

双分子链中非线性多激子态的动力学研究

符晓倩 吕思远 王鹿霞

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

Fu Xiao-Qian Lü Si-Yuan Wang Lu-Xia

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 197301 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200104

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200104>

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

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

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>

WS₂与WSe₂单层膜中的A激子及其自旋动力学特性研究

Dynamics of A-exciton and spin relaxation in WS₂ and WSe₂ monolayer

物理学报. 2019, 68(1): 017201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181769>

单分子动力学研究大肠杆菌单链结合蛋白与单链DNA的结合过程

Binding process between E.coli SSB and ssDNA by single-molecule dynamics

物理学报. 2018, 67(8): 088201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180109>

类钠离子光电子角分布的非偶极效应

Non-dipole effects in the angular distributions of photoelectrons on sodium-like ions

物理学报. 2017, 66(4): 043201 <https://doi.org/10.7498/aps.66.043201>

钫原子磁偶极超精细结构常数及其同位素的磁偶极矩的理论计算

Ab initio calculation of hyperfine-structure constant *A* of Fr and evaluation of magnetic dipole moments of Fr isotopes

物理学报. 2019, 68(9): 093101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190113>

双分子链中非线性多激子态的动力学研究^{*}符晓倩 吕思远 王鹿霞[†]

(北京科技大学数理学院物理系, 北京 100083)

(2020 年 1 月 15 日收到; 2020 年 6 月 28 日收到修改稿)

在超快激光激发下分子聚集体内有多个激子产生. 针对具有链间耦合的双分子链系统, 应用密度矩阵理论, 在偶极-偶极近似和算符算术平均值近似下通过求解量子主方程计算了不同双链构型下的多激子动力学过程. 研究发现在光激发作用下的多激子离域在双链分子系统中, 在能量表象下形成激子态能带. 激子态能带的宽度和激子占据能级随双分子链构型的不同而不同. 对于链间和链内均为 H 型排列的分子链, 激子态能带变宽, 激子态优先占据在高能级上. 在不同能级下的激子具有不同的动力学演变特点. 若链间耦合较强, 激子态通过链间耦合传递, 与分子是否直接受到激发没有直接关系, 激发态在两个链内的转移周期与最近邻的链间耦合有直接关系.

关键词: 耦合双分子链, 偶极-偶极近似, 密度矩阵理论, 多激子动力学**PACS:** 73.63.-b, 63.20.kd, 78.20.Jq**DOI:** 10.7498/aps.69.20200104

1 引言

激子的动力学问题无论在无机半导体领域^[1,2]还是在有机分子领域^[3,4]一直是理论和实验物理学家关注的问题, 激子动力学过程涉及的能量转移^[5]和电荷输运过程^[6]关系到相关器件的工作效率, 对分子激子动力学过程的深入理解有助于探究分子器件的工作机理, 进一步提高工作效率. 随着飞秒激光技术的发展和纳米光刻技术的成熟, 在强场激发作用下^[7]或与金属纳米粒子耦合^[8-11]的体系中, 分子可能受到强激发而产生多激子现象, 多激子的传导与解离必将影响相关器件的工作效率. 因此, 深入研究多激子在分子体系内的动力学过程将是重要的科学问题.

激子在半导体量子点结构的动力学过程近年来有较多的研究^[12-16]. 例如, Garagiola 和 Osenda^[14]研究了球形量子点中的激子性质, 发现激子结合能和量子点的核半径的关系表现出很强的非线性行

为. Tahara 和 Kanemitsu^[15]探索瞬态吸收信号的系统中的多重激子相干现象, 发现了多激子偶极振荡与共振频率间的关系. Mehata 和 Ratnesh^[16]通过连续的离子层吸附和反应, 考察了壳层对量子点光学特性和激子动力学的影响, 发现了量子点的生长与壳层的表面钝化间的关系. 相比于量子点体系, 在分子体系内的多激子动力学研究要少得多. 目前有关分子中的激子动力学研究主要有: 利用泡利主方程描述局域弗伦克尔激子态随时间的演变^[17]; 将激光脉冲优化理论应用于弗伦克尔激子模型, 研究超快优化激光脉冲对激子动力学的影响^[18]; 在染色团分子聚集体中用密度矩阵理论分析了分子跃迁能量波动的相干作用^[19]等等, 但是这些工作在激子-激子非线性耦合动力学方面并没有给出详细的讨论. 目前实验上已验证了在分子聚集体内, 单体跃迁偶极矩之间的强烈耦合作用能够改变紫外可见光谱上的吸收特征, 而适宜的酸度或离子强度等都会促使卟啉的吸收带分裂, 从而出现 J 型聚集体红移锐化的谱带和 H 型聚集体蓝移宽化的谱

^{*} 国家自然科学基金 (批准号: 11774026, 21961132023) 资助的课题.[†] 通信作者. E-mail: luxiaawang@sas.ustb.edu.cn

带^[20], 这些实验结果给出了非局域激子态的特征, 但在激子间耦合效应等方面没有过多的分析. 在共轲聚合物方面, 链间相互作用对聚合物中激发态的影响已有较多研究^[21–25]. 比如, Qiu^[21], Sun 和 Stafström^[22], Zhang 等^[23], Meng 等^[24], Johansson 和 Stafström^[25] 研究了共轲聚合物中电荷的转移, 指出在没有电场的作用下, 聚合物体系中加入的电荷由于强的链间耦合作用不会局域在一条链上而是扩散到相邻的几条链上. 截止目前, 据我们调研, 分子聚集体中链间耦合对激子动力学的影响还没有研究过.

我们曾用密度矩阵理论模拟了一维分子链中激子的动力学过程, 详细研究了单分子链中激子态的动力学过程^[26]. 为了简单起见, 采用全同分子组成的一维分子链^[26], 研究发现在强场作用下多激子态产生, 其动力学过程与激光脉冲的宽度有关, 且激发态的形成对理解激子动力学过程非常重要. 我们知道溶液中的分子聚集体的构型很复杂, 在形成分子链的同时也会形成二维分子平面或三维分子聚集体. 根据我们的调研目前对二维分子面系统的激子动力学过程没有深入地讨论, 也没有考虑链间相互作用对激发态动力学的影响, 但是多激子动力学过程对二维材料及三维分子聚集体的电荷输运性质至关重要. 本文首先对双分子耦合链系统的多激子问题进行研究, 为将来进一步研究二维分子面和三维分子聚集体中的多激子问题提供理论基础.

本论文针对具有链间耦合的双链系统, 考虑链间耦合对分子聚集体激子态的影响, 研究其动力学过程, 讨论耦合的分子链在不同聚集条件下的激子态能级分布.

2 理论模型及相关公式

对于单分子链系统, 分子的有序排列有 H 型分子链和 J 型分子链^[27]. 所谓 H 型分子链指的是分子链的方向与其偶极矩方向垂直 (如图 1(a) 和图 1(b) 中的每条单链位形); J 型分子链中分子链的方向与其偶极矩方向平行 (如图 1(c) 中每条单链的位形). 为了系统研究双分子链系统中的激子动力学过程, 我们按照分子的偶极矩方向设计了 3 种双分子链模型, 分别为 H–H 型: 两条分子链的链内和链间偶极矩均为 H 型排列 (图 1(a)); H–J 型: 两条分子

链内和链间偶极矩分别为 H 型和 J 型排列 (图 1(b)); J–H 型: 两条分子链内和链间偶极矩分别为 J 型和 H 型排列 (图 1(c)). 本文中为了简单起见, 设分子链中的分子全同且只考虑其二能级模型, 忽略强激光作用下的激子-激子湮灭过程. 令分子 m 的绝热单分子基态为 φ_{mg} , 基态能为零, 绝热单分子激发态的能量是 E_m . 系统总的哈密顿量为

$$H(t) = H_{\text{exc}} + H_{\text{field}}(t), \quad (1)$$

其中 H_{exc} 为激子的哈密顿量, 表达式为

$$H_{\text{exc}} = E_g + \sum_m E_m B_m^+ B_m + \sum J_{mn} B_m^+ B_n, \quad (2)$$

其中 $m(n)$ 表示分子链中分子的序数, 在双链耦合的体系中仍然将分子序数统一排序, 若一条链中有 N 个分子, 分子序数为 $1-N$ 的属于第一条分子链, 分子序数为 $N+1$ 到 $2N$ 的属于第二条分子链, 且第 m 个分子与第 $N+m$ 个分子在链间最近邻. 转移算符 $B_m^+ = |\varphi_{me}\rangle \langle \varphi_{mg}|$ 表示第 m 个分子的电子激发转移耦合, E_g 表示激子基态能量, 这里设为 0, E_m 表示第 m 个分子第一激发态能量, J_{mn} 表示链内或链间激子有效库仑相互作用矩阵元, 在偶极-偶极近似下, 电荷转移矩阵元可以表示为

$$J_{mn} = \frac{1}{|\mathbf{R}_{mn}|^3} [(\mathbf{d}_m \cdot \mathbf{d}_n^*) - 3(\mathbf{d}_m \cdot \mathbf{n})(\mathbf{n} \cdot \mathbf{d}_n^*)]. \quad (3)$$

这里 \mathbf{R}_{mn} 代表 m 分子和 n 分子之间的位移矢量, \mathbf{n} 代表沿分子链方向的单位向量, 满足 $\mathbf{n} = \mathbf{R}_{mn}/|\mathbf{R}_{mn}|$, 而 $\mathbf{d}_m = d_m \mathbf{e}_m$ 代表分子偶极矩, \mathbf{e}_m 为第 m 个分子偶极矩的单位向量. 为了方便起见我们用 \tilde{J}_{12} 表示最近邻的链间耦合. 在 (1) 式中, $H_{\text{field}}(t)$ 为外场和

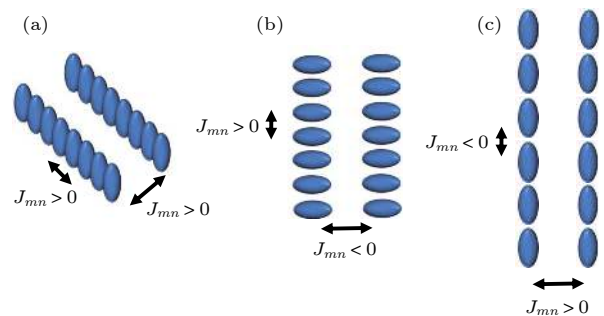


图 1 双分子链耦合的结构示意图 (a) H–H 型排列; (b) H–J 型排列; (c) J–H 型排列. J_{mn} 为分子间的耦合作用矩阵元

Fig. 1. Schematic diagram of the coupling of two molecular chains: (a) H–H type; (b) H–J type; (c) J–H type. J_{mn} is the matrix element of intermolecular coupling action.

系统相互作用项, 其具体形式为

$$H_{\text{field}}(t) = -\mathbf{E}(t) \sum_m \mathbf{d}_m B_m^+ + \text{H.c.}, \quad (4)$$

外场的表达式为

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{n}_E E(t) \exp(-i\omega_0 t) + \text{c.c.}, \quad (5)$$

式中 \mathbf{n}_E 代表外场的单位向量, ω_0 代表脉冲频率. 设外场为高斯型脉冲, 满足表达式 $E(t) = E_0 \times \exp(-4 \ln 2 (t - t_p)^2 / \tau_p^2)$, 其中 τ_p 代表脉冲宽度, t_p 为脉冲最大值对应的时间, E_0 是振幅.

应用密度矩阵理论并引入密度矩阵算符 $\hat{\rho}(t)$ 描述双分子链系统的激发态动力学. 如果考虑多激子在不同分子上的激发, 每一种激发位形都会对应一个矩阵元方程, 比如在由 M 个分子组成的一维分子链中若有 N 个激子同时激发需要考虑 $\frac{1}{2} A_M^N$ 种不同的位形, 且计算量将随分子数目的增加而急速增加. 为了计算多个分子组成的分子链系统且能够正确反映其相应的动力学行为, 采用了算符的算术平均值近似^[26], 其基本思想是不精确考察每个激发位形的行为, 而是计算每个分子上的平均激发几率, 这种方法在我们以前的工作中证明是正确且有效的. 在这个近似下定义任意算符 \hat{O} 的算术平均值 $O(t) = \langle \hat{O} \rangle = \text{tr} \{ \hat{\rho}(t) \hat{O} \}$, 这里的 \hat{O} 可以是 B_m^+ , B_n 或两者的任意组合. 算符 $\hat{O}(t)$ 可通过密度算符的量子主方程

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) = -\frac{i}{\hbar} [H(t), \hat{\rho}(t)]_- - \mathcal{D} \hat{\rho}(t), \quad (6)$$

得到, 其中第一部分表示系统的相干部分, 第二部分为耗散部分, 其耗散项的具体形式写为

$$\mathcal{D} \hat{\rho}(t) = \sum_m \frac{k_m}{2} \left([B_m^+ B_m, \hat{\rho}(t)]_+ - 2B_m \hat{\rho}(t) B_m^+ \right). \quad (7)$$

这里只考虑由于分子内部转换而导致的耗散, k_m 代表 m 分子从其第一激发态到基态的衰变率. 相应地, 算符 $\hat{O}(t)$ 的算术平均值满足的运动方程为

$$\frac{\partial}{\partial t} \langle \hat{O} \rangle = \text{tr} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) \hat{O} \right\} = \frac{i}{\hbar} \left\langle [H(t), \hat{O}]_- \right\rangle - \langle \tilde{\mathcal{D}} \hat{O} \rangle, \quad (8)$$

其中 $\tilde{\mathcal{D}}$ 为由迹函数引起的算符重组后的耗散算符, 作用在算符 \hat{O} 上的具体形式为

$$\tilde{\mathcal{D}} \hat{O} = \sum_m \frac{k_m}{2} \left([B_m^+ B_m, \hat{O}]_+ - 2B_m^+ \hat{O} B_m \right). \quad (9)$$

这样, 对于由 B_m^+ , B_n 组合而得到的算符数学期望

值动力学方程为

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \langle B_m^+ \rangle \\ &= \frac{i}{\hbar} E_m \langle B_m^+ \rangle + \frac{i}{\hbar} \sum_m J_{km} \langle B_k^+ (1 - 2B_m^+ B_m) \rangle \\ &+ \frac{i}{\hbar} R_m^* \langle (1 - 2B_m^+ B_m) \rangle - \frac{k_m}{2} \langle B_m^+ \rangle, \end{aligned} \quad (10)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \langle B_m^+ B_m \rangle \\ &= \frac{i}{\hbar} \sum_k (J_{km} \langle B_k^+ B_m \rangle - J_{mk} \langle B_m^+ B_k \rangle) + \frac{i}{\hbar} R_m^* \langle B_m \rangle \\ &- \frac{i}{\hbar} R_m \langle B_m^+ \rangle - k_m \langle B_m^+ B_m \rangle, \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle B_m^+ B_n \rangle &= \frac{i}{\hbar} (E_m - E_n) \langle B_m^+ B_n \rangle \\ &+ \frac{i}{\hbar} \sum_k J_{km} \langle (1 - 2B_m^+ B_m) B_k^+ B_n \rangle \\ &- \frac{i}{\hbar} \sum_k J_{nk} \langle B_m^+ B_k (1 - 2B_n^+ B_n) \rangle \\ &+ \frac{i}{\hbar} R_m^* \langle (1 - 2B_m^+ B_m) B_n \rangle \\ &- \frac{i}{\hbar} R_n \langle B_m^+ (1 - 2B_n^+ B_n) \rangle \\ &- \frac{k_m + k_n}{2} \langle B_m^+ B_n \rangle. \end{aligned} \quad (12)$$

容易看出这三个方程并不能组成封闭方程组, 方程中产生了新的算符组合项, 如 $\langle B_m^+ B_n^+ B_n \rangle$ 等, 需要引入解耦近似. 比如 $1 - 2B_m^+ B_m$ 表示电子的基态占据与第一激发态占据之差, 我们认为这一项与电子能量转移算符的耦合较小, 因此方程中若出现 $1 - 2B_m^+ B_m$ 的算符形式, 就用它的期望值 $\langle (1 - 2B_m^+ B_m) \rangle$ 来代替. 此外, 引入 β_m , P_m 和 W_{mn} 进一步简化方程形式, 其定义分别为

$$\beta_m = \langle B_m^+ \rangle, \quad (13)$$

$$P_m = \langle B_m^+ B_m \rangle, \quad (14)$$

$$W_{mn} = (1 - \delta_{m,n}) \langle B_m^+ B_n \rangle, \quad (15)$$

其中 β_m 表示 m 分子的激发, P_m 代表激发态的电子占据数, 非对角线元素 W_{mn} 代表不同分子之间的跃迁. 为了计算的方便, 设 $\Omega_m(t) = \mathbf{n} \cdot \mathbf{d}_m E(t) / \hbar$ 并采用旋波近似, 令 $\beta_m(t) = \exp(i\omega_0 t) b_m(t)$, 得到以下的动力学方程:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} b_m &= i(\tilde{\omega}_m - \omega_0) b_m + i \sum_n J_{nm} (1 - 2P_m) b_n \\ &- i\Omega_m^* (1 - 2P_m), \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} P_m(t) = & -k_m P_m(t) + 2\text{Im} \sum_n j_{mn} W_{mn}(t) \\ & - 2\Omega_m(t) \text{Im} b_m(t), \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} W_{mn}(t) = & i\tilde{\omega}_{mn} W_{mn}(t) - i j_{nm} (P_m(t) - P_n(t)) \\ & + i \sum_{k \neq n} j_{km} (1 - 2P_m(t)) W_{kn}(t) \\ & - i \sum_{k \neq m} j_{nk} (1 - 2P_n(t)) W_{mk}(t) \\ & + i\Omega_m(t) (1 - 2P_m(t)) b_n^*(t) \\ & - i\Omega_n(t) (1 - 2P_n(t)) b_m(t). \end{aligned} \quad (18)$$

这里, $\tilde{\omega}_m = \omega_m + ik_m/2$, $j_{mn} = J_{mn}/\hbar$, $r_m = R_m/\hbar$, $\tilde{\omega}_{mn} = \tilde{\omega}_m - \tilde{\omega}_n^*$, 设分子激发前的初始态有 $b_m(0) = P_m(0) = W_{mn}(0) = 0$.

3 结果和讨论

3.1 系统的物理参数选择

本文主要关注模型计算, 不考虑具体分子的特殊参数, 设系统由两条全同的分子链组成, 每条链有 10 个分子, 取 $N_{\text{mol}} = 20$. 由于一般染料分子有较大的偶极矩, 取分子的偶极矩为 $d_{\text{mol}} = 8 \text{ D}$, 分子间距的变化对多激子动力学的影响已在文献 [26] 中有较多的研究, 这里不再讨论, 设每条链中分子间距 $\Delta_{\text{mol}} = 1.2 \text{ nm}$, 设分子链之间的链间距在 1.5 到 3.5 nm 之间变化, 用 Δ_{chain} 表示. 设分子的第一激发态能级为 $E_{\text{mol}} = 2.6 \text{ eV}$, 设分子内转换而引起的耗散能为 $\hbar k_{\text{mol}} = 3 \text{ meV}$, 取外场振幅为 E_0 , 其他参数见表 1.

表 1 参数列表 (具体说明见正文)
Table 1. Parameter list (see text for details).

N_{mol}	20
d_{mol}	8 D
E_{mol}	2.6 eV
$\hbar k_{\text{mol}}$	3 meV
Δ_{mol}	1.2 nm
Δ_{chain}	1.5, 2.5, 3.5 nm
E_0	$10^6 - 10^8 \text{ V/m}$
τ_p	20 fs - 2 ps

3.2 不同分子链位形下的激子态能级

由前面的研究 [26] 我们知道, 由于分子间的相互作用, 分子链中的激子为非局域态, 离域在整个分子链内, 在能量表象形成激子态能带. 这一部分

中, 设双分子链系统中所有分子均受到外场激发, 研究不同位形双分子链系统中的激子态能带. 图 2 给出不同频率的外场激发作用下不同结构的双链

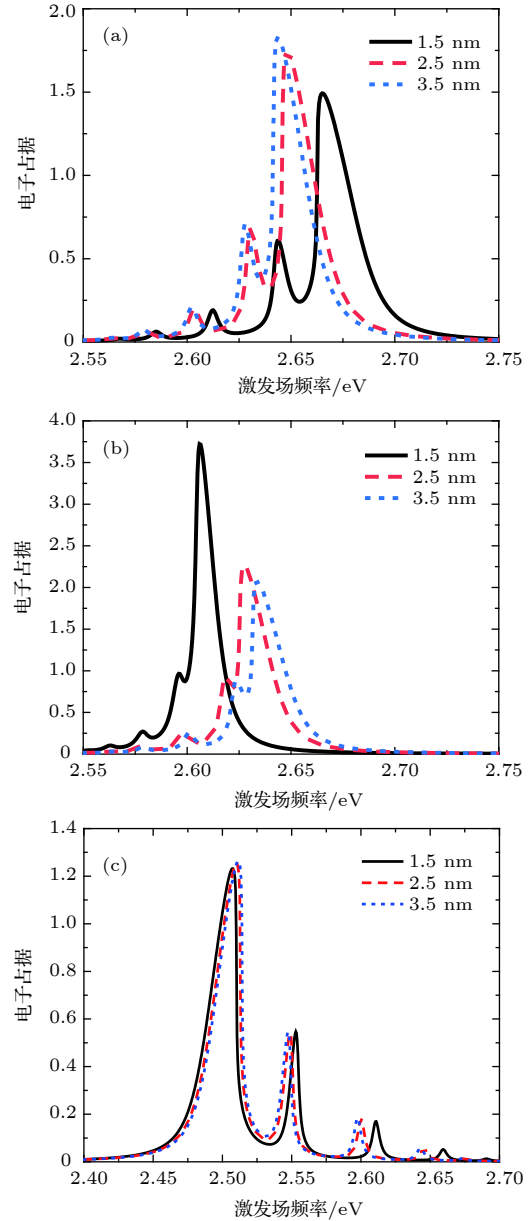


图 2 双分子链同时受到激发时, 链内总占据数 P_{tot} 随激发场频率 $\hbar\omega_0$ 变化曲线. 每条链内有 10 个全同分子, $\Delta_{\text{mol}} = 1.2 \text{ nm}$, $\tau_p = 2 \text{ ps}$, $E_0 = 5 \times 10^6 \text{ V/m}$. 其中黑色实线表示 $\Delta_{\text{chain}} = 1.5 \text{ nm}$, 红色虚线表示 $\Delta_{\text{chain}} = 2.5 \text{ nm}$, 蓝色点划线表示 $\Delta_{\text{chain}} = 3.5 \text{ nm}$. 分子链位形为 (a) H-H 型; (b) H-J 型; (c) J-H 型

Fig. 2. Curves of the total population in the chain P_{tot} varying with the frequency of the excitation field $\hbar\omega_0$ with the two molecular chain simultaneously excited: (a) H-H type; (b) H-J type; (c) J-H type. There are 10 identical molecules in each chain, $\Delta_{\text{mol}} = 1.2 \text{ nm}$, $\tau_p = 2 \text{ ps}$, $E_0 = 5 \times 10^6 \text{ V/m}$. The black solid line is $\Delta_{\text{chain}} = 1.5 \text{ nm}$, the red dotted line is $\Delta_{\text{chain}} = 2.5 \text{ nm}$ and the blue stipple line is $\Delta_{\text{chain}} = 3.5 \text{ nm}$.

系统在分子间距为 1.5, 2.5 和 3.5 nm 条件下, 激发稳定后的总占据数 $P_{\text{tot}} = \sum_m P_m$ 与外场频率的关系.

我们可以看到在光激发作用下, 分子链激发态稳定后的占据数随激发频率的变化出现若干个峰, 且峰值对应的外场激发频率随链结构、链间距的不同而不同. 如图 2(a) 所示, P_{tot} 对应的峰值随激发场频率 (即 $\hbar\omega_0$) 的降低而降低, 链间距越小, 整个 P_{tot} 的谱线蓝移越多, 说明在 H-H 型双链系统中, 链间距小对应的链间耦合大, 其激子态能带宽, 激子态优先占据在高能级上. 由图 2(b) 看到, P_{tot} 对应的峰值随激发场频率的降低而降低, 链间距越小, 整个 P_{tot} 的谱线红移越多, 说明在 H-J 型双链系统中, 链间耦合大的体系激子态能带整体向低能量方向移动. 这样 H-J 双链的激子态能带的宽度与 H 型单链或 H-H 型双链相比较都显著变窄. 我们看到 H-J 型双链系统的激子态仍优先占据在高能级上, 这是由于链间偶极矩的 J 型库仑相互作用使得整个双链系统能量降低, 所以 H-J 双链系统比 H 型单分子链系统更稳定, 并且因为分子链内的 H 型排列, 使得相互排斥的库仑相互作用占主导, 最终导致激子仍然会优先占据在高能级的激子能级上. 同理, 在 J-H 型分子链中, 对于分子链内 J 型排列, 链间 H 型排列的双分子链系统, 与 J 型分子链相比, 整个激子谱蓝移, 激子态能带变宽, 说明链间的 H 型库仑耦合使系统的能量升高, 但由于单分子链内分子偶极矩呈 J 型排列, 电子仍然优先占据在低能量激子态上. 对于双链系统, 从能量的角度来讲, J-H 型双分子链激子态更为稳定, 由于 J 型分子链库仑相互作用较大, 激子能带也最宽.

3.3 分子链全部激发的动力学过程

在这部分中, 将以 H-H 型为例讨论双链系统的多激子的动力学过程. 作为参考, 图 3 给出了 H 型单分子链系统的分子的 P_m 随时间演变的等高线图. 由图 3 可以看到在宽度为 20 fs 激光脉冲的激发下, 分子链两端的激子首先激发然后激子态向中间靠拢, 激子态在链内运动至 300 fs 左右时, 系统激发态占据达到全同, 多激子态为整个分子链系统共有. 为了研究链间耦合对激子动力学的影响, 计算了链间距为 1.5 nm 的双链系统中多激子的动力学过程. 由于两条链同时激发, 这两条链具有完全对称性, 图 4 只给出一条分子链内激子的动力学过

程. 在脉冲宽度为 20 fs 的外场激发作用下, 双链分子系统内 P_m 随时间演变过程与单链系统很类似, 其动力学过程都是从两端激发, 然后从分子链两端向其中心传递. 不同的是, 由于分子链间的耦合作用, 电荷占据数比单链明显减小. 这是由于在 H-H 型分子链中, 由于链间的 H 型排列, 链间耦合作用为排斥库仑力, 使整个激子能带整体升高, 相应的激子态的占据就降低. 图 4 给出的激子动力学过程是在外场频率为 2.6 eV (单分子激发能) 下的激发. 为了讨论不同激子共振频率下激子动力学过

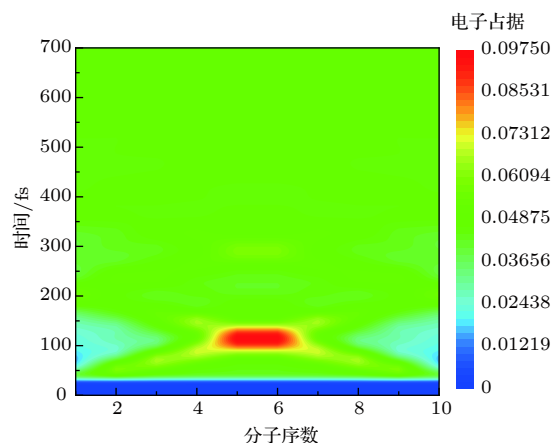


图 3 H 型单分子链受到激发时, 分子激发态的电荷占据演变. $\Delta_{\text{mol}} = 1.2 \text{ nm}$, $\tau_p = 20 \text{ fs}$, $E_0 = 5 \times 10^7 \text{ V/m}$

Fig. 3. Charge population evolution of excited molecular with monomolecular chain of H-type excited. $\Delta_{\text{mol}} = 1.2 \text{ nm}$, $\tau_p = 20 \text{ fs}$, $E_0 = 5 \times 10^7 \text{ V/m}$.

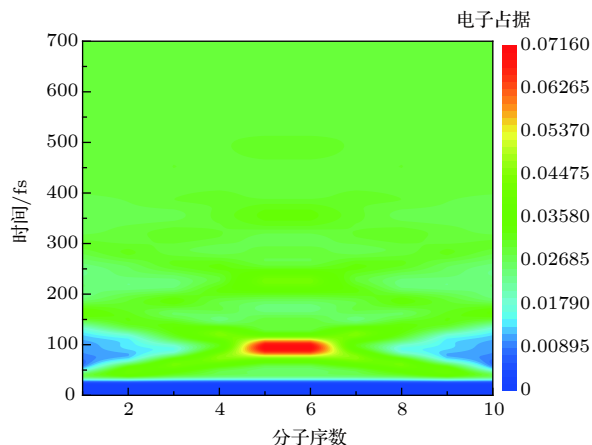


图 4 H-H 型双分子链同时受到激发时, 分子激发态的电荷占据演变. $\Delta_{\text{mol}} = 1.2 \text{ nm}$, $\Delta_{\text{chain}} = 1.5 \text{ nm}$, $\tau_p = 20 \text{ fs}$, $E_0 = 5 \times 10^7 \text{ V/m}$, $\omega_0 = 2.6 \text{ eV}$

Fig. 4. Charge population evolution of molecular excited states with two molecular chains of H-H type excited simultaneously. $\Delta_{\text{mol}} = 1.2 \text{ nm}$, $\Delta_{\text{chain}} = 1.5 \text{ nm}$, $\tau_p = 20 \text{ fs}$, $E_0 = 5 \times 10^7 \text{ V/m}$, $\omega_0 = 2.6 \text{ eV}$.

程, 图 5 给出了双链系统在宽度为 1 ps, 振幅 $E_0 = 10^6$ V/m 的脉冲激发作用下, 在共振激子态频率 (参见图 2(a)) 下的激发态演变过程 (由于对称性, 只展示一条分子链的演变过程). 在宽脉冲对应的激光场频谱窄, 只有相应能级的激子态被激发, 我们看到不同共振能级激发下的激子态动力学过程显示出不同的动力学特征. 以激子态最高共振能级激发, (图 5(a)) 其激发态占据数显示一个波包

的运动, 在受到激发后 500 fs 内系统达到全同. 若以较低共振能级激发 (图 5(b)—(d)) 激子态上波包的数目逐个增加, 强度依次减小 (由于每条分子链只取了 10 个分子, 连续的等高图曲线有些不平滑), 由于链间耦合作用, 在某些能级上 (图 5(c)) 波包运动特征不是非常明显. 进一步说明在 H-H 型双分子链中多激子态是离域态, 激子态从高能级向低能级占据, 在不同能级上显示出不同的波包特征.

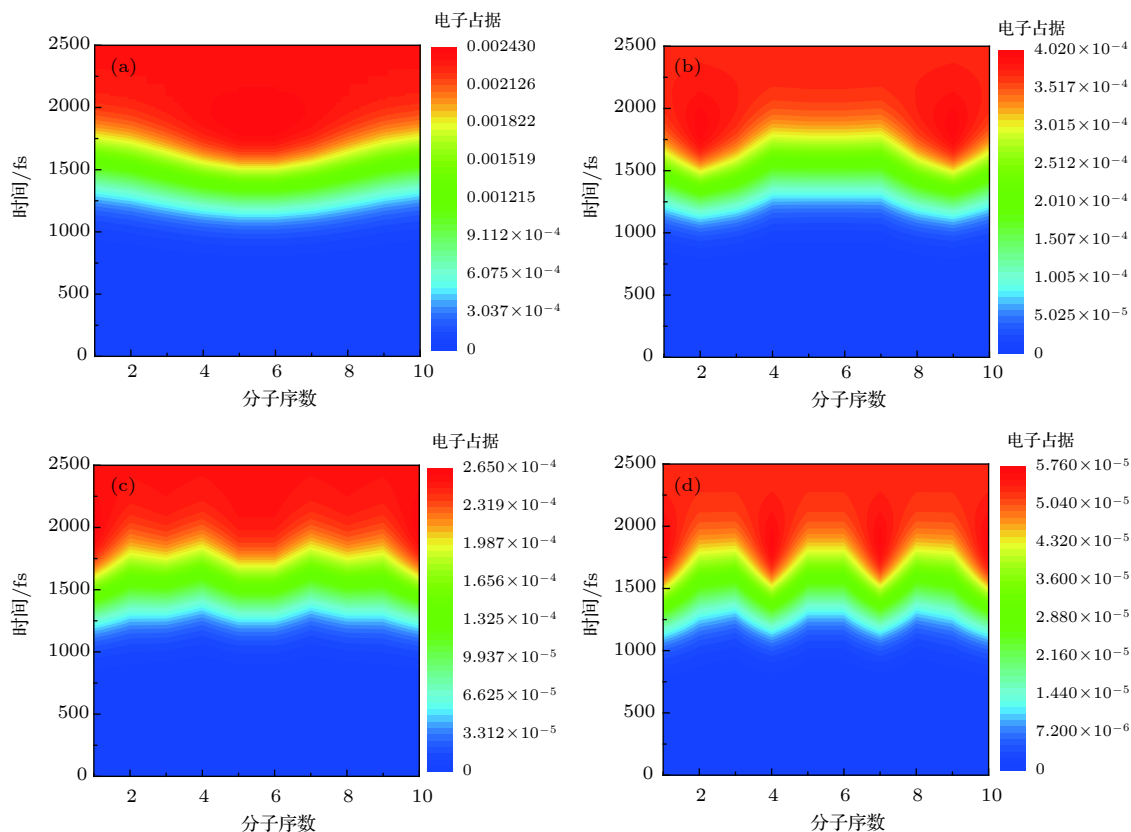


图 5 H-H 双分子链在不同共振能级下同时激发时, 分子激发态的电荷占据演变. $\Delta_{\text{mol}} = 1.2$ nm, $\Delta_{\text{chain}} = 1.5$ nm, $\tau_p = 1000$ fs, $E_0 = 10^6$ V/m. (a) $\omega_0 = 2.67$ eV; (b) $\omega_0 = 2.64$ eV; (c) $\omega_0 = 2.61$ eV; (d) $\omega_0 = 2.58$ eV

Fig. 5. Charge population evolution of molecular excited states with two molecular chains of H-H type excited simultaneously at different resonance levels. $\Delta_{\text{mol}} = 1.2$ nm, $\Delta_{\text{chain}} = 1.5$ nm, $\tau_p = 1000$ fs, $E_0 = 10^6$ V/m: (a) $\omega_0 = 2.67$ eV; (b) $\omega_0 = 2.64$ eV; (c) $\omega_0 = 2.61$ eV; (d) $\omega_0 = 2.58$ eV.

3.4 双分子链中一条分子链被激发

在实际的自组织分子团簇结构中, 各个分子链可能处于不同的激发环境, 存在某些分子受激发, 另一些分子不受激发的情况. 在下面的模型中假设一条分子链中所有的分子受到外场激发, 另一条分子链不受激发, 但两条链之间存在库仑耦合. 还是以 H-H 型分子链为例, 讨论不同激发作用下的多激子动力学过程. 设第一条链中分子序号为 1—10,

第二条分子链的序号为 11—20, 并假设外场作用在第一条分子链的所有分子上. 图 6 给出了不同分子链间距的被激发的分子链和未被激发的分子链中每个分子随时间的演变情况. 由图 6 可以看到当分子链间距在 1.5 nm 时, 两条分子链的电荷占据数可以达到基本一致. 这说明若链间耦合作用足够强, 激子态就会通过链间耦合传递, 与分子是否直接受到激发没有关系. 随着链间距从 2.5 nm 增加到 3.5 nm, 相应的最近邻链间耦合强度从 3.89 meV

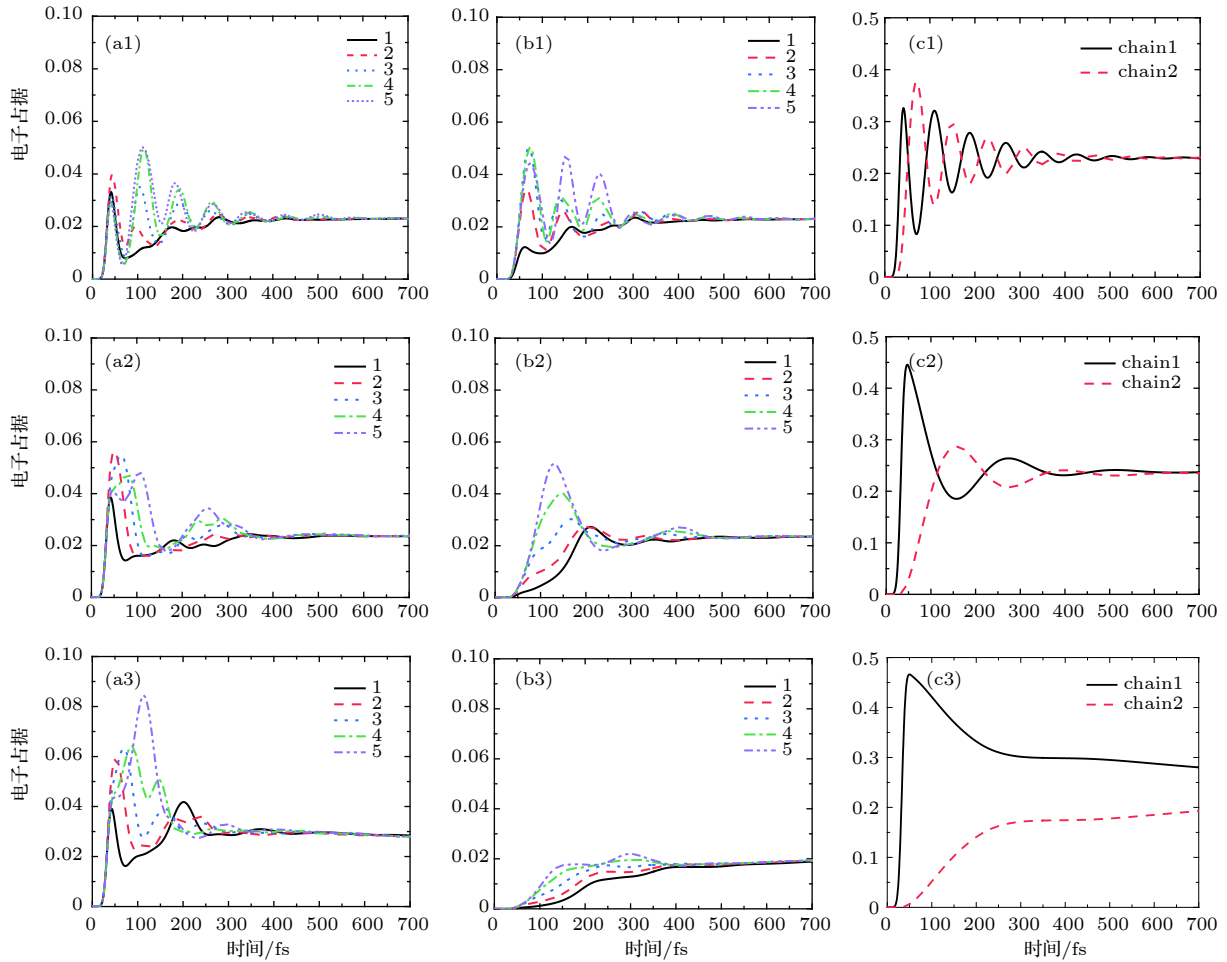


图 6 H-H型双分子链只有第一条链受到激发时, 分子激发态的电荷占据演变. $\Delta_{\text{mol}} = 1.2 \text{ nm}$, $\tau_p = 20 \text{ fs}$, $E_0 = 5 \times 10^7 \text{ V/m}$. 其中, 第一行的图中分子链间距 $\Delta_{\text{chain}} = 1.5 \text{ nm}$; 第二行的图中分子链间距 $\Delta_{\text{chain}} = 2.5 \text{ nm}$; 第三行中分子链间距 $\Delta_{\text{chain}} = 3.5 \text{ nm}$; (a) 列为被激发的分子链; (b) 列为未被激发的分子链; (c) 列为两条链各自的总占据数. 在 (a) 列和 (b) 列中的 1—5 分别对应分子链中第 1—5 个分子, 由于分子链关于分子中心对称, 图中只给出了 5 个分子的动力学演化过程

Fig. 6. Charge population evolution of molecular excited states with only first chain excited in two molecular chains of H-H type. The spacing of the molecular chains in the first row is $\Delta_{\text{chain}} = 1.5 \text{ nm}$; The spacing of the molecular chains in the second row is $\Delta_{\text{chain}} = 2.5 \text{ nm}$; The spacing of molecular chains in the third row is $\Delta_{\text{chain}} = 3.5 \text{ nm}$; Column (a) is the chain of molecules that are excited; Column (b) is the unexcited molecular chain; Column (c) is the total number of the two chains. The 1—5 in Column (a) and (b) correspond to the 1—5 molecules in the molecular chain. Because the molecular chain is symmetric about the center of the molecular chain, the dynamic evolution process of only 5 molecules is shown in the figure.

下降到 1.42 meV , 未激发的分子链电荷占据数随链间距的增加而减小. 当链间距增大到 3.5 nm 时, 被激发的分子链电荷占据数明显高于未被激发的分子链.

比较图 6(a) 和图 6(b) 电子占据随时间的演变, 我们看到未激发链的电子占据总是落后于激发分子链的电子占据若干飞秒. 在图 6(c) 中给出了激发分子链 (chain 1) 和未激发分子链 (chain 2) 的链内激发总占据随时间的演变, 看到链间距小, 两条链的电荷交换周期短, 反之, 周期长, 其电荷转换周期满足 $T = \hbar/\tilde{J}_{12}$ 的关系, 其中 \tilde{J}_{12} 为两条链之间最近邻的链间耦合. 例如当链间距为

1.5 nm 时, 振荡周期为 $T = 36 \text{ fs}$, 两条链的激发电荷占据达到平衡. 当链间距增大到 3.5 nm 时, 由于 $T = 460 \text{ fs}$, 在 700 fs 内两条链的电荷占据没有达到相同.

4 结 论

针对光激发作用下具有链间耦合的双分子链系统, 按照分子偶极矩的方向, 考虑几种不同的分子排列构型, 如 H-H 型、H-J 型、J-H 型双分子链系统, 应用密度矩阵理论, 采用量子算符的数学期望值近似计算了不同激发条件下的多激子动力学

过程. 研究发现几种构型的双分子链系统的激子态为非局域激子, 在能量表象中形成激子能带. 相对于单链系统, 双链系统由于存在链间耦合, 激子能带出现不同程度的蓝移或红移. 在 H-H 型排列中, 若双分子链同时受到单分子共振频率外场激发, 电子的占据率较低, 若其受到的外场频率比单分子振动频率大, 电子占据率有一定程度的增加; 若分子双链系统中有一条受到激发, 在强链间耦合条件下, 激发电荷在两条链间传输, 传输周期正比于 \hbar/\tilde{J}_{12} . 在后续的工作中我们将讨论分子链系统的激子-激子湮灭过程, 分子平面内激子动力学过程等物理现象.

参考文献

- [1] Kattoor V, Awasthi K, Jokar E, Diau E W G, Ohta N 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 26623
- [2] Stiehm T, Schneider R, Kern J, Niehues I, Michaelis de Vasconcellos S, Bratschitsch R 2019 *Rev. Sci. Instrum.* **90** 083102
- [3] Barkaoui H, Abid H, Yangui A, Triki S, Boukheddaden K, Abid Y 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 24253
- [4] Jin X H, Price M, Finnegan J, Boott C, Richter J, Rao A, Menke S, Friend R, Whittell G, Manners I 2018 *Science* **360** 897
- [5] Wei J, Xu J, Bai X, Liu J 2015 *Microsc. Microanal.* **21** 1685
- [6] Ghosh S, Giannini S, Lively K, Blumberger J 2020 *Faraday Discuss.* **221** 501
- [7] Drexler M J, Woscholski R, Lippert S, Stolz W, Rahimi-Iman A, Koch M 2014 *Phys. Rev. B* **90** 195304
- [8] Averkiev N S, Korotchenkov A V, Kosobukin V A 2019 *Semiconductors* **53** 1042
- [9] Rais D, Menšík M, Paruzel B, Kurunthu D, Pflieger J 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 10562
- [10] Warriar A R, Bingi J, Vijayan C 2016 *Plasmonics* **11** 953
- [11] Sharma R, Khan P, Aneesh J, Sangunni K S, Csarnovics I, Kokenyesi S, Jain H, Adarsh K V 2016 *APL Mater.* **4** 106105
- [12] Rossi D, Wang H, Dong Y, Qiao T, Qian X, Son D H 2018 *ACS Nano* **12** 12436
- [13] Dey S, Zhao J 2016 *J. Phys. Chem. Lett.* **7** 2921
- [14] Garagiola M, Osenda O 2020 *Physica E* **116** 113755
- [15] Tahara H, Kanemitsu Y 2019 *ChemNanoMat* **5** 977
- [16] Mehata M S, Ratnesh R K 2019 *Dalton Trans.* **48** 7619
- [17] Bednarz M, Malyshev V A, Knoester J 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 3827
- [18] Yan Y A, Kühn O 2012 *New J. Phys.* **14** 105004
- [19] Abramavicius D, Mukamel S 2011 *J. Chem. Phys.* **134** 174504
- [20] Wu J J, Zhang X H, Wang Y, Wang Y T, Jin W J 2005 *Proceedings of the 8th National Symposium on Luminescence analysis and Dynamic Analysis* Taiyuan, China July 15–19, 2005 p87 (in Chinese) [吴建军, 张晓华, 王煜, 王英特, 晋卫军 2005 第八届全国发光分析暨动力学分析学术研讨会论文集 太原, 中国, 2005年7月15—19日 第87页]
- [21] Qiu Y 2015 *Synth. Met.* **199** 21
- [22] Sun Z, Stafström S 2013 *J. Chem. Phys.* **138** 164905
- [23] Zhang Y L, Liu X J, Sun Z, An Z 2013 *J. Chem. Phys.* **138** 174906
- [24] Meng Y, Di B, Liu X J, An Z, Wu C Q 2008 *J. Chem. Phys.* **128** 184903
- [25] Johansson Å, Stafström S 2002 *Phys. Rev. B* **66** 085208
- [26] Wang L, May V 2016 *Phys. Rev. B* **94** 195413
- [27] Yamagata H, Spano F C 2012 *J. Chem. Phys.* **136** 184901

Theoretical study of nonlinear multi-exciton dynamics in coupled molecular chains^{*}

Fu Xiao-Qian Lü Si-Yuan Wang Lu-Xia[†]*(Physics Department, School of Mathematics and Physics, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)*

(Received 15 January 2020; revised manuscript received 28 June 2020)

Abstract

Details of exciton dynamics in dye aggregates and supra-molecular complexes are substantially important for the functionality of molecular based opto-electronic devices. There are intensive theoretical studies of the multi-exciton dynamics in quantum dot structures but much less in molecular systems. Multiple excitons can be produced in molecular chains as well as two-dimensional and three-dimensional aggregates under an excitation of ultrafast strong laser pulse. According to the dipole arrangements of molecular chains, the coupled molecular chains are designed as H-H, H-J and J-H types of dipole configurations. In the scheme of density matrix theory, the dynamic processes of multiple excitons of different configurations are investigated by solving the quantum master equation through using the approximate dipole-dipole and expectation values of interest. The equations of motion for expectation values of interest governing the respective density operator are used to describe the temporal evolution of the multi-exciton states. It is found that the exciton energy band can be formed in the energy representation, and the multiple excitons are delocalized in the aggregates. The excitons represent different temporal evolutions excited by different resonant excitations. Compared with single-chain systems, double-chain systems have different degrees of blue shift or red shift due to interchain coupling. In the H-H type of aggregate, the electron population is lower if the double-molecule chain is simultaneously excited by the resonance frequency of a single molecule; the electron population increases to a certain extent if the frequency of the field is higher than the vibration frequency of a single molecule. The band width and the energy levels of the multiple excitons vary for different configurations of coupled molecular chains, and the wave packets show their own characters in these energetic levels. In the H-H type of aggregate, exciton state has priority to occupy the high-order energy level. The width of the exciton band of H-J type is significantly narrower than that of H single or H-H double chain configuration, because the Coulomb interaction of the inter-stranded dipole moment makes the whole energy low. In the J-H aggregates, the exciton states are more stable from the energy point of view, and the exciton energy band is wide because of the large Coulomb interaction. The energy of exciton state can be transferred via the interchain coupling, no matter which chain is excited. The transfer period directly correlates with the nearest interchain coupling.

Keywords: coupled bimolecular chain, approximation of dipole-dipole, density matrix theory, multi-exciton dynamics

PACS: 73.63.-b, 63.20.kd, 78.20.Jq

DOI: 10.7498/aps.69.20200104

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

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