
中国科大等实现分子内电子-振动耦合作用的实空间直接观察

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/13110.html>

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

近日，中国科学院院士、中国科学技术大学教授侯建国领衔的单分子科学团队的董振超、张杨研究小组，与燕山大学田广军研究组合作，利用扫描隧道显微镜诱导发光技术，对单个分子内电子-振动态发光进行了亚纳米分辨的成像表征，首次从实空间直接观察到了分子振动对电子态及其跃迁的影响，并结合理论计算，揭示了电子-振动耦合如何影响电子跃迁和分子光谱的微观机制，为理解电子-振动耦合和分子光谱提供了重要的基本科学信息。相关研究成果在线发表在《自然-通讯》上。

分子系统中的电子-振动耦合，即电子运动与核运动间的相互作用，是电子跃迁和分子光谱学的核心问题，对研究分子间相互作用和能量转移至关重要。通常而言，由于电子的质量比原子核小3至4个数量级，电子的运动速度要比原子核快得多，因此在Born-Oppenheimer近似下，分子核构型在电子跃迁过程中被认为是静止的，体系波函数中电子波函数与原子核振动波函数可以分开处理。此外，传统的Franck-Condon (FC) 原理还认为，分子特定电子-振动跃迁的强度与这种垂直跃迁中电子基态和激发态的振动波函数的重叠积分（即FC因子）成正比，跃迁偶极取向一般也认为是与纯电子跃迁一致的。实际上，分子骨架的动态运动有可能对分子电子态波函数产生较大影响，使其发生畸变，进而诱导出原电子态对称性所禁阻的跃迁。由于亚分子分辨光谱成像极具挑战，而且这类偶极禁阻跃迁的强度通常又比较微弱，因此，迄今为止，分子内电子-振动耦合的微观图像难以直接获得，关于分子振动对分子内电子分布和电子跃迁会产生什么样的影响、如何产生影响的基本科学问题，仍缺乏清晰直观的认识。

该团队利用自主研发的纳腔等离子激元增强的亚纳米分辨电致荧光成像技术，以具有各向异性线性结构的并五苯分子作为模型研究对象，利用局域隧穿电子的激发从实空间研究了单个并五苯分子的分子内电子-振动耦合特性。研究发现该分子表现出丰富有趣的具有明显位置依赖关系的电子-振动发光特性（如图），观察到常规的由FC贡献主导的、与纯电子态间的0-0跃迁峰具有相同成像图案取向的电子-振动峰（如 v_1 ），并发现有些电子-

振动峰（如 v_2

）的成像特征与0-0峰明显不同，双点亮斑图案旋转了90度，从沿分子短轴方向变为沿分子长轴方向。这种图案差异直接反映了分子跃迁偶极取向的变化，表明后者的发光过程涉及很强的电子-振动耦合作用。通过与理论计算相结合，研究人员发现，要描述这种由分子振动诱导出的跃迁峰，需要超越传统Franck-Condon原理的框架，进一步考虑分子振动对分子电子分布和电子跃迁的影响，即Herzberg-Teller (HT) 贡献。此外，研究还表明，能产生这种振动诱导发光的模式必定是一种非全对称的分子振动，它们会对那些具有较大跃迁密度分布的原子产生强烈的沿分子长轴方向的扰动，使得波函数发生畸变，进而诱导出较大的沿分子长轴的跃迁电荷振荡，产生跃迁

偶极沿分子长轴的电子-振动态发光。这些研究结果提示，具有各向异性特征的电子-振动峰成像图案可以为我们理解分子振动与电子跃迁之间的耦合作用以及激发能量再分布等微观图像提供直观深刻的认识。《自然-通讯》杂志的审稿人评价，“这篇文章在单分子水平上讲授了振动模式及其对称性是如何影响分子荧光特性的，并且在实空间直接观察了由于Herzberg – Teller效应引起的电子-振动耦合所导致的发射偶极的变化……我相信该工作将引起科学界的广泛关注,超越单分子和STM研究领域本身。”

中国科大微尺度物质科学国家研究中心博士生孔繁芳和田晓俊为论文的共同第一作者。研究工作得到国家自然科学基金委员会、科学技术部、中科院、教育部、安徽省等的支持。

[论文链接](#)

(a) STM诱导单个分子电致发光的实验示意图；(b) 并五苯结构示意图和STM形貌图；(c) 分子位置依赖的电致发光点谱；(d) FC贡献主导的v1电子-振动峰对应的光谱成像实验图及其相关理论模拟；(e) HT贡献主导的v2电子-振动峰对应的光谱成像实验图及其相关理论模拟

研究团队单位：中国科学技术大学

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](#)转发