

中华人民共和国科学技术部主管

前沿科学

前沿科学

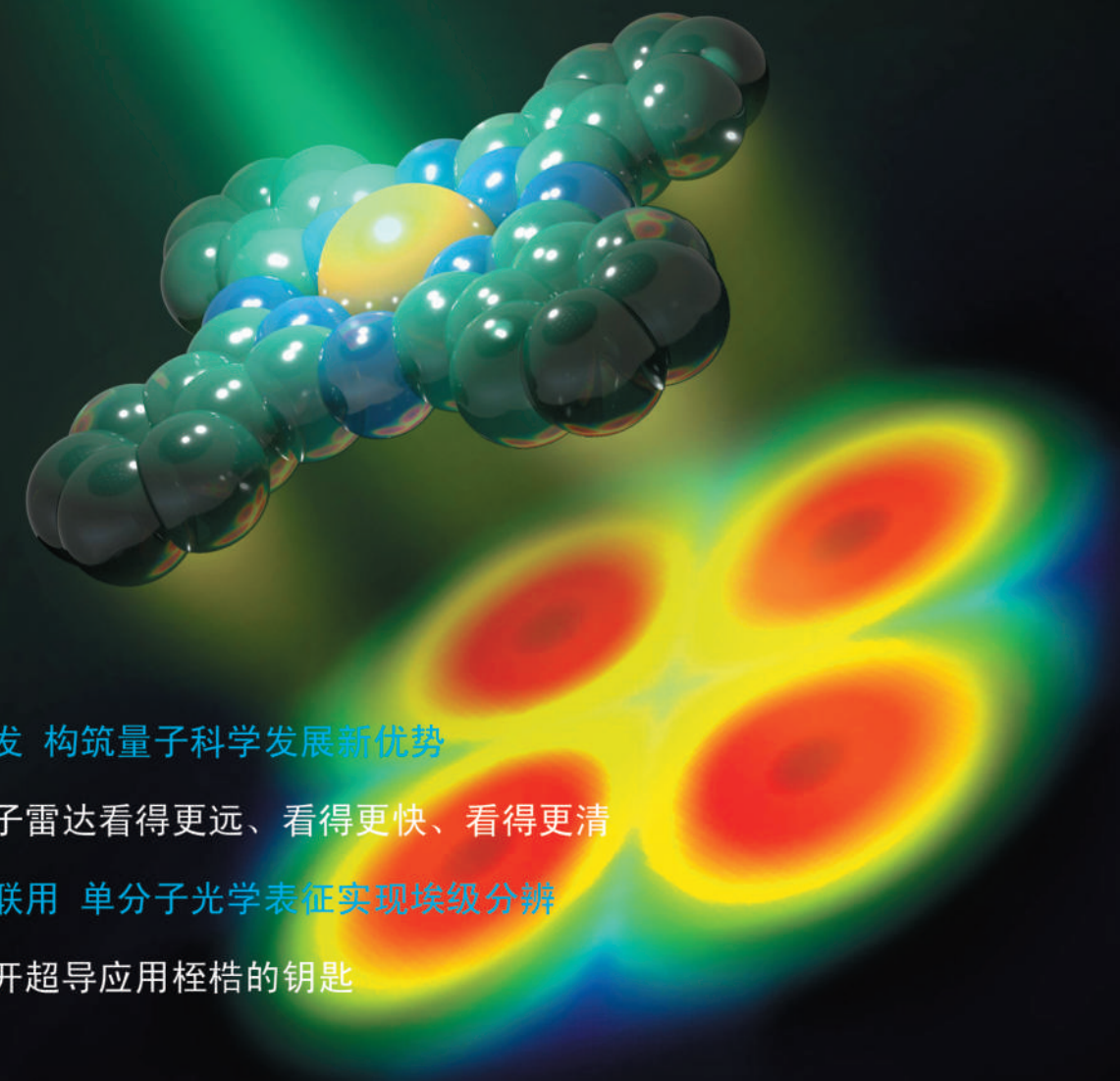
FRONTIER SCIENCE

2020年

第4期

量子科技专辑

潘建伟：迎接第二次量子革命



吴根：厚积薄发 构筑量子科学发展新优势

窦贤康：光量子雷达看得更远、看得更快、看得更清

董振超：技术联用 单分子光学表征实现埃级分辨

向涛：寻找打开超导应用桎梏的钥匙

2020·4(第14卷·总第56期)

前沿科学

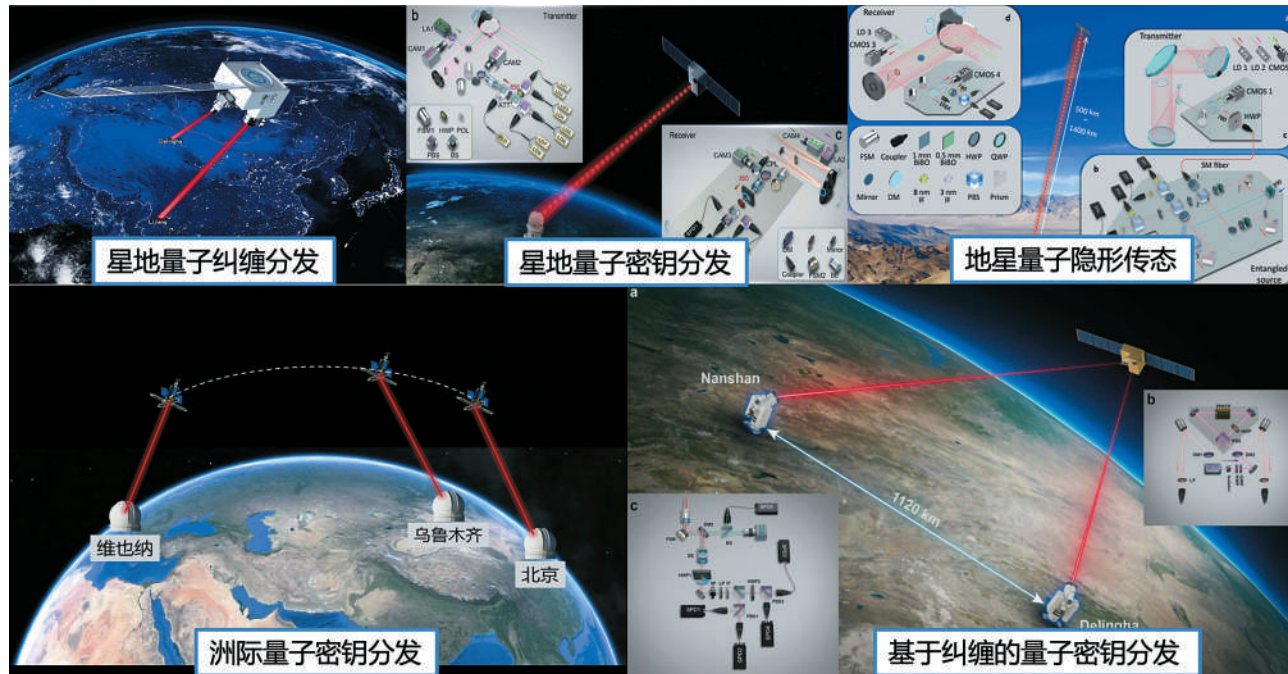
Frontier Science

ISSN 1673-8128



邮发代号：80-778
每册定价：20元

国内统一连续出版物号：CN 11-5568/N 国际标准连续出版物号：ISSN 1673-8128 第14卷 总第56期



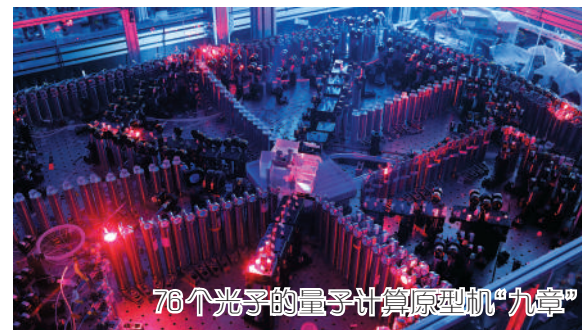
基于“墨子号”卫星的空间量子科学实验

编者按 2020年12月，中国科学家研制的76个光子的量子计算原型机“九章”问世，其计算速度比目前最快的超级计算机快100万亿倍，是人类探究量子世界的又一重大成果。

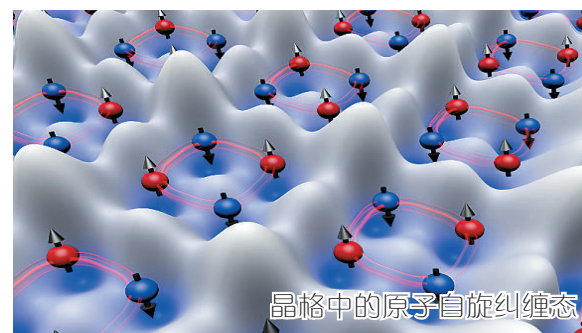
习近平总书记指出，量子科技发展突飞猛进，成为新一轮科技革命和产业变革的前沿领域。加快发展量子科技，对促进高质量发展、保障国家安全具有非常重要的作用。

近20年的发展历程中，我国在该领域突破了一系列重要科学问题和关键核心技术，取得了多光子纠缠干涉度量、量子反常霍尔效应、世界首颗量子科学实验卫星“墨子号”、量子保密通信“京沪干线”等一批具有重要国际影响力的成果，具备了一定的科技实力和创新能力。

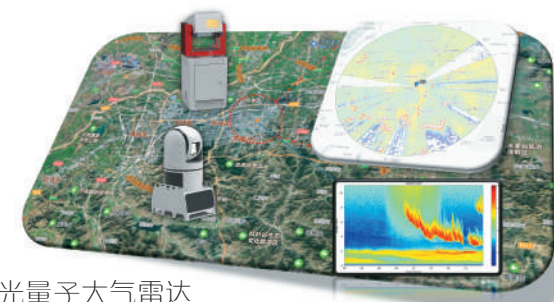
为展现我国在量子科技领域基础研究中的探索和实用化成果，由科技部高技术研究中心和科技日报社共同主办的《前沿科学》杂志，本期推出《量子科技》专辑，邀请专家从多个维度探讨量子科技发展的路径。



76个光子的量子计算原型机“九章”



晶格中的原子自旋纠缠态



光量子大气雷达

前沿科学

订购

邮局汇款：地址：北京市复兴路15号
科技日报社《前沿科学》编辑部
收款人：毕文婷 邮编：100038

银行汇款：户名：科技日报社
账号：0200041409014461830
开户行：工商银行北京会城门支行

联系方式：
电话：010-58884097 传真：010-58884095
E-mail: qyqx@stdaily.com



邮发代号：80-778
全年定价：80元

技术联用 单分子光学表征实现埃级分辨

中国科学技术大学、合肥微尺度物质科学国家研究中心 张杨 罗毅 董振超

分子系统具有高度可控结构、内禀量子化能级和多样化波函数等特征,是一类重要的量子体系。分子体系的设计、构筑以及量子调控具有深远的科学意义和广阔的应用前景。实现对分子体系的精准量子调控,首先需要深刻理解单个分子的结构与性质,这就要求我们能够从空间、时间、能量等多个维度对单分子体系进行高精度的测量表征。在此基础上,通过进一步解析分子和环境以及分子间相互作用,最终实现单分子水平上量子行为的操控和利用。

扫描探针技术特别是扫描隧道显微镜(STM)与原子力显微镜(AFM)技术,因具有单原子级别的实空间分辨能力,可以避免系综平均效应,直接对单个分子的物理和化学特性进行“个体化”与“可视化”的研究,是单分子尺度精密量子测量的重要表征手段。

基于电导测量的STM技术发明于1981年,其工作原理是基于电子的量子隧穿效应,发明者德国物理学家格尔德·宾宁格和瑞士物理学家海因里希·罗雷尔因此贡献获得了1986年诺贝尔物理学奖。AFM技术由格尔德·宾宁格在STM的基础上于1986年发明,通过测量原子间相互作用力的变化,解决了非导电材料的表征难题。这两项技术已经成为纳米科学领域最重要的表征手段,极大地推动了纳米科学的发展。

目前,STM和AFM已经具备了埃级(长度单位)空间分辨的能力,可以精准表征单分子骨架及其电子结构,有效调控单分子的量子特性。例如,中国科学技术大学单分子科学团队

首次通过对分子键的精准剪切,实现了单分子磁性和电性的可控转变^[1-2];国家纳米科学中心的研究团队首次在实空间内对氢键进行了成像^[3];北京大学研究团队在原子尺度上看清了水合离子真容^[4]。

另一方面,化学基团是区分分子结构的重要元素,而STM和AFM技术的化学分辨能力相对有限,光谱技术的引入是解决这一瓶颈的关键。然而,由于光学衍射极限的限制(空间分辨率最高为光波长的一半),实现单分子水平的谱学表征一直是一个难以突破的技术难题。近年来,中国科学技术大学单分子科学团队通过发展扫描探针与光谱的联用技术,结合理论模拟,实现了埃级分辨的单分子谱学表征和光量子态的调控,取得了一系列重大突破。

扫描拉曼埃分辨显微术 锋芒毕显

当光与物质发生相互作用时,一部分光子会发生非弹性散射而导致光的频率发生变化,频移量的大小取决于散射物质的振动激发特性,这是物理学上著名的“拉曼散射”效应。印度物理学家拉曼也因此成为亚洲第一个获得诺贝尔物理学奖殊荣的科学家。拉曼散射光中包含了丰富的分子振动结构信息,不同分子(化学基团)的拉曼光谱的谱形特征各不相同,因此,正如通过人的指纹可以识别人的身份一样,拉曼光谱的谱形也就成为科学家们识别不同分子(化学基团)的“指纹”光谱。

但是,分子的拉曼散射截面极小,传统光源产生的拉曼信号非常微弱。20世纪60年

代,激光器的出现极大地推动了拉曼光谱技术的应用,但发展高灵敏高分辨拉曼光谱技术仍然是材料科学,特别是纳米尺度上的微观探索所面临的巨大挑战和追求的梦想。2013年,中国科学技术大学单分子科学团队通过调控隧道结纳腔等离子“天线”的宽频、局域与增强特性(如图1(a)所示),首次展示了单分子拉曼成像技术^[5],把具有化学识别能力的空间分辨率跨越性地提高到 $\sim 5 \text{ \AA}$ 的水平,使得用光“看见”分子形貌成为可能。

在此基础上,此团队一方面继续发展逼近单分子拉曼成像技术空间分辨率极限的技术,另一方面思考如何充分应用这项技术的独特优势。通过改进低温(液氮)超高真空针尖,增强拉曼光谱系统和精细调控针尖尖端高度局域的等离激元场,2019年,团队将拉曼成像的空间分辨率提高到了 1.5 \AA 的单个化学键识别水平,在实空间获得了分子各种本征振动模式完整的空间成像图案(如图1(b)所示),并发现和观察到了分子对称和反对称振动模式中显著的干涉效应。

更重要的是,基于埃级分辨的分子振动模式成像图以及由此揭示的新物理效应,结合化学基团的拉曼指纹数据库,团队提出了一种可视化构建分子结构的新方法——扫描拉曼埃分辨显微术(SRP)^[6],可以像搭积木一样把各个化学基团拼接起来。SRP方法充分彰显了基于拉曼信号的针尖扫描技术“锋芒毕显”特性,以及在实空间精确确定分子化学结构的能力。

埃级分辨的扫描拉曼显微术所具备的这种解析未知分子化学结构能力,无疑将引起化学、物理、材料和生物等领域的科研人员的广泛兴趣,催生这些领域的大量相关研究。可以预见,通过与人工智能、机器学习相结合,SRP有望发展成为一种成熟的通用技术。

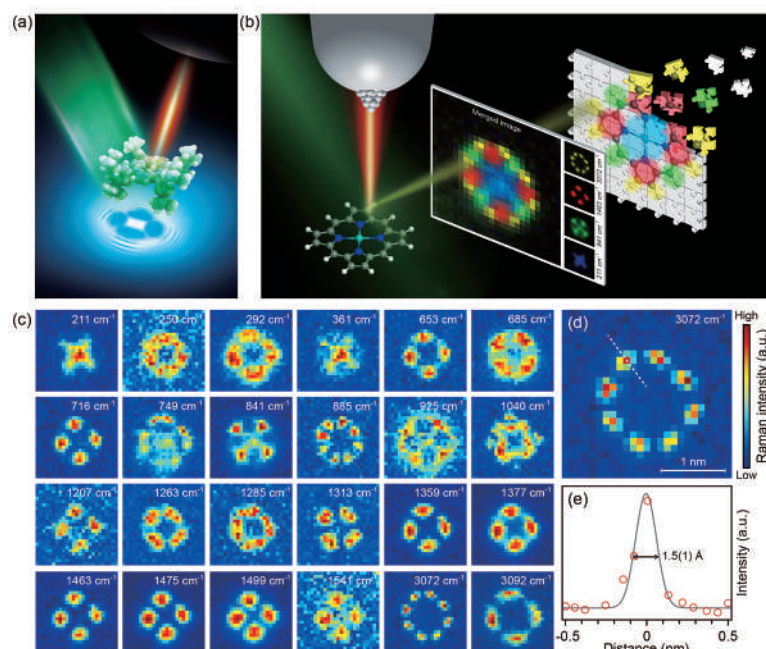


图1 (a)针尖增强单分子拉曼成像的艺术图;(b)扫描拉曼埃分辨显微术的艺术图;(c)单个锌酞菁分子的全谱拉曼成像;(d)单个锌酞菁分子C-H反对称振动模式的拉曼成像图案;(e)利用(d)图获得的拉曼成像分辨率,大约为 1.5 \AA 。

(部分图片来源于网络6)

亚纳米分辨单分子光致荧光成像技术 突破制约

分子的荧光发射是一个广泛存在的现象,也是解析分子化学基团特征、揭示光与物质相互作用特性的重要手段。然而,荧光发射与拉曼散射过程不同,分子荧光在金属结构非常靠近分子时会由于非辐射过程被放大并占主导,进而导致荧光信号的猝灭,这极大限制了近场荧光显微镜的分辨率发展。由于现有的近场荧光成像空间分辨率很少能达到 10 nm 左右,这项技术被认为难以应用于单分子量子结构的表征。

为攻克此技术难题,中国科学技术大学单分子科学团队通过精准调控针尖等离激元场和分子电子态,对单分子光致荧光的光物理过程和成像分辨率进行了定量深入的研究(如图

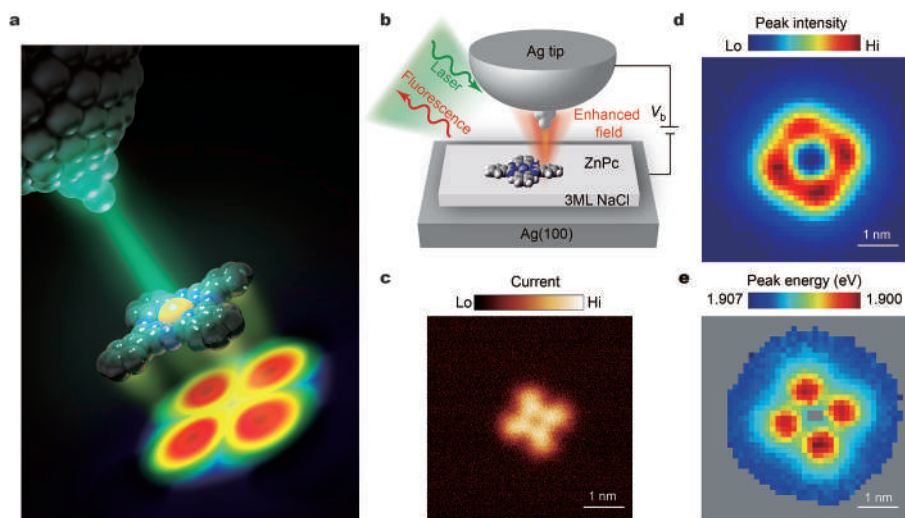


图2 (a)针尖增强单分子光致荧光艺术图;(b)针尖增强单分子光致荧光实验原理示意图;(c)单个酞菁分子的STM形貌图;(d)单个酞菁分子的荧光强度成像图;(e)单个酞菁分子的荧光峰位成像图 (部分图片来源于网络7)

2所示)。团队通过精致的针尖修饰方法,在探针尖端构筑了一个原子尺度的银团簇突起结构,并将纳腔等离激元共振模式调控到与入射激光和分子发光的能量均能有效匹配的状态,再采用超薄的3个原子层厚的氯化钠介电层恰当隔绝酞菁分子与银金属衬底之间的电荷转移,既抑制了荧光猝灭效应,又规避了远场背景噪音的干扰,从而首次拍摄到了亚纳米($\sim 8 \text{ \AA}$)分辨的单分子光致发光图像^[7]。

通过这些调控,团队惊喜地发现,当探针逼近分子时,即便间距在1 nm以下,光致发光(物体依赖外界光源进行照射获得能量,进而产生激发,导致发光的现象)的强度还是一直在随间距的变小而单调增强,不会出现通常存在的荧光猝灭现象。团队所展示的这种新颖的光物理现象充分保证了这项技术发明的普适性,为广泛应用于物理、化学、材料、生物等领域打下了坚实的基础。

而后,经进一步理论模拟和分析表明,原子级突起的探针与金属衬底形成等离激元纳腔时,纳腔等离激元的共振响应和原子级突起结构的“避雷针”效应会产生协同作用,从而在针尖下方诱导出显著增强的高度局域电磁场,

将场的腔模式体积压缩到 1 nm^3 以下,使得局域光子态密度大大增加,最终对分子的激发和辐射速率都会产生极大的增强作用,进而抑制荧光猝灭效应,使亚纳米分辨的近场荧光成像得以实现。

此外,团队还进一步实现了亚分子分辨的、具有频谱信息的光致发光超光谱成像,在亚纳米尺度上展示了局域等离激元-激子相互作用对荧光强度、峰位和峰宽空间分布的微妙影响。这项技术的发明,突破了衍射极限和荧光猝灭的制约,实现了近场

荧光成像领域长期追求的在亚分子水平上用光“拍摄”场与物质相互作用的目标,为在亚纳米尺度上辨析包括生物体系在内的分子物种、探测和调控分子局域环境以及光与物质相互作用提供了新的手段,对近场光谱学和显微学的基础认知与技术发展都是至关重要的。

亚纳米分辨电致荧光光谱成像技术探究能量转移

分子间的能量转移是维系生命及其演化的重要方式,也是实现化学反应、构造分子功能材料的重要手段。大量的研究表明,分子间的能量转移可以通过分子间的偶极耦合来实现。偶极是表征分子内电荷空间分布的一个物理参量,偶极耦合是分子间库伦相互作用的一种基本形式。对于光子的吸收和发射过程而言,人们常常利用跃迁偶极来描述分子在基态和激发态跃迁过程中所引起的电荷振荡,因此,多分子体系的光学特性和能量转移过程往往与分子间的跃迁偶极耦合有关。

直觉上人们通常认为分子间的能量转移应该是以递进式的非相干传递来实现的,即由接受能量的分子传送给相邻的下一个分子。

尽管不断有新的实验数据表明,分子间的高效能量转移可能具有一定的相干性,但由于光学衍射极限对空间分辨能力的制约,使得对于这种偶极相互作用的相干性形式和特性一直缺乏直接的认识。

为探究分子偶极耦合的相干特性,中国科学技术大学单分子科学团队利用自主发展的亚纳米空间分辨的电致荧光光谱成像技术,从实空间系统研究了分子间的各种偶极耦合方式与特性。通过人工构筑锌酞菁分子的二聚体结构,并采用高度局域的隧穿电子对其中1个分子进行激发,团队发现,原来单体的荧光峰发生了劈裂,说明二聚体中发生了偶极耦合作用。

进一步对5个新的不同激子能态进行亚纳米空间分辨的电致荧光成像(如图3所示),光谱成像图案表现出类似“ σ 或 π 成键反键轨道”特征的空间分布,它们可以跟5种不同的偶极耦合方式关联起来。这些空间分布特征不仅反映了分子二聚体的局域光学响应特性,而且还直观地揭示了分子二聚体中各个单体跃

迁偶极之间的耦合方向和相位信息。同样重要的是,各种空间分布的局域化特征还直接表明,局域注入电子的激发能量已经迅速被整个分子二聚体所共有,构成了单激子量子纠缠体系,分子之间发生了量子相干传能^[8]。

以二聚体纠缠体系获得的认识和规律作为指导,团队还进一步构筑了多分子纠缠的人工分子链结构,提出了实现可调控的电致单光子超辐射的方法。这项研究为深入理解分子体系的相干偶极耦合提供了前所未有的实空间信息,开辟了研究分子间相互作用和能量转移的新途径,也为分子捕光结构的优化以及量子纠缠光源的制备与调控提供了新的思路。

显微术与光谱能谱测量手段相融合 前景广阔

综上,发展基于扫描探针显微术与多种光谱能谱测量手段相融合的一体化技术,可以在单分子层次上精准地表征分子系统的多自由度内禀参量,以及其在光、电、磁、力等外场下

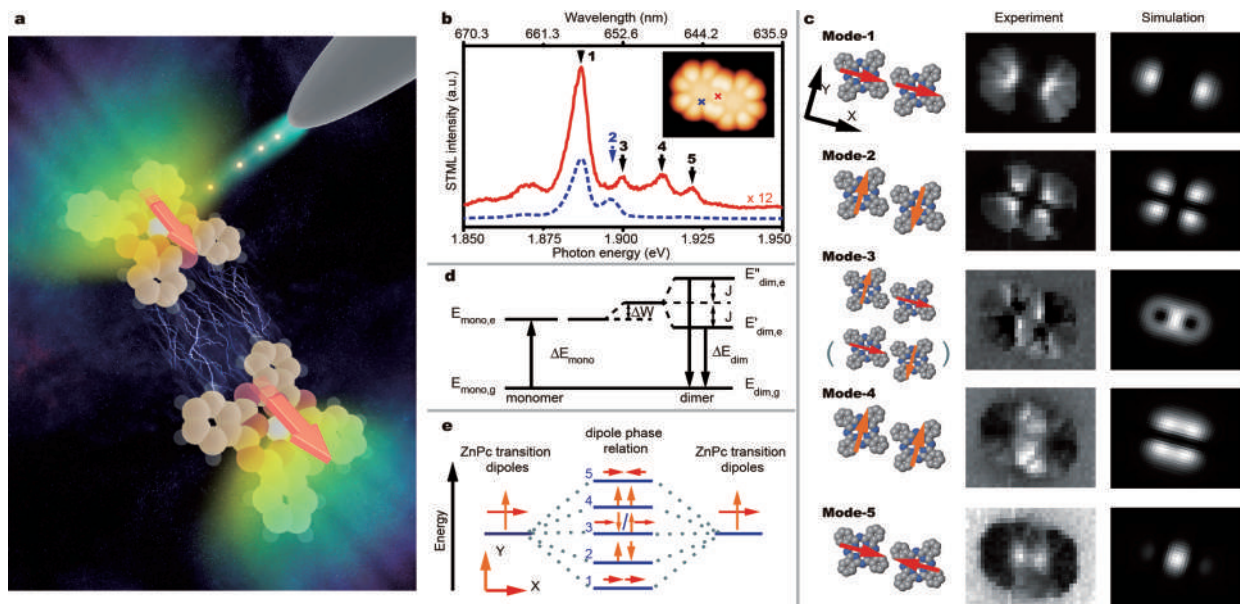


图3 通过成像分析来表征人工构筑分子二聚体的偶极耦合的实空间特征。(a)实验的艺术渲染图; (b)在分子二聚体特征位置上采集的光谱;(c)分子二聚体的5个特征荧光峰的光谱成像实验图与对应理论模拟图;(d)形成分子二聚体后的能级劈裂图;(e)不同偶极耦合构型的能量排列图

(部分图片来源于文献8)

| 科学发展

的响应特性。该研究方向具有广阔的发展前景,国际竞争非常激烈。

未来技术方法发展有两个明显的趋势:一是如何发展将具有分子骨架空间分辨的Qplus原子力显微镜与光谱能谱测量相结合的联用技术,以实现在单个化学键层次上表征分子量子态,并将研究体系拓展至功能复杂的分子系统;二是如何将具有飞秒时间分辨能力的超快光谱技术与扫描探针技术深度集成,在高时空分辨率下研究分子体系量子态的动态演化,揭示分子结构与物性的构效关系,为理解和控制化学与催化、物理与信息、能源与环境等领域中许多重要的现象与过程,以及相关高新技术创新提供科学依据和基础。

● 参考文献

[1] ZHAO A D, LI Q X, CHEN L, et al. Controlling the kondo effect of an adsorbed magnetic ion through its chemical bonding [J]. Science, 2005, 309: 1542–1544 .

[2] PAN S, FU Q, HUANG T, et al. Design and control of electron transport properties of single molecules [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2009, 106: 15259–15263.

[3] ZHANG J, CHEN P C, YUAN B K, et al. Real-space identification of intermolecular bonding with atomic force microscopy [J]. Science, 2013, 342: 611–614.

[4] PENG J B, CAO D Y, HE Z L, et al. The effect of hydration number on the interfacial transport of sodium ions [J]. Nature, 2018, 557: 701–705.

[5] ZHANG R, ZHANG Y, DONG Z C, et al. Chemical mapping of a single molecule by plasmon-enhanced raman scattering [J]. Nature, 2013, 498: 82–86.

[6] ZHANG Y, YANG B, GHAFOR A, et al. Visually constructing the chemical structure of a single molecule by scanning raman picoscopy [J]. National Science Review, 2019, 6: 1169–1175.

[7] YANG B, CHEN G, GHAFOR A, et al. Sub-nanometre resolution in single-molecule photoluminescence imaging [J]. Nature Photonics, 2020, 14: 693–699.

[8] ZHANG Y, LUO Y, ZHANG Y, et al. Visualizing coherent intermolecular dipole-dipole coupling in real space [J]. Nature, 2016, 531: 623–627.

| 作者简介 |



董振超,中国科学技术大学教授,国务院政府特殊津贴专家。主要从事单分子物理化学、光电子学和单分子光谱成像方面的研究,在亚纳米分辨的光谱成像领域有多项国际领先的研究成果发表在《Nature》或其子刊上。单分子拉曼成像工作入选2013年度两院院士评选的中国十大科技进展新闻。2014年获得中国科学院杰出科技成就奖(主要完成者)。