

分子波函数的直接观测

陈成钧[†]

(美国哥伦比亚大学应用物理及应用数学系 纽约 10027)

2013-07-07收到

[†] email: jcc2161@columbia.edu

DOI: 10.7693/wl20130805

Visualizing wavefunctions in molecules

CHEN Chengjun Julian[†]

(Department of Applied Physics and Applied Mathematics Columbia University, New York 10027, USA)

摘要 2011年, IBM 苏黎世实验室根据量子力学中隧道效应的“微商定则”, 用一氧化碳分子作为扫描隧道显微镜的探头, 观测到了两种有机分子的波函数的波节面和叶片在空间中的分布, 证明了分子波函数的波节面和叶片结构是可以直接观测的物理实在。反映上述研究工作结果的文章发表一年多以来, 已获得物理学界和化学界的普遍认同。这一实验发现将帮助未来几代的化学家对分子的性质有直观的了解, 从而引导他们在化学的所有领域中获得新的解决方案。

关键词 量子力学, 波函数, 波节面, 分子

Abstract In 2011, the Zurich Laboratory of IBM Research Division, based on the derivative rule of tunneling theory, using a CO-terminated tip, made high-resolution molecular orbital imaging with a direct observation of the nodal structure of individual wavefunctions in organic molecules. The experimental breakthrough will help future generations of chemists in obtaining an intuitive understanding of molecular properties that will guide them to novel solutions in all areas of chemistry.

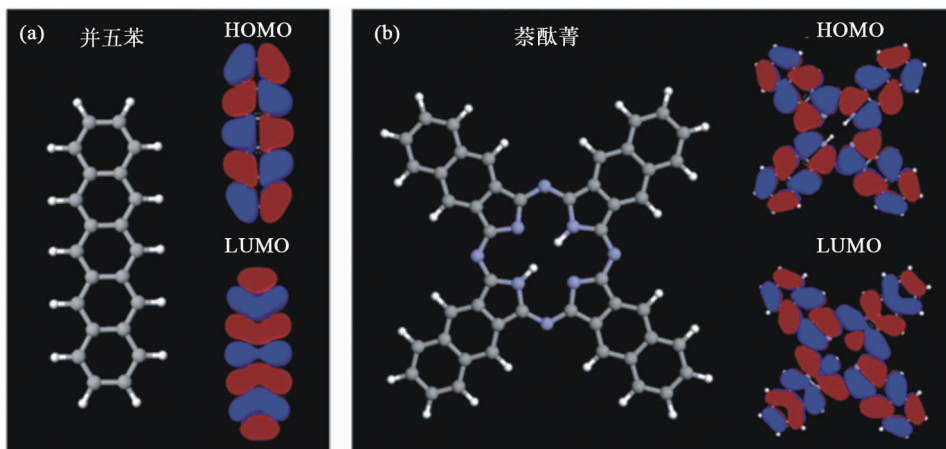
Keywords quantum mechanics, wavefunctions, nodal structure, molecules

波函数是量子力学的基本概念, 也是量子化学的基础。分子的波函数一般都有复杂的数学结构。几乎所有的分子波函数都有一个或一个以上的波节面, 把波函数切成若干个叶片。在每一个波节面的两边, 波函数的相位相反。图1是并五苯(pentacene)和萘酞菁(naphthalocyanine)的两个关键性的波函数的示意图, 包括最高已占分子轨道(HOMO)和最低未占分子轨道(LUMO), 其中红色叶片和蓝色叶片位相相反^[1]。波节面和波函数叶片在空间中的分布是从量子力学的观点了解分子结构和化学过程的关键。尽管量子化学的计算方法已经相当成熟, 波函数, 特别是它的波节面和叶片结构, 常常被认为只是计算过程中的数学步骤, 仅仅在理论上存在。

最近, IBM 苏黎世实验室的4位物理学家根据量子力学中隧道现象的“微商定则”, 用扫描隧道显微镜(STM)成功地观测到了两种有机分子波函数的波节面在空间中的分布, 并在2011年8月与两位利物浦大学的理论化学家一起在 *Physics Review Letters* 上做了报道^[1]。他们的实验引起了广泛的重视。*Physics* 杂志立即发表了一篇 Viewpoint 阐述这个实验的意义^[2]。

图2是 IBM 苏黎世实验室所采用的实验方法的示意图, 并以并五苯分子为例^[2], 说明如下: 首先, 被观测的分子并不是直接放在金属衬底上, 而是被一层薄薄的绝缘体隔离。这里, 他们用的是两层单原子的氯化钠。这样, 尽管隧道电流仍然可以通过, 但分子中的波函数却基本保持

图1 并五苯和萘酞菁的最高已占分子轨道(HOMO)和最低未占分子轨道(LUMO)^[1]



孤立分子的原状，不受金属衬底的影响。更重要的是，他们用吸附在探针尖端的一氧化碳分子作为功能性的探头。量子化学的计算表明，在一氧化碳分子做成的探头的外端，主要的电子态是轴线与样品平面平行的p电子态。根据微商定则，这时隧道电流与样品波函数的横向微商的平方成正比^[3-5]。在波节面附近，波函数在与波节面垂直的方向上的微商达到最大值。因此，用p波探针态获得的STM图像中微商的最大值正是波节面的所在地。换句话说，STM实验给出了波函数的波节面分布的图像。

图3是用一氧化碳探头获得的并五苯分子的STM图像和理论计算结果的比较^[1]，其中(a)和(b)是实验获得的STM图像，(c)和(d)是用s波探针

态获得的STM图像的理论计算结果，(e)和(f)是用p波探针态获得的STM图像的理论计算结果，(g)和(h)是用s波和p波混合探针态获得的STM图像的理论计算结果。从图中可以看出，实验STM图像与p波探针态获得的STM图像的理论计算非常符合，与s波探针态获得的STM图像的理论计算结果相去甚远。可以断言，这次实验中的探针态以p波占绝对优势，混有很少量的s波。如果考虑到探针的基础是金属，混有很少量的s波是合理的。对萘酞菁做的实验也获得了类似结果^[1]。

从实验结果来看，用p波探针态获得的STM图像所包含的信息或物理内容，要多于用s波探针态获得的STM图像^[1]。以上的结果还可以从对

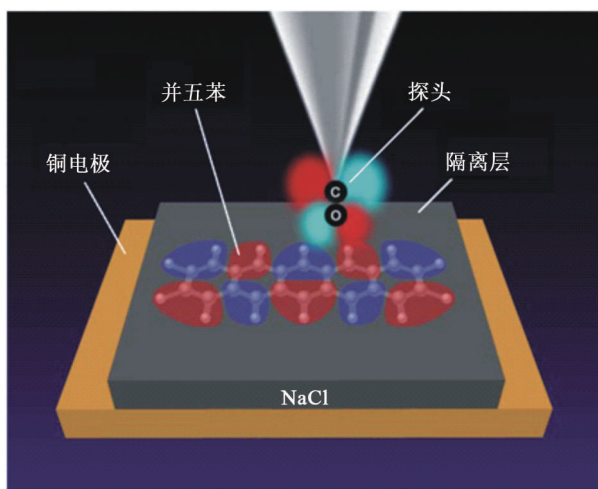


图2 用扫描隧道显微镜(STM)直接观测分子波函数的示意图^[2]

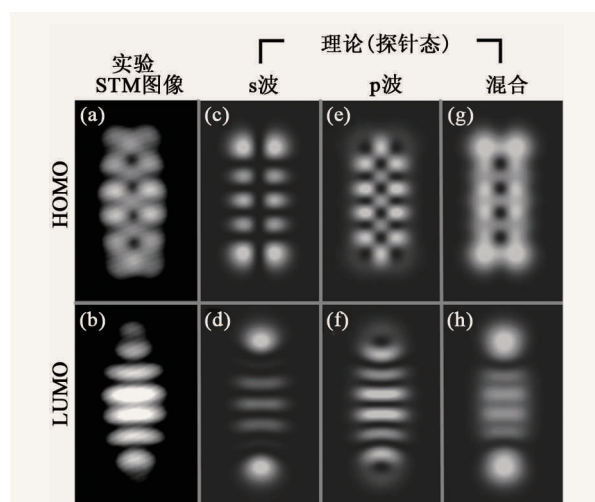


图3 并五苯分子的STM图像和理论计算结果的比较^[1](为了更好的视觉效果，图像的总体亮度做了适当的调整)

称性的观点来理解。如果STM探针电子态是球对称的，STM图像是由费米能级附近的局域电子态密度确定的。但是这种图像比较粗糙，不能显示波函数的细节。使用一氧化碳分子功能化的探针，则具有最大的横向不对称性，而且有指向性，因此可观测到更多的波函数的细节^[1]。

关于IBM苏黎世实验室的这项实验的意义，*Physics*杂志的Viewpoint说^[2]，“对分子轨道的波节面结构的直接观测将有助于未来几代的化学家

对分子的性质有直观的了解，从而引导他们在化学的所有领域中获得新的解决方案。”

IBM苏黎世实验室自2011年在*Phys. Rev. Letters*上发表文章之后的一年多以来，已经获得物理学界和化学界的普遍认同。许多后续论文发表了。这种探测方法的理论基础是量子力学中隧道现象的“微商定则”。一年多来，对有关“微商定则”的原始文献[3—5]的引用率迅速增加，说明了这种趋势，如下表所示：

表1 “微商定则”原始文献的引用率

原始文献名称	截至2011年10月的累计引用率	截至2013年7月的累计引用率	文献[1]发表以来新增加的引用率
文献[3](专著)	819	1166	347
文献[4](<i>Phys. Rev. Letters</i>)	166	222	56
文献[5](<i>Phys. Rev. B</i>)	120	152	32

参考文献

[1] Gross L *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2011, 107:086101
 [2] Bartels L. *Physics*, 2011, 4: 64
 [3] Chen C J. *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*. Ox-

ford :Oxford University Press, 1993, 2008
 [4] Chen C J. *Phys. Rev. Lett.*, 1990, 65:448
 [5] Chen C J. *Phys. Rev. B*, 1990, 42:8841

TANKEBLUE 天科合达

北京天科合达蓝光半导体有限公司，核心技术源于中科院物理所，是我国碳化硅单晶研、产、销的旗帜企业，产品覆盖2-4英寸、导电型及半绝缘型晶圆。

碳化硅晶圆产品全球供应商

微管密度 $<1/cm^2$ EPD $<10^3/cm^2$ 晶片偏振光图

n-型晶片电阻率 $<0.03 \Omega \cdot cm$ S. I. 晶片电阻率 $>10^3 \Omega \cdot cm$

高精度晶片加工 晶片表面粗糙度 $<0.3 nm$ 4英寸晶片 Warp $<30 \mu m$

联系电话: 010-62670942 (吉小姐)
 网站: www.tankeblue.com

赛凡光电

多功能太阳能电池光谱性能测试系统