

分子间相干偶极耦合的实空间直接观察

张杨 董振超[†] 侯建国

(中国科学技术大学 合肥微尺度物质科学国家实验室 量子信息与量子科技前沿协同创新中心
合肥 230026)

2016-06-11 收到

[†] email: zcdong@ustc.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20160807

分子间的能量转移是维系生命及其演化的重要方式，也是实现化学反应、构造分子功能材料的重要手段。大量的研究表明，分子间的能量转移可以通过分子间的偶极耦合来实现^[1]。偶极是表征分子内电荷空间分布的一个物理参量，偶极耦合是分子间库仑相互作用的一种基本形式。对于光子的吸收和发射过程而言，人们常常利用跃迁偶极来描述分子在基态和激发态之间的跃迁过程中所引起的电荷振荡，因此，多分子体系的光学特性和能量转移过程往往与分子间的跃迁偶极耦合有关。直觉上大家通常认为分子间的能量转移应该是以递进式的非相干传递来实现的，即由接受能量的分子传送给相邻的下一个分子。尽管不断有新的实验通过在能量域和时间域的测量(超快光谱测量)表明分子间的高效能量转移可能具有一定的相干性^[2-5]，但由于光学衍射极限对空间分辨能力的制约，使得对于这种偶极相互作用的相干性形式和特性一直缺乏直接的认识。

为了突破光学技术分辨率的制约，我们采用扫描隧道显微镜(STM)中的隧穿电子来对分子进行局域激发，并将具有原子分辨的STM技术与高灵敏的光学技术结合起来，来表征光学跃迁的本质和激发态的动态演化过程，进而揭示纳米环境中分子与外场以及分子间的相互作用的时空动态信息。这种结合代表着微观研究手段的一个重要发展趋势^[6,7]，也是我们研究组一直在发展的一种光电联用表征技术。此外，我们还通过调控隧道结纳腔等离子“天线”的宽频、局域与增强特性，丰富了测量和调控手段，拓展了测量极限，为单分子光电特性研究提供了新的机会。近年来在单分子光电效应研

究领域，特别是单分子电致发光与拉曼散射方面取得了若干突破性进展。譬如，实现了隧道结中分子的热荧光和能量上转换电致发光^[8]、亚纳米空间分辨的单分子拉曼光谱成像^[9]、紧邻不同分子的实空间拉曼光谱识别^[10]。最近，我们利用STM诱导发光(STML)技术，把纳腔等离子共振调控、分子光子态脱耦合调控以及STM分子操纵技术三者结合起来，研究了分子间的偶极耦合作用。

利用STML技术来研究分子间相互作用的前提是，要首先实现STM隧道结中的单个中性分子的电致荧光。由于STM的工作原理基于电子隧穿，所以衬底材料需要具有导电性，因而一般会采用金属性的衬底。对于直接吸附在金属衬底上的分子，由于存在与衬底间的直接电荷转移，处于激发态的分子会很快将能量传递给金属衬底，导致分子荧光被淬灭。因此，需要引入物理^[11]或化学^[12]的脱耦合方法来隔绝分子与金属衬底间的直接电荷转移以及削弱分子与金属衬底间的能量转移。此外，由于单分子的电致发光强度非常弱，要探测到远场信号，还需要调控STM隧道结中的纳腔等离子共振，使之与分子本征能级间跃迁的能量相匹配，以便有效增强分子发光的强度。按照这样的思路，我们选用了荧光量子效率较高的具有 π 共轭特征的酞菁分子，通过在银衬底上制备NaCl薄膜作为脱耦合层以及调控STM隧道结中的纳腔等离子共振，实现了单个酞菁(ZnPc)分子的电致荧光(图1)。值得一提的是，我们所使用的低温(液氦温度)条件和脱耦合层的实验策略有效地削弱了纳米环境中声子与ZnPc分子的耦合，减弱环境导致的退相干效应，有助于我们实现并探测ZnPc分子间的相干

耦合。

ZnPc 分子的二聚体结构的构筑是通过 STM 分子操纵来实现的。利用 STML 技术，我们将高能电子的隧穿注入到 STM 探针下方的分子，将其激发至激发态，并测量二聚体的电致发光光谱(图 2(a))。实验发现分子二聚体主要有 5 个特征荧光峰，分别对应于 5 个模式(图 2(b))。利用光谱成像的方法，分别对各个特定的发光模式进行了光谱成像(图 2(c))，发现二聚体结构的光谱以及光谱成像的特征均与单个 ZnPc 分子的结果(图 1(c))完全不同。这表明，分子通过库仑作用相干地耦合在一起，从 STM 探针局域注入的电子激发能量迅速地被整个分子二聚体所共有，即分子二聚体构成了一个单激子量子纠缠体系。

二聚体的单激子激发态的波函数可以表示为单体波函数直积的叠加^[13]，即： $\Psi_{\text{dim}, e} =$

$(\Psi_{1, e}\Psi_{2, g} \pm \Psi_{1, g}\Psi_{2, e})/\sqrt{2}$ ，其中，下标 1 或 2 表示波函数分别归属于单体 1 或者单体 2，下标 e 或 g 分别表示激发态或基态。这种叠加态意味着二聚体的量子态必须从整体来考虑，其中单体的孤立量子特性已经消失，单体可以同时部分处于基态和激发态，但其所处的量子态与另一个单体所处的量子态相关联^[4]：单体 1 处于激发态时单体 2 处于基态，反之，单体 1 处于基态时单体 2 处于激发态。这意味着能量可以相干地在单体 1 和单体 2 之间振荡，形成离域的激子。此时，二聚体

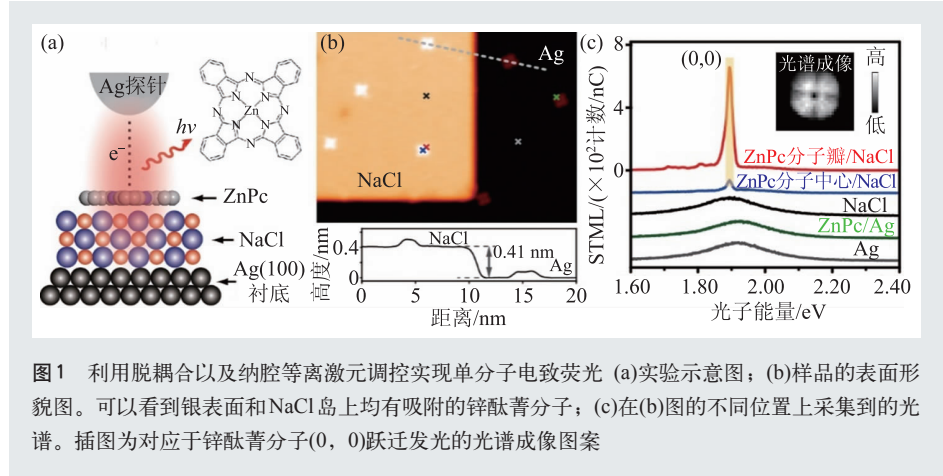


图 1 利用脱耦合以及纳腔等离子元调控实现单分子电致荧光 (a)实验示意图；(b)样品的表面形貌图。可以看到银表面和NaCl岛上均有吸附的锌酞菁分子；(c)在(b)图的不同位置上采集到的光谱。插图为对应于锌酞菁分子(0, 0)跃迁发光的光谱成像图案

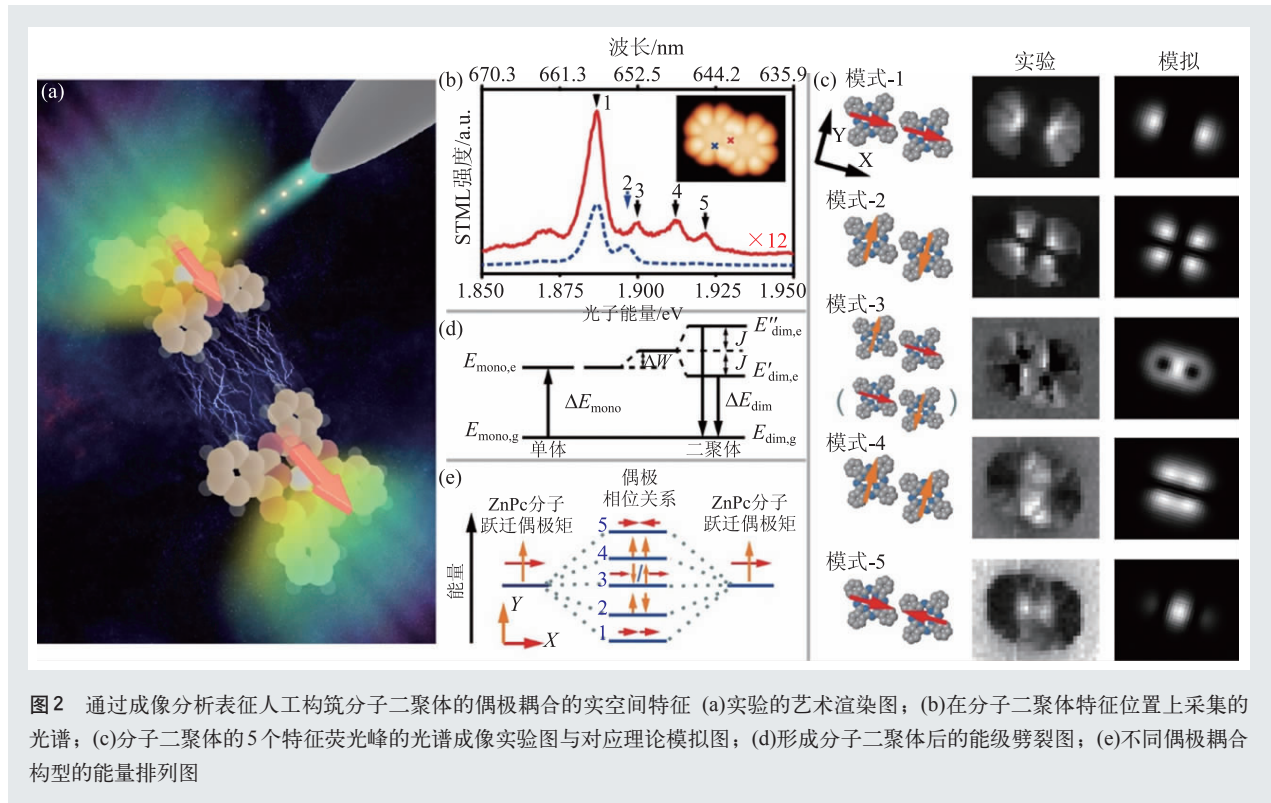


图 2 通过成像分析表征人工构筑分子二聚体的偶极耦合的实空间特征 (a)实验的艺术渲染图；(b)在分子二聚体特征位置上采集的光谱；(c)分子二聚体的 5 个特征荧光峰的光谱成像实验图与对应理论模拟图；(d)形成分子二聚体后的能级劈裂图；(e)不同偶极耦合构型的能量排列图

体系的能量会发生劈裂(图 2(d)), 相关的激子劈裂能可以表示为 $J = \langle \Psi_{1,c} \Psi_{2,g} | \hat{V}_{12} | \Psi_{1,g} \Psi_{2,c} \rangle$, 其中 \hat{V}_{12} 为相互作用微扰项。当利用跃迁偶极来考虑这种相互作用时, 在点偶极近似下, J 可以表示为 $J = \frac{\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2}{4\pi\epsilon_0 r^3} - \frac{3(\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{r})(\boldsymbol{\mu}_2 \cdot \boldsymbol{r})}{4\pi\epsilon_0 r^5}$, 其中, $\boldsymbol{\mu}_1$ 或 $\boldsymbol{\mu}_2$ 表示单体 1 或单体 2 的跃迁偶极矩, r 表示偶极之间的间距。由于 ZnPc 分子具有 D_{4h} 对称性, 具有二重简并的分子激发态以及相应的两个等效的相互垂直的跃迁偶极矩, 所以在分子二聚体结构上观察到的 5 个特征荧光峰分别对应于 5 种单体偶极耦合的构型: 沿二聚体轴向的同向耦合、沿二聚体轴向的反向耦合、相互平行的耦合、相互反平行的耦合以及相互垂直的耦合(图 2(e))。根据激子劈裂能的公式, 可以估算出不同耦合构型下的劈裂能的大小以及能量正负关系, 进而可以根据能级排列将特征荧光峰与相应的偶极耦合构型关联起来。我们还通过理论计算, 模拟了特定偶极构型下的光谱成像图案, 发现与所得到的实验图案相

似。这进一步佐证了我们对特征荧光峰与其对应的偶极耦合构型的关联的正确性。

值得一提的是, 不同偶极耦合构型的光谱成像图案具有类似 σ 或 π 成键反键轨道的空间分布特征(图 2(c))。这些空间特征不仅反映了分子二聚体的局域光学响应特性, 而且还直观地揭示了分子二聚体中各个单体跃迁偶极之间的耦合方向和相位信息。以在二聚体纠缠体系获得的认识和规律作为指导, 我们还进一步构筑了多分子纠缠的人工分子链结构, 并通过研究发光最亮的偶极耦合模式的实空间成像特征, 提出了实现可调控的电致“单分子”超辐射荧光的方法。

该项研究成果于近期在 *Nature* 杂志上发表^[15], 为深入理解分子体系的相干偶极耦合提供了前所未有的实空间信息, 开辟了研究分子间相互作用和能量转移的新途径, 同时也为光合作用中分子捕光结构的优化和量子纠缠体系及其光源的调控提供了新的思路。

参考文献

- [1] Olaya-Castro A, Scholes G D. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 2011, 30: 49
- [2] Engel G S *et al.* *Nature*, 2007, 446: 782
- [3] Hayes D *et al.* *Science*, 2013, 340: 1431
- [4] Hildner R *et al.* *Science*, 2013, 340: 1448
- [5] Fassioli F *et al.* *J. R. Soc. Interface*, 2014, 11: 1
- [6] Chen C *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2010, 105: 217402
- [7] Chen C *et al.* *Nat. Commun.*, 2014, 5: 3312
- [8] Dong Z C *et al.* *Nature Photon.*, 2010, 4: 50
- [9] Zhang R *et al.* *Nature*, 2013, 498: 82
- [10] Jiang S *et al.* *Nature Nanotech.*, 2015, 10: 865
- [11] Qiu X H *et al.* *Science*, 2003, 299: 542
- [12] Zhu S E *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135: 15794
- [13] Kasha M *et al.* *Pure Appl. Chem.*, 1965, 11: 371
- [14] Dirac P A M. *Proc. Roy. Soc. A*, 1927, 114: 243
- [15] Zhang Y *et al.* *Nature*, 2016, 531: 623

读者和编者

《物理》有奖征集 封面素材

为充分体现物理科学的独特之美, 本刊编辑部欢迎广大读者和作者踊跃投寄与物理学相关的封面素材。要求图片清晰, 色泽饱满, 富有较强的视觉冲击力和很好的物理科学内涵。

一经选用, 均有稿酬并赠阅该年度《物理》杂志。

请将封面素材以附件形式发至: physics@iphy.ac.cn; 联系电话: 010-82649470; 82649029

《物理》编辑部