arXiv:2603.04139v1 [physics.optics] 4 Mar 2026

有机分子的原子尺度斯塔克位移光谱学与显微术

Xabier Arrieta, [1,2] Sofia Canola†, [3] Ruben Esteban, [1,4] Javier Aizpurua, [4,2,5] 以及 Tom´aˇs Neuman[3]

[1] *Centro de Física de Materiales (CFM-MPC), CSIC-EHU, Donostia-San Sebastián 20018, Spain.*

[2] *Department of Electricity and Electronics, FCT-ZTF, EHU, Leioa 48940, Spain.* [3] *Institute of Physics, Czech Academy of Sciences, Cukrovarnická 10, Prague, 16200, Czech Republic.* [4] *Donostia International Physics Center, Donostia-San Sebastián 20018, Spain.* [5] *IKERBASQUE, Basque Foundation for Science, Euskadi Plaza 5, Bilbao 48009, Spain.*

在传统的光学斯塔克位移光谱学中，分子暴露于空间均匀的静电场中，其谱线能量会发生位移。这些位移归因于分子电子性质的变化，例如与光激发（去激发）相关的分子偶极矩和极化率的变化。然而，在包含结构缺陷和纳米尺度非均匀性的真实环境中，分子会经历在分子尺度上发生强烈变化的内电场，使标准斯塔克选择定则不再适用。在此，我们建立了扩展的原子尺度斯塔克位移理论，以处理这类情形。具体而言，我们对一种具有实验相关性的构型进行了详细的理论分析：利用光辅助扫描隧道显微镜的原子级尖锐针尖，将非均匀静电场可控地施加于跨越多个分子家族的代表性分子染料。我们将总斯塔克位移分解为线性贡献和二次贡献，并表明二者包含关于分子性质的不同信息。具体来说，当针尖扫描分子时，线性斯塔克位移的空间变化能够以亚纳米级分辨率绘制电子基态和激发态之间的电荷重分布，并且对分子组成和化学官能化具有很高的敏感性。相比之下，二次斯塔克贡献反映了激发时常规偶极极化率的变化。综上，这些结果表明，纳米尺度斯塔克位移光谱学是一种强大的工具，可用于在真实且强烈非均匀的电场下，分辨单分子中的激发态电荷动力学。

关键词： 扫描隧道显微术、单分子显微术、光学斯塔克位移、电荷重分布、分子光物理学、化学组成

I. 引言

直流斯塔克效应 [1] 表现为施加外部静电场时，原子和分子光学发射谱线相关能量的变化。这一效应已被应用于光谱技术[2–9]，在这些技术中，通常施加均匀静电场 **F** （如图 1a 所示）来探测系统的电子结构，方法是考察光学（去）激发过程中分子偶极矩和极化率的变化。尽管该技术已成功用于揭示电荷转移激发态的本质 [3, 10, 11]，、主动调控分子或缺陷的发射能 [12–15]，、利用近场扫描光学显微镜的针尖进行斯塔克位移显微术 [16, 17]，，或利用发射体探测局域静电场[18]，，但在存在强烈非均匀场的情况下，利用该技术获得的信息却极难解读。这种情况通常发生在分子环境包含缺陷、界面或含有局域电荷的其他纳米尺度不均匀结构时。在此类情况下，发色团会暴露于在纳米尺度上快速变化的内部静电场中，从而改变其光学性质。这种被称为内部斯塔克位移的效应在光合作用[19, 20] 或实现视觉的过程中发挥着重要作用 [21, 22]，，能够影响带有内部静电荷的单个孤立分子的电子性质 [23]，，并且可以甚至可通过在发射体附近以光学方式诱导局域电荷，主动调控分子的发射能 [24]。这些局域电荷对分子性质的影响可能不同于宏观施加的均匀场，因为局域静电场能够与分子电荷密度的完整多极分布相互作用，而不局限于与分子的永久偶极矩或诱导极化率相互作用（图 1b）。因此，在原子尺度上，斯塔克效应所遵循的选择定则不同于均匀场下的标准实验。

在此，我们基于近期研究 [25, 26]，利用扫描隧道显微镜诱导发光（STML）技术，对斯塔克位移显微术和光谱学这一广义概念进行理论分析[25,27–43]。在 STML 中，通过将原子级尖锐的显微镜针尖靠近样品分子，可以以皮米级空间精度可控地施加高度非均匀的静态和动态电场（示意见图 1c）。通过系统地引入针对斯塔克位移的微扰理论处理，我们建立了一个框架，用于研究分子在高度非均匀电场作用下的响应，并明确区分线性和二次贡献。借助这一形式体系，我们分析了不同分子结构的斯塔克位移响应，并揭示了原子组成的微小变化如何显著影响其斯塔克位移响应；这种响应与激发时分子内电荷重新分布的模式密切相关。为此，我们聚焦于一组

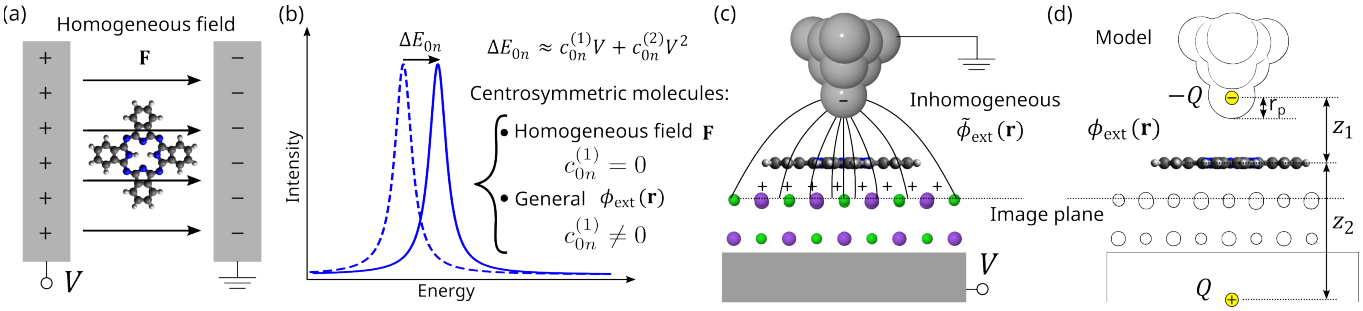


图 1. 均匀场和非均匀场中的斯塔克位移示意图。(a) 均匀电场下标准斯塔克效应的示意图。(b) 外电场引起的分子发射线斯塔克位移。对于中心对称分子，在均匀电场 **F** 下，预期只会出现二次斯塔克位移。施加一般的非均匀分布势 ϕ_{ext}，可使中心对称分子也表现出线性和二次斯塔克位移。详情见正文。(c) 扫描隧道显微镜装置示意图：在针尖与衬底之间施加电势差，从而在间隙中产生非均匀电场。(d) 扫描隧道显微镜构型的简化模型，以两个点电荷（针尖电荷 $-Q$ 及其像电荷 Q）表示，用以模拟强电场的局域化。点电荷与分子之间的距离分别为 $z_1 = 1.3$ nm 和 $z_2 = 1.9$ nm；施加 V =1 V 对应的电荷量为 $Q = 0.425$e，其中 e 为元电荷。

具有充分表征的光物理性质的代表性分子，从而能够系统地研究非均匀电场下的斯塔克位移。

II. 结果与讨论

为展示该框架的能力，并突出分子结构和原子取代对斯塔克响应的影响，我们将此方法应用于一系列具有代表性的分子；这些分子的光物理性质已通过扫描隧道显微镜（STM）进行实验研究，或可通过其进行实验研究。所有选定分子在平面几何构型下均具有中心对称性。根据偶极近似下推导出的标准选择定则，当分子处于均匀静电场 **F** 中时，预计其线性斯塔克位移可忽略不计或为零，且仅出现与极化率变化成正比的二次位移。然而，正如我们所展示的，当分子处于相对于其几何尺寸而言高度不均匀的电场中时，近似选择定则便不再成立，并会出现非零线性分量，其大小可能与二次贡献相当，甚至超过二次贡献。我们将分析应用于三组不同的分子，这些分组依据图 2 所示的结构相似性确定（灰显分子的影响将在补充信息中讨论）。

分子样品。在第一组分子中，我们考察取代的酞菁和萘酞菁衍生物：游离碱酞菁（H_2Pc，含有两个中心氢原子）、游离碱萘酞菁（H_2Nc）以及芳香核具有不对称扩展的锌酞菁（ZnPc+2/D_{2h}），如图 2a 所示。作为比较，我们还考察游离碱卟啉（H_2P）。所有分子在呈平面构型时均具有 D_{2h} 对称性。计算表明，对于吸附在氯化钠上的分子，平面性是分子几何结构的良好近似，如 HPc 所示。因此，我们对这一分子家族的所有计算均假定其具有平面几何结构。其中一些分子已通过扫描隧道发光显微术（STML）进行了实验研究，游离碱酞菁（H_2Pc）甚至被用于成像针尖诱导的斯塔克位移+2。因此，我们可以利用该分子来检验计算方法，并展示这些方法预测实验结果以及提供有关分子激发态性质的信息的能力。

近似。当吸附在氯化钠上时，这种近似适用于分子几何结构，如 H_2Pc [23, 44]所示。因此，我们对这一分子家族的所有计算均假定其具有平面几何结构。其中一些分子已通过扫描隧道发光显微术（STML）进行了实验研究，游离碱酞菁（H_2Pc）甚至被用于成像针尖诱导的斯塔克位移 [25]。因此，我们可以利用该分子来检验计算方法，并展示这些方法预测实验结果以及提供有关分子激发态性质的信息的能力。

在第二组分子中，我们考察并五苯（PE）及其同构类似物喹吖啶酮（QA）（图 2b）。QA 的杂原子取代模式（两个氮原子取代碳原子，两个氧原子在反式构型下取代氢原子）使其对称性降低至 C_{2h} 群（相较于参照分子 PE 的 D_{2h} 对称性），但仍保留中心对称性。PE 常用于验证原理的扫描隧道显微镜实验 [40, 45, 46]，而 QA 最近也通过扫描隧道发光显微术进行了研究 [34]。这对分子为比较两种原子组成略有差异的同构分子的斯塔克位移响应提供了理想的测试对象，使我们能够评估微小的化学修饰如何影响斯塔克响应，从而凸显原子尺度斯塔克位移显微术的灵敏度。此外，由于 O-Na 间的强吸引作用，QA 在氯化钠表面会发生弯曲和扭转（见补充信息图 S10）。在计算分析中，我们考虑了平面几何结构的 PE；对于 QA，则同时考虑平面和非平面几何构型，以分离几何形状对斯塔克位移的影响。

在第三组分子中，我们考察了苝，以及一系列长度递增的苝类衍生物：萘四甲酸二酐（NTCDA）、苝四甲酸二酐

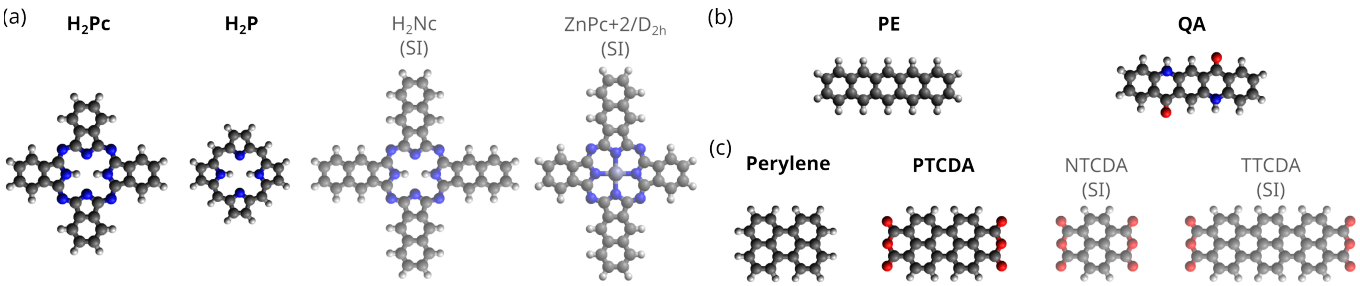


图 2. 本文分析的分子的化学结构。(a) 游离碱酞菁 (H_2Pc)、游离碱卟啉 (H_2P)、游离碱萘酞菁 (H_2Nc)，以及芳香核不对称延伸的锌酞菁 ($ZnPc+2/D_{2h}$)；(b) 并五苯 (PE) 和喹吖啶酮（QA）；(c) 苝，以及苝、萘和四苯并四酸二酐（分别为 PTCDA、NTCDA 和 TTCDA）。原子颜色编码：H（白色）、C（黑色）、N（蓝色）、O（红色）和 Zn（灰色）。标注为 (SI) 的分子以灰色显示，并在补充信息的 S3 节中进行详细分析。

（PTCDA）和三苝四甲酸二酐（TTCDA）（图2c）。扫描隧道显微镜（STM） [18, 43, 47–55]和扫描隧道发光显微术（STML） [43, 50, 54, 55]已对它们进行了广泛研究，因为它们易于通过显微镜针尖操纵，甚至可以附着在针尖上充当分子探针 [52, 53, 56], ，包括可进行光学寻址的分子探针[18]。在平面构型下，这些分子具有D_{2h} 对称性。然而，在氯化钠表面上，苝类衍生物会因氧原子锚定于表面而发生弯曲。与QA类似，我们将这一效应单独考察，分析苝类衍生物在平面和非平面几何构型下的情况，从而将对称性破缺对斯塔克位移的影响与化学组成所导致的影响区分开来。相比之下，苝在氯化钠表面上仍近乎平面，因此仅按其平面几何构型进行研究。需要指出的是，在扫描隧道显微镜实验中，苝类衍生物可在绝缘体覆盖的金属表面上稳定存在于不同电荷态，其电荷态主要取决于基底功函数 [50]。在本研究中，我们选择考察所有分子的电中性态；例外见补充信息S9节，其中我们进一步介绍了处于阴离子态的苝类衍生物。

理论框架。为对扫描隧道显微镜诱导电场与分子之间的相互作用进行建模，并考虑空间上的非均匀性，我们考虑哈密顿量 $H = H_0 + V$。未受扰分子的哈密顿量可在其本征基中写为 $H_0 = E_n^{(0)} |n^{(0)}\rangle \langle n^{(0)}|$，其中 $E_n^{(0)}$ 表示无外场时电子态 n 的能量，$|n^{(0)}\rangle$ 表示相应的右矢态。微扰项 $\hat{V} = \iiint \hat{\rho}(\mathbf{r})\phi_{\text{ext}}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_t)\, d^3\mathbf{r}$ 描述了分子与扫描隧道显微镜诱导静电势 ϕ_{ext}之间的相互作用，其中 $\mathbf{r}$ 为位置，$\hat{\rho}(\mathbf{r})$是分子的、依赖于位置的电子密度算符，而$\mathbf{r}_t$ 表示针尖位置。此时通常会采用偶极近似来近似 $\hat{V}$。我们不采用这一近似，而是考虑电子密度和静电势的完整三维分布。我们近似外部静电势 ϕ_{ext}，将其视为由两个电荷相反的点电荷源（$-Q$和 Q）产生，这两个点电荷源位于距分子不同的距离处（分别为 z_1 和 z_2），如图 1d 所示。在该模型中，我们假设所施加的电压完全降落在扫描隧道显微镜针尖与氯化钠顶层之间，因此有效地忽略氯化钠层内的任何电压降（通常约为总电压的 $\sim$ 10%[57–59]）。因此，氯化钠顶层定义了点电荷模型的像平面。负电荷$-Q$置于分子上方、扫描隧道显微镜针尖原子尺度凸起的中心处，其特征半径为 r_{p}。对应的像电荷（Q）相对于像平面，在分子下方对称放置。所选电荷的大小使得产生的静电势能够再现像平面与扫描隧道显微镜针尖末端之间的电压降（见补充信息 S2 节）。哈密顿量 H 可直接在含时密度泛函理论框架内表示，方法是在电子感受到的外部势中加入 ϕ_{ext} （见方法部分）。如此便可直接计算微扰作用下分子中激发的能量 ˜ergies E_{0n}，并将斯塔克位移计算为$\Delta E_{0n} = \tilde{E}_{0n} - E_{0n}$，其中 $E_{0n} = E_n^{(0)} - E_0^{(0)}$ 为未受扰系统的激发能。

除了这种能够获得完整斯塔克响应的直接方法外，我们还采用微扰理论计算斯塔克位移，计算至二阶，$\Delta E_{0n} \approx c_{0n}^{(1)} V + c_{0n}^{(2)} V^2$，其中 $c_{0n}^{(1)}(\mathbf{r}_t)$ 和 $c_{0n}^{(2)}(\mathbf{r}_t)$ 仅取决于针尖的位置，并分别研究线性$\Delta E_{0n}^{(1)} = c_{0n}^{(1)} V$和二次 $E_{0n}^{(2)} = c_{0n}^{(2)} V^2$ 位移，因为不同阶（线性、二次及更高阶项）通常能提供关于分子性质的不同信息。线性位移反映与电子激发相关的内在电荷重分布，而二次位移则体现电子密度在外加电场下重新组织的能力。根据一阶微扰理论，

线性斯塔克位移表示为

$$\Delta E_{0n}^{(1)}(\mathbf{r}_\mathrm{t}) = \iiint \Delta\rho_{0n}(\mathbf{r})\phi_\mathrm{ext}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_\mathrm{t})\,\mathrm{d}^3\mathbf{r}\,, \quad (1)$$

其中，$\Delta\rho_{0n} = \rho_n - \rho_0$ 是通过对孤立分子进行含时密度泛函理论计算得到的激发态与基态之间的电荷密度差。二次斯塔克位移源于二阶微扰理论，其表达式为（更详细的讨论请参见补充信息的 S1 节）：

$$\Delta E_{0n}^{(2)}(\mathbf{r}_\mathrm{t}) = \frac{1}{2}\iiint \Delta\delta\rho_{0n}(\mathbf{r};\phi_\mathrm{ext})\phi_\mathrm{ext}(\mathbf{r}-\mathbf{r}_\mathrm{t})\,\mathrm{d}^3\mathbf{r}\,, \quad (2)$$

其中，$\Delta\delta\rho_{0n} = \delta\rho_n - \delta\rho_0$。项 $\delta\rho_m = \tilde{\rho}_m - \rho_m$ 表示状态 m 的电荷密度变化，$\tilde{\rho}_m$ 是考虑了 ϕ_ext 影响后得到的电荷密度，ρ_m 是未扰动密度。实际上，$\delta\rho_m$ 通过以下方式获得：首先通过含时密度泛函理论计算得到 $\tilde{\rho}_m$，其中明确纳入了 ϕ_ext；然后减去通过对孤立分子进行含时密度泛函理论计算得到的 ρ_m。方程（1）和（2）推广了偶极近似下斯塔克位移通常处理方法所得的结果，其中 $\Delta E_{0n}^{(1)} \approx -\Delta\boldsymbol{\mu}_{0n}\cdot\mathbf{F}$ 且 $\Delta E_{0n}^{(2)} \approx -\frac{1}{2}\mathbf{F}\cdot\Delta\boldsymbol{\alpha}_{0n}\cdot\mathbf{F}$，其中 $\mathbf{F}$ 是分子所在位置的电场，$\Delta\boldsymbol{\mu}_{0n} = \boldsymbol{\mu}_n - \boldsymbol{\mu}_0$ 是基态和激发态电荷密度的偶极矩之差，$\Delta\boldsymbol{\alpha}_{0n} = \boldsymbol{\alpha}_n - \boldsymbol{\alpha}_0$ 是相应状态下线性极化率张量之差 [3]。我们注意到，在实验中，可以通过测量多个施加偏压下的斯塔克位移，并将所得关系拟合为多项式，从而提取线性和二次项。事实上，正如补充信息的 S3 节所示，这种电压扫描方法等同于方程（1）和（2）。

斯塔克位移图。借助这一理论框架，我们将其应用于第一组分子。在此处所考虑的中性态中，所有分子都具有一对单重激发态S_1 和S_2，它们对应于从单重基态出发、激发能相近的辐射跃迁（有关这些分子激发态的更多信息见补充信息中的表S1）。

我们首先关注H_2Pc分子，因为它已有实验研究 [25]，可用于对计算结果进行基准检验。H_2Pc的前线分子轨道（最高占据分子轨道、最低未占分子轨道和最低未占分子轨道+1）如图3a所示。最低的自旋允许跃迁，即S_0 到S_1，，主要由从最高占据分子轨道到最低未占分子轨道+1 的单电子跃迁主导（图3b），而S_0 到S_2 激发则主要涉及从最高占据分子轨道到最低未占分子轨道的跃迁（分析见补充信息）。由于该激发态由一次单电子激发（从 a 到 i）主导，激发态 n 与基态0之间的电荷密度差可近似为 $\Delta\rho_{0n} \approx e\left(\psi_a^2 - \psi_i^2\right)$，其中 ψ_a 和 ψ_i 表示参与该跃迁的空间相关占据与未占据分子轨道（对于 $\Delta\rho_{01}$的情形，即为最高占据分子轨道和最低未占分子轨道+1

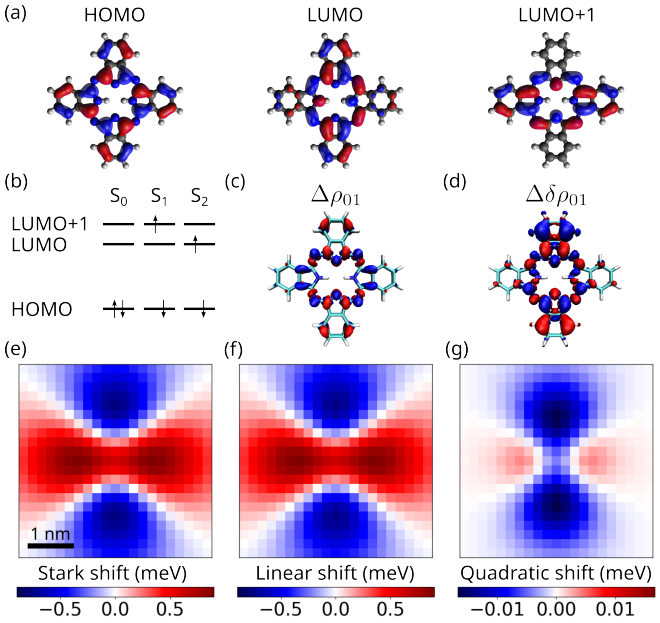


图 3. H_2Pc 分子的电子结构和空间分辨斯塔克位移图。(a) 前线分子轨道的等值面图（ψ）。(b) 示意图展示了分子 S_0，S_1，和 S_2 态的电子构型，并突出显示了对 S_0 到 S_1 和 S_0 到 S_2 光学跃迁有贡献的主要单电子激发。(c) H_2Pc 的电荷密度差 $\Delta\rho_{01}$，由孤立分子（不含扫描隧道显微镜针尖）的计算结果得到，并以数值为 $5\times10^{-4}e/a_0^3$ 的等值面绘出；a_0 为玻尔半径。(d) 场致电荷密度差 $\Delta\delta\rho_{01}$，以数值为 $5\times10^{-6}e/a_0^3$的等值面绘出；该结果通过将外部电荷置于二次斯塔克位移（见图 g）达到最大值的位置计算得到。在 (c) 和 (d) 中，红色和蓝色叶瓣分别表示正密度和负密度区域。(e) 总斯塔克位移图、(f) 线性斯塔克位移图，以及 (g) 二次斯塔克位移图，均为 H_2Pc 分子的 S_0 到 S_1 激发随针尖横向位置变化的函数。

对于 H_2Pc）。关于单电子激发分解及其在计算电荷密度差中的应用，详见补充信息的 S4 节。由于最高占据分子轨道均匀分布在分子的所有分子臂上，而最低未占分子轨道则主要局域于一对相对的分子臂上（图3a），我们预期密度分布会发生显著变化，并反映在 $\Delta\rho_{01}$ 中；根据公式（1），这也会体现在相应的（线性）斯塔克位移特征中。图3c展示了直接通过含时密度泛函理论计算孤立分子而得到的完整电荷密度差 $\Delta\rho_{01}$，计算中未包含扫描隧道显微镜针尖（见方法）。结果证实了预期的行为：当分子从 S_0 激发至 S_1时，垂直分子臂上出现显著的正电荷积累（即电子密度耗减，以红色区域表示）；该分子臂垂直于由 H_2Pc 中两个中心氢原子所定义的轴。另一方面，二次位移取决于分子的极化率——

分子的极化率可由 $\Delta\delta\rho_{01}$广义描述，它并非仅由与 S_0 至 S_1 激发相关的前线分子轨道决定。为了说明针尖诱导的分子极化，我们计算了外部点电荷存在时的 $\Delta\delta\rho_{01}$；这些点电荷沿垂直轴放置，对应于二次斯塔克位移幅值最大的针尖位置，具体讨论见下文。图3d所示的诱导密度呈现出清晰的偶极结构，方向沿垂直轴。

为了探究电荷密度信息如何反映在斯塔克位移结果中，我们计算了 H_2Pc 分子的斯塔克位移随扫描隧道显微镜针尖沿平行于分子原子所在平面的方向横向移动时的变化，生成空间分辨斯塔克位移图，并从线性分量和二次分量的角度对其进行分析。图 3e 展示了直接通过含时密度泛函理论计算得到的总斯塔克位移（即线性分量和二次分量之和），计算中将外部点电荷纳入模拟。这给出了扫描隧道显微镜产生的外场作用下分子的受扰激子能量。调整施加偏压后，可将这一理论图与文献 [25] 中先前报道的实验数据进行比较，二者吻合良好。为进一步分析位移的起源，图 3f 和图 3g 分别展示了根据公式（1）和（2）计算得到的线性和二次斯塔克位移分量。结果表明，对于该分子，在所考虑的电压下，线性斯塔克位移（图 3f）实际上是总位移的主导分量，其数值比二次项大一个数量级（图 3g）。这一发现证明了文献 [25] 中仅模拟线性分量的方法是合理的。根据公式（1），图 3e、f 中位移图所呈现的正负斯塔克位移分布，反映了图 3c 所示 $\Delta\rho_{0n}$ 分布的主要特征；该分布主要呈四极特征，偶极分量为零。具体而言，线性斯塔克位移图表明，当分子从 S_0 激发至 S_1，时，电荷发生重排：电子密度在水平臂中央区域累积（正位移区），而在垂直臂中则减少（负位移区）。另一方面，二次斯塔克位移反映了外部点电荷在基态和激发态中诱导的密度变化。这些变化随针尖位置而改变，从而形成二次斯塔克位移图。我们发现，即使在原子尺度下，点偶极近似也能很好地描述二次项，$\Delta E_{0n}^{(2)} \approx -\frac{1}{2}\mathbf{F}\cdot\Delta\boldsymbol{\alpha}_{0n}\cdot\mathbf{F}$（见补充信息 S3 节）。我们已验证，对 H_2Nc 和 ZnPc+2/D_{2h} 也适用类似的分析，所得斯塔克位移图非常相似（见补充信息 S5 节）。

对于 H_2P，情况有所不同，因为其激发涉及多个电子-空穴对 [60]。也就是说，能量最低的激发态是 HOMO-1 到最低未占分子轨道（标记为 A）和权重相近的 HOMO 到 LUMO+1跃迁（标记为 B），见图 4a、b。由此得到的斯塔克位移图（图 4d）以线性分量为主，与 H_2Pc 在定性上明显不同。具体而言，在分子中心，反差相对于 H_2Pc 发生反转，形成负位移区，而分子外围则呈现微弱的正位移。计算得到的电荷密度差$\Delta\rho_{01}$（图 4c）显示，电子密度积累区（红色）位于更靠近分子中心的位置，而正电荷积累（蓝色）沿垂直分子臂的边缘分布，这解释了斯塔克位移图中的主要特征。为了解这种行为的起源，图 4e、f 展示了与对 S_0 到 S_1 激发有贡献的两个主要单电子跃迁相关的电荷密度差和线性斯塔克位移图。这些贡献取自

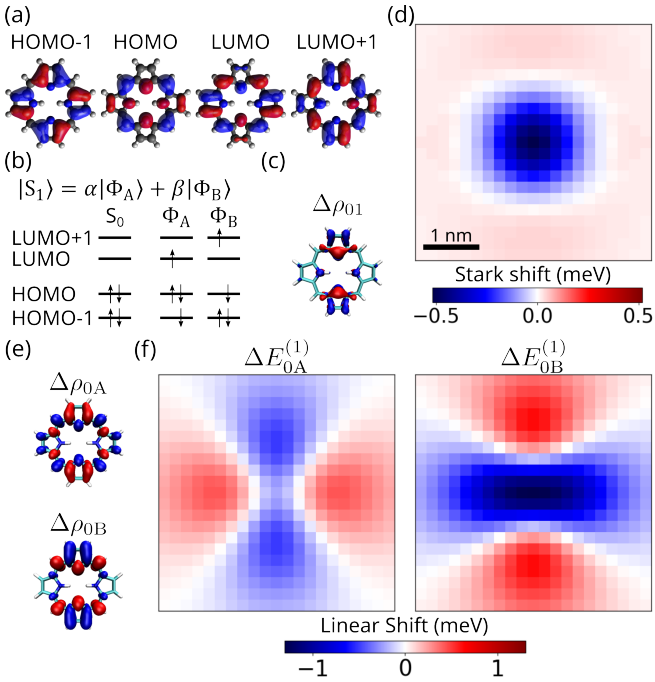


图 4. H_2P 分子的电子结构和空间分辨斯塔克位移图。(a) 前线分子轨道的等值面图（ψ）。(b) S_0 和 S_1态电子组态的示意图。S_0 到 S_1 的光学跃迁表示为 HOMO-1到LUMO跃迁和 HOMO 到 LUMO+1 单电子激发的线性组合，其相应的权重系数 $\alpha = 0.75$ 和 $\beta = 0.64$ 由含时密度泛函理论计算得出。(c) 电荷密度差以等值面形式绘出，等值为 $5\times10^{-4}e/a_0^3$。(d) S_0 到 S_1 激发的总斯塔克位移图随针尖横向位置的变化。(e) 与 HOMO-1 到 LUMO 跃迁$\Delta\rho_{0A}$以及 HOMO 到 LUMO+1 跃迁 $\Delta\rho_{0B}$相关的电荷密度差。(f) 与 e 面板中电荷密度差相对应的线性斯塔克位移图：$\Delta E_0^{(1)}{}_{\mathrm{A}}$ 表示 HOMO-1 到 LUMO 跃迁，$\Delta E_0^{(1)}{}_{\mathrm{B}}$ 表示 HOMO 到 LUMO+1 跃迁，均由方程（1）计算得出。

通过相应的分子轨道和权重系数 $eC_{ia}^2\left(\psi_a^2-\psi_i^2\right)$ 得到（$C_{ia}=\alpha,\ \beta$；$a=$ HOMO-1、HOMO；$i=$ 最低未占分子轨道、最低未占分子轨道+1），将它们相加可近似重构完整响应，即 $\Delta\rho_{01}\approx\Delta\rho_{0\mathrm{A}}+\Delta\rho_{0\mathrm{B}}$ 和 $\Delta E_{01}^{(1)}\approx\Delta E_0^{(1)}{}_{\mathrm{A}}+\Delta E_0^{(1)}{}_{\mathrm{B}}$（更多讨论请参见补充信息 S4 节）。HOMO-1 到 LUMO 激发的结果（$\Delta\rho_{0\mathrm{A}}$ 和 $\Delta E_0^{(1)}{}_{\mathrm{A}}$）表明，成对的分子臂之间发生了电荷重分布，正电荷从垂直分子臂向水平臂重新分布。相比之下，HOMO 到 LUMO+1 激发的结果（$\Delta\rho_{0\mathrm{B}}$ 和$\Delta E_0^{(1)}{}_{\mathrm{B}}$）显示，正电荷从分子中心向垂直臂耗尽（红色区域）。将这两种主要单电子激发的贡献合并后，可重现图 4c、d 所示的总响应，即净电荷从分子中心向垂直分子臂耗尽。

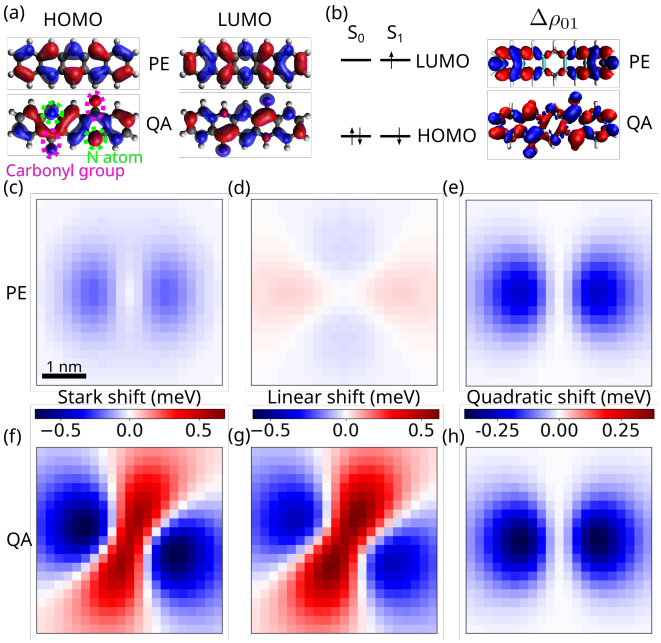


图 5. PE 和 QA 分子的电子结构及空间分辨斯塔克位移图。(a) PE（上）和 QA（下）的前线分子轨道等值面图。(b) QA 和 PE 的电子态 S_0 和 S_1 示意图，突出显示两种分子的 S_0 到 S_1 光学跃迁均主要由 HOMO 到 LUMO 单电子激发主导。图中还展示了对应的 $\Delta\rho_{01}$ 等值面图（PE 在上，QA 在下），等值为 $5\times10^{-4}e/a_{0}^{3}$。(c) PE 的总斯塔克位移图、(d) 线性斯塔克位移图和 (e) 二次斯塔克位移图，均为针尖横向位置的函数。(f) QA 的总斯塔克位移图、(g) 线性斯塔克位移图和 (h) 二次斯塔克位移图，均为针尖横向位置的函数。

H_2Pc 和 H_2P 的例子表明，当跃迁被激发时，与分子内电荷运动相关的过程可以通过测量斯塔克位移图来追踪。这表明不同-

的化学官能团在分子中的存在通常会在分子内诱导部分电荷，并影响前线分子轨道的分布，同样可用该技术加以测绘，从而凸显原子尺度斯塔克位移显微术在分子激发化学表征方面的潜力。为探索这一可能性，我们关注由 PE 和 QA 组成的第二组分子，它们是一对同构分子，区别在于后者的骨架中存在羰基（C=O 官能团）和氮原子（图 2b），在图 5a 中分别以粉色和绿色虚线标出。两种分子中从 S_0 到最低激发态 S_1 的跃迁均由最高占据分子轨道到最低未占分子轨道的跃迁主导（图 5a、b）。在 PE 中，最高占据分子轨道和最低未占分子轨道沿整个分子结构均匀分布。相比之下，在 QA 中，杂原子的存在改变了前线分子轨道：最高占据分子轨道在氮原子及相对的羰基上表现出显著局域化，而最低未占分子轨道主要局域在羰基上。这表明，QA 中从 S_0 激发到 S_1 时的电荷重分布将与 PE 中的情况显著不同。事实上，在 PE 中我们看到 $\Delta\rho_{01}$ 呈现快速振荡，仅伴随很小的电荷重分布；而在 QA 中，我们观察到杂原子上有强烈的电荷积累，形成整体的四极电荷分布，羰基周围为净负电荷，氮原子周围为净正电荷。按照我们的方法，我们计算了两种分子的斯塔克位移图，并利用分子的平面几何分析位移的线性分量和二次分量（图 5c–h）。对于 PE，总斯塔克位移图（图 5c ）呈现沿分子长轴取向的两个负叶瓣。将位移进一步分解为线性（图 5d）和二次（图 5e）分量后的分析表明，在所考虑的电压下，位移主要由二次贡献主导，该贡献源于分子在基态和激发态中诱导极化的差异。线性分量很小，因为 $\Delta\rho_{01}$ 的正、负区域在分子尺度上具有高度的多极特征，使其对斯塔克位移的贡献在很大程度上相互抵消。这与 QA 形成鲜明对比。对于 QA，斯塔克位移图（图 5f）呈现显著正位移的拉长双叶瓣结构，大致沿氧原子所定义的轴向取向，而正交方向则显示两个负叶瓣。将该图分解为线性（图 5g）和二次（图 5h）分量后，我们发现线性位移大于二次贡献并占主导地位，它反映了电荷重分布模式，即当分子被激发到 S_1 时，电子整体向氧原子方向移动。除线性位移外，先前在 PE 中识别出的二次分量在 QA 中仍然存在，且幅度略大

.

比较花和PTCDA时，在第三组分子中也可以观察到类似的效应。

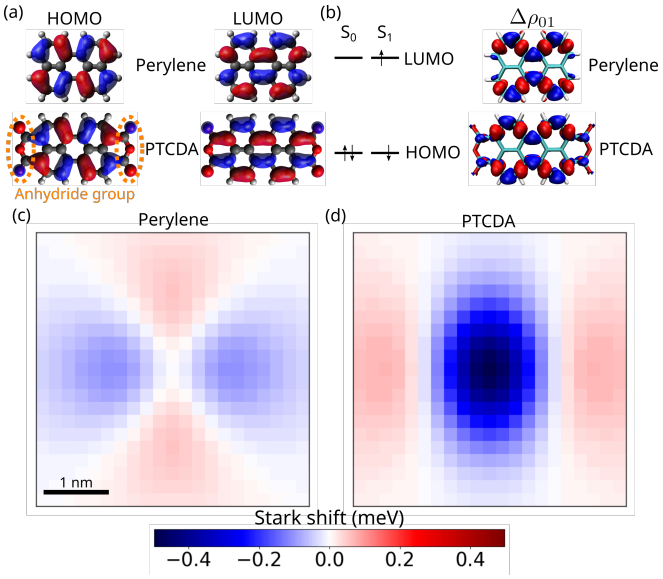


图6. 芘和PTCDA的电子结构及空间分辨斯塔克位移图。(a) 芘（上）和PTCDA（下）前线分子轨道的等值面图。(b) 态S_0 和S_1，电子构型的示意图，突出表明两种分子的S_0 到S_1 光学跃迁均由HOMO 到 LUMO 单电子激发主导。同时给出 $\Delta\rho_{01}$ 的相应等值面图（芘在上，PTCDA在下），等值面取值为 $5 \times 10^{-4} e/a_0^3$。(c) 芘的总斯塔克位移图以及(d) PTCDA的总斯塔克位移图，二者均作为针尖横向位置的函数。

芘与PTCDA具有相同的碳骨架，但缺少分子边缘的酸酐官能团（-C(=O)-O- (=O)- 环，图6a中以橙色虚线标出）。因此，比较这两种分子的结果，可以评估酸酐官能团对电荷重分布的影响。我们只展示了针对PTCDA的计算结果，因为它是研究最广泛的芘二甲酸酐类代表；然而，改变共轭核心的长度（NTCDA和TTCDA）只会使斯塔克位移图发生细微变化，如补充信息S5节所示。对于PTCDA和芘，从S_0 态到S_1 态的跃迁均主要由最高占据分子轨道到最低未占分子轨道的跃迁所主导。芘和PTCDA的最高占据分子轨道与最低未占分子轨道相似，如图6a所示。对于这两种分子，与最低未占分子轨道相比，最高占据分子轨道分别局域在不同的碳原子对上；因此，两种分子的密度差 $\Delta\rho_{0_1}$（图6b）都在分子外围呈现出显著的正负交替区域。然而，PTCDA的 $\Delta\rho_{01}$ 在酸酐基团附近与芘的结果略有不同，这表明在PTCDA中，S_1 激发伴随着电荷重分布，且这种重分布在这些官能团附近尤为明显。芘和PTCDA之间电荷密度分布的差异具有一项.....

对图6c中芘以及图6d中PTCDA在平面几何构型下所示斯塔克位移图的可观测影响，二者均由线性分量主导，这一点已在支持信息第S6节中得到验证。对芘计算得到的图仅显示很小的位移，这是因为在计算式(1)中的积分时，$\Delta\rho_{01}$ 中的正负区域部分抵消。这证实，在激发时，电荷仅在原子间距离的尺度上发生重分布，而在芘分子尺度上的整体电荷重分布几乎消失，这与我们在PE中观察到的情况类似。相比之下，PTCDA的图呈现出清晰的图案，由负斯塔克位移的中心斑点以及靠近酸酐基团两侧两个不太明显的叶瓣组成。该图案主要源于 $\Delta\rho_{01}$ 中朝向边缘的整体重分布，因为在计算式(1)时，电荷密度差中快速振荡的中心部分在很大程度上相互抵消。因此，斯塔克位移图表明，当分子被激发时，电子向官能团移动。与QA和PE的情况类似，芘与PTCDA之间斯塔克位移图的差异直接反映了不同官能团的存在，在此情况下即为位于PTCDA分子边缘的酸酐基团。

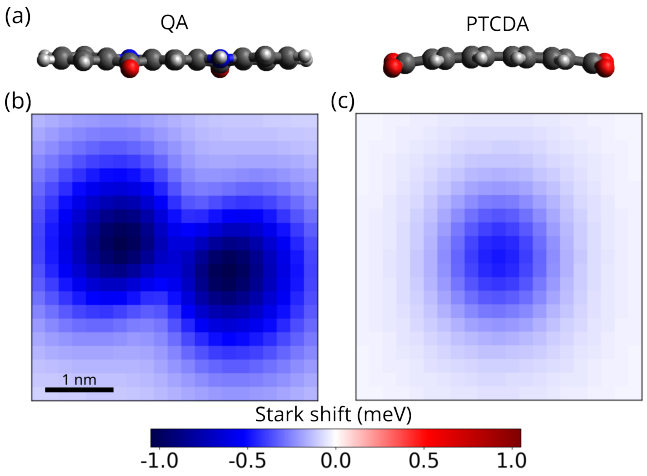


图7. 考虑分子沉积在氯化钠层上所诱导的对称性破缺后，QA 和 PTCDA 的空间分辨斯塔克位移图。（a）在氯化钠层存在的情况下，通过优化分子结构得到的 QA 和 PTCDA 弯曲构型。（b）弯曲 QA 的总斯塔克位移图，以及（c）弯曲 PTCDA 的总斯塔克位移图，均为针尖横向位置的函数。

几何构型畸变在氯化钠层中的作用。迄今为止所呈现的结果均针对处于平面几何构型的分子。当分子沉积在离子表面上（此处为几层氯化钠单层），如STML实验中常见的情况，其几何构型可能因与衬底的相互作用而发生畸变。第一组分子（取代酞菁和萘酞菁衍生物）、PE，

以及芘在氯化钠上吸附后均未受到显著影响，因此平面几何构型可以很好地近似用于研究电子结构的重构。相比之下，QA和n-芘二酐等分子与表面的相互作用更强。在这些情况下，分子中带部分负电荷的氧原子会受到氯化钠层中带正电离子的吸引。这些作用力虽能使分子稳定吸附在衬底上，却也会导致几何畸变。为考虑这些几何畸变的影响，图7a展示了QA和PTCDA在氯化钠层作用下的基态平衡几何构型（包含氯化钠层的完整几何结构见补充信息S7节），其中分子结构偏离了平面中心对称几何构型。对于这两种分子，氧原子（它们在很大程度上决定了分子内部的电荷密度位移）会朝衬底方向弯曲。因此，分子失去中心对称几何构型，并在面外方向获得净偶极矩，预计这会改变分子的斯塔克位移响应。图7b、c分别给出了QA和PTCDA计算得到的斯塔克位移图，证实了这一点：图中在平面分子的特征图样上叠加了占主导地位的负位移。我们在补充信息S7节中讨论了从弯曲构型的结果中恢复平面几何构型斯塔克位移特征的可行方法。第一种方法是估算分子弯曲所诱导的面外偶极矩的大小和位置，并从弯曲分子的斯塔克位移中扣除其贡献。第二种方法在实验上或许更可行，因为它不需要预先了解偶极矩：在扫描隧道显微镜针尖处于不同垂直位置时测量弯曲分子的斯塔克位移，并计算相应的导数。由于这些策略能够恢复平面分子的结果，因此，尽管几何构型畸变会引入不利的背景信号，但不应影响该方法整体上探测激发所致电荷重分布的能力。

III. 结论

我们建立了一个通用框架，用于模拟由局域静电场诱导的有机分子发射体光学斯塔克位移；这些局域静电场在原子尺度上快速变化。通过对多个分子家族进行一系列数值计算——包括酞菁、并苯、喹吖啶酮和芘类衍生物——我们表明，发射体周围环境中邻近电荷缺陷产生的非均匀场，可能导致斯塔克位移同时随外加场的幅值呈线性和二次变化。由于这种局域场具有非均匀性，即使在中心对称分子中也会出现显著的线性光学斯塔克位移，这表明：对于分子暴露于均匀外电场的情形，通常确立的偶极选择定则会失效。

我们揭示了斯塔克位移中线性贡献和二次贡献的相对重要性，并确定了促成这些贡献的微观物理机制。我们的计算表明，通过检测斯塔克位移随扫描隧道显微镜针尖横向位置的变化，分别可以还原分子基态和激发态之间电荷分布的变化以及整体静态电子极化率的变化。此外，我们还表明，化学修饰（例如添加官能团）能够显著改变斯塔克位移，这凸显了该技术对分子结构的敏感性。这有望推动原子尺度斯塔克位移显微术成为一种成像工具，用于观察有机分子激发时的电荷重分布（转移），进而探测分子的化学结构。一项尤其有前景的应用，是直接成像分子电荷转移复合物中的过程；斯塔克位移显微术可揭示光激发时电荷耗尽和累积的区域。除化学领域外，原子尺度斯塔克位移光谱学还可用于评估强非均匀外场存在时分子吸收（发射）的能量稳定性，例如由附近缺陷产生的外场。这种方法或有助于开发稳健的分子（单）光子发射体，而光子发射线的稳定性是其技术可行性的关键。

IV. 方法

所有计算均采用 Gaussian 16 修订版 B.01 [61]中实现的含时密度泛函理论（TD-DFT）进行。全文主要部分均使用 B3LYP 交换-相关泛函 [62, 63] 以及 6-31G* 基组。为评估结果对泛函选择的依赖性，我们还使用长程校正泛函 ωB97XD [64], 进行了额外计算。相关结果见补充信息的 S8 节，与正文讨论的结果相比，这些结果在定性上没有变化。对于每个孤立分子，首先优化其基态几何结构。随后在优化后的几何结构上计算垂直激发态能量和电荷密度。这些结果作为斯塔克位移分析的参考。为生成空间分辨总斯塔克位移图，在含时密度泛函理论计算中加入外部点电荷，使其与分子并列，以模拟扫描隧道显微镜针尖引起的静电扰动。将点电荷沿横向置于分子平面上方和下方的网格位置，并对每个

位置，计算相对于孤立分子的激发能变化，作为斯塔克位移。线性斯塔克分量根据公式（1）进行评估。首先，使用 Gaussian 16 的 Cubegen实用程序从输出文件中提取孤立分子的基态（ρ_0）和激发态（ρ_n）电荷密度。随后，将电荷密度差 $\Delta\rho_{0n} = \rho_n - \rho_0$ 与图 1d 所示由两个点电荷产生的外部静电势 ϕ_{ext} 在空间上积分。公式（2）所示的二次斯塔克分量通过含时密度泛函理论计算获得；这些计算显式纳入了外部点电荷，也就是用于确定总斯塔克位移的同一组计算。对于每个横向电荷位置，分别获得基态（$\widetilde{\rho}_0$）和激发态（$\widetilde{\rho}_n$）的修正电荷密度。将这些密度分别减去孤立分子的相应电荷密度，即可得到诱导电荷密度（$\delta\rho_0$和 $\delta\rho_n$）。随后，将诱导电荷密度之差 $\Delta\delta\rho_{0n} = \delta\rho_n - \delta\rho_0$ 与由两个点电荷产生的外部势 ϕ_{ext} 积分，计算二次斯塔克位移。

致谢

TN和SC感谢捷克科学院颁发的Lumina Quaeruntur奖学金，以及由捷克共和国教育、青年和体育部支持的QUANTERA项目MOLAR（项目编号：PCI2024-153449）。计算资源由项目“e-Infrastruktura CZ”（e-INFRA CZ LM2018140）提供，该项目获捷克共和国教育、青年和体育部支持。JA、RE和XA感谢由MICIU/国家研究署/10.13039/501100011033及欧盟欧洲区域发展基金资助的项目PID2022-139579NB-I00、巴斯克政府科学、大学与创新部资助的IT 1526-22号项目，以及巴斯克政府工业部的Elkartek项目“u4smart”。XA感谢西班牙科学、创新与大学部提供的博士研究资助，资助编号为FPU21/02963。

[1] J. Stark, 《物理学年鉴》**348**，965（1914年）。[2] G. U. Bublitz和S. G. Boxer, 《物理化学年评》**48**，213（1997年）。[3] S. G. Boxer, 《物理化学杂志B》**113**，2972（2009年）。[4] R. M. Macfarlane, 《发光学报》**125**，156（2007年）。[5] M. Malley、G. Feuer和D. Mauzerall, 《分子光谱学杂志》**25**，544（1968年）。[6] V. Agranovich、V. Ivanov、R. Personov和N. Rasumova, 《物理快报A》**118**，239（1986年）。[7] J. Gerblinger、U. Bogner和M. Maier, 《化学物理快报》**141**，31（1987年）。[8] U. P. Wild、F. G´uttler、M. Pirotta和A. Renn, 《化学物理快报》**193**，451（1992年）。[9] R. Purchase、B. Plagemann、E. Krausz和U. Wild, 《化学物理快报》**309**，29（1999年）。[10] D. H. Oh、M. Sano和S. G. Boxer, 《美国化学会志》**113**，6880（1991年）。[11] L. N. Silverman、D. B. Spry、S. G. Boxer和M. D. Fayer, 《物理化学杂志A》**112**，10244（2008年）。[12] N. Nikolay、N. Mendelson、N. Sadzak、F. B¨ohm、T. T. Tran、B. Sontheimer、I. Aharonovich和O. Benson, 《物理评论应用》**11**，041001（2019年）。[13] R. Duquennoy、S. Landrieux、D. De Bernardis、J. Mony、M. Colautti、L. Jin、W. H. Pernice和C. Toninelli, 《ACS纳米》**18**，32508（2024年）。[14] C. Toninelli、I. Gerhardt、A. S. Clark、A. Reserbat-Plantey、S. G¨otzinger、Z. Ristanovi´c、M. Colautti、P. Lombardi、K. D. Major、I. Deperasi´nska、W. H. Pernice、F. H. L. Koppens、B. Kozankiewicz、A. Gourdon、V. Sandoghdar和M. Orrit, 《自然·材料》**20**，1615（2021年）。[15] A. Moradi、Z. Ristanoviˆc、M. Orrit、I. Deperasiˆnska和B. Kozankiewicz, 《ChemPhysChem》**20**，55（2019年）。[16] S. Karotke、A. Lieb和B. Hecht, 《应用物理快报》**89**，023106（2006年）。[17] W. E. Moerner、T. Plakhotnik、T. Irngartinger、U. P. Wild、D. W. Pohl和B. Hecht, 《物理评论快报》**73**，2764（1994）。[18] N. Friedrich, A. Ros-lawska, X. Arrieta, K. Kaiser, M. Romeo, E. Le Moal, F. Scheurer, J. Aizpurua, A. G. Borisov, T. Neuman 和 G. Schull, 《自然·通讯》**15**，9733（2024）。[19] D. Gottfried, M. Steffen 和 S. Boxer, 《科学》**251**，662（1991）。[20] B. Bailleul, P. Cardol, C. Breyton 和 G. Finazzi, 《Photosynth. Res.》**106**，179（2010）。[21] B. Honig, U. Dinur, K. Nakanishi, V. Balogh-Nair, M. A. Gawinowicz, M. Arnaboldi 和 M. G. Motto, 《美国化学会志》**101**，7084（1979）。[22] G. Tomasello, G. Olaso-Gonz´alez, P. Alto`e, M. Stenta, L. Serrano-Andr´es, M. Merch´an, G. Orlandi, A. Bottoni 和 M. Garavelli, 《美国化学会志》**131**，5172（2009）。[23] K. Vasilev, B. Doppagne, T. Neuman, A. Ros-lawska, H. Bulou, A. Boeglin, F. Scheurer 和 G. Schull, 《自然·通讯》**13**，677（2022）。[24] M. Colautti, F. S. Piccioli, Z. Ristanovi ¨A‡, P. Lom- bardi, A. Moradi, S. Adhikari, I. Deperasinska, B. Koz- ankiewicz, M. Orrit 和 C. Toninelli, 《ACS纳米》**14**，13584（2020）。[25] A. Ros-lawska, T. Neuman, B. Doppagne, A. G. Borisov, M. Romeo, F. Scheurer, J. Aizpurua 和 G. Schull, 《物理评论X》**12**，011012（2022）。[26] H. Imada, M. Imai-Imada, K. Miwa, H. Yamane, T. Iwasa, Y. Tanaka, N. Toriumi, K. Kimura, N. Yokoshi, A. Muranaka, M. Uchiyama, T. Taketsugu, Y. K. Kato, H. Ishihara 和 Y. Kim, 《科学》**373**，95（2021）。[27] C. Chen, P. Chu, C. A. Bobisch, D. L. Mills 和 W. Ho, 《物理评论快报》**105**（2010），10.1103/physrev- lett.105.217402。[28] Y. Zhang, Y. Luo, Y. Zhang, Y.-J. Yu, Y.-M. Kuang, L. Zhang, Q.-S. Meng, Y. Luo, J.-L. Yang, Z.-C. Dong 和 J. G. Hou, 《自然》**531**，623（2016）。

[29] X. H. Qiu, G. V. Nazin 和 W. Ho, 《科学》299，542（2003）。[30] H. Imada, K. Miwa, M. Imai-Imada, S. Kawahara, K. Kimura 和 Y. Kim, 《自然》538，364（2016）。[31] B. Doppagne, M. C. Chong, H. Bulou, A. Boeglin, F. Scheurer 和 G. Schull, 《科学》361，251（2018）。[32] J. Doleˇzal, P. Merino, J. Redondo, L. Ondiˇc, A. Cahl´ık 和 M. ˇSvec, 《Nano Lett.》19，8605（2019）。[33] K. Kaiser, L. Gross 和 F. Schulz, 《ACS纳米》13，6947（2019）。[34] S. Jiang, T. Neuman, R. Bretel, A. Boeglin, F. Scheurer, E. Le Moal 和 G. Schull, 《物理评论快报》130，126202（2023）。[35] T.-C. Hung, R. Robles, B. Kiraly, J. H. Strik, B. A. Rut- ten, A. A. Khajetoorians, N. Lorente 和 D. Wegner, 《Phys. Rev. Res.》5，033027（2023）。[36] L. Zhang, Y.-J. Yu, L.-G. Chen, Y. Luo, B. Yang, F.- F. Kong, G. Chen, Y. Zhang, Q. Zhang, Y. Luo, J.-L. Yang, Z.-C. Dong 和 J. G. Hou, 《自然·通讯》8，580（2017）。[37] Y. Luo, G. Chen, Y. Zhang, L. Zhang, Y. Yu, F. Kong, X. Tian, Y. Zhang, C. Shan, Y. Luo, J. Yang, V. Sandoghdar, Z. Dong 和 J. G. Hou, 《物理评论快报》122，233901（2019）。[38] K. Kaiser, A. Ros-lawska, M. Romeo, F. Scheurer, T. Neu- man 和 G. Schull, 《物理评论X》15，021072（2025）。[39] B. Doppagne, M. C. Chong, E. Lorchat, S. Berciaud, M. Romeo, H. Bulou, A. Boeglin, F. Scheurer 和 G. Schull, 《物理评论快报》118，127401（2017）。[40] F.-F. Kong, X.-J. Tian, Y. Zhang, Y.-J. Yu, S.-H. Jing, Y. Zhang, G.-J. Tian, Y. Luo, J.-L. Yang, Z.-C. Dong 和 J. G. Hou, 《自然·通讯》12，1280（2021）。[41] K. Vasilev, S. Canola, F. Scheurer, A. Boeglin, F. Lot- thammer, F. Ch´erioux, T. Neuman 和 G. Schull, 《ACS纳米》18，28052（2024）。[42] S. Cao, A. Roslawska, B. Doppagne, M. Romeo, M. F´eron, F. Ch´erioux, H. Bulou, F. Scheurer 和 G. Schull, 《Nat. Chem.》13，766（2021）。[43] J. Doleˇzal, S. Canola, P. Hapala, R. C. de Campos Fer- reira, P. Merino 和 M. ˇSvec, 《ACS纳米》16，1082（2022）。[44] K. Miwa, H. Imada, S. Kawahara 和 Y. Kim, 《Phys. Rev. B》93，165419（2016）。[45] A. Kabakchiev, K. Kuhnke, T. Lutz 和 K. Kern, 《ChemPhysChem》11，3412（2010）。[46] K. Kuhnke, T. Volodymyr, Kabakchiev, Alexander, Lutz, Theresa, Rahman, Talat S. 和 Kern, Klaus, 《ChemPhy- sChem》19，277（2017）。[47] N. Dori, M. Menon, L. Kilian, M. Sokolowski, L. Kronik 和 E. Umbach, 《Phys. Rev. B》73，195208（2006）。[48] A. Paulheim, C. Marquardt, M. Sokolowski, M. Hoch- heim, T. Bredow, H. Aldahhak, E. Rauls 和 W. G. Schmidt, 《Phys. Chem. Chem. Phys.》18，32891（2016）。[49] A. Paulheim, C. Marquardt, H. Aldahhak, E. Rauls, W. G. Schmidt 和 M. Sokolowski, 《J. Phys. Chem. C》120，11926（2016）。

[50] K. Kimura, K. Miwa, H. Imada, M. Imai-Imada, S. Kawahara, J. Takeya, M. Kawai, M. Galperin, and Y. Kim, 《自然》**570**, 210 (2019). [51] C. Wagner, N. Fournier, V. G. Ruiz, C. Li, K. M¨ullen, M. Rohlfing, A. Tkatchenko, R. Temirov, and F. S. Tautz, 《自然·通讯》 **5**, 5568 (2014). [52] C. Wagner, M. F. B. Green, P. Leinen, T. Deilmann, P. Kr¨uger, M. Rohlfing, R. Temirov, and F. S. Tautz, 《物理评论快报》 **115**, 026101 (2015). [53] R. Temirov, M. F. B. Green, N. Friedrich, P. Leinen, T. Esat, P. Chmielniak, S. Sarwar, J. Rawson, P. K¨ogerler, C. Wagner, M. Rohlfing, and F. S. Tautz, 《物理评论快报》 **120**, 206801 (2018). [54] R. C. de Campos Ferreira, A. Sagwal, J. Doleˇzal, S. Can- ola, P. Merino, T. Neuman, and M. ˇSvec, 《ACS纳米》 **18**, 13164 2024年( ). [55] R. C. d. C. Ferreira, A. Sagwal, J. Doleˇzal, T. Neuman, and M. ˇSvec, 《自然·通讯》 **16**, 6039 (2025). [56] T. Esat, D. Borodin, J. Oh, A. J. Heinrich, F. S. Tautz, Y. Bae, and R. Temirov, Nat. Nanotechnol. **19**, 1466 (2024). [57] K. Miwa, H. Imada, M. Imai-Imada, K. Kimura, M. Galperin, and Y. Kim, Nano Lett. **19**, 2803 (2019). [58] J. Repp, G. Meyer, S. Paavilainen, F. E. Olsson, and M. Persson, 《物理评论快报》 **95**, 225503 (2005). [59] S. Fatayer, B. Schuler, W. Steurer, I. Scivetti, J. Repp, L. Gross, M. Persson, and G. Meyer, Nat. Nanotechnol. **13**, 376 (2018). [60] M. Gouterman, J. Mol. Spectrosc. **6**, 138 (1961). [61] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Bar- one, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caric- ato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gom- perts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobay- ashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, “Gaussian 16 修订版 B.01,” (2016), Gaussian 公司 沃灵福德 CT. [62] A. D. Becke, J. Chem. Phys. **98**, 5648 (1993). [63] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, Phys. Rev. B **37**, 785 (1988). [64] J.-D. Chai and M. Head-Gordon, Phys. Chem. Chem. Phys. **10**, 6615 (2008).