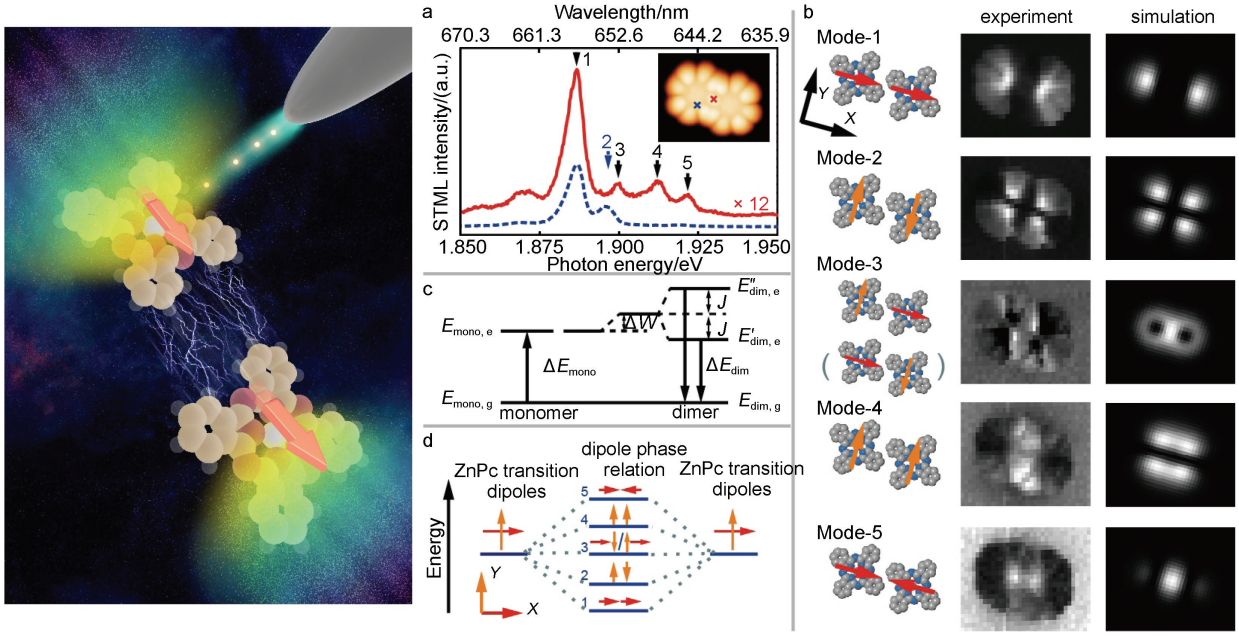
[Highlight] doi: 10.3866/PKU.WHXB201604183 www.whxb.pku.edu.cn

分子间相干偶极耦合的实空间直接观察

杨学明

(中科院大连化学物理研究所分子反应动力学国家重点实验室，大连 116023)



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，偶极耦合是分子间相互作用的一种基本形式，在分子间传能过程发挥着关键作用。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数据表明，分子间的高效能量转移可能具有一定的相干性[2]，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。最近，**中国科学技术大学单分子科学团队侯建国院士和董振超教授领导的研究小组**，利用纳腔等离激元增强的亚纳米空间分辨的电致发光技术，在国际上首次实现在单分子水平上对分子间偶极耦合的直接成像观察，从实空间上展示了分子间能量转移的相干特征。

具有原子分辨的扫描隧道显微镜(STM)技术是单分子成像与操纵研究的有力工具，但局限于静态特性的表征，将之与荧光、拉曼光学技术结合起来，则不仅能揭示光学跃迁的本质和激发态演化动力学，而且还能提供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。

中国科大微尺度物质科学国家实验室单分子光电子学研究小组一直致力于发展这种将高空间分辨STM和高灵敏光学检测二者优点结合起来的联用技术，并通过巧妙调控隧道结纳腔等离激元“天线”的宽频、局域与增强特性，极大地丰富了测量和调控手段，并拓展了测量极限，为单分子物理化学研究提供了新的机会。近年来在纳腔等离激元物理化学领域、特别是单分子电致发光与拉曼散射方面取得了一系列突破性进展。譬如，在国际上首次实现了隧道结中分子的热荧光和能量上转换电致发光[3]、亚纳米空间分辨的单分子拉曼光谱成像[4]、以及紧邻不同分子的实空间拉曼光

谱识别[5]。近期，他们将纳腔等离激元共振调控、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，在实现单个中性分子电致荧光的基础上，通过人工构筑锌酞青分子的二聚体结构，对不同激子能态的偶极耦合模式进行了亚纳米空间分辨的电致荧光成像[6]。他们发现，局域电子的激发能量迅速被整个分子二聚体所共有，构成了一个单激子量子纠缠体系，而且不同的偶极耦合能态的光子成像图案具有类似σ或π成键反键轨道的空间分布特征。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相干耦合方向和相位信息。以二聚体纠缠体系获得的认识和规律作为指导，他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。这项研究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，也为光合作用中分子捕光结构的优化以及量子纠缠体系及其光源的制备与调控提供了新的思路。

该工作于3月31日发表在***Nature***杂志上。*Nature*期刊还在同期发表的“新闻与观点”栏目中以“耦合分子的特写镜头(A close-up view of coupled molecules)”为题[7]，对这一物理化学领域的重要进展进行了专门介绍和报道。

References

(1) Olaya-Castro, A.; Scholes, G. D. *Int. Rev. Phys. Chem.* **2011,** *30*, 49. doi: 10.1080/0144235X.2010.537060

(2) Engel, G. S.; Calhoun, T. R.; Read, E. L.; Ahn, T. K.; Mancal, T.; Cheng, Y. C.; Blankenship, R. E.; Fleming, G. R. *Nature* **2007,** *446*, 782. doi: 10.1038/nature05678

(3) Dong, Z. C.; Zhang, X. L.; Gao, H. Y.; Luo, Y.; Zhang, C.; Chen, L. G.; Zhang, R.; Tao, X.; Zhang, Y.; Yang, J. L.; Hou, J. G. *Nature Photon.* **2010,** *4*, 50. doi: 10.1038/Nphoton.2009.257

(4) Zhang, R.; Zhang, Y.; Dong, Z. C.; Jiang, S.; Zhang, C.; Chen, L. G.; Zhang, L.; Liao, Y.; Aizpurua, J.; Luo, Y.; Yang, J. L.; Hou, J. G. *Nature* **2013,** *498*, 82. doi: 10.1038/nature12151

(5) Jiang, S.; Zhang, Y.; Zhang, R.; Hu, C. R.; Liao, M. H.; Luo, Y.; Yang, J. L.; Dong, Z. C.; Hou, J. G. *Nature Nanotech.* **2015,** *10*, 865. doi: 10.1038/nnano.2015.170

(6) Zhang, Y.; Luo, Y.; Zhang, Y.; Yu, Y. J.; Kuang, Y M.; Zhang, L.; Meng, Q. S.; Luo, Y.; Yang, J. L.; Dong, Z. C.; Hou, J. G. *Nature* **2016,** *531*, 623. doi: 10.1038/nature17428

(7) Schull, G. *Nature* **2016,** *531*, 587. doi: 10.1038/531587a