

# 共轲聚合物中受激吸收与受激辐射的量子动力学研究\*

王文静<sup>1)†</sup> 孟瑞璇<sup>2)</sup> 李元<sup>3)</sup> 高琨<sup>2)3)‡</sup>

1)(齐鲁师范学院物理与电子工程学院, 济南 250013)

2)(山东大学物理学院, 晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

3)(佐治亚理工学院, 化学与生物化学系, 亚特兰大 30332)

(2014年5月8日收到; 2014年6月3日收到修改稿)

基于扩展的一维 SSH 紧束缚模型结合非绝热的分子动力学方法, 理论研究了共轲聚合物分子 (PPV) 在光脉冲作用下受激吸收和受激辐射的量子动力学过程. 首先, 设定分子初始处于基态, 讨论了受激吸收过程中不同的电子受激跃迁模式与光激发脉冲的关系. 通过对终态的分析, 发现分子受激后只能产生电子-空穴的束缚态, 包括: 激子、双激子和高能激子. 计算了各种激发态的产率, 特别是, 给出了各种激发态产率与光激发能量的定量关系. 此外, 基于实验, 分别讨论了光激发强度对高能激子和双激子产率的影响, 并与实验结果进行了比较. 最后, 设定分子初始分别处于激子和双激子态, 研究了分子内定域能级之间的受激辐射过程, 并简单讨论了激子和双激子受激辐射与光激发能量及强度的关系.

**关键词:** 聚合物, 受激吸收, 受激辐射, 激子

**PACS:** 79.60.Fr, 78.40.Me, 42.55.Ah, 71.35.Cc

**DOI:** 10.7498/aps.63.197901

## 1 引言

由  $sp^2$  杂化的碳原子组成的聚合物, 如聚乙炔 (PA)、聚对苯乙炔 (PPV) 等, 由于其  $2p_z$  轨道中的  $\pi$  电子可沿分子链方向发生离域, 而在聚合物骨架平面上下形成  $\pi$  电子云的交叠或大共轲  $\pi$  键结构, 因此, 此类聚合物也叫共轲聚合物<sup>[1]</sup>. 共轲聚合物的电子结构具有半导体特征, 且具有与传统无机半导体相类似的电磁光功能特性. 特别是, 由于聚合物自身的软特性及低维特性, 使得此类体系及相关功能器件具有无机体系不可比拟的优势, 如低成本、易加工等. 基于此, 以共轲聚合物为代表的有机功能器件, 如聚合物发光二极管<sup>[2]</sup>、聚合物太阳能电池<sup>[3]</sup>、聚合物场效应晶体管<sup>[4]</sup>和聚合物激光

器<sup>[5,6]</sup>等, 在近几十年来受到人们广泛的关注, 并体现出了潜在的应用价值. 共轲聚合物在这些技术上的应用, 无不得益于人们对这类材料中基本光物理过程和载流子特征的深刻理解. 与传统的无机半导体相比, 共轲聚合物等有机半导体由于较强的电子-晶格相互作用, 电子的掺杂或激发同时诱导晶格畸变<sup>[1]</sup>. 这使得共轲聚合物中的载流子不再是扩展的电子或空穴, 而是电子-晶格的耦合态, 如孤子、极化子和双极化子, 它们在空间上呈现局域性<sup>[7]</sup>; 另外, 共轲聚合物受到光激发后, 也不会直接产生自由的电子或空穴, 而产生电子-空穴的束缚态, 如激子和双激子等<sup>[8-10]</sup>. 正是这些激发态的产生及性质决定了聚合物器件的功能过程.

以聚合物太阳能电池的光伏过程为例, 看一下

\* 国家自然科学基金 (批准号: 21161160445)、国家留学基金委公派访问学者项目、山东省自然科学基金 (批准号: ZR2013AM019) 和山东大学自主创新基金 (批准号: 2012ZD034) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: [wwj8686@163.com](mailto:wwj8686@163.com)

‡ 通讯作者. E-mail: [gk@sdu.edu.cn](mailto:gk@sdu.edu.cn)

各种激发态在其中所起的作用, 及其对聚合物太阳能电池光电转换过程的影响. 如图 1 所示, 聚合物太阳能电池的光伏过程可分为三步. 1) 如果入射光子的能量与聚合物分子能隙可比, 该光子将被分子吸收, 并在分子内激发形成激子等激发态, 即聚合物中的受激吸收过程<sup>[11]</sup>. 如前所述, 由于聚合物较强的电子-晶格相互作用, 这些激发态中的电子-空穴对被束缚在分子内诱导的晶格势场中. 因此, 分子内形成的激发态通常具有很大的束缚能 (0.2—0.5 eV)<sup>[12,13]</sup>, 仅靠室温热能是无法将它们解离为自由的电子或空穴参与光电流的. 特别是, 由于这些激发态较高的能量, 它们将自发地通过辐射或非辐射跃迁的方式重新退变为基态<sup>[14]</sup>. 可见, 如何将这些激发态快速高效地解离为可自由移动的荷电载流子将是步骤 2 的关键问题. 在实际应用中, 通常将光伏材料设计为具有电子给体 (D)/受体 (A) 结构的异质结, 通过 D/A 界面效应来实现这些激发态的解离<sup>[15-17]</sup>. 荷电载流子产生后, 将在聚合物材料内输运, 并最终被电极收集, 即步骤 3, 从而完成太阳光能到电能的转换. 实际光电转换过程中, 以上三步都会对聚合物太阳能电池的光电转换效率产生重要的影响. 如步骤 2 中, D/A 界面的能级结构及耦合强度会对电荷转移及复合过程产生重要影响<sup>[18]</sup>; 而步骤 3 中, 由于带有相反电荷的载流子 (一般为正、负极化子或双极化子) 在输运过程中将不可避免的相互碰撞<sup>[19]</sup>, 或载流子与激子等激发态发生散射<sup>[20]</sup>, 这些过程也会影响其光电转换效率. 本文将重点讨论步骤 1, 即共轭聚合物中的受激过程. 一个关键的问题是, 聚合物分子在光脉冲激发下到底产生了哪些激发态, 这些激发态各自的产率与光脉冲参数的关系是什么?

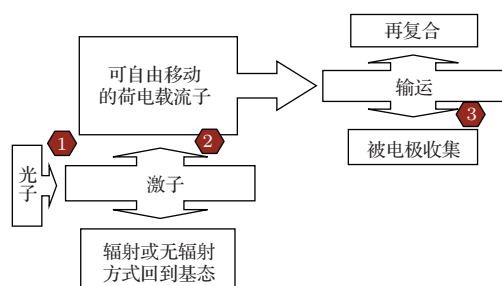


图 1 聚合物太阳能电池的光伏过程示意图

实验上, Hendry<sup>[8]</sup> 和 Virgili<sup>[9]</sup> 两个课题组分别研究了聚合物薄膜和单分子中的初始光激发行

为, 并证实: 聚合物材料中的初始光激发态只能是载流子的束缚态, 包括激子和某些高能激发态, 而自由的荷电载流子只能来源于热激子或高能激子的解离. 当然, 这些具有不同能量激发态的产率应该是光激发脉冲的函数. 为了满足不同光电器件的需求, 需要理论上去澄清这些激发态的产率与光激发脉冲的定量关系, 并在此基础上进一步研究影响这些激发态产率的分子内部因素. 理论上, 通过人为的 (by-hand) 把电子从低能级移至高能级, 可以研究聚合物分子中的电子跃迁动力学过程<sup>[21,22]</sup>. 使用这种处理方式, 可以很好地描述不同激发态的产生弛豫过程, 特别是可以给出各种激发态的能量及其在外场下的动力学性质. 比如: 价带顶能级至导带底能级的单电子跃迁产生激子, 双电子跃迁产生双激子, 而临近深能级的电子跃迁可产生高能激子. 需要强调的是, 这种理论处理中激发态的形成都是理想电子跃迁 (如单电子或双电子跃迁) 下完成的. 实际的电子跃迁都是光脉冲激发下受激实现的, 很难实现以上理想的电子跃迁. 基于此, 本文通过引入飞秒的脉冲电场模拟外界入射光脉冲, 实现了聚合物分子中电子的受激跃迁. 以此为手段, 不仅给出了分子初始处于基态时的受激吸收动力学过程, 而且给出了分子初始处于激发态时的受激辐射动力学过程. 在研究中, 本文重点讨论了不同受激过程中各种激发态产率与光激发脉冲的定量关系.

## 2 模型和公式

本文以聚对苯乙炔 (PPV) 分子作为研究体系. 关于 PPV 分子的理论描述, Chandross 等曾采用刚性的 Pariser-Parr-Pople 模型<sup>[23]</sup>, 该模型忽略了该分子较强的电子-晶格相互作用. 为突出该作用, 本文拟采用紧束缚的电子-晶格相互作用模型, 即 SSH 模型<sup>[24]</sup>. 该模型最早由 Su, Schrieffer 和 Heeger 提出, 用来描述聚乙炔, 并取得了良好的效果. 基于此模型, 可以将 PPV 分子重整化为一维的链状结构, 如图 2 所示. 沿分子链的方向, 每个重复单元有 6 个 C—C 键, 可以引入 6 个积分参数  $t_{n,n+1}$  描述  $\pi$  电子在 C—C 键上的转移积分. 从 PPV 分子基态结构的对称性分析, 这 6 个转移积分参数中只有 4 个是独立的, 即

$$t_{1,2} = t_{3,4} = t'_1; \quad t_{2,3} = t'_2;$$

$$t_{4,5} = t_{6,1} = t'_3; \quad t_{5,6} = t'_4.$$

为进一步简化, 将上述4个参数用  $t_1$  和  $t_2$  两个参数通过下述方程描述为

$$t_{n,n+1} = t_0 - \alpha(u_{n+1} - u_n) - t_1 \cos n\pi + t_2 \cos\left(\frac{n+1}{3}\pi\right) \cdot \delta\left(\frac{n+1}{3}, \text{int}\right), \quad (1)$$

其中

$$\delta(n, \text{int}) = \begin{cases} 1, & \frac{n+1}{3} = \text{int}, \\ 0, & \frac{n+1}{3} \neq \text{int}, \end{cases}$$

“int”代表整数,  $t_0$  表示格点等距离排列时的电子跃迁积分,  $\alpha$  为电子-晶格耦合参数,  $u_n$  为分子链第  $n$  个格点离开二聚化时平衡位置的位移,  $t_1$  和  $t_2$  则反应了PPV分子的周期性结构.

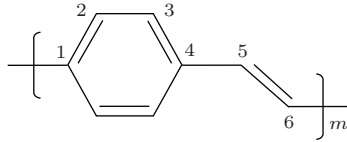


图2 聚对苯乙炔(PPV)分子结构示意图,  $m$  为重复单元

由此, 可以给出有外电场作用下的PPV分子的哈密顿量

$$H = H_e + H_{\text{latt}} + H_E, \quad (2)$$

其中, 忽略了电子-电子相互作用.

$$H_e = - \sum_n t_{n,n+1} (C_{n+1}^+ C_n + C_n^+ C_{n+1}) \quad (3)$$

给出了PPV分子内最近邻格点  $n$  和  $n+1$  间电子的跃迁项,  $C_n^+$  ( $C_n$ ) 表示位于第  $n$  个格点的电子产生(湮没)算符(忽略电子自旋指标).

$$H_{\text{latt}} = \frac{1}{2}K \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2 + \frac{1}{2}M \sum_n \dot{u}_n^2 \quad (4)$$

为经典处理的格点弹性势能和动能项,  $K$  为格点间弹性力常数,  $M$  为格点质量.

$$H_E = \sum_n eE(t)(na + u_n)(C_n^+ C_n - 1) \quad (5)$$

给出了外电场  $E(t)$  效应,  $e$  为电子电量,  $a$  为晶格常数. 此处, 为了数值模拟实验中普遍采用的飞秒(fs)光激发脉冲,  $E(t)$  采用了高斯的形式

$$E(t) = E_0 \exp\{-[(t - t_c)/T]^2\} \cos(\omega t), \quad (6)$$

其中,  $T$  为施加此脉冲电场的时间宽度或持续时间,  $t_c$  为时间宽度的中心,  $E_0$  和  $\omega$  则分别反应了光激发脉冲的强度和频率.

对PPV分子施加脉冲电场后, 体系电子获得能量, 则电子态  $|\Phi_\nu(t)\rangle$  相应发生变化. 演变遵从含时薛定鄂方程

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Phi_\nu(t)\rangle = (H_e + \sum_n eE(t)(na + u_n)C_n^+ C_n) |\Phi_\nu(t)\rangle. \quad (7)$$

同时, 由于PPV分子较强的电子-晶格相互作用, 电子态的变化同时会诱导格点位移  $u_n$  的变化, 因此, 上式中  $u_n$  并不是固定的. 随着电子态的变化, 格点位移  $u_n$  的演变遵循经典的牛顿运动方程

$$M\ddot{u}_n = -K(2u_n - u_{n+1} - u_{n-1}) + 2\alpha(\rho_{n,n+1}(t) - \rho_{n-1,n}(t)) + eE(t)(\rho_{n,n}(t) - 1) - \lambda M\dot{u}_n, \quad (8)$$

其中,  $\rho_{n,n'}(t)$  为电子密度矩阵

$$\rho_{n,n'}(t) = \sum_\nu \Phi_{\nu,n}^*(t) f_\nu \Phi_{\nu,n'}(t), \quad (9)$$

$\Phi_{\nu,n}(t) = \langle n | \Phi_\nu(t) \rangle$ .  $f_\nu$  是与时间无关的电子占据分布函数, 仅由初始电子态的占据情况决定(0, 1或2),  $n' = n \pm 1$ . 另外, 为了将光激发过程中各格点多余的动能耗散掉, (8)式中最后一项为格点振动阻尼项,  $\lambda$  为阻尼因子<sup>[25]</sup>.

最后, 一个关键的问题是如何识别光激发后的终态, 光激发过程中电子的跃迁情况怎样? 为此, 需要引入瞬时本征态  $|\varphi_\mu(t)\rangle$ , 它可以通过求解以下瞬时本征方程得到

$$[H_e + \sum_n eE(t)(na + u_n)C_n^+ C_n] |\varphi_\mu(t)\rangle = \varepsilon_\mu(t) |\varphi_\mu(t)\rangle, \quad (10)$$

其中的哈密顿量由任意时刻  $t$  的格点位置  $u_n$  决定,  $\varepsilon_\mu(t)$  为瞬时本征态  $|\varphi_\mu(t)\rangle$  的本征能.

动力学模拟过程中, 设定  $|\Phi_\nu(t = 0)\rangle = |\varphi_\nu(t = 0)\rangle$ . 当对PPV分子施加光激发脉冲后, 电子态  $|\Phi_\nu(t)\rangle$  和格点位移  $u_n(t)$  均会发生改变, 演变过程可以通过求解耦合方程(7)和(8)式得到. 而此耦合方程的求解, 可采用8阶可控步长的Runge-Kutta方法<sup>[26]</sup>. 需要强调的是, 演变过程采用的是非绝热近似, 即允许电子在瞬时本征态之间跃迁, 这对于描述光激发过程中电子的受激跃迁行为是至关重要的.

### 3 结果与讨论

本文取PPV分子长度为 $l = 34a$ , 分子的参数可参考文献选取为 $\alpha = 10.29 \text{ eV/\AA}$ ,  $t_0 = 2.66 \text{ eV}$ ,  $a = 1.22 \text{ \AA}$ ,  $K = 99 \text{ eV/\AA}^2$ , 和 $M = 1349.14 \text{ eV}\cdot\text{fs}^2/\text{\AA}^2$ [27,28]. 对施加于分子的脉冲电场, 固定其时间宽度为 $T = 25 \text{ fs}$ , 步长为 $\Delta t = 1 \text{ fs}$ .

#### 3.1 PPV分子基态时的受激吸收量子动力学研究

首先设定PPV分子初始( $t = 0$ )处于基态, 即 $\{|\Phi_\mu(0)\rangle\} = \{|\varphi_\mu(0)\rangle\}$ , ( $\{|\varphi_\mu(0)\rangle\}$ 为基态占据). 体系处于基态时的本征波函数 $|\varphi_\mu(0)\rangle$ 和本征能量 $\varepsilon_\mu$ 可通过求解其瞬时本征方程得到. 如果没有任何外界扰动, 分子将保持初始状态不发生任何变化 $|\Phi_\mu(t)\rangle = |\varphi_\mu(0)\rangle$ . 图3给出了此时PPV分子本征能级的结构简图, 其能带结构中导带和价带之间存在明显的能隙 $E_g$ (通过调整参数 $t_1$ 和 $t_2$ , 取其值为 $E_g \approx 2.8 \text{ eV}$ ). 为描述方便, 图中用 $\varepsilon_\mu (\mu = 1, 2, 3, \dots)$ 表示价带能级(下标表示自上至下); 相应的, 用 $\varepsilon_\mu^* (\mu = 1, 2, 3, \dots)$ 表示导带能级(下标表示自下至上).

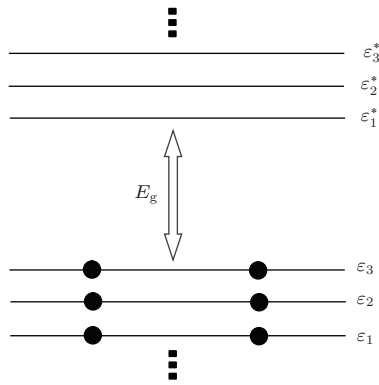


图3 PPV分子基态时的能级结构示意图[黑实点表示电子(忽略自旋)]

对分子施加光脉冲后, 电子获得能量. 相应的, 体系电子态 $|\Phi_\mu(t)\rangle$ 发生变化. 这意味着电子有可能在此时的瞬时本征态 $|\varphi_\mu(t)\rangle$ 之间发生跃迁. 本文通过引入形如(6)式的脉冲电场模拟外界光脉冲, 试图获得电子的受激跃迁, 进而研究分子的各种受激动力学过程.

对分子施加光脉冲前后, 本文首先计算了任意

时刻电子在瞬时本征态 $|\varphi_\mu(t)\rangle$ 的占据数 $F_\mu(t)$ 为

$$F_\mu(t) = \sum_\nu f_\nu |\langle \varphi_\mu(t) | \Phi_\nu(t) \rangle|^2.$$

$F_\mu(t)$ 的变化即体现了电子在瞬时本征态之间的跃迁. 图4给出了某一脉冲电场下( $E_0 = 1 \text{ MV/cm}$ ,  $\hbar\omega = 2.7 \text{ eV}$ ), 分子在受激过程中电子的跃迁情况. 在初始时刻, 各能级电子占据数 $F_\mu(t) = f_\mu$ , 即保持初始的基态占据. 在 $t_c = 40 \text{ fs}$ 时, 对分子施加光脉冲, 电子占据数 $F_\mu(t)$ 开始发生明显的变化. 价带能级上的电子获得能量以不同的概率跃迁至相应的导带能级, 大约30 fs以后跃迁停止. 在当前参数下, 电子跃迁主要发生在带边, 即 $\varepsilon_1$ 和 $\varepsilon_1^*$ 之间, 并且最终有大约 $0.3e$ 由 $\varepsilon_1$ 跃迁至 $\varepsilon_1^*$ .

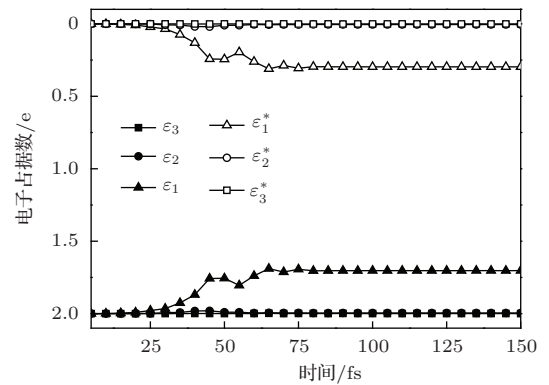


图4 PPV分子带边附件瞬时本征能级电子占据数 $F_\mu(t)$ 随时间的变化( $E_0 = 1 \text{ MV/cm}$ ,  $\hbar\omega = 2.7 \text{ eV}$ )

可见, 本文的理论处理可实现PPV分子内电子的受激跃迁. 下面, 将分别讨论PPV分子受激吸收过程中电子的跃迁情况与光脉冲激发能量 $\hbar\omega$ 和激发强度 $E_0$ 的关系.

##### 3.1.1 PPV分子电子跃迁与光激发能量 $\hbar\omega$ 的关系

首先研究分子初始处于基态时, 在光脉冲作用下, 电子的跃迁概率或电子占据数 $F_\mu(t)$ 的分布与光激发能量 $\hbar\omega$ 的关系. 此处, 固定光激发强度为 $E_0 = 1 \text{ MV/cm}$ . 图5给出了从价带跃迁至导带总的电子数 $\Gamma = \sum F_\mu (\mu = \varepsilon_1^*, \varepsilon_2^*, \dots)$ 随光激发能量 $\hbar\omega$ 的变化. 发现存在临界的光激发能量 $\hbar\omega_c = 2.6 \text{ eV}$ (当前参数下), 当光激发能量低于此值时, 价带能级的电子无法跃迁至导带能级. 其原因是由于PPV分子内价带顶 $\varepsilon_1$ 和导带底 $\varepsilon_1^*$ 之间存在较大的能隙 $E_g = 2.8 \text{ eV}$ , 如图3所示. 而由于激发的电子-空穴对的库仑束缚, 特别是由于聚合物分子的自陷效应, 此临界的光激发能量 $\hbar\omega_c$ 通常小于 $E_g$ . 事

事实上,这一临界的光激发能量对应于实验上得到的PPV分子的光学能隙<sup>[29,30]</sup>.当光激发能量大于此临界值时,即 $\hbar\omega > 2.6$  eV,价带内电子开始越过能隙跃迁至导带.但由于各能级在能量上并不连续,而是离散的,因此,电子跃迁仅在某些光激发能量处具有较大的概率.如图5所示,发现存在一些明显的跃迁峰,峰值对应的光激发能量 $\hbar\omega$ 分别为2.7 eV, 3.0 eV和3.4 eV,等.实际上,电子在跃迁过程中偶极允许的最大概率的跃迁总是发生在对应能级 $\varepsilon_\mu$ 和 $\varepsilon_\mu^*$ 之间(即 $\varepsilon_\mu \rightarrow \varepsilon_\mu^*$ ).通过对图5中跃迁峰处所对应的电子跃迁的进一步检查,发现光激发能量为 $\hbar\omega = 2.7$  eV所对应的第一个跃迁峰应归结为跃迁 $\varepsilon_1 \rightarrow \varepsilon_1^*$ ;光激发能量为 $\hbar\omega = 3.0$  eV所对应的第二个跃迁峰应归结为跃迁 $\varepsilon_2 \rightarrow \varepsilon_2^*$ ;而光激发能量为 $\hbar\omega = 3.4$  eV所对应的第三个跃迁峰应归结为跃迁 $\varepsilon_3 \rightarrow \varepsilon_3^*$ ;等等.另外,通过图5还可以发现这一系列跃迁峰所对应的峰值随光激发能量的增加逐渐减小.这说明,在实际光激发过程中,能量越高的电子跃迁越难以获得.

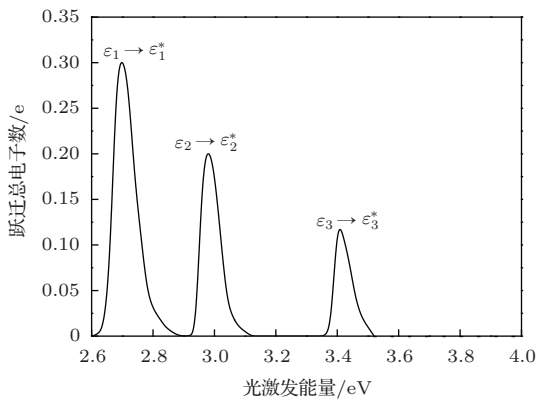


图5 价带跃迁至导带的电子数 $\Gamma$ 随光激发能量 $\hbar\omega$ 的变化( $E_0 = 1$  MV/cm)

前面给出了PPV分子内电子跃迁与光激发能量的定量关系,但是,不同光激发能量的光脉冲导致电子跃迁后到底形成了什么激发态,各自的产率是多少?以往研究表明聚合物分子中 $\varepsilon_1 \rightarrow \varepsilon_1^*$ 的单电子跃迁产生激子,而 $\varepsilon_1 \rightarrow \varepsilon_1^*$ 的双电子跃迁产生双激子.但这只是理想或整数的跃迁模式,在实际的光激发过程中很难获得.如图5所示,跃迁的电子数一般为分数电荷,而非整数电荷.因此,电子跃迁后的终态即非单纯的激子,也非单纯的双激子.为了认识此终态,将此时的演变态 $\{|\Phi_\mu(t)\rangle\}$ 分别向瞬时基态 $[S_0(F_{\varepsilon_1^*} = 0, F_{\varepsilon_2^*} = 0)]$ 、激子 $[S_1(F_{\varepsilon_1^*} = 1, F_{\varepsilon_2^*} = 0)]$

和双激子 $[S_2(F_{\varepsilon_1^*} = 2, F_{\varepsilon_2^*} = 0)]$ 作投影

$$i_{S_k}(t) = |\langle \varphi_{S_k} | \Phi(t) \rangle|^2,$$

此投影即给出了某种本征态 $S_k$ 的产率 $i_{S_k}$ .图6(a)首先给出了光激发能量为 $\hbar\omega = 2.7$  eV时的计算结果.可见,分子初始时完全处于基态.一旦施加光激发脉冲后,分子中开始形成激子和双激子,相应的,分子处于基态的概率减小.系统稳定后,发现分子仍以72%的概率保持其基态,而处于激子和双激子的概率则分别达到26%和2%.当然,亦可理解此时的终态为基态、激子和双激子的混合态,各自的产率分别为72%, 26%和2%.

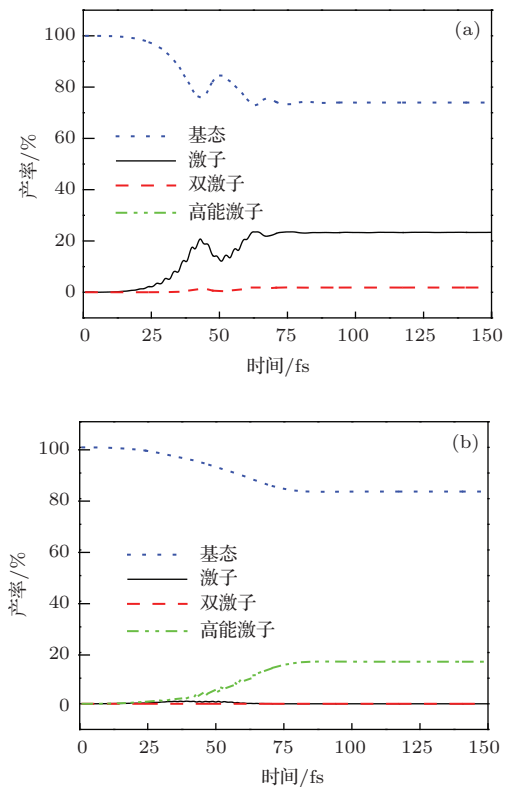


图6 PPV分子分别处于基态(蓝点线)、激子(黑实线)、双激子(红划线)和高能激子(绿点划线)的概率随时间的变化( $E_0 = 1$  MV/cm) (a)  $\hbar\omega = 2.7$  eV; (b)  $\hbar\omega = 3.0$  eV

对于光激发能量为 $\hbar\omega = 3.0$  eV所对应的第二个跃迁峰 $\varepsilon_2 \rightarrow \varepsilon_2^*$ ,各激发态产率随时间的变化如图6(b)所示.发现分子稳定后保持基态的概率降为82%,但是通过光激发既得不到激子也得不到双激子.为了识别这时的激发产物,必须引入其他的激发态.假设此激发脉冲诱导的电子跃迁 $\varepsilon_2 \rightarrow \varepsilon_2^*$ 为单电子跃迁,则此激发态 $S_3$ 的电子占据为 $(F_{\varepsilon_1^*} = 0, F_{\varepsilon_2^*} = 1)$ .与激子占据相比, $S_3$ 中激发的电子占据了更高能量的能级,因此称 $S_3$ 为高能

激子. 将此时的演变态  $\{|\Phi_\mu(t)\rangle\}$  向  $S_3$  所对应的本征态  $\{|\varphi_\mu(t)\rangle\}$  作投影, 结果发现高能激子的产率达到18%. 所以,  $\hbar\omega = 3.0$  eV 所对应的光脉冲在 PPV 分子内激发产生了高能激子.

对于图 5 中所示的更高能量的光激发所诱导的电子跃迁, 一般结论为: 奇数能级之间的跃迁  $\varepsilon_{\text{odd}} \rightarrow \varepsilon_{\text{odd}}^*$  经弛豫最终产生激子; 而偶数能级之间的跃迁  $\varepsilon_{\text{even}} \rightarrow \varepsilon_{\text{even}}^*$  经弛豫最终产生高能激子; 而无论何种跃迁都无法直接产生自由的荷电载流子. 这一结论与 Hendry 和 Virgili 等的实验推论是一致的 [8,9]. 特别是, 本文给出的激子和高能激子的产生对光激发能量的依赖关系对聚合物在光电器件方面的不同应用将具有非常重要的指导意义. 比如, 在聚合物太阳能电池中, 人们希望经光激发获得更多的自由荷电载流子参与光电流, 既然荷电载流子已被证实来自于高能激子的解离, 因此, 应该控制光激发能量以提高高能激子的产率; 而在聚合物发光器件中, 人们则希望抑制荷电载流子的产生, 尽可能提高激子的产率.

### 3.1.2 PPV 分子电子跃迁与光激发强度 $E_0$ 的关系

前面通过设定光激发脉冲的强度  $E_0$  为定值, 研究了光激发能量  $\hbar\omega$  对 PPV 分子电子受激跃迁及光激发产物的影响. 然而, 在实际应用中, 光激发强度对聚合物分子中光激发的过程同样起着非常重要的作用. 一般的结论是, 随着光激发强度的增加, 目标能级之间的电子跃迁概率将增大. 而本文更关心的是, 由此导致的某些激发态的产率如何变化? 下面将基于实验分别讨论光激发强度对高能激子和双激子产率的影响.

#### 1) 光激发强度对高能激子产率的影响

图 5 的结果表明, 当光激发能  $\hbar\omega$  与  $\Delta E = \varepsilon_2^* - \varepsilon_2$  接近时, 电子将从  $\varepsilon_2$  跃迁至  $\varepsilon_2^*$ , 并且已明确光激发后产生高能激子. 与带边跃迁 ( $\varepsilon_1 \rightarrow \varepsilon_1^*$ ) 产生的激子相比, 高能激子当然处于更高的能量状态上, 而多余的能量势必降低激发的电子-空穴对与自由荷电载流子之间的能垒. 因此, 高能激子具有更小的束缚能, 更容易解离为自由荷电载流子参与光电流. 实验上, Hendry 和 Virgili 等课题组已把聚合物体系内光致载流子的根源解释为高能激子的解离 [8,9]. 另一方面, 实验上发现聚合物体系内光致载流子的产率随光激发强度的增加呈现出

超线性的增加趋势 [9]. 既然已明确光致载流子产生于高能激子的解离, 这应该意味着高能激子的产率随光激发强度的增加也呈现超线性的增加趋势. 基于此, 本文研究了光激发强度对高能激子产率的影响, 如图 7 所示. 发现在光激发强度不是很强时 ( $E_0 < 1.5$  MV/cm), 本文的理论结果与实验推论是一致的. 而当光激发强度较强时 ( $E_0 \geq 1.5$  MV/cm), 高能激子的产率随光激发强度的增加将逐渐趋于一个常数(在当前参数下大约为40%). 究其原因, 主要是在当前模型下, 随着光激发强度的进一步增强, 更深能级之间的跃迁(如  $\varepsilon_3 \rightarrow \varepsilon_3^*$ ) 将越来越明显, 从而抑制了  $\varepsilon_2 \rightarrow \varepsilon_2^*$  的跃迁概率.

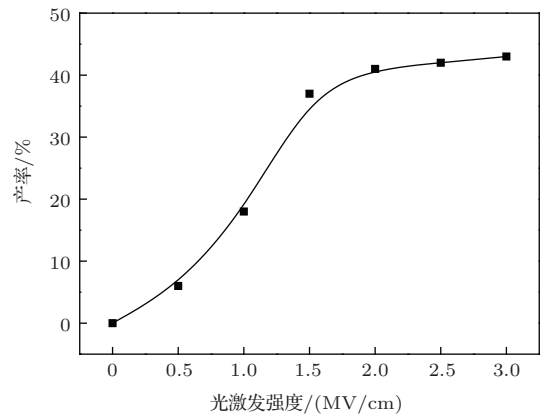


图 7 高能激子产率随光激发强度  $E_0$  的变化

#### 2) 光激发强度对双激子产率的影响

如前所述, 光激发脉冲诱导的带边跃迁 ( $\varepsilon_1 \rightarrow \varepsilon_1^*$ ) 不仅可以产生激子, 也可以产生双激子. 激子来自于单电子跃迁, 而双激子来自于双电子跃迁. 图 6 (a) 的结果说明在  $E_0 = 1.0$  MV/cm 的光激发强度下单电子跃迁的概率要远大于双电子跃迁, 因此, 激子是主要的光激发产物. 与激子相比, 双激子具备很多独特的性质, 如较高的光辐射量子效率 [31] 和反向极化 [10]. 那么, 有没有可能通过调控光激发脉冲使双激子成为主要的光激发产物呢? 首先看两个实验工作: (i) Kranzelbinder 课题组研究发现聚合物中的光致发光强度随着光脉冲强度的增加存在从线性到超线性的转变. 由于双激子较高的量子辐射效率, 他们把这种转变归结为双激子的产生 [31]. (ii) Klimov 课题组继而研究了 5 环 PPV 低聚物中光脉冲激发强度对激发态产生的影响, 并证明了在高激发强度下, 双激子可以有效形成 [32]. 这两个实验均表明双激子产率应该与

光脉冲的激发强度密切相关. 基于此, 本文将从理论的角度研究光激发强度对激子和双激子产率的影响.

首先, 把光激发强度固定为  $E_0 = 4 \text{ MV/cm}$ , 看激子和双激子产率随光激发能  $\hbar\omega$  的变化, 如图 8 所示. 发现激子和双激子产率随光激发能量的增加具有相似的变化规律, 特别是, 它们均在  $\hbar\omega = 2.6 \text{ eV}$  附近达到最大产率, 此处称之为峰值产率. 特别是, 发现在当前的光激发强度下, 无论如何改变光激发能量, 激子产率总是高于双激子产率, 即仅通过改变光激发能量, 无法有效获得双激子. 但是, 与图 6 的结果相比较, 此时双激子的产率已有明显提高, 峰值产率由 2% 增至 10%. 这说明双激子产率确实如实验所推测, 与光激发强度密切相关. 另外, 需要说明的是, 在当前模型下, 光激发强度  $E_0$  对 PPV 分子的电子结构也会产生明显的影响. 特别是能隙, 随着  $E_0$  的增强, 能隙由于斯塔克效应 (Stark effect) 会有所减小 [33,34]. 比如: 在当前参数下, 当光激发强度为  $E_0 = 1 \text{ MV/cm}$  时, 峰值跃迁出现在  $\hbar\omega = 2.7 \text{ eV}$  附近; 而当光激发强度增至  $E_0 = 4 \text{ MV/cm}$  时, 峰值跃迁则红移至  $\hbar\omega = 2.6 \text{ eV}$  附近.

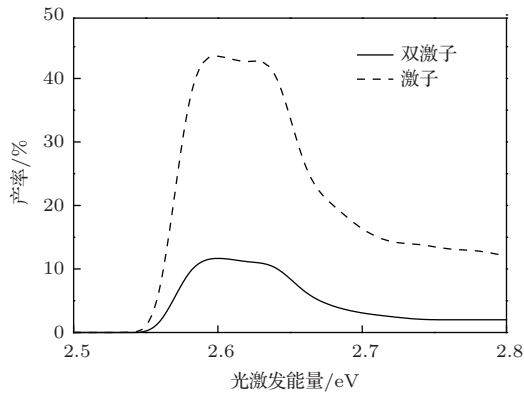


图 8 激子和双激子产率随光激发能量的变化, 光激发强度固定为  $E_0 = 4 \text{ MV/cm}$

为了更直观地说明光激发强度对双激子产率的影响, 图 9 给出了激子和双激子峰值产率随光激发强度的变化. 很明显, 对于激子和双激子的相对产率, 存在临界的光激发强度  $E_{0C}$ . 当  $E_0 < E_{0C}$  时, 激子产率总是高于双激子; 而当  $E_0 > E_{0C}$  时, 双激子产率将高于激子, 成为主要的光激发产物. 究其原因, 可以计算高激发强度下从价带顶能级  $\epsilon_1$  跃迁至导带底能级  $\epsilon_1^*$  的电子数. 发现, 由于较高的光激发强度,  $\epsilon_1 \rightarrow \epsilon_1^*$  的双电子跃迁概率呈现出

明显的增加趋势. 图 10 给出了当  $E_0 = 10 \text{ MV/cm}$  时, 能隙附近的本征能级电子占据数随时间的演变. 发现, 由于双电子跃迁概率的增加,  $\epsilon_1 \rightarrow \epsilon_1^*$  的电子跃迁数超过单电子, 达到了  $1.5e$  (即实现了两条能级  $\epsilon_1$  和  $\epsilon_1^*$  之间的粒子数反转). 如前所述,  $\epsilon_1 \rightarrow \epsilon_1^*$  的双电子跃迁将产生双激子. 因此, 当  $E_0 > E_{0C}$  时, 双激子必然成为主要的光激发产物. 因为双激子的量子辐射效率比激子高, 图 9 的结果就理论证实了 Kranzelbinder 课题组的实验推测, 即随着光激发强度的增加, 聚合物中的光致发光强度将呈现由线性至超线性的变化趋势 [31].

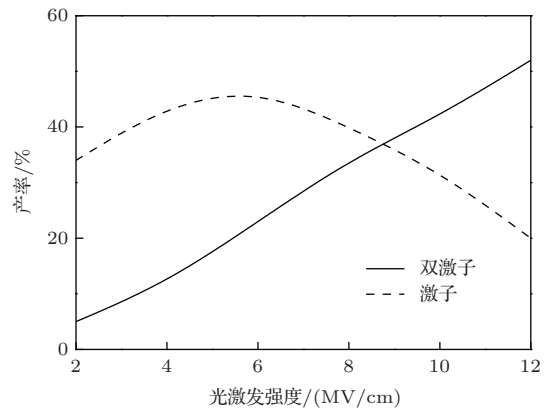


图 9 激子和双激子峰值产率随光激发强度的变化

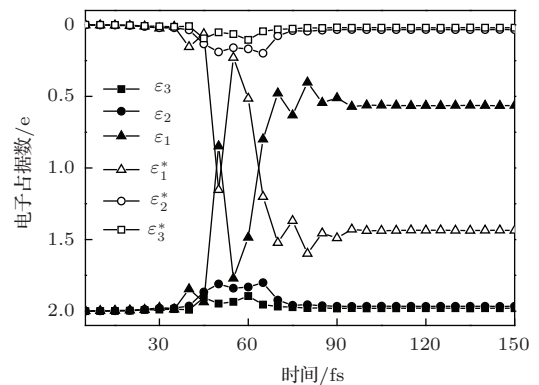


图 10 PPV 分子带边附件瞬时本征能级电子占据数  $F_\mu(t)$  随时间的变化 ( $E_0 = 10 \text{ MV/cm}$ ,  $\hbar\omega = 2.3 \text{ eV}$ )

另外, 需要澄清的是, 此处双激子的产生机理是否为  $\epsilon_1 \rightarrow \epsilon_1^*$  的双电子同时跃迁? 对于双激子的产生, 另有两种途径: (i) 双电子分步跃迁, 即  $\epsilon_1 \rightarrow \epsilon_1^*$  单电子跃迁首先产生激子, 然后激子激发导致二次电子跃迁最终产生双激子 [32,35]. (ii) 两个激子复合, 即两个分子中分别通过  $\epsilon_1 \rightarrow \epsilon_1^*$  单电子跃迁各产生一个激子, 当两个激子靠近时, 由于分子的自陷效应导致两个激子复合形成双激子 [36,37].

对于这两种双激子产生机理, 激子和双激子的产生必然会相互影响. 然而, 本文通过进一步检查在任意光激发脉冲下激子和双激子产率随时间的变化, 如图 6 (a), 发现激子和双激子总是同步产生的, 而不会彼此影响. 另外, 两个激子复合形成双激子的机理必须在小体系下才能实现, 即依赖于体系的紧闭效应. 而此处通过计算大分子中激子和双激子的产率, 证明无论分子链取多长, 在高激发强度的光脉冲下总能有效得到双激子. 因此, 此处双激子产生于  $\epsilon_1 \rightarrow \epsilon_1^*$  的双电子同时跃迁.

### 3.2 PPV 分子内激子与双激子受激辐射量子动力学研究

PPV 分子在外界光脉冲的作用下, 通过受激吸收可以诱导价带内电子跃迁至导带. 对于带边跃迁  $\epsilon_1 \rightarrow \epsilon_1^*$ , 已明确可产生激子和双激子. 由于分子内较强的电子-晶格相互作用, 电子激发同时诱导晶格弛豫. 因此, 激子和双激子的产生总会伴随着电子态和晶格结构的自洽弛豫. 就其能级结构而言, 激子和双激子形成后, 原来的带边能级  $\epsilon_1$  和  $\epsilon_1^*$  通过弛豫会进入能隙而成为深能级, 分别对应于  $\epsilon_{\text{down}}$  和  $\epsilon_{\text{up}}$ , 如图 11 所示. 对于激子 (a),  $\epsilon_{\text{down}}$  和  $\epsilon_{\text{up}}$  均为单电子占据; 而对于双激子 (b), 能级  $\epsilon_{\text{up}}$  为双电子占据,  $\epsilon_{\text{down}}$  无占据. 另外, 需要强调的是, 由于双激子为双电子激发, 晶格结构弛豫后诱导的晶格势场会更深. 因此, 双激子中两条深能级之间的能差  $\Delta E_{\text{Bx}} = \epsilon_{\text{up}} - \epsilon_{\text{down}}$  要小于激子  $\Delta E_{\text{Ex}} = \epsilon_{\text{up}} - \epsilon_{\text{down}}$ . 比如在当前参数下,  $\Delta E_{\text{Ex}} = 0.82 \text{ eV}$ , 而  $\Delta E_{\text{Bx}} = 0.24 \text{ eV}$ .

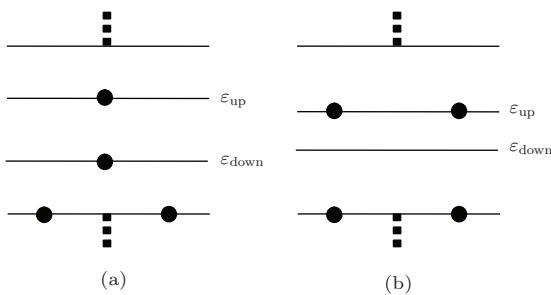


图 11 PPV 分子分别处于激子 (a) 和双激子 (b) 时的能级结构示意图 [黑实点表示电子 (忽略自旋)]

激子和双激子形成后, 由于高能级均有电子占据, 体系不稳定. 首先, 高能级中的电子会自发地向低能级跃迁. 如果这种跃迁是辐射性的, 则会释放出光子, 称为自发辐射, 这也是聚合物发光二极管

的物理基础 [2]. Li 课题组通过引入一组粒子数率方程模拟了自发辐射的动力学过程, 并解释了实验中的现象 [38]. 另外, 在激子或双激子自发辐射之前, 如果另有一个光子  $\hbar\omega$  入射 (且  $\hbar\omega = \epsilon_{\text{up}} - \epsilon_{\text{down}}$ ), 则会诱导高能级的电子跃迁至低能级, 同时释放出一个与入射光子完全相同的光子, 称为受激辐射 [6]. 通过激发态的受激辐射可实现光放大效应, 因此被视为聚合物激光的物理基础. 那么, 如何来模拟聚合物中激发态的受激辐射动力学行为呢? 此处, 通过引入飞秒脉冲电场模拟光激发脉冲, 将进一步研究聚合物分子分别处于激子和双激子时的受激辐射动力学过程.

#### 3.2.1 激子的受激辐射

首先, 设定 PPV 分子初始 ( $t = 0$ ) 为激子, 即  $\{|\Phi_\mu(0)\rangle\} = \{|\varphi_\mu(0)\rangle\}$  为激子占据, 如图 11 (a) 所示. 在  $t_c = 40 \text{ fs}$  时, 对分子施加形如 (6) 式的光激发脉冲, 研究激子两条定域能级 ( $\epsilon_{\text{down}}$  和  $\epsilon_{\text{up}}$ ) 间电子的受激跃迁行为. 取光激发脉冲的能量  $\hbar\omega = \Delta E_{\text{Ex}} = 0.82 \text{ eV}$ . 由于激子中两条定域能级均为单电子占据, 在此光脉冲作用下, 电子从高能级至低能级的受激辐射概率必然等同于从低能级至高能级的受激吸收概率. 因此, 分子尽管受到光脉冲的干扰, 但始终保持激子占据不变. 特别是, 激子在受激过程中, 通过受激辐射产生的光子与通过受激吸收消耗的光子恰好相互抵消. 所以, 仅依靠激子中两条定域能级之间的受激辐射无法获得光的放大效果.

另一方面, 尽管分子受激后仍保持激子占据, 但分子将不再处于纯粹的激子状态. 为了分析分子受激后的终态, 仍需将演变态  $\{|\Phi_\mu(t)\rangle\}$  向目标态  $\{|\varphi_\mu(t)\rangle\}$  作投影. 分析激子定域能级电子占据情况可知,  $\epsilon_{\text{down}} \rightarrow \epsilon_{\text{up}}$  电子跃迁将产生双激子, 而  $\epsilon_{\text{up}} \rightarrow \epsilon_{\text{down}}$  跃迁将使体系回复到基态. 因此, 此处目标态包括激子、双激子和基态. 图 12 给出了分子受激前后分别处于这三种态的概率. 初始, 分子完全处于激子状态, 而施加光脉冲后, 分子处于激子的概率迅速降至 50%. 相应的, 由于两条定域能级之间的电子跃迁概率完全相同, 双激子和基态的产率也完全一致, 在当前参数下均为 25%. 激子的这一受激过程可表示为

$$\text{Ex} \rightarrow 25\% \text{Bx} + 25\% \text{Gs} + 50\% \text{Ex},$$



其中, Ex为激子、Bx为双激子、Gs为基态. 也就是说, 激子通过受激最终形成的态是混和态, 包括25%的双激子、25%的基态和50%的激子. 需要强调的是, 此处通过激子受激也得到了双激子. 与前面双激子的产生机理不同, 这里双激子显然形成于双电子分步跃迁.

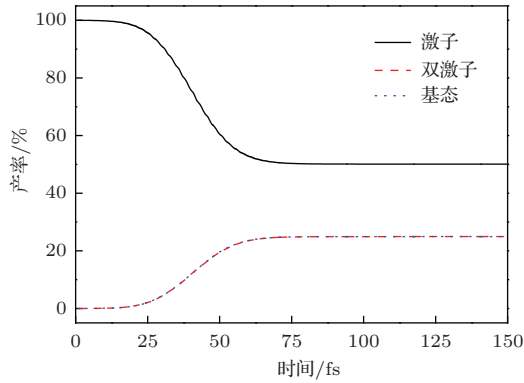


图12 PPV分子初始为激子, 施加光激发能量为  $\hbar\omega = 0.82$  eV的光脉冲前后, 分子分别处于激子(黑实线)、双激子(红划线)和基态(蓝点线)的概率

### 3.2.2 双激子的受激辐射

下面, 设定PPV分子初始( $t = 0$ )为双激子, 即  $\{|\Phi_\mu(0)\rangle\} = \{|\varphi_\mu(0)\rangle\}$  为双激子占据, 如图11(b)所示. 在  $t_c = 40$  fs时, 对分子施加  $\hbar\omega = \Delta E_{Bx} = 0.24$  eV的光激发脉冲, 研究其两条定域能级 ( $\epsilon_{down}$  和  $\epsilon_{up}$ ) 间电子的受激跃迁行为. 与激子受激过程不同的是, 双激子受激过程中定域能级间出现了明显的电子跃迁, 如图13所示. 双电子占据能级  $\epsilon_{up}$  的电子占据数在光脉冲的作用下迅速降至  $1.18e$ , 而空占据能级  $\epsilon_{down}$  的电子占据数则相应增至  $0.82e$ . 这意味着双激子受激后有  $0.82e$  由  $\epsilon_{up}$  跃迁至  $\epsilon_{down}$ . 而由于  $\epsilon_{up} \rightarrow \epsilon_{down}$  的电子跃迁是偶极允许的, 所以双激子受激过程中能量的损耗应该以光子发射的形式完成. 即双激子通过定域能级之间的受激辐射可以实现光的放大.

事实上, 双激子的受激辐射存在两种不同的模式. 从双激子定域能级电子占据情况看,  $\epsilon_{up} \rightarrow \epsilon_{down}$  的单电子跃迁产生激子, 而双电子跃迁则使分子回复到基态. 因此, 此处计算了双激子在受激前后分子分别处于双激子、激子和基态的概率, 如图14所示. 发现双激子受激后, 分子处于双激子的概率迅速降至35%. 相应的, 分子处于激子和基态的概率增加, 分别达到48%和17%. 这一

过程可描述为

$$Bx \rightarrow 35\%Bx + 17\%Gs + 48\%Ex.$$

即双激子受激后, 有48%的概率演变为激子, 或者说释放出单光子的概率为48%; 而另有17%的概率退变为基态, 并伴随着同等概率的双光子发射. 当然, 也有可能存在另外一种形式的受激辐射过程: 首先双激子以65%的概率演化为激子, 然后产生的激子在弛豫之前再以17%的概率退变为基态, 每一步均伴随相应概率的单光子发射. 然而, 从图14可以看到激子和基态的产生是同步的, 彼此之间并不相互影响. 因此, 双激子在受激过程中至基态的退变过程应该是双光子同时发射过程.

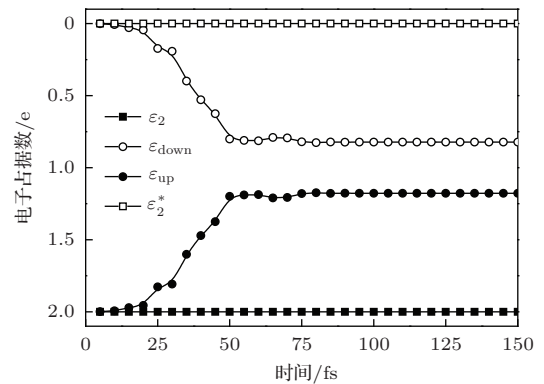


图13 PPV分子初始处于双激子时, 带边附件瞬时本征能级电子占据数  $F_\mu(t)$  在光脉冲作用下随时间的变化 ( $\hbar\omega = 0.24$  eV)

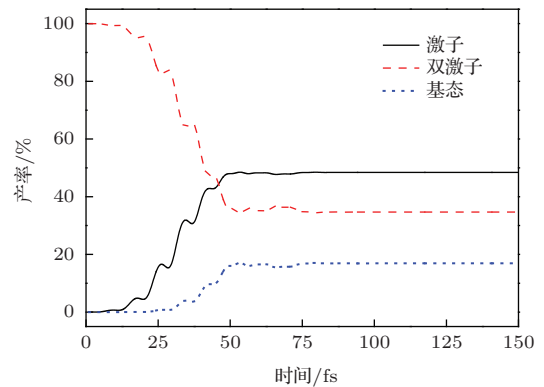


图14 PPV分子初始处于双激子时, 施加激发能量为  $\hbar\omega = 0.24$  eV的光脉冲前后, 分子分别处于激子(黑实线)、双激子(红划线)和基态(蓝点线)的概率

当然, 与PPV分子基态时的受激吸收过程类似, 无论是激子还是双激子的受激辐射都与光激发脉冲的能量  $\hbar\omega$  和强度  $E_0$  密切相关. 首先, 激子和双激子受激辐射过程中均存在峰值跃迁, 且峰值均出现在  $\hbar\omega = \Delta E_{Ex(Bx)}$  处. 因此, 前面讨论中只给

出了两种激发态峰值跃迁时受激辐射的动力学过程. 需要指出的是, 由于它们受激辐射过程中所施加的光激发脉冲的能量远小于分子基态时的光学能隙, 这可以很大程度地避免分子在受激辐射过程中的自吸收. 因此, 聚合物材料可以作为非常好的激光材料<sup>[6]</sup>. 另外, 光激发强度对于以上受激过程也存在非常明显的影响. 简单来说, 光激发强度可以一定程度地提高激子或双激子受激辐射过程中电子跃迁的概率. 但是, 同样由于模型中  $E_0$  对分子能级结构的影响, 特别是考虑到激子和双激子定域能级能量差异本身就非常小, 此处只研究了光激发强度较弱时的情况 ( $E_0 \leq 0.5$  MV/cm).

#### 4 结论和展望

深刻理解共轭聚合物中的光物理过程对于该类体系在光电器件方面的进一步应用是至关重要的. 基于此, 本文通过引入飞秒脉冲电场模拟外界光脉冲, 研究了聚合物分子中的受激吸收和受激辐射量子动力学过程. 对于聚合物分子的受激吸收, 本文结合实验重点讨论了分子经光激发后到底产生了哪些激发态, 各自的产率与光脉冲的关系是什么? 发现聚合物分子中的初始光激发态只能是电子-空穴的束缚态, 包括: 激子、双激子和高能激子. 特别是, 本文给出了这些激发态产率和光激发能量及强度的定量关系. 对于聚合物分子的受激辐射, 本文假定分子初始分别处于激子和双激子状态, 重点讨论了光脉冲作用下各态中定域能级之间的受激过程. 发现激子通过受激辐射无法实现光的放大, 但可以通过进一步受激吸收形成双激子. 而双激子通过受激辐射可以实现光放大, 且其受激辐射有两种不同模式: 同时释放出两个光子退变至基态, 或释放出一个光子演变为激子.

需要进一步说明的是, 尽管本文模型中采用的是PPV分子, 但模型中只把分子视为一维的分子链, 而忽略了实际PPV分子内热诱导或溶剂诱导的苯环的旋转效应. 另外, 随着聚合物太阳能电池光伏材料能隙的不断降低, 由于热损耗导致的晶格振动效应势必增强. 而分子内由于较强的电子-晶格相互作用, 晶格热振动必然会影响电子态的分布, 反之亦然. 如何将分子内的因素考虑进来, 进一步研究共轭聚合物分子的受激过程将是下一步考虑的重点. 另外, 在共聚物及D/A异质结界面

处, 光激发将导致界面电荷转移形成电荷转移态. 此类体系内的受激过程, 特别是电荷转移态的产生与光脉冲及界面的关系也是下一步值得关注的问题.

#### 参考文献

- [1] Heeger A J, Kivelson S, Schreiffer J R 1988 *Rev. Mod. Phys.* **60** 781
- [2] Friend R H, Gymer R W, Holmes A B, Burroughes J H, Marks R N, Taliani C, Bradley D D C, Dos Santos D A, Brédas J L, Lögdlund M, Salaneck W R 1999 *Nature* **397** 121
- [3] Feng Z H, Hou Y B, Shi Q M, Liu X J, Teng F 2010 *Chin. Phys. B* **19** 098601
- [4] Tobjörk D, Kaihovirta N J, Mäkelä T, Pettersson F S, Österbacka R 2008 *Org. Electron* **9** 931
- [5] Hide F, DiazGarcia M A, Schwartz B J, Andersson M R, Pei Q B, Heeger A J 1996 *Science* **273** 1833
- [6] Samuel I D W, Turnbull G A 2007 *Chem. Rev.* **107** 1272
- [7] Wang L X, Zhang D C, Liu D S, Han S H, Xie S J 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2547 (in Chinese) [王鹿霞, 张大成, 刘德胜, 韩圣浩, 解士杰 2003 物理学报 **52** 2547]
- [8] Hendry E, Schins J M, Candeias L P, Siebbeles L D A, Bonn M 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 196601
- [9] Virgili T, Marinotto D, Manzoni C, Cerullo G, Lanzani G 2005 *Phys. Rev. Lett.* **94** 117402
- [10] Sun X, Fu R L, Yonemitsu K, Nasu K 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 2830
- [11] Paucka T, Henniga R, Perner M, Lemmera U, Siegner U, Mahrta R F, Scherfb U, Müllenb K, Bässler H, Göbela E O 1995 *Chem. Phys. Lett.* **244** 171
- [12] Ruini A, Caldas M J, Bussi G, Molinari E 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 206403
- [13] Gao K, Liu X J, Liu D S, Xie S J 2008 *Phys. Lett. A* **372** 2490
- [14] Wohlgenannt M, Tandon K, Mazumdar S, Ramasesha S, Vardeny Z V 2001 *Nature* **409** 494
- [15] Jailaubekov A E, Willard A P, Tritsch J R, Chan W L, Sai N, Gearba R, Kaake L G, Williams K J, Leung K, Rossky P J, Zhu X Y 2013 *Nature Mater.* **12** 66
- [16] Grancini G, Maiuri M, Fazzi D, Petrozza A, Egelhaaf H-J, Brida D, Cerullo G, Lanzani G 2013 *Nature Mater.* **12** 29
- [17] Bakulin A A, Rao A, Pavelyev V G, van Loosdrecht Paul H M, Pshenichnikov M S, Niedzialek D, Cornil J, Beljonne D, Friend R H 2012 *Science* **335** 1340
- [18] Gao K, Xie S J, Yin S, Liu D S 2011 *Org. Electron.* **12** 1010
- [19] Sun Z, Li Y, Gao K, Liu D S, An Z, Xie S J 2010 *Org. Electron.* **11** 279
- [20] Sun Z, An Z, Li Y, Liu W, Liu D S, Xie S J 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4150 (in Chinese) [孙震, 安忠, 李元, 刘文, 刘德胜, 解士杰 2009 物理学报 **58** 4150]

- [21] An Z, Wu C Q, Sun X 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 216407
- [22] Gao K, Liu X J, Liu D S, Xie S J 2007 *Phys. Rev. B* **75** 205412
- [23] Chandross M, Mazumdar S, Jeglinski S, Wei X, Varde-ny Z V, Kwock E W, Miller T M 1994 *Phys. Rev. B* **50** 14702
- [24] Su W P, Schrieffer J R, Heeger A J 1979 *Phys. Rev. Lett.* **42** 1698
- [25] Johansson A A, Stafström S 2004 *Phys. Rev. B* **69** 235205
- [26] Brankin R W, Gladwell I, Shampine L F *RKSUITE: Software for ODE IVPS*, (<http://www.netlib.org>) [2014-05-08]
- [27] Mizes H A, Conwell E M 1994 *Phys. Rev. B* **50** 11243
- [28] Liu D S, Zhao J Q, Wei J H, Xie S J, Mei L M 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 1327 (in Chinese) [刘德胜, 赵俊卿, 魏建华, 解士杰, 梅良模 1999 物理学报 **48** 1327]
- [29] Colaneri N F, Bradley D D C, Friend R H, Burn P L, Holmes A B, Spangler C W 1990 *Phys. Rev. B* **42** 11670
- [30] Kraabel B, Klimov V I, Kohlman R, Xu S, Wang H L, McBranch D W 2000 *Phys. Rev. B* **61** 8501
- [31] Kranzelbinder G, Nisoli M, Stagira S, Silvestri S D, Lanzani G, Müllen K, Scherf U, Graupner W, Leising G 1997 *Appl. Phys. Lett.* **71** 2725
- [32] Klimov V I, McBranch D W, Barashkov N, Ferraris J 1998 *Phys. Rev. B* **58** 7654
- [33] Schindler F, Lupton J M, Müller J, Feldmann J, Scherf U 2006 *Nature Mater* **5** 141
- [34] Pramanik A, Kang H S 2011 *J. Chem. Phys.* **134** 094702
- [35] Mazumdar S, Guo F, Meissner K, Fluegel B, Peyghambarian N, Kuwata-Gonokami M, Sato Y, Ema K, Shimano R, Tokihiro T, Ezaki H, Hanamura E 1996 *J. Chem. Phys.* **104** 9292
- [36] Wang X D, Chen K, Sun X 2001 *Synth. Met.* **119** 221
- [37] Pasquinelli M A, Yaron D 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 8082
- [38] Li S, Tong G P, George T F 2009 *J. Phys. Chem. B* **113** 15231

# Dynamical study on the stimulated absorption and emission in a conjugated polymer\*

Wang Wen-Jing<sup>1)†</sup> Meng Rui-Xuan<sup>2)</sup> Li Yuan<sup>3)</sup> Gao Kun<sup>2)3)‡</sup>

1) (School of Physics and Electronic Engineering, Qilu Normal University, Jinan 250013, China)

2) (School of Physics, State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China)

3) (School of Chemistry and Biochemistry, Georgia Institute of Technology, Atlanta 30332, USA)

( Received 8 May 2014; revised manuscript received 3 June 2014 )

## Abstract

By applying a femtosecond electric pump pulse to a poly(*p*-phenylene vinylene) (PPV) molecule, we theoretically investigate the dynamical processes for its stimulated absorption and emission. The simulations are performed within the framework of an extended version of one-dimensional Su–Schrieffer–Heeger tight-binding model combined with a nonadiabatic evolution method. Firstly, we set the molecule initially lying in the ground state, by which we give the relation between different stimulated transition modes and the photoexciting pulse. Analysis of the final states shows that we can only obtain some electron-hole binding states by an external optical excitation for the molecule, which includes exciton, biexciton, and high-energy exciton. We have calculated their yields and find that they are determined by the optical excitation energy. In addition, based on the experimental observations, we separately investigate the effect of the optical excitation intensity on the yields of biexciton and high-energy exciton. The calculated results are consistent with the corresponding experimental speculations. Finally, by setting the molecule lying in an exciton or a biexciton, we focus on the stimulated emission process between their generated intragap states. Effects of the optical excitation energy and intensity on them are separately analyzed. These results might be of great importance for further improving the optical applications of polymers, especially for optimizing the polymer photovoltaic and laser properties.

**Keywords:** polymer, stimulated absorption, stimulated emission, exciton

**PACS:** 79.60.Fr, 78.40.Me, 42.55.Ah, 71.35.Cc

**DOI:** 10.7498/aps.63.197901

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21161160445), the State Scholarship Fund of China, the Natural Science Foundation of Shandong Province (Grant No. ZR2013AM019), and the Independent Innovation Foundation of Shandong University, China (Grant No. 2012ZD034).

† Corresponding author. E-mail: [wj8686@163.com](mailto:wj8686@163.com)

‡ Corresponding author. E-mail: [gk@sdu.edu.cn](mailto:gk@sdu.edu.cn)