

二维对六苯分子团簇中相干激发 能量转移过程研究*

方德音 范旭阳 卫岸 王鹿霞†

(北京科技大学数理学院, 理论物理研究所, 北京 100083)

(2023年4月10日收到; 2023年7月28日收到修改稿)

激发能量转移是影响对六苯相关器件应用的重要因素之一, 研究对六苯团簇在不同外场激发作用下的激子动力学过程及激子相干效应, 这对于提高由对六苯及其相关衍生物所组成的分子器件的应用性能具有重要意义. 本文基于密度矩阵理论, 采用算符的数学平均值近似, 应用不同脉冲场激发盘状对六苯分子团簇, 对其激子动力学过程及激子相干行为进行了分析. 研究发现, 当处于强场短脉冲激发时, 团簇内产生多激子效应, 激子能级出现新的杂化态. 在短脉冲激发下, 在不同能量区域激发态分布不同, 但均表现出明显对称性. 由于H型团簇最高能级的激子态被优先激发, 发现随脉冲场增大, 激子相干增强, 当脉冲场较大时, 在脉冲激发过程中, 激子振荡协同性消失, 极短时间内大量分子产生激子相干, 出现瞬态离域现象.

关键词: 激发能量转移, 多激子效应, 激子相干尺寸**PACS:** 73.23.-b, 78.20.Bh, 73.22.Lp**DOI:** 10.7498/aps.72.20230476

1 引言

近年来, 共轭聚集体和分子团簇广泛应用于多种光电器件中, 由于电荷及能量转移效率直接或间接影响相关器件的应用, 因此其电荷转移和能量转移动力学过程是研究的焦点问题之一 [1-6]. 对六苯 (para-sexiphenyl, 6P) 分子 [7-9] 具有平面骨架结构, 可以形成离域的 π 键, 体系能量低, 分子稳定性高, 其衍生物可以组装成结构各异、功能独特的超分子结构, 因此在有机薄膜晶体管 [10-12]、场效应晶体管 [13]、有机发光二极管 [14-16]、光伏电池 [17,18] 等有机光器件 [19,20] 中具有广泛的应用.

我们知道在弱场激发作用下, 分子聚集体或分子团簇内一般形成单激子态, 其相干性较好, 但能量转移量低; 在强场激发作用下, 团簇内多个分子被同时激发 [21], 能量转移量高, 但由于分子间的相

互作用, 在团簇内形成非局域激发态, 同时需要考虑激发能量转移和静电位移的影响, 在外场激发过程中涉及多激子能带、多激子协同衰变和超辐射等过程, 其相干行为比较复杂, 深入理解其多激子激发及相干转移过程对提高相应分子器件的工作效率具有积极意义.

近年来由于分子光刻和金属纳米腔技术的发展 [22,23], 在局域空间内形成强场已经成为可能, 强场激发下分子或分子团簇的吸收、荧光和发射谱实验研究 [24-27] 已经成为当前的热点, 但相应的理论研究相对少得多, 主要原因是多激子态在分子团簇内形成的激发位形较为复杂, 对其准确描述需要耗费大量的计算资源, 且多激子态的量子动力学过程比较复杂, 结果难与实验比较. 本工作基于密度矩阵理论框架, 将局域外场激发或表面等离激元局域场激发都化为激光脉冲激发模型, 应用算符的数学平均值近似 [21,28,29], 考虑分子上的平均激子占据,

* 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

不考虑多激子占据的具体位形和表面等离激元引发的量子场效应, 大大缩减计算量的同时能够正确反映多激子态的量子动力学过程, 得到相干能量转移信息.

根据 Kasha 理论, 分子聚集体和团簇可分为 J 型和 H 型. J 型聚集体中偶极子头尾相连, 呈现负激子耦合, 聚合物较单体吸收峰红移, 出现荧光增强及超辐射现象. 而 H 型聚集体中偶极子平行排列, 表现正激子耦合, 吸收光谱较单体蓝移且出现荧光猝灭现象^[4,30]. 近年来, 随着具有荧光性质的染料分子出现, 荧光型 H 聚集体成为可能, 是新一代纳米材料的代表^[31–33]. 且 H 聚集可产生强相干激发, 在非线光学等领域应用广泛^[34], 因此研究 H 型聚集体的能量及电荷转移行为尤为重要.

对于 H 型 6P 分子团簇的理论研究, 主要集中在一维分子链的激发能量转移^[21] 及其与无机界面间的电荷转移^[35,36], 但许多有机光器件中 6P 薄膜为直立分子组成的平面团簇, 目前对二维结构中多激子行为的研究较少. 本工作以具有平面结构的 6P 分子团簇作为研究对象, 对其内部激发能量转移过程及相干行为进行研究. 由于其高阶激发态的能量远大于两倍的第一激发态的能量, 即 $E_{fg} \gg E_{eg}$, 我们将其简化为二能级系统, 忽略激子-激子湮灭过程^[37,38] 对动力学过程的影响. 第 2 节介绍理论模型, 第 3 节针对不同激发场下多激子态布居数演变过程和团簇的多激子过程展开讨论, 第 4 节对本文进行了总结.

2 理论模型和动力学方程

采用二能级模型对 6P 分子电子态进行描述, 引入单分子跃迁算符 B_m^\dagger :

$$B_m^\dagger = |\varphi_{me}\rangle \langle \varphi_{mg}|, \quad (1)$$

其中 $|\varphi_{mg}\rangle$ 为分子基态, $|\varphi_{me}\rangle$ 表示分子第一激发态, 在单电子模型下满足关系: $B_m^\dagger B_m + B_m B_m^\dagger = |\varphi_{me}\rangle \langle \varphi_{me}| + |\varphi_{mg}\rangle \langle \varphi_{mg}| = 1$. 这样 6P 分子团簇的哈密顿量可以写为

$$H_{\text{mol}} = \sum_m \left(E_m + \sum_n V_{mn} B_n^\dagger B_n \right) B_m^\dagger B_m + \sum_{m,n} J_{mn} B_m^\dagger B_n, \quad (2)$$

其中, E_m 表示分子团簇中第 m 个分子的激发能,

可写为

$$E_m = E_{me} - E_{mg} + \sum_n [J_{mn}(ee, gg) - J_{mn}(gg, gg)], \quad (3)$$

式中, 求和项为分子激发能修正项, 表示其余处于基态分子与分子 m 库仑耦合. 第 2 项 V_{mn} 表示当多个分子被同时激发时, 不同分子间的库仑耦合所引起的静电位移对分子激发能的修正, 可写为

$$V_{mn} = \frac{1}{2} [J_{mn}(gg, gg) - J_{mn}(ee, gg) - J_{mn}(gg, ee) + J_{mn}(ee, ee)], \quad (4)$$

其中, J_{mn} 表示分子共振跃迁所引起的激发能量转移耦合, 可写为

$$J_{mn} = J_{mn}(eg, ge), \quad (5)$$

这里忽略了其他非共振跃迁过程的影响.

外场与分子的耦合项写为

$$H_{\text{field}}(t) = -\mathbf{E}(t) \cdot \sum_m \mathbf{d}_m B_m^\dagger + \text{H.c.} \\ \equiv \sum_m R_m(t) B_m^\dagger + \text{H.c.}, \quad (6)$$

其中 \mathbf{d}_m 为第 m 个分子的偶极矩. 激光脉冲场 $\mathbf{E}(t)$ 的形式为

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{n} E(t) e^{-i\omega_0 t} + \text{c.c.}, \quad (7)$$

其中, \mathbf{n} 是激光场的方向矢量, ω_0 是激发场频率. 脉冲场包络 $E(t)$ 为

$$E(t) = E_0 \exp \left[-4 \ln 2 \cdot (t - t_p)^2 / \tau_p^2 \right], \quad (8)$$

其中, τ_p 为脉冲宽度, E_0 为脉冲场强度.

系统的哈密顿量为

$$H(t) = H_{\text{mol}} + H_{\text{field}}(t). \quad (9)$$

在密度矩阵理论框架下, 应用量子主方程可以描述多电子同时激发的动力学过程. 若按照传统方法计算, 需要考虑各个激发态在分子团簇内的占据位形. 计算不同位形下对应的密度矩阵元的动力学过程, 计算量随分子团簇中分子数目的增加呈指数增长, 我们采用算符的数学期望值近似^[21,28,29], 只考虑每个分子上电子激发的平均值而不考虑激发态占据的具体位形, 研究其动力学过程.

系统的量子主方程为

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) = \frac{i}{\hbar} [H(t), \hat{\rho}(t)] - \mathcal{D} \hat{\rho}(t), \quad (10)$$

其中 $\hat{\rho}(t)$ 为含时密度矩阵算符, 等式右边第 1 项为系统内激子相干项. $-\mathcal{D} \hat{\rho}(t)$ 表示该系统耗散,

\mathcal{D} 为耗散超算符, 对于任意算符 \hat{O} , 在数学期望值近似下, 有

$$\langle \hat{O} \rangle = \text{tr} \left\{ \hat{\rho}(t) \hat{O} \right\}, \quad (11)$$

方程(10)和方程(11)中的耗散超算符 \mathcal{D} 修正为 $\tilde{\mathcal{D}}$, 量子主方程为

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{O} \rangle &= \frac{i}{\hbar} \left\langle \left[H(t), \langle \hat{O} \rangle \right]_- \right\rangle - \langle \tilde{\mathcal{D}} \hat{O} \rangle \\ &= \left(\frac{\partial \langle \hat{O} \rangle}{\partial t} \right)_{\text{coh}} + \left(\frac{\partial \langle \hat{O} \rangle}{\partial t} \right)_{\text{diss}}, \end{aligned} \quad (12)$$

其中分子耗散由分子内转换耗散、分子间激发能量转移引起的振动耗散以及分子退相干耗散三部分组成, 分别具有以下形式:

$$-\tilde{\mathcal{D}}_{\text{IC}} \hat{O} = -\frac{1}{2} \sum_m \kappa_m \left(\left[B_m^+ B_m, \hat{O} \right]_+ - 2B_m^+ \hat{O} B_m \right), \quad (13)$$

$$\begin{aligned} -\tilde{\mathcal{D}}_{\text{EET}} \hat{O} &= -\frac{1}{2} \sum_{m,n} \kappa_{m \rightarrow n} \left(\left[B_m^+ B_m B_n B_n^+, \hat{O} \right]_+ \right. \\ &\quad \left. - 2B_m^+ B_n \hat{O} B_n^+ B_m \right), \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} -\tilde{\mathcal{D}}_{\text{pd}} \hat{O} &= -\sum_m \gamma_m^{(\text{pd})} \left(B_m B_m^+ \hat{O} B_m^+ B_m \right. \\ &\quad \left. + B_m^+ B_m \hat{O} B_m B_m^+ \right). \end{aligned} \quad (15)$$

这里, κ_m 为第一激发态的衰变速率, $\kappa_{m \rightarrow n}$ 为相邻分子间振动激发能量转移速率, $\gamma_m^{(\text{pd})}$ 为分子基态激发态间的退相干速率.

引入分子平均激发态布居数:

$$P_m(t) = P_{me}(t) = \text{tr} \left\{ \hat{\rho}(t) B_m^+ B_m \right\} \equiv \langle B_m^+ B_m \rangle, \quad (16)$$

$$P_{mg}(t) = \langle B_m B_m^+ \rangle = 1 - P_{me}(t), \quad (17)$$

以及辅助量 $A_m(t)$ 和 $W_{mn}(t)$:

$$A_m(t) = \langle B_m^+ \rangle, \quad (18)$$

$$W_{mn}(t) = \langle B_m^+ B_n \rangle - A_m(t) A_n^*(t). \quad (19)$$

引入 $\omega_m = E_m/\hbar$, $v_{mn} = V_{mn}/\hbar$, $j_{mn} = J_{mn}/\hbar$, $r_m = R_m/\hbar$, 由于讨论的动力学过程在皮秒量级, 且激子衰变速率 κ_m 和退相干速率 $\gamma_m^{(\text{pd})}$ 远小于振动激发能量转移速率 $\kappa_{m \rightarrow n}$, 所以忽略 κ_m 项以及 $\gamma_m^{(\text{pd})}$ 项, 得到以下动力学方程:

$$\frac{\partial}{\partial t} A_m = i\tilde{\Omega}_m A_m + i \sum_k (1 - 2P_m) j_{mk} A_k + i r_m^* (1 - 2P_m), \quad (20)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} P_m = 2\text{Im} \sum_k j_{mk} (W_{mk} + A_m A_k^*) + 2\text{Im} (r_m A_m) - \sum_k k_{m \rightarrow k} (P_m - P_k), \quad (21)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} W_{mn} &= \left[i \left(\tilde{\Omega}_m - \tilde{\Omega}_n^* \right) - \frac{1}{2} k_{m \rightarrow n} (1 - P_n) - \frac{1}{2} k_{n \rightarrow m} (1 - P_m) \right] W_{mn} \\ &\quad - i j_{nm} (P_m - P_n) \\ &\quad + i \sum_{k \neq m, n} [j_{km} W_{kn} (1 - 2P_m) - j_{nk} W_{mk} (1 - 2P_n)] + i j_{nm} A_m A_n^* (1 - 2P_n) \\ &\quad - i j_{nm} (1 - 2P_m) A_n A_n^* - \frac{1}{2} (k_{m \rightarrow n} + k_{n \rightarrow m}) A_m A_n^*. \end{aligned} \quad (22)$$

$$\tilde{\Omega}_m = \omega_m + 2 \sum_n \nu_{mn} P_n \frac{i}{2} \sum_n [k_{m \rightarrow n} (1 - P_n) + k_{n \rightarrow m} P_n]. \quad (23)$$

结合方程(3)和方程(4)给出分子激发能的具体形式:

$$\omega_m + 2 \sum_n \nu_{mn} P_n = \omega_m + \sum_n [j_{mn} (ee, gg) P_{ng} + j_{mn} (ee, ee) P_{ne} - j_{mn} (gg, ee) P_{ne} - j_{mn} (gg, gg) P_{ng}], \quad (24)$$

式中, $\sum_n \nu_{mn} P_n$ 表示实际激发所引起的库仑位移对分子激发能的校正.

团簇处于稳态时激发态的电子占据为

$$P_{\text{tot}}^{(\text{ss})} = \sum_m P_m^{(\text{ss})}, \quad (25)$$

其中 $P_m^{(\text{ss})}$ 是第 m 个分子达到稳态时的激发态布居.

为研究多激子团簇的相干行为, 引入相干尺寸^[39]:

$$L_\rho(t) = \left(\sum_{mn} |\rho_{mn}(t)| \right)^2 \left[N_{\text{mol}} \sum_{mn} |\rho_{mn}(t)|^2 \right]^{-1}, \quad (26)$$

其中, ρ_{mn} 表示密度矩阵内所有对角及非对角元素, N_{mol} 为团簇内的分子数. 当激子间无相互作用时 $L_{\rho} = 1$, 表明分子团簇内无相干性.

3 结果与讨论

对六苯分子在常温下呈人字形排列^[9], 选取由 59 个 6P 分子所组成的圆盘状团簇作为研究模型,

表 1 参数设置

Table 1. Parameters used.

名称/单位	数值
分子数 N_{mol}	59
分子本征态能量 E_{mol}/eV	4.02
分子偶极矩 d_{mol}/D	12.4
分子间激发能量转移速率 $\kappa/(10^{11} \text{ s}^{-1})$	2
脉冲场频率 ω_0	随 E_0/h 变化
脉冲场强度 $E_0/(\text{V}\cdot\text{m}^{-1})$	$10^5\text{--}10^8$
脉冲宽度 τ_p/fs	20—1000

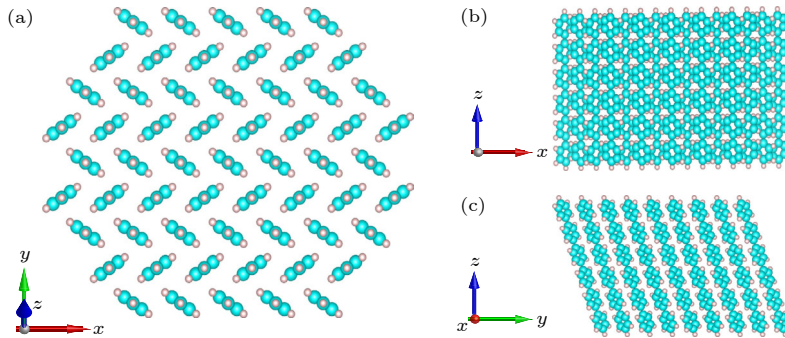


图 1 二维对六苯团簇结构图 (a) 俯视图; (b) 沿 x 轴侧视图; (c) 沿 y 轴侧视图

Fig. 1. Structure of the two-dimensional 6P clusters: (a) Top view; (b) side view along x axis; (c) side view along y axis.

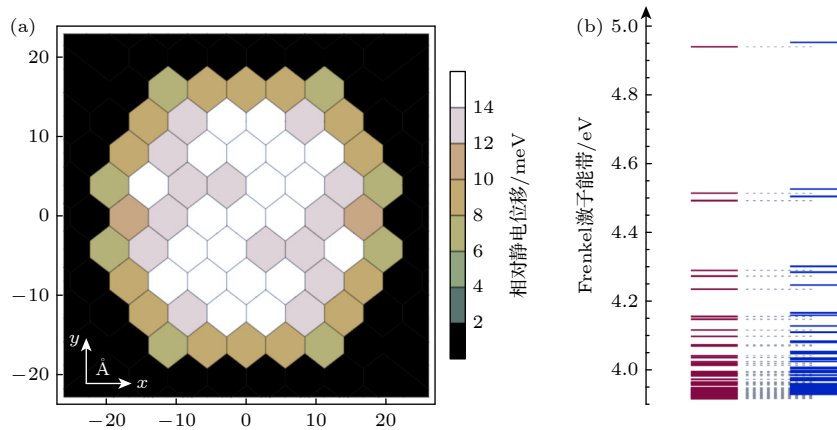


图 2 二维对六苯团簇静电位移示意图 (a) 分子激发能的相对静电位移; (b) 分子激发能无 (红色) 及有 (蓝色) 静电位移时的 Frenkel 激子能带^[21]

Fig. 2. Schematic diagram of the electrostatic displacement of two-dimensional 6P clusters: (a) Relative electrostatic shift of the molecular excitation energies; (b) Frenkel exciton energy band without (red) and with (blue) electrostatic shift of the molecular excitation energies^[21].

如图 1 所示. 其偶极矩沿分子长轴方向, 表现出 H 型聚集体特征^[4]. 在脉冲激光场作用下, 二维团簇中多个分子被同时激发, 形成多激子态, 根据相应的量化计算^[21], 圆盘型 6P 分子团簇静电位移及激子能带如图 2 所示, 其激子能级主要分布在 4—5 eV 区域, 其他参数列在表 1 中, 设不同激子间能量转移速率相同 $\kappa_{m \rightarrow n} = \kappa_{n \rightarrow m} = \kappa$.

3.1 光学响应过程

6P 分子团簇的激发和转移过程与外场的能量和脉冲宽度紧密相关. 为了深入研究不同脉冲场下, 二维 6P 分子团簇的激子能带特征, 计算了脉冲场能量 a_p ($a_p = E_0\tau_p$) 一定时, 不同脉冲宽度 τ_p 下, 6P 分子团簇的光学响应过程, 如图 3 所示. 图 3(a) 中脉冲场能量较低, $a_p = 5 \times 10^5 \text{ ps}\cdot\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$, 发现随脉冲宽度 τ_p 的减小, 相应峰的峰值增大, 展宽增强, 但在 4.2 eV 附近的低能频段, 光学响应峰的峰结构

发生变化, 由分立的双峰变为有较大展宽的单峰. 说明相同脉冲场能量下, 脉冲宽度越小, 频域内的展宽越大, 可以覆盖更多的能级区域, 更多的多激子态能级受到激发. 图 3(b) 给出 $a_p = 2.5 \times 10^6 \text{ ps}\cdot\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$ 强脉冲场下 6P 分子团簇的光学响应过程. 与图 3(a) 比较可以发现, 在脉冲宽度 τ_p 较大时, 强场激发与弱场激发对应的光学响应相差不大, 但随着脉冲宽度的减小, 强场激发下的光学响应峰出现明显的红移且出现多个共振峰. 说明在强场情况下, 外场与激子间相互作用产生新的杂化态, 表现出明显的多

激子效应. 为了进一步研究场强对光学响应的影响及其多激子效应, 我们给定脉冲宽度, 探究不同脉冲场能量下, 6P 团簇的光学响应过程.

图 4(a) 对应 $\tau_p = 1 \text{ ps}$ 的长脉冲场, 图 4(b) 对应 $\tau_p = 50 \text{ fs}$ 的短脉冲场. 由图 4(a) 可发现当脉冲宽度较大时, 共振峰结构不随脉冲场能量的增大而改变, 峰值对应的能量与图 3(b) 中的激子能带结构大致吻合. 由图 4(b) 可以看到, 当脉冲宽度较小时, 随着脉冲场能量的增大, 高能频段的共振峰数目增多, 且峰值红移明显. 说明在短脉冲场作用下,

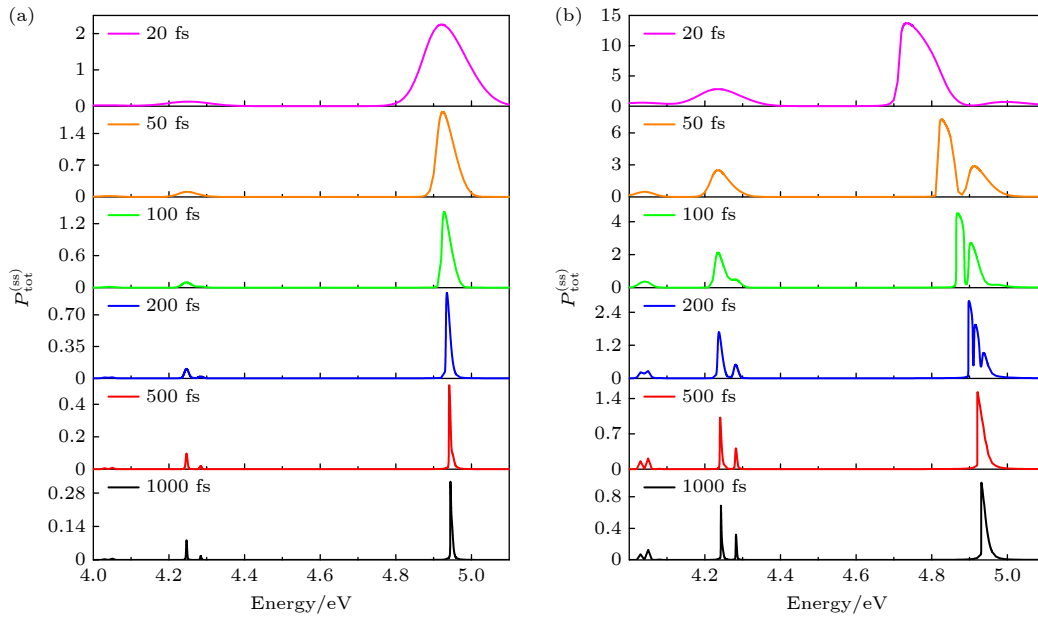


图 3 $\kappa = 2 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ 时, 团簇内激发态布居 $P_{\text{tot}}^{(\text{ss})}$ 随激光 $\hbar\omega_0$ 、脉冲宽度 τ_p 变化 (a) 弱场 $a_p = 5 \times 10^5 \text{ ps}\cdot\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$; (b) 强场 $a_p = 2.5 \times 10^6 \text{ ps}\cdot\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$

Fig. 3. Excited-state populations $P_{\text{tot}}^{(\text{ss})}$ in clusters vary with photon energy $\hbar\omega_0$ of the laser and pulse length τ_p at $\kappa = 2 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$: (a) In weak fields $a_p = 5 \times 10^5 \text{ ps}\cdot\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$; (b) in strong fields $a_p = 2.5 \times 10^6 \text{ ps}\cdot\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$.

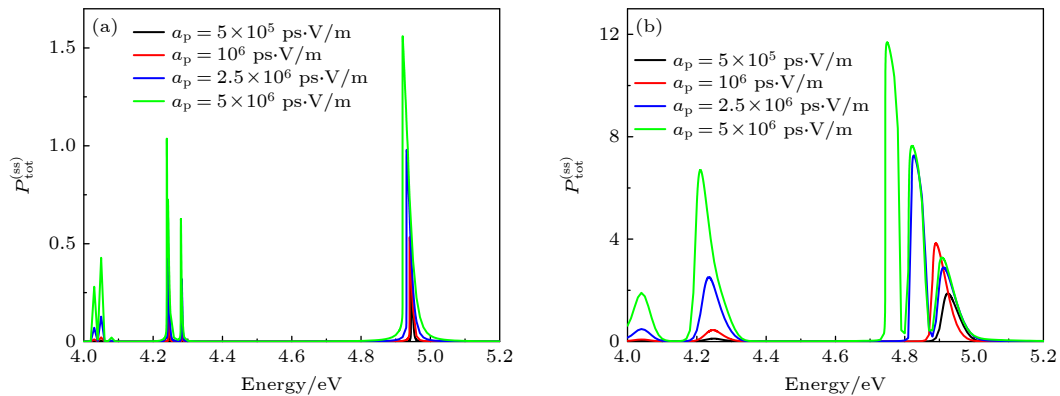


图 4 $\kappa = 2 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ 时, 在长脉冲场 (a) $\tau_p = 1 \text{ ps}$ 和短脉冲场 (b) $\tau_p = 50 \text{ fs}$ 下, 团簇内激发态布居 $P_{\text{tot}}^{(\text{ss})}$ 随激光 $\hbar\omega_0$ 、脉冲能量 a_p 变化

Fig. 4. Excited-state populations $P_{\text{tot}}^{(\text{ss})}$ in clusters in long $\tau_p = 1 \text{ ps}$ (a) and short $\tau_p = 50 \text{ fs}$ (b) pulsed fields vary with photon energy $\hbar\omega_0$ of the laser and pulse energy a_p , $\kappa = 2 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$.

6P 分子团簇的光学响应过程更多的受到脉冲场影响, 随着脉冲场强度增大, 激子激发程度增加, 外场与激子间发生杂化效应, 产生了更多的杂化能级. 由于 H 型团簇的能级特点, 在高频段电子的布居数增加, 多激子效应更为明显.

3.2 激子动力学过程

为了进一步研究 6P 分子团簇在高斯脉冲场下的多激子行为, 应用宽度为 50 fs 的短脉冲激发分子簇, 图 5 和图 6 分别给出了 $\hbar\omega_0 = 4.2483$ eV 和 4.9243 eV 时, 在 $t = 100$ fs (图 (a)), 200 fs (图 (b)), 500 fs (图 (c)) 和 1 ps (图 (d)) 对六苯分子的激发态布居. 可发现在同一激发外场下, 6P 团簇的激子局域区域随时间变化不大, 对比不同激发态下 6P 团簇的激发态布居, 可以看到均表现出中心局域的特点, 对不同激子态局域特点不尽相同, 但由于 6P 团簇为二维对称结构, 其激子态分布都具有对称性. 为了简化描述并理解团簇内分子激发态动力学过程的特点, 在团簇内选取 6 个典型分子, 如图 7 所示, 研究其动力学特征.

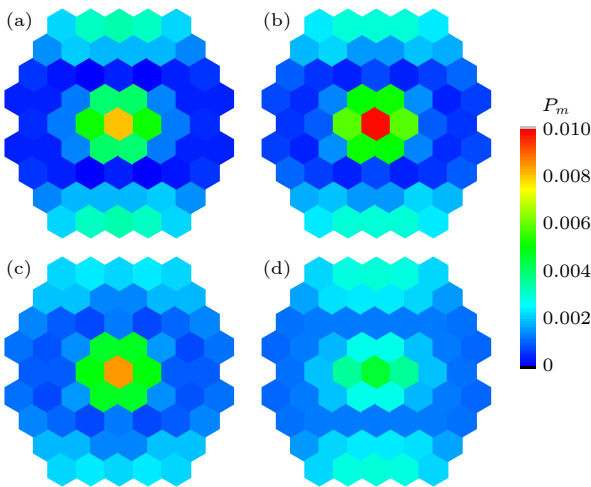


图 5 $\hbar\omega_0 = 4.2483$ eV, $\kappa = 2 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ 时, 弱场短脉冲作用下 ($a_p = 5 \times 10^5 \text{ ps} \cdot \text{V} \cdot \text{m}^{-1}$, $\tau_p = 50 \text{ fs}$), 4 个不同时刻的分子激发态布居 P_m (a) $t = 100 \text{ fs}$; (b) $t = 200 \text{ fs}$; (c) $t = 500 \text{ fs}$; (d) $t = 1 \text{ ps}$

Fig. 5. Molecular excited state populations P_m at four different moments in the weak field with short pulses ($a_p = 5 \times 10^5 \text{ ps} \cdot \text{V} \cdot \text{m}^{-1}$, $\tau_p = 50 \text{ fs}$), $\hbar\omega_0 = 4.2483 \text{ eV}$, $\kappa = 2 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$: (a) $t = 100 \text{ fs}$; (b) $t = 200 \text{ fs}$; (c) $t = 500 \text{ fs}$; (d) $t = 1 \text{ ps}$.

H 型团簇的特点是在光激发作用下电子优先占据高能激子态, 图 8 给出了 6 个典型分子在 $\hbar\omega_0 = 4.9243$ eV 的短脉冲激发下, 分子激发态布

居 P_m 的动力学过程. 由图 8(a) 可以看出, 在脉冲场激发作用下, 对六苯团簇的激子布居数迅速增大, 约 100 fs 左右达到峰值, 之后在激发能量转移的影响下激子布居数不断变化, 约 6 ps 到达稳态. 进一步加大脉冲场 (图 8(b)—(d)) 时, 研究发现, 对六苯团簇激发态布居整体变化趋势与 $a_p = 5 \times 10^5 \text{ ps} \cdot \text{V} \cdot \text{m}^{-1}$ (图 8(a)) 时的情况相近, 但随着脉冲场增大, 其达到峰值所需时间减少且出现 Rabi 振荡, Rabi 振幅随脉冲场增强而不断增大. 当脉冲场足够大时, 在前 100 fs 激子振荡的协同性消失, 激发局域性被破坏, 出现非局域现象.

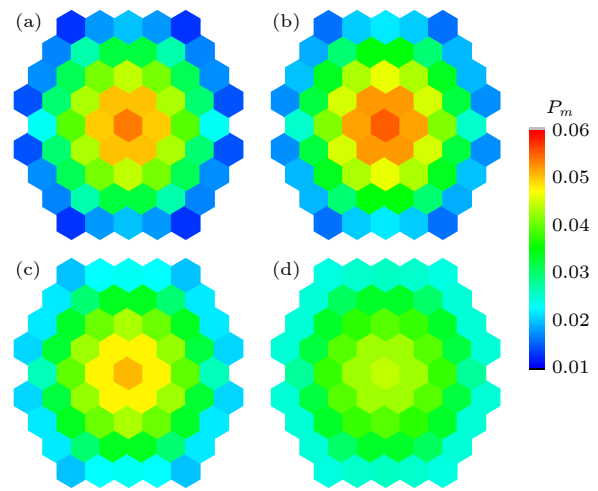


图 6 $\hbar\omega_0 = 4.9243 \text{ eV}$, $\kappa = 2 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ 时, 弱场短脉冲作用下 ($a_p = 5 \times 10^5 \text{ ps} \cdot \text{V} \cdot \text{m}^{-1}$, $\tau_p = 50 \text{ fs}$), 4 个不同时刻的分子激发态布居 P_m (a) $t = 100 \text{ fs}$; (b) $t = 200 \text{ fs}$; (c) $t = 500 \text{ fs}$; (d) $t = 1 \text{ ps}$

Fig. 6. Molecular excited state populations P_m at four different moments in the weak field with short pulses ($a_p = 5 \times 10^5 \text{ ps} \cdot \text{V} \cdot \text{m}^{-1}$, $\tau_p = 50 \text{ fs}$), $\hbar\omega_0 = 4.9243 \text{ eV}$, $\kappa = 2 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$: (a) $t = 100 \text{ fs}$; (b) $t = 200 \text{ fs}$; (c) $t = 500 \text{ fs}$; (d) $t = 1 \text{ ps}$.

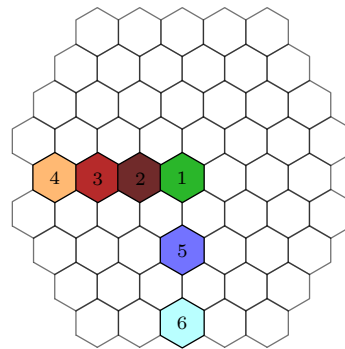


图 7 二维对六苯团簇选取分子示意图

Fig. 7. Schematic diagram of selected molecules in two-dimensional 6P clusters clusters.

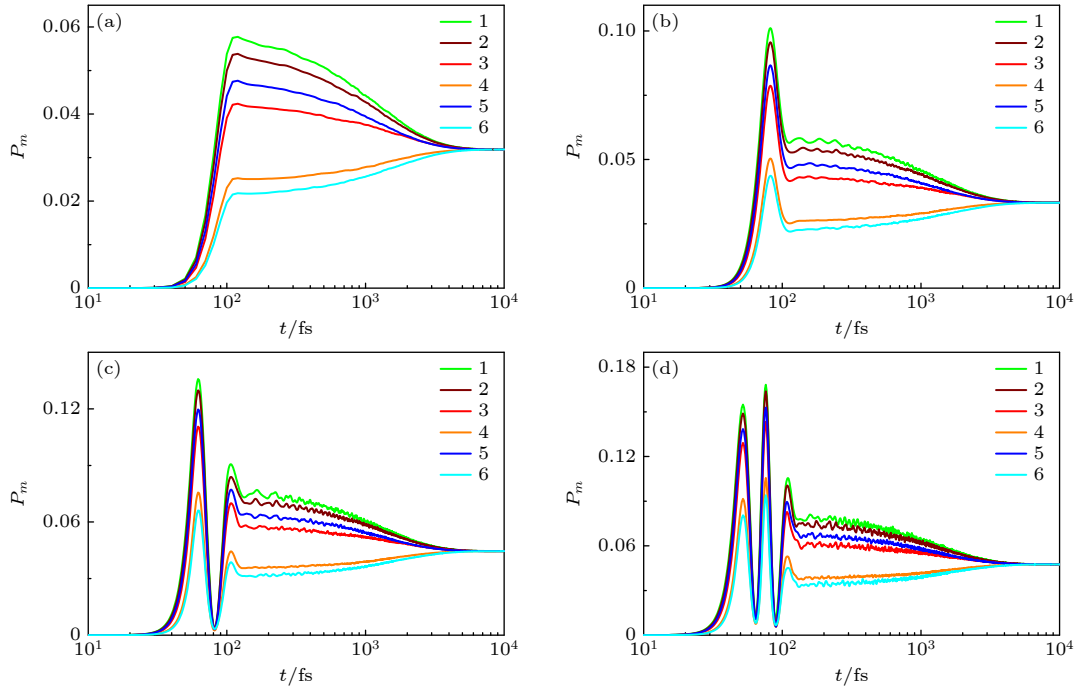


图 8 $\kappa = 2 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ 时, 短脉冲 ($\tau_p = 50 \text{ fs}$, $\hbar\omega_0 = 4.9243 \text{ eV}$) 场下, 分子激发态布居 P_m 随时间的演变 (a) $a_p = 5 \times 10^5 \text{ ps}\cdot\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$; (b) $a_p = 10^6 \text{ ps}\cdot\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$; (c) $a_p = 2.5 \times 10^6 \text{ ps}\cdot\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$; (d) $a_p = 5 \times 10^6 \text{ ps}\cdot\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$
 Fig. 8. Molecular excited state populations P_m in short pulsed fields ($\tau_p = 50 \text{ fs}$, $\hbar\omega_0 = 4.9243 \text{ eV}$) vary with time, $\kappa = 2 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$: (a) $a_p = 5 \times 10^5 \text{ ps}\cdot\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$; (b) $a_p = 10^6 \text{ ps}\cdot\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$; (c) $a_p = 2.5 \times 10^6 \text{ ps}\cdot\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$; (d) $a_p = 5 \times 10^6 \text{ ps}\cdot\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$.

3.3 激子相干

为了进一步研究其相干特性, 与图 8 对应, 图 9 给出相应脉冲场条件下二维 6P 团簇激子相干尺寸随时间的变化. 可以看到在场强较弱的时候, 激子相干尺寸随时间呈现先增后减的趋势, 随着脉冲场增强, 在脉冲作用时间内 (150 fs), 激子相干尺寸出现一个或多个峰, 其峰值位置与图 9(c) 和图 9(d) 中的波谷对应, 说明激子相干与激子布居的非协同振荡紧密相关.

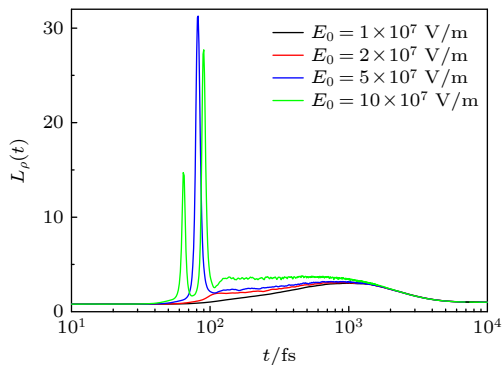


图 9 在 $\kappa = 2 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$, 短脉冲 ($\tau_p = 50 \text{ fs}$, $\hbar\omega_0 = 4.9243 \text{ eV}$) 场下, 激子相干尺寸 L_ρ 随时间的演变
 Fig. 9. Exciton coherence size L_ρ in short pulsed fields ($\tau_p = 50 \text{ fs}$, $\hbar\omega_0 = 4.9243 \text{ eV}$) vary with time at $\kappa = 2 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$.

激子相干是非局域激子的一种量子效应, 表明激子处于不同分子激发的相干叠加态^[40]. 受脉冲激发及分子耗散的影响, 对六苯分子的激子相干态不断变化, 相应激子局域范围随之改变, 当对六苯团簇处于稳态时, 分子间的相干能量转移减少, 激子态在每个分子上趋于全同. 随着脉冲场增大, 激子相干效应增强, L_ρ 增大, 当脉冲场场强较大时, 前 100 fs 内大量分子在极短时间内发生激子相干, 产生瞬态离域现象.

4 结论

基于二维对六苯团簇的结构特点以及能级分布, 将分子系统简化为二能级模型, 采用算符的数学平均值近似, 从量子主方程出发, 研究不同脉冲场激发下圆盘状二维对六苯分子团簇的激子动力学过程, 并针对其激子布居及激子相干行为进行讨论. 研究发现, 应用长脉冲激发二维对六苯团簇时, 主要表现为单激子态特征, 对激发外场的场强变化不敏感. 当外场为强场短脉冲时, 多个激子同时被激发, 形成多激子态且有新的杂化态出现, 在光学响应谱上出现了多个共振峰. 强度增大, 多激子效应明显, 杂化能级增多. 在短脉冲激发下, 分子团

簇在不同时刻的激子态布居均表现为明显的对称性. 随着脉冲场强增大, 对六苯分子的激子态出现 Rabi 振荡, 当脉冲场达到一定场强时, 前 100 fs 内激子振荡协同性消失, 表现非局域特点. 从激子相干尺寸角度发现脉冲场增强使相干尺寸出现多个峰, 说明激子相干随脉冲场增大而增强, 当脉冲场达到一定场强时, 脉冲激发过程中大量分子处于激子相干态, 出现瞬态离域现象.

参考文献

- [1] O' Carroll D M, Petoukhoff C E, Kohl J, Yu B X, Carter C M, Goodman S 2013 *Polym. Chem.* **4** 5181
- [2] Reineke S, Thomschke M, Lusse B, Leo K 2013 *Rev. Mod. Phys.* **85** 1245
- [3] Zhang C X, Liu R G, Mak C H, Zou X L, Shen H H, Leu S Y, Ji L, Hsu H Y 2018 *J. Photonics Energy* **8** 021001
- [4] Spano F C, Silva C 2014 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **65** 477
- [5] Brixner T, Hildner R, Kohler J, Lambert C, Wurthner F 2017 *Adv. Energy Mater.* **7** 1700236
- [6] Tamai Y, Ohkita H, Bente H, Ito S 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 3417
- [7] Resel R 2003 *Thin Solid Films* **433** 1
- [8] Zojer E, Koch N, Puschnig P, Meghdadi F, Niko A, Resel R, Ambrosch-Draxl C, Knupfer M, Fink J, Bredas J L, Leising G 2000 *Phys. Rev. B* **61** 16538
- [9] Palczynski K, Heimel G, Heyda J, Dzubiella J 2014 *Cryst. Growth Des.* **14** 3791
- [10] Choi A, Kwon Y N, Chung J W, Yun Y, Park J I, Lee Y U 2020 *AIP Adv.* **10** 025127
- [11] Zhang Y, Wei X C, Zhang H, Chen X, Wang J 2018 *Appl. Surf. Sci.* **427** 452
- [12] Li Y, Wang H, Zhang X H, Zhang Q, Wang X S, Cao D F, Shi Z S, Yan D H, Cui Z C 2016 *RSC Adv.* **6** 5377
- [13] Katiyar S, Verma N, Jogi J 2022 *Semicond. Sci. Technol.* **37** 025008
- [14] Yang X X, Feng X, Xin J H, Zhang P L, Wang H B, Yan D H 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 8879
- [15] Usluer O, Demic S, Kus M, Ozel F, Sariciftci N S 2014 *J. Lumines.* **146** 6
- [16] Simbrunner C, Hernandez-Sosa G, Baumgartner E, Hesser G, Roither J, Heiss W, Sitter H 2009 *Appl. Phys. Lett.* **94** 073505
- [17] Jiang X X, Dai J G, Wang H B, Geng Y H, Yan D H 2007 *Chem. Phys. Lett.* **446** 329
- [18] Winder C, Andreev A, Sitter H, Matt G, Sariciftci N S, Meissner D 2003 *Synth. Met.* **139** 573
- [19] Qian C, Sun J, Kong L A, Gou G Y, Zhu M L, Yuan Y B, Huang H, Gao Y L, Yang J L 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1604933
- [20] Simbrunner C 2013 *Semicond. Sci. Technol.* **28** 053001
- [21] Wang L, Plehn T, May V 2020 *Phys. Rev. B* **102** 075401
- [22] Lee J, Zhang Q, Park S, Choe A, Fan Z, Ko H 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 634
- [23] Li G C, Zhang Q, Maier S A, Lei D 2018 *Nanophotonics* **7** 1865
- [24] Fernandes J D, Pazin W M, Aroca R F, Macedo W D J, Teixeira S R, Constantino C J L 2019 *Spectrosc. Acta A* **211** 221
- [25] Zhang Y, Meng Q S, Zhang L, Luo Y, Yu Y J, Yang B, Zhang Y, Esteban R, Aizpurua J, Luo Y, Yang J L, Dong Z C, Hou J G 2017 *Nat. Commun.* **8** 15225
- [26] Han X B, Li F, He Z C, Liu Y H, Hu H T, Wang K, Lu P X 2022 *Nanophotonics* **11** 603
- [27] Kramer S N, Brown J, Rice M, Peteanu L A 2021 *J. Phys. Chem. Lett.* **12** 5919
- [28] Wang L, May V 2016 *Phys. Rev. B* **94** 195413
- [29] Wang L, May V 2018 *J. Phys. B* **51** 064002
- [30] Kasha M 1963 *Radiat. Res.* **20** 55
- [31] Chakraborty S, Debnath P, Dey D, Bhattacharjee D, Hussain S A 2014 *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **293** 57
- [32] Wu F P, Lu Y X, Mu X L E, Chen Z T, Liu S S, Zhou X F, Liu S F, Li Z B 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 32388
- [33] Zhao X J, Zhao H J, Wang S, Fan Z W, Ma Y, Yin Y M, Wang W, Xi R M, Meng M 2021 *J. Am. Chem. Soc.* **143** 20828
- [34] Gomez-Sosa G, Beristain M F, Ortega A, Martínez-Viramontes J, Ogawa T, Fernández-Hernández R C, Tamayo-Rivera L, Reyes-Esqueda J A, Isoshima T, Hara M 2012 *Opt. Mater.* **34** 856
- [35] Plehn T, Ziemann D, May V 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 26870
- [36] Plehn T, Ziemann D, May V 2019 *J. Phys. Chem. C* **122** 27925
- [37] May V 2014 *J. Chem. Phys.* **140** 054103
- [38] Hader K, Consani C, Brixner T, Engel V 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 31989
- [39] Zheng F L, Chen L P, Gao J B, Zhao Y 2021 *Materials* **14** 3291
- [40] Fassioli F, Dinshaw R, Arpin P C, Scholes G D 2014 *J. R. Soc. Interface* **11** 20130901

Coherent excitation energy transfer processes in two-dimensional para-sexiphenyl molecular clusters^{*}

Fang De-Yin Fan Xu-Yang Wei An Wang Lu-Xia[†]

(*Institute of Theoretical Physics, School of Mathematics and Physics, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China*)

(Received 10 April 2023; revised manuscript received 28 July 2023)

Abstract

Excitation energy transfer is one of the most important factors affecting the applications of para-sexiphenyl devices. The study of exciton dynamics and exciton coherence effect of para-sexiphenyl clusters under external field excitation is important in order to improve the performance of molecular devices composed of para-sexiphenyl and its related derivatives. In this work, the two-dimensional disc-like para-sexiphenyl molecular cluster is used as the object of study. The molecular system is simplified into a two-level model based on its structural features and energy level distribution. Within the framework of density matrix theory, the exciton dynamics and exciton coherence behavior of disk-like para-hexaphene molecular clusters excited by different pulse fields are analyzed through using the mathematical mean value approximation of the operator. The results show that when long pulses are used to excite para-sexiphenyl clusters, the single exciton state characteristic appears and is insensitive to the change of excited external field strength. When the clusters are subjected to strong pulsed fields with short pulse widths, multiple excitons are excited simultaneously in the cluster, forming multiple exciton states, with the exciton energy levels shifting toward lower energy and new hybrid states appearing. In the optical response spectrum, there appear multiple resonance peaks. And as the pulse field is enhanced, the multi-exciton effect becomes apparent and the hybridization energy level increases. Under short pulse excitation, the excited states are distributed differently in different energy regions, but all of them show obvious symmetry. As the highest-energy exciton states of H-type clusters are preferentially excited, we analyze the exciton state population and the exciton coherence evolution with time in the high-energy exciton state. With the pulse field increases, Rabi oscillations appear and the exciton coherence effect increases. When the pulsed field reaches a certain field strength, the exciton oscillation cooperativity disappears in the first 100 fs, showing the non-local characteristic. The position of the wave trough of the exciton state population corresponds to the peak in the exciton coherence size. It indicates that when the pulse field is intense enough, a large number of molecules are in the exciton coherent state during the pulsed excitation, and transient out-of-domain phenomena occur.

Keywords: excitation energy transfer, multiexciton effects, exciton coherence size

PACS: 73.23.-b, 78.20.Bh, 73.22.Lp

DOI: [10.7498/aps.72.20230476](https://doi.org/10.7498/aps.72.20230476)

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

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



二维对六苯分子团簇中相干激发能量转移过程研究

方德音 范旭阳 卫岸 王鹿霞

Coherent excitation energy transfer processes in two-dimensional para-sexiphenyl molecular clusters

Fang De-Yin Fan Xu-Yang Wei An Wang Lu-Xia

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 197301 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230476

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230476>

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

CdSeS合金结构量子点的多激子俄歇复合过程

Ultrafast multiexciton Auger recombination of CdSeS

物理学报. 2019, 68(10): 107801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190291>

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>

等离激元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>

激子极化子共振束缚介导的光合作用能量传输

Energy transfer in photosynthesis mediated by resonant confinement of exciton-polariton

物理学报. 2022, 71(23): 234202 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221412>

弱耦合近似下激子-激子湮灭动力学研究

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

物理学报. 2021, 70(22): 227302 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211242>

聚二甲基硅氧烷微流道中光流控荧光共振能量转移激光

Optofluidic fluorescence resonance energy transfer lasing in a polydimethylsiloxane microfluidic channel

物理学报. 2019, 68(5): 054203 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181696>