arXiv:2304.00735v1 [cond-mat.mes-hall] 3 Apr 2023

用于以飞秒分辨率探测量子发射体中多极化子动力学的溶液相单粒子光谱学

JiaojianShi[1,2,†], Yuejun Shen[1,2,†], Feng Pan[1,†], Weiwei Sun[3], Anudeep Mangu[1,2], CindyShi[1], Amy McKeown-Green[4], Parivash Moradifar[1], Moungi G.Bawendi[3], William E.Moerner[4], Jennifer A. Dionne[1,5], Fang Liu[4],Aaron M. Lindenberg[1,2,6,*]

[1]材料科学与工程系，斯坦福大学，加利福尼亚州斯坦福 *94305*，美国[2]斯坦福材料与能源科学研究所，*SLAC*国家加速器实验室，加利福尼亚州门洛帕克 *94025*，美国[3]化学系，麻省理工学院，马萨诸塞州剑桥 *02139*，美国[4]化学系，斯坦福大学，加利福尼亚州斯坦福 *94305*，美国[5]放射学系，斯坦福大学，加利福尼亚州斯坦福 *94305*，美国[6]斯坦福*PULSE*研究所，*SLAC*国家加速器实验室，加利福尼亚州门洛帕克 *94025*，美国

[†]这些作者贡献相同

[*]电子邮箱：*A.M.L. (aaronl@stanford.edu)*

许多光学量子技术的发展，都依赖于具有近乎完美光学相干性的固态单量子发射体。然而，限制其系统性改进的一个长期问题是样品异质性显著，以及人们对单个发射体层面和超快时间尺度上的微观能量流缺乏机理性理解。在此，我们开发了结合光子关联探测的溶液相单粒子泵浦-探测光谱学，能够以飞秒分辨率前所未有的清晰度，捕捉单分子和／或缺陷态中的样品平均动力学。我们将该技术应用于二维六方氮化硼中的单量子发射体；这类发射体存在显著的异质性，且量子效率较低。从毫秒到纳秒的时间尺度上，我们依据各自不同的光子关联时间尺度，区分出平移扩散、与亚稳态相关的聚束肩峰、旋转动力学和反聚束特征；这些特征共同量化了归一化双光子发射量子产率。借助该技术的飞秒分辨率、光谱选择性和超低噪声（相比固态方法提升两个数量级），我们在单缺陷层面于时域中直观呈现了电子-声子耦合，并发现多电子激发会加速极化子的形成。理论极化子模型的结果也佐证了我们的发现。我们展示了这一效应如何转化为对级联发射效率和光学退相干的样品平均光子保真度表征

时间。我们的研究为超快光谱学提供了一个框架，可用于易出现光致发光间歇性和非均匀性的单个发射体、分子或缺陷，为量子信息应用中的极限尺度表征和合成改进开辟了新途径。

量子信息科学研究的前沿方向之一，是开发非经典光源，以产生具有可控量子关联的光子流。一个核心构件是可扩展的单量子发射体（SQEs），能够按需产生不可区分的单光子或纠缠光子对 [1–4]。这类单量子发射体在多种拟议的量子计算、密码学和通信应用中发挥着重要作用 [5–7]，并已在各种材料体系中得到研究 [8–14]。典型例子包括二维六方氮化硼（hBN）中的发光缺陷，它们在室温下展现出令人期待的量子光学性质，包括高光子提取效率、窄线宽和易于集成 [15,16]。

然而，目前可用的六方氮化硼单光子发射体存在量子效率低、退相干快的问题 [17,18]。阻碍其合成改进的主要因素，是样品异质性显著，以及对决定其新颖宏观功能（如光学相干性）的纳米尺度能量流缺乏基本理解。已有报道指出，六方氮化硼单光子发射体在发射光谱 [19–21]、量子产率（量子产率）[18,22,23]、光稳定性 [24,25]以及对不同激发波长的敏感性 [26]等方面存在显著差异。这种异质性也普遍存在于许多其他单发射体在几乎所有时间尺度上的多种物理量中。例如：（1）由微秒至毫秒（μs-ms）光致发光闪烁引起的退相干具有普遍性 [27,28]，但不同SQEs 之间表现各异；（2）双光子（TP）发射概率决定了量子发射级联的单光子纯度和纠缠 。然而，其在纳秒（ns）至 s 时间尺度上的动力学极易受缺陷影响，并且取决于局部环境，因此难以测量 –；（3）对激发态弛豫和电子-声子耦合的微观认识，是理解量子光发射及其退相干机制的关键 4,33，但研究发现，不同单发射体或分子在飞秒至皮秒时间尺度上的动力学差异极大。

单量子发射体 [22,23]；(2) 双光子（TP）发射概率决定了量子发射级联的单光子纯度和纠缠 [4,29]。然而，其在纳秒（ns）至 μs时间尺度上的动力学极易受缺陷影响，且取决于局部环境，因此难以测量 [24,30–32]；(3) 对激发态弛豫和电子-声子耦合的微观认识，是理解量子光发射及其退相干机制的关键[4,33]，但研究发现，不同单个发射体或分子之间的飞秒至皮秒时间尺度动力学差异显著 [34–36]。

因此，亟需开发单粒子光谱学，以飞秒范围的时间分辨率探测众多单量子发射体。一种策略是利用溶液相荧光关联（S-$g^{(2)}$）分析和单分子泵浦-探测（SMPP）光谱方面的进展。S-$g^{(2)}$ 方法已用于揭示胶体纳米晶研究中的纳米秒至毫秒尺度的系综动力学 [37,38]。与此同时，SMPP光谱能够捕捉单个分子或发射体中飞秒至皮秒（fs-ps）的超快动力学，但受显著的样品异质性、光漂白及由此导致的信噪比低等问题困扰，尤其是在室温下 [34,35,39–42]。将这两种技术结合应用于单量子发射体研究，有望以前所未有的方式揭示样品平均物理量的动态变化，其时间跨度可达15个数量级。该方法还能提供即时而可靠的反馈，有望便于考察微观能量流动，并为提升发射质量提供合成指导，但迄今尚未得到验证。

量流动，并为提升发射质量提供合成指导，但迄今尚未得到验证。

本文开发了溶液相单分子泵浦-探测（S-SMPP）光谱学，并以低至飞秒的分辨率探测六方氮化硼单光子发射体中的样品平均光子关联动力学。粒子在激光焦体积中的布朗扩散使得我们能够对整批样品进行样品平均表征。通过分析纳秒时间尺度上的光子反聚束，以及主要源于发射体在激光焦点中扩散的亚毫秒聚束，可确定六方氮化硼单光子发射体的样品平均归一化双光子量子产率上限为 12.8±2%。在几十纳秒和亚-μ秒附近观察到的两个聚束肩峰高度依赖于偏振配置和注量，表明它们分别源于单光子发射体旋转动力学和亚稳态陷阱态。我们还展示了，结合荧光相关检测的 S-SMPP 能够将真实的单光子发射体发射与非相关背景计数区分开来，并以超快分辨率（$\sim$ 100 飞秒）和超宽时间跨度（同时覆盖 15 个数量级的时间范围）捕捉六方氮化硼单光子发射体中的多极化子动力学。理论研究支持了多电子激发下极化子形成加速这一新发现，并可用于评估电子施加于晶格的力以及光学相干时间。这种溶液相方法还能够缩短每个单光子发射体的曝光时间，缓解发射间歇性和光漂白带来的实验问题，从而以时间依赖的视角观察增强的

强多电子激发机制下的晶格形变。与传统单色SMPP相比，该方法在消除相干伪影和实现超低噪声水平方面具有优势，并且可以方便地用于研究其他易发生光致发光闪烁/光漂白的单发射体或分子，或研究因在基底上涂覆涂层或处于非本征环境中而导致理化性质发生改变的单发射体或分子 [43–45]。

S-$g^{(2)}$ 装置示意图如图1a所示。样品由溶液中的六方氮化硼纳米片组成，采用连续波（CW）或脉冲式532纳米激光束激发；光致发光由共聚焦显微镜收集，并通过Hanbury Brown–Twiss干涉仪配置中的一对雪崩光电二极管探测。图1b显示了典型的光致发光轨迹随实验时间的变化。光致发光计数中的尖峰主要是纳米片通过布朗运动扩散穿过激光焦体积所致。此外，轨迹中也可能包含光致发光闪烁的贡献，其发生在相近的毫秒时间尺度上 [15,24,46]。图1c显示了时间尺度为10^{-6}-10^{-1} s的S-$g^{(2)}$ 轨迹，其中在 $\tau < 1$ ms处呈现逐渐增强的聚束特征，并在 $\tau > 100$ ms处收敛至$g^{(2)} = 1$ 。该轨迹可用荧光相关光谱（FCS）中采用的三维正态扩散方程拟合 [47,48] （详见补充说明2），由此得到扩散时间为 $\tau_D = 1.6 \pm 0.09$ ms，焦体积 $N = 0.947 \pm 0.003$中的粒子平均占据数为¯。这种相关分析可理解为：借助粒子扩散运动，将样品（焦体积中的单光子发射体）对应的符合计数主动归一化至参考符合计数（焦体积外的单光子发射体），这一过程由粒子

扩散运动实现。因此，这种方法能够消除泊松背景贡献，无论其来自环境散射还是溶液自发荧光，并构成溶液中样品平均表征的基础。

图 2a 显示了 S-$g^{(2)}$ 迹线，覆盖的时间窗口从 10^{-10} 到 10^{-1} 秒。除经典扩散动力学（标记为区域 I）外，我们还观察到三个特征——在 $\tau < 10^{-8}$ 秒处出现反聚束（标记为 IV）；在 $\tau \sim 2\times10^{-8}$ 秒处出现相关性尖峰（标记为 III）；在 $\tau \sim 2\times10^{-8} - 1\times10^{-6}$ 秒处出现聚束肩峰（标记为 II）。图 2b 展示了区域 IV 的详细视图及其单指数拟合。衰减寿命为2.8 ± 0.3 纳秒，与其他文献报道的光致发光寿命（$\sim$ 3 纳秒）一致 [15]。溶液中六方氮化硼单光子发射体的反聚束不会趋近于零，而这在基底上的单分子 $g^{(2)}$ 实验中本应如此；这是因为焦体积内粒子的数目服从泊松分布，因此在所有 τ 时刻，测得由不同粒子产生的光子对的概率均匀。该概率由 $g^{(2)}(\tau)$ 的长时极限给出，在荧光相关光谱中归一化为 1，而非 0。可减去 $g^{(2)}(\tau)$ 中源于粒子间贡献的这一泊松背景，从而分离出单粒子贡献，并估算双光子量子产率与单光子量子产率之比，正如先前文献所报道的那样 [37]，$\frac{<\gamma_{SP}\gamma_{TP}>}{<\gamma_{SP}^2>} = g^{(2)}(\tau=0) - g^{(2)}(T) - 1$，其中 γ_{SP}为单光子量子产率，γ_{TP}为双光子量子产率，T所对应的相关时间远大于光致发光寿命（$T \gg 3$ 纳秒），且远小于粒子扩散时间（$T \ll 10$ μ秒），通常取为$T = 100$ 纳秒。因此，图 2b 中 A 与 B 数值之比表征了

归一化双光子量子产率：QY(TP)/QY(SP)$= 12.8 \pm 2\%$。该数值对激发能量密度具有稳健性；当激发能量密度变化超过一个数量级时，该数值没有明显变化（见图 S8）。由于我们无法排除每个纳米片含有多个单光子发射体的可能性，因此该数值是归一化双光子量子产率的上限。

除反聚束特征外，还观察到聚束肩峰，并且强度关联分别在区域 II 和 III 出现尖峰。该关联尖峰出现在数十纳秒的时间尺度上，而旋转动力学通常发生在这一尺度。进一步的偏振依赖实验在入射光和探测光的偏振配置变化时，监测 $g^{(2)}(\tau)$；其中，$IJK = xyx$表示 IJK 在激发偏振 I下，探测到的 J偏振信号与探测到的 K偏振信号之间的相关性。图 2c 显示，在偏振配置为 $IJK = xyx$ 时，尖峰几乎消失，这进一步证明了其源于旋转。正如其他分子系统的既有文献所报道的，这些现象归因于两个具有正交偏振态的通道之间的负旋转相关性 [49–51]。图 2d 进一步显示，随着激发通量增加，旋转相关尖峰受到显著抑制，而聚束肩峰（区域 II 的隆起）则更加明显。在一些位于基底上的单个六方氮化硼单光子发射体中，也观察到了类似的功率依赖聚束肩峰，并将其归因于亚稳态（寿命最长达 1 μ秒）的搁置态 [24,52–54]。将相关性曲线中的尖峰和隆起计数归一化后，可在图 2e 中更清楚地看到尖峰受到抑制、隆起增强的并行变化

。这种行为是因为旋转诱导的相关性尖峰依赖于特定且明确方向上的吸收和发射跃迁偶极矩 [49]。在较长的 μ秒时间尺度上，多种搁置态介导的弛豫路径会使这些方向随机化 [55]。图 2f-g 展示了不同激发波长下的 S-$g^{(2)}$ 测量结果。使用较短波长的光（450 纳米和 400 纳米）照射时，其 B 值分别比 532 纳米泵浦下低 3 倍和 10 倍；在相近泵浦能量通量下，平均光致发光计数也显著低于 532 纳米激发时的计数（见图 S3）。在单个六方氮化硼单光子发射体中也观察到单光子量子产率对波长的显著依赖性，这可能是由于紫外光激发导致的光漂白效应更为显著 [24,25]。

所获得的纳秒至毫秒动力学为开发定制的 S-SMPP 光谱技术铺平了道路，使其能够以飞秒分辨率解析六方氮化硼单光子发射体中电子与晶格子系统之间复杂而快速的能量再分配。图 3a 中的装置示意图展示了结合光子关联探测的双脉冲激发方案。通过扫描泵浦-探测延迟，SMPP 可记录编码在斯托克斯位移荧光中的瞬态吸收变化，从而直接反映激发态势能面的动态演化（图 3a 插图）或探测光光谱窗口内的能量转移 [34,35]。将其与溶液相方法结合，无需担心光致发光闪烁或光漂白，即可对数百万个高度异质的六方氮化硼单光子发射体进行超快表征。与此处的吸收探测相比，S-SMPP 中的光致发光探测

具有显著优势，因为此处的吸收信号会主要来自宿主材料或非发光缺陷，而非单量子发射体。通过监测二阶荧光关联，布朗扩散运动会产生毫秒级聚束特征（如图 1c 所示）；这些特征可与非相关荧光背景分离，从而表征纯粹的单光子发射体发射强度。

图3b展示了使用光栅光谱仪测得的六方氮化硼单光子发射体溶液的发射光谱。通过这种基于强度的光谱表征，六方氮化硼单光子发射体的光致发光被溶剂拉曼散射信号（详细归属见图 S10）和背景光所掩盖。为揭示真正的单光子发射体发射，我们选取了图3b标示的三个光谱区域进行光致发光相关性表征。图3c显示，区域 I 中的聚束符合光子计数（虚线以上）和总符合计数均明显高于区域 II，这意味着六方氮化硼单光子发射体更倾向于发射能量位于区域 I 的光。区域 III 中几乎未观察到聚束符合光子计数，同时总符合计数较高。通过对符合光子对来源进行交叉验证式分析，可以明确判定区域 III 中占主导的光子计数来自拉曼散射。图3d进一步展示了依波长变化的总计数和聚束光子计数。前者的变化趋势与常规光谱仪测得的 PL光谱十分相似，其中约 630 nm 和 650 nm 处的拉曼散射强度占主导。采用后一种方法时，这些峰消失

同时出现了一个峰值位于 570 nm 的宽峰，这正是六方氮化硼单光子发射体的预期特征 [17, 21]，它代表了从干扰贡献中分离出的样品平均六方氮化硼单光子发射体发射。由于测量涵盖了多个异质单光子发射体，该六方氮化硼峰的光谱范围较宽，为 555–590 nm。与已报道的窄发射线 [15,17,24] 形成鲜明对比的是，这凸显了这种样品平均表征工具的重要性。我们还在补充说明6和图 S9 中以 CdSe/CdS 量子点（QDs）为参照，对 S-SMPP 与 SMPP 进行了比较。结果表明，在样品体积大于干涉体积的溶液相测量中，测量基底上单个发射体时产生的相干性伪影可以被有效消除。

图4a显示了通过对溶液相hBN单光子发射体进行S-SMPP测量得到的超快动力学。在具有 $\sim 12\,\mathrm{mJ/cm^2}$ 激发通量的515-nm泵浦-探测脉冲对之间，延迟时间接近零时出现了典型的光致发光强度凹陷。噪声水平为 $\sim 0.2\%$，比此前在基底上的单分子单色SMPP研究（10 - 30%）低约两个数量级[34,35,39]；此前的研究受有害的光致发光闪烁和光漂白现象限制。拟合函数为测得的激光脉冲持续时间与描述能量弛豫的指数上升函数的卷积（详见补充说明4）[34,39]。提取出的激发态衰减时间常数 t_1 约为 30 ± 14 飞秒，并且如图4b-c所示，在较低激发能量密度下会进一步延长。这些时间尺度呈现

与 CdSe/CdS 量子点的 S-SMPP 测量衰减时间相比，二者存在显著差异（见补充说明6）。光子关联分析进一步证实，整体光致发光强度抑制源于六方氮化硼单光子发射体在激光焦体积内扩散（见图 S11）；当泵浦脉冲与探测脉冲在时间上重叠时，该分析捕捉到光子聚束符合事件明显减少。假设六方氮化硼单光子发射体的吸收截面与金刚石中的氮空位中心相似 [56]，则可估算每个单光子发射体的平均载流子密度（<N>）为~ 1.8，0。9，0。4，分别对应激发通量 12、6.2、2.9 mJ/cm^2，（详见补充说明1）。由于缺陷介导的六方氮化硼单光子发射体可视为振动态与电子自由度耦合的分子系统 [36, 57]，其发射光谱高度依赖于其与声子模式的相互作用，即极化子形成（位移势能面示于图 3a 插图中）。因此，图 4c 插图中所示的 t_1 明显降低，意味着在更高的 <N> 下，极化子形成和结构畸变加速。</final

这类依赖注量的现象可以通过多重激发（例如双极化子）来解释：它们会导致与晶格的相互作用增强，使激发态能量更快速地偏离探测光诱导的受激发射[58]，如图 4d 所示（更多讨论见补充说明 7）。基于修正的 Fröhlich极化子模型，我们通过引入线性耦合的电子-声子系统，并求解子系统之间能量转移的时间演化，构建了这一描述——

系统 [59,60]。详细分析见补充说明 3。光激发后，晶格能量升高，并在总能量守恒的情况下趋于一个渐近值并达到饱和，如图 4e 所示。由于 <N> 处于数量级为 1 的水平，因此在较高注量下，假定相同缺陷位点上存在更多激发电子，从而随后产生不可忽略的多极化子群体。多电子激发缩短了极化子能量弛豫至激光能量带宽（$\sim$ 20meV）之外所需的时间，如图 4e 中虚线所示。模拟得到的弛豫时间 $t_1 = 110$fs（69 fs）与 <N> = 1 （2）的实验数据在数量级上定性一致 $t_1 = 48$ fs（30 fs）。相互印证的实验结果与理论建模进一步估算出电子-声子耦合强度为 $g \sim 50$皮牛顿，对于 <N> = 1而言，即电子施加于晶格上的经典力，如图 4d 所示。它们还给出了特定位点光激发后的空间依赖的应变演化，如图 4f 所示。在实验时间 $\sim$ 60 fs 内，初始受激位点上的局部应变振幅为 $\sim$ 4%，对于 <N> = 1 （关于 <N>= 2，见图 S12）。我们预计，未来发展更先进的模型（例如采用第一性原理计算的光学声子支，并扩展至包含各种缺陷态的实际准三维结构等）将能够更准确地描述多极化子形成动力学。我们进一步指出，测得的 t_1 可以转换为与纯退相干时间（T_2'）密切相关的电子-声子耦合系数；该纯退相干时间是在许多单光子发射体上探测得到的（更多讨论见补充说明 3） [61]。结合

结合图 2b 中测得的自发辐射寿命（T_1），可以提取决定量子计算、量子隐形传态、计量学等核心性能的光学相干时间（T_2），为六方氮化硼单光子发射体的合理设计或新型发射源的发现提供指导。

总之，我们证明了结合 S-$g^{(2)}$ 与采用光子关联检测的 S-SMPP，可在室温下以从毫秒到飞秒前所未有的时间分辨率探测六方氮化硼单光子发射体的样品平均动力学。通过解析多种毫秒至纳秒尺度的动力学过程，可在数百万个单量子发射体中测量归一化双光子量子产率。光谱分辨光子聚束分析可获得不受背景散射影响的六方氮化硼单光子发射体发射光谱。在皮秒至飞秒时间尺度上，提取出的极化子形成动力学显示，随着电子激发数增加，形成过程明显加快；这一现象可用解析方法描述，并可用于评估基准光学相干性。这种溶液相方法具有独特优势，可自动补充样品，对六方氮化硼单光子发射体进行样品平均、无光漂白表征；而密集堆积的薄膜纳米片测量无法与之相比。在这种情况下，发射体之间显著的波函数重叠会导致其他弛豫通道，例如发射体间电荷转移 [62, 63]，并揭示出显著的基底依赖现象 [44,45,64]。对于具有可观测光致发光的六方氮化硼单光子发射体，S-SMPP 也有别于传统瞬态吸收光谱技术；后者容易受到非发光缺陷和基质吸收响应的干扰，甚至被其掩盖。与基于 Kerr

或非线性门控技术的超快光致发光光谱技术[65–67]相比，这种方法无需牺牲光子即可实现皮秒至飞秒分辨率，从而能够对来自单分子或发射体的微弱发光信号进行光子计数。S-SMPP 可轻松升级，以实现多功能超快光谱测量和相干控制，例如在定制的频率和手性下进行激发、态选择性光致发光检测、光谱分辨探测方案、单光子纯度调控等。我们预计，该工具可靠的性能和超快时间分辨率将有助于持续开展合成工作，以改进低维系统中的单量子发射体[43,68]并解决新出现的理论难题[16,21,23,69]。这种方法还可拓展至其他对空气或光敏感、或难以制备成固态的单个生物分子；即使采用最先进的超快技术，研究这些分子也颇具挑战[40,41,70,71]。例如，可为天然环境中的光敏生物分子提供量子相干性的超快“快照”，用于量子生物学研究[34,72]；还可在生理温度下高通量地进行体内和体外细胞筛查，研究电子/质子浴相互作用，并探索其生物医学意义[73,74]。

致谢 J.S.、F.P.、J.A.D. 和 A.M.L. 感谢美国能源部科学办公室国家量子信息科学研究中心提供的支持。Y.S. 感谢能源部科学办公室基础能源科学部材料科学与工程部根据合同 DE-AC02-76SF00515 提供的支持。W.S. 和 M.G.B. 感谢美国能源部基础能

源科学部材料科学与工程部（资助编号 DE-SC0021650）的支持。本研究基于美国能源部科学办公室国家量子信息科学研究中心的资助。作者还感谢 Hendrik Utzat 提供的有益讨论。

作者贡献 † J.S.、Y.S.和F.P.对本项工作贡献相同。J.S.和A.M.L.构思了本研究。在A.M.L.、F.L.和J.A.D.的指导下，J.S.、Y.S.和F.P.开展了实验。在W.E.M.的指导下，F.P.和J.S.解读了S-$g^{(2)}$ 数据。在A.M.L.的指导下，Y.S.和J.S.对S-SMPP数据进行了极化子模拟。在M.G.B.的指导下，W.S.提供了CdSe/CdS量子点。C.S.制备了稀释量子点溶液。C.S.和P.M.进行了透射电子显微镜表征。W.S.、A.M.和A.M.G.参与了数据解读。J.S.、Y.S.和F.P.撰写了稿件，所有作者均提供了重要意见。

竞争性利益 作者声明不存在竞争性财务利益。

其他信息 本文的补充信息可供查阅。有关材料的通信和申请请联系A.M.L.（aaronl@stanford.edu）。

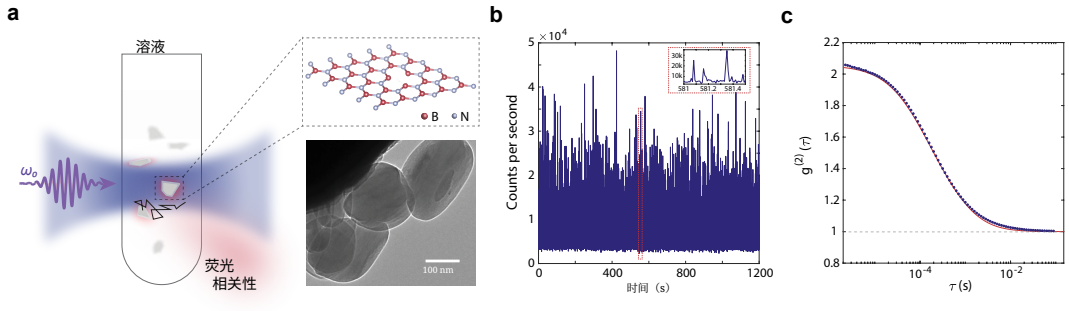


图 1 a，溶液中 hBN 单光子发射体的 S-$g^{(2)}$ 测量示意图。插图展示了 hBN 纳米片的晶格结构和透射电子显微镜图像。**b**，每秒光致发光计数随时间变化，显示出强度波动，这是由于纳米片扩散经过激发激光焦点所致。插图展示了时间窗口为 ~ 0.5 s 的放大光致发光轨迹。**c**，$\tau > 10^{-5}$ s 时的归一化强度关联函数 S-$g^{(2)}$。该轨迹可用平移扩散动力学拟合，并在 $\tau > 10^{-2}$ s 时趋近于 1。

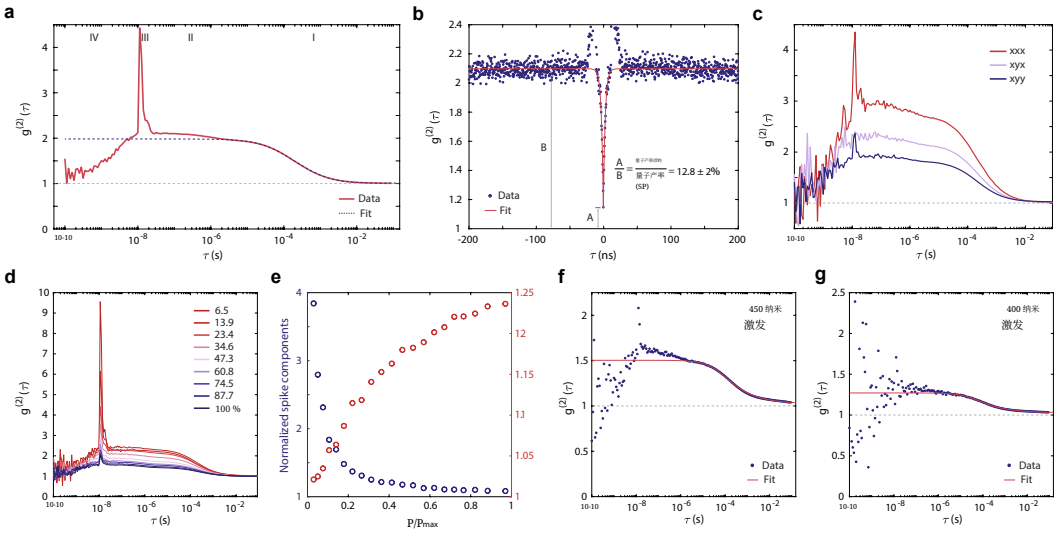


图 2 a，S-$g^{(2)}$ 迹线，窗口范围为 10^{-10} 至 10^{-1} s。除了扩散动力学（> 10^{-5} s，标记为区域 I）外，还可以观察到两个聚束肩峰（2×10^{-8} – 1×10^{-6} s 和 $\sim 2\times10^{-8}$s，分别标记为区域 II 和 III），它们分别对应亚稳搁置态和旋转动力学。时间尺度为 < 10^{-8}s 的反聚束特征（标记为区域 IV）表明发射具有量子特性。**b**，高于 1 的 $g^{(2)}(0)$ 表明存在 TP荧光，而 $g^{(2)}(\tau > 100\ \text{ns})$ 对 FCS关联函数进行采样。**c**，偏振依赖的 S-$g^{(2)}$ 测量。激发偏振固定为x偏振。两个雪崩光电二极管的分析器偏振分别设为 xx、yx 和 yy。在 xyx 配置下，旋转诱导的聚束特征（区域 III 中 $\sim 10^{-8}$ s 处的尖峰）受到强烈抑制。**d**，注量依赖的 S-$g^{(2)}$ 测量显示，随着激发功率增加，关联尖峰受到强烈抑制。**e**，尖峰（蓝点）和隆起（红点）的归一化时间积分关联振幅变化。尖峰分量以较晚时间 τ =

10^{-7} s 处的相关概率密度为基准进行归一化；搁置态诱导分量（区域 II 的隆起）则以从平移 FCS拟合中提取的相关概率密度为基准进行归一化。随着注量增加，归一化尖峰分量大幅减弱，同时隆起贡献增强。**f-g**，在 450 nm 和 400 nm 连续波激光照射下获得的大窗口荧光相关光谱动力学。

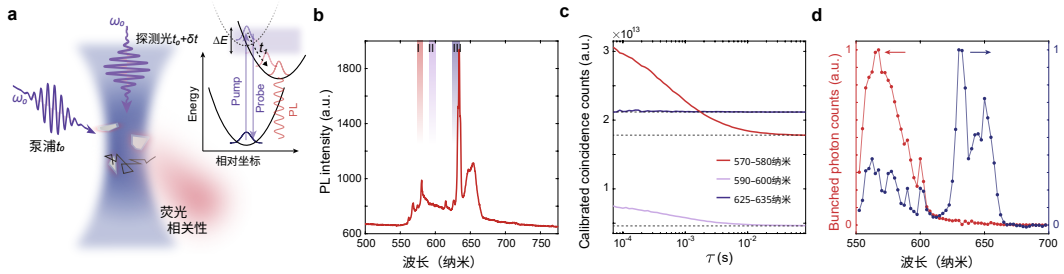


图 3 a，S-SMPP 的实验实现。通过探测脉冲对光激发电子态进行编码，从而改变由此产生的荧光信号，借此获取其动力学信息。由于 PL 背景不具相关性，因此可通过相关检测将其与 SQE 发射分离。插图展示了 SMPP 的能级示意图，其中探测脉冲触发激发态的受激发射。虚线（实线）上方曲线分别表示未考虑（考虑）光激发后晶格弛豫时的势能面。 ΔE 表示激发激光能量展宽， t_1 标示 ΔE中激发态的衰减时间。**b**，用光谱仪测得的溶液相 hBN 单光子发射体的 PL 光谱。hBN 单光子发射体的发射被溶剂拉曼散射和背景光掩盖。**c**，在不同光谱范围内测得的符合计数：570–580纳米、590–600纳米和625–635纳米，分别对应**b**中的区域 I、区域 II 和区域III。区域 I 的曲线在亚毫秒时间尺度上表现出聚束，在区域 II 中减弱，在区域III中消失。区域III的符合计数率较高，这是由乙醇和水的拉曼谱线所致。**d**，蓝色曲线显示总光子计数随探测波长的变化；其形状与**b** 图相似，但分辨率较低，并且同样主要由区域III的拉曼散射谱线构成。红色曲线记录亚毫秒时间窗内的聚束符合计数。未观察到拉曼光子，因此提取出来自hBN单光子发射体的纯PL，其中心位于

～570 纳米波长。

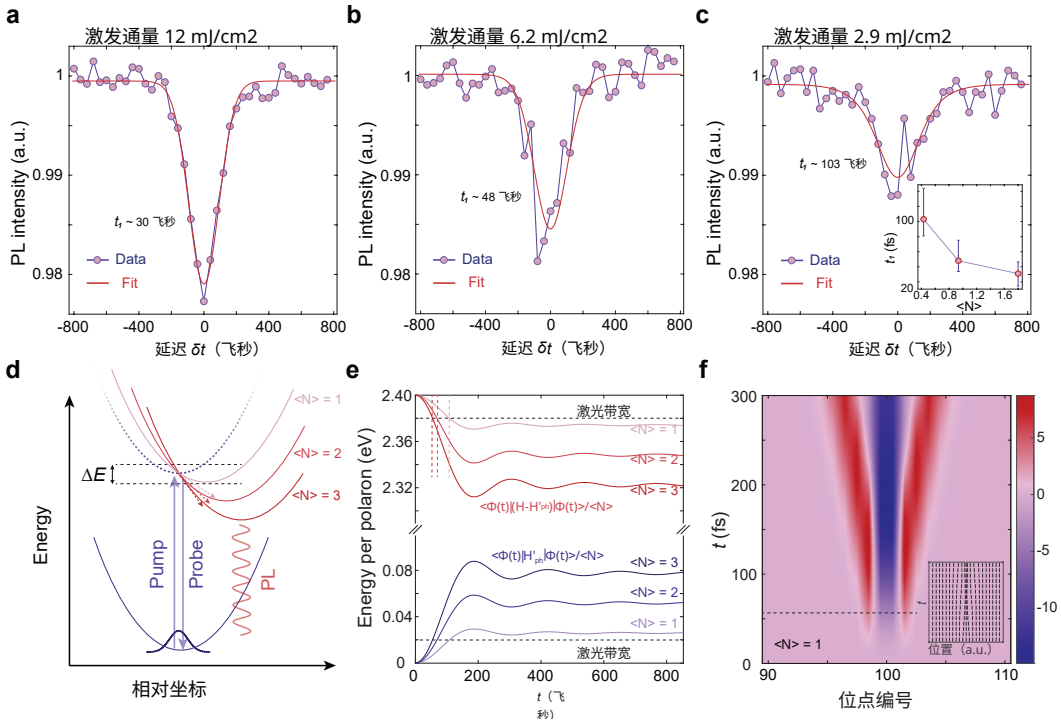


图 4 a对六方氮化硼单光子发射体进行SMPP测量显示，在零泵浦-探测延迟附近，整体光致发光强度降低，噪声水平为 ~ 0.2%。拟合函数是实测激光脉冲强度自相关与用于描述极化子弛豫的指数上升函数的卷积。 t_1 在较低注量下更大。**c** 的插图显示了极化子弛豫时间随平均激发占据数 <*N*>的变化关系。误差棒基于响应的拟合误差和激光脉冲持续时间确定。**d**，随 <*N*>增加时势能的示意图，其中较低的抛物线表示电子基态，较高的抛物线表示激发态，红色箭头表示局域势梯度。**e**，六方氮化硼单光子发射体中极化子形成的模拟时间依赖能量。晶格哈密顿量（减去零点能）的归一化期望值 H'_{ph} 以及总哈密顿量的剩余部分 $H - H'_{ph}$ 以示意方式展示为时间和变化的平均

激发态布居的函数。水平黑色虚线表示激光能量展宽。竖直红色虚线标出超出激光带宽的能量弛豫时间 t_1 。**f**，光激发后局域应变随时间和空间格点的变化。虚线表示 t_1，插图显示了晶格位置演化，其中位移放大了5倍。

参考文献

1. O’Brien, J. L., Furusawa, A. & Vu˘ckovi´c, J. 光子量子技术。*Nature Photonics* **3**, 687– 695 (2009). 2. Lodahl, P., Mahmoodian, S. & Stobbe, S. 光子纳米结构中单光子与单量子点的耦合。*Reviews of Modern Physics* **87**, 347–400 (2015). 3. Aharonovich, I., Englund, D. & Toth, M. 固态单光子发射体。*Nature Photonics* **10**, 631– 641 (2016). 4. Senellart, P., Solomon, G. & White, A. 高性能半导体量子点单光子源。《自然·纳米技术》**12**, 1026–1039 (2017). 5. Aspuru-Guzik, A. & Walther, P. 光子量子模拟器。*Nat.Phys.* **8**, 285–291 (2012). 6. Scarani, V.等。 实用量子密钥分发的安全性。*Reviews of Modern Physics* **81**, 1301–1350 (2009). 7. Gisin, N. & Thew, R. 量子通信。*Nat. Photon.***1**, 165–171 (2007). 8. Castelletto, S. 等。碳化硅室温单光子源。*Nature Materials* **13**, 151–156 (2014). 9. Michler, P. 等。 来自单个量子点的光子在室温下的量子关联。《自然》**406**, 968–970 (2000). 10. Ma, X., Hartmann, N. F., Baldwin, J. K. S., Doorn, S. K. & Htoon, H. 来自碳纳米管孤立掺杂原子的室温单光子产生。《自然·纳米技术》**10**, 671–675 (2015). 11. He, Y.-M. 等。 单层半导体中的单量子发射体。《自然·纳米技术》**10**, 497–502 (2015).

12. Koperski, M. 等。 剥离WSe_2 结构中的单光子发射体。《自然·纳米技术》**10**, 503–506 (2015).

13. Chakraborty, C., Kinnischtzke, L., Goodfellow, K. M., Beams, R. & Vamivakas, A. N. 来自原子级薄半导体的电压控制量子光。《自然·纳米技术》**10**, 507–511（2015年）。

14. Srivastava, A. 等。 单层 WSe_2 中具有光学活性的量子点。《自然·纳米技术》**10**, 491–496（2015年）。

15. Tran, T. T., Bray, K., Ford, M. J., Toth, M. & Aharonovich, I. 六方氮化硼单层中的量子发射。《自然·纳米技术》**11**, 37–41（2016年）。

16. Grosso, G. 等。 来自六方氮化硼原子缺陷的可调谐、高纯度室温单光子发射。《自然·通讯》**8**, 705（2017年）。

17. Spokoyny, B. 等。 六方氮化硼中单量子发射体的光谱扩散对相干性的影响。《物理化学快报》**11**，1330–1335（2020年）。

18. Xu, X.等。 在兼容芯片的基底上确定性地创建六方氮化硼量子发射体。《纳米快报》**21**，8182–8189（2021年）。

19. Tran, T. T. 等。 六方氮化硼点缺陷产生的稳健多色单光子发射。*ACSNano* **10**，7331–7338（2016年）。

20. Chejanovsky, N. *etal.* 六方氮化硼中可见光谱量子发射体的结构特征与光动力学。《纳米快报》 **16**，7037–7045（2016年）。

21. Hayee, F.等。 通过相关光学与电子显微镜揭示六方氮化硼中的多类稳定量子发射体。Nature Materials**19**，534–539（2020年）。

22. Ziegler, J. 等。 通过可控边缘形成在六方氮化硼中实现确定性的量子发射体形成。《纳米快报》**19**，2121–2127（2019年）。

23. Li, C.等。 从六方氮化硼中可扩展且确定性地制备量子发射体阵列。《纳米快报》**21**, 3626–3632（2021年）。

24. Shotan, Z. 等。六方氮化硼中单光子发射体的光诱导修饰。《*ACS* 光子学》**3**, 2490–2496（2016年）。

25. Exarhos, A. L., Hopper, D. A., Grote, R. R., Alkauskas, A. & Bassett, L. C. 悬浮六方氮化硼中量子发射体的光学特征。《*ACS* 纳米》**11**, 3328–3336（2017年）。

26. Schell, A. W., Svedendahl, M. & Quidant, R. 六方氮化硼中的量子发射体具有可调谐的光谱量子效率。《先进材料》**30**,1704237（2018年）。

27. Frantsuzov, P., Kuno, M., Jankó, B. & Marcus, R. A. 量子点、纳米棒和纳米线中普遍存在的发射间歇性。*Nat. Phys.***4**, 519–522（2008年）。

28. Shi, J.等利用超快中红外脉冲控制量子点中的全光学荧光闪烁。《自然·纳米技术》**16**,1355–1361(2021年)。

29. Benson, O., Santori, C., Pelton, M. 与 Yamamoto, Y. 来自单个量子点的受控纠缠光子。《物理评论快报》**84**, 2513–2516 (2000年)。

30. Nair, G., Zhao, J. 与 Bawendi, M. G. 基于光子统计的单个半导体纳米晶体双激子量子产率。《纳米快报》**11**, 1136–1140 (2011年)。

31. Zhao, J., Chen, O., Strasfeld, D. B. 与 Bawendi, M. G. 单个 CdSe（CdS）核（壳）纳米晶体中的双激子量子产率异质性及其与激子闪烁的相关性。《纳米快报》**12**, 4477–4483 (2012年)。

32. Feldman, M. A. 等 六方氮化硼单光子发射体中的声子诱导的多色关联。《物理评论B辑》**99**，020101（2019年）。33. Pan, J.-W. 等 多光子纠缠与干涉测量。《现代物理评论》**84**, 777–838（2012年）。

34. Moya, R.、Norris, A. C.、Kondo, T. 和 Schlau-Cohen, G. S. 使用单分子泵浦-探测光谱观察光合蛋白别藻蓝蛋白中的稳健能量转移。《自然·化学》**14**，153–159（2022）。

35. van Dijk, E. M. H. P. 等 单分子泵浦-探测检测解析了单个及耦合量子系统中的超快途径。《物理评论快报》**94**, 078302 (2005).

36. Grosso, G. 等 六方氮化硼中量子发射体的低温电子-声子相互作用。《*ACS* 光子学》**7**, 1410–1417 (2020).

37. Beyler, A. P. 等 通过溶液相光子关联测量样品平均双激子量子产率。*NanoLett.* **14**, 6792–6798 (2014).

38. Cui, J., Beyler, A. P., Bischof, T. S., Wilson, M. W. B. & Bawendi, M. G. 解构单个纳米晶体的光子流：从分箱到相关性。*Chem.Soc.Rev.* **43**, 1287–1310 (2014).

39. Malý, P., Gruber, J. M., Cogdell, R. J., Manˇcal, T. & van Grondelle, R. 单个捕光复合物中的超快能量弛豫。*PNAS* **113**, 2934–2939 (2016年)。

40. Hildner, R., Brinks, D., Nieder, J. B., Cogdell, R. J. & van Hulst, N. F. 单个捕光复合物中沿不同途径的量子相干能量传递。《科学》 **340**, 1448–1451 (2013年)。

41. Brinks, D. 等。 单分子振动波包的可视化与控制。《自然》**465**,905–908 (2010年)。

42. Preuss, J. A. 等。 单个六方氮化硼色心的共振及声子辅助超快相干控制。《光学》 **9**, 522–531(2022)。

43. Coleman, J. N.等人通过液相剥离层状材料制备的二维纳米片。《科学》**331**, 568–571（2011年）。

44. Shirasaki, Y., Supran, G. J., Bawendi, M. G. & Bulovi´c, V. 胶体量子点发光技术的兴起。*Nature Photonics* **7**,13–23 (2013年)。

45. Galland, C. 等通过光谱电化学揭示的单量子点发光闪烁的两种类型。《自然》**479**, 203–207 (2011年)。

46. Kianinia, M. 等 层状材料中量子发射体的全光学控制与超分辨成像。《自然·通讯》**9**, 874（2018年）。

47. Krichevsky, O. & Bonnet, G. 荧光相关光谱：技术及其应用。《物理学进展报告》**65**, 251–297（2002年）。

48. Bacia, K., Kim, S. A. & Schwille, P. 活细胞中的荧光交叉相关光谱。《自然·方法》**3**, 83–89（2006年）。

49. Kask, P., Piksarv, P., Pooga, M., Mets, U. & Lippmaa, E. 荧光相关实验中旋转贡献的分离。《生物物理学杂志》**55**, 213–220（1989年）。

50. Oura, M. 等 用于研究活细胞中蛋白质结构特性的偏振依赖荧光相关光谱。《科学报告》**6**,31091（2016年）。

51. Dorfschmid, M., Müllen, K., Zumbusch, A. & Wöll, D. 自由基本体聚合过程中的平移扩散与旋转扩散：采用全相关荧光相关光谱（fcFCS）进行的比较研究。《大分子》**43**, 6174–6179（2010年）。

52. Koperski, M. 等氮化硼中量子发射体的实际应用。《科学报告》**11**, 15506（2021年）。

53. John, R. 等金刚石中的明亮光学中心：在室温下具有窄带、高度偏振且近乎无声子荧光的发射。《新物理学杂志》**19**, 053008（2017年）。

54. Neu,E. 等铱衬底上化学气相沉积纳米金刚石中硅空位色心的单光子发射。《新物理学杂志》**13**, 025012（2011年）。

55. Steiner, F., Bange, S., Vogelsang, J. & Lupton, J. M. OLED三重态发射体中跃迁偶极矩取向的自发涨落。《物理化学快报》**6**, 999–1004（2015年）。

56. Wee, T.-L. 等质子辐照的 Ib 型金刚石中氮-空位中心的双光子激发荧光。*J. Phys. Chem. A***111**, 9379–9386（2007）。57. Sio, W. H. & Giustino, F. 二维原子晶体中的极化子。*Nat. Phys.*（2023年）。58. Fisher, A. J., Hayes, W. & Wallace, D. S. 极化子与孤子。*J. Phys.Condens. Matter* **1**, 5567（1989年）。59. Brown, D. W., Lindenberg, K. & West, B. J. 可变形介质中的极化子形成动力学。*J. Chem. Phys.***84**, 1574–1582（1986）。60. Brown, D. W., Lindenberg, K., West, B. J., Cina, J. A. & Silbey, R. 声学链中的极化子形成。*J. Chem. Phys.***87**, 6700–6705（1987）。

61. Takagahara, T. 半导体量子点中激子退相干的理论。《物理评论B辑》*60*，2638–2652（1999年）。

62. Pein, B. C. 等太赫兹驱动发光和巨大斯塔克效应在 CdSe–CdS 胶体量子点中的研究。《纳米快报》**17**，5375–5380（2017年）。

63. Wood, V. 等通过电场驱动电离实现纳米材料的电致发光。《纳米快报》**11**，2927–2932（2011年）。

64. Kuhn, H. 分子系统中能量转移的经典方面。*J. Chem. Phys.***53**, 101–108 (1970). 65. Takeda, J. 等。 适用于超快弛豫过程的光学克尔门控法时间分辨发光光谱。《物理评论*B*辑》**62**, 10083–10087 (2000). 66. Hu, T. 等。 二维 (110) 杂化钙钛矿宽带白光发射的机制。《物理化学快报》**7**, 2258–2263 (2016). 67. Peon, J. & Zewail, A. H. DNA/RNA 核苷酸和核苷：通过飞秒荧光上转换直接测量激发态寿命。*Chem. Phys. Lett.***348**, 255–262 (2001)。

68. Nicolosi, V., Chhowalla, M., Kanatzidis, M. G., Strano, M. S. & Coleman, J. N. 层状材料的液相剥离。《科学》**340**, 1226419 (2013). 69. Li, S., Luo, J., Liu, J. & Tang, J. 全无机卤化物钙钛矿中的自陷激子：基础、现状与潜在应用。《物理化学快报》**10**, 1999–2007 (2019). 70. Piatkowski, L. 等。 单个纳米晶体的超快受激发射显微术。《科学》**366**, 1240–1243 (2019). 71. Xu, J. 等。 迁徙鸣禽隐花色素4的磁敏感性。《自然》**594**, 535–540 (2021). 72. Scholes, G. D. 等。 利用相干性增强化学和生物物理系统中的功能。《自然》**543**, 647–656 (2017). 73. Lippincott-Schwartz, J., Snapp, E. & Kenworthy, A. 研究活细胞中的蛋白质动力学。《自然综述：分子细胞生物学》**2**, 444–456 (2001). 74. Li, G.-W. & Xie, X. S. 活细胞中单分子水平的中心法则。《自然》**475**, 308–315 (2011). 75. Greener, J. D. G. 等。 范德华纳米层和异质结构中的相干声学声子。《物理评论*B*辑》**98**, 075408 (2018)。

方法

S-g$^{(2)}$ 实验装置

溶液相中$^{(2)}$六方氮化硼纳米片的测量采用参考文献 [37] 所述方法完成。所有样品均取自预先配制的悬浮六方氮化硼纳米片溶液，该溶液购自 Graphene Supermarket。将溶液吸入矩形毛细管（VitroCom，0.100×0.200 毫米内径）中，并用毛细管密封剂（Fisher Scientific）密封，以防止溶剂蒸发。使用基于奥林巴斯显微镜（IX73）自行搭建的共聚焦落射荧光装置，以连续波激光光源（532 纳米、450 纳米或 400 纳米）激发样品。激发光聚焦于样品中，并使用同一支油浸物镜（Olympus，Plan Fluorite 100×，NA 1.3）收集发射光。使用 550 纳米长通滤光片（Thorlabs FELH0550）和长通二向色镜（Thorlabs DMLP550R）分离激发光与发射光。用于图 2a–c（f、g）的 532（450、400）纳米激发激光功率为 $\sim$ 120 (275, 245) μ瓦。图 2d–e 中的最大激发功率（100%）为 $\sim$ 240 μ瓦。随后，使用 1:1 望远镜式 200 μ微米针孔对发射光进行空间滤波，并在将其送至 50:50 非偏振分束器（Thorlabs）之前，使用另一片 550 纳米长通滤光片（Thorlabs FELH0550）进行光谱滤波，从而产生两束强度相同的光束。每束光均通过一支 3 厘米消色差透镜聚焦到单光子计数探测器（Picoquant PDM 系列）上。光子到

达时间由 PicoHarp 300（Picoquant）记录。对于基于相关性的光谱测量，旋转多对可调边缘通带滤光片（Thorlabs），以连续改变探测波长。装置示意图见图 S1。图 1a 中的透射电子显微镜图像使用透射电子显微镜（FEI Tecnai）在室温下以 200 千电子伏特的加速电压拍摄。

S-SMPP 实验装置

实验装置示意图如图 S4 所示。通过钛宝石振荡器（KM Lab，800 nm，重复频率 80 MHz）或镱放大器（Coherent CARBIDE，1030 nm，重复频率设为 1 MHz）的输出经 β-硼酸钡晶体进行二次谐波转换，产生 400 nm 或 515 nm 的超快脉冲。激光脉冲经 50:50 分束器分束，由电动位移台调节相对延迟，再由另一个 50:50 分束器重新合束。两束激光在后一分束器处分开，并在两条光路中分别通过两片剃刀刀片进一步滤除杂散光；这能有效消除扫描位移台以实现等能SMPP时产生的功率变化。激发光耦合进入倒置显微镜（Olympus IX73），激发与发射的探测几何结构与 S-$g^{(2)}$ 装置相同。对于六方氮化硼单光子发射体的 S-SMPP 实验，激发波长为 515 nm，功率设为

在物镜前设为 ~ 10 pJ。对于 CdSe/CdS量子点溶液的 S-SMPP 实验，激发波长为 400 nm，物镜前的功率设为 ~ 5 pJ。在进行脉冲持续时间表征时，泵浦脉冲和探测光脉冲在空间上有意在分束器处重叠，因此输出功率会随泵浦-探测延迟而调制。

极化子形成模拟

通过求解修正的一维（1D）Fröhlich极化子模型，计算极化子形成动力学。系统的哈密顿量如下 [59,60]。

$$H = \sum_m E_m a_m^\dagger a_m + \sum_q \hbar\omega_q (b_q^\dagger b_q + \frac{1}{2}) + \sum_{q,m} \chi_m^q \hbar\omega_q (b_q^\dagger + b_{-q}) a_m^\dagger a_m \qquad (1)$$

其中 E_m 是格点 m 处的能量，$a_m^\dagger$（a_m）是格点 m 处激子的产生（湮灭）算符，$b_q^\dagger$（b_q）是声子模式 q 的产生（湮灭）算符。注意，$\sum_q$ 表示第一布里渊区内所有 q 的求和。χ_m^q是格点 m 与声子模式 q 之间的耦合常数。在有序介质中，$\chi_m^q = \chi_{qa}^q \exp(-iqma)$。仅考虑声学声子时，$\omega_q = \frac{2v}{a} \sin\left(\frac{|qa|}{2}\right)$ 和 $\chi^q = \frac{2ig\sin(}{\sqrt{2\hbar MN\omega_q^3}}$，其中 M 是硼和氮原子的约化质量，N 是晶胞总数。我们使用晶格常数 $a = 0.25$ nm 和六方氮化硼薄片的平均尺寸（50 nm）估算 $N \approx 200$。六方氮化硼中的声速为 $v = 3340$ m/s [75]。晶格 — —

[60]

受到电子施加的力，其大小为 $g = 63$ 皮牛顿；该数值通过比较渐近声子系统能量与两倍极化子形成能（≈ 25 meV）得出，适用于六方氮化硼 [57,59,60]。我们假设格点 m' 处有 $N_{m'}$ 个激子，并将激发格点设在一维链的中心，即 $m' = \frac{N}{2}$。因此，系统初态表示为 $|\Phi(t=0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{N_{m'}!}}(a^\dagger_{m'})^{N_{m'}}|0\rangle$，其中 $|0\rangle$ 是被 a_m 和 b_q 湮灭的共同真空态。声子系统的时间演化表征极化子形成时间，其表达式为

$$\begin{aligned}\langle\Phi(t)|\, H_{ph}\,|\Phi(t)\rangle &= \langle\Phi(t)|\sum_q \hbar\omega_q b_q^\dagger b_q\,|\Phi(t)\rangle \\ &= \sum_q 2\hbar\omega_q(\chi^q)^2 N_{m'}^2(1-\cos\omega_q t)\end{aligned} \tag{2}$$

请注意，图 4e 绘制 $\frac{\langle\Phi(t)|H_{ph}|\Phi(t)\rangle}{N_{m'}}$，以表示每次激发对声子子系统贡献的能量转移。格点 n 的相关晶格位移为（详情见补充说明 3）

$$d(n,t) = -\sqrt{\frac{2\hbar}{NM}}\sum_q \frac{\exp[-iq(n-m')a]\chi^q}{\sqrt{\omega_q}} N_{m'}(1-\cos\omega_q t) \tag{3}$$

数据可用性。 支持本研究结论的数据可应要求向通讯作者获取。