\right|, \tag{3}$$

其中， N_A 和 N_B 分别表示属于子晶格 A 和 B 的碳原子数。值得注意的是，只要满足 $U > 0$，这一结果就与现场库仑相互作用的大小无关。因此，子晶格平衡的纳米石墨烯（$N_A = N_B$）具有单重态（$S = 0$）基态，而表现出全局子晶格不平衡的结构，例如三角烯以及其他具有未补偿子晶格的二分纳米石墨烯，则预计会呈现非零自旋

基态 [34, 35]。在这些假设下，Lieb 定理因此提供了一项严格的拓扑判据，可直接根据晶格结构预测总自旋，使其成为理性设计磁性石墨烯纳米结构最强大的概念工具之一。

Hubbard模型明确描述了负责产生磁性的电子自由度，但许多与实验相关的性质只取决于由此产生的局域磁矩之间的相互作用。在强关联极限（$U \gg t$）下，当形成良好局域化的磁矩时，电荷涨落在能量上变得不利，因此低能物理可以投影到有效自旋哈密顿量上。在这一状态下，Hubbard模型化为海森堡哈密顿量 [36–38],

$$\hat{H}_{\mathrm{Heis}} = \sum_{i<j} J_{ij} \hat{\mathbf{S}}_i \cdot \hat{\mathbf{S}}_j, \tag{4}$$

ˆ其中，$\mathbf{S}_i$ 是与位点 i处局域磁矩相关联的自旋算符，而 J_{ij} 是位点 i 和 j之间的磁交换耦合。在这一约定下， J_{ij} 的正值对应于反铁磁耦合，而负值则有利于铁磁排列。对于半填充双位点 Hubbard 模型，二阶微扰理论给出 [38, 39]

$$J = \frac{4t^2}{U}, \tag{5}$$

这表明，磁相互作用源于电子跃迁与位点库仑排斥之间的竞争。较大的跃迁幅度有利于更强的磁交换，而电子—电子排斥增强会抑制电荷涨落，并削弱局域自旋之间的有效耦合。因此，海森堡哈密顿量在保留底层 Hubbard 模型所蕴含的基本物理的同时，为纳米石墨烯的低能磁性质提供了一种直观且计算高效的描述。

上述有效哈密顿量的层级体系为理解纳米石墨烯中磁性的物理起源提供了极为成功的框架，涵盖了从边缘局域前沿轨道的出现到局域磁矩的形成与相互作用。然而，这些模型仍然只是对电子结构的近似描述。它们的预测能力最终取决于少数模型参数的选取，例如跃迁积分（t）、位点库仑排斥（U）或交换耦合（J）；这些参数通常并非先验已知，且可能随分子拓扑、化学功能化及环境的不同而显著变化 [40–42]。

因此，要进行定量预测，就有必要超越有效哈密顿量，并明确求解完整的多电子电子哈密顿量，尽管只能近似求解。在过去几十年中，人们开发了多种从头算 电子结构方法来应对这一挑战，在计算成本与准确性之间提供了不同的权衡。以下部分将回顾目前用于研究开壳层纳米石墨烯电子结构和磁性质的主要计算方法。

3 从头算电子结构方法

与上一节讨论的有效哈密顿量不同，从头算电子结构方法旨在从电子与原子核之间的基本相互作用出发，直接描述纳米石墨烯。在玻恩–奥本海默近似下，原子核被视为固定不动，而电子波函数则通过求解定态电子薛定谔方程获得，

$$\hat{H}_{\mathrm{el}}\Psi(\mathbf{x}_1,\ldots,\mathbf{x}_N) = E\Psi(\mathbf{x}_1,\ldots,\mathbf{x}_N), \tag{6}$$

其中， Ψ 是多电子波函数， H_{el} 是电子哈密顿量，

$$\hat{H}_{\mathrm{el}} = -\sum_i \frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{iA}\frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i<j}\frac{1}{r_{ij}}. \tag{7}$$

这里采用原子单位，省略了恒定的核间排斥能，三个项分别表示电子动能、电子–核库仑吸引和电子–电子库仑排斥。与上一节介绍的有效哈密顿量不同，这里不引入经验参数，而是显式处理所有相互作用。该方程的精确解将能完整描述纳米石墨烯的电子结构和磁性质。

遗憾的是，电子–电子相互作用将所有电子的运动耦合在一起，因此，除最小的体系外，多电子薛定谔方程都无法精确求解。因此，电子结构理论的发展在很大程度上依赖于设计日益精密的近似方法，以平衡计算效率与精度。这些方法的主要区别在于近似处理电子关联的方式。由于存在近简并的前沿轨道和多组态电子态，电子关联对开壳层纳米石墨烯尤为重要。因此，以下各节将回顾用于这些体系的主要计算方法，包括传统的密度泛函理论、多参考波函数方法、多体微扰理论，以及将多参考波函数与密度泛函近似相结合的新兴方法。

3.1 密度泛函理论

尽管有效哈密顿量为理解纳米石墨烯中磁性的起源提供了强有力的概念框架，但要做出定量预测，通常需要显式求解多电子电子哈密顿量。在现有的从头算 方法中，密度泛函理论（DFT）已成为研究石墨烯基材料结构、电子性质和磁性质的主力方法，因为它在计算成本与预测准确性之间实现了良好的平衡。

从历史上看，最早的实用电子结构方法基于 Hartree–Fock（HF）理论，该理论用单个斯莱特行列式近似多电子波函数。在这一框架下，每个电子都独立运动，

处于所有其他电子产生的平均场中；这种方法能够精确描述交换效应，但忽略了电子关联。尽管 HF 通常是研究弱关联体系的绝佳起点，但它无法考虑关联效应，因此在开壳层纳米石墨烯中的适用性受到严重限制；在这类体系中，多个近简并电子组态都会对基态有所贡献。
密度泛函理论通过将电子结构问题重新表述为基态电子密度问题，而非多电子波函数问题，克服了这一局限。Hohenberg–Kohn 定理证明，基态电子密度能够唯一确定系统的所有可观测量；而 Kohn–Sham 形式则将相互作用的多电子问题映射为一个辅助系统，其中非相互作用电子在有效势中运动。在这种方法中，所有多体效应在形式上都包含在交换-相关泛函中，而对该泛函的近似最终决定了密度泛函理论计算的准确性 [43, 44]。

Kohn–Sham 密度泛函理论的计算效率使其成为研究磁性纳米石墨烯的首选方法，研究对象涵盖有限分子系统、石墨烯纳米带和扩展的周期性结构。尤其是，密度泛函理论能够可靠地提供平衡几何结构、自旋密度分布、磁各向异性以及近似的磁交换耦合，其计算成本足以支持对包含数百个原子的系统进行计算 [31, 45]。这些特点也使密度泛函理论成为高通量计算筛选和生成机器学习应用数据的主要工具。

尽管具有这些优势，传统的 Kohn–Sham 密度泛函理论计算依赖于辅助性的单行列式表示，而常用的交换–关联泛函在描述具有显著多组态特征的体系时可能会遇到很大困难；开壳层纳米石墨烯通常具有近简并的前沿轨道，因而经常出现这种情况。在这些情形下，人们针对所研究的物理问题开发了不同的计算策略。第一种策略是有意破缺 Kohn–Sham 行列式的自旋对称性，从而形成下文将讨论的破缺对称性密度泛函理论方法。另一种策略则采用真正的多组态波函数方法，例如完全活性空间自洽场及其扩展方法，这些方法能够显式考虑多个电子组态的同时贡献，并将在下一小节中讨论。

3.2 破缺对称性密度泛函理论

传统 Kohn–Sham 密度泛函理论的主要局限之一，在于描述反铁磁耦合开壳层体系时存在困难。对于这些分子，精确的电子基态通常是开壳层单重态，其波函数无法用单个 Slater 行列式表示。因此，自旋限制的单行列式描述可能无法表示局域反铁磁耦合磁矩，而非限制计算则可能稳定于高自旋解或破缺对称性解，具体取决于初始猜测和体系本身。

为克服这一局限，Noodleman 提出了破缺对称性（BS）方法 [46, 47], ，在该方法中，Kohn–Sham 行列式的自旋对称性会被

有意放宽。优化电子态时，不再强制其为纯自旋本征函数，而是允许其收敛至局域磁矩呈相反自旋取向的状态。尽管所得波函数不再是总自旋算符 $\hat{S}^2$ 的本征函数，但它通常能够真实地描述自旋密度分布，并且是对反铁磁耦合电子态的有效近似。

破缺对称性解不应被解释为精确单重态波函数，而应视为混合了不同自旋多重度的自旋污染态。尽管如此，由于它能够正确再现磁矩的局域化，因此已成为估算分子磁体和石墨烯基开壳层体系中磁交换相互作用最广泛采用的计算方法之一。由于 BS 解不是自旋本征函数，交换耦合 J 无法直接通过高自旋解与破缺对称性解之间的能量差获得。因此，人们提出了多种投影方案，将 BS 能量映射到式中所示的海森堡自旋哈密顿量。4。存在多种投影方案，反映出破缺对称性行列式与纯自旋态之间并非一一对应。因此，不同方法对如何将自旋污染解投影到海森堡哈密顿量的本征态上，采用了不同的假设。尽管这些方法都旨在估算同一物理量，即磁交换耦合 J，但它们在理论依据、数值实现和适用范围上各不相同 [48–50]。

文献中最常采用的三种投影方案分别由 Noodleman [46], Ruiz [50], 和 Yamaguchi [51, 52]提出。为清晰起见，以下讨论聚焦于两个等价局域自旋中心之间的相互作用 $S_1 = S_2$。这对应于式 ˆ ˆ ˆ4 中引入的更一般海森堡哈密顿量的最简单实现，即 $H_{\mathrm{Heis}} = J\mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2$。
在弱耦合极限下，Noodleman 提出的原始自旋投影方案假设局域磁性轨道之间的重叠较小，因此

$$J_{\mathrm{N}} = \frac{2(E_{\mathrm{HS}} - E_{\mathrm{BS}})}{S_{\mathrm{max}}^2}, \tag{8}$$

其中， S_{max} 是高自旋态的总自旋量子数。
相比之下，Ruiz 及其合作者提出了强耦合近似，通过直接将电子能量映射到海森堡自旋哈密顿量的本征值。在此近似下，交换耦合为

$$J_{\mathrm{R}} = \frac{2(E_{\mathrm{HS}} - E_{\mathrm{BS}})}{S_{\mathrm{max}}(S_{\mathrm{max}} + 1)}. \tag{9}$$

Yamaguchi及其同事提出了一种更为通用的近似自旋投影表达式，该表达式广泛应用于计算化学领域:

$$J_{\mathrm{Y}} = \frac{2(E_{\mathrm{HS}} - E_{\mathrm{BS}})}{\langle \hat{S}^2 \rangle_{\mathrm{HS}} - \langle \hat{S}^2 \rangle_{\mathrm{BS}}}, \tag{10}$$

该表达式通过总自旋算符的期望值，明确考虑了破缺对称性解中的自旋污染。

因此，Noodleman（J_{N}）和 Ruiz（J_{R}）表达式对应于对 BS 行列式与低自旋态之间关系的不同假设：前者与弱重叠的磁性轨道相关，而后者假设 BS 能量能够较为接近地近似纯低自旋态的能量。通过使用计算得到的 $\langle \hat{S}^2 \rangle$ 值，Yamaguchi 表达式能够在这些情况下提供更灵活的近似 [48, 49, 53]。即使对于局域化的自旋中心，这些映射也不一定给出相同的值：对于两个 $S = 1/2$ 自旋矩，Noodleman 和 Ruiz 的分母相差两倍。其有效性还取决于海森堡映射是否适用，以及基础电子结构描述的质量。特别是，自旋污染、轨道离域化和多组态特征可能会限制所提取的 J值的可靠性；因此，仍有必要将其与多参考计算或实验进行比较 [54]。

3.3 多参考波函数方法

尽管破缺对称性密度泛函理论为估算大型纳米石墨烯中的磁性交换相互作用提供了高效框架，但其电子结构描述从根本上仍基于单行列式描述。因此，破缺对称性解仅通过自旋对称性破缺来近似真实的多组态波函数。只要有多个电子组态对基态有显著贡献，更严格的处理就需要采用显式优化多行列式波函数的方法 [16, 17]。

完全活性空间自洽场（CASSCF）方法通过显式构造波函数来解决这一问题 [55] ：将化学上相关的一组选定分子轨道（称为活性空间）内生成的所有可能电子组态作线性组合。占据非活性轨道的电子在整个计算过程中始终保持双占据，而活性空间以外的虚轨道则保持空置。只有活性电子可以在活性轨道之间自由分布，从而平衡地描述造成静态关联的多个电子组态。

符号 CAS(n, m) 表示，在所选自旋对称性允许的所有可能电子组态中，将 n 个活性电子分布于 m个活性轨道。因此，完全活性空间自洽场计算的质量关键取决于活性空间的选择；活性空间应包含所有参与键断裂、磁交换或近简并电子组态的轨道。对于磁性纳米石墨烯，活性空间通常由负责开壳层特性和磁耦合的前沿 π 轨道构成 [23]。

原则上，将活性空间扩展至完整的 π 电子流形，可为评估纳米石墨烯多组态描述的收敛性提供一种系统方法。这种处理能够同时考虑近简并前沿轨道所关联的静态相关，以及 π 电子在整个共轭骨架上的离域特性。遗憾的是，完全活性空间展开的维数会随

活性电子和轨道的数量呈组合式增长，因此随着分子尺寸增大，常规的完全活性空间自洽场计算会迅速变得难以处理 [56, 57]。因此，实际计算需要在计算可行性与物理完整性之间折中，只将一部分化学相关性最强的轨道纳入活性空间。

这一局限性在很大程度上解释了破缺对称性密度泛函理论和多参考波函数方法在磁性纳米石墨烯理论研究中所发挥的互补作用。破缺对称性密度泛函理论能够对包含数百个原子的体系进行常规计算，而传统的完全活性空间自洽场计算通常局限于规模相对较小的活性空间。因此，多参考方法通常被用作代表性体系的高精度基准计算，而破缺对称性密度泛函理论仍是大规模筛选和真实纳米石墨烯结构的实用选择。

尽管完全活性空间自洽场能够准确处理静态关联，但它忽略了活性空间之外电子瞬时运动所产生的大部分动态关联。要获得定量可靠的磁交换耦合、激发能和相对能量，这一贡献至关重要。因此，完全活性空间自洽场通常与多参考微扰理论结合使用，其中完全活性空间二阶微扰理论（CASPT2）和 N电子价态二阶微扰理论（NEVPT2）已成为应用最广泛的 [58–61]。尽管这两种方法都能有效描述动态关联，但NEVPT2凭借其无侵入态形式、尺寸一致性和无参数特性[61]而尤其受到欢迎。

多参考组态相互作用（MRCI）为恢复活性空间之外的关联提供了一种变分替代方法。从多组态参考出发，MRCI 通过引入激发组态扩展波函数，并能够描述具有显著多参考特征的态及其相对能量。内收缩形式可降低计算成本，但截断多参考组态相互作用通常不具备尺寸广延性，并且对于大型纳米石墨烯而言计算代价高昂 [62]。

尽管取得了这些进展，与完整活性空间展开相关的指数标度仍然是多参考电子结构方法的主要瓶颈。对于纳米石墨烯而言，这一挑战尤为严峻，因为要获得定量收敛的描述，可能需要包含数十个相关π 轨道的活性空间。为克服这一局限，两类互补的方法变得尤为重要。

第一类方法以密度矩阵重整化群（DMRG）为代表，它以波函数的矩阵乘积态表示取代活性空间内的完整组态相互作用展开 [63, 64]。结合轨道优化（DMRG-SCF 或 DMRG-CASSCF）后，该方法能够常规处理远超传统完全活性空间自洽场能力范围的活性空间，同时保留对静态关联的变分描述 [56, 64–66]。

选态组态相互作用（sCI）方法采用了一种概念上截然不同的策略，通过迭代

仅筛选最重要的电子组态。在近期的发展中，迭代组态扩展（ICE）方法将微扰行列式筛选与自旋适配组态态函数相结合，从而能够构建紧凑的多组态波函数，同时严格保持自旋对称性 [67–69]。

DMRG 和 ICE 的发展代表了磁性纳米石墨烯理论研究领域的一项重大进展。这些方法并非取代传统的完全活性空间自洽场（CASSCF），而是将其适用范围扩展到显著更大的活性空间，从而能够系统研究磁性质随活性空间大小变化的收敛性。另一种有前景的策略是将多组态波函数与密度泛函近似相结合。在多组态对密度泛函理论（MC-PDFT）中，利用从多组态参考态获得的电子密度和顶端对密度，并结合密度泛函，以恢复额外的关联效应；其计算成本通常低于传统的后 CASSCF 处理方法 [70]。近期将程分离 MC-PDFT 应用于三角烯、七并苯、二苯并芴和 Clar 杯的研究表明，该方法有望描述开壳层纳米石墨烯的磁耦合，同时也凸显了活性空间和所选泛函的重要性 [71]。

3.4 准粒子重整化与基底屏蔽：超越基态 DFT

标准 Kohn-Sham 密度泛函理论的一个根本局限在于，当研究人员试图将计算得到的轨道能量直接与实验扫描隧道谱（STS）测量结果进行比较时，问题便会显现。从本质上说，Kohn-Sham 本征值是数学上的辅助构造，并不代表真实的准粒子激发能。扫描隧道谱在物理上注入或提取一个电子——测量由电离势（IP）和电子亲和能（EA）所定义的真实基本能隙——而基态 DFT 天生难以捕捉这些带电激发所涉及的局域能量代价。

当纳米石墨烯吸附在金属基底上时，这种差异变得更加重要，而这正是大多数实验中的情况。当电子通过扫描隧道显微镜针尖注入分子（或从分子中移除）时，下方金属中高度可极化的二维电子气会立即作出响应。基底电子重新分布，形成动态像电荷，从而以静电方式屏蔽所加入的载流子。这种宏观介电响应稳定了分子的瞬态阳离子态或阴离子态。因此，准粒子的最高占据分子轨道（HOMO）能量升高，而最低未占据分子轨道（LUMO）能量降低。这种屏蔽效应会大幅缩小基本输运能隙——与气相计算相比，通常可缩小数个电子伏特——如果将标准气相 DFT 作为唯一的比较基准，就会严重高估能隙。

为了在计算中捕捉这种准粒子重整化并直接模拟 STS 电导谱，必须采用超越基态密度泛函的方法，即多体微扰理论（MBPT），其中最著名的是 GW 近似。GW 近似的主要目标是

纠正标准密度泛函理论固有的系统性“带隙问题”。Kohn-Sham 密度泛函理论是一种基态理论，将电子视为在平均局域势中运动，但它无法考虑电子添加和移除的离散本质。具体而言， GW 提供必要的准粒子修正，以考虑光电子发射过程中留下的“空穴”或逆光电子发射过程中“添加的电子”的能量。这里， G表示单粒子格林函数（描述注入电子或空穴的传播），而 W表示动态屏蔽库仑相互作用。通过以动态自能取代静态交换关联泛函， GW 消除了电子不真实的自相互作用，并正确捕捉环境的多体极化，从而使最高占据分子轨道和最低未占据分子轨道能级发生位移，与真实实验测得的电离势和电子亲和能相符。对于石墨烯纳米带， GW相较于传统密度泛函理论能隙的修正可能相当显著，而支撑基底的介电屏蔽还会进一步重整化这些能量 [72–74]。

在单次 G_0W_0 方法中，自能使用初始的 Kohn-Sham 本征值和波函数计算。 G_0W_0 因兼顾准确性与计算成本而得到广泛应用，尽管它存在显著的“起始点依赖性”，因为最终的准粒子能量仍对所采用的交换-相关泛函的选择十分敏感。通过明确计算分子-金属体系的频率依赖介电矩阵， G_0W_0 方法能够自然地捕捉基底诱导的镜像电荷屏蔽，从而得出与实验定量吻合的理论扫描隧道谱能隙 [42, 75]。

然而，求解完整的频率依赖 W 的计算成本会随体系尺寸急剧增加（$\mathcal{O}(N^4)$ 至 $\mathcal{O}(N^6)$），使得对大型纳米石墨烯-金属薄膜进行显式 G_0W_0 计算在实践中难以承受。为避免这一问题，可以可靠地采用两种高效近似：

1. 静态 COHSEX 近似。为降低计算负担，可使用库仑空穴与屏蔽交换（COHSEX）近似 [74]，在静态极限（$\omega \to 0$）下对动态（频率依赖）自能进行近似。该方法在物理上将自能分解为两个不同的项：屏蔽交换（SEX），用于描述介电介质调制下的泡利不相容原理；以及库仑空穴（COH），用于模拟所添加电荷的经典静电稳定化。通过消除动态频率依赖性，COHSEX 大幅降低了计算开销，同时成功恢复了大部分基底屏蔽效应。

2. 镜像电荷修正密度泛函理论（DFT+IC）。对于规模更大的体系，即使 COHSEX 也难以处理，因此可以采用半经典镜像电荷修正 [76, 77] 。这种方法先进行标准且计算成本低廉的气相密度泛函理论计算，再利用经典静电模型对所得 Kohn-Sham 本征值进行微扰修正。通过定义分子平面与金属镜像平面之间的垂直距离（z），并为基底指定体相介电常数，即可将具有物理依据的 $\Delta E \propto -1/(4z)$ 能量修正直接应用于最高占据分子轨道和最低未占据分子轨道能级。这种高度可扩展的 DFT+IC 方法能够以极低的计算成本，极为准确地描绘扩展二维结构中经重整化的扫描隧道谱能隙。

3. 戴森轨道。作为另一种方法，近年来，对磁性纳米石墨烯扫描隧道谱的解读已从传统的单电子分子轨道（MO）理论转向更为稳健的、基于戴森轨道的多参考框架 [78]。

戴森轨道在形式上表示多体 N 电子和（$N \pm 1$）电子波函数之间的重叠（跃迁振幅）。由于它们捕捉了电离或电子附着过程中电子关联的变化，戴森轨道直接决定了在扫描隧道显微镜结中检测到的电子跃迁的实际概率。

对多种纳米石墨烯体系的应用表明，与纯密度泛函理论方法相比，这些方法与实验 dI/dV 图谱的吻合度更高，尤其能够捕捉受挫自旋态微妙的谱权重。然而，一个重要的前沿问题仍待解决：虽然这些多参考方法能够对分子多体态作出可靠描述，但仍难以明确纳入半无限金属表面，因此往往需要采用像电荷修正或嵌入方案。

4 基底-分子界面：环境效应与反应性

4.1 化学吸附与物理吸附：基底选择性与磁性态

尽管孤立的真空模型为理解纳米石墨烯的内在量子力学提供了基础见解，但它们在物理上并不完整。在现代实验实现中，通常通过超高真空（UHV）条件下的表面合成，纳米石墨烯会与金属或介电基底（例如 Au(111)、Ag(111)、Cu(111)）强烈耦合。基底从根本上决定反应路径，使分子发生结构变形，并显著改变电子和磁性基态。因此，计算研究必须明确纳入表面，才能捕捉若干相互交叠的物理现象。

平衡吸附高度的确定，是磁性纳米石墨烯与其支撑基底之间相互作用所产生的最直接后果。该高度由长程吸引性的范德华（vdW）力与短程泡利排斥之间的微妙平衡所决定；后者源于分子 π体系与金属表面电子态之间的重叠。这种泡利排斥正是使用一氧化碳（CO）功能化探针进行非接触式原子力显微镜（nc-AFM）成像时所利用的物理原理，从而实现对碳骨架 [79]的亚分子分辨率。在Au(111)等贵金属表面上，纳米石墨烯通常以约3.1 Å的高度吸附，表明其处于弱物理吸附 [76]状态。

在计算上准确捕捉这种吸附几何构型面临着重大挑战。标准的半局域密度泛函理论泛函无法准确描述长程色散作用，因此必须明确加入范德华修正，才能准确预测吸附能和吸附高度。尽管经验型成对方案（如 Grimme 的 D3 [80, 81]

或 D4 [82–84], ）由于计算效率高而被广泛用于几何优化，但它们往往难以描述高度离域化金属电子的动态屏蔽。为了恰当地解析这些界面动力学，计算研究日益采用多体色散（MBD）形式或非局域范德华密度泛函（例如 vdW-DF、optB88-vdW、rVV10） [85]。

吸附高度是一个关键参数，因为它会以指数方式控制分子与基底之间电子杂化的程度。吸附高度越小，相互作用越强，从而可能显著改变分子的内在性质 [79]。在金属表面，像电荷屏蔽起主导作用，会大幅重整化准粒子能隙。例如，GW计算表明，与气相相比，三角烯或 π-扩展三角烯在 Au(111) 上的能隙约缩小了 1 电子伏特 [86]。

此外，由于导电电子的屏蔽作用，靠近金属表面会通过近藤交换重整化激发能，并降低在位库仑排斥（Hubbard U）的有效值。在苯并芴基二聚体中可以清楚地看到这一现象：据估计，其 U 在 Au(111) 上为 ≈ 2.5 电子伏特，而在绝缘氯化钠层上为 ≈ 5.4 电子伏特 [87]。事实上，基底的选择会极大地决定化学键合的性质以及由此产生的磁态：

• **Au(111)**。通常被认为相对惰性，可使纳米石墨烯发生物理吸附，并保留其内禀磁性基态，例如三角烯的三重态，或 π 延展三角烯的交换耦合态。不过，也可能出现位点特异性效应；在低覆盖度下，Clar 杯等分子可能被固定在 Au(111)人字形重构的“拐角”处。这些低配位位点充当反应中心，导致位点特异性化学吸附，从而淬灭局部磁矩并改变体系（例如，从$S = 0$ 反铁磁体转变为有效的 $S = 1/2$ 体系） [79]。

•**Cu(111)**。这个高活性表面会促进强烈的 d 带杂化和共价键合（化学吸附）。这种相互作用通常会淬灭锯齿形纳米石墨烯的边缘磁性，使开壳层自由基转变为与基底杂化的闭壳层配合物。

•**Ag(111)**。与金相比，银较低的功函数会显著改变电荷转移机制。例如，氮杂三角烯在 Au(111) 上会给出一个电子，成为三重态阳离子；而在 Ag(111) 上，它会从基底获得一个电子， [88]呈现闭壳层电子构型。

• **绝缘解耦层**。为了恢复其本征的“类气相”电子和磁性质，研究人员通常使用氯化钠或氙等解耦层 [87]。这些层能在电子层面将纳米石墨烯与金属隔离，抑制屏蔽和杂化效应，从而能够直接观测纯粹的自旋激发和未经重整化的分子轨道。

4.2 催化与表面合成动力学

归根结底，底层金属基底充当高度活跃的二维催化模板，主导着整个自下而上合成流程。原子级精确纳米石墨烯的制备

通常涉及卤代分子前体的超高真空沉积，随后通过热退火诱导脱卤（乌尔曼型偶联），并进一步进行环脱氢（肖尔反应）[89–92]。

这些反应路径的气相计算无法捕捉此类体系的物理特性；金属表面会大幅降低活化能势垒，并通过形成瞬态的表面吸附物中间体 [93, 94]，彻底改变其底层反应机理。

4.2.1 构建反应网络

要阐明支配表面合成的多步反应机理，根本上依赖于绘制底层势能面（PES）。从结构和拓扑角度看，反应网络通过定位反应物、产物、局部极小值（代表稳定或亚稳态反应中间体）以及一阶鞍点来构建；这些鞍点定义了连接各极小值的过渡态（TS）。要表征这一复杂的能量景观，不仅需要确定这些驻点的结构构型，还要明确界定有效基元反应步骤的连通性 [95]。

为计算探索这一能量景观所需的能量和原子力，研究人员采用了多种方法和算法。传统上，密度泛函理论（DFT）与图像链方法相结合，例如弹性带方法（NEB）或爬山图像弹性带方法（CI-NEB） [96, 97], ，以定位连接两个中间体的过渡态（双端方法）；此外，还会使用二聚体法 [98]等工具（单端方法）。定位到候选过渡态结构后，会通过数学方法验证其为一阶鞍点，即其海森矩阵恰有一个负特征值 [99]。随后执行内禀反应坐标（IRC） [100, 101]计算，以确认最小能量路径在物理上连接了正确的反应物和产物极小值。

然而，随着纳米石墨烯前体的分子量和结构复杂度不断增加，其构型空间的维度也急剧扩展。依赖人类直觉和手动反复试错来提出中间构型并构建 NEB 计算的初始路径猜测，会造成严重瓶颈。在处理高度柔性的前体、庞大的多环芳烃或竞争性的表面吸附原子相互作用时，进行无偏的手动探索实际上变得不可能，从而阻碍了新型共价纳米材料从蓝图到制备的理性设计。

4.2.2 乌尔曼反应的计算反应性研究

现在，我们将概述迄今为止文献中用于手动探索势能面（PES）的一些计算方法。我们将特别关注广为人知的乌尔曼偶联。该反应最初是在铜作为催化剂的条件下，用于芳基卤化物的溶液偶联反应 [102]。如今，乌尔曼偶联的表面反应已成为定向合成一维和二维纳米结构的成熟途径 [103, 104]。这种反应用途极为广泛，因为可以通过

前体的取代模式预先设定共价结构的拓扑。一维结构，例如聚对苯撑链 [105] 或石墨烯纳米带 [106]，，由二卤代构筑单元制备；而二维网络则使用多卤代单体 [107, 108]。

表面 Ullmann 反应（在铸币金属表面上，即 Cu、Ag、Au）分三个关键阶段进行：(i) 芳基卤化物前体脱卤，(ii) 所生成的表面稳定自由基扩散，以及 (iii) 两个自由基之间发生碳-碳偶联，形成联芳基，如图 3所示。

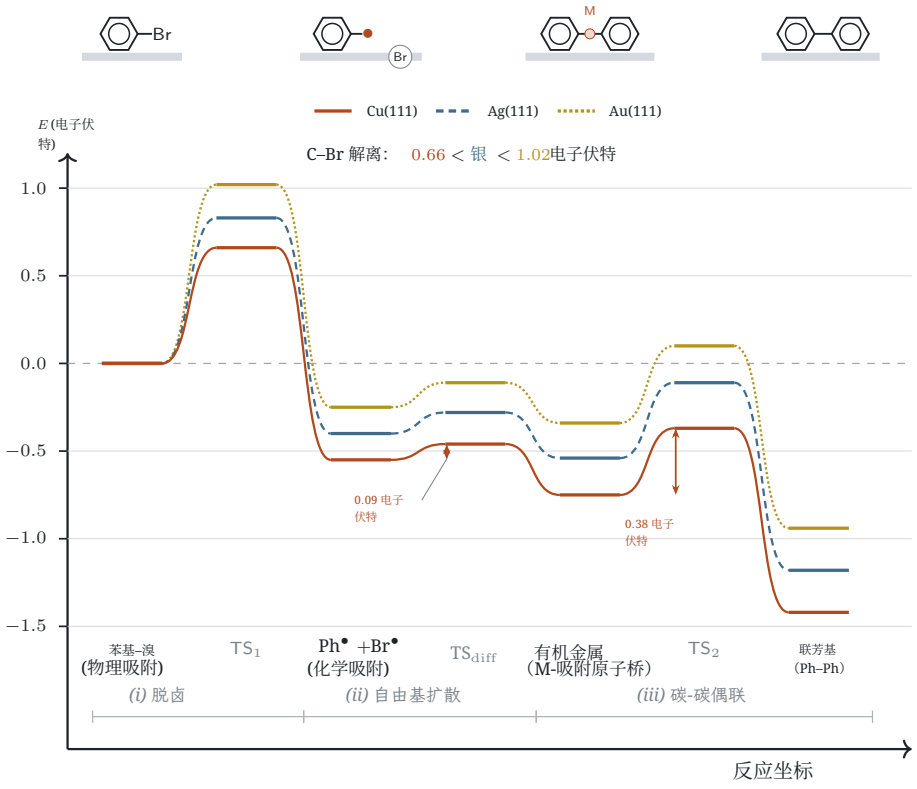


图 3 表面 Ullmann 偶联对基底的依赖性：(i) 脱卤，(ii) 自由基扩散，(iii) 经由吸附原子桥联有机金属中间体发生碳-碳偶联。C–Br 解离势垒引自文献 [109]；Cu(111) 上扩散（0.09 电子伏特）和偶联（0.38 电子伏特）的势垒引自文献 [110]。Ag 和 Au 能量曲线的其余特征为示意图。

Björk等人 [109] 使用 NEB 方法，对溴苯和碘苯在铜、银和金的(111) 晶面上的解离开展了密度泛函理论研究。他们发现，脱卤能垒遵循 Cu(111)（溴为 0.66 电子伏特） < Ag(111)< Au(111)（溴为 1.02 电子伏特）的趋势，从而确定 Au 是 C–X 键断裂反应性最低的表面。该反应在这三种金属上均为放热反应，且能垒遵循 Brønsted–Evans–Polanyi 关系 [111]。对于给定的表面，碘苯

比溴苯更容易解离（能垒差为 0.3 电子伏特），支持采用混合卤素前体的分级脱卤策略。

Nguyen 等人 [110] 利用 DFT 计算阐明了 Cu(111) 上苯基自由基均偶联的原子尺度机制。铜基底被模拟为由三层 8×6 Cu(111) 构成的周期性薄层，各层之间留有 25 Å 的真空间隙，以隔离沿表面法线方向的周期性镜像。为描绘反应路径、确定鞍点，并评估表面扩散和自由基偶联过程的活化能垒，研究采用了 CI-NEB算法，沿反应坐标最多设置 16 个中间图像。计算结果显示，吸附苯基之间存在强吸引相互作用，且表面迁移性很高；它们沿一条间接扩散路径迁移，活化能仅为 0.09 电子伏特。在共价键形成之前，自由基会汇聚到一个稳定的中间态；这一过程由局域基底重构介导，其中一个铜原子从表面平面“凸出”，连接反应物。随后发生碳-碳偶联，形成平面联苯分子，计算得到的活化能垒为 0.38 电子伏特。从机理上看，该反应受前线分子轨道对齐机制控制，这一机制令人联想到 Hoffmann 的相关概念 [112], ，其中，向金属基底的反馈给电子会使 C–C 反键（σ^*）态上移至费米能级之上。

除了单次偶联事件之外，Di Giovannantonio 等 [113] 将快速X射线光电子能谱（XPS）与基于DFT的NEB计算相结合，为1,4-二溴苯在Cu(110)上的Ullmann聚合建立了动力学模型。计算揭示了一个先于C–C键形成的瞬态，单体可从该瞬态发生偶联，或反向扩散回稳定的有机金属相。该动力学模型将成核（二聚化）与生长视为具有不同活化能垒的两个独立过程，结果表明聚合受扩散控制，并遵循成核-生长机制；其中成核势垒（实验值为1.31 ± 0.01电子伏特）高于链增长势垒（1.09 ± 0.01电子伏特）。DFT得到的势垒在定性上再现了这一趋势，证实稳定的有机金属中间体使二聚化比向已有链中进行单体加成更加困难。

4.2.3 自动化反应路径发现

为了避免人为偏见，并消除繁琐的 TS 猜测结构手动设置过程，表面合成的原子级建模必须与自动化探索框架相结合。用于探索反应空间的自动化路径搜索算法可分为三大类：基于分子动力学的算法、基于启发式方法的算法，以及专注于研究或操控势能面（PES）的算法 [114, 115]。

基于分子动力学的算法

迄今开发的自动化方法中，有相当一部分基于分子动力学模拟。这些方法通过在以计算要求不高的方法计算得到的势能面上推进轨迹来采样势能面：所用方法包括反应力场、半经验方法或廉价的从头算/密度泛函理论方法。它们并非依赖无引导的

采样，而是使用诸如从头算纳米反应器（借助虚拟活塞和图形处理器驱动的电子结构软件包来加速反应事件）之类的工具，或持续监测原子间连接矩阵的变化。检测到基元反应事件后，图论算法会分离出局部构型，随后通过NEB插值进行平滑处理，并利用IRC计算加以验证。相关实例包括 Ab Initio Nanoreactor [116], AutoMeKin [117],ChemDyME[118], ChemTraYzer [119], 和 ReNeGate [120]。原则上，这些代码是为非周期性系统开发的，但这一概念也可扩展至周期性系统。由于分子动力学模拟的计算开销很大，其应用仅限于小型至中型系统。另一方面，元动力学（m-Dyn） [121, 122] 通过添加偏置势来逃离局部能量势阱，从而采样势能面。然而，无引导的元动力学容易过度简化复杂的动力学过程，有时会将多步转化压缩成人为的“单步” [123]。

基于启发式的算法

启发式方法利用预定义的化学规则和图论形式体系（将原子视为节点、将键视为边），系统地预测反应路径。通过将这些直观的转化规则应用于初始反应物图，算法能够映射出一系列逻辑连贯的中间体，并最终得到产物。这种方法的一项关键优势在于能够施加严格的结构约束，从而避免组合爆炸；与不加引导的分子动力学模拟相比，基于启发式的方法在处理大型分子系统时具有更强的可扩展性。文献中已有的代码包括 AARON [124], autodE [125], KinBot [126], RMG [127],ZStruct [128], YARP [129], 和 Pynta [130]。

拓扑与势能面操作

另一类重要的探索框架侧重于直接对势能面进行拓扑操作，通常通过施加人工外力来驱动分子转化。与从头算纳米反应器等轨迹加速方法不同，后者在分子动力学模拟中动态使用力，而 CHEMO- TON [131]和 GRRM [132] 等程序则将力诱导和形变跟踪算法作为系统性的静态工具，用于绘制能量景观中的局部极小值和鞍点。其他方法还包括离散路径采样（DPS） [133, 134] 和反应全局优化（RGO） [135]。DPS 是一种高度系统化的框架，用于连接多维势能面上相距较远的极小点。DPS 不计算单一的最小能量路径，而是通过迭代应用单端搜索来弥合已知势阱之间的空隙，自动构建全面的离散路径网络。这种方法尤其擅长解析高度复杂的多步级联反应；这类反应常见于体积庞大的多环芳烃发生广泛的环脱氢过程中，而传统 NEB计算会因系统维度过高而无法收敛。另一方面，RGO 是一种强大的单端方法，旨在不预先定义反应坐标的情况下，通过驱动系统越过势能垒来系统地绘制反应网络。它擅长揭示出乎意料、违反直觉的结构转化——例如快速的表面吸附原子插入

或拥挤晶面上的复杂氢迁移——通过直接搜索最大向下畸变，或施加定向力以逃离局部极小值。

4.2.4 机器学习原子间势范式：弥合精度-成本差距

即使采用自动化势能面探索算法，使用传统的第一性原理 DFT 在复杂反应网络中评估数千个中间结构和海森矩阵，仍然是巨大的计算瓶颈。为了解决化学精度与全面结构探索之间的权衡，机器学习原子间势（MLIPs）应运而生，成为一种颠覆性的替代技术。通过在庞大的 DFT 计算的材料性质数据集上训练神经网络架构或等变消息传递网络（利用 OC20、MPTraj 或 Alexandria 等开放的大规模数据库 [136–138]），MLIPs 学习原子之间复杂的量子力学相互作用。它们能够以接近 DFT 的精度映射结构、总能量和力，同时将计算速度提升约 10^4。

在纳米石墨烯原子尺度建模的背景下，这种加速改变了我们研究合成动力学的方式：

- 大规模反应分子动力学：如今，分子动力学（MD）模拟可以在现实的合成操作条件下运行纳秒级时间尺度，并处理大规模、多分子表面覆盖度。这能够捕捉静态的、0 K DFT 计算固有地无法体现的显式熵变、表面吸附原子扩散动力学以及多前体拥挤现象。
- 快速多晶面与缺陷筛选：可以即时筛选大型前体在众多台阶边缘、扭结位点和合金表面上的活化能垒与竞争反应路径，从而准确确定表面粗糙度或台阶缺陷如何改变反应能垒和选择性。
- 主动学习循环：全局优化算法可以主动查询机器学习原子间势，以识别活性催化位点或高度应变的中间体；只有当模型遇到结构构型空间中的低置信度区域时，才会自动触发高水平 DFT 计算。

虽然“开箱即用”的基础模型通常需要针对性微调，才能完美捕捉在金属表面上支配大型芳香分子的局域共价键断裂与离域范德华色散力之间的微妙平衡，但专门的基准测试平台（例如 CatBench[139] 或 MLIPX[140]）提供了统一框架，用于评估这些模型是否已具备开展表面反应活性研究的能力。

从静态、由用户引导的 DFT 计算转向自动化、由机器学习原子间势加速的反应网络探索，可使原子尺度建模从解释性工具转变为纳米石墨烯制造真正具备预测能力的流程，如图所示。4。

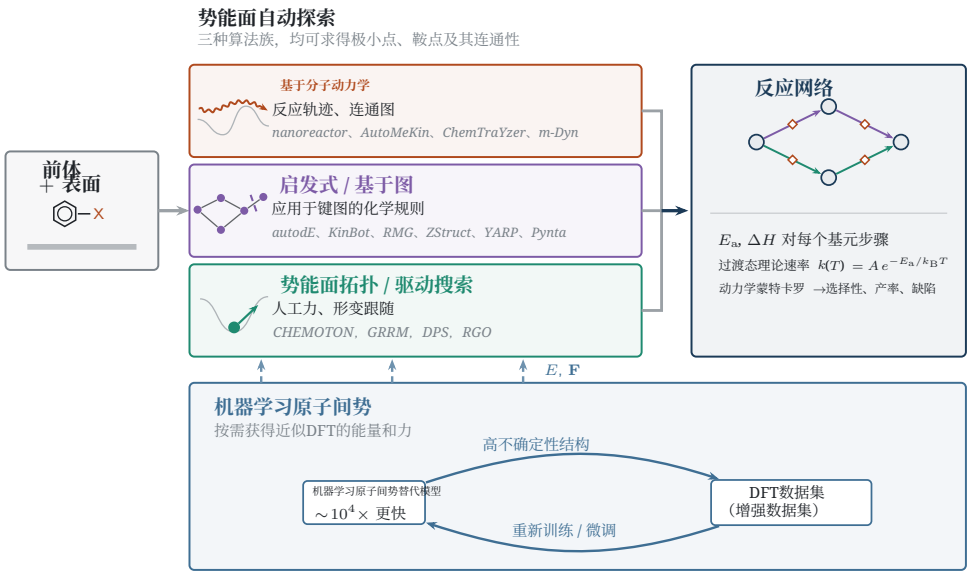


图 4 借助机器学习原子间势加速表面反应网络的自动化探索。基于分子动力学、启发式和势能面拓扑算法均得到相同的反应网络，并据此获得势垒、过渡态理论速率和动力学蒙特卡罗预测。机器学习原子间势提供能量和力，并将低置信度结构送回密度泛函理论进行主动学习。

5 纳米石墨烯在表面上的自组装：实验与原子级建模

对单个开壳层纳米石墨烯的研究，为其电子结构和局域自旋态提供了基础性见解；而将其整合到有序分子组装体中，则是实现功能性量子架构的重要一步。尤其是，在表面上受控组织分子自旋中心，有望建立定义明确的分子间相互作用，同时可能实现单自旋寻址并构建扩展自旋网络 [10, 141]。在这类系统中，最终形貌取决于分子–分子相互作用与分子–基底相互作用之间的竞争，同时还受控制分子扩散、成核和生长的热力学及动力学因素影响 [142, 143]。反过来，分子组织也可通过分子间杂化、基底介导的相互作用和集体电子效应影响组装体系的电子性质，从而产生孤立分子单元未必具备的性质。

对于闭壳层纳米石墨烯，分子间组织主要由非共价相互作用决定，包括色散作用、静电贡献以及基底介导的效应；这些因素的相对重要性取决于分子几何构型、化学功能化和吸附条件。开壳层纳米石墨烯也受相同相互作用的影响，但其局域自旋态引入了额外的

电子自由度，这些自由度在聚集时可能变得重要。尤其是，分子间接近程度和相对分子取向会改变携带自旋的轨道之间的重叠，从而产生磁交换相互作用；其大小和符号取决于电子结构和局部环境 [87]。与支撑基底的耦合还可通过电子屏蔽、电荷转移和杂化进一步改变这些相互作用。因此，分子组织与磁性质之间的关系对于开壳层纳米石墨烯尤为重要，尽管自旋依赖相互作用在多大程度上影响组装过程本身，仍有待确定。

本节首先考察获取负载于基底上的纳米石墨烯组装体的实验策略，重点关注表面性质、分子间相互作用和分子堆积在决定最终结构方面所起的作用。随后，讨论研究这些体系在有限温度下结构演变的计算方法，尤其强调分子动力学、传统力场的局限性，以及机器学习原子间势在模拟开壳层纳米石墨烯方面带来的机遇。最后，我们将讨论如何结合这些模拟获得的结构构型和轨迹与电子结构方法，研究磁交换网络、光学激发以及电荷和自旋输运性质，并着重介绍已有的计算策略，以及将其应用于扩展磁性纳米石墨烯组装体时面临的挑战。图 5 概述了这一工作流程。

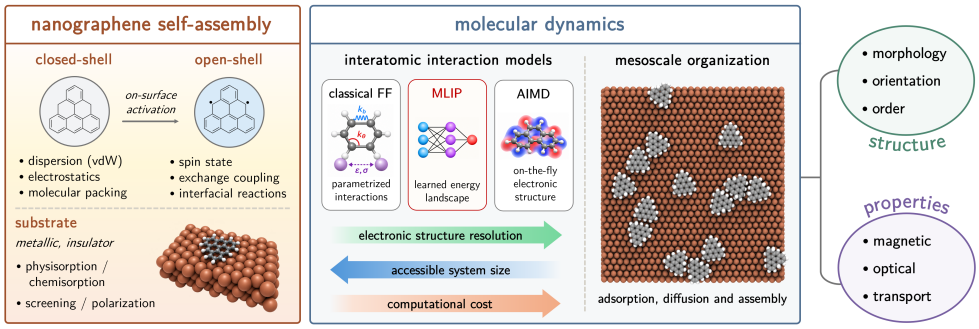


图 5 纳米石墨烯自组装及其多尺度计算研究示意图。分子电子构型、分子间相互作用和基底性质会影响吸附、扩散和分子组织。经典力场、机器学习原子间势和从头算分子动力学提供了互补的方法，用于采样结构构型和热涨落；这些方法的计算成本和电子结构描述层次各不相同。所得形貌和分子构型可作为电子结构和输运计算的输入，以研究磁性、光学性质以及电荷或自旋输运性质。

5.1 闭壳层和开壳层纳米石墨烯的实验组装

原子级精确纳米石墨烯的合成与表征方面的实验进展，使人们得以日益深入地研究其在表面上的吸附、扩散和自组装。在超高真空条件下，分子沉积和在钱币金属基底上的表面合成，尤其是在 Au(111)、Ag(111) 和 Cu(111) 上，为获取单个纳米石墨烯以及在适当条件下形成有序分子组装体提供了途径 [34, 90]。扩展结构的形成不仅取决于分子构筑单元的本征性质，也取决于其与支撑表面的相互作用；这种相互作用会影响分子迁移率、吸附几何构型以及不同排列方式的稳定性。另一种选择是使用六方氮化硼和氯化钠等绝缘缓冲层，或石墨烯和石墨等弱相互作用支撑体，以减弱与下方基底的电子耦合；不过，这些支撑体是否适于促进有序组装，取决于具体的分子—基底组合 [34, 144]。

表面限域自组装还可通过控制化学转化前分子前体的空间组织，在纳米石墨烯的制备中发挥积极作用。根据分子覆盖度和分子间相互作用，前体预组织可能有利于特定反应路径，或抑制竞争过程。因此，不应将分子自组装与表面合成视为完全独立的现象，因为前体的组织方式可能影响所得纳米结构的结构选择性和最终形貌 [90, 145]。

5.1.1 基底在分子组织中的作用

基底提供空间变化的势能景观，支配分子组装体的吸附、扩散、成核和生长。分子–基底相互作用与分子间相互作用之间的平衡，决定沉积的纳米石墨烯是保持孤立、形成无序聚集体，还是组织成延展结构。具体而言，吸附势的强度和起伏会影响分子迁移率以及不同堆积构型的可及性。在物理吸附状态下，吸附主要由非共价相互作用支配，通常能保留分子电子态，并可能促进可逆重排。相反，化学吸附涉及显著的分子–基底杂化，可能改变分子几何结构、电荷分布和自旋极化。例如， [7]-三角烯在 Cu(111) 上表现出强烈的分子–基底杂化，其内在的开壳层特性也因此淬灭 [146]。起伏较弱的吸附能景观可能促进分子重排和有序畴的形成，而强烈的位点特异性吸附则可能限制扩散，并促成动力学陷获结构。不过，如果表面提供了明确的优先吸附位点或方向，强烈的分子–基底相互作用也可能促进有序化 [142, 147]。

基底定向组织的一个典型例子是 Au(111) 的人字形重构，它会产生周期性调制的

吸附能景观，其中 fcc 区域和密排六方区域由不共格线分隔，并具有特征性的肘部位点。这些结构上不等价的区域会影响多环芳香分子的吸附和成核。近期，El Kari 等人 研究了大型 C96基纳米石墨烯在 Au(111) 上的沉积，观察到在低覆盖度下，分子优先吸附于人字形重构的肘部。随着分子覆盖度增加，形成了延展的条纹状分子岛，其取向受到下方基底对称性的影响 [148]。这一例子说明，基底重构与分子间相互作用如何协同决定纳米石墨烯组装体的空间组织。

表面缺陷和台阶边缘为控制分子的位置和取向提供了额外的机会。局部配位环境的改变可稳定特定的吸附几何结构，并影响分子生长方向。Ruffieux等人 以 Au(111) 上的六苯并晕苯（HBC）证明了这一效应：扫描隧道显微镜显示，分子优先吸附在单原子台阶处，且具有明确的分子取向。第一性原理计算确定，扭折位点在能量上有利于吸附，为实验观察到的选择性提供了原子尺度的解释。Beyer等人也证明了表面缺陷对分子堆积的影响：HBC薄膜在完整石墨和有缺陷石墨上呈现不同的分子取向和堆积排列 [149]。除自然形成的缺陷外，单原子合金（SAAs）由嵌入金属主体中的孤立掺杂原子构成，可提供化学性质不同的吸附位点，从而选择性地稳定分子吸附物 [150]。这种能力表明，或可借此对平面芳香分子施加取向约束，从而潜在地减少后续组装过程中相互竞争的分子排列数量。

在负载于金属基底上的原子级薄覆盖层（例如六方氮化硼（h-BN）和石墨烯）上，可以产生另一种不同的模板机制。覆盖层与下方金属之间的晶格失配能够生成莫尔超结构，其特征是吸附能和局部静电势的空间变化。这些变化可以形成优先吸附位点，并引导分子吸附物的组织。例如，Joshi *et al.*证明，h-BN/Cu(111)中经电子调制的景观能够模板化卟吩和四氰基对苯醌二甲烷分子的自组装，同时改变它们的能级排列 [144]。与磁性纳米石墨烯更直接相关的是，Catarina *et al.* 观察到苯并芴基二聚体沿h-BN/Rh(111)的孔缘优先吸附，同时证明其磁交换相互作用得以保持 [151]。在石墨烯/金属莫尔模板上，也已展示出控制分子组织的类似机会 [152]。总之，这些研究确立了一种相关策略，即将空间组织与减弱的分子—下方金属电子耦合相结合。然而，要将其扩展到有序的磁性纳米石墨烯阵列，还需要证明模板相互作用能够保持所需的分子自旋态。

综上所述，这些研究表明，基底通过多种相互关联的机制影响分子组装，包括优先吸附、

扩散势垒和重构诱导的限域。因此，最终形貌不仅反映不同堆积排列的能量稳定性，也反映这些构型得以形成的动力学路径。确定这些因素的相对重要性，对于预测在实验相关条件下有序纳米石墨烯组装体的形成至关重要。

5.1.2 闭壳层与开壳层组装

闭壳层纳米石墨烯是研究分子结构、分子间相互作用与表面支撑的组装之间关系的成熟体系。其组装通常受色散作用、静电作用和基底介导的相互作用，以及与分子形状和外围官能化相关的位阻效应共同支配。对于平躺吸附在表面的分子，横向堆积主要由相邻分子边缘之间的相互作用及其吸附位点排列决定，而面对面 π堆叠则在多层结构和块体聚集体中尤为重要 [153]。

蔻烯家族为考察这些效应提供了一个有用的平台。尤其是，六苯并蔻及其衍生物已被广泛研究，作为盘状芳香族体系的模型，其分子对称性和外围取代基会影响其吸附和堆积行为。对Cu(111)上扩展多环芳烃开展的扫描隧道显微镜研究表明，分子–基底相互作用在很大程度上决定分子取向和晶格匹配性，而分子间相互作用则影响所得单分子层的堆积密度和结构组织 [154]。有趣的是，分子间相互作用不一定具有吸引性。Wagner等人观察到Au(111)上HBC单分子层的晶格参数随覆盖度变化，并将其归因于排斥相互作用；这种相互作用源于静电贡献、吸附诱导偶极和基底屏蔽的色散力之间的平衡[155]。

扩大共轭骨架的尺寸，为调控组装纳米石墨烯的电子性质提供了更多机会。一个极具说明性的例子是环状蔻烯，Telychko等人 [156]报道了其在 Cu(111) 上的表面合成与自组装。这些分子形成了扩展的超分子超晶格，并由其与金属基底之间的相互作用稳定。值得注意的是，由此产生的周期性静电势景观限制了 Cu(111) 的表面态电子，形成一种具有新兴平带的电子笼目–蜂窝晶格。这一例子表明，即使不涉及分子构筑单元之间的磁相互作用，纳米石墨烯自组装也能通过基底介导的限域产生集体电子现象。近期对扩展纳米石墨烯的研究表明，尽管较大的分子骨架结构复杂度更高、分子间相互作用更强，基底导向的自组装仍然可行；这凸显了利用日益趋近石墨烯的构筑单元构建有序架构的可能性 [148, 153]。

从闭壳层纳米石墨烯转变为开壳层纳米石墨烯会带来更多复杂性，因为导致分子磁性的电子态可能对分子间接近程度和吸附条件十分敏感。具体而言，携带自旋的轨道之间的重叠能够产生磁交换相互作用，而基底诱导的屏蔽、电荷转移和电子杂化则可能改变分子自旋构型。因此，不能仅凭孤立纳米石墨烯的电子结构推断其开壳层特性能否在组装体中得以保留；必须针对相关基底加以确认[88], 同时还要考虑分子排列可能产生的影响。此外，某些开壳层纳米石墨烯的反应活性可能有利于分子间共价键形成，从而使未成对电子配对并淬灭其磁矩。然而，共价耦合究竟会保留还是抑制开壳层特性，取决于由此形成的成键拓扑和电子结构。

经实验表征且证实存在分子间磁耦合的开壳层纳米石墨烯非共价组装阵列，远不如闭壳层多环芳香体系的组装成熟。一种可能的策略是先组织化学性质稳定的闭壳层前体，再直接在表面生成相应的开壳层纳米石墨烯。Pavliček等人 展示了通过针尖诱导二氢三角烯前体脱氢来生成单个三角烯分子 [34]。原则上，将这一方法拓展到预先组织好的前体组装体，或可在保留其初始空间排列的同时形成磁性分子阵列，不过，这种结构保持能力以及所得阵列的稳定性仍有待证实。事实上，构建相互作用的磁性纳米石墨烯结构，主要依赖于对共价连接的自由基单元进行可控合成[85，87，157]。尽管这些研究并非自发超分子组装的实例，却揭示了分子连接性和环境效应对于决定纳米石墨烯单元间磁相互作用的重要性。

因此，构建有序的开壳层纳米石墨烯组装体面临着独特挑战：必须在保持所需自旋态的同时实现分子组织，并提供可控的分子间耦合。非共价组装体能够在不改变分子 π共轭骨架的情况下，为调节分子间距离、相对取向以及由此产生的磁交换相互作用提供更大的灵活性。然而，这种结构灵活性也可能引入热无序，降低磁耦合的稳定性和可重复性。根据分子电子结构的不同，分子间相互作用可能产生理想的交换耦合，也可能导致不期望的电子杂化和自旋淬灭。理解这种关系需要确定可实现的分子堆积构型，并评估其电子和磁性质，这也构成了下一节所讨论计算方法的动机。

5.2 分子动力学与原子间势

纳米石墨烯体系的结构演化和自组装可以通过分子动力学模拟进行研究。这些模拟能够在超越传统第一性原理方法可及的长度和时间尺度上，对分子构型和热涨落进行采样。然而，其预测能力在很大程度上取决于所采用的相互作用模型，尤其是对分子间色散作用和分子–基底相互作用的描述。尽管经典力场通过预先定义的相互作用参数，能够实现大规模分子组装体的模拟，但当电子极化、电荷重分布或分子自旋态的变化显著影响势能面时，其适用性便会受到限制。

对于表面负载纳米石墨烯而言，这些局限尤为重要，因为分子组织取决于分子间相互作用、基底屏蔽和吸附能学之间的相互影响。每当结构涨落改变自旋局域化、磁耦合或电子组态时，开壳层体系还会带来额外挑战。机器学习原子间势为将原子级模拟扩展至更大体系和更长时间尺度提供了有前景的途径，不过其准确性取决于长程相互作用的处理方式，以及训练数据所涵盖的电子态。以下小节将探讨这些挑战，内容从分子组装体和有机物–金属界面逐步延伸至新兴的机器学习方法。

5.2.1 分子晶体与凝聚相组装体

虽然前一节聚焦于表面负载纳米石墨烯，但分子动力学在纳米石墨烯相关体系中的成熟应用主要涉及分子晶体和凝聚相组装体。分子动力学模拟能够揭示 π-共轭有机材料（包括纳米石墨烯衍生物）的分子晶体和凝聚相组装体在有限温度下的结构与动力学性质。与静态几何优化不同，分子动力学可以研究分子位置、取向和构象的热涨落，以及结构弛豫和相变等集体过程。这些性质对于由较弱分子间相互作用稳定的组装体尤为重要，因为分子堆积的相对较小变化就可能影响竞争相的稳定性。只要底层相互作用，尤其是色散作用和静电作用，得到足够准确的描述，经典力场便能在较长的空间和时间尺度上采样这些构型。

在纳米石墨烯相关体系中，六苯并晕苯（HBC）衍生物是原子级分子动力学应用中较为成熟的实例。先前的研究考察了烷基取代HBC柱状相的结构组织和动力学 [158], ，而其他研究则再现了晶态人字形排列与液晶六方排列之间的转变，突出了外围取代对分子有序化的影响 [159]。类似地，Ziogos 和 Theodorou 研究了基于HBC的分子晶体的热行为和力学行为，包括其结构稳定性和相变 [160]。除

结构表征之外，还可以将分子动力学轨迹与电子结构计算相结合，以研究热无序对电子性质的影响。例如，分子间轨道重叠的波动会影响电荷转移积分和电荷迁移率 [161, 162], ，而激子耦合的变化则会影响光激发动力学 [163]。尽管这些研究关注的是块体分子晶体和液晶相，但它们为将纳米石墨烯堆积和表面负载单层中的结构动力学研究进一步拓展提供了必要的方法学先例。

尽管取得了这些进展，分子动力学在开壳层纳米石墨烯组装体中的应用仍相对缺乏探索。重要的是，存在未成对电子并不一定要求采用显式的自旋依赖力场：当相关电子态保持明确时，只要相互作用模型能够准确再现其能量学特征，就可以在单一势能面上采样结构动力学。然而，当竞争性自旋构型对结构能量学有显著贡献时，它们与核运动的耦合可能需要通过自旋依赖势或显式电子结构计算来处理。分子电荷、自旋局域化或分子间键合的变化还会带来更多复杂性。因此，将分子动力学拓展至开壳层纳米石墨烯组装体，需要采用能够再现相关结构能量学特征，并在必要时考虑自旋依赖相互作用的相互作用模型。机器学习原子间势为实现这一目标提供了颇有前景的途径，其中包括显式纳入磁自由度的架构 [164, 165], ，如第5.2.3节所述。

5.2.2 有机物–金属界面建模

有机物–金属界面是纳米石墨烯组装体介观模拟面临的主要挑战之一。传统固定电荷力场，如 CHARMM、OPLS-AA 和 AMBER，具备大规模模拟所需的计算效率，但通常忽略金属基底的电子响应。具体而言，分子吸附可在界面处诱导电子极化和电荷重分布，而金属中的导电电子会屏蔽带电或可极化物种之间的静电相互作用。这些效应不同于净电荷转移和轨道杂化，后两者可能改变分子电子态。此外，金属的集体电子响应会改变色散相互作用，因此，准确描述范德华力对于预测吸附能、平衡高度，以及分子–分子相互作用与分子–基底相互作用之间的平衡至关重要 [166]。

为克服其中一些局限，人们开发了专用界面力场。GolP-CHARMM [167], 最初为金表面的生物分子吸附而设计，纳入了金属特异性相互作用，并以显式的经典方式表示金极化，包括像电荷效应。相比之下，INTERFACE力场（IFF） [168],着重于对无机物–有机物相互作用进行热力学一致的参数化，尤其是静电作用和范德华作用，以再现吸附和界面性质。这些方法改进了

对界面组织的描述，同时保留了经典分子动力学的计算效率。

然而，这类力场仍受其底层经典描述的限制。标准的固定拓扑参数化无法明确描述分子电子态的变化，包括电荷转移、杂化或表面辅助成键。如第 4.1 节所述，这些局限性对于开壳层纳米石墨烯尤为重要，因为基底相互作用可能会改变自旋局域化或淬灭分子磁矩。因此，尽管专门的界面力场能够提供有用的结构采样，但仍必须将其适用性与参考吸附几何结构和能量学结果进行对照评估，尤其是在色散作用和基底电子效应显著时。

5.2.3 开壳层挑战与机器学习势

开壳层纳米石墨烯组装体的模拟仍然是预测性介观建模面临的重大挑战。如前几小节所述，传统固定电荷力场能够提供结构采样，但通常无法描述分子电荷或自旋构型的变化。在精度—效率谱的另一端，从头算分子动力学（AIMD）能够在所选理论近似范围内处理电子结构变化，但其计算成本限制了可用于分子扩散和自组装研究的体系尺寸与时间尺度。机器学习原子间势（MLIPs）通过以显著降低的计算成本近似第一性原理势能面，提供了一种颇具前景的替代方案。然而，机器学习原子间势对于开壳层纳米石墨烯的适用性，不仅取决于所学习的局部相互作用的准确性，还取决于其对色散作用、长程静电作用以及电子或磁自由度的表示方式。

局域原子间势

MACE（多体原子簇展开） [169]将等变消息传递与高阶多体表示相结合，以模拟复杂的原子环境。SNAP（谱邻域分析势） [170]则采用旋转不变双谱描述符来构建原子间势，并已广泛应用于材料体系。在标准形式下，这两种方法都只能描述有限相互作用截断范围内的原子环境。对于 MACE，通常采用约 5 Å 的径向截断值，不过具体数值取决于模型，且连续的消息传递层会扩展有效感受野。这类架构能够再现训练数据中包含的短程化学相互作用和结构重排，但不会自动捕捉超出其有效范围的相互作用。对于表面负载纳米石墨烯而言，这一局限对非共价分子间相互作用和分子–基底结合尤为重要。

色散处理

长程色散作用对于预测分子堆积排列和吸附几何结构的相对稳定性至关重要。一种策略是为局部

机器学习原子间势显式添加色散校正，例如 Grimme 的 D3 方法 [80]„ 该方法可通过 成对_式混合/叠加框架与 LAMMPS 中的机器学习原子间势结合 [171]。然而，必须谨慎避免重复计数，因为基于包含色散作用的 DFT 能量训练的机器学习原子间势可能已经再现了部分此类相互作用。Tkatchenko–Scheffler（TS）方法提供了另一种方案，根据电子密度推导出依赖环境的色散系数 [172], ，但将其与机器学习原子间势结合使用，需要采用兼容的流程来获取这些系数。如第4.1节所述，更先进的处理方法，包括多体色散（MBD）方法和非局域范德华密度泛函，可以改进对集体色散效应的描述。这对于金属基底上的吸附尤为重要，因为传统的成对校正（如 D3）并未明确考虑集体基底屏蔽。vdW-surf 方法通过将基底屏蔽纳入色散处理来解决这一局限，可作为评估吸附能的重要参照 [166]。然而，vdW-surf 是一种密度泛函校正方案，而非可直接互换使用的经典成对势。

长程静电作用与电荷重分布

若干机器学习原子间势架构通过非局域相互作用，显式扩展了局域原子描述。第四代高维神经网络势（4G-HDNNPs）将依赖环境的原子电负性与电荷均衡相结合，从而能够处理非局域电荷重分布 [173]。Deep Potential Long Range（DPLR）通过一种包含离子和电子电荷中心的表征纳入长程静电相互作用 [174]。这些方法解决了严格局域势的重要局限，但这两种架构都并非专为表征相互竞争的分子自旋态而设计。近期，MACE-POLAR 通过显式纳入长程静电作用、极化以及依赖电荷和自旋的响应，扩展了 MACE 框架；对于静电诱导和电子态变化具有显著影响的分子组装体而言，这提供了一个可能相关的研究方向 [175]。

开壳层电子态与磁相互作用

AIMNet2-NSE 引入神经网络自旋-电荷均衡，以描述具有不同电荷和自旋多重度的分子构型，因此适用于开壳层纳米石墨烯的建模 [165]。另一种互补方法是 SpinGNN [164]„ 它纳入磁自由度，以模拟磁性材料中的耦合自旋-晶格相互作用。这些方法分别针对开壳层行为的不同方面：AIMNet2-NSE 着眼于依赖自旋的分子电子能量学，而 SpinGNN 则明确表征磁构型及其与结构自由度的耦合。不过，它们在金属基底上的扩展纳米石墨烯组装体中的适用性仍有待进一步评估。

这里讨论的各种方法中，没有一种已被证实能够作为可迁移的解决方案，同时处理开壳层纳米石墨烯中的分子自组装、基底屏蔽的色散作用、电荷转移和磁相互作用。要取得进展，

不仅需要合适的模型架构和针对性训练数据，还需要依据吸附能和几何结构、扩散势垒、相互竞争的堆积排列，以及在相关情况下不同自旋构型的相对能量进行验证。

5.3 从模拟形貌到磁学、光学和输运性质

纳米石墨烯自组装介观模拟的主要目标，是研究分子组装体的形成与结构组织，包括其偏好的堆积排列和结构无序。除了预测这些结构特征外，分子动力学模拟还能揭示有限温度下的涨落以及分子构型分布，前提是相互作用模型足够准确，且对相关构型进行了充分采样。然而，要重现实验观察到的形貌，还必须考虑制备条件和动力学效应，因为沉积、热退火及随后的冷却可能导致亚稳态或动力学陷阱排列，而仅靠平衡采样无法呈现这些排列。由此得到的模拟形貌和分子构型可作为电子结构与输运计算的结构输入，从而预测磁学、光学和电子性质；更重要的是，还能揭示这些性质对分子组织、热涨落和无序的依赖关系。这种多尺度策略为建立纳米石墨烯量子架构中自组装与涌现性质之间的定量关系提供了途径。

磁耦合网络

对于开壳层纳米石墨烯组装体而言，关键目标之一是表征组装结构中的分子间磁相互作用。通过从分子动力学轨迹中提取具有代表性的分子构型，可以采用自旋极化密度泛函理论和破缺对称性方法，估算相邻自旋中心之间的交换耦合常数（J）。在三角烯基二聚体中，这些相互作用对分子几何构型的敏感性已经得到证实：自由基单元相对取向的变化可显著改变磁耦合 [16], ，尽管对于非共价组装的纳米石墨烯体系，这一效应仍有待量化。将这些数值映射到分子阵列中，可以构建依赖构型的交换网络，从而深入了解磁相互作用对热无序和分子堆积的敏感性。评估集体磁有序及其热稳定性，还需要适当的自旋哈密顿量和统计力学处理。

光学和光谱性质

分子动力学轨迹捕捉到的结构波动也可作为预测纳米石墨烯组装体光学特征的输入。可以对具有代表性的构型进行激发态计算，例如含时密度泛函理论，以评估吸收光谱、激子态以及结构无序对

谱展宽的贡献，不过，要完整描述温度依赖的光谱，可能还需要考虑振动电子耦合和动力学效应。这一方法的重要性已在有机分子晶体中得到证明，在这类晶体中，热运动会导致激子耦合发生显著波动 [163]。对于纳米石墨烯，可以通过类似计算探究分子构象和分子间排列如何影响激发能、激子相互作用以及涉及不同自旋态的光学跃迁，不过，当存在显著的多参考特征时，需要采用适当的激发态方法。

电荷与自旋输运模拟

从分子动力学采样结构中提取的电子耦合可作为电荷与自旋输运模型的输入。对于闭壳层纳米石墨烯及相关有机半导体，可将分子间转移积分的涨落纳入跳跃模型或瞬态局域化模型，以评估电荷迁移率[161, 162, 176]。对于开壳层组装体，类似的多尺度策略可结合代表性分子动力学构型上的自旋依赖电子结构计算与适当的输运模型，并根据相关输运机制选择模型。非平衡格林函数（NEGF）方法可描述相干或部分相干的自旋依赖输运 [177]，；而当电荷载流子处于局域化状态，且输运通过分子位点之间的热激活跃迁进行时，跳跃方法则更为适用 [178, 179]。此类模拟有望阐明分子堆积、结构无序和分子间磁相互作用如何影响自旋依赖输运，不过其对扩展纳米石墨烯网络的定量适用性仍有待确立。

6 结论

纳米石墨烯基量子材料的理性设计与规模化制备，代表了表面化学、电子结构理论和介观模拟的融合，从而能够获得热力学参数。在过去十年中，该领域已从观察惰性表面上彼此孤立、类似气相的分子，发展到主动调控有机物–金属界面上的自旋态、反应路径和超分子拓扑结构。

要实现对这些复杂结构的预测性控制，需要弥合电子尺度精度与介观时空动力学之间的鸿沟。展望未来，若干关键瓶颈与新兴机遇将塑造计算与实验的发展格局：

1. 统一自旋活性机器学习势：机器学习原子间势已彻底改变材料总能量映射领域，但同时模拟可变电荷转移、极化和非共线自旋自由度，仍是一项长期挑战。必须进一步开发将显式自旋–电荷平衡（如 AIMNet2-NSE）与长程极化率和等变消息传递（如 MACE-POLAR）相结合的框架，并针对扩展的金属–有机界面进行基准测试。

2. 高通量动力学筛选与实验验证：结合机器学习原子间势的自动化反应路径发现算法，如今能够为复杂的多环前体生成大规模动力学网络。关键瓶颈在于如何将这些理论网络转化为非平衡合成条件下可执行的实验方案，这需要与快速操作性光谱技术（如时间分辨XPS、低温扫描隧道显微镜/原子力显微镜）更紧密地结合。

3.在扩展组装体中保持量子相干性：量子信息应用的一个核心目标，是将开壳层单体构建为扩展的 J-耦合阵列，同时避免淬灭其局域自旋态。结合非平衡输运与破缺对称性密度泛函理论的介观分子动力学轨迹，为评估动态热无序如何抑制或稳定集体磁相提供了清晰途径。

最终，要从解释性建模范式转向预测性、从蓝图到制备的工作流程，将有赖于无缝结合自动化势能面探索、自旋感知神经网络势以及有限温度输运模型。应对这些尚未解决的挑战，将加速原子级精确纳米石墨烯融入可扩展的基于自旋的量子技术。

声明

经费支持。作者感谢意大利科学基金——FIS 2项目通过 iPAWNS启动基金（统一项目代码：B53C24009560001）提供的支持。

利益冲突。作者声明不存在利益冲突。

人工智能声明。在准备本手稿期间，作者使用生成式人工智能工具协助进行语言编辑、参考文献格式整理与核查，以及 LaTeX 排版。未使用任何人工智能工具生成数据、结果或科学结论。所有经人工智能辅助生成的内容均由作者审阅、核实和编辑，作者对本文内容承担全部责任。

作者贡献。 所有作者对本综述的构思、文献调研和撰写作出了同等贡献。所有作者均已阅读并批准最终稿件。

参考文献

[1] Yang, Y.-C., Coppersmith, S. N. & Friesen, M. 在具有 $1/f$ 电荷噪声的强驱动电荷量子比特中实现高保真度单量子比特门。*npj Quantum Information* **5**, 12（2019年）。[2] Burkard, G., Ladd, T. D., Pan, A., Nichol, J. M. & Petta, J. R. 半导体自旋量子比特。《现代物理评论》**95**, 025003（2023年）。[3] Terhal, B. M. 量子存储器的量子纠错。《现代物理评论》**87**, 307–346（2015年）。

[4] Wehner, S., Elkouss, D. & Hanson, R. 量子互联网：对未来发展道路的展望。《科学》362, eaam9288（2018年）。[5]Arute, F., Arya, K., Babbush, R. 等。利用可编程超导处理器实现量子霸权。《自然》574, 505–510（2019年）。[6] Gaita-Ariño, A., Luis, F., Hill, S. & Coronado, E. 用于量子计算的分子自旋。《自然·化学》11, 301–309（2019年）。[7] Atzori, M. & Sessoli, R. 第二次量子革命：分子化学的作用与挑战。J. Am. Chem. Soc. 141, 11339–11352（2019年）。[8] Greule, P. 等。表面上单分子的交换介导的自旋-电控制。《自然·物理》22, 1394–1400（2026年）。[9] Mishra, S. 等。拓扑挫折诱导纳米石墨烯中的非常规磁性。《自然·纳米技术》15, 22–28（2020年）。[10] Mishra, S. 等。纳米石墨烯自旋链中分数边缘激发的观测。《自然》598, 287–292（2021年）。[11] Vaxevani, K. 等。分子自旋链与超导体之间的宇称依赖耦合。《自然》658, 617–622（2026年）。[12]Balasubramanian, G. 等。同位素工程化金刚石中的超长自旋相干时间。《自然·材料》8, 383–387（2009年）。[13] Heinrich, A. J. 等。量子相干纳米科学。《自然·纳米技术》16, 1318–1329（2021年）。[14] Mądzik, M. T. 等。硅中三量子比特施主量子处理器的精密层析成像。《自然》601, 348–353（2022年）。[15] Wang, Y. 等。原子尺度多量子比特平台。《科学》382, 87–92（2023年）。[16] Yu, H., Sun, J. & Heine, T. 三角烯类似物中磁耦合和自旋极化能的预测。《化学理论与计算杂志》19, 3486–3497（2023年）。[17] Yu, H. & Heine, T. 三角烯二聚体中的磁耦合调控。J. Am. Chem. Soc. 145, 19303–19311（2023年）。[18]Yu, H., Jing, Y. & Heine, T. 二维三角烯基晶格的物理与化学。《化学研究述评》58, 61–72（2024年）。[19] Yu, H. & Heine, T. 三角烯基二维聚合物中无金属斯通纳磁性和莫特-哈伯德磁性的预测。Sci. Adv. 10, eadq7954

(2024年)。

[20] Yu, H. & Heine, T. 三角烯二维框架中的无金属铁磁性。《美国化学会志》148, 13822–13833 (2026年).[21] Yazyev, O. V. 石墨烯材料和纳米结构中磁性的涌现。《物理学进展报告》73, 056501 (2010).[22]Song, S. et al. 具有 π磁性的石墨烯纳米结构的表面合成。《化学学会评论》50, 3238–3262 (2021年).[23] Das, A., Mueller, T., Plasser, F. & Lischka, H. 三角形非凯库勒结构、zethrene、p-醌二甲烷连接的双苯并菲基与Clar高脚杯的多自由基特征比较：一项扩展的多参考研究。《物理化学杂志 A》120, 1625 (2016年).[24] Hückel, E. 关于苯问题的量子理论贡献 I：苯及相关化合物的电子构型。《物理学杂志》70, 204–286 (1931).[25] Reich, S., Maultzsch, J., Thomsen, C. & Ordejon, P. 石墨烯的紧束缚描述。Phys. Rev. B 66, 035412 (2002).[26] Liu, T.-J. et al. 海湾边缘之字形石墨烯纳米带中的电子结构与拓扑。Phys. Rev. Mater. 9, 014203 (2025).[27] Kuc, A., Heine, T. & Seifert, G. 石墨烯纳米片的结构和电子性质。Phys. Rev. B 81, 085430 (2010).[28] Longuet-Higgins, H. C. 分子轨道理论研究 I：不饱和烃中的共振结构与分子轨道。J. Chem. Phys. 18, 265–274 (1950).[29] Nakada, K., Fujita, M., Dresselhaus, G. & Dresselhaus, M. S. 石墨烯带中的边缘态：纳米尺寸效应与边缘形状依赖性。Phys. Rev. B 54, 17954 (1996).[30] Hubbard, J. 窄能带中的电子关联。Proc. R. Soc. Lond. A 276, 238–257 (1963).[31] Son, Y.-W., Cohen, M. L. & Louie, S. G. 石墨烯纳米带中的能隙。Phys. Rev. Lett. 97, 216803 (2006).[32] Fernández-Rossier, J. & Palacios, J. J. 石墨烯纳米岛中的磁性。Phys. Rev. Lett. 99, 177204 (2007).[33] Lieb, E. H. 关于Hubbard模型的两个定理。Phys. Rev. Lett. 62, 1201 (1989).

[34]Pavliček, N. et al. 三角烯的合成与表征。《自然·纳米技术》12, 308–311 (2017年).[35] Wang, W. L., Yazyev, O. V., Meng, S. & Kaxiras, E. 石墨烯纳米片中的拓扑挫折：磁序与自旋逻辑器件。Phys. Rev. Lett. 102, 157201 (2009年).[36] Anderson, P. W. 超交换相互作用理论的新方法。Phys. Rev. 115, 2 (1959).[37] Takahashi, M. 低温下的半填充Hubbard模型。J. Phys. C: Solid State Phys. 10, 1289–7301 (1977).[38] MacDonald, A. H., Girvin, S. M. & t. Yoshioka, D. Hubbard模型的 t/U 展开。Phys. Rev. B 37, 9753 (1988年).[39]Anderson, P. W. 反铁磁性：超交换相互作用理论。Phys. Rev. 79, 350 (1950).[40] Mishra, S. et al. 三角烯二聚体中的集体全碳磁性。《应用化学·国际版》59, 12041–12047 (2020年).[41]Mishra, S. et al. 锯齿状边缘菱形纳米石墨烯中的强磁交换耦合。《自然·化学》13, 581–586 (2021年).[42] Biswas, K. et al. 调控接近闭壳层到开壳层转变的纳米石墨烯中的强磁交换耦合。《美国化学会志》145, 2968–2974 (2023年).[43] Hohenberg, P. & Kohn, W. 非均匀电子气。Phys. Rev. 136, B864 (1964).[44] Kohn, W. & Sham, L. J. 纳入交换与相关效应的自洽方程。Phys. Rev. 140, A1133 (1965).[45] Ruffieux, P. et al. 具有锯齿边拓扑的石墨烯纳米带的表面合成。《自然》531, 489–492 (2016年).[46]Noodleman, L. 过渡金属二聚体中反铁磁耦合的价键描述。J. Chem. Phys. 74, 5737–5743 (1981).[47]Noodleman, L. & Davidson, E. R. 过渡金属二聚体中的配体自旋极化与反铁磁耦合。Chem. Phys. 109, 131–143 (1986).[48] Bencini, A. & Totti, F. 关于将密度泛函理论用于计算寡核过渡金属簇磁结构的几点评论。《化学理论与计算杂志》5, 144–154 (2009年).

[49] Ruiz, E., Cano, J., Alvarez, S. & Alemany, P. 用破缺对称性方法计算同核和异核双核过渡金属配合物的交换耦合常数。《计算化学杂志》*J. Comput. Chem.* **20**, 1391–1400 (1999).[50] Ruiz, E., Alvarez, S., Cano, J. & Polo, V. 关于使用密度泛函理论计算交换耦合常数：自相互作用误差的作用。《J. Chem. Phys.》*J. Chem. Phys.* **123**, 164110 (2005).[51] Yamaguchi, K., Tsunekawa, T., Toyoda, Y. & Fueno, T. 过渡金属离子间有效交换积分的从头算分子轨道计算。*Chem. Phys. Lett.***143**, 371–376 (1988).[52] Shoji, M. 等 用于计算多自旋体系中海森堡交换积分 J 的通用算法。*Chem. Phys. Lett.* **432**, 343–347 (2006).[53] Singh, G., Gamboa, S., Orio, M., Pantazis, D. A. & Roemelt. 采用现代多参考方法和破缺对称性耦合簇理论研究铜二聚体中的磁交换耦合。《Theor. Chem. Acc.》*Theor. Chem. Acc.***140**, 139 (2021).[54] Iwahara, N., Huang, Z., Mansikkamäki, A. & Chibotaru, L. F. 破缺对称性方法在交换相互作用研究中的失效。《J. Chem. Phys.》*J. Chem. Phys.* **162**, 164701 (2025).[55] Roos, B. O., Taylor, P. R. & Sigbahn, P. E. 使用密度矩阵形式超组态相互作用方法的完全活性空间自洽场方法（CASSCF）。*Chem. Phys.***48**, 157–173 (1980).[56] Hachmann, J., Dorando, J. J., Avilés, M.& Chan, G. K.-L. 并苯的自由基特征：一项密度矩阵重整化群研究。《J. Chem. Phys.》*J. Chem. Phys.***127**, 134309 (2007).[57] Levine, D. S. 等 使用自适应采样组态相互作用方法处理具有极大活性空间的完全活性空间自洽场计算。《化学理论与计算杂志》*J. Chem. Theory Comput.***16**, 2340–2354 (2020).[58] Andersson, K., Malmqvist, P. A., Roos, B. O., Sadlej, A. J. & Wolinski, K. 以CASSCF参考函数为基础的二阶微扰理论。《J. Phys. Chem.》*J. Phys.Chem.* **94**, 5483–5488 (1990).[59] Andersson, K., Malmqvist, P.-Å. & Roos, B. O. 以完全活性空间自洽场参考函数为基础的二阶微扰理论。《J. Chem. Phys.》*J.Chem. Phys.* **96**, 1218–1226 (1992).[60] Angeli, C., Cimiraglia, R., Evangelisti, S., Leininger, T. & Malrieu, J.-P. 将n电子价态引入多参考微扰理论。《J. Chem. Phys.》*J.Chem. Phys.***114**, 10252–10264 (2001).

[61] Angeli, C., Cimiraglia, R. & Malrieu, J.-P. n电子价态微扰理论：无自旋形式，以及强收缩和部分收缩变体的高效实现。《J. Chem. Phys.》117, 9138–9153 (2002).[62]Werner, H.-J. & Knowles, P. J. 一种高效的内收缩多组态参考组态相互作用方法。《J. Chem. Phys.》89, 5803–5814 (1988).[63] White, S. R. 量子重整化群的密度矩阵形式。《Phys. Rev. Lett.》69, 2863 (1992).[64] Chan, G. K.-L. & Sharma, S. 量子化学中的密度矩阵重整化群。《Annu. Rev. Phys. Chem.》62, 465–481 (2011).[65] Ghosh, D., Hachmann, J., Yanai, T. & Chan, G. K.-L. 密度矩阵重整化群中的轨道优化及其在多烯和β-胡萝卜素中的应用。《J. Chem. Phys.》128, 144117 (2008).[66] Sharma, S. & Chan, G. K.-L. 用于量子化学的自旋适配密度矩阵重整化群算法。《J. Chem. Phys.》136, 124121 (2012).[67] Chilkuri, V. G. & Neese, F. 选态组态相互作用中多粒子表示的比较 I：一种基于树的方法。《计算化学杂志》42, 982–1005 (2021).[68] Chilkuri, V. G. & Neese, F. 选态组态相互作用中多粒子表示的比较：II. 数值基准计算。《化学理论与计算杂志》17, 2868 (2021).[69]Guo, Y., Sivalingam, K., Chilkuri, V. G. & Neese, F. n电子价态二阶微扰理论（NEVPT2）中密度矩阵的近似。III. 采用选择性组态相互作用参考的大活性空间计算。《J. Chem. Phys.》162, 144110 (2025).[70] Li Manni, G. 等. 多组态对密度泛函理论。《化学理论与计算杂志》10, 3669–3680 (2014).[71]Rodrigues, G. L. S., Delcey, M. G., Solomon, G. C., Hedegård, E. D. & Leitherer, S. 通过多组态对密度泛函理论研究非凯库勒双自由基烃中的磁耦合。《化学理论与计算杂志》21, 11978–11988 (2025).[72] Hedin, L. 一种计算单粒子格林函数的新方法及其在电子气问题中的应用。《Phys. Rev.》139, A796 (1965).[73] Yang, L., Park, C.-H., Son, Y.-W., Cohen, M. L. & Louie, S. G. 石墨烯纳米带中的准粒子能量与带隙。《Phys. Rev. Lett.》99, 186801

（2007年）
.[74] Kharche, N. & Meunier, V. 衬底支撑的石墨烯纳米带中带隙重整化对宽度和晶体取向的依赖性. J. Phys. Chem. Lett. 7, 1526–1533 (2016).[75] Wilhelm, J., Golze, D., Talirz, L., Hutter, J. & Pignedoli, C. A. 面向数千原子体系的GW计算. J. Phys. Chem. Lett. 9, 306–312 (2018).[76] Urgel, J. I. et al. 表面光诱导生成高阶并苯并阐明其开壳层特性. Nat. Commun. 10, 861 (2019).[77] Xu, K. et al. 非平面多孔纳米石墨烯的表面合成. J. Am. Chem. Soc. 141, 7726–7730 (2019).[78] Kumar, M. et al. 超越单电子分子轨道的扫描隧道谱多参考理论：我们能否成像分子轨道？ J. Am. Chem. Soc. 147, 24993–25003 (2025).[79] Mishra, S. et al. 纳米石墨烯中的拓扑缺陷诱导磁性. J. Am. Chem. Soc. 142, 1147–1152 (2020).[80] Grimme, S., Antony, J., Ehrlich, S. & Krieg, H. 针对94种元素H-Pu的密度泛函色散校正（DFT-D）一致且精确的从头算参数化. J. Chem. Phys. 132, 154104 (2010).[81] Grimme, S., Ehrlich, S. & Goerigk, L. 阻尼函数对色散校正密度泛函理论的影响. J. Comput. Chem. 32, 1456–1465 (2011).[82] Caldeweyher, E., Bannwarth, C. & Grimme, S. D3色散系数模型的扩展. J. Chem. Phys. 147, 034112 (2017).[83] Caldeweyher, E. et al. 一种普遍适用的原子电荷依赖型伦敦色散校正. J. Chem. Phys. 150, 154122 (2019).[84] Caldeweyher, E., Mewes, J.-M., Ehlert, S. & Grimme, S. 面向周期性体系的D4伦敦色散模型的扩展与评估. Phys. Chem. Chem. Phys. 22, 8499–8512 (2020).[85] Cheng, S. et al. 通过脱水反应表面合成三角烯三聚体. Nat. Commun. 13, 1705 (2022).[86] Su, J. et al. 原子级精确自下而上合成 π扩展型 [5]三角烯. Sci. Adv. 5, eaav7717 (2019).[87] Krane, N. et al. 自旋1 / 2纳米石墨烯二聚体中的交换相互作用与分子间杂化. Nano Lett. 23, 9353–9359 (2023).

[88]Wang, T. et al. 氮杂三角烯：表面合成及电子和磁性质. J. Am. Chem. Soc. 144, 4522–4529 (2022).[89] Grill, L. & Hecht, S. 共价表面聚合. Nat. Chem. 12, 115–130 (2020).[90] Clair, S. & de Oteyza, D. G. 调控表面化学偶联反应：表面合成的工具与策略. Chem. Rev. 119, 4717–4776 (2019).[91]Grzybowski, M., Sadowski, B., Butenschön, H. & Gryko, D. T. 氧化芳香偶联的合成应用——从联苯酚到纳米石墨烯. Angew. Chem. Int. Ed. 59, 2998–3027 (2020).[92] Cai, J. et al. 石墨烯纳米带的原子级精确自下而上制备. Nature 466, 470–473 (2010).[93] Treier, M. et al. 表面辅助环脱氢为制备易于加工且经过化学定制的纳米石墨烯提供了合成途径. Nat. Chem. 3, 61–67 (2011).[94]Björk, J., Stafström, S. & Hanke, F. 逐步拼接：协同性驱动石墨烯纳米带的合成. J. Am. Chem. Soc. 133, 14884–14887 (2011).[95] Unsleber, J. P. & Reiher, M. 化学反应网络的探索. Annu. Rev. Phys. Chem. 71, 121–142 (2020).[96] Henkelman, G. & Jónsson, H. 改进弹性带方法中的切线估算，以寻找最小能量路径和鞍点. J. Chem. Phys. 113, 9978–9985 (2000).[97] Henkelman, G., Uberuaga, B. P. & Jónsson, H. 用于寻找鞍点和最小能量路径的攀爬图像弹性带法. J. Chem. Phys. 113, 9901–9904 (2000).[98] Henkelman, G. & Jónsson, H. 一种仅使用一阶导数在高维势能面上寻找鞍点的二聚体法. J. Chem. Phys. 111, 7010–7022 (1999).[99] Schlegel, H. B. 几何优化. Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. 1, 790–809 (2011).[100] Fukui, K. 化学反应路径——IRC方法. Acc. Chem. Res. 14, 363–368 (1981).[101] Maeda, S., Harabuchi, Y., Ono, Y., Taketsugu, T. & Morokuma, K. 内禀反应坐标：计算、分岔与自动搜索. Int. J. Quantum Chem. 115, 258–269 (2015).

[102] Ullmann, F. & Bielecki, J. 联苯系列的合成研究。Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34, 2174–2185 (1901年).[103] Fan, Q., Gottfried, J. M. & Zhu, J. 面向低维碳基纳米结构合成的表面催化碳-碳共价偶联策略。《化学研究述评》48, 2484–2494 (2015年).[104] Lackinger, M. 表面辅助Ullmann偶联。Chem. Commun. 53, 7872– 7885 (2017年).[105] Wang, W., Shi, X., Wang, S., Van Hove, M. A. & Lin, N. 在表面负载Ullmann偶联反应中实现有机金属中间体的单分子分辨率。J. Am. Chem. Soc. 133, 13264–13267 (2011年).[106] Di Giovannantonio, M. et al. 深入认识有机金属中间体及其在表面限域Ullmann聚合中向共价键合的演变。ACS Nano 7, 8190–8198 (2013年).[107] Grill, L. et al. 通过分子构筑单元的共价组装构筑纳米结构。《自然·纳米技术》2, 687–691 (2007年).[108] Gutzler, R. et al. 表面介导的二维共价有机框架合成：石墨（001）、铜（111）和银（110）表面上的1, 3, 5-三（4-溴苯基）苯。Chem. Commun. 4456–4458 (2009年).[109] Bjork, J., Hanke, F. & Stafstrom, S. 金属表面上基于卤素的共价自组装机理。J. Am. Chem. Soc. 135, 5768–5775 (2013年).[110] Nguyen, M.-T., Pignedoli, C. A. & Passerone, D. 从头算揭示Cu（111）介导的Ullmann反应。Phys. Chem. Chem. Phys. 13, 154–160 (2011年).[111] Evans, M. G. & Polanyi, M. 化学反应的惯性与驱动力。Trans. Faraday Soc. 34, 11–24 (1938年).[112] Hoffmann, R. 研究表面键合的化学与理论视角。Rev. Mod. Phys. 60, 601–628 (1988年).[113] Di Giovannantonio, M. et al. 表面限域Ullmann聚合的机理图景与动力学分析。J. Am. Chem. Soc. 138, 16696–16702 (2016年).[114] Dewyer, A. L., Argüelles, A. J. & Zimmerman, P. M. 探索分子系统反应空间的方法。《威利跨学科评论：计算与分子科学》8, e1354 (2018年).[115] Martínez-Núñez, E. 收录于第26章——探索未知：发现新颖且出乎意料的反应路径的自动化方法（编者：Hochlaf, M. & Barone, V.），《电子结构理论手册》，485–500页（Elsevier, 2026年).

[116] Wang, L.-P. et al. 借助从头算纳米反应器发现化学。《自然·化学》6, 1044–1048 (2014).[117]Martínez-Núñez, E. et al. Automekin2021：用于自动反应发现的开源程序。《计算化学杂志》42, 2036–2048 (2021年).[118]Shannon, R. J., Martinez-Nunez, E., Shalashilin, D. V. & Glowacki, D. R. Chemdyme：通过结合分子动力学与主方程计算，进行动力学引导的自动机理生成。《化学理论与计算杂志》17, 4901–4912 (2021年).[119] Döntgen, M. et al. 利用反应分子动力学模拟自动发现反应路径、速率常数和过渡态。《化学理论与计算杂志》11, 2517–2524 (2015年).[120] Hashemi, A., Bougueroua, S., Gaigeot, M.-P. & Pidko, E. A. ReNeGate：用于计算均相催化自动机理研究的反应网络图论工具。《化学理论与计算杂志》18, 7470–7482 (2022年).[121] Laio, A. & Parrinello, M. 逃离自由能极小值。《美国国家科学院院刊》99, 12562–12566 (2002).[122] Barducci, A., Bonomi, M. & Parrinello, M. 元动力学。《威利跨学科评论：计算与分子科学》1, 826–843 (2011年).[123] Conter, G., Roongcharoen, T., Wales, D. J. & Fortunelli, A. 活化催化过程动力学预测方法的比较。《物理化学化学物理》28, 13083–13088 (2026年).[124] Guan, Y., Ingman, V. M., Rooks, B. J. & Wheeler, S. E. AARON：用于发现新型催化剂的自动反应优化器。《化学理论与计算杂志》14, 5249–5261 (2018年).[125] Young, T. A., Silcock, J. J., Sterling, A. J. & Duarte, F. autodE：反应能量剖面的自动计算——应用于有机反应和有机金属反应。《应用化学》133, 4312–4320 (2021年).[126] Van de Vijver, R. & Zádor, J. KinBot：势能面上的自动驻点搜索。《计算物理通讯》248, 106947 (2020年).[127] Liu, M. et al. 反应机理生成器v3.0：自动机理生成的进展。《化学信息与建模杂志》61, 2686–2696 (2021年).[128] Zimmerman, P. M. 自动发现化学上合理的基元反应步骤。《计算化学杂志》34, 1385–1392 (2013年).

[129] Zhao, Q. & Savoie, B. M. 在自动反应预测任务中同时提高反应覆盖率并降低计算成本。《自然·计算科学》1, 479–490（2021年）。[130] Johnson, M. S. 等. Pynta——用于计算表面与气-表面动力学的自动化工作流程。《化学信息与建模杂志》63, 5153–5168（2023年）。[131] Unsleber, J. P., Grimmel, S. A. & Reiher, M. Chemoton 2.0：自主探索化学反应网络。《化学理论与计算杂志》18, 5393–5409（2022年）。[132] Maeda, S. 等. 在 grrm17 程序中实现人工力诱导反应方法及其性能。《计算化学杂志》39, 233–251（2018年）。[133] Wales, D. J. 离散路径采样。Mol. Phys. 100, 3285–3305（2002）。[134] Wales, D. J. 离散路径采样在团簇异构化中的若干进一步应用。Mol. Phys. 102, 891–908（2004）。[135] Negreiros, F. R. 等. 异相纳米催化的第一性原理理论方法。Nanoscale 4, 1208–1219（2012）。[136]Chanussot, L. 等. Open Catalyst 2020（OC20）数据集与社区挑战赛。ACS Catal. 11, 6059–6072（2021年）。[137] Deng, B. 等. CHGNet：用于电荷信息原子建模的预训练通用神经网络势。《自然·机器智能》5, 1031–1041（2023年）。[138]Cavignac, T. 等. Alexandria 数据库的人工智能驱动扩展与应用。J. Phys. Mater. 9, 025014（2026年）。[139]Moon, J., Jeon, U., Choung, S. & Han, J. W. CatBench 框架：用于基准评测机器学习原子间势对异相催化吸附能的预测。《细胞报告·物理科学》6, 102968（2025年）。[140] Zills, F. 等. Mlipx：机器学习原子间势探索。J. Phys. Condens. Matter 37, 385901（2025年）。[141] Zhao, C. 等. 基于纳米石墨烯的自旋-1/2交替交换海森堡链中的可调拓扑相。《自然·纳米技术》19, 1789–1795（2024年）。[142] Barth, J. V., Costantini, G. & Kern, K. 在表面构筑原子与分子纳米结构。《自然》437, 671–679（2005）。[143] Goronzy, D. P. 等. 表面上的超分子组装体：纳米图案化、功能性与反应性。ACS Nano 12, 7445–7481（2018年）。

[144] Joshi, S. 等. 通过电子纳米图案化氮化硼模板调控分子组织与能级排列。ACS Nano 8, 430–442（2014）。[145]Tenorio, M. 等. 自组装辅助的氮掺杂纳米石墨烯表面合成。Chem. Sci. 17, 2592–2598（2026年）。[146] Mishra, S. 等. 三角烯的合成与表征。 [7]Nanoscale 13, 1624–1628（2021年）。[147] Ruffieux, P. 等. 对典型分子构筑单元进行位点和取向选择性锚定。J. Am. Chem. Soc. 129, 5007–5011（2007年）。[148] Kari, H. E. 等. 大型纳米石墨烯在 Au(111) 上的自组装与有序结构形成。Adv. Mater. Interfaces 12, e00725（2025年）。[149] Beyer, P. 等. 晶格匹配是决定纳米石墨烯六周六苯并苯分子倾斜与多层生长模式的关键因素。ACS Appl. Mater. Interfaces 6, 21484–21493（2014年）。[150] Chen, L., Rosen, J. & Björk, J. 在单原子掺杂的金和银表面简易合成三角烯。ACS Catal. 15, 6979–6988（2025年）。[151] Catarina, G. 等. 通过构象调控耦合纳米石墨烯中的磁相互作用。Nano Lett. 24, 12536–12544（2024年）。[152] Stradi, D. 等. 调控吸附在 Ru(0001) 上外延石墨烯上的有机磁性阴离子的空间排列。Nanoscale 6, 15271–15279（2014年）。[153] Wu, J., Pisula, W. & Müllen, K. 石墨烯：电子学的潜在材料。Chem. Rev. 107, 718–747（2007年）。[154] Ruffieux, P. 等. 扩展多环芳烃在 Cu(111) 上的自组装。J. Phys. Chem. B 110, 11253–11258（2006年）。[155] Wagner, C. 等. 金属表面分子间的排斥作用：六周六苯并苯在 Au(111) 上的单分子层和亚单分子层。Phys. Rev. B 81, 035423（2010）。[156] Telychko, M. 等. 超高产率表面合成并组装环周苯，形成手性电子 kagome-蜂窝晶格。Sci. Adv. 7, eabf0269（2021年）。[157] Fu, X. 等. 利用二氮杂纳米石墨烯构筑自旋1/2反铁磁海森堡链。Nat. Synth. 4, 684–693（2025年）。[158] Andrienko, D., Marcon, V. & Kremer, K. 六苯并苯衍生物柱状相结构与动力学的原子级模拟。J. Chem. Phys.

125，124902（2006）。

[159] Marcon, V. 等。六苯并苯衍生物的柱状介晶相。I. 相变。《J. Chem. Phys.》129，094505（2008年）。[160] Ziogos, O. G. 与 Theodorou, D. N. 烷基取代纳米石墨烯晶体的分子动力学模拟。《Mol. Phys.》113，2776–2790（2015年）。[161] Troisi, A. 与 Orlandi, G. 晶态有机半导体中的分子间转移积分动力学。《J. Phys. Chem. A》110，4065–4070（2006年）。[162] Kirkpatrick, J., Marcon, V., Nelson, J., Kremer, K. 与 Andrienko, D. 盘状介晶相的电荷迁移率：多尺度量子与经典研究。《Phys. Rev. Lett.》98，227402（2007年）。[163] Aragó, J. 与 Troisi, A. 有机晶体中激子耦合的动力学。《Phys. Rev. Lett.》114，026402（2015年）。[164]Yu, H. 等。磁性材料的自旋依赖图神经网络势。《Phys. Rev. B》109，144426（2024年）。[165]Kalita, B. 等。AIMNet2-NSE：用于开壳层化学的可迁移反应性神经网络势。《应用化学·国际版》65，e16763（2026年）。[166] Ruiz, V. G., Liu, W., Zojer, E., Scheffler, M. 与 Tkatchenko, A. 采用屏蔽范德华相互作用的密度泛函理论：用于杂化无机-有机体系的建模。《Phys. Rev. Lett.》108，146103（2012年）。[167] Wright, L. B., Rodger, P. M., Corni, S. 与 Walsh, T. R. GolP-CHARMM：基于第一性原理的蛋白质与 Au(111) 和 Au(100) 相互作用力场。《化学理论与计算杂志》9，1616–1630（2013年）。[168] Heinz, H., Lin, T.-J., Kishore Mishra, R. 与 Emami, F. S. 用于无机、有机和生物纳米结构组装的热力学一致力场：INTERFACE力场。《Langmuir》29，1754–1765（2013年）。[169] Batatia, I., Kovacs, D. P., Simm, G., Ortner, C. 与 Csanyi, G. Koyejo, S. 等（编）。MACE：用于快速且精确力场的高阶等变消息传递神经网络。（编者：Koyejo, S. 等）《神经信息处理系统进展》，第35卷，11423–11436页（Curran Associates, Inc.，2022年）。网址：https://proceedings.neurips.cc/paper_files/paper/2022/file/4a36c3c51af11ed9f34615b81edb5bbc-Paper-Conference.pdf。[170] Thompson, A. P., Swiler, L. P., Trott, C. R., Foiles, S. M. 与 Tucker, G. J. 用于量子精度原子间势自动生成的谱邻居分析方法。《J. Comput. Phys.》285，316–330（2015年）。

[171] Thompson, A. P. 等。 LAMMPS——用于基于粒子的材料在原子、介观和连续体尺度上建模的灵活模拟工具。《计算物理通讯》**271**，108171（2022年）。[172] Tkatchenko, A. 与 Scheffler, M. 基于基态电子密度和自由原子参考数据的精确分子范德华相互作用。《*Phys. Rev. Lett.*》**102**，073005（2009年）。[173] Ko, T. W., Finkler, J. A., Goedecker, S. 与 Behler, J. 具有精确静电作用（包括非局域电荷转移）的第四代高维神经网络势。《自然·通讯》**12**，398（2021年）。[174] Zhang, L. 等。 具有长程静电相互作用的深度势模型。《*J. Chem. Phys.*》**156**，124107（2022年）。[175] Batatia, I. 等。 MACE-POLAR-1：用于分子化学的可极化静电基础模型（2026年）。[176] Fratini, S., Ciuchi, S., Mayou, D., de Laissardière, G. T. 与 Troisi, A. 高迁移率分子半导体图谱。《自然·材料》**16**，998–1002（2017年）。[177] Rocha, A. R. 等。 原子生成轨道景观中的自旋与分子电子学。《*Phys. Rev. B*》**73**，085414（2006年）。[178] Bobbert, P. A., Wagemans, W., Van Oost, F. W. A., Koopmans, B. 与 Wohlge- nannt, M. 无序有机半导体中的自旋扩散理论。《*Phys. Rev. Lett.*》**102**，156604（2009年）。[179] Tolkachev, I. V., Beltukov, Y. M. 与 Shumilin, A. V. 有机半导体中自旋关联的蒙特卡罗模拟：跳跃速率与自旋动力学之间具有任意关系。《*Phys. Rev. B*》**111**，014202（2025年）。