模板工程化分子-石墨烯异质结构中的达维多夫分裂激子

J. Kunc,[1] B. Morzhuk,[1] V. Star´a,[2] D. Varshney,[3] M. Shestopalov,[1] K. Matˇejka,[1] M. Rejhon,[1] J. Nov´ak,[3] 和 J. ˇCechal[2]
[1] *Charles University, Faculty of Mathematics and Physics, Instituteof Physics, Ke Karlovu 5, Prague 2, CZ-121 16, Czech Republic*[*2] *CEITEC - Central European Institute of Technology, Brno Universityof Technology, Purkyňova 123, Brno, CZ-612 00, Czech Republic*[3] *Masaryk University, Department of Condensed Matter Physics, Kotlářská 267/2, Brno, CZ-611 37, Czech Republic*（日期：2026年3月4日）

arXiv:2603.02301v1 [cond-mat.mes-hall] 2 Mar 2026

高保真有机-无机量子模拟器的实现，常因器件制造过程中引入的界面缺陷而受阻。在此，我们展示了一种稳健的纳米制造工艺，可将碳化硅上外延石墨烯的原子尺度纯净度恢复至与超高真空条件相当的水平；低能电子衍射和显微术结果证实了这一点。这一洁净界面使 2,3,6,7,10,11-六甲氧基三亚苯（HMTP）的外延覆盖层中得以形成宏观激子相干性。HMTP 是一种模型分子体系，其特点是具有强烈的电子-声子耦合。通过结合高灵敏度傅里叶变换光电流光谱、光致发光和动态拉曼成像，我们解析出由 Davydov 分裂所主导的复杂振电态流形。我们表明，HMTP 覆层的 $P6_3/m$ 晶体对称性解除 HOMO-LUMO 跃迁的简并，从而产生离散的亮态和暗态激子分支。我们利用解析紧束缚模型，结合由角分辨光电子能谱推导的分子间耦合参数，以及经分子动力学模拟验证的拉曼振动模式，定量分析了极化能、黄-里斯因子以及弗兰克-康登模型的赫茨伯格-泰勒修正。结果表明，暗态分支主导辐射通道，并遵循与卡沙定则一致的极化子介导弛豫路径。通过协调宏观器件架构与超高真空级别的表面科学，本研究建立了一个可扩展的平台，用于研究暗激子动力学并开发固态分子量子存储器。

一、引言

开放量子系统的模拟——其中电子自由度与复杂的玻色环境相耦合——仍然是凝聚态物理和量子信息科学领域的前沿挑战 [1–3]。这一挑战的核心是霍尔斯坦哈密顿量 [4, 5], , 它描述了激子和极化子的非绝热动力学——这些现象在强耦合区 [6]中往往难以通过计算处理。尽管囚禁离子 [7, 8] 和超导电路 [9] 等合成量子模拟器试图近似这些模型，但要实现一个物理上原子级明确的平台仍然困难重重。尽管石墨烯基架构已被提出作为分子电子学 [10], 高度可调的环境，但要获得足以模拟复杂振电动力学的结构有序性一直十分困难。在此，我们证明，生长于外延石墨烯上的2,3,6,7,10,11-六甲氧基三亚苯（HMTP）自组装层，可为这些复杂振电系统提供洁净且结构有序的模拟平台。由于在石墨烯基器件纳米加工过程中普遍存在聚合物污染问题 [11–14]，对本征分子动力学的观测在历史上一直受到阻碍。传统光刻工艺流程需进行多次旋涂，因此会留下交联光刻胶残留物，这些残留物 [15] 会淬灭激子态，并使表面敏感探针难以发挥作用。我们没有依赖简单的自组装 [16] 或专门的无光刻胶掩模 [17], ，而是通过协同的制备策略克服了这一瓶颈：采用精简的两步电子束光刻工艺，以最大限度减少光刻胶暴露，随后进行使用二氧戊环的专用湿化学清洗。该方法的有效性体现在低能电子衍射（LEED）中出现清晰的衍射斑点，以及低能电子显微镜（LEEM）中呈现高对比度图像——这表明，在制备完成后，我们实现了据我们所知此前在功能化石墨烯器件中从未达到过的界面纯净度。

在实现界面纯净度的同时，有机半导体对光极其敏感 [18, 19] ，因此需要采用动态拉曼采集方案，以防止光降解 [20]。通过使用亚毫瓦级激发并快速横向扫描，我们解析出此前未曾记录的振动模式，这些模式对于系统振电耦合常数的参数化至关重要。关键的是，所得的纯净界面使外延石墨烯晶格能够充当关键的结构模板，决定分子覆盖层的宏观相干性 [16]。在金属或介电基底上生长时 [21] ，方位角分布通常呈随机化；而我们的低能电子衍射分析证实

* jan.kunc@matfyz.cuni.cz

HMTP在石墨烯上的生长形成了有序程度极高的相 [22, 23] ，其取向锁定于两个离散的、对称等价的取向。这种由模板诱导的排列，是解析分子系综基本振电子结构 [24–26] 和跃迁偶极取向的前提。具体而言，这种晶体有序性揭示了 Davydov 分裂的特征——一种打破对称性的分子间交换相互作用 [27] ，它产生上方的“亮态”和下方的“暗态”激子分支。利用这一纯净界面的光谱分辨能力，我们综合傅里叶变换光电流光谱、角分辨光电子能谱（ARPES）和分子动力学的结果，以前所未有的精度提取霍尔斯坦哈密顿量的基本常数。我们量化了 Davydov 分裂强度（J）、黄-里斯因子（S），以及弗兰克-康登耦合与赫茨伯格-泰勒耦合机制的相对贡献。我们的研究结果表明，HMTP-石墨烯异质结构处于分子间电子耦合与振动弛豫能相当的状态，为非微扰理论模型 [4, 6]提供了严格的测试平台。通过描绘玻色环境中的特定声子模式和谱密度，我们为量子模拟器建立了一个物理基准，用于探究原子级明确环境中耗散、对称性与电子相干性之间的相互作用。

II. 结果

A. 界面工程与器件制造

实现本征激子动力学，需要界面不含标准光刻工艺中常见的交联聚合物残留物。为此，我们开发了一种简化的制备方案，通过消除多种显影剂流程的化学复杂性，最大限度地提高工艺可靠性。我们采用四层抗蚀剂堆叠——由聚甲基丙烯酸甲酯（PMMA） 200℃ / 甲基丙烯酸甲酯（MMA） 200℃ / MMA 180℃ 和用于电荷耗散的顶层 Electra AR-PC 5090 组成——以通过两步光刻工艺制备边缘接触石墨烯器件，见附录A图8和表IV。以往的两步结构采用过混合PMMA和CSAR抗蚀剂堆叠，但这类方法需要先在 o-二甲苯中显影，再使用异丙醇（IPA）/ 水混合液显影 [28]。相比之下，我们的全甲基丙烯酸酯堆叠针对使用 AR-P 600-56 的单步显影进行了优化。通过仔细调节 MMA 层的烘烤温度以控制底切轮廓，我们实现了高保真剥离和稳定的边缘接触形成，无需使用多种溶剂体系。工艺优化表明，将显影时间限制为 30 s，并进行精确的 11–15 s 氧等离子体刻蚀，对于维持石墨烯晶格的结构完整性并确保形成低电阻欧姆结至关重要。传输长度法（TLM）测量证实了该工艺的有效性。扣除石墨烯局部不均匀性和轻微接触差异的影响后，我们测得接触电阻（R_c）约为 1000–1200 Ω · μm。值得注意的是，我们的分析表明，与化学步骤更复杂的三层抗蚀剂方法相比，这种简化的显影流程所得的比接触电阻具有竞争力 [28]。这表明，减少化学步骤仍是一种可行途径，能够提升石墨烯界面的结构质量，为后续的表面清洁和分子沉积奠定必要基础。

B. 表面净化与残留物修复

虽然优化后的光刻工艺最大限度地减少了初始污染，但要分辨分子本征特征，彻底去除普遍存在的光刻胶残留物至关重要。基于 Tyagi 等人提出的流程 [14], ，我们开发了一种改良的湿化学清洁工艺，专门用于防止聚合物碎片吸附。传统流程通常包括若干独立的清洁周期，并在周期之间进行干燥；然而，我们发现，在最后的去除步骤之前进行氮气干燥，可能导致未溶解的残留物永久附着在石墨烯晶格上。

为避免这一问题，我们采用连续湿法流程：先将样品浸入丙酮中（2.5 小时），随后依次用异丙醇（30 分钟）和去离子水（5 分钟）冲洗，期间不进行任何干燥。然后将样品直接转移至 AR 600-71 溶液中浸泡，该溶液由 1,3-二氧戊环和 1-甲氧基-2-丙醇混合而成。与文献建议的 3 分钟浸泡时间不同 [14], ，我们发现，必须在二氧戊环基去胶剂中延长浸泡至 1.5 小时，才能使最顽固的交联 PMMA/MMA 残留物完全溶解。只有完成这一彻底清洁后，才用去离子水冲洗样品，并以压缩氮气流将其干燥。这一改进确保最终表面——经后续低能电子显微镜和低能电子衍射分析验证——在达到通常只有原位超高真空（UHV）制备才能实现的洁净度的同时，仍保持外延石墨烯的结构完整性。

碳. 原子完整性与分子模板化

通过不干燥二氧戊环流程实现的结构完整性和原子级洁净度，已通过对活性器件区域进行超高真空表面表征得到验证。X射线衍射研究证实，样品在高温下脱气——这是进行低能电子显微镜/低能电子衍射表征所必需的——不会改变底层石墨烯或金属触点（

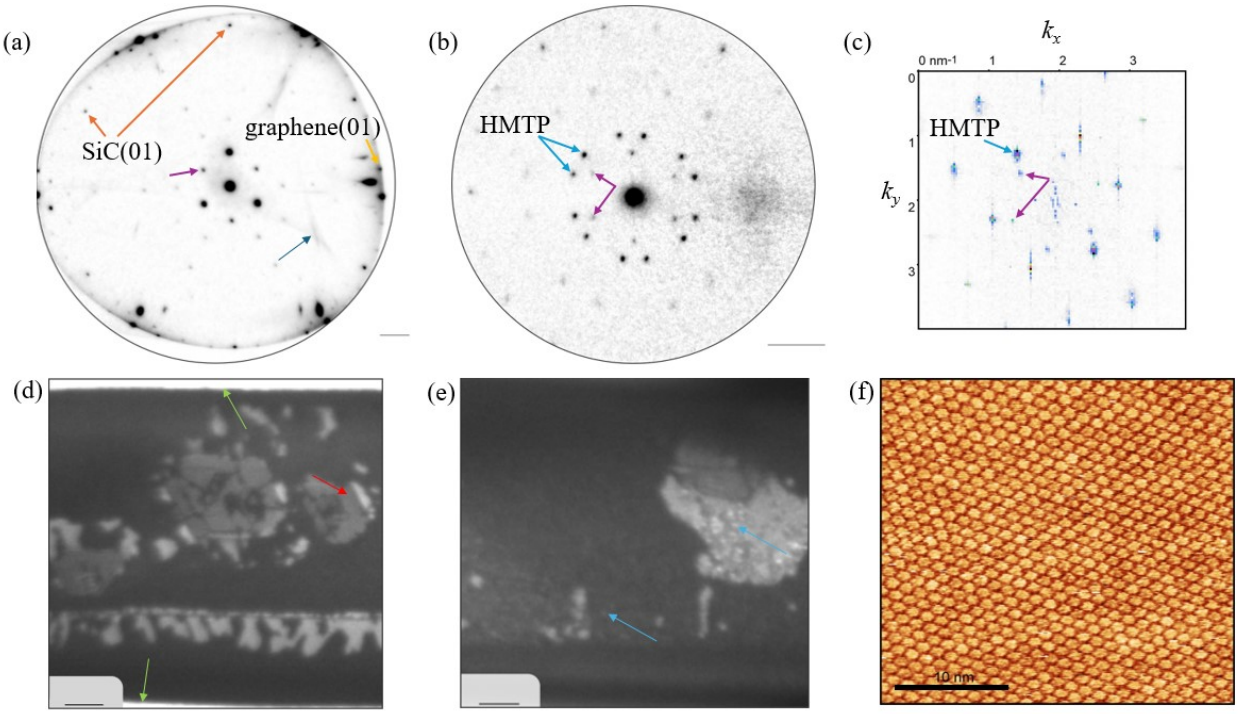

图 1. HMTP 亚单层的结构表征。石墨烯叉指器件经过纳米加工后清洁流程后，(a) HMTP 亚单层生长前和 (b) 生长后的低能电子衍射图样；(a) 中清晰的衍射斑点证实聚合物残留物已被去除。(c) 对 (f) 中扫描隧道显微镜图像进行数值傅里叶变换（FFT）的结果，显示的倒易空间点与 (b) 中的低能电子衍射对称性一致。(d) HMTP 沉积前和 (e) 沉积后，宽度为 3 μm 的石墨烯电极的低能电子显微镜图像；比例尺为 0.5 μm。(f) 未图案化石墨烯基底上 HMTP 层的高分辨率扫描隧道显微镜图像，揭示了分子自组装。

有关退火前后及分子沉积后的X射线衍射数据，请参见附录B）。如图1(a)所示，低能电子衍射（LEED）在整个石墨烯电极区域呈现清晰的衍射斑点和较低的漫散射背景，证实纳米加工后表面已成功去除光刻胶残留物，恢复了原子级洁净。可见SiC(0001)衍射斑点（橙色箭头），以及外延石墨烯晶格特有的六重对称（1×1）斑点（黄色箭头）和（$6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$）R30° 表面重构（紫色箭头）。低能电子显微镜（LEEM）[图1(d)], 进一步印证了这种均匀性，图中呈现高对比度、均一的表面，完全没有交联聚合物残留物所典型的随机斑点对比度 [15]。这片洁净、原子级平坦的表面为随后HMTP 覆层的自组装提供了必要模板。亚单层沉积后，LEED图样 [图1(b)]显示出另外两组具有六重对称性的衍射斑点。这两组斑点源于HMTP晶格相对于底层石墨烯的两种离散且对称等价的取向。对应的LEEM图像 [图1(e)]显示HMTP团簇开始形成（蓝色箭头）。我们请注意，亮条纹（绿色箭头）源于碳化硅衬底的充电效应；在氧等离子体刻蚀过程中，石墨烯被移除。为确认原子结构，图 1(f) 和 (c) 分别展示了扫描隧道显微镜（STM）图像及其快速傅里叶变换（FFT）。FFT 证实晶格常数为 $a = 1.2(1)$ nm，与低能电子衍射（LEED）图样一致。与 LEED 中的两组晶格相比，FFT 中仅出现一组六边形晶格，这归因于 STM 的局域探测区域；而 LEED 则对包含两种取向的较大区域进行平均。在这一界面基础上，我们在预先图案化的器件上生长了 50 nm 厚的 HMTP 薄膜 [附录C]。50 nm 厚 HMTP 的生长沿第一层继续进行，形成了高度有序的外延薄膜 [23]。如光学显微图 [图 2(a)] 、扫描电子显微镜（SEM）图像 [图 2(b)] 以及详细的原子力显微镜（AFM）图像 [附录C，图 10], 所示，石墨烯、金叉指电极和电极间区域之间的生长动力学存在显著差异。AFM 高度图像 [图 2(c,d)] 进一步揭示了不同的形貌区域；在石墨烯区域，HMTP 保持了更高程度的结构相干性，而在金和碳化硅上的生长则显得更加无序。这种依赖基底的形貌突出了以下因素的关键作用：

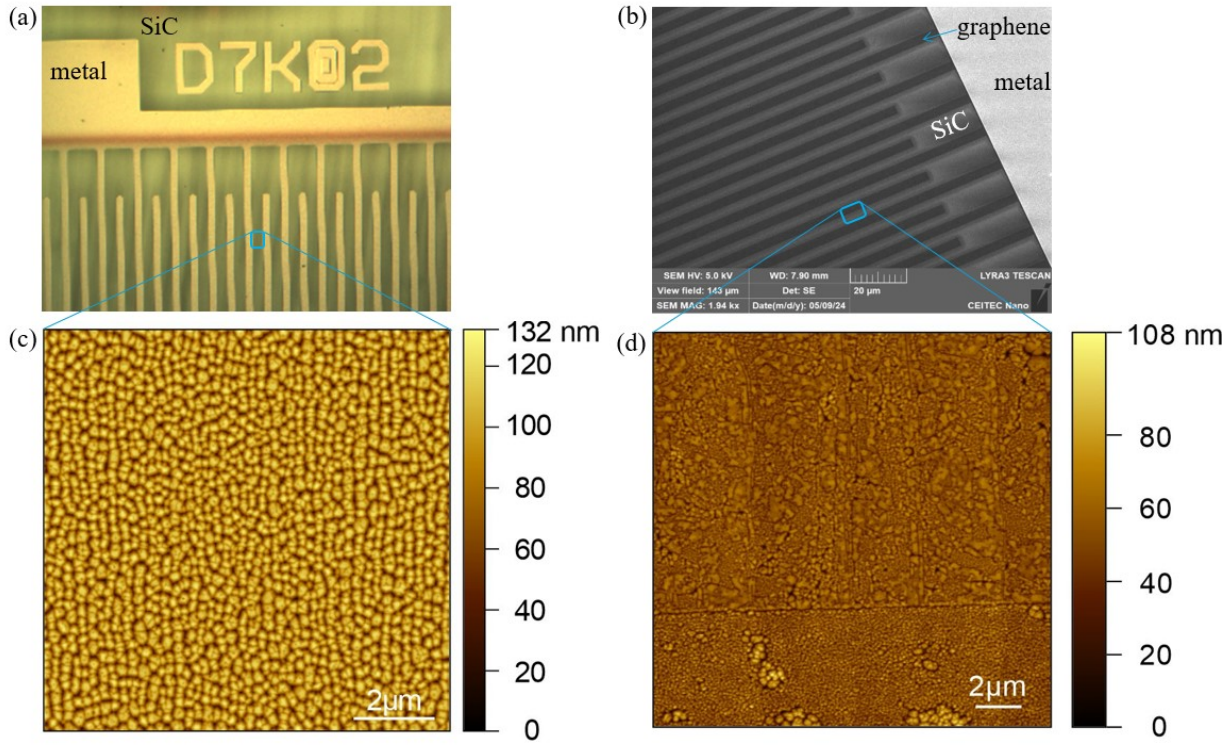

图 2. 基于 HMTP 的器件的形貌表征。(a) 傅里叶变换光电流器件的光学显微图，器件配有预制的金属交指电极阵列。(b) 由碳化硅上的外延石墨烯刻制而成的叉指接触电极的扫描电子显微镜图像。(c) 沉积在 (a) 所示金属电极平台上的 50 nm 厚 HMTP 薄膜的原子力显微镜形貌。(d) 石墨烯接触电极（上部区域）与裸露碳化硅衬底（下部区域）界面处 50 nm 厚 HMTP 薄膜的原子力显微镜形貌。

石墨烯模板在维持内禀振电耦合所需的长程有序性方面发挥着关键作用。

D. 振动模式与分子动力学

HMTP 覆层的振动特征通过一种专门设计的拉曼采集方案进行表征，以减轻分子物种 [18, 19] 极强的光敏性。为将分子本征特征与基底占主导地位的碳质特征区分开来，我们在裸露的 SiC 区域进行测量 [图 3(a)]；这避免了与石墨烯 D 峰和 G 峰的光谱重叠，否则这些峰会遮盖 HMTP 晶格振动模式的特征。为防止光降解 [20]，，我们将激发功率限制在毫瓦以下（< 1 mW）。虽然在此功率水平下，单条光谱主要受散粒噪声影响，但我们通过实施动态 x-y 映射方案，恢复了完整的振动指纹。通过快速扫描一个 $30 \times 30\ \mu\text{m}^2$ 区域，并对所得的 900 条光谱进行空间平均，我们获得了足以分辨低强度拉曼振动模式的高信噪比。来自不同样品区域的曲线（ [红色和橙色）具有高度可重复性

图 3(a,b)] ，这证实了分子聚集体具有出色的化学和结构均一性。为支持这些实验特征，我们利用分子动力学（MD）模拟计算了振动态密度（VDOS） [39] [图 3(c)]。模拟采用了一个包含两个不等价 HMTP 分子位置的晶胞，正如我们的结构分析（图 4）所确定的那样；并使用周期性边界条件来模拟分子晶体的长程有序。计算得到的振动能与实验数据吻合出色——对于 MD，通常在 10–20% 以内 [40]。表 I 汇总了所识别的拉曼振动模式、其相对强度及暂定归属。

HMTP 的振动光谱主要由两个强峰构成，分别位于 1396 cm^{-1} 和 1617 cm^{-1}，对应于芳香环伸缩振动（分别为 C–C 和 C=C 振动）。较弱的 1343 cm^{-1} 模式被归属为 Kekul´e 畸变 [37], ，是电子-声子耦合的主要媒介。最后，1310 cm^{-1} 处更弱的峰被归因于 S_1 激发态下该 Kekul´e 模式的软化，也可能与甲氧基的 C–O–C 伸缩振动 [36]有关。

这种振动表征为提取

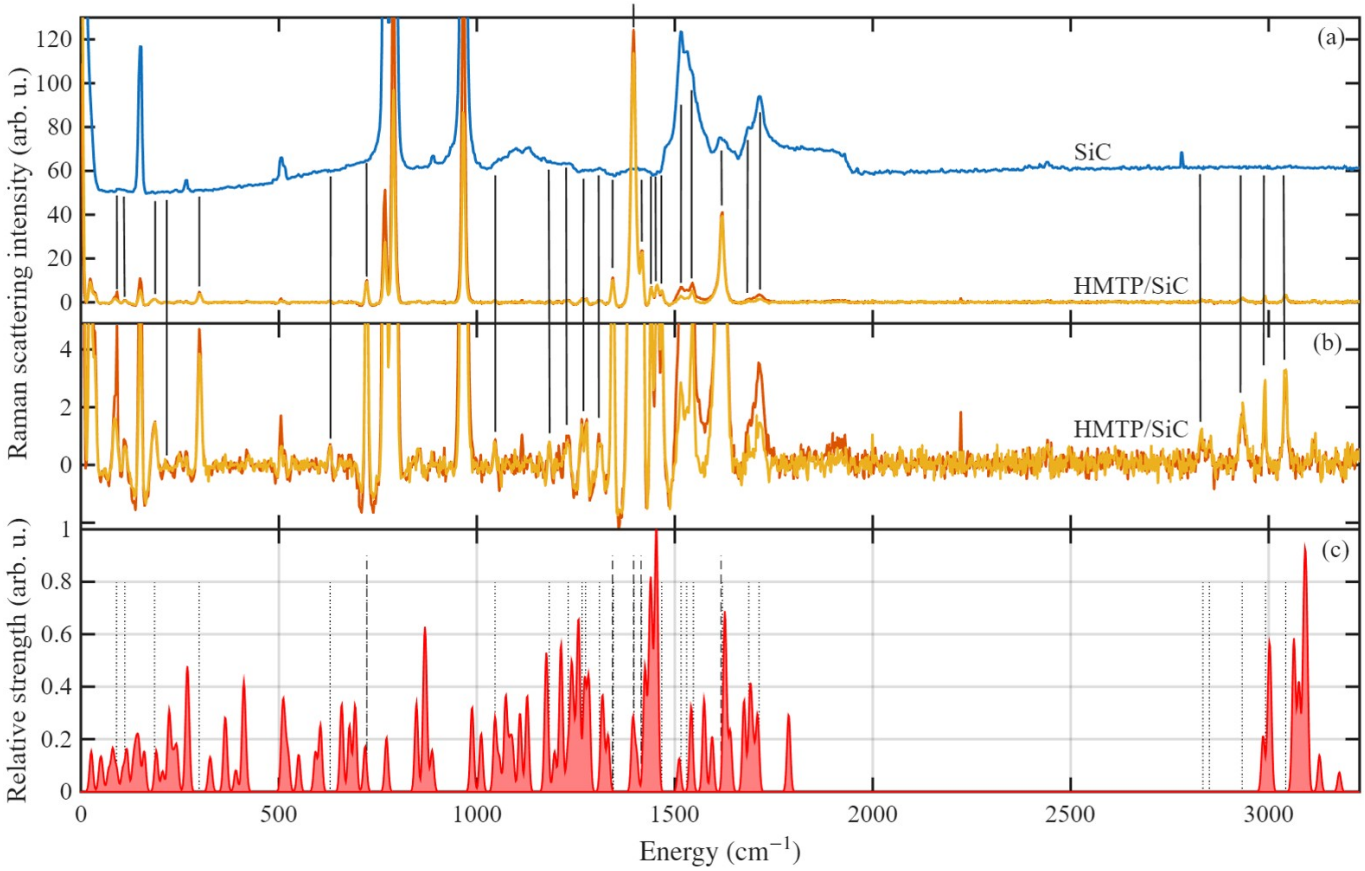

图 3. 振动表征与分子动力学（MD）验证。(a) HMTP 与裸基底（$\lambda_{\mathrm{exc}} = 532$ nm）的拉曼光谱对比。图中显示了碳化硅衬底（蓝色）以及 HMTP 薄膜在两个不同空间位置（红色和橙色）采集的光谱。(b) 低强度区域的放大图，突出显示细微的分子振动特征。竖直实线表示 HMTP 的特征模式；与蓝色碳化硅参照谱重叠的峰代表基底声子模式。(c) 通过分子动力学模拟获得的 HMTP 振动态密度（VDOS）计算结果。模拟跃迁经高斯展宽函数卷积，以匹配实验分辨率。竖直虚线和点线分别标示实验中的主要模式和次要模式与模拟 VDOS 峰之间的对应关系。

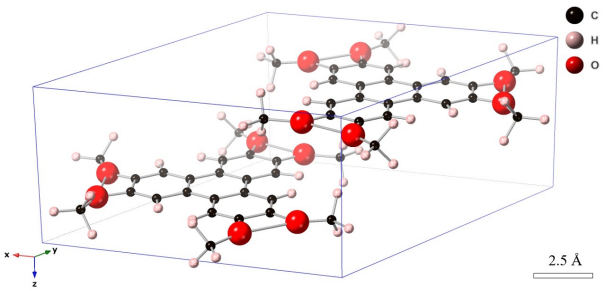

图 4. 2,3,6,7,10,11-六甲氧基三亚苯（HMTP）的晶体学晶胞以蓝色菱形棱柱表示。球体分别代表碳（黑色）、氧（红色）和氢（白色）原子。该排列对应于 $P6_3/m$ 空间群对称性。

黄-里斯因子并对霍尔斯坦模型中的激子-声子耦合进行参数化奠定了基础

哈密顿量。

E. 电子结构与激子态流形

我们通过室温光致发光（PL）和吸收光谱（图5）探测了 HMTP-石墨烯界面的激子态分布。为确保不发生光诱导降解，采用低激发功率密度，在 $\lambda_{\mathrm{exc}} = 355$ nm 波长下激发 PL。利用傅里叶变换光电流光谱，并将下方的碳化硅衬底作为高灵敏度内部探针，提取吸收曲线。将功能化器件的光电流响应与未经处理的碳化硅参考样品进行归一化处理后，我们分辨出了分子吸收特征。为校正样品转移过程中设置的细微变化，我们减去了平滑变化的样条背景；并确认此处理保留了光谱线形的完整性，未引入人为的光学响应——

表 I. SiC/石墨烯上 HMTP 的拉曼峰位、强度和暂定归属。

频率 (cm^{-1})	强度 (a.u.)	建议归属	Ref.
88	1.7	晶格/分子间声子	[29, 30]
110	1.1	晶格/分子间声子	[29, 30]
185	1.4	全分子骨架弯曲	[31]
297	4.4	甲氧基 -OCH_3 变形	[32, 33]
632	0.8	面内苯环变形	[34]
722	9.6	面内苯环变形，面外 C-H 变形	[34, 35]
1047	1.1	C-O-C 伸缩振动	[36]
1183	0.5	C-H 面内弯曲	[36]
1232	1.1	环上甲氧基伸缩振动	[36]
1266	1.4	环上甲氧基伸缩振动	[36]
1274	1.4	环上甲氧基伸缩振动	[36]
1310	1.1	软化的 Kekul´e 畸变， S_1/C-O-C 伸缩振动	[37]
1343	11	Kekul´e 畸变（Franck–Condon 活性，168 毫电子伏特）	[37]
1396	120	C–C 伸缩振动	[38]
1415	24	对称 CH_3 变形振动	[36]
1438	5.7	CH_3 变形振动	[36]
1457	7.8	CH_3 变形振动	[36]
1470	5.7	不对称 CH_3 变形振动	[36]
1514	4.1	芳香族 C=C 伸缩振动	[36]
1529	6.0	芳香族 C=C 伸缩振动	[36]
1544	5.7	芳香族碳=碳伸缩振动	[36]
1617	42	主要芳香族碳=碳伸缩振动	[36]
1685	1.7	合频带 / 倍频	–
1714	3.5	合频带 / 倍频	–
2832	0.8	2× 对称 CH_3 变形振动	[36]
2851	0.8	对称 CH_3 伸缩振动	[36]
2938	1.4	2× 不对称 CH_3 变形振动	[36]
2990	2.3	不对称 CH_3 伸缩振动	[36]
3045	3.5	芳香族 C–H 伸缩振动	[36]

表 II. E　　实验 PL 和吸收峰位置及归属（单体零声子线 = 3.40 eV）

跃迁类型	能量 (eV)	强度 (a.u.)	归属
光致发光			
主要谱组（1-0）	3.24	0.95	下达维多夫支 (S_1)
主要谱组（2-0）	3.07	0.39	第一声子伴线
主要谱组（3-0）	2.90	0.08	第二声子伴线
次要谱组（1-0）	3.33	0.33	上达维多夫支（S_2）
次要谱组（2-0）	3.16	0.12	第一声子伴线
次要谱组（3-0）	2.98	0.03	第二声子伴线
吸收			
主要谱组（1-0）	3.57	0.99	上达维多夫支（S_2）
主要谱组（2-0）	3.71	0.78	第一声子伴线
主要谱组（3-0）	3.89	0.57	第二声子伴线
次要谱组（1-0）	3.49	0.12	下达维多夫支（S_1）
次要谱组（2-0）	3.66	0.25	第一声子伴线
次要谱组（3-0）	3.79	0.52	第二声子伴线

两者均未受到影响。PL 和吸收光谱均以 HMTP 单体最高占据分子轨道至最低未占据分子轨道（HOMO-LUMO）跃迁为中心，呈现出显著的镜像对称性，其特征是两组截然不同的跃迁：一组为强度较高的主要跃迁带，另一组则是较弱的卫星峰（表 II）。为更好地理解这些光学

为探究更广泛电子结构中的特征，我们对 HMTP 覆层进行了 ARPES 测量（图 6）。我们采用多峰高斯拟合和模型无关的质心（COM）积分两种方法分析两个主要价态能级，以追踪能量质心 [图 6(c,d)]。所得色散极为平坦，最大带宽为（BW）

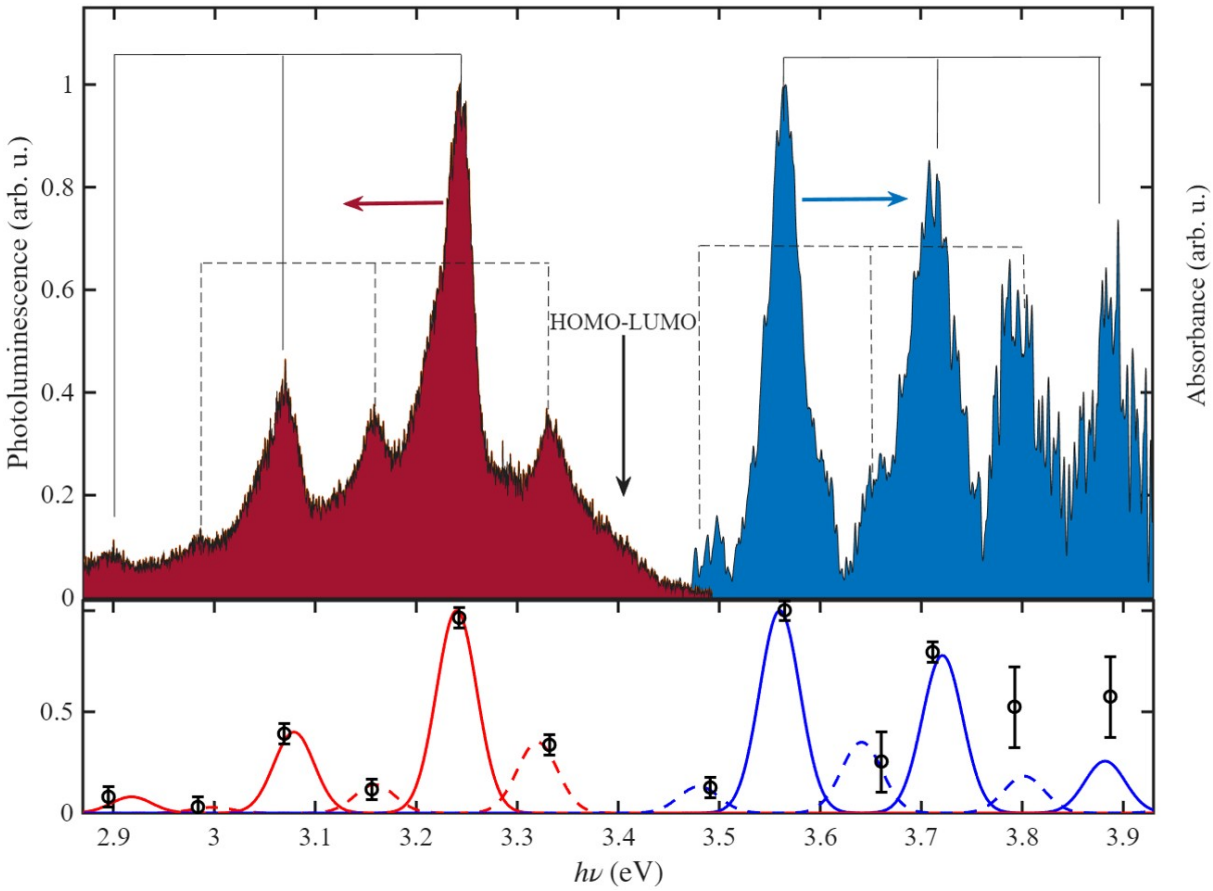

图5。（上）实验测得的光致发光（红色阴影区域）和吸收（蓝色阴影区域）光谱。实线竖线表示主要 Davydov 分支的振动流形，虚线竖线表示次要（第二）分支。（下）基于包含赫兹伯格-特勒修正的弗兰克-康登模型进行的理论模拟。实线和虚线分别表示计算得到的主要和次要流形的跃迁。通过与实验提取的峰位和强度（带误差棒的黑色空心圆）进行比较，对模型进行检验。未受扰动的单体 HOMO-LUMO 跃迁（$E_{mon} = 3.4$ eV）作为参考标出。

仅为 $\approx$ 40 毫电子伏特。在紧束缚框架下（见附录 E），对于 HMTP 晶体几何结构，其中 $BW = 13t$，我们估算分子间电子耦合（t）约为 1–5 毫电子伏特。这一较小的电子带宽远低于通过拉曼光谱确定的特征振动能（10–200 毫电子伏特），这有力表明 HMTP-石墨烯系统处于强电子-声子耦合区域。在这一极限下，传统的布洛赫波描述会重整化为一组离散的电子振动能级。因此，观测到的谱特征体现了从非相互作用单体图像到达维多夫分裂支形成的转变；在这一过程中，分子间交换相互作用使激子态的简并解除，形成亮态（成键）支和暗态（反键）支。

F. Davydov 分裂

相对于单体跃迁，吸收和发射谱线的对称性表明，主导机制为弗兰克-康登（FC）机制，并受到 HMTP 晶格独特堆积方式的调控。鉴于分子间电子耦合（$t \approx 5$ meV）远小于极化能（$P \approx 120$meV），我们采用强耦合区内准离散电子振动能级的框架来描述该系统 [3]。结构分析（图 4）表明，HMTP 晶胞包含两个不等价的分子位点。这种排列会形成成键和反键激子态，使 HOMO-LUMO 跃迁的简并分裂为两条达维多夫分裂支，两者相隔 $2J = 90$ meV（图 7）[27]。与非晶衬底上观察到的随机方位角分布不同 [21]，，石墨烯模板会形成宏观偶极取向，使我们能够分辨这两条支之间振子强度的重新分配

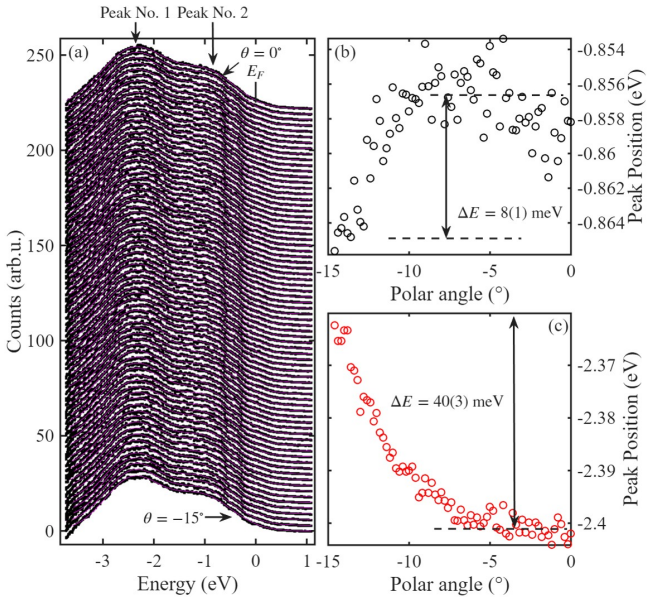

图 6. 石墨烯上 HMTP 的电子能带结构与结合能分析。(a) 沿底层石墨烯晶格的 $\Gamma - K$ 高对称方向采集的角分辨光电子能谱强度图；能量轴以费米能级（$E-E_F = 0$ eV）为基准。(b、c) 对位于 (b) $E-E_F = -0.86$ eV 和 (c) $E-E_F = -2.40$ eV 处的两个主要光电子发射特征进行详细线形分析。采用质心积分法提取离散峰位，以追踪在所采样的 k- 空间中的色散（或无色散）。

支。

G. 吸收与赫茨伯格-泰勒修正

主吸收以3.57 eV为中心，对应于向上达维多夫支的偶极允许跃迁（1–0跃迁）。3.71 eV和3.89 eV处能量更高的峰代表随后的声子复制峰（2–0、3–0），其特征是发射 $\approx$ 160(20)毫电子伏特声子——在我们的拉曼数据中被鉴定为HMTP芳香环的Kekul´e畸变。一组强度较低的次级吸收峰（虚线，图5）被归因于向下达维多夫支的跃迁。尽管这些跃迁名义上为对称性禁阻，但强烈的极化子耦合使晶格发生足够的畸变，从而将振子强度转移到这些暗态中。我们发现，主谱带的强度遵循标准的弗兰克-康登级数，并伴有相对较小的赫茨伯格-泰勒（HT）修正 $\alpha = 0.2(1)$——推导见附录F。然而，次谱带需要更大的HT校正 $\alpha = 0.8(3)$，才能描述异常的强度分布。

$$I_n(S,\alpha) \propto \frac{S^n}{n!}\left(1+\alpha\frac{n \pm S}{\sqrt{S}}\right)^2, \qquad (1)$$

其中 $S \approx 0.4$ 为黄-里斯因子， α 用于计入跃迁偶极矩的坐标依赖性， $+$（$-$）表示发射（吸收）。这一HT贡献凸显了有序覆盖层中强烈的激子-声子耦合所引入的非弗兰克-康登效应 [25]。

H. 发射与热光致发光

令人惊讶的是，纯弗兰克-康登机制（$\alpha \approx 0$）就能很好地描述发射光谱，这表明 HT 畸变主要是一种激发态现象。晶格弛豫至 $n = 0$ 振电子态后，极化子弛豫至下达维多夫支（蓝色波浪线，图 7）。由此产生的最强光致发光跃迁位于 3.24 eV，代表来自这一暗态分支的 1–0 发射（依据 Kasia 规则 [41]），随后出现对应的 160(20) meV 声子复制峰。我们还分辨出一组较弱的峰，从 3.33 eV 开始，并将其归因于来自上达维多夫支的热光致发光。

I. 定量光谱建模

为展示所提出的振电框架，我们采用一系列高斯函数对光致发光和吸收光谱进行建模，并将展宽固定为 $\sigma = 20$毫电子伏特，以考虑实验线宽。总光谱响应 $A(E)$ 表示为两个戴维多夫分支（$m = \pm$）及其相应声子流形的总和：

$$A(E) = \sum_{m=\pm}\sum_{n=0}^{\infty} \mathcal{C}_m \cdot I_n(S,\alpha) \cdot \exp\left(-\frac{(E-E_{n,m})^2}{2\sigma^2}\right), \qquad (2)$$

其中，跃迁能 $E_{n,\,m}$ 由单体最高占据分子轨道-最低未占分子轨道能隙、极化能 P以及分子间交换耦合 J 共同决定，吸收时：

$$E_{n,m} = E_{\text{monomer}} + P \pm J + n\hbar\omega, \qquad (3)$$

以及发射

$$E_{n,m} = E_{\text{monomer}} - P \pm J - n\hbar\omega. \qquad (4)$$

在该模型中， P 表示激子形成时晶格重构所需的能量（极化子位移），而 J 表示成键分支与反键分支之间的 Davydov 分裂。如图 5 下方的红色（光致发光）和蓝色（吸收）曲线所示，这种解析方法与实验数据高度吻合。实线表示主要的偶极允许跃迁，虚线则表示次要跃迁，其吸收强度由经过赫茨伯格-泰勒修正的

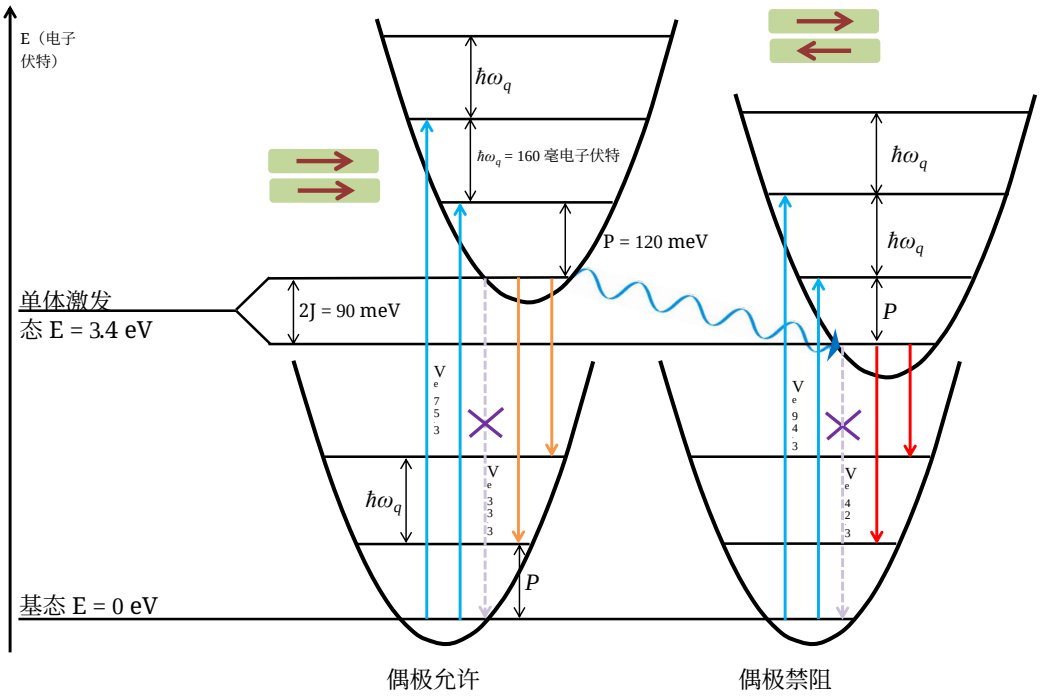

图 7. HMTP 电子态的构型坐标图。基态（S_0）和戴维多夫分裂激发态（S_1）的势能抛物线。蓝色和橙色/红色竖直箭头分别表示吸收和发射跃迁。上部亮态分支到下部暗态/极化子分支的弛豫路径以波浪线表示。禁阻的 0-0 跃迁由紫罗兰色虚线（交叉线）表示。

表 III. SiC/石墨烯上 HMTP 振电模型的参数

类别	参数	数值	单位/备注
电子起始能	单体能量（E_{mon}）	3.4	eV
晶体位移	极化位移（P）	±120	meV
	激子耦合（J）	±45	meV
振电缩放	声子能量（$\hbar\omega$）	160(20)	meV
	声子量子（n）	0、1、2	整数
	黄-里斯因子（S）	0.4(2)	无量纲
	谱线展宽（σ）	20	毫电子伏特（高斯）
分支指标	分支指标（m）	± 1	+1：亮态，−1：暗态
	加权因子（C_m）	Var.	相对分支布居
HT 校正（α）	主 PL 分支（$\alpha_{\mathrm{PL,\ main}}$）	0	振电诱导跃迁
	次要 PL 分支（$\alpha_{\mathrm{PL,\ minor}}$）	0	允许的（热）跃迁
	主吸收支路（$\alpha_{\mathrm{Abs,\ main}}$）	0。2(1)	弱振电混合
	次要吸收支路（$\alpha_{\mathrm{Abs,\ minor}}$）	0.8(3)	禁戒（振电诱导）

黄-里斯因子决定。这一拟合的成功证实，HMTP-石墨烯界面的复杂光学响应可以由一个仅通过我们的独立拉曼、角分辨光电子能谱和结构测量数据进行参数化的 Holstein 哈密顿量严格描述。

我们能够分辨这些内禀弛豫路径 [24]，这直接归因于界面有序性。

尽管 Riss [10] 和 Chen [16] 此前曾在超高真空制备的石墨烯上观察到振电特征，我们的平台不仅达到了同等水平的原子尺度精度，还将其应用于纳米加工器件。通过证明二氧戊环永不干燥协议能在光刻后恢复超高真空级别的低能电子衍射/低能电子显微镜纯度，我们弥合了高复杂度器件架

构与纯净表面科学模型之间的鸿沟。这种与基底的解耦最大限度地减少了寿命展宽 [10], , 使 HMTP-石墨烯界面成为可扩展的固态 Holstein 哈密顿量模拟器。

III. 结论

总之，我们展示了一种原子级精确定义的混合平台，弥合了可扩展纳米加工与原始表面科学模型之间的差距。通过采用全甲基丙烯酸酯抗蚀剂堆叠和不干燥的二氧戊环纯化流程，我们成功地在功能化器件架构上恢复了等效超高真空的石墨烯模板。这种结构精度使我们能够首次对 HMTP-石墨烯体系中的霍尔斯坦哈密顿量进行实验参数化，并通过低能电子衍射、扫描隧道显微镜和高保真拉曼成像的相互印证予以解析。我们鉴定出 Davydov 分裂流形，其特征是分裂量为 $2J$ ，并受强激子-声子耦合调制；这一发现揭示了亮态和暗态激子态的层级结构。至关重要的是，下达维多夫支中存在对称性禁阻跃迁，这意味着形成了重且局域化的极化子，其辐射衰减率显著降低。这些暗激子是固态量子存储的理想候选者，因为它们与辐射连续态解耦，为分子尺度器件实现更长的相干寿命提供了途径。我们的平台为新一代有机-无机量子模拟器提供了多功能工具。未来的研究将利用叉指式架构的栅控能力，通过外部电场探究 Davydov 分裂的动态调控。此外，在预制图案器件上保持如此高界面纯净度的能力，为将这些分子模拟器集成到光子电路中铺平了道路，并有望实现在室温下于芯片上进行激子介导的量子信息处理。

致谢

谨此感谢捷克科学基金会（Grantov´a agentura ˇ Cesk´e republiky）通过项目 22-04551S 提供的资助。谨此感谢由捷克教育、青年和体育部资助的 Czech-NanoLab 研究基础设施（ID 90251）为测量和样品制备提供的经费支持。我们还感谢与 P. Lipavsk´ y 进行的富有成果的讨论。D.V. 和 J.N. 另感谢“可持续技术应用量子材料”项目的支持，项目编号为 CZ.02.01.01/00/22 008/0004572。

IV. 数据可用性声明

支持本文研究结果的数据可公开获取。

附录A：详细纳米加工参数

1. 抗蚀剂堆叠工程

如正文IIA所述，四层抗蚀剂堆叠经过设计，以形成特定的灵敏度梯度，从而优化用于边缘接触形成的底切轮廓，同时保护石墨烯沟道（表IV）。

灵敏度梯度：甲基丙烯酸甲酯（AR-P 617.08）各层在不同温度下烘烤，以调节其对电子束的灵敏度。在 200°C下烘烤的甲基丙烯酸甲酯层比在 180°C下烘烤的上层甲基丙烯酸甲酯更为灵敏。由此形成受控的横向显影速率，从而获得稳定、高保真的底切，这对于洁净的金属剥离是必要的。

保护性 PMMA基底层：底部的聚甲基丙烯酸甲酯（AR-P 679.04）层对于保护石墨烯至关重要。与甲基丙烯酸甲酯不同，这一层充当牺牲屏障，可在氧等离子体步骤中保护石墨烯，避免过度刻蚀。由于氧等离子体刻蚀并非完全具有方向性，若没有这一层，等离子体就会扩散到甲基丙烯酸甲酯底切结构下方，导致石墨烯的刻蚀范围超出预期接触区域；而该区域原本由方向性更强的金属蒸发所限定。

2. 电子束光刻与优化

使用 Raith 150-Two / Tescan Mira 系统进行图案化，电压为 20 kV，束流为 2–3 nA，剂量为 $300\ \mu C/cm^2$ （步距/线间距：50 nm）。我们发现，从欧姆行为转变为非欧姆行为对显影和刻蚀时间都极为敏感。如图 8 c 所示，氧等离子体刻蚀超过 25 s 会因横向刻蚀过度而导致接触呈现非欧姆行为。我们确定的最佳时间范围为 11–15 s。Shetty工艺采用序贯显影液，而我们使用 AR 600-56 进行单步显影，显影时间必须限制在 30 s。将显影时间延长至 60 或 90 s（图 8 d）会导致 PMMA基底层过度变薄，并使其在甲基丙烯酸甲酯底切结构下方退缩过多，从而破坏金属蒸发与石墨烯边缘之间的精确对准。

附录 B：热退火过程中金属化的结构稳定性

为通过低能电子衍射和低能电子显微镜表征恢复洁净的石墨烯表面，制备好的器件必须进行

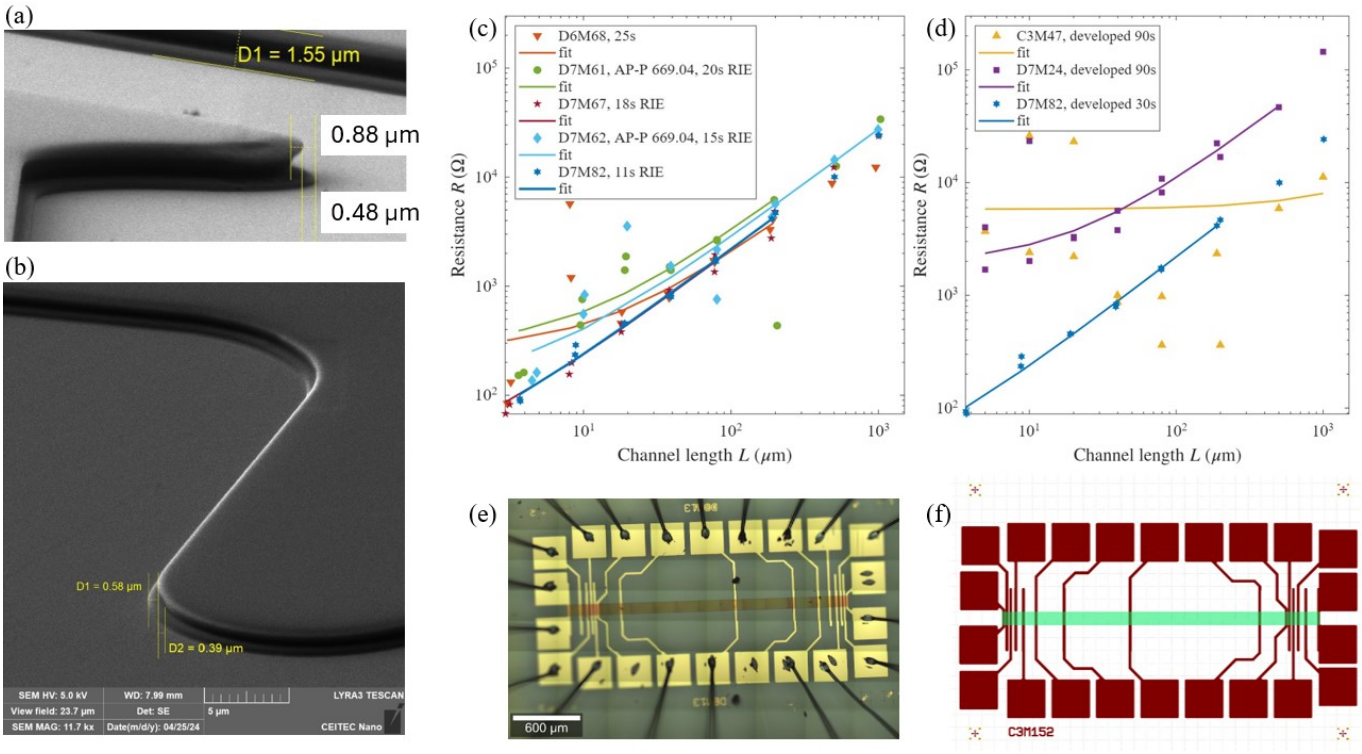

图 8. 用于制备洁净、欧姆型石墨烯边缘接触的两步电子束光刻。（a）显影后的四层抗蚀剂堆叠的高分辨率扫描电子显微镜侧视图（85° 倾斜）（从 SiC/石墨烯到顶层依次为 PMMA/MMA/MMA/Elektra），展示了金属剥离所需的底切轮廓。（b）大面积区域内显影抗蚀剂的扫描电子显微镜侧视图。（c、d）用于工艺优化的电阻与石墨烯沟道长度（TLM）关系：（c）随氧等离子体刻蚀持续时间（11–25 秒）的变化，以及（d）不同抗蚀剂显影时间（60 秒与 90 秒）的比较。（e）引线键合的传输长度法（TLM）器件的光学显微图。（f）展示 TLM 器件制造两步工艺的 GDS 版图：（红色）第一步金属化，以及（绿色）通过氧等离子体刻蚀进行石墨烯成形。

表 IV. 四层抗蚀剂堆叠的分步旋涂参数。

抗蚀剂层	旋涂速度 时长 烘烤温度 / 时间		
聚甲基丙烯酸甲酯（AR-P 679.04）	4000 rpm	65 s	200°碳 / 10 分钟
甲基丙烯酸甲酯 (AR-P 617.08)	4000 转/分钟	65 s	200°碳 / 10 分钟
甲基丙烯酸甲酯 (AR-P 617.08)	4000 转/分钟	65 s	180°碳 / 10 分钟
Electra AR-PC 5090.02	4000 rpm	65 s	85°C / 3 分钟

超高真空除气程序，在 500°C 下处理 5 分钟 II C。虽然外延石墨烯在这些温度下本身具有稳定性，但仍需验证参考样品的引线键合焊盘和叉指式金属触点（Ti/Cu/Au叠层）的结构完整性，以确保器件几何结构在后续分子沉积和电学探测过程中保持完好。如图9所示，采用X射线衍射监测金属叠层（由 5 nm 钛、220 nm 铜和 20 nm 金组成）在各处理阶段的变化。使用配备旋转铜阳极（波长为 $\lambda = 0.154$ nm）和五圆测角仪的 Rigaku SmartLab 3 X射线衍射仪进行了X射线共面衍射（$\theta - 2\theta$）测量。此次测量采用单色化且准直的入射X射线束，其尺寸为

通过抛物面多层膜反射镜，并随后经过 0.3 mm 针孔和 0.2 mm 准直器，实现了 0.2 mm。衍射强度由置于距样品 150 mm 处的二维探测器（HyPix-3000）记录。

在沉积态下，可观察到对应于金（111）晶面和铜（200）晶面的清晰布拉格衍射峰。经过 500°C 退火步骤后，金（111）峰的强度显著降低并明显展宽，而铜（200）衍射强度增加。这些谱峰变化是铜金界面发生互扩散合金化的特征，并导致固溶体或无序合金相的形成。

尽管存在这种界面合金化，引线的整体形态完整性仍得以保持。这一点可由

表 V. 全甲基丙烯酸酯堆栈的显影与清洗工艺。

工艺步骤	化学品/介质	时长/条件
Development:		
Electra 去除光刻胶显影 AR 600-56（甲基异丁基酮）30 秒	去离子水	30 s
终止液	异丙醇（IPA）	15 s
冲洗	去离子水	15 s
干燥	压缩的 N_2	直至干燥
Post-Fab Cleaning:		
初次浸泡	丙酮	2.5 小时（不干燥）
第一次冲洗	IPA	30 分钟（不干燥）
第二次冲洗	去离子水	5 分钟（不干燥）
残留物去除	AR 600-71（基于 1,3-二氧戊环）	1.5 小时（不干燥）
最终冲洗	去离子水	10 分钟（不干燥）
最终干燥	压缩 N_2	高纯度气流

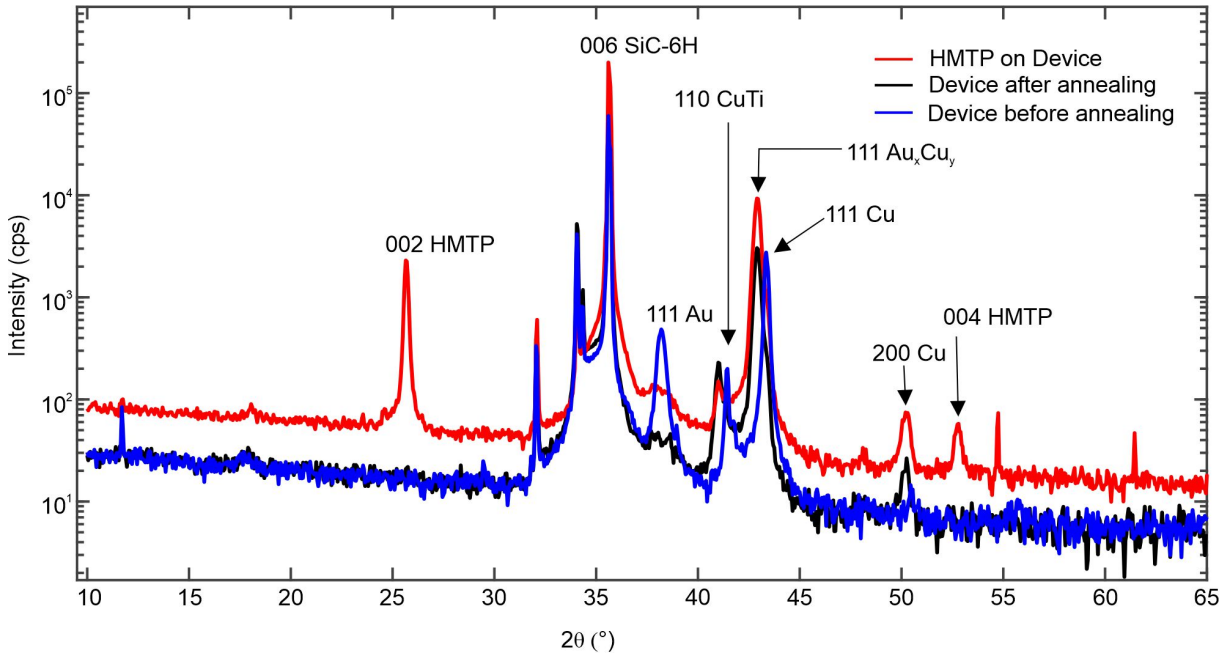

图 9. 傅里叶变换光电流器件在加工过程中的结构演变。金属叉指电极器件在不同制备阶段的X射线衍射图谱：初始器件（黑色）、在500°C下进行超高真空脱气5分钟以去除吸附水分后（蓝色），以及沉积50 nm HMTP 薄膜后（红色）。对比黑色和蓝色曲线可见，金衍射峰展宽，铜峰略有偏移并增强，这表明热处理过程中开始发生金铜界面合金化。尽管界面发生了这些变化，整体电极几何形状仍保持完整。红色曲线中新增的衍射特征对应HMTP层的晶相。

光学显微图像中触点宏观定义的持续存在以及分子覆盖层的成功成核所证明。在退火触点上沉积HMTP后，对应于HMTP分子晶体（002）反射的位置出现了一个新的衍射特征。这证实，退火后的金属引线仍是适合分子组装的基底。因此，我们得出结论：尽管热加工会诱导受控的铜-金合金化，但它并不损害器件触点的光刻图形定义或结构稳定性。

附录C：石墨烯和HMTP生长及基底依赖形貌

1. 石墨烯生长

外延石墨烯通过4H-或6H-SiC(0001)基底硅面的热分解合成 [42]（来源为Coherent/II-VI Inc.和Wolfspeed/Cree Inc.）。基底 $5\times5\text{mm}^2$ 在装入生长炉之前，依次用丙酮、异丙醇和去离子（DI）水清洗。生长过程随后在pu-中进行高温退火

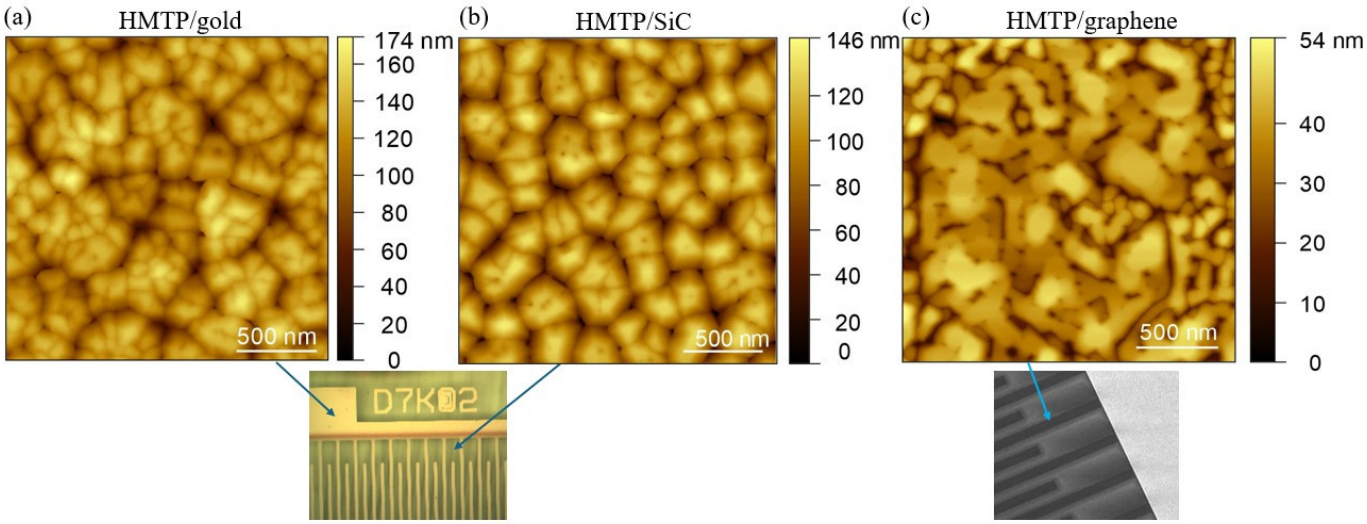

图 10. 不同器件区域上 HMTP 薄膜的形貌。在傅里叶变换光电流器件上沉积的 50 nm 厚 HMTP 薄膜的原子力显微镜形貌。(a) 镀金电极区域的表面形貌（金属化结构：20 nm 金 / 220 nm 铜 / 5 nm 钛）。(b) 电极之间沟道区域的表面形貌（碳化硅衬底区域）。(a) 与 (b) 中晶粒尺寸和成核密度的差异，反映了多晶金接触层与其下方基底具有不同的表面能。

rified氩气氛（压力为 ≈ 1000 mbar），以调控硅升华速率 [43, 44]。热循环包括在 800°C和 1100°C下各进行10分钟的样品脱气和表面处理，以确保表面洁净度并完成重构。最终生长阶段在1625-1650°C下进行5分钟。精确生长温度根据石墨坩埚的老化情况进行校准，这一做法已在我们先前的优化研究中确立 [44, 45]。该校准可确保形成均匀单层并具有极低的双层覆盖率，从而为后续HMTP自组装提供所需的原子级平坦模板。

2. 亚单层 HMTP 生长

所有石墨烯样品（无论是否带有触点）均在制备腔室中以 530°C 退火 20 分钟，腔室基底压力为（基底压力为 2×10^{-10} mbar）。对于薄膜实验，使用有机材料蒸发器（MBE Komponenten，Quad Cell OEZ40）在低能电子显微镜腔室中沉积 HMTP 分子。分子粉末（默克）置于电阻加热的石英坩埚中，工作温度为 170-190°C。低能电子显微镜腔室的设计使沉积速率比厚层沉积低一个数量级。室温扫描隧道显微镜（STM）图像使用商用系统 Aarhus SPECS 拍摄，采用 KolibriSensor，腔室基底压力为 1×10^{-10} mbar。测量在无触点的GrSiC样品上进行，采用恒流模式，样品偏压为 0.7 V，隧穿电流为 50pA。图像的对比度

使用 Gwyddion软件调整。使用 Specs FE-LEEM P90 仪器进行低能电子显微镜/衍射（LEEM/低能电子衍射）实验（基底压力为 2×10^{-10} mbar）。通过收集中央 (0,0) 束的电子来测量明场图像。衍射图样取自表面面积为 1510 μm^2 的区域，或使用一组光阑将表面上的束斑直径缩小至 185 nm。

3. 薄层 HMTPlayers

HMTP 分子购自默克。使用有机分子束蒸发器（MBE Komponenten OEZ）沉积厚度为 50 nm 的 HMTP 薄膜，该设备配备电阻加热石英坩埚，工作温度为 175°C。沉积在基压为5×10^{-10} mbar 的沉积室中进行。沉积前，在超高真空（UHV）下将基底于 480°C 退火 5-15 分钟，以去除表面污染物。使用X射线衍射（XRD）在纯单层石墨烯（SLG）样品上校准的沉积速率为 5 °A/s。沉积期间，所有样品均保持在25°C（室温），且所有薄膜制备均采用相同的生长条件。

为探究底层基底对 IIC 中讨论的 50 nm 薄 HMTP 层生长的影响，我们对功能器件的 2×2 μm 区域进行了高分辨率原子力显微镜形貌测量（图 10）。这一尺度使我们能够定量比较

不同材料界面处的晶界密度和成核动力学。我们使用工作于轻敲模式的 Bruker Dimension Icon 显微镜进行原子力显微镜测量，并使用 Gwyddion软件 [46]分析采集的数据。在多晶金电极上 [图 10(a)], ，HMTP 薄膜形成了由细小各向同性晶粒构成的致密网络。预计这种无序形貌会加速激子退相干并使跃迁局域化。相比之下，电极间区域 [图 10(b)]——即碳化硅暴露的区域——呈现出明显不同的晶粒演变。尽管其生长形貌比金表面更有序，但仍缺乏在洁净石墨烯模板上观察到的长程方位取向（图 10(c)）。这一比较证实， 1×1 石墨烯晶格具有独特能力，能够抑制随机成核并促成结构相干性。

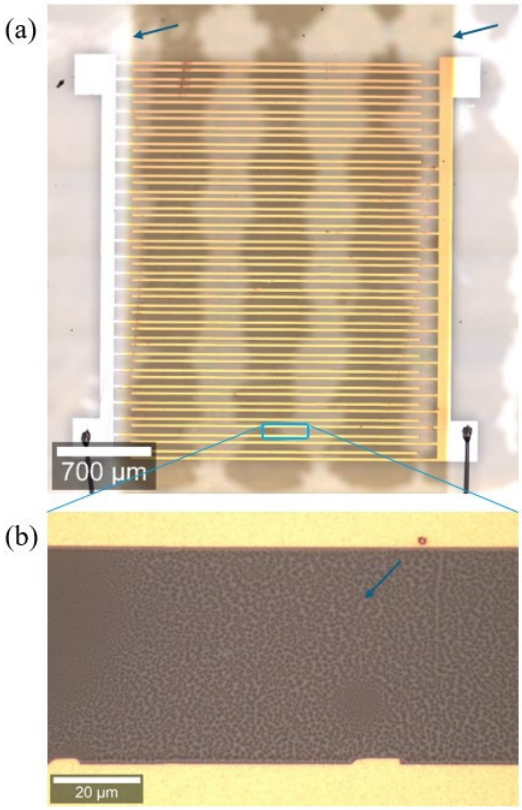

图 11. 器件的大尺度形貌及 HMTP 薄膜的分布。(a) 傅里叶变换光电流器件整体的低倍光学显微图。深色横向区域（边缘由蓝色箭头标示）为通过阴影掩模热蒸发沉积的 50 nm 厚 HMTP层。(b) 有源沟道区域的高倍光学显微图。可见的对比度（代表性特征由 (b) 中的蓝色箭头标出）证实了 HMTP 分子聚集体分布于交错排列的金属电极之间，表明其在整个器件几何范围内均匀覆盖。

附录 D：宏观器件对准与 HMTP薄膜分布

为确认分子覆盖层与下方接触结构之间的空间均匀性和精确对准，我们进行了大面积光学显微观察。通过阴影掩模热蒸发沉积了厚度为 50 nm 的 HMTP 薄膜，在器件的有源区域形成了一条边界清晰的分子带。

如图 11(a) 所示，低倍显微图显示，未处理的基底与沉积的 HMTP 条带（蓝色箭头所示）之间存在明显的对比度差异。这一宏观尺度的验证确保叉指电极阵列完全集成在功能性分子区域内。在更高倍数下， [图 11(b)], 可观察到 HMTP 分子聚集体在有源沟道上的分布。金属电极与碳化硅区域之间一致的光学对比度证实，该沉积方案能够实现连续的宏观覆盖，同时不影响器件引线的光刻图形定义。

附录 E：HMTP能带结构的紧束缚推导

为根据我们的角分辨光电子能谱数据估算分子间耦合强度 t，如第 IIE 节所述，我们采用基于 HMTP $P6_3/m$ 晶体对称性的最近邻紧束缚（TB）模型。晶胞包含两个不等价的分子位点，构成两个子晶格（$\mathcal{A}$ 和 $\mathcal{B}$），如图 12 所示。

1. 跃迁矢量与配位

我们考虑激子或电荷载流子的八条主要跃迁路径：六个子晶格内近邻位于 ab平面内，以及沿 c轴堆垛方向的两个子晶格间邻居。对于子晶格内近邻（$\mathcal{A}\to\mathcal{A}$ 或 $\mathcal{B}\to\mathcal{B}$），每个 HMTP 分子在六角平面内距离 a处有六个邻居：

$$\mathbf{R}_{1,2}=\pm a(1,0,0) \tag{E1}$$

$$\mathbf{R}_{3,4}=\pm a\left(-\frac{1}{2},\frac{\sqrt{3}}{2},0\right) \tag{E2}$$

$$\mathbf{R}_{5,6}=\pm a\left(-\frac{1}{2},-\frac{\sqrt{3}}{2},0\right) \tag{E3}$$

对于子晶格间邻居（$\mathcal{A}\to\mathcal{B}$），沿 c 轴方向的两个邻居位于：

$$\mathbf{R}_{7,8}=\pm\left(0,0,\frac{c}{2}\right). \tag{E4}$$

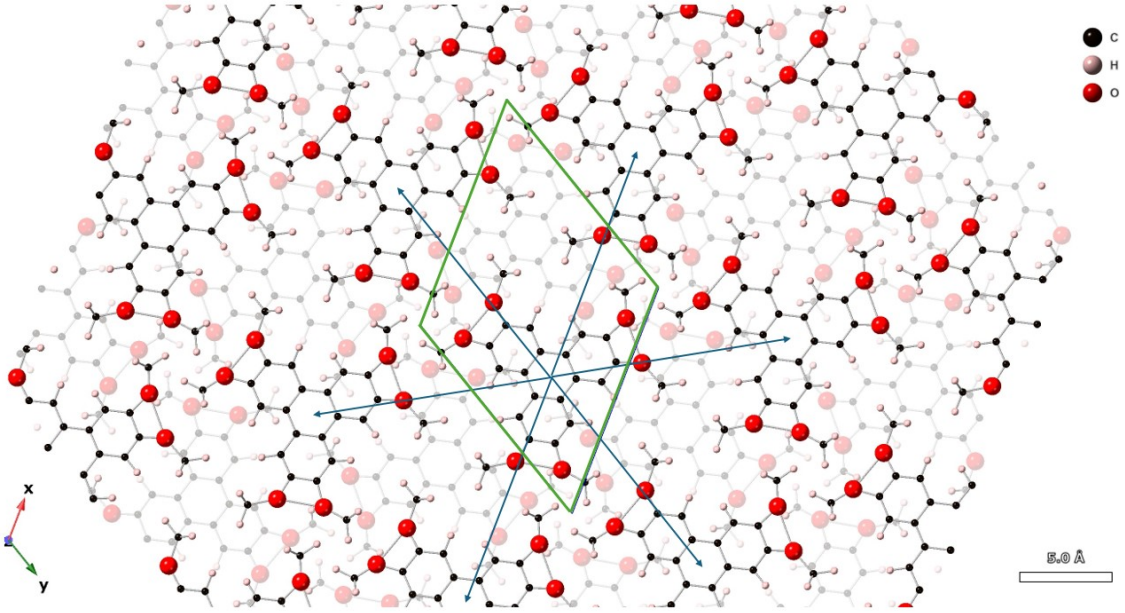

图 12. 平面内分子堆积与最近邻耦合。HMTP 晶格的俯视图，突出显示子晶格内排列。图中展示了两个分子层，底层（子晶格 $\mathcal{B}$）以灰色阴影标出，以区别于主层（子晶格 $\mathcal{A}$）。绿色菱形表示六方晶胞。 ab 平面内的六个最近邻矢量以蓝色箭头标出，代表子晶格内相互作用（t_{ab}）的主要跃迁路径。这些矢量对应于紧束缚哈密顿量中使用的子晶格内求和 $\sum_j e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_j}$ 的六项。原子种类以黑色（碳）、红色（氧）和白色（氢）球体表示。

2. 紧束缚哈密顿量

电子态由以两个子晶格为基底的 2×2 哈密顿矩阵描述:

$$\mathcal{H}(\mathbf{k}) = \begin{pmatrix} H_{AA}(\mathbf{k}) & H_{AB}(\mathbf{k}) \\ H_{BA}(\mathbf{k}) & H_{BB}(\mathbf{k}) \end{pmatrix} \tag{E5}$$

表示子晶格内色散的对角项，通过对六个平面内邻居的相位因子求和得到:

$$H_{AA}(\mathbf{k}) = \epsilon_0 - 2t_{ab}\left[\cos(k_x a) + 2\cos\left(\frac{k_x a}{2}\right)\cos\left(\frac{\sqrt{3}k_y a}{2}\right)\right] \tag{E6}$$

with

$$H_{AA}(\mathbf{k}) = H_{BB}(\mathbf{k}). \tag{E7}$$

非对角项表示沿堆垛方向的两个子晶格之间的耦合:

$$H_{AB}(\mathbf{k}) = H^*_{BA}(\mathbf{k}) = -2t_z\cos\left(\frac{k_z c}{2}\right) \tag{E8}$$

3. 色散与带宽

对角化 $\mathcal{H}(\mathbf{k})$可得能量本征值

$$E_\pm(\mathbf{k}) = H_{AA}(\mathbf{k}) \pm |H_{AB}(\mathbf{k})|. \tag{E9}$$

总带宽（BW）定义为能带全局最大值与最小值之差。对于跃迁积分相近（$t_{ab} \approx t_z = t$）的简化各向同性情形，极值出现在 Γ 点（E_{min}）以及 M 或 K 点（E_{max}）。在 Γ 点（$\mathbf{k} = 0$）：

$$H_{AA}(0) = \epsilon_0 - 6t, \quad H_{AB}(0) = -2t \implies E_{min} = \epsilon_0 - 8t.$$

在布里渊区边界处（即在 K 点，$H_{AA} = \epsilon_0 + 3t$ 和 k_z 允许 $H_{AB} = +2t$）：

$$E_{max} = \epsilon_0 + 5t \tag{E10}$$

Thus, 理论总带宽为:

$$BW = E_{max} - E_{min} = 13t \tag{E11}$$

这种线性关系使我们能够将角分辨光电子能谱中观测到的$\approx$ 40 毫电子伏特色散直接对应到 $t \approx 3$ 毫电子伏特的分子间耦合强度，从而证实了重激子强耦合区。

附录 F：振电跃迁与赫兹伯格-特勒修正

本节基于弗兰克–康登（FC）原理和一阶赫兹伯格–泰勒（HT）修正，对振电强度分布 Eq.(1) 进行形式推导。我们采用

位移谐振子（DHO）流形模型，其中基态和激发态由线性谐振子（LHO）表示，二者在广义核坐标 Q 上存在相对位移。

1. 位移谐振子

频率为 ω、有效质量为 M_{eff} 的声子模式的广义坐标 Q 可用玻色产生算符（$a^\dagger$）和湮灭算符（a）表示：

$$Q = \sqrt{\frac{\hbar}{2M_{\text{eff}}\omega}}(a + a^\dagger). \tag{F1}$$

激发态势能面相对于基态的位移为 $\Delta Q = \sqrt{2\hbar S/M_{\text{eff}}\omega}$，其中 S 是无量纲黄-里斯因子。我们利用位移算符 D（$\sqrt{S}$）[47]将基态波函数映射到激发态流形：

$$D = e^{\sqrt{S}(a^\dagger - a)} = e^{-S/2} e^{\sqrt{S}a^\dagger} e^{-\sqrt{S}a}, \tag{F2}$$

其中，第二个等式由贝克-坎贝尔-豪斯多夫恒等式得出。算符 D 对算符的作用为 $D^\dagger a D = a + \sqrt{S}$ 和 $D^\dagger a^\dagger D = a^\dagger + \sqrt{S}$，从而使位置的期望值发生偏移：

$$\langle S|Q|S\rangle = \langle 0|D^\dagger Q D|0\rangle = \sqrt{\frac{2\hbar S}{M_{\text{eff}}\omega}}. \tag{F3}$$

2. 弗兰克-康登强度

弗兰克-康登近似下的跃迁振幅假设电子跃迁偶极矩 μ_0为常数。第 n个振电复制峰的强度 $I_{0\to n}$ 与重叠积分（弗兰克-康登因子）的平方成正比：

$$D|0\rangle = e^{-S/2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{S^{k/2}}{\sqrt{k!}} |k\rangle. \tag{F4}$$

重叠 $\langle n|D|0\rangle$ 得到熟知的强度泊松分布：

$$I_{0\to n} \propto |\mu_0 \langle n|D|0\rangle|^2 \propto e^{-S} \frac{S^n}{n!}. \tag{F5}$$

3. 赫兹伯格-泰勒修正

为考虑跃迁偶极矩对坐标的依赖性，我们将 $\mu(Q)$ 展开至一阶 [48]：

$$\mu(Q) = \mu_0 + \mu' Q, \tag{F6}$$

其中 $\mu' = (\partial\mu/\partial Q)_{Q_0}$。总跃迁矩阵元 M 变为：

$$M = \mu_0 \langle n|D|0\rangle + \mu' \langle n|QD|0\rangle. \tag{F7}$$

利用公式 (F1)，第二项计算如下：

$$\langle n|QD|0\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2M_{\text{eff}}\omega}} \left(\langle n|Da^\dagger|0\rangle + 2\sqrt{S}\langle n|D|0\rangle \right). \tag{F8}$$

根据 $\langle n|D|1\rangle$ 的玻色代数，我们首先确定位移算符如何作用于态 $|1\rangle$。

$$\begin{aligned} D|1\rangle &= e^{-\frac{S}{2}} e^{\sqrt{S}a^+} e^{-\sqrt{S}a} |1\rangle = \\ &= e^{-\frac{S}{2}} e^{\sqrt{S}a^+} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-\sqrt{S}a)^k}{k!} |1\rangle = \\ &= e^{-\frac{S}{2}} e^{\sqrt{S}a^+} (|1\rangle - \sqrt{S}|0\rangle) \end{aligned} \tag{F9}$$

我们利用了这样一个观察：在求和中，只有前两项 $k = \{0, 1\}$ 不为零。我们可以应用位移算符中包含产生算符的第二部分

$$\begin{aligned} D|1\rangle &= e^{-\frac{S}{2}} e^{\sqrt{S}a^+} (|1\rangle - \sqrt{S}|0\rangle) = \\ &= e^{-\frac{S}{2}} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(\sqrt{S}a^+)^k}{k!} (|1\rangle - \sqrt{S}|0\rangle). \end{aligned} \tag{F10}$$

利用 $(a^+)^k|0\rangle = \sqrt{k!}|k\rangle$ 和 $(a^+)^k|1\rangle = \sqrt{(k+1)!}|k+1\rangle$，可得

$$D|1\rangle = e^{-\frac{S}{2}} \sum_{k=0}^{\infty} \left[\frac{S^{k/2}}{k!} \sqrt{(k+1)!}\,|k+1\rangle - \sqrt{S}\frac{S^{k/2}}{k!}\sqrt{k!}\,|k\rangle \right]. \tag{F11}$$

注意到第二项等于 $-\sqrt{S}D|0\rangle$，我们得到

$$\langle n|D|1\rangle = \langle n| \left[e^{-\frac{S}{2}} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{S^{k/2}}{k!} \sqrt{(k+1)!}\,|k+1\rangle - \sqrt{S}D|0\rangle \right]. \tag{F12}$$

利用简谐振子本征态的正交归一性，我们有

$$\langle n|D|1\rangle = e^{-\frac{S}{2}} \frac{S^{(n-1)/2}}{(n-1)!} \sqrt{n!} - \sqrt{S}\langle n|D|0\rangle. \tag{F13}$$

利用公式 (F4)，第一项为 $\sqrt[n]{S}\langle n|D|0\rangle$，由此得到矩阵元的最终结果

$$\langle n|D|1\rangle = \left(\frac{n}{\sqrt{S}} - \sqrt{S} \right) \langle n|D|0\rangle. \tag{F14}$$

将这些项与式（F8）结合，可得：

$$M = \mu_0 \langle n|D|0\rangle \left[1 + \frac{\mu'}{\mu_0} \sqrt{\frac{\hbar}{2M_{\text{eff}}\omega}} \left(\frac{n+S}{\sqrt{S}} \right) \right]. \tag{F15}$$

将无量纲赫茨伯格-泰勒耦合常数定义为 $\alpha = \frac{\mu'}{\mu_0}\sqrt{\frac{\hbar}{2M_{\text{eff}}\omega}}$，电子振动发射强度的最终表达式为：

$$I_{0\to n}^{\text{em}} \propto \frac{S^n}{n!}\left(1+\alpha\frac{n+S}{\sqrt{S}}\right)^2. \tag{F16}$$

虽然发射轮廓由矩阵元 $\langle n|QD|0\rangle$ 决定，但吸收过程需要计算从基态出发并投影到激发态流形第 n 个振动能级上的跃迁振幅。其表示如下：

$$M_{\text{abs}} = \langle Dn|(\mu_0+\mu' Q)|0\rangle = \mu_0\langle n|D^\dagger|0\rangle + \mu'\langle n|D^\dagger Q|0\rangle. \tag{F17}$$

在这种情况下，第二项中的算符次序为$D^\dagger Q$。与公式 (F8) 中的发射推导不同，其中对易子 $[Q,D]$ 引入了一个$2\sqrt{S}$ 项，而吸收矩阵元直接取决于坐标算符对基态的作用。电子振动修正随后产生一个与 $(n/\sqrt{S}-\sqrt{S})$ 成正比的因子。因此，吸收的强度分布（包括 α 的符号变化，该变化源自 $D^\dagger$ 算符 $[D^\dagger(\sqrt{S}) = D(-\sqrt{S})]$,）如下：

$$I_{0\to n}^{\text{abs}} \propto \frac{S^n}{n!}\left(1+\alpha\frac{n-S}{\sqrt{S}}\right)^2. \tag{F18}$$

这一表述解释了我们在实验吸收光谱中观察到的非康登效应，其中α 用于表征相对于纯电子跃迁的电子振动借用强度。

[1] J. Liu、Q. Zhao 和 N. Wu，《化学物理学杂志》**150**，105102 (2019)。[2] B. A. West、J. M. Womick、L. E. McNeil、K. J. Tan 和 A. M. Moran，物理化学杂志C**114**，10580 (2010年)。[3] B. A. West、J. M. Womick、L. E. McNeil、K. J. Tan 和 A. M. Moran，《物理化学杂志B》**115**，5157 (2011年)。[4] K. A. Kistler、C. M. Pochas、H. Yamagata、S. Matsika 和 F. C. Spano，《物理化学杂志B》**116**，77 (2012年)。[5] J. H. Fetherolf、D. Golez 和 T. C. Berkelbach，Physical Review X **10**，021062 (2020)。[6] D. Giavazzi、S. Saseendran、F. Di Maiolo 和 A. Painelli，Journal of Chemical Theory and Computation **19**，436 (2023)。[7] A. Mezzacapo、J. Casanova、L. Lamata 和 E. Solano，《物理评论快报》**109**，200501 (2012年)。[8] D. J. Gorman、B. Hemmerling、E. Megidish、S. A. Moeller、P. Schindler、M. Sarovar 和 H. Haeffner，Physical Review X **8**，011038 (2018)。[9] A. A. Houck、H. E. T¨ureci 和 J. Koch，Nature Physics **8**，292 (2012年)。[10] A. Riss、S. Wickenburg、L. Z. Tan、H.-Z. Tsai、Y. Kim、J. Lu、A. J. Bradley、M. M. Ugeda、K. L. Meaker、K. Watanabe、T. Taniguchi、A. Zettl、F. R. Fischer、S. G. Louie 和 M. F. Crommie，ACS Nano **8**，5395 (2014)。[11] M. K. Huss-Hansen、M. Hodas、N. Mrkyvkova、J. Hagara、B. B. E. Jensen、A. Osadnik、A. Luetzen、E. Majkova、P. Siffalovic、F. Schreiber、L. Tavares、J. Kjelstrup-Hansen 和 M. Knaapila，Langmuir **36**，1898 (2020)。[12] T. Matsumae、A. D. Koehler、T. Suga 和 K. D. Hobart，J ournal of The Electrochemical Society **163**，E159 (2016)。[13] T. Yager、M. J. Webb、H. Grennberg、R. Yakimova、S. Lara-Avila 和 S. Kubatkin，Applied Physics Letters **106**，063503 (2015)。[14] A. Tyagi、V. Mi˘seikis、L. Martini、S. Forti、N. Mishra、Z. M. Gebeyehu、M. A. Giambra、J. Zribi、M. Fregnaux、D. Aureau、M. Romagnoli、F. Beltram 和 C. Coletti，Nanoscale **14**，2167 (2022年)。

[15] A. Pirkle, J. Chan, A. Venugopal, D. Hinojos, C. W. Magnuson, S. McDonnell, L. Colombo, E. M. Vogel, R. S. Ruoff, and R. M. Wallace，《应用物理快报》99, 122108 2011( ). [16] Y.-C. Chen, D. G. de Oteyza, Z. Pedramrazi, C. Chen, F. R. Fischer, and M. F. Crommie，ACS Nano 7, 6123 (2013). [17] T. Wei, L. b. Bao, F. Hauke, and A. Hirsch, ChemPlusChem 85, 1655 (2020). [18] B. R. Anderson, R. Gunawidjaja, and H. Eilers，《应用物理B》120, 1 (2015). [19] J. M. Gottfried，Angewandte Chemie International Edi- tio n (2013), 10.1002/anie.201306405. [20] N. I. Surovtseva, N. P. Smirnova, A. M. Eremenko, T. V. Fesenko, and V. A. Pokrovsky，Journal of Applied Spec- troscopy 77, 202 (2010). [21] G. Witte and C. W¨oll，固体物理状态A 205, 497 (2008). [22] D. Varshney, M. Shestopalov, V. Star´a, T. Kraj˘n´ak, A. Pylypenko, D. Lapkin, A. Hinderhofer, A. Gerlach, N. Mrk´yvkov´a, P. N´adady, K. V´egs¨o, Y. Halahovets, P. ˇS´ıffalovi˘c, F. Schreiber, J. ˇCechal, J. Kunc, and J. Nov´ak，待投稿（2026）。[23] D. Varshney, P. Proch´azka, V. Star´a, M. Shestopalov, J. Kunc, J. Nov´ak, and J. ˇCechal，“界面耦合控制 hmtp 在石墨烯/碳化硅上的分子外延”，（2026），arXiv:2601.22263 [凝聚态-材料科学]。[24] J. Hernando, E. M. H. P. van Dijk, J. P. Hoogenboom, J.-J. Garcia-Lopez, D. N. Reinhoudt, M. Crego-Calama, M. F. Garcia-Parajo, and N. F. van Hulst，Physical Re- view Letters 97, 216403 (2006). [25] S. Tavazzi, A. Camposeo, D. Pisignano, and L. Silvestri，物理化学杂志C 118, 8588 (2014). [26] K. Nakatsu, H. Yoshioka, a nd H. Morishita，Acta Crys- tallographica Section B 33, 2181 (1977). [27] D. Beljonne, J. Cornil, R. Silbey, P. Milli´e, and J. L. Br´edas，《化学物理学杂志》112, 4749 (2000). [28] N. Shetty, H. He, R. Mitra, J. Huhtasaari, K. Ior- danidou, J. Wiktor, S. Kubatkin, S. P. Dash, R. Yaki- mova, L. Zeng, E. Olsson, and S. Lara-Avila，ACS Ap- plied Nano Materials 6, 6292 (2023).

[29] R. G. Della Valle, E. Venuti, L. Farina, A. Brillante, M. Masino, and A. Girlando, 《物理化学杂志B》**108**, 1822 (2004). [30] A. Girlando, L. Grisanti, M. Masino, A. Brillante, R. G. Della Valle, and E. Venuti, 《化学物理学杂志》**135**, 084701 (2011). [31] A. Troisi and G. Orlandi, 《物理化学杂志A》**110**, 4065 (2006). [32] C. Meganathan, S. Sebastian, M. Kurt, K. W. Lee, and N. Sundaraganesan, 《拉曼光谱学杂志》**41**, 1369 2010( ). [33] J. Binoy, J. P. Abraham, I. H. Joe, V. S. Jayakumar, G. R. Pettit, and O. F. Nielsen, 《拉曼光谱学杂志》**35**, 939 (2004). [34] H. H. Liu, S. H. Lin, and N. T. Yu, 《生物物理学杂志》**57**, 851 (1990). [35] L. J. Bellamy, *The Infrared Spectra of Complex Molecules* (Chapman and Hall Ltd., 大不列颠，1975)。[36] G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies* (John Wiley & Sons, 大不列颠，1980)。[37] S. Kunishige, M. Kawabata, M. Baba, T. Yamanaka, Y. Morita, S. Higashibayashi, and H. Sakurai, 《化学物理学杂志》**139**, 044313 (2013). [38] J. Zhang, F. Han, L. Pei, W. Kong, and A. Li, Astro-《物理学杂志》**715**，485（2010年）。[39] M. Gao、D. C. Palmer 和 M. T. Dove, 《MRS Communications》**15**，1007（2025年）。[40] F. Della Pia、A. Zen、D. Alf̀e 和 A. Michaelides, 《物理评论快报》**133**，046401（2024年）。[41] M. Kasha 和 S. P. McGlynn, 《物理化学年度评论》**7**，403（1956年）。[42] C. Berger、Z. M. Song、T. B. Li、X. B. Li、A. Y. Ogbazghi、R. Feng、Z. T. Dai、A. N. Marchenkov、E. H. Conrad、P. N. First 和 W. A. de Heer, 《物理化学杂志B》**108**，19912（2004年）。[43] K. V. Emtsev、A. Bostwick、K. Horn、J. Jobst、G. L. Kel- logg、L. Ley、J. L. McChesney、T. Ohta、S. A. Reshanov、J. Roehrl、E. Rotenberg、A. K. Schmid、D. Waldmann、H. B. Weber 和 T. Seyller, 《自然-材料》**8**，203（2009年）。[44] J. Kunc、M. Rejhon、E. Belas、V. Dˇedi ˇc、P. Moravec 和 J. Franc, 《物理评论应用》**8**，044011（2017年）。[45] M. Shestopalov、V. Star´a、M. Rejhon 和 J. Kunc, 《晶体生长杂志》**651**，127988（2025年）。[46] D. Neˇcas 和 P. Klapetek, 《中欧物理学杂志》**10**，181（2012年）。[47] R. P. Feynman, 《物理评论》**84**，108（1951年）。[48] S. Kundu、P. P. Roy、G. R. Fleming 和 N. Makri, 《物理化学杂志B》**126**，2899（2022年）。