

## 弱耦合近似下激子-激子湮灭动力学研究

范旭阳 陈瀚超 王鹿霞

### Theoretical study of exciton-exciton annihilation dynamics in the approximation of weak coupling

Fan Xu-Yang Chen Han-Chao Wang Lu-Xia

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 227302 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20211242

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211242>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

分子聚集体中激子-激子湮灭过程

Exciton-exciton annihilation in molecular aggregations

物理学报. 2021, 70(4): 047302 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201399>

双分子链中非线性多激子态的动力学研究

Theoretical study of nonlinear multi-exciton dynamics in coupled molecular chains

物理学报. 2020, 69(19): 197301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200104>

共轭聚合物单分子构象和能量转移特性研究

The role of chain conformation in energy transfer properties of single conjugated polymer molecule

物理学报. 2017, 66(24): 248201 <https://doi.org/10.7498/aps.66.248201>

掺 $\text{Tm}^{3+}$ 和 $\text{Tb}^{3+}$ 的 $\text{LiMgPO}_4$ 磷光体的发光光谱与能量转移

Luminescence spectra and energy transfer of  $\text{Tm}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  doped in  $\text{LiMgPO}_4$  phosphors

物理学报. 2021, 70(16): 167801 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210357>

共轭聚合物内非均匀场驱动的超快激子输运的动力学研究

Dynamical study of ultrafast exciton migration in conjugated polymers driven by nonuniform field

物理学报. 2019, 68(17): 177201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190432>

等离子共振能量转移与增强光催化研究进展

Plasmon resonance energy transfer and research progress in plasmon-enhanced photocatalysis

物理学报. 2019, 68(14): 147301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190276>

# 弱耦合近似下激子-激子湮灭动力学研究\*

范旭阳 陈瀚超 王鹿霞†

(北京科技大学数理学院物理系, 理论物理研究所, 北京 100083)

(2021年7月3日收到; 2021年7月26日收到修改稿)

分子聚集体中激子-激子湮灭动力学过程与其发光特性和能量转移过程密切相关, 研究激子动力学过程对模拟自然界中的光合作用以及研究其光载流子的输运过程有重要意义. 本文在密度矩阵理论框架下引入弱耦合近似得到速率方程, 用速率方程研究了分子间距离、激子态密度和激发态偶极矩与激子-激子湮灭动力学的关系. 研究发现当分子间距离减小时, 第一激发态衰变过程受激子融合过程的影响, 导致其衰变有明显的S型特征. 高阶激发态的偶极矩是激子融合过程的关键因素, 且偶极矩越大, 激子融合过程越容易发生. 在不同激子密度下第一激发态随时间的演变规律与在低功率下激发聚对苯乙炔 (OPPV7) 类单体和不同功率下激发聚对苯乙炔 (OPPV7) 类聚集体的激子动力学过程的实验结果一致. 考虑光激发作用下的量子波包作为初始态, 模拟了不同激子能级下的激子动力学演变过程发现激子态在几百飞秒内能够保持很好的局域性, 说明激子态是相干叠加态, 其局域特点与所在的激发能级有关.

**关键词:** 激子-激子湮灭, 量子波包, 分子聚集体, 能量转移**PACS:** 73.63.-b, 78.20.Bh, 71.35.Aa**DOI:** 10.7498/aps.70.20211242

## 1 引言

染料分子聚集体、有机半导体材料和分子聚合物材料中的激子动力学研究在有机光电材料领域中一直是热点问题<sup>[1-7]</sup>. 这是由于激子的产生和动力学过程直接与有机材料中的能量转移和发光特性相关, 研究染料分子聚集体中的激子动力学过程及相关的能量转移过程对模拟自然界中的光合作用以及制作光合作用材料具有重要的意义.

激子-激子湮灭过程是分子聚集体或异质结构中的光载流子输运的关键因素<sup>[8]</sup>. 在实验上瞬态吸收谱是检测激子-激子湮灭过程的主要手段, 例如应用超快光谱技术可以研究光合色素-蛋白质复合物的能量和电荷转移动力学<sup>[9]</sup>, 应用瞬间吸收光谱实验可以检测方酸-方酸聚合物中的激子动力学过程, 发现其瞬间吸收信号有具有明显的S型, 说明

聚合物中出现了多激子态及相应的激子-激子湮灭过程<sup>[10]</sup>. 应用激子-激子湮灭原理可以解释孤立单体链和聚集体波段重叠区的重叠光谱<sup>[11]</sup>.

另一方面, 近年来光纳科学的发展对实验研究分子聚集体中的多激子激发过程提供了更多的机会, 在光学微腔中或金属纳米粒子周围的分子聚集体受到局域强电场的激发可以产生多激子态, 其动力学过程出现更为复杂的行为<sup>[12,13]</sup>. 在理论研究方面, 单激子态在分子中或分子界面的动力学过程已经有较多的研究<sup>[14]</sup>, 但分子系统中多激子态在光激发作用下的能量转移和动力学过程相比于半导体量子点材料要少得多<sup>[15-18]</sup>. 一方面是由于分子聚集体中的多个激子态在不同分子上排列组成大量的多激子位形, 若考虑激子-激子湮灭过程需要考虑分子的高阶激发态, 将构成更为复杂的激发态位形, 在半导体量子点材料中应用的方法在分子聚集体中不再适用; 另一方面分子聚集体中分子间的

\* 国家自然科学基金 (批准号: 21961132023, 11774026) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: luxiwang@sas.ustb.edu.cn

相互作用在能量表象上形成激子能带, 不同的激光脉冲会激发不同能带上的激子态, 也将产生不同的非线性动力学过程, 增加了研究其动力学过程的复杂性, 也增加了相关动力学理论准确描述的难度.

对于光合作用材料来讲, 光俘获过程是一个多光子的吸收过程, 也是多激子激发过程. 以染料分子聚集体为模型的光激发动力学研究对光俘获相关的光吸收、能量转移及激子湮灭及发光过程都有重要意义, 在理论上也迫切需要包括光激发过程和激子-激子湮灭过程的多激子动力学的描述. 目前已有不同方法描述与激子-激子湮灭和多激子的动力学过程的相关理论, 如在密度矩阵理论框架下用二能级模型描述的非局域多激子动力学过程的研究<sup>[19,20]</sup>, 通过费米黄金法则在微观模型上描述激子-激子湮灭过程, 研究干涉双激子波函数的相位关系来分析聚集体的不同构型对激子湮灭率的影响<sup>[21]</sup>.

本文从分子聚集体激子态的量子描述出发, 假设分子间的量子相干过程在较为稳定的半经典近似下来描述多激子态的激子-激子湮灭过程. 在分子三能级近似下研究相关动力学过程, 同时模拟体系受到光激发条件下的能量转移和多激子动力学过程, 对进一步深入理解和解释分子聚集体内的多激子非线性动力学过程将是有益的尝试, 也将对研究更为复杂的聚集体材料的光激发下的激子-激子湮灭过程提供合理的参考.

## 2 理论和模型

在分子的三能级近似下, 分子聚集体的哈密顿量可以写为

$$H = \sum_m H_m + \frac{1}{2} \sum_{m,n} V_{mn}, \quad (1)$$

式中,  $H_m$  是单分子的哈密顿量,  $m(n)$  表示分子聚集体内的分子编号,  $V_{mn}$  表示聚集体内不同分子间的库仑相互作用. 本文不考虑分子的振动态, 若考虑激子-激子湮灭过程, 至少要考虑分子的三个电子态: 基态  $\varphi_{mg}$ , 第一激发态  $\varphi_{me}$ , 以及高阶激发态  $\varphi_{mf}$ , 对应的能量分别为  $E_{mg}$ ,  $E_{me}$  和  $E_{mf}$ , 且高阶激发态能量约为第一激发态能量的 2 倍 ( $E_{mf} \approx 2E_{me}$ ). 引入单分子跃迁算符  $B_m^+ = |\varphi_{me}\rangle\langle\varphi_{mg}|$ ,  $B_m =$

$|\varphi_{mg}\rangle\langle\varphi_{me}|$ ,  $D_m^+ = |\varphi_{mf}\rangle\langle\varphi_{me}|$  和  $D_m = |\varphi_{me}\rangle\langle\varphi_{mf}|$ , 这样与激子-激子湮灭过程相关的哈密顿量的算符表示为

$$\begin{aligned} H = & \sum_m E_m B_m^+ B_m + \sum_m \varepsilon_m D_m^+ D_m \\ & + \sum_{m,n} J_{mn} B_m^+ B_n + \sum_{m,n} \mathcal{J}_{mn} D_m^+ D_n \\ & + \sum_{m,n} (K_{mn} D_m^+ B_n + K_{mn}^* D_m B_n^+), \quad (2) \end{aligned}$$

式中  $E_m = E_{me} - E_{mg}$ ,  $\varepsilon_m = E_{mf} - E_{mg}$ , 设分子系统中基态能  $E_{mg}$  为 0, 其中  $J_{mn} = \frac{\kappa_{mn} d_m d_n}{|R_{mn}|^3}$ ,  $\mathcal{J}_{mn} = \frac{\kappa_{mn} m_m m_n}{|R_{mn}|^3}$ ,  $K_{mn} = \frac{\kappa_{mn} d_m m_n}{|R_{mn}|^3}$  是 (1) 式中  $V_{mn}$  的不同分子态之间的相互作用的具体形式, 分别为第一激发态间、高阶激发态间和融合过程相关的库仑耦合矩阵元. 其中  $\mathbf{d}_{m(n)} = d_{m(n)} \mathbf{e}_{m(n)}$  和  $\mathbf{m}_{m(n)} = m_{m(n)} \mathbf{e}_{m(n)}$  分别表示分子  $m(n)$  的第一激发态和高阶激发态跃迁偶极矩,  $\mathbf{R}_{mn} = R_{mn} \mathbf{n}_{mn}$  代表  $m$  和  $n$  分子间的位移矢量 ( $\mathbf{e}_{m(n)}$  和  $\mathbf{e}_{m(n)}$  是单位向量),  $\kappa_{mn} = \mathbf{e}_m \cdot \mathbf{e}_n - 3(\mathbf{e}_m \cdot \mathbf{n}_{mn})(\mathbf{n}_{mn} \cdot \mathbf{e}_n)$ .

用密度矩阵理论描述分子系统的多激子动力学过程时, 需要考虑分子聚集体中多个激子态的情况. 多个激子态分布在不同的分子上形成不同的多激子态位形, 多激子态的位形对应于不同的密度矩阵元, 矩阵元的数目随分子聚集体中分子数量的增大而指数增大. 这里关心的物理量用其相关算符的算术平均值表示<sup>[22]</sup>, 其思想是只关注某个分子上的平均产生率, 不考虑其具体位形, 在这个近似下对由多个分子组成的聚集体而言计算量大幅减少, 且不影响对激子-激子湮灭过程的相关基本物理量的分析. 比如分子的第一激发态占据数用其数学期望值  $P_m(t) = \langle B_m^+ B_m \rangle$  来表示, 高阶激发态占据数用  $N_m(t) = \langle D_m^+ D_m \rangle$  表示, 在考虑的三个能级体系中, 电子在三个能级的占据数之和为 1, 因此分子基态占据数表示为  $\Pi_m(t) = \langle B_m B_m^+ \rangle = 1 - P_m(t) - N_m(t)$ , 任意算符  $\hat{O}(t)$  的算术平均值满足的运动方程:

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{O} \rangle = \frac{i}{\hbar} \langle [H, \hat{O}]_- \rangle - \langle \tilde{D} \hat{O} \rangle, \quad (3)$$

其中  $\tilde{D}$  为耗散算符, 耗散部分包括高阶激发态到第一激发态的内部转换产生的耗散  $\tilde{D}_{ic}$  以及失相耗散  $\tilde{D}_{pd}$ . 对于激发态占据数  $\langle B_m^+ B_m \rangle$  和  $\langle D_m^+ D_m \rangle$  得到了期望值的运动方程:

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial}{\partial t} \langle B_m^+ B_m \rangle \\
 &= -k \langle B_m^+ B_m \rangle + r \langle D_m^+ D_m \rangle \\
 & - \frac{i}{\hbar} \sum_n (J_{mn} \langle B_m^+ B_n \rangle - J_{nm} \langle B_n^+ B_m \rangle) \\
 & - \mathcal{J}_{mn} \langle D_m^+ D_n \rangle + \mathcal{J}_{nm} \langle D_n^+ D_m \rangle \\
 & + K_{mn}^* \langle B_n^+ D_m \rangle - K_{mn} \langle D_m^+ B_n \rangle \\
 & + K_{nm}^* \langle B_m^+ D_n \rangle - K_{nm} \langle D_n^+ B_m \rangle, \quad (4)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial}{\partial t} \langle D_m^+ D_m \rangle = -r \langle D_m^+ D_m \rangle \\
 & + \frac{i}{\hbar} \sum_n (-\mathcal{J}_{mn} \langle D_m^+ D_n \rangle + \mathcal{J}_{nm} \langle D_n^+ D_m \rangle) \\
 & + K_{mn}^* \langle B_n^+ D_m \rangle - K_{mn} \langle D_m^+ B_n \rangle, \quad (5)
 \end{aligned}$$

其中,  $k$  和  $r$  分别是第一激发态到基态和高阶激发态到第一激发态的衰变率, 此外, 在方程 (4) 和 (5) 中出现了分子间耦合密度矩阵元的算术平均, 将其定义为  $W_{mn} = \langle B_m^+ B_n \rangle$ ,  $Z_{mn} = \langle D_m^+ D_n \rangle$  和  $X_{mn} = \langle D_m^+ B_n \rangle$  ( $m \neq n$ ), 这些非对角矩阵元代表不同分子间的相干跃迁, 进一步简化方程 (4) 和 (5) 得到:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial t} P_m &= -k P_m + r N_m + \frac{2}{\hbar} I_m \sum_n J_{mn} W_{mn} \\
 & - \frac{2}{\hbar} I_m \sum_n \mathcal{J}_{mn} Z_{mn} \\
 & - \frac{2}{\hbar} I_m \sum_n K_{mn} X_{mn} \\
 & - \frac{2}{\hbar} I_m \sum_n K_{nm} X_{nm}, \quad (6)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial t} N_m &= -r N_m + \frac{2}{\hbar} I_m \sum_n \mathcal{J}_{mn} Z_{mn} \\
 & + \frac{2}{\hbar} I_m \sum_n K_{mn} X_{mn}. \quad (7)
 \end{aligned}$$

若分子间间距在 1 nm 以上, 分子间的库仑相互作用较弱, 符合弱耦合近似条件, 在弱耦合近似下非对角元的相干转移变化较小, 忽略  $W_{mn}$ ,  $Z_{mn}$  和  $X_{mn}$  随时间的变化, 令  $\frac{\partial}{\partial t} W_{mn} = 0$ ,  $\frac{\partial}{\partial t} Z_{mn} = 0$  和  $\frac{\partial}{\partial t} X_{mn} = 0$ , 只考虑分子间库仑相互作用下的准静态过程, 得到:

$$W_{mn} = \frac{-J_{nm} [(E_m - E_n) - i\hbar k]}{(E_m - E_n)^2 + \hbar^2 k^2} [(\Pi_m - P_m) P_n - P_m (\Pi_n - P_n)], \quad (8)$$

$$Z_{mn} = \frac{-\mathcal{J}_{nm} [(\mathcal{E}_m - E_m) - (\mathcal{E}_n - E_n) - i\hbar(k+r)]}{[(\mathcal{E}_m - E_m) - (\mathcal{E}_n - E_n)]^2 + \hbar^2(k+r)^2} [(P_m - N_m) N_n - N_m (P_n - N_n)], \quad (9)$$

$$X_{mn} = \frac{-K_{mn}^* [(\mathcal{E}_m - E_m - E_n) - i\hbar(k + \frac{r}{2})]}{(\mathcal{E}_m - E_m - E_n)^2 + \hbar^2(k + \frac{r}{2})^2} [(P_m - N_m) P_n - N_m (\Pi_n - P_n)]. \quad (10)$$

将 (8) 式—(10) 式的虚部代入方程 (6) 和 (7) 中, 最终得到一组率方程:

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial t} P_m &= -k P_m + r N_m - P_m \sum_n J'_{mn} (\Pi_n - P_n) + (\Pi_m - P_m) \sum_n J'_{mn} P_n + N_m \sum_n \mathcal{J}'_{mn} (P_n - N_n) \\
 & - (P_m - N_m) \sum_n \mathcal{J}'_{mn} N_n - P_m \sum_n K'_{nm} (P_n - N_n) + (\Pi_m - P_m) \sum_n K'_{nm} N_n \\
 & - (P_m - N_m) \sum_n K'_{mn} P_n + N_m \sum_n K'_{mn} (\Pi_n - P_n), \quad (11)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial t} N_m &= -r N_m - N_m \sum_n \mathcal{J}'_{mn} (P_n - N_n) + (P_m - N_m) \sum_n \mathcal{J}'_{mn} N_n \\
 & - N_m \sum_n K'_{mn} (\Pi_n - P_n) + (P_m - N_m) \sum_n K'_{mn} P_n, \quad (12)
 \end{aligned}$$

式中,

$$J'_{mn} = 2|J_{nm}|^2 k / (\Delta E_J^2 + \hbar^2 k^2),$$

$$\mathcal{J}'_{mn} = 2|\mathcal{J}_{nm}|^2 (k+r) / (\Delta E_{\mathcal{J}}^2 + \hbar^2 (k+r)^2),$$

$$K'_{mn} = 2|K_{mn}|^2 (k+r/2) / (\Delta E_K^2 + \hbar^2 (k+r/2)^2)$$

分别代表了第一激发态, 高阶激发态和激子融合过程相关的能量转移率. 为了保证体系的弱耦合近似, 在这里引入分子间的能量差  $\Delta E_J = E_m - E_n$ ,  $\Delta E_{\mathcal{J}} = (\mathcal{E}_m - E_m) - (\mathcal{E}_n - E_n)$  和  $\Delta E_K = \mathcal{E}_m - E_m - E_n$ . 在下面的计算模拟中分别用平均第一激发态

$$\bar{P}_N(t) = \frac{1}{N} \sum_{m=1}^N P_m(t),$$

平均高阶激发态

$$\bar{N}_N(t) = \frac{1}{N} \sum_{m=1}^N N_m(t),$$

总第一激发态

$$P_{\text{tot}}(t) = \sum_{m=1}^N P_m(t),$$

总高阶激发态

$$N_{\text{tot}}(t) = \sum_{m=1}^N N_m(t),$$

和归一化的第一激发态

$$P(t) = \frac{1}{N \times P_m(t=0)} \times \sum_{m=1}^N P_m(t)$$

来表征激子-激子湮灭的动力学过程.

### 3 结果与讨论

首先用三能级的双分子模型来简述激子-激子湮灭过程. 如图 1 所示,  $S_0$  表示分子的基态,  $S_1$  表示分子的第一激发态, 产生激子-激子湮灭的条件是存在某个高阶激发态, 其能量是第一激发态能量的二倍, 把这个高阶激发态记为  $S_n$ . 设两个分子在光激发条件下形成两个激子, 相互靠近的激子单体进行能量交换, 一个激子吸收另外一个激子态回落至基态的能量跃迁至其高阶激发态, 称其为融合过程. 处于高阶激发态的分子不稳定, 衰变率更高, 在很短的时间内通过非辐射过程快速弛豫至第一激发态, 称为湮灭过程. 第一激发态上分子的寿命一般在纳秒量级, 在所讨论的皮秒动力学过程中保

持稳定. 将包括激子的融合过程和湮灭过程的整个过程称为激子-激子湮灭过程.

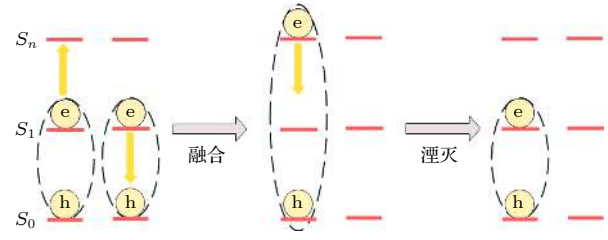


图 1 激子-激子湮灭过程的能级示意图

Fig. 1. Schematic diagram of the energy levels of the exciton-exciton annihilation (EEA) process.

#### 3.1 参数的选择

在本文的计算中将不针对某个具体的分子系统, 考虑分子链组成的聚集体模型, 将研究分子体系中多激子的能量转移和动力学过程, 其结果对相似结构的分子有参考意义. 本文按照分子偶极矩一致的方向形成 J 型 ( $\kappa_{mn} = -2$ , 分子偶极矩头尾相连) 聚集体结构, 设聚集体内有 20 个分子 ( $N = 20$ ). 为了保证系统的弱耦合近似, 分子间的能量差设为 1 meV. 染料分子中基态和第一激发态之间的跃迁偶极矩  $d_{m(n)}$  一般较大的数值, 设其为  $d_{m(n)} = 8 D$  ( $D$  为德拜). 一般来说高阶激发态的跃迁偶极矩 ( $m_{m(n)}$ ) 比第一激发态的跃迁偶极矩 ( $d_{m(n)}$ ) 小, 设其在 0.1  $D$  到 8.0  $D$  之间变化. 第一激发态上的激子寿命一般在纳秒量级, 设  $k = 10^{-3} \text{ ps}^{-1}$ , 高阶激发态上的高阶激子态寿命没有相关的实验数据, 但一般来说比第一激发态上的激子寿命小得多, 其数值在 50—100 fs 之间变化 ( $r = 10\text{--}20 \text{ ps}^{-1}$ ). 分子的第一激发态和基态间的能级差为  $E_m = 2.5 \text{ eV}$ , 高阶激发态和基态间的能级差为  $\mathcal{E}_m = 5.0 \text{ eV}$ . 分子间的相互作用是库仑耦合, 其距离在 1.2—2.5 nm 之间, 具体参数为:  $N = 20$ ,  $d_{m(n)} = 8 D$ ,  $m_{m(n)} = 0.1 D, 0.8 D, 8 D$ ,  $\Delta_{m, m\pm 1} = 1.2, 1.5, 2.5 \text{ nm}$ ,  $E_m = 2.5 \text{ eV}$ ,  $1/k = 1000 \text{ ps}$ ,  $1/r = 0.1, 0.005 \text{ ps}$ ,  $\Delta E_J \Delta E_{\mathcal{J}} \Delta E_K = 1 \text{ meV}$ .

#### 3.2 全激发下的激子态动力学

在弱耦合近似下的率方程可以计算分子链中的分子全部被激发至其第一激发态时激子的融合过程和湮灭过程. 图 2 给出了分子间距离  $\Delta_{m, m\pm 1}$  分别为 1.2 nm, 1.5 nm 和 2.5 nm, 初始第一激发态占据数  $P_m(t=0)$  为 1.0 时对应的第一激发态和

高阶激发态的电子占据随时间的变化. 当分子间距离为 1.2 nm 时, 第一激发态随时间的变化出现了明显的 S 型, 说明第一激发态的衰变过程受到激子融合过程的影响而变缓. 这里先理想假设所有分子的第一激发态被激发, 在分子间耦合较强的情况下 ( $\Delta_{m,m\pm 1} = 1.2$  nm 和 1.5 nm), 由于融合耦合强度  $K_{mn}$  较大 (-4.63 meV 和 -2.37 meV), 一部分高阶激子在 10 ps 内由激子融合过程产生 (见图 2 中的插图), 高阶激发态的产生率也较高 (大于 20%). 若分子间耦合较小 ( $\Delta_{m,m\pm 1} = 2.5$  nm), 激子的融合过程在 0.1—1 ps 内产生, 且高阶激子态产生率很低. 激子融合过程虽然不依赖于波函数的交叠, 但分子间距离大, 相互作用小是高阶激子态产生低的主要原因. 说明当分子间距离较小时, 分子间相互作用较强, 提高了高阶激发态的产生率.

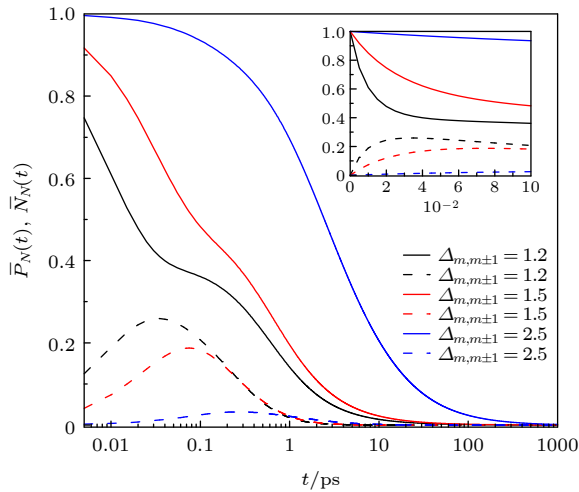


图 2 不同分子间距离  $\Delta_{m,m\pm 1}$  下的 J 型分子聚集体的平均第一激发态和高阶激发态占据数动力学过程 ( $m_{m(n)} = 0.8$  D). 插图: 前 100 fs 的 J 型分子聚集体的平均激发态占据数和时间的线性关系图

Fig. 2. Population of the average first excited state and higher excited state of the J-type molecular aggregates with the distance between molecules  $\Delta_{m,m\pm 1}$  ( $m_{m(n)} = 0.8$  D). Inset: Linear graph of the population of the average first excited state and higher excited state by the J-type molecular aggregates in the first 100 fs versus time.

图 3 给出了分子间距离为 1.2 nm, 第一激发态到高阶激发态间的跃迁偶极矩  $m_{m(n)}$  为 0.1 D, 0.8 D 和 8.0 D 对应的高阶激发态和第一激发态的动力学过程图. 当  $m_{m(n)} \ll d_{m(n)}$  时, 高阶激发态的产生率只有 5% 左右. 若令  $m_{m(n)} = d_{m(n)}$  时, 在 5 fs 的时间内激子融合过程即刻完成, 激子融合的相干时间远小于随之发生的湮灭过程的湮灭时间,

出现了更明显的 S 型特征, 说明高阶激发态的偶极矩是激子融合过程的关键因素. 在  $m_{m(n)} = d_{m(n)}$  (蓝线) 的极端条件下分子的基态、第一激发态和高阶激发态的产生率在 10 fs 时间内各占 1/3, 达到瞬间平衡. 与图 2 的黑线比较可以看到, 在最近邻分子间间距较小 ( $\Delta_{m,m\pm 1} = 1.2$  nm) 的条件下, 激子的融合主要依赖于高阶激发态的偶极矩  $m_{m(n)}$ , 偶极矩越大, 融合过程越快, 相应的湮灭过程也较快, 当高阶激发态占据率相同时湮灭率趋于一致. 在率方程近似下计算的激子动力学过程可以得到与相关实验一致的结果, 其他关于高阶激发态衰减率  $r$  和聚集体湮灭率的讨论参见文献 [23].

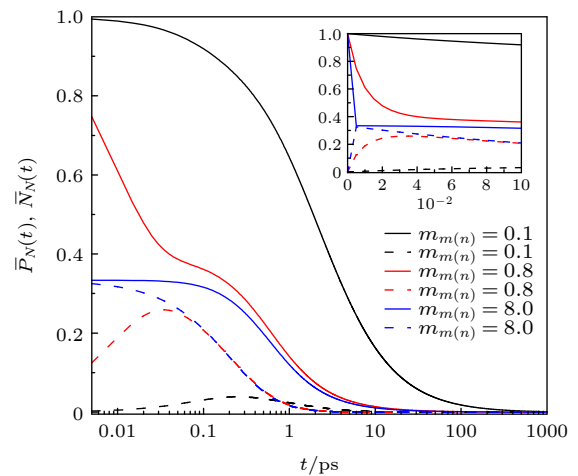


图 3 不同高阶激发态偶极矩  $m_{m(n)}$  下的 J 型分子聚集体的平均第一激发态和高阶激发态占据数动力学过程; 插图: 前 100 fs 的 J 型分子聚集体的平均激发态占据数和时间的线性关系图

Fig. 3. Population of the average first excited state and higher excited state of the J-type molecular aggregates with different dipole moment of higher excited state  $m_{m(n)}$ . Inset: Linear graph of the population of the average first excited state and higher excited state of the J-type molecular aggregates in the first 100 fs versus time.

图 4 给出了分子聚集体内的激子数分别为 1, 5, 10, 20 (对应的初始第一激发态占据数  $P_m(t=0) = 1.0, 0.5, 0.25, 0.05$ ) 用率方程模拟的总的激发态占据数随时间变化的动力学过程. 从图 4 中小插图中能够看出, 激子密度越大, 激子融合过程越容易发生. 并且随着分子聚集体内激子密度的增大, 第一激发态占据数随时间的变化出现了明显的 S 型特征曲线, 这是因为高阶激发态占据数的增大导致随后的弛豫过程中大量的高阶激子弛豫到第一激发态, 同时高阶激发态的弛豫时间要比第一激发态快得多从而使第一激发态的湮灭过程减慢.

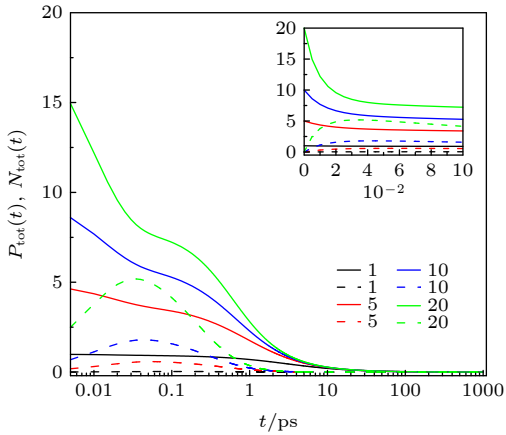


图 4 不同激子数下 J 型分子聚集体的总第一激发态和总高阶激发态占据数动力学过程 ( $m_{m(n)} = 0.8 D$ ); 插图: 前 100 fs 的 J 型分子聚集体总第一激发态占据数和总高阶激发态占据数和时间的线性关系图

Fig. 4. The population of the total first excited state and higher excited state of the J-type molecular aggregates with different numbers of excitons ( $m_{m(n)} = 0.8 D$ ). Inset: Linear graph of the population of the total first excited state and higher excited state of the J-type molecular aggregates in the first 100 fs versus time.

文献 [11] 中给出了用光谱监测 OPPV7(聚对苯乙炔类) 单体和在不同激发功率下监测 OPPV7 (溶剂: 四氢呋喃 (THF)) 聚集体的信号衰减速率随时间的变化曲线. 如图 5(a) 所示, 外场的激发功率越强, 衰减速率越大, 表明分子聚集体内的多激子产生率就越高. 图 5(b) 是 20 个分子组成的分子聚集体中有不同激子数时, 对应的归一化的第一激发态随时间演变动力学过程. 比较图 5(a) 和 5(b) 可以发现, 本文理论计算结果与文献 [11] 的实验结

果非常一致, 在 25  $\mu W$  功率下激发 OPPV7 单体的信号衰减速率与理论计算的分子链中初始态有一个激子的第一激发态随时间的湮灭率一致. 分子链中初始态有 5 个激子、10 个激子和 20 个激子的第一激发态随时间的湮灭率与在 10  $\mu W$ , 50  $\mu W$  和 600  $\mu W$  功率下激发 OPPV7 聚集体的信号衰减曲线相比一致. 在激子单体模型中由于没有融合过程, 动力学过程由分子第一激发态的内转换过程决定. 外场越强, 聚集体内的激子数越多, 融合过程越明显, 在纳秒量级内的衰变就越快, 激子-激子湮灭过程越容易发生.

### 3.3 光激发作用下激子湮灭过程的量子波包动力学模拟

激子态是在光激发作用下产生的, 由于分子间的相互作用, 激子态在激发后不是局域在某个分子上, 而是在分子聚集体内巡游, 形成非局域激子态, 激子-激子湮灭过程实质上是非局域激子态的激发湮灭过程. 分子聚集体的非局域激子态在能量表象上形成一个有宽度的能带, 外场对分子聚集体的激发其实是对这个能带上能级共振的有效激发. 激子态的激发效率直接与外场的激发频率以及脉冲的宽度和强度有关, 在率方程近似下原则上不能体现分子聚集体的能带效应, 也无法模拟非局域激子的湮灭过程. 在非局域激子态的研究中发现在共振激光激发作用下, 激子态在不同能级的电子占据呈现明显的量子波包形态. 在光激发作用下量子波包的量子动力学过程可以反映相关激子态的动力学

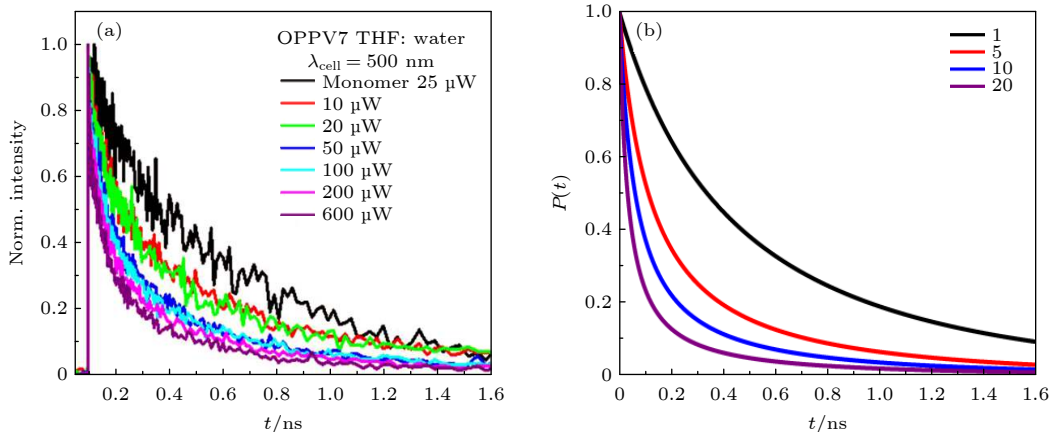


图 5 (a) OPPV7 单体和 OPPV7(THF: water) 聚集体的发射衰减速率<sup>[11]</sup>; (b) 不同激子数下 J 型分子聚集体激发时的第一激发态湮灭过程 ( $m_{m(n)} = 0.1 D$ ,  $r = 200 ps^{-1}$ )

Fig. 5. (a) Emission decays of OPPV7 monomer and OPPV7 (THF: water) Aggregates<sup>[11]</sup>; (b) annihilation process of the first excited state when the J-type molecular aggregates are excited in different excitons ( $m_{m(n)} = 0.1 D$ ,  $r = 200 ps^{-1}$ ).

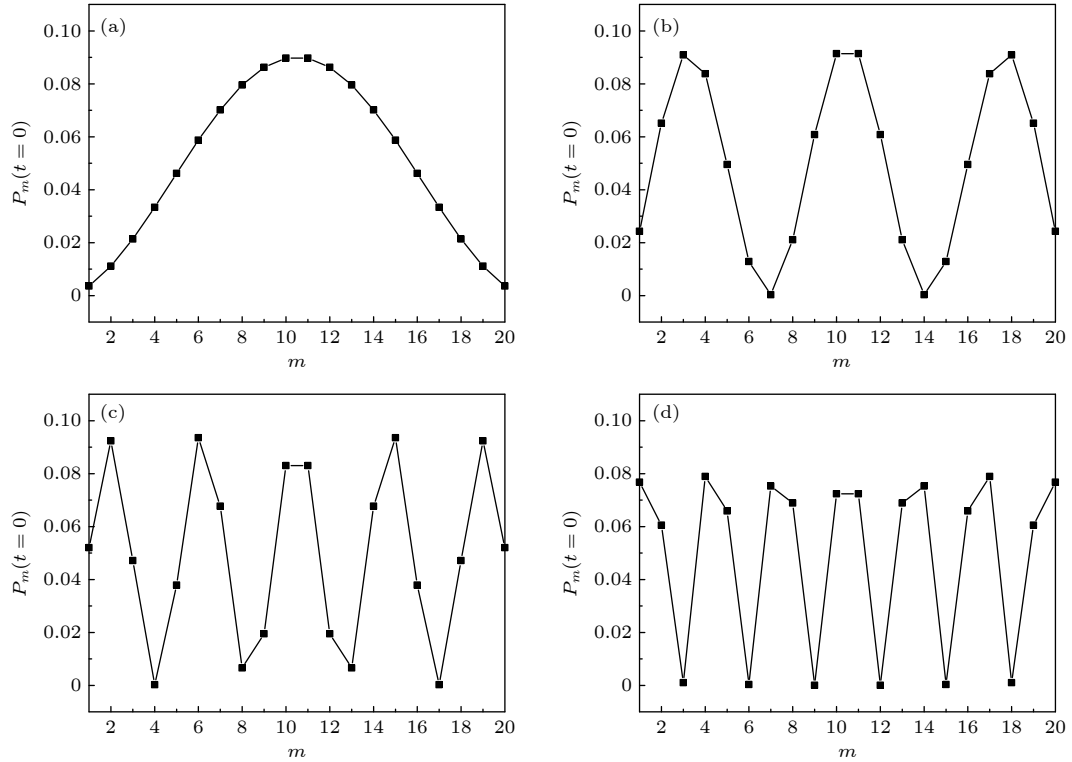


图 6 J型分子聚集体哈密顿量对角化的前四个明能级对应的波包分布概率  $|C_m|^2$  对应率方程的 4 种初始激发位形 (a) 第一能级; (b) 第三能级; (c) 第五能级; (d) 第七能级

Fig. 6. Four initial excitation configurations of the wave packet distribution corresponding ( $|C_m|^2$ ) to the first four bright energy levels corresponding to the diagonalization of the Hamiltonian of the J-type molecular aggregates: (a) The first energy level; (b) the third energy level; (c) the fifth energy level; (d) the seventh energy level.

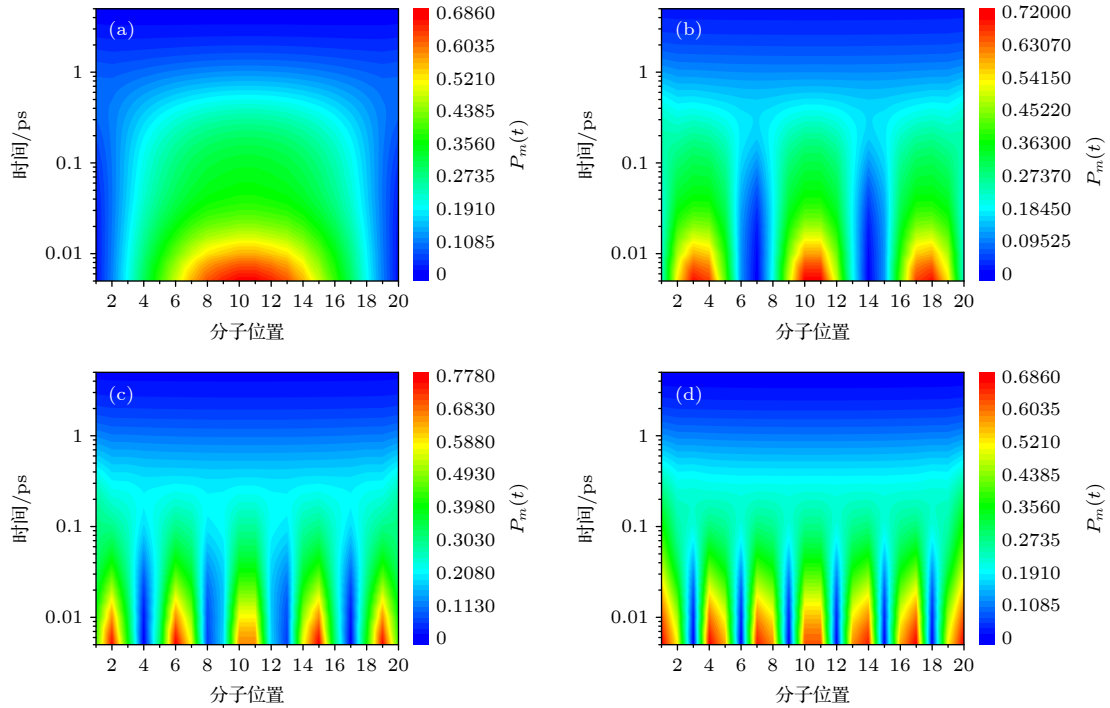


图 7 J型分子聚集体 (10 个激子) 激发时的第一激发态占据数演变 ( $m_{m(n)} = 0.8 D$ ,  $\Delta_{m,m\pm 1} = 1.2 \text{ nm}$ ) (a) 第一能级; (b) 第三能级; (c) 第五能级; (d) 第七能级

Fig. 7. Population evolution of the first excited state when J-type molecular aggregates are excited ( $m_{m(n)} = 0.8 D$ ,  $\Delta_{m,m\pm 1} = 1.2 \text{ nm}$ ): (a) The first energy level; (b) the third energy level; (c) the fifth energy level; (d) the seventh energy level.

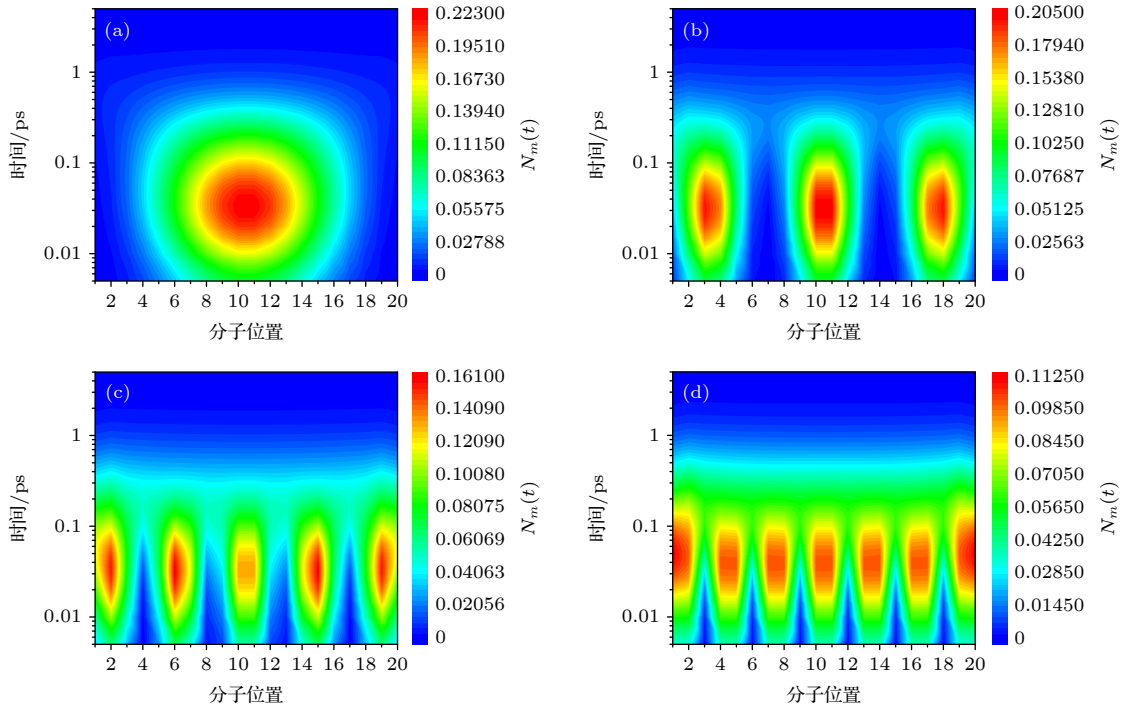


图 8 J 型分子聚集体 (10 个激子) 激发时的高阶激发态占据数演变 ( $m_{m(n)} = 0.8 \text{ D}$ ,  $\Delta_{m,m\pm 1} = 1.2 \text{ nm}$ ) (a) 第一能级; (b) 第三能级; (c) 第五能级; (d) 第七能级

Fig. 8. Population evolution of the higher excited state when J-type molecular aggregates are excited ( $m_{m(n)} = 0.8 \text{ D}$ ,  $\Delta_{m,m\pm 1} = 1.2 \text{ nm}$ ): (a) The first energy level; (b) the third energy level; (c) the fifth energy level; (d) the seventh energy level.

演变情况. 在分子聚集体中模拟光激发作用下激子的动力学过程需要考虑分子聚集体内激子态的不同位形和激子相互作用, 将涉及更大的计算量, 本文将系统的哈密顿量对角化可以得到分子聚集体内的激子态能级以及相应的波包分布概率. 图 6 给出了有 20 个分子的 J 型聚集体对应的激子能级上的波包分布概率, 对应的能级分别是第一、三、五、七能级 (能量由低到高), 偶数能级上的波函数为奇函数, 对应的偶极跃迁矩阵元为 0, 使得相应的偶数能级为暗能级, 这里不再讨论. 奇数能级上的电子占据分布出现 0, 2, 4, 6 个节点波包.

图 7(a)—7(d) 和图 8(a)—8(d) 给出了图 6(a)—6(d) 对应的波包分布下用率方程模拟的 J 型聚集体的第一激发态和高阶激发态的动力学演变过程图. 设分子链中有 10 个激子同时被激发, 由图 8 可以看到, 相应激子能级上的电子占据在  $\Delta_{m,m\pm 1} = 1.2 \text{ nm}$  的条件下在几百飞秒时间内保持很好的局域性, 在 0.02—1 ps 之间高阶激发态经历产生和衰变的过程. 高阶激发态与第一激发态的波包局域性保持一致, 都出现相同节点波包分布. 比较分子链中多个激子以及单激子态 (在文中未给出) 的动力学过程, 发现其随时间的演变规律大致相同. 除了

多激子态的占据数较大以外, 激子的融合过程很类似, 在演变过程中保持其原有的局域性, 说明分子聚集体中的激子态是相干叠加态, 其局域特点与所在的激发能级有关.

## 4 结 论

分子聚集体中的分子间的间距大于 1 nm, 分子间的库仑相互作用可以看作弱耦合, 密度矩阵理论下的非对角元的相干转移不随时间变化, 可以得到表征激子-激子湮灭过程的率方程. 应用率方程计算了不同分子间的间距、高阶激发态偶极矩以及不同激子浓度下的第一激发态和高阶激发态的动力学过程. 研究发现分子间的间距较小和高阶激发态偶极矩较大时, 高阶激子态产生率较高. 第一激发态衰变呈 S 型特征曲线, 说明第一激发态的衰变过程受到激子融合过程的影响而变缓. 通过对比实验上的 OPPV7 聚集体在不同激发功率下的信号衰减随时间的变化与理论计算上初始态为一个或多个激子态的归一化动力学数值结果, 发现理论模拟结果与实验非常一致, 说明在强场激发下分子聚集体内产生多激子并发生明显的激子湮灭过程. 在

激子能带理论下模拟了不同能级上 J 型分子聚集体的第一激发态和高阶激发态的动力学演变过程图, 发现第一激发态和高阶激发态在几百飞秒内保持很好的局域性, 说明聚集体中的激子态是相干叠加态, 其局域特点与所在的激发能级有关. 在后续的工作中将考虑外场真实激发作用下分子聚集体的激子-激子湮灭过程, 研究相干能量转移过程等因素对湮灭过程的影响.

## 参考文献

- [1] Cook S, Liyuan H, Furube A, Katoh R 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 10962
- [2] Peckus D, Devizis A, Hertel D, Meerholz K, Gulbinas V 2012 *Chem. Phys.* **404** 42
- [3] Ginas S, Kirkpatrick J, Howard I A, Johnson K, Wilson M W B, Friend R H, Silva C 2013 *J. Phys. Chem. B* **117** 4649
- [4] Dai D C, Monkman A P 2013 *Phys. Rev. B* **87** 045308
- [5] Völker S F, Schmiedel A, Holzapfel M, Renziehausen K, Engel V, Lambert C 2014 *J. Phys. Chem. C* **111** 17467
- [6] Fennel F, Lochbrunner S 2015 *Phys. Rev. B* **92** 140301
- [7] Engel E, Leo K, Hoffmann M 2006 *Chem. Phys.* **325** 170
- [8] Linaryd E, Yadav D, Vella D, Verzhbitskiy I A, Watanabe K, Taniguchi T, Pauly F, Trushin M 2020 *Nano Lett.* **20** 1647
- [9] Kühn O, Renger T, May V, Voigt J, Pullerits T, Sundström V 1997 *Trends in Photochem. Photobiol.* **4** 213
- [10] Hader K, May V, Lambert, Engel V 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 13368
- [11] Peteanu L A, Chowdhury S, Wildeman J, Sfeir M Y 2017 *J. Phys. Chem. B* **121** 1707
- [12] Feist J, Garcia-Vidal F J 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 196402
- [13] Schachenmayer J, Genes C, Tignone E, Pupillo G 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 196403
- [14] Xu L, Ji Y, Shi X, Wang L, Gao K 2020 *Org. Electron.* **85** 105886
- [15] Spano F C 1992 *Phys. Rev. B* **46** 13017
- [16] Juzeliunas G, Knoester J 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 2325
- [17] Mukamel S, Berman O 2003 *J. Chem. Phys.* **119** 12194
- [18] Mukamel S, Abramavicius D 2004 *Chem. Rev.* **104** 2073
- [19] Wang L, Plehn T, May V 2020 *Phys. Rev. B* **102** 075401
- [20] Wang L, May V 2016 *Phys. Rev. B* **94** 195413
- [21] Tempelaar R, Jansen T L C, Knoester J 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 6113
- [22] May V 2014 *J. Chem. Phys.* **140** 054103
- [23] Mao J Q, Fan X Y, Lu Y Z, Wang L X 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 047302 (in Chinese) [茅江奇, 范旭阳, 路彦珍, 王鹿霞 2021 物理学报 **70** 047302]

# Theoretical study of exciton-exciton annihilation dynamics in the approximation of weak coupling\*

Fan Xu-Yang    Chen Han-Chao    Wang Lu-Xia<sup>†</sup>*(Physics Department, Institute of Theoretical Physics, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)*

( Received 3 July 2021; revised manuscript received 26 July 2021 )

## Abstract

Dynamics of exciton-exciton annihilation (EEA) in molecular aggregates is closely related to its luminescence characteristics and energy transfer. It is meaningful to uncover energy and charge transfer process in molecular systems. Therefore, studying the dynamics of exciton is important for simulating photosynthesis in nature and analyzing the transport process of photocarriers. In this paper the weak coupling approximation is adopted to obtain the rate equation in the framework of density matrix theory. The relation among the intermolecular distance, exciton state density, excited state dipole moment and exciton-exciton annihilation dynamics is studied by the rate equations. It is found that the decrease of intermolecular distance leads the generation rate of higher-order excited states to increase, resulting in the obvious S-shaped decay characteristics. Moreover, the dipole moment of the higher-order excited state is the key factor of the exciton fusion process, and the greater the exciton density, the more easily the exciton fusion process occurs. Therefore, the reduction of intermolecular distance and the increase of the dipole moment of the higher-order excited state make the nearest neighbor molecules have a strong coupling, resulting in a high generation rate of the higher-order excited state. It is found that the evolution processes of the first excited state in different exciton densities are consistent with the experimental results of the excitation of OPPV7 monomer (PPV oligomers of 7) at a low excitation energy, and the excitation of OPPV7 aggregates at different excitation energy levels. It can be observed that the exciton decay rate is faster under the excitation of the strong external field. Using the quantum wave packet under optical excitation as the initial state, the excited state dynamics is simulated at different exciton energy levels. It is found that the exciton state can maintain good locality within a few hundreds of femtoseconds, which shows that the exciton state is a coherent superposition state, and its local characteristics are related to the excitation energy level. These conclusions are applicable to the aggregations whose single molecule has an energy level of  $E_{mf} \approx 2E_{me}$ , and also provide a reasonable reference for the exciton-exciton annihilation process under optical excitation.

**Keywords:** exciton-exciton annihilation, quantum wave packet, molecular aggregates, energy transfer**PACS:** 73.63.-b, 78.20.Bh, 71.35.Aa**DOI:** 10.7498/aps.70.20211242

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 21961132023, 11774026).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: luxiaawang@sas.ustb.edu.cn