

飞秒激光作用下异质结的线性吸收谱研究^{*}

王鹿霞[†] 樊 飞

(北京科技大学应用科学学院物理系, 北京 100083)

(2008 年 6 月 18 日收到 2008 年 7 月 7 日收到修改稿)

以二萘嵌苯分子吸附在 TiO_2 表面所组成的异质结构为例, 介绍了在飞秒激光作用下由染料分子和半导体组成的异质结构中从分子基态到半导体导带的超快电子传输过程. 在理论上分析了分子内部传输和直接电子传输过程对线性吸收谱的贡献. 与分子内部传输过程项相比较分析了电子的超快直接传输在不同的分子及半导体结构下对线性吸收谱的影响.

关键词: 飞秒激光, 线性吸收谱, 超快电子转移

PACC: 8253, 3320

1. 引 言

异质结中的超快电子传输在催化反应、电化学反应以及光子电化学反应中是一个普遍存在的现象. 在相关分子器件如 Grätzel 太阳能电池的应用中起着关键的作用. 因此对异质结电子传输过程及其机理的研究是近年来理论和实验研究的一个热点^[1-6].

在二萘嵌苯(perylene)与 TiO_2 所组成的系统中, 二萘嵌苯分子的第一激发态在能量上与 TiO_2 分子的导带底简并, 因此这个系统是研究异质结电子转移过程的典型代表. 在实验中二萘嵌苯与 TiO_2 之间还需一些所谓的桥分子将它们相连. 通过桥分子的连接将二萘嵌苯分子象锚一样吸附在具有纳米结构的半导体表面. 桥分子的存在使染料分子与半导体间的电子耦合发生变化, 从而改变它们之间的电子耦合强度, 使电荷注入时间在 10 fs—1 ps 间变化^[7].

超快电子转移现象原则上可以通过瞬间吸收信号探测得到. 施主态的电子衰减与受主态的电子增加, 但目前实验上对染料分子吸附在纳米层结构的半导体系统来说, 由于纳米层及孔状胶体形态的复杂性, 瞬间吸收技术不具有足够的灵敏度.

在基础实验研究中, 由染料分子与半导体组成

的异质结的超快电子转移过程可以通过探测其线性吸收谱获得. 由分子内部激发所导致的电子转移过程的理论和实验的比较以及考虑分子内部结构及其注入位置后线性吸收谱的变化, 作者曾经做过相关的研究^[8,9]. 然而几年前对邻苯二酚和 TiO_2 所组成的系统的实验研究中发现与分子内部激发相并存的还有光激发作用下从施主分子的电子基态到半导体受主电子态的直接激发^[10]. 如果直接激发的谱线与主要的分子内部激发在谱线上相邻, 会对相关电子器件的应用有所影响, 因此对直接激发谱线的研究也就成为一个非常有趣的课题.

本文应用约化的一维振动模型描述异质结系统^[11,12]. 对电子直接激发我们发展了所谓的单基态模型, 通过求解含时的薛定谔方程, 同时考虑电子直接激发以及分子内部激发, 研究了具有不同桥分子结构, 两种注入状态下, 在分子内部激发和电子直接激发的两种激发机制下系统的线性吸收谱.

2. 理论模型及相关公式

应用约化一维振动模型描述染料分子和半导体组成的系统, 包括染料分子的基态 φ_g , 第一激发态 φ_e 以及电子转移到半导体导带后形成的电离态 φ_k . 我们用波矢 k 来标记半导体导带中连续特征, 在具体的计算中用态密度(DOS)来描述. 系统中所

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 10604004)资助的课题.

[†] E-mail: luxiaawang@sas.ustb.edu.cn

有的电子态 φ_a (其中 $a = g, e, k$) 互相正交. 这样系统的哈密顿有如下形式:

$$H_{\text{mol-sem}} = \sum_{a=g,e,k} [E_a + H_a(q)] |\varphi_a\rangle \langle \varphi_a| + \sum_k (V_{ke} |\varphi_k\rangle \langle \varphi_e| + \text{h.c.}), \quad (1)$$

这里 E_a 是对应于不同电子态 φ_a 的能量. 振动哈密顿 $H_a(q)$ 是分子内的振动, 其起始能量为 0. 为了以后的讨论方便, 有必要将半导体中导带的能量写成

$$E_k = E_c + \hbar\omega_k$$

的形式, 其中 E_c 表示导带底能量, $\hbar\omega_k$ 从导带底到导带顶具有能带宽度 $\hbar\Delta\omega_{\text{con}}$. 假如 $a = g, e$, $H_a(q)$ 描述的是中性染料分子的振动, 若 $a = k$ 表示在电离态中的振动, 在这种情况下我们将振动哈密顿写成 $H_{\text{ion}}(q)$ 的形式. 与 $H_a(q)$ 相对应的本征函数我们用 χ_{aM} 来表示, 其本征值为 $\hbar\omega_M$, M 为振动量子数.

在半导体导带中的态密度 (DOS) 定义为

$$N(\Omega) = \sum_k \delta(\Omega - \epsilon_k), \quad (2)$$

其中 $\hbar\Omega$ 表示半导体导带能量. 在宽带近似下我们用平均态密度 $\bar{N} = N_{\Delta\Omega}/\Delta\Omega$ 来描述半导体的导带, 其中 $N_{\Delta\Omega}$ 为在能带宽度为 $\Delta\Omega$ 内的能级数目. 态密度的引入可以将所有与连续量子数 k 相关的量转换成与能量 Ω 相关的量, 如电子转移耦合 V_{ke} 与跃迁偶极矩 d_{kg} 分别用 $V_e(\Omega)$ 和 $d_g(\Omega)$ 来表示, 在本文的具体计算中在宽带模型下我们用其相应的平均值 \bar{V}_e 和 \bar{d}_g .

用电子转移耦合和态密度共同组成的量我们用线宽函数 $\Gamma(\Omega)$ 来描述分子能级与半导体连续带的耦合

$$\Gamma(\Omega) = \frac{\pi}{\hbar^2} N(\Omega) |V_e(\Omega)|^2. \quad (3)$$

在宽带近似下 (3) 式的平均值为

$$\bar{\Gamma} = \frac{\pi}{\hbar^2} \bar{N} |\bar{V}_e|^2. \quad (4)$$

光激发的一般形式为 $-E(t)\hat{\mu}$, 其中 $E(t)$ 为电场, 跃迁偶极算符

$$\hat{\mu} = d_{eg} |\varphi_e\rangle \langle \varphi_g| + \sum_k d_{kg} |\varphi_k\rangle \langle \varphi_g| + \text{h.c.}, \quad (5)$$

这个算符包含了分子内部激发以及从分子的电子基态到半导体导带的直接激发. 对于吸附在半导体表面的小染料分子来说我们认为分子内部激发与直接

激发具有相同的电子基态, 称之为单基态模型.

线性吸收谱可以由系统的偶极-偶极相关函数的傅里叶变换得到, 即

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi\omega n_{\text{mol}}}{3\hbar c} \text{Re} \int_0^\infty dt e^{i\omega t} C_{d-d}(t), \quad (6)$$

若将系统的波函数作展开

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{aM} C_{aM}(t) |\varphi_a \chi_{aM}\rangle,$$

其中 φ_a 为电子态, χ_{aM} 为相应的振动态, 在这个展开下, 超短脉冲作用下的线性吸收谱可以表示为

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi\omega n_{\text{mol}}}{3\hbar c} \text{Re} \int_0^\infty dt e^{(\omega + \epsilon_g)t} \times \sum_{a,b} d_{ag}^* d_{bg} |\varphi_a \chi_{a0}\rangle \langle U(t)| \varphi_b \chi_{b0}\rangle, \quad (7)$$

具体可以写为

$$\alpha(\omega) = \frac{4\pi\omega n_{\text{mol}}}{3\hbar c} \text{Re} \int_0^\infty dt e^{(\omega + \epsilon_g)t} \times (d_{eg}^* d_{eg} |\varphi_e \chi_{e0}\rangle \langle U(t)| \varphi_e \chi_{e0}\rangle + \sum_k d_{kg}^* d_{eg} |\varphi_k \chi_{k0}\rangle \langle U(t)| \varphi_e \chi_{e0}\rangle + \sum_q d_{eg}^* d_{qg} |\varphi_e \chi_{e0}\rangle \langle U(t)| \varphi_q \chi_{q0}\rangle + \sum_{k,q} d_{kg}^* d_{qg} |\varphi_k \chi_{k0}\rangle \langle U(t)| \varphi_q \chi_{q0}\rangle), \quad (8)$$

在 (7) 和 (8) 式中的时间演变算符 $U(t)$ 由方程 (1) 中的哈密顿 $H_{\text{mol-sem}}$ 定义. 这个表达式表明计算系统的线性吸收谱需要计算从 $|\varphi_e \chi_{e0}\rangle$ 和 $|\varphi_q \chi_{q0}\rangle$ 开始的时间演变过程, 为了计算方便我们将 (8) 式的最后一项以 $k = q$ 和 $k \neq q$ 分成两部分, 表示直接电子激发部分对吸收谱的贡献, 并将其标记为

$$\alpha_{\text{CI}}(\omega) = \frac{4\pi\omega n_{\text{mol}}}{3\hbar c} \text{Re} \int_0^\infty dt e^{(\omega + \epsilon_g)t} \times (\sum_k |d_{kg}|^2 |\varphi_k \chi_{k0}\rangle \langle U(t)| \varphi_k \chi_{k0}\rangle \times \sum_{k,q} (1 - \delta_{k,q}) d_{kg}^* d_{qg} |\varphi_k \chi_{k0}\rangle \langle U(t)| \varphi_q \chi_{q0}\rangle), \quad (9)$$

相应地分子内部激发部分对吸收谱的贡献为

$$\alpha_{\text{intra}}(\omega) = \frac{4\pi\omega n_{\text{mol}}}{3\hbar c} \text{Re} \int_0^\infty dt e^{(\omega + \epsilon_g)t} \times d_{eg}^* d_{eg} |\varphi_e \chi_{e0}\rangle \langle U(t)| \varphi_e \chi_{e0}\rangle \quad (10)$$

此外系统的线性吸收谱还包括直接电子激发和分子内部激发的混合项

$$\alpha_{\text{mix}}(\omega) = \frac{4\pi\omega n_{\text{mol}}}{3\hbar c} \text{Re} \int_0^\infty dt e^{i(\omega + \varepsilon_g)t} \left(\sum_k d_{kg}^* d_{eg} \varphi_k \chi_{g0} | U(t) | \varphi_e \chi_{g0} + \sum_k d_{eg} d_{kg}^* \varphi_e \chi_{g0} | U(t) | \varphi_k \chi_{g0} \right), \quad (11)$$

这样包括电子直接激发后,系统的吸收谱为三部分之和,即

$$\alpha(\omega) = \alpha_{\text{CT}}(\omega) + \alpha_{\text{intra}}(\omega) + \alpha_{\text{mix}}(\omega). \quad (12)$$

对线性吸收谱的计算需要求解系统的运动微分方程

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} C_{eM}^{\text{intra}}(t) &= - (E_e/\hbar + \omega_M) C_{eM}^{\text{intra}}(t) \\ &\quad - \frac{i}{\hbar} \sum_k \sum_N \chi_{eM} | \chi_{\text{ion}N} V_{eN} C_{kN}^{\text{intra}}(t), \\ \frac{\partial}{\partial t} C_{kM}^{\text{intra}}(t) &= - (E_e/\hbar + \varepsilon_k + \omega_M) C_{kM}^{\text{intra}}(t) \\ &\quad - \frac{i}{\hbar} \sum_N V_{ke} \chi_{\text{ion}M} | \chi_{eN} C_{eN}^{\text{intra}}(t), \end{aligned} \quad (13)$$

这两个方程可以直接用来求解分子内部激发部分的线性吸收谱 $\alpha_{\text{intra}}(\omega)$,为了计算与电子直接激发相关的线性吸收谱 $\alpha_{\text{mix}}(\omega)$ 和 $\alpha_{\text{CT}}(\omega)$,需要将 $C_{kM}^{\text{sen}}(t; \mathbf{q})$ 分解为两部分 $C_{kM}^{\text{dia}}(t)$ 和 $C_{kM}^{\text{offdia}}(t; \mathbf{q})$,其定义分别为

$$C_{kM}^{\text{dia}}(t) = \varphi_k \chi_{\text{ion}M} | U(t) | \varphi_k \chi_{g0}, \quad (14)$$

$$C_{kM}^{\text{offdia}}(t; \mathbf{q}) = (1 - \delta_{k,q}) \varphi_k \chi_{\text{ion}M} | U(t) | \varphi_q \chi_{g0}. \quad (15)$$

相应的运动微分方程为

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} C_{eM}^{\text{sen}}(t; \mathbf{q}) &= - (E_e/\hbar + \omega_M) C_{eM}^{\text{sen}}(t; \mathbf{q}) \\ &\quad - \frac{i}{\hbar} \sum_N \chi_{eM} | \chi_{\text{ion}N} V_{eN} C_{qN}^{\text{dia}}(t) \\ &\quad - \frac{i}{\hbar} \sum_k \sum_N \chi_{eM} | \chi_{\text{ion}N} V_{eN} C_{kN}^{\text{offdia}}(t; \mathbf{q}), \\ \frac{\partial}{\partial t} C_{qM}^{\text{dia}}(t) &= - (E_e/\hbar + \varepsilon_q + \omega_M) C_{qM}^{\text{dia}}(t) \\ &\quad - \frac{i}{\hbar} \sum_N V_{qe} \chi_{\text{ion}M} | \chi_{eN} C_{eN}^{\text{sen}}(t; \mathbf{q}) \\ \frac{\partial}{\partial t} C_{kM}^{\text{offdia}}(t; \mathbf{q}) &= - (E_e/\hbar + \varepsilon_k + \omega_M) C_{kM}^{\text{offdia}}(t; \mathbf{q}) \\ &\quad - \frac{i}{\hbar} \sum_N V_{ke} \chi_{\text{ion}M} | \chi_{eN} C_{eN}^{\text{sen}}(t; \mathbf{q}). \end{aligned} \quad (16)$$

其中分子内部激发条件下波函数的初始条件为

$$C_{aM}^{\text{intra}}(0) = \delta_{a,e} \chi_{eM} | \chi_{g0},$$

电子直接激发下的波函数初始条件为

$$C_{kM}^{\text{dia}}(0) = \chi_{\text{ion}M} | \chi_{g0},$$

$$C_{kM}^{\text{offdia}}(0; \mathbf{q}) = 0 \text{ 且 } C_{eM}^{\text{sen}}(0; \mathbf{q}) = 0.$$

在具体的计算中我们将以 k 或 q 为参量的函数化为以导带内频率 Ω 或 Ω' 为参量的函数,并将其进行正交展开,这样对 k 和 q 的求和转化为对 Ω 和 Ω' 的积分,详见文献 [13],这里就不再赘述.

3. 结果和讨论

按照异质结结构中桥分子的不同将所研究的异质结系统分为强耦合系统(以 Perylene-COOH-TiO₂ 为典型代表)和弱耦合系统(以 Perylene-(CH₂)₂-COOH-TiO₂ 为典型代表),其参数的选择是根据模拟其相应的线性谱的实验结果而得到的,具体见文献 [8,9].需要指出的是,原则上讲具有多个原子的染料分子应该有多个振动模对其吸收谱有贡献,但我们对二萘嵌苯分子在溶液中室温下吸收谱的模拟发现在 C—C 伸展平面上的振动模对其线性吸收谱具有决定作用,其振动频率 $\hbar\omega_{\text{vib}}$ 为 0.17 eV,可以体现谱线的大部分特征,因此本文中所有的计算和讨论都是在 一维模型下进行的,在我们将来的工作中将考虑多振动模对系统线性及非线性谱的影响.

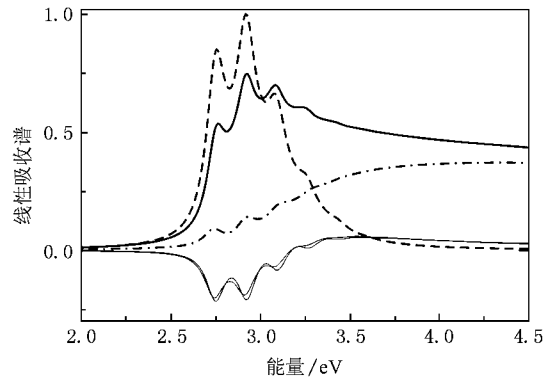


图1 弱耦合系统中简并态注入的线性吸收谱.实线为各部分电子传输对线性吸收的贡献之和((12)式),虚线为分子内部传输对线性吸收谱的贡献((10)式),点划线为直接电子传输部分对吸收谱的贡献((9)式),两条细实线为直接电子传输和分子内部传输的两项混合相对吸收谱的贡献((11)式).

下面我们就前面提及的强耦合系统和弱耦合系统中直接电子传输对线性吸收谱的贡献展开讨论.一般来说直接电荷跃迁偶极矩 d_{kg} 小于分子内部基态和激发态之间的偶极矩 d_{eg} ,因此在下面的计算中我们取 $\bar{d}_g = 0.5d_{eg}$ 作为理论计算的参考值.在二萘嵌苯分子的激发态与半导体导带简并的位形下即

电子沿半导体的带边注入,如图 1 所示.在弱耦合系统中,电子在分子激发态上的振动行进过程在分子内部激发部分具有充分的体现(虚线),说明电子在激发态上由于分子和半导体间较弱的耦合作用,不能立即注入到半导体导带中而在激发态的各个振动能级上振荡,而分子直接激发对线性吸收谱的贡献主要反映在高频段(点划线),这条谱线在电子注入位置(2.7 eV)处开始有贡献,随着能量增加其谱线强度增加,表明在我们所用的参数下($\bar{d}_g = 0.5d_{eg}$)直接激发使电子激发至半导体上部的几率高.由于直接电子激发和分子内部激发的混合项(两条细实线)没有实际的物理意义,我们在这里就不再多解释,而分子内部激发项、直接激发项及混合项的共同贡献体现在图 1 的粗实线上,与分子内部激发对谱线的贡献相比,这条谱线的振动行进行为减弱而谱线明显变宽,说明由于直接激发的贡献,从分子到半导体的电子转移强度大大增强.

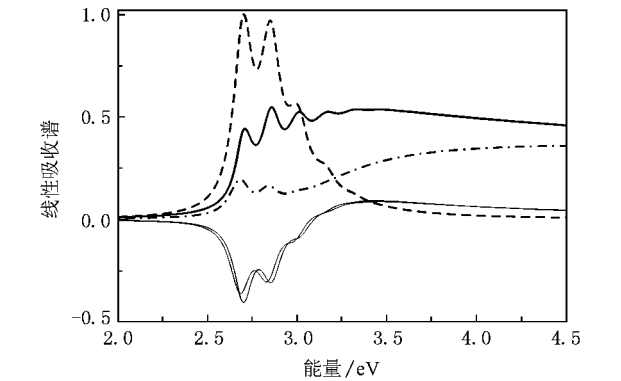


图 2 强耦合系统中简并态注入的线性吸收谱 实线为各部分电子传输对线性吸收的贡献之和(12 式),虚线为分子内部传输对线性吸收谱的贡献(10 式),点划线为直接电子传输部分对吸收谱的贡献(9 式),两条细实线为直接电子传输和分子内部传输的两项混合相对吸收谱的贡献(11 式)

对于强耦合系统来说(如图 2),由于分子激发态与半导体导带简并,使得从分子内部激发至半导体导带的电子转移效率仍旧不高,具体体现在分子内部激发部分的线性谱的明显的振动行进行为(虚线).与图 1 相应的曲线相比,由于耦合强度的增加,电子在分子激发态的高阶振动能级的占据几率降低(虚线的第二个峰低于第一个峰,即在振动能级 $\chi_{eM=2}$ 上的电子占据低于 $\chi_{eM=1}$ 上的电子占据).与弱耦合情况相类似,直接激发的贡献(点划线)主要体现在高频段,与混合项的反向振动行进行为(两条细实线)的共同作用使得系统的线性吸收谱(实线)发

生蓝移且变宽,同样说明由于直接激发的贡献,从分子到半导体的电子转移强度大大增强,只是由于分子与半导体间耦合强度的增强使谱线的振动行进行为相对减弱.

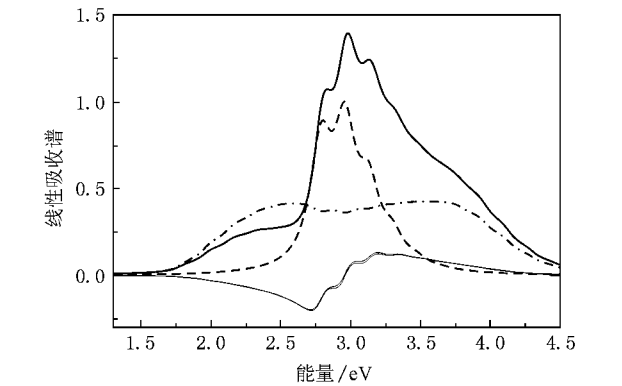


图 3 弱耦合系统中中间态注入的线性吸收谱 其中实线为各部分电子传输对线性吸收的贡献之和(方程 12),虚线为分子内部传输对线性吸收谱的贡献(方程 10),点划线为直接电子传输部分对吸收谱的贡献(方程 9),两条细实线为直接电子传输和分子内部传输的两项混合相对吸收谱的贡献(方程 11)

图 1 和图 2 所对应的电子注入位置为所谓的简并态注入,即分子的激发态能级与半导体的导带底能级简并,下面我们在理论上假设分子激发态能级在半导体导带底能级上方 1 eV 处,称为中间带注入,具有这种位形结构的异质结系统是普遍存在的,因此对中间带注入情况下相关谱线的讨论也具有实际意义.在这里我们仍旧借用二萘嵌苯与 TiO_2 所组成的异质结系统的物理参数,仅将半导体导带底的能量降低 1 eV.图 3 是在弱耦合系统中,分子内部

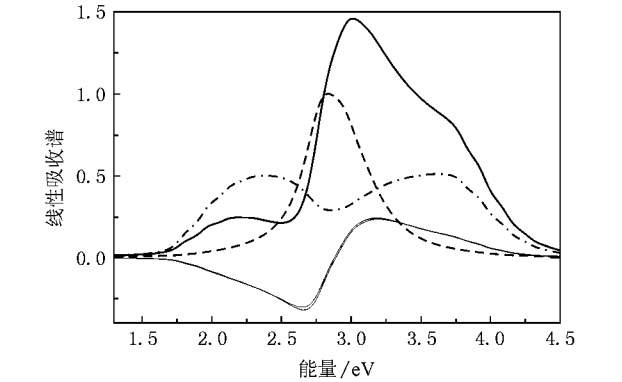


图 4 强耦合系统中中间态注入的线性吸收谱 实线为各部分电子传输对线性吸收的贡献之和(12 式),虚线为分子内部传输对线性吸收谱的贡献(10 式),点划线为直接电子传输部分对吸收谱的贡献(9 式),两条细实线为直接电子传输和分子内部传输的两项混合相对吸收谱的贡献(11 式)

激发的线性吸收谱(虚线)、电子直接激发的线性吸收谱(点划线)以及各部分相关激发的吸收谱之和(实线)。从图中我们可以看到与简并态注入情况相比较,由于中间态注入使得电子从分子激发态到半导体导带的注入效率提高,因此图中的各条线性谱明显变宽,且谱线的非零值也向低能量端移动大约 1 eV,即为导带底的位置(1.7 eV),由于分子和半导体导带之间的耦合较弱,谱线的振动行为仍然可以观察到。为了与相同条件下在强耦合系统中线性吸收谱的比较,我们在图 4 中给出了中间态注入下在强耦合系统中在相同物理参数下的线性吸收谱,我们看到由于强耦合和中间态注入使得从分子的激发态到半导体导带的电子转移效率大大增强,在线性谱上表现为图中的各条线性吸收谱大大变宽,并且电子在分子振动能级上振动行进过程在谱线上也不再出现,分子内部电子转移所对应谱线(虚线)在二萘嵌苯的注入位置附近形成一个对称的宽

谱线。直接电子传输所对应的谱线分布在半导体导带的整个能量范围内并在电子的注入位置附近有一个明显的波谷。分子内部电子转移项、直接电子转移项及混合项对线性谱的共同贡献表现为整个线性吸收谱相对于电子的内部传输对应的谱线蓝移,相对于电子注入位置也不再对称。

4. 结 论

本文以二萘嵌苯和 TiO_2 所组成的异质结系统为研究对象,建立了包括由分子内部激发及从分子基态到半导体导带之间的直接激发在内的计算异质结线性吸收谱的单基态模型。在这个模型下分别计算了弱耦合系统和强耦合系统中包括各项贡献的线性吸收谱,并且就简并态电子注入和中间态电子注入两种情况分别对线性吸收谱的谱线特征作了分析。

- [1] Huber R, Moser J E, Grätzel M, Wachtveitl J 2002 *J. Phys. Chem. B* **106** 6494
- [2] Zimmermann C, Willig F, Ramakrishna S, Burfeindt B, Pettinger B, Eichberger R, Storck W 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 9245
- [3] Grätzel M 2001 *Nature* **414** 338
- [4] Tachibana Y, Haque S A, Mercer I A, Moser J E, Klug D R, Durrant J R 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 7424
- [5] Huber R, Moser J E, Grätzel M, Wachtveitl J 2002 *Chem. Phys. Lett.* **285** 39
- [6] Pan J, Benko G, Xu Y H, Pascher T, Sun L C, Sundstrom V, Polivka T 2002 *J. Am. Chem. Soc.* **124** 13949

- [7] Gundlach L, Felber S, Storck W, Galoppini E, Wei Q, Willig F 2005 *Res. Chem. Intermed.* **31** 39
- [8] Wang L, Willig F, May V 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 014712
- [9] Wang L, Ernstorfer R, Willig F, May V 2005 *J. Phys. Chem. B* **109** 9589
- [10] Persson P, Bergström R, Lunell S 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 10348
- [11] Ramakrishna S, Willig F, May V 2000 *Phys. Rev. B* **62** R16330
- [12] Ramakrishna S, Willig F, May V, Knorr A 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 607
- [13] Wang L, May V 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 8039

Computational study of heterogeneous absorption spectra under femtosecond laser pulse^{*}

Wang Lu-Xia[†] Fan Fei

(*Department of Physics , School of Applied Science , University of Science and Technology Beijing , Beijing 100083 , China*)

(Received 18 June 2008 ; revised manuscript received 7 July 2008)

Abstract

Ultrafast heterogeneous electron transfer , including direct transition from the surface attached molecule into the semiconductor band states , is introduced with the focus on a system of perylene on TiO_2 . The contribution of intramolecule transition and direct electron transition to the absorption spectra are analysed theoretically . By comparing with the intramolecule transition contributions , the ultrafast direct transition contributions to the absorption spectra with different physical parameters are analysed .

Keywords : femtosecond laser , linear absorption spectra , ultrafast electron transition

PACC : 8253 , 3320

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10604004).

[†] E-mail : luxiaawang@sas.ustb.edu.cn