arXiv:2603.01897v1 [cond-mat.mes-hall] 2 Mar 2026

分子二聚体光子发射的构型调控

Maximilian K¨ogler，* Nicolas N´eel 和 J¨org Kr¨oger*

研究所 物理研究所，伊尔梅瑙工业大学，D-98693 伊尔梅瑙，德国

电子邮件：max.koegler@tu-ilmenau.de；joerg.kroeger@tu-ilmenau.de

摘要

吸附在 Au(111) 上氯化钠超薄膜上的锡酞菁分子，在扫描隧道显微镜结中由电流激发时会产生电致荧光。通过探究分子单体光子产额对注入电流的依赖关系，可以证明其背后的中性激子发光源于单电子激发过程。单体的光子光谱呈现振动级进和热发光，而二聚体电致荧光的光谱精细结构则源于相邻光学跃迁偶极矩之间的耦合。改变两个分子中其中一个的构型状态，会显著改变二聚体的光子产额。在其中一种双稳态构型下，光发射相较于单体有所增强；在另一种构型下则有所减弱。

关键词：电致发光、扫描隧道显微镜、单分子、激子、相干偶极-偶极耦合

对量子光子发射体的研究，例如半导体量子点、[1–3]原子、[4,5]色心、[6–8]以及分子，[9–14]受到量子技术应用快速发展的推动，例如密码学、信息处理、[15–21]量子计算、[22]量子力学模拟、[23]量子传感[24]和计量学。[25] 同样，基础层面的研究，例如将光子发射所涉及的激子耦合到光学腔以提高光子产额[1]，或一组量子发射体的辐射关联使各个发射体态相干叠加，

将光子发射至光学腔以提高光子产额[26–29]，或一组量子发射体的辐射关联产生各个发射体态的相干叠加[26, 30–41]，均属于该领域备受关注的进展。

扫描隧道显微镜（STM）在探索量子光学效应方面发挥着尤为重要的作用，原因有以下几点。要深入研究量子发射体（如单分子）的结构、电子和光学性质，必须能够达到STM的分辨率范围——原子尺度[42]。此外，利用STM针尖[43,44]逐原子操纵物质，有利于制造由原子或分子发射体构成的人工组装体。再者，研究人员已在分子晶体[45]和单分子[46]中展示了STM诱导发光（STML）光谱学，这为在单原子和单分子尺度探索量子光学开辟了道路。[47,48]

本文工作特别关注的是，与单体的光子产额相比，在NaCl覆盖的Ag(100)上报道的酞菁锌（Zn-Pc）二聚体[37]以及多达十二个Zn-Pc分子的链[41]的光子发射放大。在这两种情况下，近邻分子之间的相干偶极-偶极耦合诱导了集体态，这是所观察到的光子产额增强的基础。本文报告的主要动机是寻找一种分子组装体，使其能够在单分子尺度上对光放大进行外部控制。在NaCl覆盖的Au(111)上使用Sn-Pc 单体和二聚体被证明能够实现这一目标。Sn-Pc分子可通过其大环实现中心锡原子的可逆转移，从而形成两种双稳态构型：锡原子位于分子骨架上方（Sn-Pc-u）和下方（Sn-Pc-d），[49]这两种构型通过来自STM针尖的电荷注入实现。具有uu 构型组合的Sn-Pc 二聚体产生的光子产额大于从Sn-Pc-u 单体观察到的光子产额，而 ud 组合的光发射几乎被抑制。因此，关键发现是Sn-Pc 二聚体在亮光学态与暗光学态之间的可逆切换。此外，由于本文首次报道了Sn-Pc的扫描隧道显微发光，本工作

全面表征了单体和二聚体的电致发光光谱。光子发射源于中性分子激子，并代表单电子激发。虽然Sn-Pc-u 单体的STML光谱因振动级进和热发光而呈现精细结构，但Sn-Pc-u 二聚体产生的发射特征与耦合的分子跃迁偶极矩相符。

图 1a 展示了扫描隧道显微发光（STML）实验的基本扫描隧道显微镜结几何结构：覆金银针尖和一个位于 Au(111) 上超薄氯化钠薄膜表面的 Sn-Pc 分子（详情见补充信息中的图 S1）。按照制备流程（方法），制备得到的氯化钠薄膜厚度为 3 层和 4 层，其表观高度（在 1.9 V 下测量）分别约为 430 pm 和 580 pm，这与先前的研究结果一致。[50] 除非另有说明，所示数据均在 4 层厚的氯化钠岛上采集。

图 1b 展示了单个 Sn-Pc-u 分子的典型扫描隧道显微镜图像。图像中最强的信号来自 Sn 原子；在此分子构型中，该原子朝向针尖。Sn 原子对应的突起中央有一个浅凹陷，据此前的报道，这归因于分子的轨道纹理。[49,51] 四个梅花状异吲哚基团的外侧区域各呈现为两个分裂叶瓣；在分子间隔层上的 Sn-Pc 中也观察到了这一现象，并将其归因于最低未占分子轨道（LUMO）的电荷密度分布。[49]

图 1c 展示了 Sn-Pc-u 在宽广光子能量范围内的光子产额光谱。光学数据处理的详细信息见补充信息（图 S2）。在正电压下，将针尖停在一个分裂叶瓣上方（图 1b 中的圆点），即可获得单体光谱。事实证明，较高的负电压会使 Sn-Pc-u移动，因此不适用于 STML。1.75 电子伏特处的发射峰与此前测得的 Sn-Pc 在苯溶液中的吸光度最大值 1.78 电子伏特一致。[52,53]两种情况下的发射峰值与吸光度最大值存在差异，这很可能是由于介电环境不同所致。与理论研究一致，[54] Sn-Pc吸收

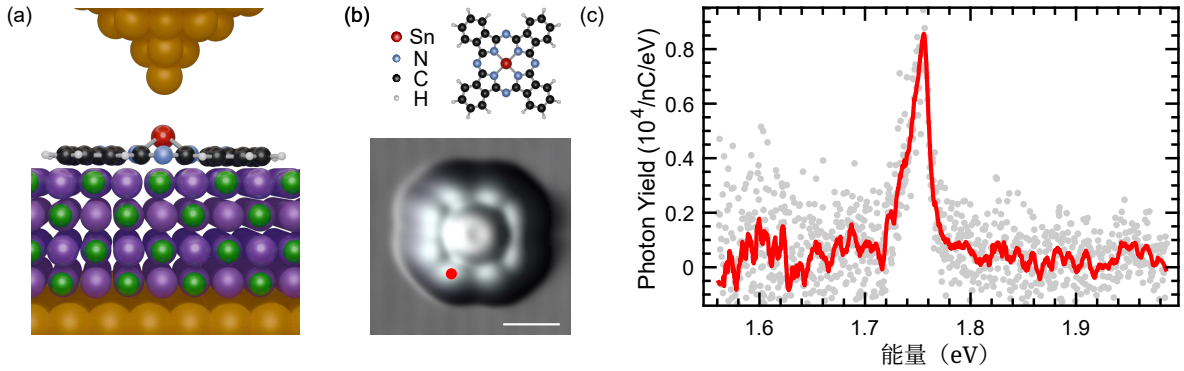


图1：Sn-Pc-u 单体的电致发光光谱学。(a) 结几何构型示意图，包含一个覆金针尖、Au(111)的顶层表面（黄色），以及位于4层原子氯化钠（Na：绿色，Cl：紫色）之上的单个Sn-Pc-u 分子（H：白色，C：黑色，N：蓝色，Sn：红色）。(b) 上：弛豫后的Sn-Pc真空结构俯视图。下：氯化钠上的单个Sn-Pc-u 分子的恒流STM图像（样品电压：1.9 V，电流：20 pA；灰度范围对应的表观高度为0 pm（暗）至695 pm（亮））。比例尺为1 nm。(c) 在(b)中圆点所示位置上方，以2.5 V、80 pA采集180 s得到的Sn-Pc-u 宽范围STML光谱（圆点）。实线表示平滑处理后的数据。

被归属于 Q带，其主要涉及从最高占据分子轨道（HOMO）到最低未占分子轨道（LUMO）的电子激发。因此，图 1c 中可见的 Sn-Pc-u 光子发射谱线可以合理地归因于该分子的中性Q激子。由于在获得足够光子信号所需的隧穿间隙参数下，Sn-Pc-d 单体会意外转化为 Sn-Pc-u ，因此难以测得其电致荧光光谱。

图2详细分析了具有增强光学分辨率的 Sn-Pc-u 单体和二聚体的电致荧光光谱学。图2a展示了单个 Sn-Pc-u分子的发射光谱。除了能量为 $E_{00} = 1.758$电子伏特的电子激发态（S_1）到电子基态（S_0）的主跃迁外，在低于（E_{i0}）和高于（E_{0i}） $S_1 \rightarrow S_0$ 跃迁的能量处均观察到了光谱精细结构（虚线）。 $E_{i0} < E_{00}$ 的发射特征归因于振动级进，而具有 $E_{0i} > E_{00}$ 的一组发射线则归因于热发光。$E_{\nu\nu'}$ 中的下标表示 S_0 （ν）和 S_1 （ν'）的振动态，其中 $\nu = 0$ （$\nu' = 0$）

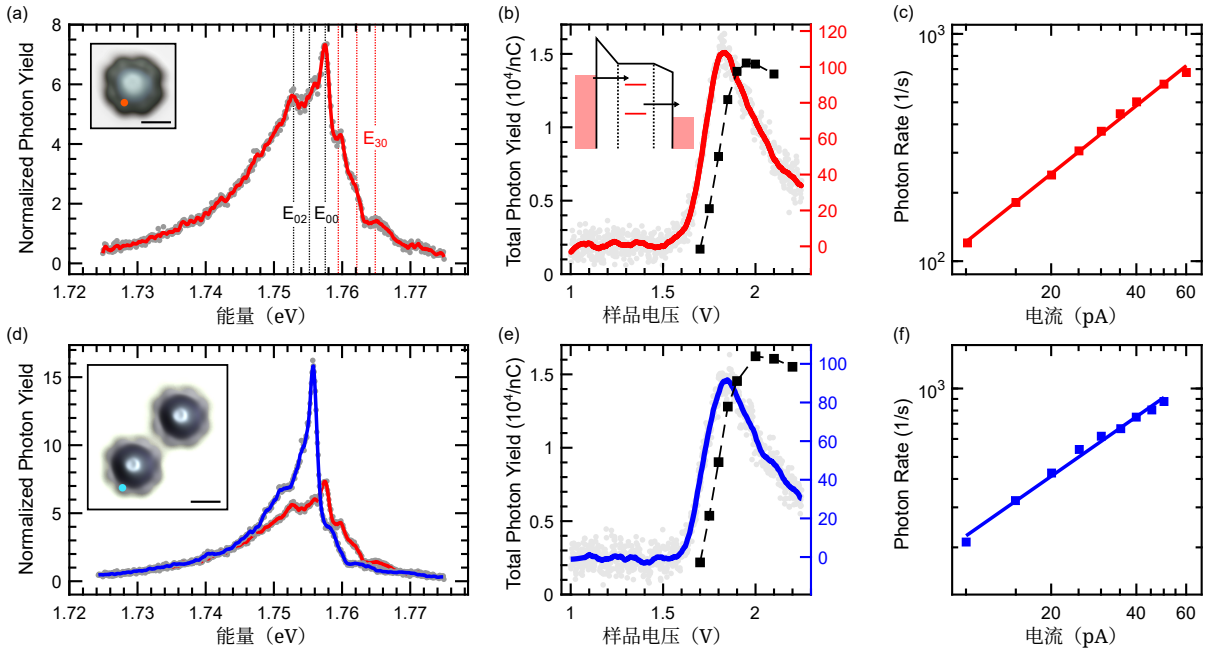


图2：Sn-Pc-u 单体和二聚体的光子发射特性。(a) 在 1.9 V、50 pA 下记录 180 s 得到的 Sn-Pc-u 光子产额光谱。数据以使用同一针尖在裸露的氯化钠岛上方采集的针尖诱导等离激元光谱进行归一化。插图：Sn-Pc-u 的恒高STM图像（1.9 V，灰度表示电流范围为 10 pA（暗）至 100 pA（亮），比例尺：1 nm）。圆点表示进行发光光谱测量时的针尖位置。(b) 在与光谱相同的位置上方记录的 dI/dV 恒高光谱（圆点；反馈回路参数：1.9 V、20 pA）。实线表示平滑后的数据。方块表示 (a) 中的积分光谱光子产额，虚线为视觉引导线。插图：示意针尖与样品的电子化学势与分子前线轨道的能级排列，展示隧穿电子共振激发分子的过程。箭头表示电子从针尖穿过真空势垒隧穿至最低未占分子轨道，以及从最高占据分子轨道穿过氯化钠势垒隧穿至样品。(c) 1.9 V 下光子发射率（方块）随结电流的变化。实线为数据的幂律拟合。(d)–(f) 与 (a)–(c) 相同，但对象为 Sn-Pc-u 二聚体。(d) 中二聚体光谱的采集时间为 240 s，并添加了使用与二聚体光谱相同的针尖记录的单体光谱（红色）以供比较。(d) 的插图：人工组装的 Sn-Pc-u 二聚体的恒高扫描隧道显微镜图像（1.9 V，灰度表示电流范围为 10 pA（暗）至 75 pA（亮），比例尺：1 nm）。

反映了 S_0 (S_1) 的振动基态。分别针对 $E < E_{00}$ 和 $E > E_{00}$ 的数据，采用等间距洛伦兹线形的叠加进行拟合（补充信息，图 S3），结果重现了发射光谱，并得出 S_0 和 S_1的振动能量量子分别为 2.5 meV 和 3.0 meV。这类低能量振动激发可归属于受阻转子，它们代表分子的受阻转动，在其他酞菁分子中也曾观察到。[55]

图 2b 对比了 Sn-Pc-u 单体的 LUMO 相关 dI/dV 特征（圆点）与总光子产额（方块）；后者表示能量区间 1.7 eV $\leq E \leq$ 1.8eV 内的积分光谱光子产额（总光子产额）。随着电压升高，LUMO 相关信号增强，并在 1.8 V 时达到最大值。总光子产额也呈现相同趋势，但整体向较高电压偏移了 ≈ 0.2V。因此，对于 Sn-Pc-u 的光子发射，针尖电子化学势必须与 LUMO 对齐（图 2b 插图）。此外，假设 HOMO 与样品电子化学势对齐，则 Sn-Pc-u 的 Q 激子由附着在 LUMO 上的一个电子和转移至 HOMO 的一个空穴构成，这与多种分子的电致发光中观察到的情况一致。[,46,56–59] 考虑到氯化钠薄膜上的电压降，以及所求 LUMO（HOMO）与测得的负（正）离子共振之间的偏差，这一假设与分子前线轨道的 dI/dV 光谱学结果相符（补充信息，图 S4）。[60] 一个电子和一个空穴附着于前线轨道能级，也反映了分子处于中性态时的光子发射。通过考察光子发射率（即总光子产额与电流的乘积）对电流的依赖性，发现其呈现幂律行为 I^{α}，其中 $\alpha = 0.99 \pm 0.05$（图 2c）。指数接近于 1，证明电子到光子的转换是一个单电子过程。

通过用针尖将一个单体推向第二个 Sn-Pc-u分子来制备二聚体。操作时采用 -3.1V 和 20 pA 的反馈回路参数，并将针尖置于被推动单体的一个异吲哚基团上方（补充信息，图

S5）。图2d显示了一个 Sn-Pc 二聚体在 uu 构型下的电致荧光光谱，其中二聚体组分相距 2.3 nm（以 Sn 中心之间的距离测量，见图2d插图）。与单体光谱相比，光谱质心红移了 $\approx$ 2meV，且分子间距越小，红移幅度越大（补充信息，图 S6）。此外，二聚体的最大光子产额几乎是单体的两倍，同时其光谱整体宽度小于单体光谱。进一步而言， uu 二聚体光谱中可见的光谱精细结构性质不同，将在下文讨论。最低未占分子轨道的 dI/dV 特征变化反映在总光子产额的电压演变中（图2e），与单体中观察到的情况类似。因此，电极化学势与前线轨道对齐是二聚体发生光子发射的必要条件；这种发射也发生在该 uu 杂化体的中性态中。光子发射率随隧穿电流呈幂律行为（图2f），其指数为 $\alpha = 0.87 \pm 0.08$，在不确定度范围内与单体中观察到的指数相似。

虽然单体和二聚体电致发光的总光子产额随电压的变化，以及光子发射率的电流依赖性相似，但单体和二聚体光发射的空间依赖性却截然不同（图3）。要解释这些差异，就必须揭示二聚体发光精细结构具有不同的本质。为探究 Sn-Pc-u单体（图3a）的空间发射特性，我们将针尖停在 8 个叶瓣上方。各叶瓣处的单体光谱线形相似，且主要由归因于 $S_1 \rightarrow S_0$ 跃迁的发射峰主导（图3a 中的灰色条带）。其位置变化至多为 1 电子伏特。这些变化可能是由纳米腔等离激元与分子跃迁偶极矩耦合所引起的光子朗姆位移[26] 导致的。光子产额的空间分布幅度随叶瓣而显著变化，这种变化并不反映分子的 C_{2v} 对称性。尽管迄今尚无明确的理由解释这一现象，但确切的

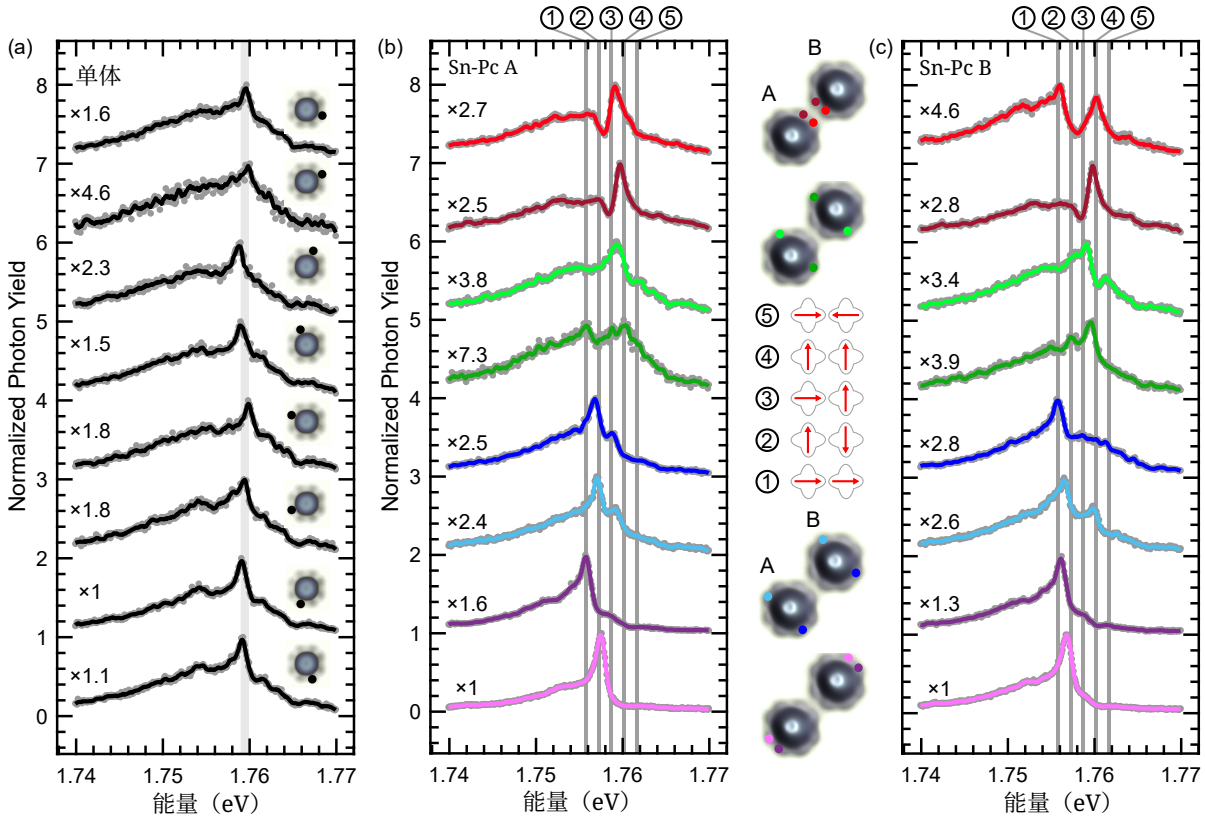


图3：Sn-Pc-u 单体和 uu二聚体的空间分辨电致发光光谱。(a) 归一化单体光谱光子产额随位置的变化（1.9 V，50 pA，120 s）。光谱测量位置以恒高 STM 图像中的圆点标示（1.9 V，2.3 nm $\times$ 2.3 nm，灰度表示电流范围为 2 pA（暗）至 30 pA（亮））。竖直色带宽度为 1 meV，标示所有光谱中的 $S_1 \rightarrow S_0$ 跃迁。(b)、(c) 在标示位置（圆点）测得的归一化 uu 二聚体光谱光子产额随位置的变化（1.9 V，50 pA，120 s）。光谱测量位置以恒高 STM 图像中的圆点标示（1.9 V，5 nm $\times$ 5 nm，灰度表示电流范围为 10 pA（暗）至 75 pA（亮）），其中二聚体的各个单体分子分别标记为 A和 B。竖线 1–5 表示形成精细结构的偶极耦合激子态（见 (b) 和 (c) 之间的示意图）。(a)–(c) 中的光谱均按各自的最大值归一化，并沿纵向错开显示。

位于原子级氯化钠晶格上的叶瓣位置可能很重要。事实上，将原子分辨的氯化钠晶格外推至 Sn-Pc-u 单体下方后可以发现，异吲哚基团占据的吸附位点并不等价（补充信息，图 S7）。

与单体的观测结果形成鲜明对比的是，二聚体光谱光子产额在 6 meV 的能量区间内出现明显峰值（竖线），其信号强度会随光谱测量位置不同而显著变化（图3b、c）。总共可识别出 5 个主要跃迁峰。同时，二聚体的空间分辨 $\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$光谱（图2e 和补充信息中的图 S4）与单体数据相似，这反映出光子发射的电子能级排列在空间上未发生变化。因此， uu 二聚体的发光精细结构可用相干分子间跃迁偶极耦合（TDC）来解释；此前已有研究报道 Zn-Pc 寡聚体中存在这种耦合。[37] 由于 TDC，对于两个跃迁偶极矩中的每一个，分子二聚体均表现出两个单激子态，其波函数为 $\Psi^{\pm} = (\psi_{1\mathrm{e}}\psi_{2\mathrm{g}} \pm \psi_{1\mathrm{g}}\psi_{2\mathrm{e}})/\sqrt{2}$其中， $\psi_{k\mathrm{g}}$、 $\psi_{k\mathrm{e}}$ 分别表示单体的基态（g）和激发态（e）激子态 $k = 1$、2。相应的二聚体激子能量为 $E^{\pm} = E_{00} + \Delta \pm |J|$，其中 E_{00}为单体激子能量， Δ 为二聚体基态与激发态之间的范德华能量差， $|J|$ 为单体跃迁偶极矩之间的耦合强度 $\boldsymbol{\mu}_k$。在点偶极近似下，[61] $J = J_0\,[\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_2 - 3(\boldsymbol{\mu}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{r}})(\boldsymbol{\mu}_2 \cdot \hat{\boldsymbol{r}})]$ 其中 $J_0 = 1/(4\pi\varepsilon_0 r^3)$、 ε_0、 r 分别为真空介电常数、单体的中心间距，而 $\hat{\boldsymbol{r}} = \boldsymbol{r}/r$ 为相应的单位距离矢量。为计算 J，需考虑 $\boldsymbol{\mu}_k$ 的不同取向。平面型 Zn-Pc 的跃迁偶极矩平行于分子平面，[37]而 Sn-Pc 的三维羽毛球拍状几何构型（图1a）[49,54,62] 可能使 $\boldsymbol{\mu}_k$呈面外取向。然而，单体激子涉及最高占据分子轨道和最低未占分子轨道，它们主要局限于 Sn-Pc 近乎平面的异吲哚基团中。[52–54]因此，Sn-Pc 的跃迁偶极也假定为平面取向。进而，将 $\boldsymbol{\mu}_k$ 的方向定义为 $\uparrow$， $\downarrow$垂直于 $\hat{\boldsymbol{r}}$ ，而 $\leftarrow$、 $\rightarrow$ 平行于 $\hat{\boldsymbol{r}}$，则可得到 5 种跃迁偶极耦合模式（图3b、c） $\rightarrow\rightarrow$(1)、 $\uparrow\downarrow$ (2)、 $\rightarrow\uparrow$ (3)、 $\uparrow\uparrow$ (4)、 $\rightarrow\leftarrow$(5)，其能量分别为 $-2\mu^2 J_0$、 $-\mu^2 J_0$、0、 $\mu^2 J_0$、 $2\mu^2 J_0$，

对于 $\mu = |\boldsymbol{\mu}_1| = |\boldsymbol{\mu}_2|$，预期会出现这些模式。基于上述假设，可根据实验数据确定 $\mu^2 J_0$：它等于相邻光子产额光谱峰（图3b、c 中的竖线）之间的平均距离，结果为（1.5 ± 0.2）meV，与 Zn-Pc 报道的最小分裂值（（3.0 ± 1.5）meV）相当。[37] 在少数光谱中，两个相邻竖线所界定的能量之间出现了一个较宽的光子产额光谱峰，这很可能是两个相邻峰叠加所致。

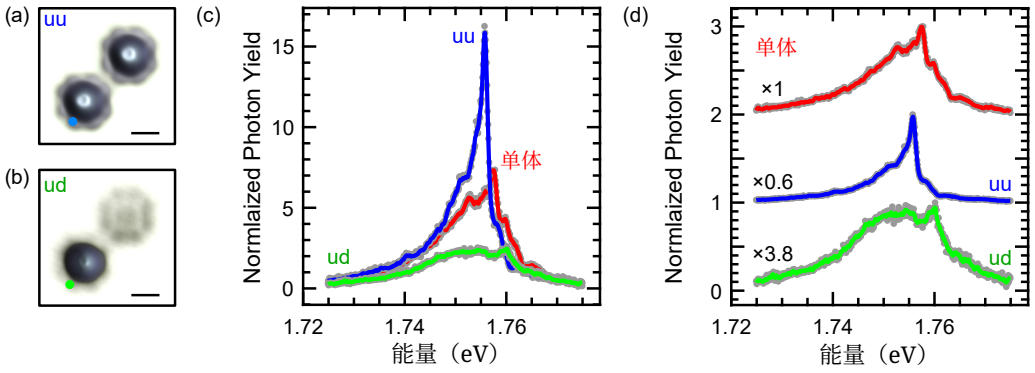


图4： uu 和 ud Sn-Pc 二聚体的电致荧光。(a)、(b) uu (a)和 ud (b)二聚体的恒高STM图像（1.9 V，灰度表示电流，范围分别为(a) 10 pA、(b) 2 pA（暗）至(a) 75 pA、(b) 25 pA（亮），比例尺：1 nm）。(c) Sn-Pc-u 单体以及处于 uu 和 ud 构型的Sn-Pc 二聚体的归一化光子产额光谱（1.9 V，50 pA，240 s）。所有光谱均使用同一针尖，在(a)、(b)中圆点所示位置上方记录。它们以裸氯化钠上方的针尖等离激元发光光谱为基准进行归一化。(d) 与(c)相同，但光谱按各自最大值归一化并沿垂直方向偏移。

在讨论 TDC 模型中光子产额的增强之前，先讨论 ud 构型下二聚体的电致发光。在电子注入的激发下，Sn原子可以在分子大环中可逆地转移，这一现象最初在分子解耦层[49] 中得到证明，后来也在各种基底[63–65]上得到验证。在负电压下，将针尖置于 Sn-Pc-u 分子的中心锡原子上方，会导致 $u \rightarrow d$ 转换；而在正电压下则实现 $d \rightarrow u$ 转换（补充信息，图 S5）。不同于 Sn-Pc-u，对于 Sn-Pc-d，异吲哚基团朝向针尖突出，中心成像为凹陷。图4比较了电致

发光光谱学中 Sn-Pc 二聚体在 uu （图4a）和 ud （图4b）构型下的表现。为避免在电致发光光谱学所需的较高正电压下意外发生 $d \rightarrow u$ 转换，所有光谱（图4c）均在 Sn-Pc-u 分子上方记录。虽然二聚体的 uu 构型的光子产额光谱约为单体的 2 倍，但 ud 构型产生的最大光子产额光谱比单体发射低近 4 倍，也就是说， uu 和 ud 二聚体的最大光子产额光谱相差超过 6 倍。此外，在 ud 二聚体的发射光谱中几乎观察不到光谱精细结构。相反，ud 二聚体光谱的形状类似于单体光谱的宽背景，只是在单体主 $S_1 \rightarrow S_0$ 发射的位置出现了一个凹陷。1.76 电子伏特处较尖锐的特征可能源于 TDC 模型中偶极耦合的 $\uparrow\uparrow$ 激子模式（图4d）。

本文其余部分将尝试解释 uu 和 ud Sn-Pc 二聚体光子产额的显著差异。与 u 单体相比， uu 二聚体电致发光的强烈增强让人联想到超辐射；超辐射描述的是一种协同光学效应，其源于量子发射体的辐射关联[66] ，这种关联由分子间偶极-偶极耦合产生，并形成量子相干的集体态。[66–68]已有研究报道了利用扫描隧道显微发光观察到的 Zn-Pc 寡聚体超辐射现象。[41]与本文报道的结果一致，随着寡聚链长度增加，光子产额提高，电致发光光谱的宽度变窄，其质心发生红移。从 Zn-Pc 单体到二聚体的转变中，这一效应尤为明显。[41] 上文用于解释 uu 二聚体电致发光精细结构的 TDC 模型也支持超辐射情景：与单体相比，偶极耦合的 $\uparrow\uparrow$激子态在 uu 二聚体中显著增强，这暗示了两个独立单体跃迁偶极矩的同相叠加。于是，人们很容易将ud 二聚体较低的光子产额与亚辐射态联系起来。然而，Sn-Pc-d 的跃迁偶极矩

预计与 Sn-Pc-u的相同，并且它们在 ud 二聚体中的耦合相较于 uu 二聚体不太可能发生改变。[52,54] 事实上，构成该激子的分子轨道是大环外围的最高占据分子轨道和最低未占分子轨道，而构型转换几乎不会影响这一位置。 ud 二聚体光子产额的降低可能是由 Sn-Pc-d 单体不同的发射特性所致，具体而言如下。首先，尽管 Sn-Pc-d 的电致发光光谱学在实验上无法实现（见上文），近期一项针对氯化钠覆盖的 Au(111) 上 VO-Pc 的扫描隧道显微发光研究，为所提出的发射特性构型变化提供了间接证据。[69] 对于由吸附分子骨架上方和下方的氧原子所定义的两种分子构型，研究显示其主发射峰相差 ≈ 25电子伏特。其次，在氯化钠覆盖的 Ag(111) 上，Pt-Pc（1.945 电子伏特）和 Zn-Pc（1.901电子伏特）的 Q 激子相关电致发光中也观察到了类似差异。[70] 由这些分子形成异二聚体后，二聚体的主发射峰显著红移至 1.887电子伏特。在当前情况下，类似情景也可能适用于 ud二聚体。

总之，通过改变构成分子二聚体的其中一个单体的构型，可以控制氯化钠覆盖的 Au(111)上Sn-Pc分子二聚体的发光。构型切换具有可逆性，因此能够在单分子尺度上开启和关闭光发射。根据对比单体的扫描隧道显微发光（STML）光谱与二聚体的光谱数据，推测亮光学态可能源于超辐射：单体的STML光谱呈现振动级数和热发光，而二聚体光谱的精细结构则由单体跃迁偶极矩相干耦合所产生的激子态导致。暗光学态暂且归因于红移的主发射，这可能是由单体双稳态分子构型具有不同的发射特性所致。本文所展示的发现体现了对量子相干过程的外部控制，即按需呈现亮、暗光学态，这对于量子光源纳米技术可能尤为重要。

方法

实验采用在超高真空（10^{-9}Pa）和低温（5 开尔文）下运行的扫描隧道显微镜进行。通过 Ar^+ 离子轰击和退火清洁并制备Au(111)表面。将纯净氯化钠（纯度： ≥ 99%）在890 K下升华，沉积到室温下洁净的Au(111)上。使用石英微天平控制氯化钠通量。沉积氯化钠100 s后，将覆盖的样品在470 K下退火，得到覆盖率为50%、厚度为3至4个氯化钠原子层的样品。Sn-Pc分子的固相从加热至780 K的陶瓷坩埚中升华。将分子沉积到冷却至6 K的氯化钠覆盖样品表面2 min后，覆盖度约为每80 nm $\times 80$ nm含20个Sn-Pc分子。经化学蚀刻并随后用Ar^+轰击的银丝用作针尖材料。在洁净Au表面进行场发射并反复压痕，推测使基底材料覆于针尖顶端。将单个原子从针尖转移到样品上，形成特别尖锐且稳定的探针。[71–74] 图像以恒电流和恒高度模式采集，偏压施加于样品，并使用Nanotec Electronics WSxM软件进一步处理。[75] 通过对样品直流电压进行正弦调制（5 mV、726 Hz），并用锁相放大器测量隧穿结交流电流响应的第一谐波，进行$\mathrm{d}I/\mathrm{d}V$ 光谱测量。进行电致发光光谱测量时，一对透镜（一个置于真空腔体内，另一个置于腔体外）收集隧穿结发出的光（补充信息，图 S1）。使用每毫米刻线数分别为1200（300）的光栅记录高分辨率（宽范围）光学光谱。

相关内容

补充信息

补充信息可在 ACS 出版物网站上通过数字对象标识符：[hyperlink DOI]免费获取

使用扫描隧道显微镜进行电致发光检测和光谱学、电致发光数据处理、Sn-Pc-u 单体电致荧光分析、Sn-Pc 单体和二聚体轨道的光谱学、二聚体的制备和构型分子态的控制、二聚体发射对单体间距的依赖性、Sn-Pc 在超薄氯化钠薄膜上的吸附（PDF）

数据可用性声明

由于在本研究项目条款范围内，从技术上不可行，和/或准备、存储及托管数据的成本过高，支持本文研究结果的数据在发表时无法公开获取。经合理请求，可向作者获取这些数据。

作者贡献

M.K. 完成了实验并分析了数据。M.K 和 J.K. 撰写了稿件。J.K. 构思了实验。所有作者都讨论了数据及其解释，并对稿件的最终版本提出了意见。

致谢

谨此感谢德国联邦教育与研究部通过“Forschungsla- bore Mikroelektronik Deutschland (ForLab)”计划提供的资助。并感谢与

Daniel Wegner 就光探测技术问题进行的讨论，以及与 Lorenz Meyer、Marvin Kuß 和 Robert Henninger 的交流。

参考文献

(1) Michler, P.; Imamo˘glu, A.; Mason, M. D.; Carson, P. J.; Strouse, G. F.; Buratto, S. K. 室温下单个量子点发出的光子之间的量子关联。《自然》2000年, 406, 968–970。

(2) Yuan, Z.; Kardynal, B. E.; Stevenson, R. M.; Shields, A. J.; Lobo, C. J.; Cooper, K.; Beattie, N. S.; Ritchie, D. A.; Pepper. 电驱动单光子源。《科学》2002年, 295, 102–105。

(3) Santori, C.; Fattal, D.; Vu˘ckovi´c, J.; Solomon, G. S.; Yamamoto, Y. 来自单光子器件的不可区分光子。《自然》2002年, 419, 594–597。

(4) Kimble, H. J.; Dagenais, M.; Mandel, L. 共振荧光中的光子反聚束。《物理评论快报》1977, 39, 691–695.

(5) Kuhn, A.; Hennrich, M.; Rempe, G. 用于分布式量子网络的确定性单光子源。《物理评论快报》2002, 89, 067901.

(6) Brouri, R.; Beveratos, A.; Poizat, J.-P.; Grangier, P. 金刚石中单个色心荧光的光子反聚束。《光学快报》2000年, 25, 1294–1296.

(7) Mizuochi, N.; Makino, T.; Kato, H.; Takeuchi, D.; Ogura, M.; Okushi, H.; Nothaft, M.; Neumann, P.; Gali, A.; Jelezko, F.; Wrachtrup, J.; Yamasaki, S. 室温下金刚石中的电驱动单光子源。《自然·光子学》2012年, 6, 299–303.

(8) Iwasaki, T. 等. 金刚石中的锗空位单色心. 《科学报告》2015年, 5, 12882.

(9) Basch´e, T.; Moerner, W. E.; Orrit, M.; Talon, H. 固体中单个染料分子被捕获时的荧光光子反聚束. 《物理评论快报》1992年, 69, 1516–1519.

(10) Lounis, B.; Moerner, W. E. 室温下来自单分子的按需单光子发射。《自然》2000年, 407, 491–493。

(11) Kiraz, A.; Ehrl, M.; Hellerer, T.; M¨ustecaplıo˘glu, O. E.; Br¨auchle, C.; Zumbusch, A. 来自单分子的不可区分光子。《物理评论快报》2005年, 94, 223602。

(12) Lettow, R.; Rezus, Y. L. A.; Renn, A.; Zumofen, G.; Ikonen, E.; G¨otzinger, S.; San- doghdar, V. 来自远程有机分子的可调不可区分光子的量子干涉。《物理评论快报》2010年, 104, 123605。

(13) Nothaft, M.; H¨ohla, S.; Jelezko, F.; Fr¨uhauf, N.; Pflaum, J.; Wrachtrup, J. 室温下单分子的电驱动光子反聚束。《自然·通讯》2012年,3, 628.

(14) Rezus, Y. L. A.; Walt, S. G.; Lettow, R.; Renn, A.; Zumofen, G.; G¨otzinger, S.; San- doghdar, V. 单分子单光子光谱学。《物理评论快报》2012年, 108, 093601.

(15) Bohnet, J. G.; Chen, Z.; Weiner, J. M.; Meiser, D.; Holland, M. J.; Thompson, J. K. 一种腔内光子数少于一个的稳态超辐射激光器。《自然》2012年, 484, 78–81.

(16) Asenjo-Garcia, A.; Moreno-Cardoner, M.; Albrecht, A.; Kimble, H. J.; Chang, D. E. 利用原子阵列中的亚辐射和“选择性辐射”指数级提升光子存储保真度。Physical Review X 2017年, 7, 031024.

(17) Facchinetti, G.; Jenkins, S. D.; Ruostekoski, J. 利用原子阵列中的亚辐射关联存储光。《物理评论快报》2016年, 117, 243601.

(18) Wild, D. S.; Shahmoon, E.; Yelin, S. F.; Lukin, M. D. 原子级薄材料中的量子非线性光学。《物理评论快报》2018年, 121, 123606.

(19) Guimond, P.-O.; Grankin, A.; Vasilyev, D. V.; Vermersch, B.; Zoller, P. 远距离原子阵列中的亚辐射贝尔态。《物理评论快报》2019年，122，093601。

(20) Kimble, H. J. 量子互联网。《自然》2008年，453，1023–1030。

(21) Aharonovich, I.; Englund, D.; Toth, M. 固态单光子发射体。《自然·光子学》2016年，10，631–641。

(22) Chan, M. L.; Bell, T. J.; Pettersson, L. A.; Chen, S. X.; Yard, P.; Sørensen, A. S.; Paesani, S. 针对量子发射体定制基于融合的光子量子计算方案。《PRX量子》2025年，6，020304。

(23) Aspuru-Guzik, A.; Walther, P. 光子量子模拟器。《自然·物理》2012年, 8, 285–291.

(24) Barzanjeh, S.; Xuereb, A.; Gr¨oblacher, S.; Paternostro, M.; Regal, C. A.; Weig, E. M. 面向量子技术的光机械学。《自然·物理》2022年, 18, 15–24.

(25) Lombardi, P.; Trapuzzano,M.; Colautti, M.; Margheri, G.; Degiovanni, I. P.; L´opez, M.; K¨uck, S.; Toninelli, C. 应用于量子辐射度学的基于分子的单光子源。《先进量子技术》2020年, 3, 1900083.

(26) Zhang, Y.; Meng, Q.-S.; Zhang, L.; Luo, Y.; Yu, Y.-J.; Yang, B.; Zhang,Y.; Esteban, R.; Aizpurua, J.; Luo, Y.; Yang, J.-L.; Dong, Z.-C.; Hou, J. G. 单分子与等离激元纳米腔之间相干相互作用的亚纳米级控制。《自然·通讯》2017年, 8, 15225.

(27) Imada, H.; Miwa, K.; Imai-Imada, M.; Kawahara, S.; Kimura, K.; Kim, Y. 耦合等离激元-激子系统中能量动力学的单分子研究。《物理评论快报》2017年, 119, 013901.

(28) Kr¨oger, J.; Doppagne, B.; Scheurer, F.; Schull, G. 扫描隧道显微镜激发的单烃分子荧光的法诺描述。《纳米快报》2018年, 18, 3407–3413.

(29) Toninelli, C. 等. 用于光子量子技术的单个有机分子. 《自然·材料》2021年, 20, 1615–1628.

(30) Skribanowitz, N.; Herman, I. P.; MacGillivray, J. C.; Feld, M. S. 光泵浦HF气体中Dicke超辐射的观测. 《物理评论快报》1973, 30, 309–312.

(31) Gross, M.; Fabre, C.; Pillet, P.; Haroche, S. 钠原子级联跃迁上近红外Dicke超辐射的观测. 《物理评论快报》1976, 36, 1035–1038.

(32) Vrehen, Q. H. F.; Hikspoors, H. M. J.; Gibbs, H. M. 铯原子超荧光中的量子拍频. 《物理评论快报》1977, 38, 764–767.

(33) DeVoe, R. G.; Brewer, R. G. 囚禁离子的超辐射与亚辐射自发辐射观测。《物理评论快报》 1996, 76, 2049–2052.

(34) Bopp, M. A.; Jia, Y.; Li, L.; Cogdell, R. J.; Hochstrasser, R. M. 单个光捕获复合物的荧光与光漂白动力学。《美国国家科学院院刊》 1997, 94, 10630–10635.

(35) Hettich,C.; Schmitt, C.; Zitzmann, J.; K¨uhn, S.; Gerhardt, I.; Sandoghdar, V. 两个单个分子的纳米级分辨率与相干光学偶极耦合。《科学》 2002, 298, 385–389.

(36) Scheibner, M.; Schmidt, T.; Worschech, L.; Forchel, A.; Bacher, G.; Passow, T.; Hommel, D. 量子点的超辐射。《自然·物理》2007, 3, 106–110.

(37) 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. 在实空间中可视化相干的分子间偶极-偶极耦合。《自然》2016年，531，623–627。

(38) Ara´ujo, M. O.; Kreˇsi´c, I.; Kaiser, R.; Guerin, W. 线性光学区制下冷原子稀疏大云团中的超辐射。《物理评论快报》2016年，117，073002。

(39) Rain`o, G.; Becker, M. A.; Bodnarchuk, M. I.; Mahrt, R. F.; Kovalenko, M. V.; St¨oferle, T. 卤化铅钙钛矿量子点超晶格中的超荧光。《自然》2018年，563，671–675。

(40) Manna, B.; Nandi, A. 菲和屈纳米聚集体中意想不到的超辐射现象。《物理化学杂志C》2019年，123，21281–21289。

(41) Luo, Y.; Chen, G.; Zhang, Y.; Zhang, L.; Yu, Y.; Kong, F.; Tian, X.; Zhang, Y.; Shan, C.; Luo, Y.; Yang, J.; Sandoghdar, V.; Dong, Z.; Hou, J. G. 等离激元纳米腔中分子链的电驱动单光子超辐射。《物理评论快报》2019年, 122, 233901。

(42) Binnig, G.; Rohrer, H.; Gerber, C.; Weibel, E. 利用扫描隧道显微镜研究表面。《物理评论快报》1982年, 49, 57–61。

(43) Becker, R. S.; Golovchenko, J. A.; Swartzentruber, B. S. 利用隧道显微镜进行原子尺度表面改性。《自然》1987年, 325, 419 – 421。

(44) Eigler, D. M.; Schweizer, E. K. 使用扫描隧道显微镜定位单原子。《自然》1990年, 344，524–526。

(45) Berndt, R.; Gaisch, R.; Gimzewski, J. K.; Reihl, B.; Schlittler, R. R.; Schneider, W. D.; Tschudy, M. 扫描隧道显微镜诱导的分子分辨率光子发射。《科学》1993年, 262，1425–1427。

(46) Qiu, X. H.; Nazin, G. V.; Ho, W. 以亚分子精度激发的振动分辨荧光。《科学》2003，299，542–546。

(47) Rossel, F.; Pivetta, M.; Schneider, W.-D. 利用扫描隧道显微镜对支撑分子进行的发光实验。《表面科学报告》2010年，65，129 – 144。

(48) Kuhnke, K.; Große, C.; Merino, P.; Kern, K. 分子界面电致发光的原子尺度成像与光谱学。《化学评论》2017年，117，5174–5222，PMID: 28294599。

(49) Wang, Y.; Kr¨oger, J.; Berndt, R.; Hofer, W. A. 将锡离子推过并拉过吸附的酞菁分子。《美国化学会志》2009年，131，3639–3643。

(50) Lauwaet, K.; Schouteden, K.; Janssens, E.; Van Haesendonck, C.; Lievens, P. NaCl/Au(111)界面态对氯化钠层厚度的依赖性。《物理学杂志：凝聚态》2012年，24，475507。

(51) Wang, Y.; Kr¨oger, J.; Berndt, R.; Hofer, W. Ag(111)上超薄锡酞菁薄膜在单分子尺度上的结构和电子性质。Ange- wandte Chemie International Edition 2009年, 48, 1261–1265.

(52) Gruenewald, M.; Peuker, J.; Meissner, M.; Sojka, F.; Forker, R.; Fritz, T. 分子润湿层对Ag(111)上锡(II)酞菁多层膜结构和光学性质的影响。Physical Review B 2016年, 93, 115418.

(53) Forker, R.; Gruenewald, M.; Sojka, F.; Peuker, J.; Mueller, P.; Zwick, C.; Huempfner, T.; Meissner, M.; Fritz, T. 姊妹双胞胎：通过扫描隧道显微镜中的切换行为区分铅酞菁和SnPc。《物理学杂志：凝聚态》2019年，31，134004。

(54) Sumimoto, M.; Honda, T.; Kawashima, Y.; Hori, K.; Fujimoto, H. 对羽毛球状和双层结构金属酞菁MPc及M(Pc)2（M ＝ Sn和Pb）的电子性质进行的理论与实验研究。Dalton Trans.2012年，41，7141–7150。

(55) Doleˇzal, J.; Canola, S.; Hapala, P.; de Campos Ferreira; Cezar, R.; Merino, P.; Svec, M. 手性吸附单分子中存在激子-转子声子耦合的证据。《自然》通讯 2022年, 13, 6008.

(56) Wu, S. W.; Nazin, G. V.; Ho, W. 扫描隧道显微镜中单分子的分子内光子发射。《物理评论B》2008年, 77, 205430.

(57) Chen, C.; Chu, P.; Bobisch, C. A.; Mills, D. L.; Ho, W. 观察单分子内部：亚分子分辨率下的振电分辨光子成像。《物理评论快报》2010年, 105, 217402.

(58) Reecht, G.; Scheurer, F.; Speisser, V.; Dappe, Y. J.; Mathevet, F.; Schull, G. 悬置于金属表面与扫描隧道显微镜针尖之间的聚噻吩分子导线的电致发光。《物理评论快报》2014年, 112, 047403.

(59) Zhang, L.; Yu, Y.-J.; Chen, L.-G.; Luo, Y.; Yang, B.; Kong, F.-F.; Chen, G.; Zhang, Y.; Zhang, Q.; Luo, Y.; Yang, J.-L.; Dong, Z.-C.; Hou, J. 孤立单分子的电驱动单光子发射。《自然·通讯》2017年，8，580。

(60) Torrente, I. F.; Franke, K. J.; Pascual, J. I. C_{60} 单分子的光谱学：屏蔽对能级排列的影响。《物理学杂志：凝聚态》2008年，20，184001。

(61) Kasha, M.; Rawls, H. R.; El-Bayoumi, M. A. 分子光谱学中的激子模型。《纯粹与应用化学》1965年, 11, 371–392.

(62) Wang, Y.; Wu, K.; Kr¨oger, J.; Berndt, R. 综述文章：利用扫描隧道显微镜研究表面上的酞菁分子结构。AIP Advances 2012年, 2, 041402. (63) Nacci, C.; Kanisawa, K.; F¨olsch, S. InAs(111)A表面上单个锡酞菁分子的可逆切换。《物理学杂志：凝聚态》2012年, 24, 394004. (64) Schwarz, F.; Wang, Y. F.; Hofer, W. A.; Berndt, R.; Runge, E.; Kr¨oger, J. Ag(111)表面双层中的单个锡酞菁分子的电子态和振动态。The Journal of Physical Chemistry C 2015年, 119, 15716–15722.

(65) Banerjee, A.; Ide, N.; Lu, Y.; Berndt, R.; Weismann, A. Pb(100)上分子开关的吸附位点和取向依赖的磁性。ACS Nano 2025年, 19, 7231–7238。

(66) Dicke, R. H. 自发辐射过程中的相干性。《物理评论》1954年, 93, 99–110。

(67) Scully, M. O.; Svidzinsky, A. A. 超辐射之超。《科学》2009年, 325, 1510– 1511。

(68) Tighineanu, P.; Daveau, R. S.; Lehmann, T. B.; Beere, H. E.; Ritchie, D. A.; Lodahl, P.; Stobbe, S. 来自量子点的单光子超辐射。《物理评论快报》2016年, 116, 163604。

(69) Rai, V. N.; Holzer, C.; Rockstuhl, C.; Wulfhekel, W.; Gerhard, L. 通过未配对自旋的吸附诱导相互作用，在单分子中门控上转换电致发光。arXiv 2026年，2508，11501。
(70) Kong, F.-F.; Tian, X.-J.; Zhang, Y.; Zhang, Y.; Chen, G.; Yu, Y.-J.; Jing, S.-H.; Gao, H.-Y.; Luo, Y.; Yang, J.-L.; Dong, Z.-C.; Hou, J. G. 波状电子

能量通过量子相干性在供体–受体分子体系中的转移。《自然·纳米技术》2022年, 17, 729–736。

(71) Limot, L.; Kr¨oger, J.; Berndt, R.; Garcia-Lekue, A.; Hofer, W. A. 原子转移与单原子吸附原子接触。《物理评论快报》2005年, 94, 126102.

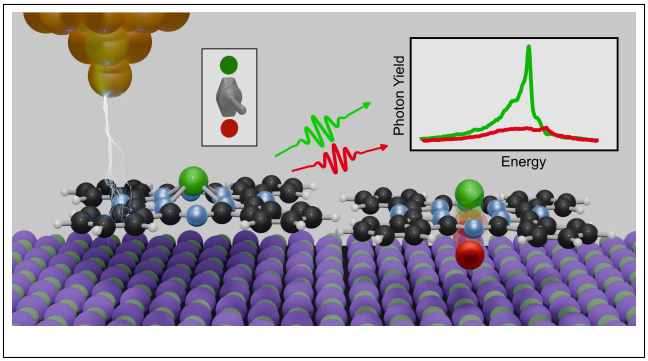
(72) Kr¨oger, J.; N´eel, N.; Limot, L. 使用扫描隧道显微镜针尖与单原子和分子接触。《物理学杂志：凝聚态》2008年, 20, 223001.

(73) N´eel, N.; Kr¨oger, J.; Berndt, R. 单个磁性原子的量子化电导。《物理评论快报》2009年, 102, 086805.

(74) Berndt, R.; Kr¨oger, J.; N´eel, N.; Schull, G. 受控单原子和单分子接触。《物理化学与化学物理》2010年, 12, 1022–1032.

(75) Horcas, I.; Fern´andez, R.; G´omez-Rodr´ıguez, J. M.; Colchero, J.; G´omez-Herrero, J.; Baro, A. M. WSXM：一款用于扫描探针显微术的软件及纳米技术工具。《科学仪器评论》2007, 78, 013705。

目录图



补充信息：

分子二聚体光子发射的构型调控

Maximilian K¨ogler，* Nicolas N´eel 和 J¨org Kr¨oger*

研究所 德国伊尔梅瑙工业大学物理研究所，邮编 D-98693

电子邮箱：max.koegler@tu-ilmenau.de；joerg.kroeger@tu-ilmenau.de

利用扫描隧道显微镜进行电致发光检测与光谱学

本研究使用的实验装置如图 S1 所示。真空腔体内透镜 1 的焦点位于针尖与样品之间的隧穿势垒处。收集并准直后的光穿过腔体的观察窗，再由透镜 2 聚焦到光纤中。光纤将光传输至光谱仪。对于宽范围（高分辨率）光谱，使用每毫米刻线数为 300（1200）的反射光栅。空间色散后的光由电荷耦合器件（CCD）相机检测，相机采用热电方式冷却至 175 开尔文。

图 S1b 展示了在 Au(111) 上的三层NaCl岛上方记录的纳米腔等离激元（NCP）辐射衰减的典型光子产额分布。当能量超过 1.8 eV 时，光子产额显著增加。1.7 eV 至 1.8 eV 之间的小平台标示出本研究关注的能量窗口。低于 1.7 eV 时，NCP 产生的光基本被淬灭。

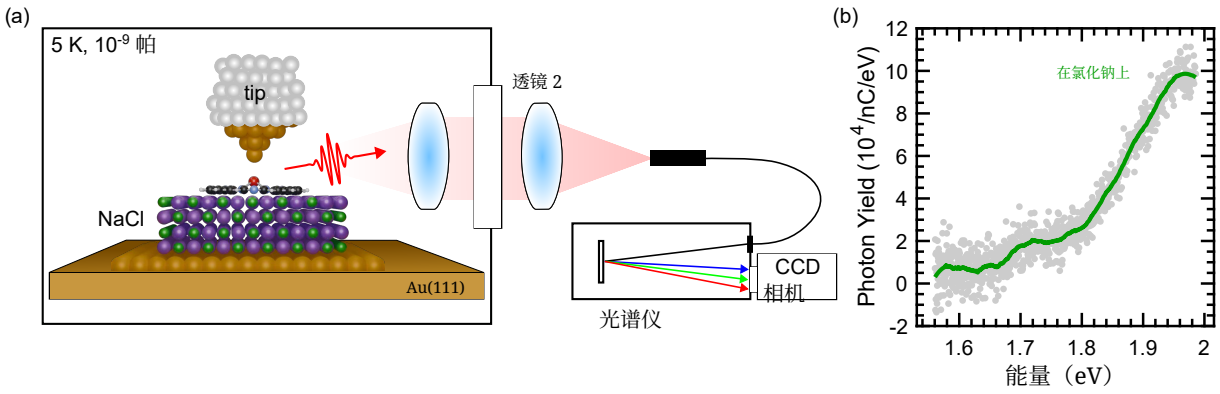


图 S1：用于扫描隧道显微发光和针尖诱导等离激元辐射光谱学的实验装置。(a) 扫描隧道显微镜发光光谱学装置示意图。(b) Au(111) 上 3 个氯化钠原子层上方 NCP 辐射衰变的光子产额光谱（2.5 V，20 pA，180 s）。

电致发光数据处理

要理解数据处理，了解扫描隧道显微发光（STML）中的光子发射机制会有所帮助（图 S2a）。量子发射体通过电荷注入被激发，产生分子激子，随后分子激子经辐射衰变发射光子。针尖诱导等离激元或纳米腔等离激元（NCP）是光子发射的重要组成部分。它代表针尖与样品中的集体电荷振荡，即局域表面等离激元，并与隧穿电子相互作用。[S1–S3] 图 S1b 所示的光发射光谱可视为纳米腔中可用等离激元模式的分布图。特定能量下的 NCP 态密度（DOS）决定了具有相同能量的激子的跃迁效率。[S4,S5] 因此，NCP 态密度可视为激子衰变的能量依赖放大因子。值得注意的是，针尖诱导的面内动量守恒破缺，是 NCP 与光子耦合的必要条件。

图 S2b 中的红色实线显示了在 Au(111) 上方覆盖 4 个氯化钠原子层时获得的原始 NCP 相关发光。在测量能量范围内，NCP 相关光信号没有明显特征，也就是说，它不会为测得的扫描隧道显微发光

光谱（Sn-Pc 上方）增加任何精细结构。为获取被探测的 Sn-Pc-u分子的真实发射特性，必须用 NCP 发光对分子上方测得的电致荧光光谱进行归一化。首先，必须去除 CCD 相机的背景（图 S2b）。其次，将以每个 CCD 像素 (px) 的计数数目表示的原始扫描隧道显微镜发光信号转换为物理单位（图 S2c）。为此，将每个 CCD 区间的计数数目除以相应的能量区间，再除以穿过隧道结的电荷 $I\tau$ (τ: CCD 阵列的曝光时间)。第三，将分子上方测得的电致发光数据除以经过 Savitzky-Golay 平滑处理的 NCP 光子产额光谱（图 S2d）。

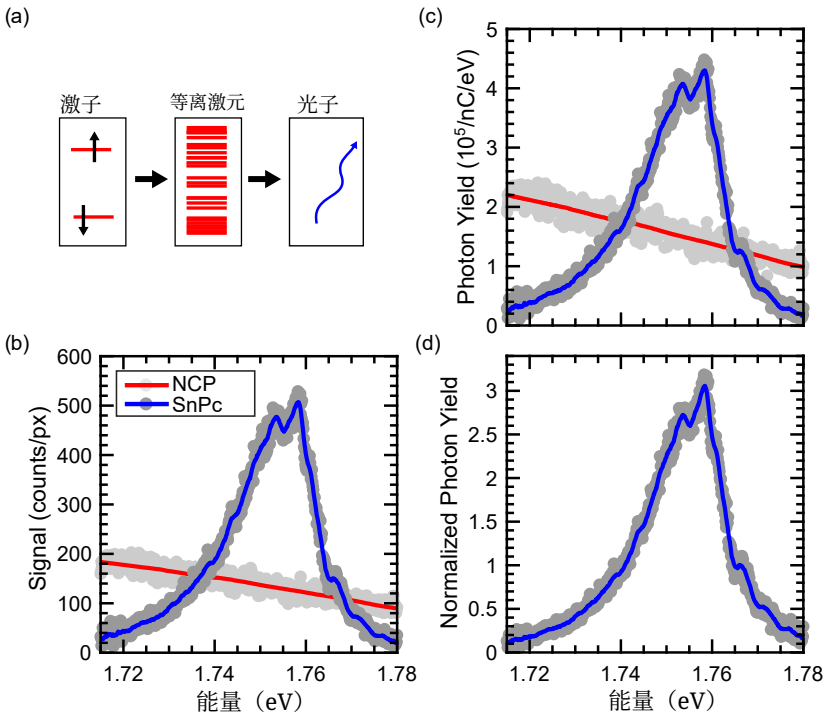


图 S2：扫描隧道显微镜发光数据处理的基本原理。(a) 示意图说明分子激子通过纳米腔等离激元模式连续谱发生辐射衰减。(b) 在 Au(111) 上 4 层氯化钠原子层上方 Sn-Pc-u 分子的异吲哚基团上方采集的原始扫描隧道显微发光数据（深灰色点）（1.9 V、50 pA、240 s），以及在原始氯化钠岛上方采集的纳米腔等离激元扫描隧道显微发光数据（浅灰色点）（1.9 V、50 pA、180 s），两者均已校正 CCD背景；同时给出纳米腔等离激元数据。实线表示平滑处理后的数据。(c) 使用物理单位时，与 (b) 相同。(d) 分子发光光谱除以纳米腔等离激元发光光谱所得的结果。

Sn-Pc-u单体电致荧光分析

图 S3 详细研究了 Sn-Pc-u 发射。可见的光谱精细结构被归因于振电跃迁。每个跃迁分别代表电子激发态的振动态 ν' 从 S_1 弛豫至 S_0 的振动态 ν （图 S3a、b 的插图）。在弗兰克-康登图像中，各个峰的峰高由 $|\langle\chi_\nu|\chi_{\nu'}\rangle|^2$（$\chi_\nu$、$\chi_{\nu'}$：振动态 ν、ν'的波函数）决定，并按能级 ν'的占据数$p_{\nu'}$ 加权。在振动平衡坐标 $R_0^{(\mathrm{eq})}$ 和 $R_1^{(\mathrm{eq})}$ 附近，谐势 $V_j \propto k_j \cdot \left[R - R_j^{(\mathrm{eq})}\right]^2$ （$j = 0$，1）与广义坐标 R 能够很好地描述电子态 S_0 和 S_1中的振动势能景观。一般而言， S_0 和 S_1 的振动势不一定具有相同的曲率。例如，已有研究表明，对于氯化钠基底上金属酞菁的受阻转动，在谐近似下与 k_j成正比的回复力，在电子基态和电子激发态中有所不同。[S6]

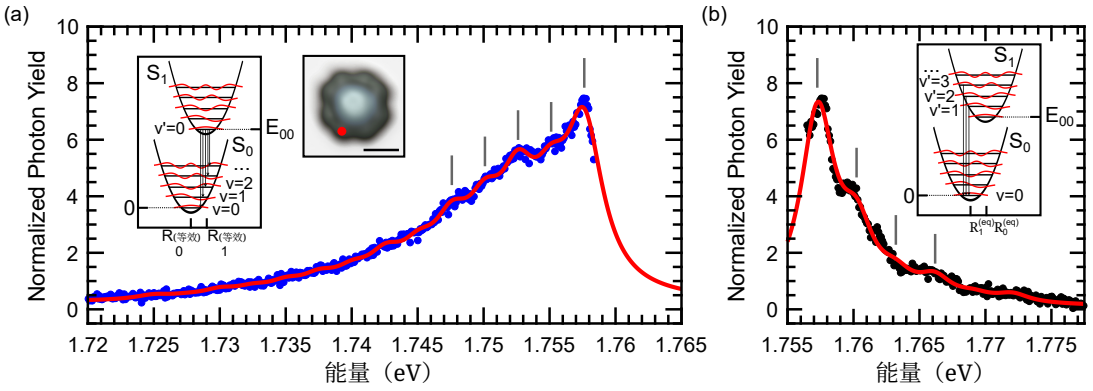


图 S3：Sn-Pc-u 光子产额光谱的线形分析。(a) 在针尖位于 Sn-Pc-u 的一个异吲哚基团上方时测得的 STML 光谱（圆点）的低能侧（$E \leq E_{00}$）（1.95 V，50 pA，180 s）。该光谱以裸露氯化钠上方测得的 NCP电致发光谱（1.9 V，50 pA，120 s）进行归一化。实线表示使用间距相等且宽度相同的洛伦兹函数对数据进行拟合。插图：振动级进示意图（左）以及 Sn-Pc-u 的恒高电流图（右，1.9 V；灰度表示电流范围为 10（暗）至 100 pA（亮）；比例尺：1 nm）。(b) 与 (a) 相同，为 STML 光谱的高能侧（$E \geq E_{00}$）。插图：热发光的 $S_1 \rightarrow S_0$ 跃迁示意图。

在 $R_0^{(\mathrm{eq})} \approx R_1^{(\mathrm{eq})}$ 和 $k_0 \approx k_1$的情况下，弗兰克-康登因子更倾向于$\nu = \nu'$的跃迁。根据卡莎定律，[S7] 发射主要发生于S_1的 $\nu' = 0$ 能级。因此，在 1.758 电子伏特处观察到的最强光子产额（图 S3a、b）归因于 S_0 和 S_1 的振动基态之间、能量为$E_{\nu\nu'} = E_{00}$的主跃迁。发光光谱的低能量尾部（$E \leq E_{00}$）（图 S3a）包含从 $\nu' = 0$ 到 $\nu > \nu'$ 的跃迁，其能量间隔由 S_0的振动能量量子 ε_0 给出。

将 Sn-Pc-u 主发射峰的低能尾部与一组等能量间隔的洛伦兹函数叠加拟合（图 S3a 中的实线），即可提取 ε_0。由来自 $\nu' > 0$ 的跃迁以及 S_1 有限寿命和实验分辨率所导致的发射峰展宽，通过设定有限的洛伦兹线宽加以考虑，并在拟合中为所有洛伦兹函数采用相同的线宽。拟合结果为 $\varepsilon_0 = 2.51 \pm 0.03$meV。不确定范围反映了参数 ε_0 的 95% 置信区间；该参数是对电致荧光光谱进行最小二乘拟合时所用的参数。

对于 Sn-Pc-u 主跃迁高能尾部的发射精细结构，必须考虑 S_1 的振动激发态（$\nu' > 0$）（见图 S3b 插图）。由此产生的热发光要求 $p_{\nu'} \neq 0$ 用于 $\nu' > 0$。显然，直接隧穿进入振动激发态，以及纳米腔等离激元导致的辐射衰减速率增强，违反了卡莎定律，[S7]，此前已有报道。[S5,S6,S8,S9]经验卡莎定律[S7]禁止非热化激子产生分子发光。然而，在等离激元环境中，荧光寿命可显著缩短，并可与电子态中的振动弛豫时间相当。因此，主 $S_1(\nu' = 0) \rightarrow S_0(\nu = 0)$跃迁蓝移的发光峰确实可能出现。热发光特征的能量间隔由 ε_1 的 S_1 确定；该结果同样是通过使用洛伦兹函数叠加拟合数据（图 S2b 中的实线）得到的，数值为 $\varepsilon_1 = 2.96 \pm 0.07$ meV。

由于存在热发光，$p_{\nu'} \neq 0$ 对于 $\nu' \geq 1$。因此，振动级进也可以从 S_1的这些振动激发态产生，从而导致

含有 $\nu' = 0$的系列中振动级进峰展宽。例如，振动级进跃迁 $S_1(\nu' = 1) \rightarrow S_0(\nu = 2)$的能量为 $E_{21} = E_{10} + \varepsilon_1 - \varepsilon_0$，与能量为 E_{10}的 $S_1(\nu' = 0) \rightarrow S_0(\nu = 1)$跃迁非常接近。

Sn-Pc 单体和二聚体轨道的光谱学

图 S4 显示了从 Sn-Pc-u 单体和二聚体获得的 dI/dV 光谱。图 S4a 中的宽范围光谱是在三层NaCl岛上的 Sn-Pc-u 中心上方采集的。负电压（V_{H}）和正电压（V_{L}）下峰的起始位置（图 S4a 中的虚线）分别与 Sn-Pc-u的最高占据分子轨道和最低未占分子轨道有关。为了估算轨道能量 E_{H} （最高占据分子轨道）和 E_{L} （最低未占分子轨道），必须考虑真空势垒两端的电压降（δV）和氯化钠薄膜两端的电压降（（$1-\delta$）V）（图 S4b），以及最高占据分子轨道（最低未占分子轨道）与测得的正（负）离子共振之间的差异。[S10] 下文将这两种效应合并为一个单一因子 δ^*，即 $E_{\mathrm{H}} = \delta^* \mathrm{e} V_{\mathrm{H}}$ 和 $E_{\mathrm{L}} = \delta^* \mathrm{e} V_{\mathrm{L}}$（e：元电荷），这与先前报道一致。[S11–S14] 对于三层NaCl岛上的 Sn-Pc-u ， $V_{\mathrm{H}} = -1.40$V 和 $V_{\mathrm{L}} = 1.52$ V（图 S4a）。三层NaCl岛上的 Sn-Pc-u 的主要 $S_1 \rightarrow S_0$跃迁出现在能量 $E_{00} = 1.76$电子伏特处（未显示）。若假设最高占据分子轨道与最低未占分子轨道之间的能隙近似等于 Q激子能量，[S14, S15] 即 $E_{00} \approx E_{\mathrm{L}} - E_{\mathrm{H}} = \delta^* \mathrm{e}(V_{\mathrm{L}} - V_{\mathrm{H}})$，则三层NaCl岛上的 Sn-Pc-$u$ 对应的数值为 $\delta^* = 0.60$、 $E_{\mathrm{L}} = 0.92$ 电子伏特和$E_{\mathrm{H}} = -0.84$电子伏特。对于四层氯化钠岛上的 Sn-Pc-u ，在与三层 NaCl 岛相同的反馈回路参数下，最低未占分子轨道特征的起始位置（图 S4a 中垂直偏移的数据，记录于异吲哚基团上方）出现在 $V_{\mathrm{L}} = 1.63$V；根据 $E_{\mathrm{L}} = \delta^* \mathrm{e} V_{\mathrm{L}}$ ，这意味着 $\delta^* = 0.56$。由于负电压较高时结不稳定性，无法测得四层NaCl上的最高占据分子轨道特征。

文章的图 2b、e 显示，Sn-Pc-u 在一个四层氯化钠岛上达到最大总光子产额时，电压约为 $V = 2$V。根据估算的 $\delta^* = 0.56$，能量

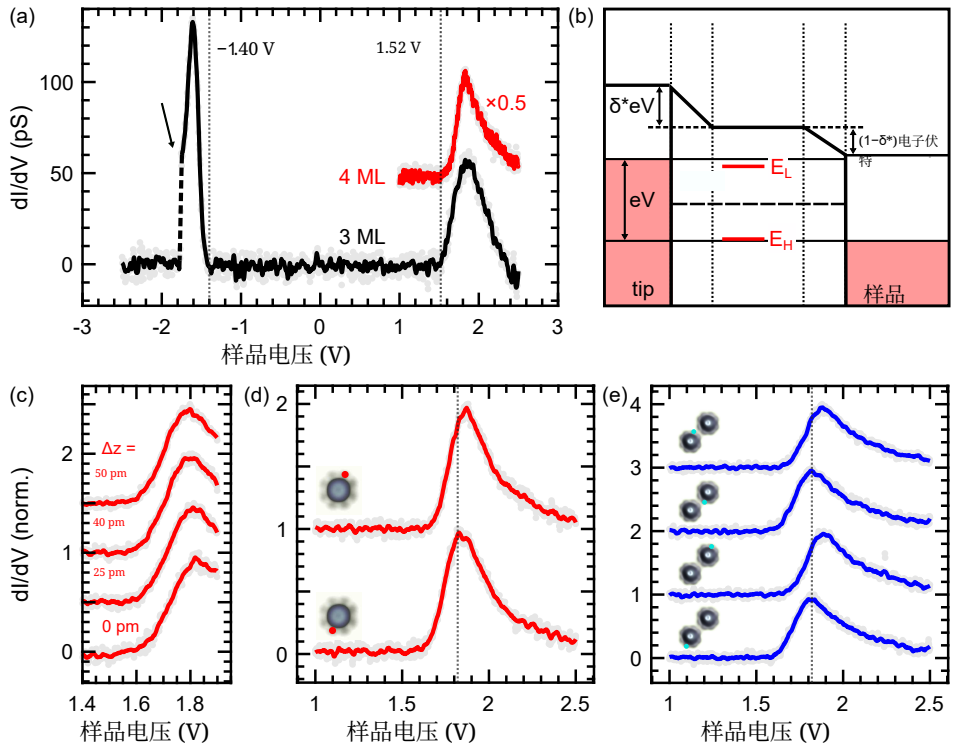


图 S4：Sn-Pc-u 单体与二聚体轨道的光谱学。(a) 位于 Au(111) 上 3 个氯化钠原子层上的 Sn-Pc-u 的 dI/dV 宽范围光谱（点）。与最高占据分子轨道（最低未占分子轨道）相关的特征表现为起始于 $V_{\mathrm{H}} = -1.40$ V（$V_{\mathrm{L}} = 1.52$ V）的峰。黑色箭头标出因分子意外横向位移而导致光谱信号骤降至 0。吸附在四层氯化钠岛上的 Sn-Pc-u 的最低未占分子轨道特征在垂直方向上偏移。两条光谱的反馈回路参数：1.9 V，20 pA。(b) 跨越真空间隙与 NaCl 薄膜的双隧穿势垒示意图（见正文）。(c) dI/dV 与最低未占分子轨道相关的特征随针尖接近的变化（自下而上）。反馈回路参数 1.9 V、20 pA 定义针尖位移 $\Delta z = 0$。(d) dI/dV与最低未占分子轨道相关的特征（1.9 V，20 pA）对分子内位点的依赖关系。虚线标出下方光谱的峰位。插图：标有光谱测量位点的 Sn-Pc-u 单体恒高电流图。(e) 与 (d) 相同，但针对 uu 二聚体。在 (c)–(d) 中，光谱均归一化至各自最大值，并在垂直方向上偏移。

可以推导出实现最佳光子产额的能级排列。针尖的化学势 ˆ 高于最低未占分子轨道能级 δ^* e$V - E_{\mathrm{L}} = 0.2$电子伏特，而样品的化学 ˆ 势高于最高占据分子轨道能级 $E_{\mathrm{H}} - (1 - \delta^*)$e $V = 0.06$电子伏特。在 V 处的这一能级排列示意如图 S4b所示。

图 S4c展示了Sn-Pc-u的与最低未占分子轨道相关的dI/dV 光谱随针尖 Δz 接近异吲哚基团中心的变化。由于真空势垒上的电压降，预计与最低未占分子轨道相关的特征会向较高电压移动。然而，该特征反而向较低电压移动了约30 mV。这可能是因为针尖与样品之间电场中的斯塔克效应[S16,S17] 对该轨道的影响，过度补偿了电压降。与最低未占分子轨道相关的dI/dV 信号在单体和二聚体的不同叶瓣间也几乎没有变化（< 100meV；图 S4d、e），这暂且归因于下方离子 NaCl 晶格的局部静电变化。单体所有叶瓣的发射光谱均未发生变化，这表明最低未占分子轨道能量的这一微小变化对Sn-Pc-u 单体和二聚体的光发射无关紧要。

二聚体的制备与分子构型态的控制

将针尖置于异吲哚基团上方，并设置反馈回路参数为 -3.1V 和 20 pA，即可推动两个分离的 Sn-Pc-u 分子彼此靠近（图 S5a）。分子成功发生推动事件时，会表现为电流突然下降。随后拍摄的同一区域扫描隧道显微镜图像（图 S5b）显示，经过操控的分子在操控过程中转变为 Sn-Pc-d。在开启反馈回路的情况下，将针尖置于 Sn原子上方并施加正样品电压（1.9 V），即可实现 $d \rightarrow u$ 转变。逐渐增大隧穿电流会稳定地导致针尖与样品之间的距离突然增大，这表明 Sn原子的位置发生了变化（图 S5c）。二聚体

通过再次执行推动循环以缩短两者之间的距离，完成二聚体的制备（图 S5d）。

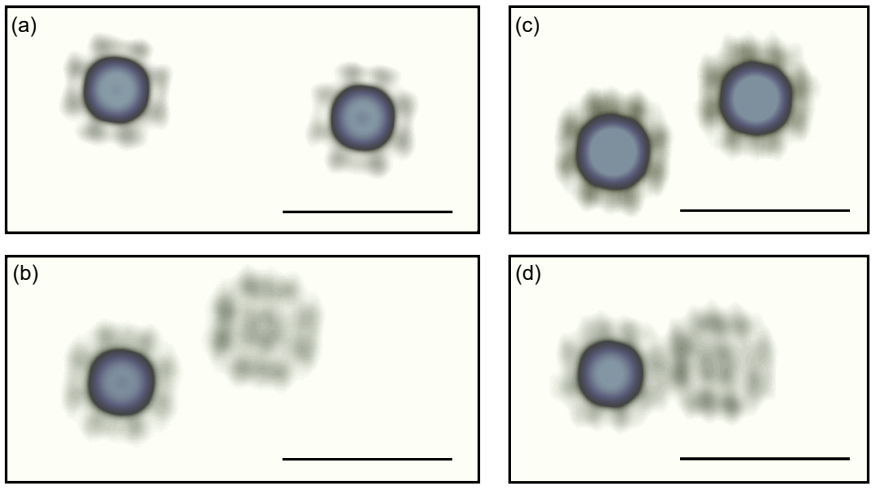


图 S5：Sn-Pc 的横向操纵和构型操纵。(a) 氯化钠 4 个原子层上的两个分离 Sn-Pc-u 分子的恒高电流图（1.9 V，灰度表示电流范围为 2（白色）至 30 pA（灰色））。(b) 与 (a) 相同，但对 (a) 中右侧 Sn-Pc-u 进行第一次横向操纵后。被操纵的 Sn-Pc 发生了 $u \rightarrow d$ 转化。(c) 与 (a) 相同，但将 (b) 中右侧 Sn-Pc-d 转回 Sn-Pc-u后。(d) 与 (a) 相同，但对 (c) 中右侧 Sn-Pc-u进行第二次横向操纵后。(a)–(d) 中的比例尺均为 3 nm。

当针尖停在分子中心上方时，无需移动分子即可诱导 $u \rightarrow d$ 转化。在 1.9 V、5 pA 下停用反馈回路后，将针尖回撤 60 pm。逐渐降低样品电压至 ≈ -2.7 V 会导致电流突然下降，这表明 Sn-Pc-u 已成功转化为 Sn-Pc-d。

二聚体发射对单体间距的依赖性

uu 二聚体的发光光谱随其组成单体间距的增加而整体红移（图 S6）。根据点偶极近似，这一观察结果与预期相符，因为 $J_0 \propto 1/r^3$ （见正文）。

值得注意的是，对于单体中心间距相近的二聚体，单体间杂化的实际几何构型也很重要。单体的分裂叶瓣可以相互交错，即一个单体的叶瓣位于另一个单体两个相邻叶瓣之间（图 S6a ）。另一种构型则是叶瓣相互重叠（图 S6b ）。图 S6d 中底部的两条发光光谱显示，与 uu 二聚体的交错构型相比，重叠构型会使光子能量红移。

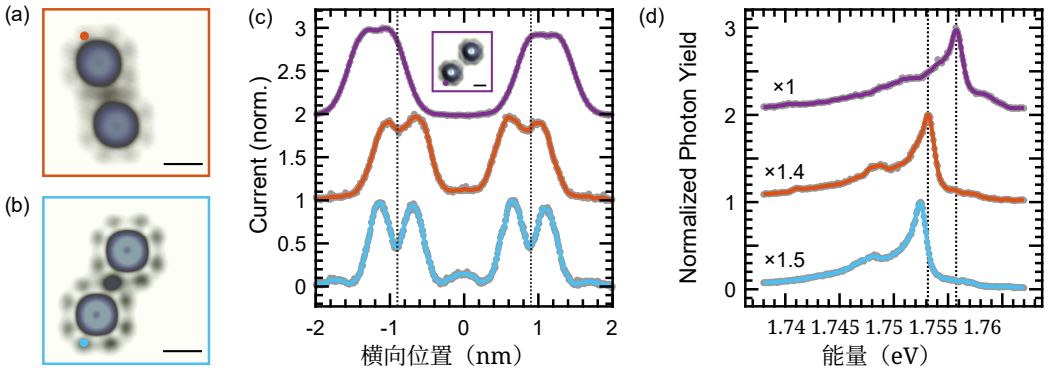
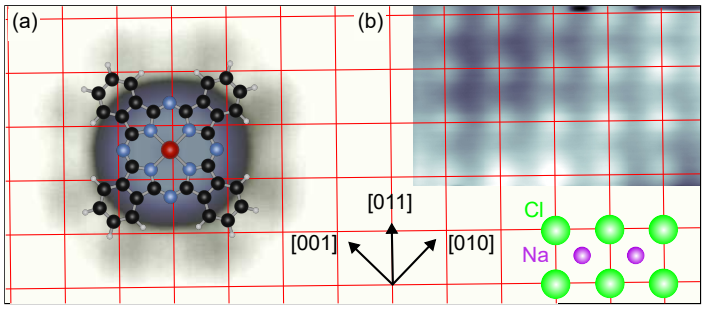


图 S6：Sn-Pc-u 二聚体发射对单体间距的依赖关系。(a) 单体中心间距为 1.7 nm 的 uu 二聚体恒高STM图像（1.9 V；灰度表示 1.5（暗）至 30 pA（亮）的电流）。(b) 单体中心间距为 1.8 nm 的 uu 二聚体恒高STM图像（1.9 V；灰度表示 1.5（暗）至 30 pA（亮）的电流）。(c) 沿连接分子中心的直线，对位于 uu 二聚体上方采集的恒高电流图进行截面轮廓分析；单体间距分别为 2.3 nm（上）、1.7 nm（中）和 1.8 nm（下）。(d) 对比 (c) 中 uu 二聚体的归一化光子产额（上：1.9 V、50 pA、240 s；中：1.9 V、50 pA、180 s；下：1.9 V、50 pA、180 s）。光谱以在裸露氯化钠上方采集的纳米腔等离激元发光光谱及各自的最大值进行归一化，并沿竖直方向错开显示。(a)、(b) 以及 (c) 中插图的比例尺均为 1 nm。

Sn-Pc 在超薄氯化钠薄膜上的吸附

对于吸附在四层氯化钠岛上的 Sn-Pc-u ，对邻近的氯化钠晶格进行了原子分辨率成像（图 S7a、b）。将 Cl离子的位置向外延伸，这些离子

可清晰辨认为圆形凸起，[S14, S18–S20] 至 Sn-Pc-u 吸附位点，即可更详细地分析该吸附位点。Sn原子吸附在两个 Cl离子之间的桥位上，而叶瓣沿着氯化钠密排方向 [001] 和 [010]排列。异吲哚基团外围的叶瓣覆盖了氯化钠晶格中不等价的区域。



图S7：Sn-Pc-U 在氯化钠上的吸附。(a) 吸附在四层氯化钠岛上的 Sn-Pc-u的恒高STM图像（1.9 V，灰度表示 2 pA（暗）至 40 pA（亮）之间的电流）。叠加的分子模型体现了弛豫后的 Sn-Pc真空结构。(b) 附近氯化钠晶格的恒流STM图像（1.9 V，35 pA，氯化钠晶格的起伏高度为 4 pm）。网格线交于 Cl离子（圆形突起）的中心。图中还标出了密排方向（[010], [001], [011]）和氯化钠晶格示意图。

参考文献

(S1) Rendell, R. W.; Scalapino, D. J.; M¨uhlschlegel, B. 局域等离激元模式在小颗粒隧道结光发射中的作用。《物理评论快报》1978, 41, 1746–1750。

(S2) Rossel, F.; Pivetta, M.; Schneider, W.-D. 扫描隧道显微镜支撑分子发光实验。《表面科学报告》2010年，65，129–144。

(S3) Persson, B. N. J.; Baratoff, A. 电子隧穿至金属颗粒过程中光子发射的理论。《物理评论快报》1992年, 68, 3224–3227.

(S4) Doppagne, B.; Chong, M. C.; Bulou, H.; Boeglin, A.; Scheurer, F.; Schull, G. 单分子尺度上的电致荧光变色。《科学》2018年, 361, 251–255.

(S5) Kr¨oger, J.；Doppagne, B.；Scheurer, F.；Schull, G. 由扫描隧道显微镜激发的单烃分子荧光的法诺描述。《纳米快报》2018年，18，3407–3413。

(S6) Dole˘zal, J.；Canola, S.；Hapala, P.；deCampos Ferreira；Cezar, R.；Merino, P.； ˘Svec, M. 手性吸附单分子中存在激子-转子声子耦合的证据。《自然·通讯》2022年，13，6008。

(S7) Kasha, M. 复杂分子中电子跃迁的表征。《法拉第学会讨论会》1950年，9，14–19。

(S8) Chong, M. C.；Sosa-Vargas, L.；Bulou, H.；Boeglin, A.；Scheurer, F.；Mathevet, F.；Schull, G. 单分子器件中的普通电致发光与热电致发光：通过化学工程控制发射颜色。《纳米快报》2016年，16，6480–6484，PMID: 27652517。

(S9) Mart´ín-Jim´enez, A.; Lauwaet, K.; Jover, ´O.; Granados, D.; Arnau, A.; Silkin, V. M.; Miranda, R.; Otero, R. 隧道结中过偏压等离激元发射中的电子温度与双电子过程。《纳米快报》2021年，21，7086–7092。

(S10) Torrente, I. F.; Franke, K. J.; Pascual, J. I. C_{60} 单分子光谱学：屏蔽对能级排列的作用。《物理学杂志：凝聚态》2008年，20，184001。

(S11) Wu, S. W.; Nazin, G. V.; Chen, X.; Qiu, X. H.; Ho, W. 单分子双极电子输运中隧穿速率相对值的调控。《物理评论快报》 2004年, 93, 236802.

(S12) Reecht, G.; Scheurer, F.; Speisser, V.; Dappe, Y. J.; Mathevet, F.; Schull, G. 悬置于金属表面与扫描隧道显微镜针尖之间的聚噻吩分子导线的电致发光。《物理评论快报》2014 年 , 112, 047403.

(S13) Meng, Q.; Zhang, C.; Zhang, Y.; Zhang, Y.; Liao, Y.; Dong, Z. 单个卟啉J聚集体中由隧穿电子诱导的分子电致发光。《应用物理快报》2015年，107，043103。

(S14) 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. 实空间可视化相干分子间偶极-偶极耦合。《自然》2016年，531，623–627。

(S15) Kaiser, K.; Lieske, L.-A.; Repp, J.; Gross, L. 单分子在数层氯化钠薄膜上的电荷态寿命。《自然·通讯》2023年，14，4988。

(S16) Limot, L.; Maroutian, T.; Johansson, P.; Berndt, R. 扫描隧道显微镜中的表面态斯塔克位移。Physical Review Lett. 2003, 91, 196801.

(S17) Kr¨oger, J.; Limot, L.; Jensen, H.; Berndt, R.; Johansson, P. Au(111)和Cu(111)表面态中的斯塔克效应。《物理评论B》2004年, 70, 033401.

(S18) Hebenstreit, W.; Redinger, J.; Horozova, Z.; Schmid, M.; Podloucky, R.; Varga, P. 碱金属卤化物超薄膜的扫描隧道显微镜原子分辨成像：实验与局域密度计算。Surface Science 1999, 424, L321–L328.

(S19) Lauwaet, K.; Schouteden, K.; Janssens, E.; Van Haesendonck, C.; Lievens, P. NaCl/Au(111)界面态对氯化钠层厚度的依赖关系。《物理学杂志：凝聚态》2012年, 24, 475507.

(S20) Kaiser, K.; Gross, L.; Schulz, F. 单分子化学反应的研究，采用

高分辨率原子力显微镜和扫描隧道显微镜诱导的光发射。ACS Nano 2019年, 13, 6947–6954。