

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

王文静 李冲 张毛毛 高琨

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

Wang Wen-Jing Li Chong Zhang Mao-Mao Gao Kun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 177201 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20190432

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190432>

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

共轭聚合物中均匀无序对极化子输运动力学的影响

Effects of uniform disorder on polaron dynamics in conjugated polymers

物理学报. 2015, 64(6): 067201 <https://doi.org/10.7498/aps.64.067201>

基于窄带隙聚合物的高性能可见-近红外光伏探测器

High performance visible-near infrared photovoltaic detector based on narrow bandgap polymer

物理学报. 2017, 66(22): 228501 <https://doi.org/10.7498/aps.66.228501>

利用单分子光学探针测量幂律分布的聚合物动力学

Single molecule optical-probes measured power law distribution of polymer dynamics

物理学报. 2016, 65(21): 218201 <https://doi.org/10.7498/aps.65.218201>

杂质离子对有机共轭聚合物中极化子动力学性质的影响

Dynamics of polarons in organic conjugated polymers with impurity ions

物理学报. 2016, 65(6): 067202 <https://doi.org/10.7498/aps.65.067202>

Bathocuproine/Ag复合电极对于聚合物光伏器件效率和稳定性的影响

Effects of bathocuproine/Ag composite anode on the performances of stability polymer photovoltaic devices

物理学报. 2015, 64(10): 108801 <https://doi.org/10.7498/aps.64.108801>

环状聚合物及其对应的线性链熔体在启动剪切场下流变特性的分子动力学模拟研究

Rheological properties of ring and linear polymers under start-up shear by molecular dynamics simulations

物理学报. 2019, 68(13): 138301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190403>

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*

王文静^{1)†} 李冲²⁾ 张毛毛²⁾ 高琨^{2)‡}

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)

(2019年3月27日收到; 2019年6月15日收到修改稿)

基于激子输运在聚合物给体/富勒烯(或非富勒烯)受体异质结太阳能电池光伏过程中的重要作用, 本文结合最新的实验进展, 从理论上提出了由非均匀场驱动的超快激子输运机制. 动力学模拟采用扩展的一维 Su-Schrieffer-Heeger 紧束缚模型结合非绝热的量子动力学方法, 而非均匀场主要考虑了由受限电荷诱导的非均匀电场和分子排列相关的非均匀构型场. 研究发现: 非均匀电场和构型场均可驱动激子实现超快输运, 其输运速度比由传统的 Förster 或 Dexter 机制主导的激子输运可分别提高 1 和 2 个数量级. 另外, 本文重点分析了这两种非均匀场对激子输运的驱动机制, 定量计算了它们各自诱导的驱动力. 最后, 针对影响这两种非均匀场分布的因素(包括受限电荷相对聚合物分子的距离和聚合物分子线性排列的斜率), 讨论了它们对激子输运动力学的影响.

关键词: 聚合物, 光伏效应, 激子输运**PACS:** 72.80.Le, 72.40.+w, 71.35.-y**DOI:** 10.7498/aps.68.20190432

1 引言

基于共轭聚合物的有机太阳能电池 (organic solar cell, OSC), 因其质量轻、柔性半透明、光电特性易调制以及可大面积卷对卷印刷等优势, 近年来备受关注, 并成为目前热门的研究领域之一^[1-3]. 随着新型共轭聚合物等有机分子的合成、器件结构的优化和光伏机理认识的不断突破, 单结有机太阳能电池的光电转换效率已突破 15%^[4], 利用多结器件的互补吸收, 其级联器件的效率甚至已达到了 17.3%^[5]. 尽管如此, 与近年同样备受关注的有机/无机杂化钙钛矿太阳能电池和传统的硅基太阳能电池相比, 有机太阳能电池的效率仍然偏低. 特别

是, 有机太阳能电池的效率距其理论预测的极限值存在不小的差距^[6]. 因此, 如何在大面积的光伏模块上实现稳定的高效率值依然是有机太阳能电池研究急需解决的问题^[7]. 造成这一现状的根本原因是聚合物等有机分子较强的电子-晶格相互作用. 由于该作用, 聚合物内光激发产生的电子-空穴对同时诱导晶格畸变, 使其被束缚在晶格势场中, 最终形成空间局域的激子^[8-10], 其局域度可以通过引入束缚能定量描述. 据报道, 聚合物内的激子束缚能约可达到 0.5 eV^[11,12], 仅靠室温热能 (0.026 eV) 无法将其解离为自由载流子形成光电流. 实际应用中, 一般是把聚合物光伏体系设计为电子给体 (D)/受体 (A) 结构. 当光激发产生的激子输运至 D/A 界面, 便可在界面势差异诱导的驱动力作用

* 国家自然科学基金 (批准号: 11674195) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: wwj8686@163.com‡ 通信作者. E-mail: gk@sdu.edu.cn

下实现解离, 此即为由激子图像主导的电荷分离过程^[13,14].

同时, 由于聚合物内的激子可通过辐射或非辐射跃迁的方式退激发至基态, 时间尺度一般为 100 ps—1 ns, 即激子寿命^[15]. 因此, 激子图像主导的电荷分离过程要求激子必须在其寿命之内输运至 D/A 界面, 否则, 光激发的能量将会被耗散掉. 目前, 聚合物等有机体系内的激子输运一般被认为是由 Förster^[16] 和 Dexter^[17] 两种机制决定的激子扩散过程. 由于扩散速度的限制, 激子在聚合物内的扩散长度约仅能达到 10 nm^[18,19], 这远小于聚合物的光吸收长度 (约 100 nm). 因此, 早期的双层平面 D/A 异质结有机太阳能电池要求功能层非常薄, 这虽然提高了激子到达 D/A 界面的效率, 却同时降低了光的吸收效率, 导致器件光伏性能并没有达到预期. 基于此, 研究人员进一步改进了有机功能层的结构, 设计了 D/A 分子共混的体异质结太阳能电池, 使上述问题得到解决, 并由此大幅度提高了器件光伏效率^[20]. 但是, 基于 D/A 体异质结构的光伏层内, 由于激子扩散长度的限制, D/A 相分离尺度要控制在 10 nm 范围以内, 这对于聚合物等柔性的有机体系难以完全实现. 特别是, 如此小的相分离尺度大幅度限制了载流子在光伏层内的输运, 这对器件光伏性能的进一步提升造成了困难. 可见, 要设计更高效的有机太阳能电池, 必须对激子输运机制有新的认识, 并在此基础上探索实现激子超快输运的方法.

聚合物体系内的激子是否可以实现超快输运呢? 随着飞秒超快技术和瞬态探测技术的发展, 一些最新的实验现象间接或直接证实了这一疑问. 2012 年, Kaake 等^[21] 率先通过瞬态光致吸收光谱实验指出, 在某些高效的聚合物光伏体系内, 有高达 70% 的电荷可在 100 fs 内实现分离. 根据由 Förster 和 Dexter 两种机制决定的激子扩散过程, 激子不可能在如此短的时间内集中输运至 D/A 界面实现电荷分离. 那么, 是什么原因导致了聚合物光伏体系内如此高比例的超快电荷分离呢? 目前, 主流的图像把原因归结为激子在形成之初的离域性^[22–24], 即在聚合物分子内初始的光激发态在前 100 fs 内并未完成弛豫. 激发态的离域性一方面有效地降低了电子-空穴对的束缚能, 另一方面大幅度地提高了其输运速度. 激子超快输运更直接的实验证据也相继被报道^[25,26]. 比如, Jin 等^[26] 于

2018 年设计了一种有机纳米纤维, 由 poly(di-*n*-hexylfluorene) 分子晶状物作核, polyethylene glycol 和 polythiophene 作为冠状分子分别与核的中间和两端相连. 这种非均匀的构型由于存在激子产生能的梯度, 导致激子沿着核由中心位置向末端位置超快输运, 输运长度达到 200 nm. 总体而言, 人们已经认识到激子超快输运的实现取决于聚合物体系的构型及微观形貌, 但是, 对于激子超快输运的机制和更详细的动力学过程仍缺乏足够的认识. 基于以上问题, 本文提出了聚合物内由非均匀场驱动的超快激子输运机制, 并对其输运的动力学过程进行了模拟和讨论.

2 模型与方法

共轭聚合物一般由 sp^2 杂化的碳原子聚合而成, 如聚乙炔 (PA)、聚对苯乙炔 (PPV) 和聚噻吩 (PT) 等, 由于其 $2p_z$ 轨道中的 π 电子未参与成键, 可沿分子链方向发生离域, 导致此类聚合物具备功能性. 本工作为简单起见, 选取具有基态非简并特性的顺式聚乙炔 (cis-PA) 作为研究对象. 为了突出该体系较强的电子-晶格相互作用和准一维的特点, 采用扩展的 Su-Schrieffer-Heeger (SSH) 模型^[27]. 根据顺式聚乙炔分子的链状结构, 其哈密顿量为 (忽略电子自旋指标)

$$H = -t_{n,n+1} \sum_n (C_{n+1}^+ C_n + C_n^+ C_{n+1}) + \frac{1}{2} K \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2 + \frac{1}{2} M \sum_n \dot{u}_n^2. \quad (1)$$

其中, 第一项描述了电子在相邻格点 n 和 $n+1$ 之间的跃迁,

$$t_{n,n+1} = t_0 - \alpha (u_{n+1} - u_n) - (-1)^n t_e, \quad (2)$$

t_0 为格点均匀排列时相邻格点之间电子的跃迁积分, α 为电子-晶格相互作用常数, u_n 为第 n 个格点相对其平衡位置的位移, t_e 则突出了顺式聚乙炔的基态非简并特性, 称为简并破缺参数. C_n^+ (C_n) 为第 n 个格点上的电子产生 (湮灭) 算符. (1) 式中的第二项和第三项分别从经典的角度描述了分子链格点的弹性能和动能. K 为格点间弹性力常数, M 为格点质量.

由以上哈密顿量出发, 可以求解体系的晶格结构和电子结构. 当体系处于基态时, 其晶格结构呈

现均匀二聚化的特点, 而其电子结构则具有半导体的性质^[9,11]. 如果体系受激, 价带内的电子获得能量可以跃迁至导带, 形成激发态. 考虑带边跃迁, 价带顶的一个电子跃迁至导带底, 晶格完全弛豫后则形成激子^[10]. 本文的理论模拟将以激子作为初始态, 考虑它在非均匀场下的动力学演化过程 (不同场的哈密顿量将在下节分别给出). 无外场时, 体系保持初始态不变, 一旦施加外场, 体系将经历演化. 晶格的演化遵从经典的牛顿运动方程

$$M\ddot{u}_n = -K(2u_n - u_{n+1} - u_{n-1}) + 2\alpha[\rho_{n,n+1}(t) - \rho_{n-1,n}(t)] - \lambda M\dot{u}_n + X. \quad (3)$$

其中, $\rho_{n,n'}$ ($n' = n \pm 1$) 为密度矩阵, 定义为

$$\rho_{n,n'}(t) = \sum_{\mu} \psi_{\mu}^*(n, t) f_{\mu} \psi_{\mu}(n', t). \quad (4)$$

$\psi_{\mu}(n, t) = \langle n | \psi_{\mu}(t) \rangle$ 是电子态 $|\psi_{\mu}(t)\rangle$ 在 Wannier 表象中向 $|n\rangle$ 的投影. f_{μ} ($= 0, 1, 2$) 是与时间无关的电子分布函数, 仅由初始态的电子占据决定. 另外, 为了描述格点能量向外界环境中的耗散, (3) 式中引入了格点振动的阻尼项, λ 为阻尼因子. 体系 $\psi_{\mu}(n, t)$ 的演化则遵从含时薛定谔方程

$$i\hbar \frac{\partial \psi_{\mu}(n, t)}{\partial t} = -t_{n,n+1} \psi_{\mu}(n+1, t) - t_{n,n-1} \psi_{\mu}(n-1, t) + \Pi. \quad (5)$$

需要强调的是, (3) 式和 (5) 式中的 X 和 Π 分别为外场对体系晶格和电子态演化的影响, 具体形式将在第 3 节根据不同的外场给出. 从 (3) 式和 (5) 式可以看到, 体系晶格和电子态在整个演化过程中是耦合在一起的. 这说明晶格的演化可以在不同势能面上展开, 即本工作采用的是非绝热的量子动力学方法. 固定边界条件下, 耦合方程 (3) 式和 (5) 式通过 8 阶可控步长的 Runge-Kutta 方法求解.

3 结果与讨论

模型中的参数根据顺式聚乙炔选取^[28]: $\alpha = 41$ eV/nm, $t_0 = 2.5$ eV, $t_e = 0.05$ eV, $K = 2100$ eV/nm², $M = 1.35 \times 10^6$ eV·fs²/nm². 尽管如此, 本文的结论同样适用于其他聚合物分子体系. 下面, 本文将结合聚合物光伏体系内禀存在或外界可调的两种非均匀场 (包括由极化或受限电荷诱导的非均匀电场和分子排列相关的非均匀构型场), 分别提

出它们的理论模型, 继而对它们驱动的激子超快输运动力学过程进行理论模拟. 在动力学模拟之初, 假定激子已在聚合物链中产生.

3.1 非均匀电场驱动的激子超快输运

在实际的聚合物光伏体系内, 非均匀电场总是内禀存在的. 在其 D/A 界面附近, 聚合物链的取向更为无序, 各种缺陷也不可避免, 这造成 D/A 界面附近的部分电荷被限制, 从而形成受限电荷. 另外, 由于 D/A 分子结构差异及它们的相对位置和取向不同, D/A 界面附近电荷密度存在突变. 这些因素都会诱导 D/A 界面附近存在局域的非均匀电场^[29,30]. 除了内禀因素外, 通过向聚合物光伏体系掺杂向电性添加剂 (electrotropic additives) 或具备极性的分子, 其内部的非均匀电场也可以人为的产生或调控^[31,32]. 以往工作中, 通过引入线性梯度的电场已经对激子的超快输运和解离动力学过程进行了模拟, 并基于此解释了有机太阳能电池内观察到的超快电荷分离现象^[33]. 本工作选取更接近实际情况的非均匀电场形式. 假定聚合物链的右端点附近存在一个受限正电荷 (电荷量为 $|e|$), 如图 1 所示, d 为电荷与链右端点的距离. 根据点电荷的电场形式, 受限电荷诱导的电场沿聚合物链的分布为

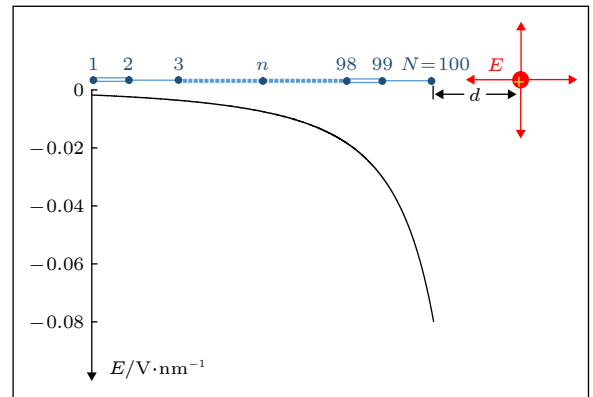


图 1 受限正电荷 (电荷量为 $|e|$) 相对于聚合物链的位置, d 为电荷与链右端点的距离; 曲线为 $d = 3$ nm 时电场强度沿分子链的分布, 负号表示电场的方向与分子链的正方向相反

Fig. 1. Schematic diagram about the position of a confined charge ($q = |e|$) relative to the polymer chain, d shows the distance between the charge and the right chain-end; the curve describes the distribution of the induced electric field E along the polymer chain with the case of $d = 3$ nm, where the minus sign means that the direction of the electric field is opposite to that of the chain.

$$E_n = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{|e|}{r_n^2}, \quad (6)$$

其中, 负号表示电场的方向与分子链的正方向相反, ϵ_0 为真空介电常数, $\epsilon_r (=2)$ 为聚合物链的相对介电常数. $r_n = [(N-n)a + u_n + d]$ 是聚合物链第 n 个格点至受限电荷的距离, $N = 100$ 为链总格点数, $a = 0.122$ nm 为链晶格常数.

在动力学模拟中, 为了避免数值错误, 电场 E_n 并不是瞬时开启的, 而是以半高斯的形式平滑地随时间 t 开启, 即

$$E_n(t) = \begin{cases} -\frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{|e|}{r_n^2} \exp\left[-(t-t_c)^2/t_w^2\right], & t \leq t_c, \\ -\frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{|e|}{r_n^2}, & t > t_c, \end{cases} \quad (7)$$

其中, t_c 为电场达到稳定分布所对应的时刻, t_w 是电场开启过程相关的时间参量. 通过比较, 发现这两个时间参量会对动力学过程产生影响, 但本工作突出的是稳定后的非均匀电场对激子运输的影响. 因此, 以下模拟中这两个时间参量取固定值, 即 $t_c = 30$ fs 和 $t_w = 15$ fs. 由此出发, 受限电荷诱导的非均匀电场的哈密顿量为

$$H_E = e \sum_n r_n E_n(t) (C_n^+ C_n - 1). \quad (8)$$

将 (8) 式与 (1) 式合并, 即可分别得到非均匀电场对体系晶格和电子态演化的贡献,

$$X = e E_n(t) [\rho_{n,n}(t) - 1], \quad (9)$$

$$\Pi = e r_n E_n(t) \psi_\mu(n, t). \quad (10)$$

在本工作的模型中, 影响非均匀电场在聚合物链上分布的主要因素是受限电荷与链右端点的距离 d . 图 1 中的曲线给出了 $d = 3$ nm 时, 开启后 ($t > t_c$) 的电场沿分子链的分布. 可见, 电场强度沿分子链的方向迅速增加, 呈现出了明显的非均匀特点. 以产生在 $n_c = 30$ (n_c 为激子中心位置) 附近的激子为初始态, 一旦开启以上形式的非均匀电场, 激子将经历演化. 如图 2 所示, 本文给出了激子在演化过程中分子链晶格结构随时间的变化, 即 $y_n = (-1)^n (2u_n - u_{n+1} - u_{n-1})/4$. 可以发现, 在非均匀电场的驱动下, 激子自其初始位置沿分子链向右运输, 大约在 $t = 2000$ fs (或 2 ps) 时, 激子到达分子链的右端并反弹. 就其总体过程而言, 激子在 2 ps 时间内运输的距离达到了 5 nm, 即其平均运输速度高达 2.5 nm/ps. 这一速度值比由 Förster

或 Dexter 扩散机制主导的激子运输速度值 (约 0.1 nm/ps) 提高了 1 个量级 [16–19]. 可见, 非均匀电场能够驱动激子沿分子链超快运输.

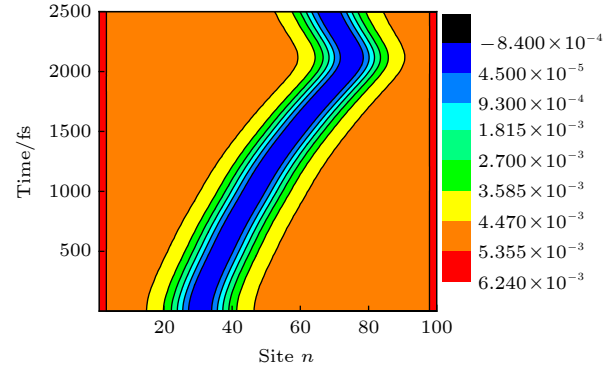


图 2 激子在非均匀电场 ($d = 3$ nm) 驱动下沿聚合物链超快运输对应的晶格动力学演化, 其初始产生时的中心位置为 $n_c = 30$

Fig. 2. Time evolution about the lattice configuration of an exciton in a polymer chain driven by a nonuniform electric field with $d = 3$ nm, where the exciton is initially generated at a central position of $n_c = 30$.

然而, 激子作为中性态为什么能够在电场的驱动下实现运输呢? 以往的研究表明 [34,35]: 激子在均匀电场的作用下一般呈现极化的行为, 即激子内的电子和空穴在电场力的作用下不再完全重合, 而是沿分子链有一定程度的分离, 从而造成激子内出现等量异号的极化电荷. 图 3 的插图给出了 $t = 1000$ fs 时激子在电场下的极化电荷分布 $q_n(t) = e[\rho_{n,n}(t) - 1]$. 可见, 激子中心的右侧出现了极化的负电荷, 而其左侧则出现了极化的正电荷. 如果电场是均匀场, 正负极化电荷所处的电场强度相同, 那么激子整体所受的电场力为零, 激子无法运输. 但是, 本工作中所采用的电场为非均匀场, 极化的负电荷所处的电场强度要高于正电荷, 这将导致激子整体受到沿分子链向右的电场力, 这正是激子运输驱动力的来源, 即 $F = \sum_n q_n(t) E_n(t)$. 随着激子沿分子链向右运输, 它感受到的电场强度迅速增加 (如图 1 曲线所示), 这造成激子的极化程度显著增强. 一方面, 激子内极化的正负电荷量增多; 另一方面, 正负电荷所处的电场差异增强. 因此, 驱动力 F 随着时间或激子的运输将迅速增大. 定量的计算结果如图 3 所示, 与以上的分析一致.

此处, 聚合物链内激子的运输速度可以通过调控非均匀电场沿分子链的分布进一步提高. 由 (6) 式可知, 受限电荷与链右端点的距离 d 是影响

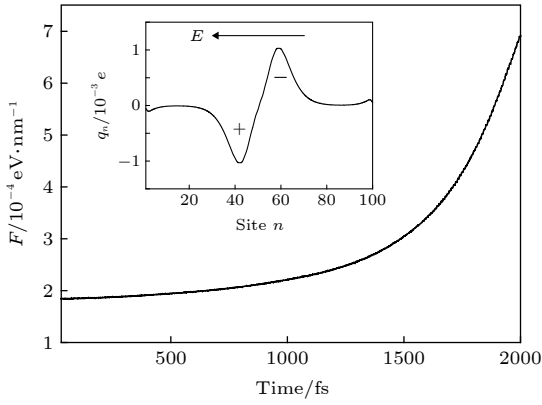


图3 非均匀电场诱导激子运输的驱动力 F 随时间的变化; 插图为 $t = 1000$ fs 时激子内极化的正电荷与负电荷的分布

Fig. 3. Variation of the driving force F as a function of the time. The inset presents the polarized positive charges and negative charges in the exciton at the time $t = 1000$ fs.

非均匀电场分布的重要因素. 图4给出了激子的中心位置 n_c 在不同非均匀电场(通过改变 d 调控)驱动下随时间的演化. 很明显, 随着距离 d 的减小, 激子将更快地到达分子链的右端. 当 $d = 1$ nm 时, 激子中心大约经历 1.5 ps 就从其初始位置 $n_c = 30$ 到达链的右端, 并且其中心位置可以达到 $n_c = 80$, 随后激子将在链端反射呈现振荡的行为. 可见, 当受限电荷与链右端点的距离 d 减小至 1 nm 时, 激子的平均运输速度可增至约 4 nm/ps. 至于不同 d 值时激子到达链端所呈现出的不同振荡行为, 这主要取决于不同情况下的激子运输速度. 激子运输速度越大, 激子的振荡行为越明显. 当 $d = 3$ nm 或 $d = 5$ nm 时, 激子到达链端也会振荡, 但振荡

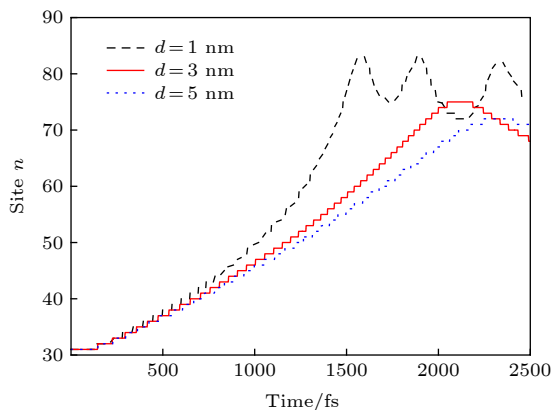


图4 不同非均匀电场(通过改变 d 调控)驱动下激子中心位置 n_c 随时间的演化

Fig. 4. Time evolution of the exciton center n_c along the polymer chain driven by different nonuniform electric fields, which can be modulated by changing the value of d .

周期和幅度将分别变长和变弱. 另外, 需要补充两点: 一方面, 受限电荷与链右端点的距离 d 存在临界值, 当 d 小于此临界值时, 受限电荷在分子链右侧区域诱导的电场将足以使激子解离, 相关图像以往已有报道^[34,35], 此处不再赘述; 另一方面, 在模型处理中, 本工作假定受限电荷正好处于分子链的延长线上, 这与实际情况可能不符. 当受限电荷处于任意位置时, 对激子运输起作用的电场实际为受限电荷诱导的电场沿分子链的分量. 这种情况下, 电场分量沿分子链的分布也是非均匀的, 以上图像同样适用.

3.2 非均匀构型场驱动的激子超快运输

基于 D/A 结构的聚合物光伏体系内, 特别是 D/A 界面处, 由于侧链基团、空间结构及其他无序效应的影响, 聚合物分子之间通常会呈现非均匀的排列^[36]. 比如考虑两条聚合物分子链, 在其耦合区域, 非均匀的排列将导致它们之间的相互作用也是非均匀的. 因此, 沿分子链方向必定存在与分子间的排列构型相对应的非均匀场, 本文称之为非均匀构型场. 为简单起见, 本工作构造了两条呈线性排列的分子链, 如图5所示. 每条分子链的总格点数均为 $N = 100$, 沿分子链方向垂直最近邻格点间的距离 d_n 呈线性减小的趋势, 即

$$d_n = k \cdot (N - n) \cdot a + d_N, \quad (11)$$

其中, k 代表分子链之间线性排列的斜率; $a = 0.122$ nm 为晶格常数; d_N 为分子链右端点对应的垂直最近邻格点间距离, 取 $d_N = 0.24$ nm. 引入垂直最近邻格点间的电子跃迁项 $t_{\perp}(n)$ 描述分子链之间的相互作用, 它的大小取决于 d_n , 见(12)式^[37],

$$t_{\perp}(n) = \frac{t_0}{10} \exp(1 - d_n/5). \quad (12)$$

为了研究该非均匀构型场对激子运输的影响,

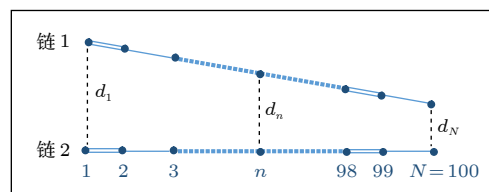


图5 线性排列构型的耦合双分子链, d_n 为分子链垂直最近邻格点间的距离

Fig. 5. Schematic diagram of two coupled polymer chains with a linear interchain packing configuration, where d_n indicates the distance between the vertical-neighbor sites.

在动力学模拟之初, 假定激子已经在第 1 条链上产生, 其中心位置为 $n_c = 30$. 同时, 为了避免数值错误, 两条分子链之间的相互作用 $t_{\perp}(n)$ 也不是瞬时开启的, 而是以半高斯的形式平滑地随时间 t 开启, 即

$$t_{\perp}(n, t) = \begin{cases} t_{\perp}(n) \exp[-(t - t_c)^2/t_w^2], & t \leq t_c, \\ t_{\perp}(n), & t > t_c, \end{cases} \quad (13)$$

其中的时间参量也固定为 $t_c = 30$ fs 和 $t_w = 15$ fs. 由此出发, 分子链线性排列对应的非均匀构型场的哈密顿量为

$$H_{1,2} = - \sum_n t_{\perp}(n) (C_{1,n}^+ C_{2,n} + C_{2,n}^+ C_{1,n}). \quad (14)$$

其中 1 和 2 分别为两条分子链的指标, 如图 5 所示. 将 (14) 式与 (1) 式合并, 将分别得到非均匀构型场对体系晶格和电子态演化的贡献,

$$X = 0, \quad (15)$$

$$H_{1(2)} = -t_{\perp}(n)\psi_{2(1),\mu}(n, t). \quad (16)$$

开启以上形式的非均匀构型场后, 激子将经历演化. 在以上模型中, 分子排列的非均匀构型场可通过改变分子链之间线性排列的斜率 k 进行调控. 图 6 给出了 $k = 0.03$ 时激子在演化过程中分子链晶格结构 y_n 随时间的变化. 发现: 在构型场开启之初 (1—50 fs), 初始产生在第 1 条链上的激子由于链间相互作用迅速向第 2 条链扩展, 但保持其中心位置 $n_c = 30$ 不变; 当激子在两条链之间扩展至一定程度, 在非均匀构型场的驱动下, 激子自其初始位置沿分子链向右运输, 大约在 $t = 200$ fs (或 0.2 ps) 时, 激子到达分子链的右端. 总体而言, 激子在 0.2 ps 时间内运输的距离达到了约 6 nm, 即其平均运输速度高达 30 nm/ps. 这一速度值不仅比 Förster 或 Dexter 机制主导的激子运输速度提高了 2 个量级, 也比由前面非均匀电场驱动的激子运输速度提高了 1 个量级.

下面将深入分析激子在此线性构型场驱动下超快运输的物理机制. 以往的静态研究已表明分子链间的相互作用强度将会对激子的产生能有重要影响^[12]. 具体来说, 激子的产生能会随着分子链间相互作用强度的增强而减小. 本文的模型处理中, 分子链间的相互作用强度 $t_{\perp}(n)$ 是通过改变分子链间的距离 d_n 来调控的. 图 7 中的插图给出了 $k = 0.03$ 时, 激子的产生能 ΔE 随分子链间距离 d_n 的变化. 很明显, 链间距越小, 激子产生能越低, 这一

能量梯度必将沿分子链方向诱导激子运输的驱动力 F , 可以简单地通过 $F = -(\Delta E_{n+1} - \Delta E_n)/a$ 求出. 如图 7 所示, 本文给出了 $k = 0.03$ 时, 线性构型场所诱导的激子驱动力沿分子链的分布. 一方面, 驱动力为正, 这将驱动激子沿分子链正方向运输. 另一方面, 驱动力沿着分子链的正方向逐渐增强, 这将导致激子沿分子链运输的速度逐渐加快, 这与图 6 的模拟结果是一致的. 特别是, 通过对比非均匀电场和构型场诱导的激子运输驱动力 (图 3 和图 7), 发现线性构型场诱导的驱动力要比前者高 2 个数量级, 这导致线性构型场驱动的激子运输速度更快.

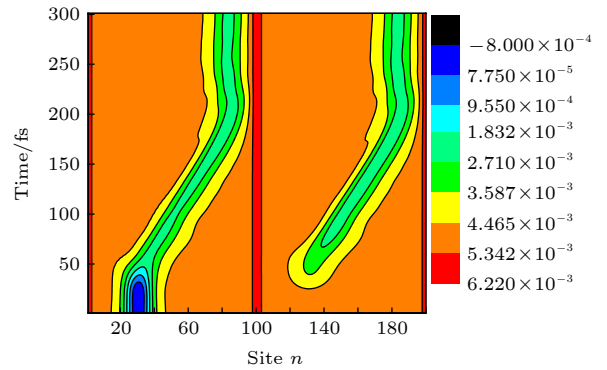


图 6 激子在线性链间构型场 ($k = 0.03$) 驱动下在分子间扩展及沿分子链运输的晶格动力学演化, 激子初始产生在第 1 条分子链上, 中心位置为 $n_c = 30$

Fig. 6. Time evolution about the lattice configuration of an exciton in two coupled polymer chains driven by the nonuniform configuration field with a linear coefficient $k = 0.03$.

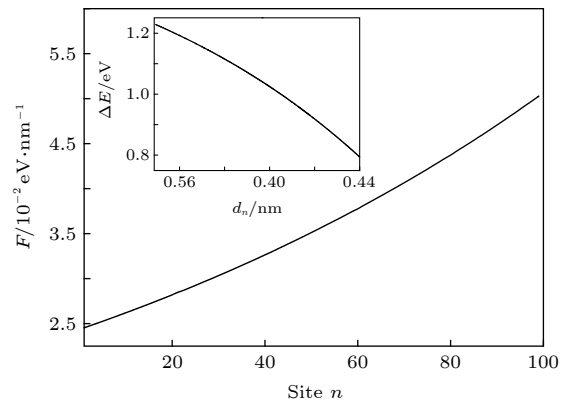


图 7 线性构型场 ($k = 0.03$) 诱导的激子驱动力 F 沿分子链的分布, 插图为激子产生能 ΔE 随链间距离 d_n 的变化

Fig. 7. Distribution of the driving force F along polymer chains driven by a linear configuration with $k = 0.03$. The inset presents the dependence of the exciton creation energy ΔE upon the interchain distance d_n .

根据前面的模型处理 (见 (11) 式), 耦合分子链线性构型场的分布可以通过改变其斜率 k 来调控, 也就是说, 激子沿分子链运输的速度必定与 k 的取值密切相关. 图 8 给出了不同 k 值时激子中心位置 n_c 随时间的演化. 发现: 线性构型场驱动的激子运输速度可以通过改变其斜率 k 调控. 特别是, 存在最优化的斜率值 $k = 0.03$, 此时激子运输速度最快. 当 $k < 0.03$ 时, 由于沿分子链方向激子产生能的梯度趋于减小, 驱动力 F 必将减弱, 因此激子运输的速度将减慢. 极端的情况是分子链均匀排列, 即 $k = 0$ 时, 激子的产生能在分子链各处均相等, 激子将保持不动. 当 $k > 0.03$ 时, 由于模型处理中固定了链右端点的距离 $d_N = 0.24$ nm, 这导致分子链左侧区域的链间距过大, 这对激子产生能的影响将变小, 因此激子运输的速度也趋于减慢. 同样, 可以考虑极端情况, 即 $k \rightarrow \infty$ 时, 模型体系左侧分子链间的距离趋于无限远, 第 2 条链对第 1 条链内产生的激子无任何影响, 激子也将保持其初始位置不动. 当然, 实际的分子排列构型一般不是线性的, 形式可能要复杂得多. 但是, 对于耦合的分子链, 其耦合区域的分子间距离总是存在局部的递减趋势, 这一变化必将诱导激子产生能沿分子链方向的梯度 (或激子运输的驱动力), 从而驱动激子超快运输.

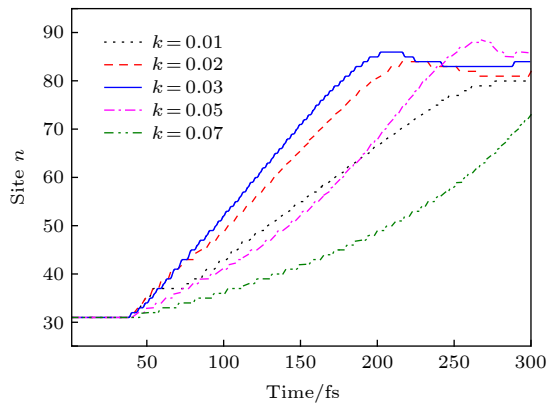


图 8 不同线性分子排列构型场 (通过改变 k 调控) 下激子中心位置 n_c 随时间的演化

Fig. 8. Time evolution of the exciton center n_c along polymer chains driven by different configuration fields, which can be modulated by changing the value of k .

4 结 论

本文结合聚合物光伏体系内禀存在或外界可调的两种非均匀场 (包括由极化或受限电荷诱导的

非均匀电场和分子排列相关的非均匀构型场), 分别提出了它们的理论模型, 继而对它们驱动的激子超快输运动力学过程进行了理论模拟. 发现: 非均匀电场下, 由于激子极化的正负电荷所处的电场强度不同, 导致激子整体受到沿分子链方向的电场力, 从而驱动激子超快运输; 非均匀构型场下, 由于激子在不同耦合区域产生能的差异, 诱导沿分子链方向激子运输的驱动力, 从而驱动激子超快运输. 本工作中, 非均匀电场和构型场驱动的激子运输速度比由传统的 Förster 或 Dexter 机制主导的激子运输速度可分别提高 1 和 2 个数量级. 这些结果丰富了大家对聚合物光伏体系内激子超快运输的认识, 并从理论上提出了该体系内实现激子超快运输的新机制, 为进一步提高器件的光伏效率提供了新的思路.

参考文献

- [1] Ameri T, Khoram P, Min J, Brabec C J 2013 *Adv. Mater.* **25** 4245
- [2] An Q S, Zhang F J, Zhang J, Tang W H, Deng Z B, Hu B 2016 *Energy Environ. Sci.* **9** 281
- [3] Yu H Z 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 027201 (in Chinese) [於黄忠 2013 *物理学报* **62** 027201]
- [4] Yuan J, Zhang Y Q, Zhou L Y, Zhang G C, Yip H L, Lau T K, Lu X H, Zhu C, Peng H J, Johnson P A, Leclerc M, Cao Y, Ulanski J, Li Y F, Zou Y P 2019 *Joule* **3** 1
- [5] Meng L X, Zhang Y M, Wan X J, Li C X, Zhang X, Wang Y B, Ke X, Xiao Z, Ding L M, Xia R X, Yip H L, Cao Y, Chen Y S 2018 *Science* **361** 1094
- [6] Janssen R A J, Nelson J 2013 *Adv. Mater.* **25** 1847
- [7] Cheng P, Zhan X W 2016 *Chem. Soc. Rev.* **45** 2544
- [8] Bjorgaard J A, Köse M E 2015 *RSC Adv.* **5** 8432
- [9] Scholes G D, Rumbles G 2006 *Nat. Mater.* **5** 683
- [10] Wang W J, Meng R X, Li Y, Gao K 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 197901 (in Chinese) [王文静, 孟瑞璇, 李元, 高琨 2014 *物理学报* **63** 197901]
- [11] Ruini A, Caldas M J, Bussi G, Molinari E 2002 *Phys. Rev. Lett.* **88** 206403
- [12] Gao K, Liu X J, Liu D S, Xie S J 2008 *Phys. Lett. A* **372** 2490
- [13] Kaake L G, Moses D, Heeger A J 2015 *Phys. Rev. B* **91** 075436
- [14] Heeger A J 2014 *Adv. Mater.* **26** 10
- [15] Dimitrov S, Schroeder B, Nielsen C, Bronstein H, Fei Z, McCulloch I, Heeney M, Durrant J 2016 *Polymers* **8** 14
- [16] Förster T 1948 *Ann. Phys.* **2** 55
- [17] Dexter D L 1953 *J. Chem. Phys.* **21** 836
- [18] Menke S M, Holmes R J 2014 *Energy Environ. Sci.* **7** 499
- [19] Mikhnenko O V, Blom P W M, Nguyen T Q 2015 *Energy Environ. Sci.* **8** 1867
- [20] Scarongella M, de Jonghe-Risse J, Buchaca-Domingo E, Causa M, Fei Z, Heeney M, Moser J E, Stingelin N, Banerji N 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 2908
- [21] Kaake L G, Jasieniak J J, Bakus R C, Welch G C, Moses D,

- Bazan G C, Heeger A J 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 19828
- [22] Kaake L G, Moses D, Heeger A J 2013 *J. Phys. Chem. Lett.* **4** 2264
- [23] Kaake L G, Zhong C, Love J A, Nagao I, Bazan G C, Nguyen T Q, Huang F, Cao Y, Moses D, Heeger A J 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 2000
- [24] Smith S L, Chin A W 2015 *Phys. Rev. B* **91** 201302
- [25] Najafov H, Lee B, Zhou Q, Feldman L C, Podzorov V 2010 *Nat. Mater.* **9** 938
- [26] Jin X U, Price M B, Finnegan J R, Boott C E, Richter J M, Rao A, Menke S M, Friend R H, Whittell G R, Manners I 2018 *Science* **360** 897
- [27] Su W P, Schrieffer J, Heeger A J 1979 *Phys. Rev. Lett.* **42** 1698
- [28] Heeger A J, Kivelson S, Schrieffer J, Su W P 1988 *Rev. Mod. Phys.* **60** 781
- [29] Hu D, Yu J, Wong K, Bagchi B, Rossky P J, Barbara P E 2000 *Nature* **405** 1030
- [30] Yao H, Qian D, Zhang H, Qin Y, Xu B, Cui Y, Yu R, Gao F, Hou J H 2018 *Chin. J. Chem* **36** 491
- [31] Yuan Y, Reece T J, Sharma P, Poddar S, Ducharme S, Gruverman A, Yang Y, Huang J S 2011 *Nat. Mater.* **10** 296
- [32] Karak S, Page Z A, Tinkham J S, Lahti P M, Emrick T, Duzhko V V 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 103303
- [33] Meng R X, Li Y, Gao K, Qin W, Wang L X 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 20546
- [34] Zhao E H, Sun X, Chen K, Fu R L 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 1778 (in Chinese) [赵二海, 孙鑫, 陈科, 付柔励 2000 物理学报 **49** 1778]
- [35] Sun X, Fu R L, Yonemitsu K, Nasu K 2000 *Phys. Rev. Lett.* **84** 2830
- [36] McMahon D P, Cheung D L, Troisi A 2011 *J. Phys. Chem. Lett.* **2** 2737
- [37] McEniry E J, Wang Y, Dundas D, Todorov T N, Stella L, Miranda R P, Fisher A J, Horsfield A P, Race C P, Mason D R, Foulkes W M C, Sutton A P 2010 *Eur. Phys. J. B* **77** 305

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

Wang Wen-Jing^{1)†} Li Chong²⁾ Zhang Mao-Mao²⁾ Gao Kun^{2)‡}¹⁾ (*Institute 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*)

(Received 27 March 2019; revised manuscript received 15 June 2019)

Abstract

Due to the exciton migration dynamics playing an important role in the photovoltaic process of organic solar cells, which are usually composed of polymer donor and fullerene (or non-fullerene) acceptor, in this paper we propose a new strategy to achieve the ultrafast exciton migration in polymers. Here, the effects of some nonuniform fields on the exciton migration dynamics in polymers are emphasized, such as the nonuniform electric field and the nonuniform polymer packing configuration field. Both of the two kinds of nonuniform fields can be intrinsically existent or modulated in an actual photovoltaic system. In this work, the nonuniform electric field and the nonuniform configuration field are assumed to be separately created by a confined charge and a linear polymer packing, therefore, their model Hamiltonian is established. In dynamical simulations of the exciton migration dynamics in polymers, an extended version of one-dimensional Su-Schrieffer-Heeger tight-binding model combined with a nonadiabatic evolution method is employed. It is found that the nonuniform electric field and the nonuniform configuration field both can drive exciton to an ultrafast migration process. Compared with the exciton migration speed dominated by the traditional Förster or Dexter mechanism, the exciton migration speed dominated by the nonuniform electric field and that by the nonuniform configuration field can be increased by one and two orders of magnitude, respectively. In addition, the driving mechanisms of the two kinds of nonuniform fields for the exciton migration dynamics are separately clarified, where the corresponding driving forces are also quantitatively calculated. Finally, in view of the factors affecting the distributions of the two kinds of nonuniform fields (such as the distance d between confined charge and polymer, and the linear packing slope k between polymers), we discuss their effects on the exciton migration dynamics. It is found that the exciton migration in polymer can be apparently accelerated by shortening the distance d between confined charge and polymer, and there exists a critical value of d , beyond which the exciton will be dissociated into free charges in its migration process. For the linear packing slope k between polymers, we find that there exists an optimal value, at which the exciton has the highest migration speed in polymers.

Keywords: polymers, photovoltaic effect, exciton migration**PACS:** 72.80.Le, 72.40.+w, 71.35.-y**DOI:** 10.7498/aps.68.20190432

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11674195).

† Corresponding author. E-mail: wj8686@163.com

‡ Corresponding author. E-mail: gk@sdu.edu.cn