

分子聚集体中激子-激子湮灭过程

茅江奇 范旭阳 路彦珍 王鹿霞

Exciton-exciton annihilation in molecular aggregations

Mao Jiang-Qi Fan Xu-Yang Lu Yan-Zhen Wang Lu-Xia

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 047302 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201399

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201399>

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

双分子链中非线性多激子态的动力学研究

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

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

纳米半导体中多重激子效应研究进展

Recent advance in multiple exciton generation in semiconductor nanocrystals

物理学报. 2018, 67(2): 027302 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20171917>

旋转二维激子极化激元凝聚涡旋叠加态的动力学特性

Rotational dynamics characteristics of planar superimposed vortices of exciton polariton condensates

物理学报. 2020, 69(23): 230303 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200697>

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>

蓝色荧光有机发光二极管中的激子-电荷相互作用

Exciton-polaron interaction in blue fluorescent organic light-emitting diodes

物理学报. 2020, 69(16): 167101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191930>

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*

茅江奇¹⁾²⁾ 范旭阳¹⁾ 路彦珍^{1)†} 王鹿霞¹⁾¹⁾ (北京科技大学数理学院物理系, 北京 100083)²⁾ (中国人民大学物理学系, 北京 100876)

(2020 年 8 月 25 日收到; 2020 年 10 月 10 日收到修改稿)

分子的激发能量转移和电荷转移是提高光伏电池和发光二极管效率的关键问题, 其中分子聚集体中的激子-激子湮灭过程是影响分子激发能量转移的重要方面, 细致研究激子-激子湮灭的动力学过程并与相关的瞬间吸收谱信号对比对相关的理论和实验都有重要意义. 本文在分子间弱耦合近似下, 用经典的率方程, 应用方酸分子的基本参数对激子-激子湮灭过程做了微观描述, 通过改变相关参数, 研究了外场激发强度、聚集体的偶极矩位形、分子内的衰变率等因素对激子-激子湮灭过程的影响, 分析了激子在第一激发态和高阶激发态的驰豫时间、电荷转移相干时间、激子融合和湮灭时间之间的关系, 得到的结论适用于高阶激发态能级能量约为第一激发态能级能量的 2 倍的分子组成的分子聚集体. 研究发现, J 型聚集体由于相干能量转移时间较短, 比 H 型聚集体有更高的湮灭率. 激发场越强, 激子-激子湮灭的效率越高. 分子高阶激发态的衰变率是激子-激子湮灭过程的关键因素.

关键词: 激子-激子湮灭, 率方程, 自旋单态湮灭, 飞秒激光激发**PACS:** 73.63-b, 78.20.Bh, 71.35.-y**DOI:** 10.7498/aps.70.20201399

1 引言

分子聚集体或聚合物在光激发作用下产生电子-空穴对, 称为激子态^[1,2]. 激子态的能量转移过程是决定相应的光电器件如有机太阳能电池工作效率的关键问题^[3-8]. 一般来说, 在弱场激发作用下, 分子聚集体内产生单激子态, 由于分子间的相互作用, 单激子态巡游在分子聚集体内, 当激子达到其扩散长度时, 形成稳定的非局域激子态^[9]. 在强场激发作用下, 或附近有金属纳米粒子, 或置于光学微腔中时, 分子聚集体在强耦合作用下, 伴随着等离激元激发或腔光子的出现, 产生多激子态, 或在同一单体上产生高阶激发态^[10-12]. 若分子的高阶激发态的能量 E_n 远大于分子的第一激发态能量 E_1 的 2 倍 ($E_n \gg 2E_1$), 则在聚集体内只能产生多激子态, 在能量表象上形成多激子能带^[13-15]. 在

不同宽度和强度的飞秒激光作用下, 多激子态有不同的动力学过程, 产生许多有趣的光学现象, 最终达到稳定态^[14,15].

如果分子聚集体内分子的高阶激发态能量满足关系 $E_n \approx 2E_1$, 多个分子单体上同时产生激子态, 会出现相应的激子-激子湮灭现象^[15-17]. 激子-激子湮灭现象在能量表象的示意图如图 1 所示, 这里只考虑自旋单态的情况. 首先, 两个相互靠近的分子被激发至其第一激发态 (S_1 态), 由于一个分子的激发态回落至基态释放的能量被另一个分子吸收产生高阶激发态 (S_n 态, $n > 1$), 称为激子融合, 其结果是一个分子处于 S_n 态, 另一个分子处于基态 (S_0 态). 处于高阶激发态的分子经历超快内转换过程, 由不稳定的 S_n 态回到 S_1 态, 激子-激子湮灭的结果是在纳秒时间尺度内两个激子态湮灭为一个激子态^[16,18].

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

† 通信作者. E-mail: yzlu@ustb.edu.cn

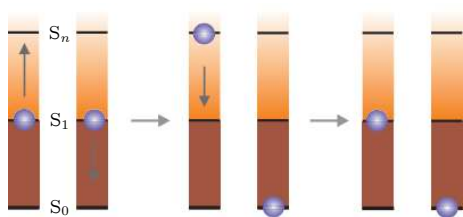


图1 激子-激子湮灭过程的能级示意图. 能级结构分别为基态 (S_0)、第一激发态 (S_1) 和高阶激发态 (S_n), 蓝色小球表示激发电子. 左图: 两个分子都处于第一激发态; 中图: 激子融合, 右边分子回到基态, 左边分子至高阶激发态; 右图: 左边分子回到第一激发态的内转换过程^[16]

Fig. 1. Energy level diagram of exciton-exciton annihilation. Shown are the ground state (S_0), the first excited state (S_1) and the higher order excited state (S_n) of a pair of molecules. The blue balls represent excited electrons. Left panel: Both molecules are in their first excited state; Middle panel: Exciton fusion, the right molecule returns to the ground state, and the left molecule goes to a higher excited state; Right panel: The internal conversion process of the left molecule back to the first excited state^[16].

由于激子的动力学过程涉及多种衰变过程, 对激子-激子湮灭过程的直接检测仍然很困难. 一般是通过抽运-探测实验得到的超快时间分辨的瞬间吸收谱得到激子-激子湮灭的相关信息, 如文献[9]报道了方酸-方酸共聚物分子的瞬间吸收谱信号具有明显的S型, 与激子-激子湮灭过程相关. 文献[14]通过水溶液中的PIC分子的瞬间吸收谱发现其自陷激子态由激子-激子湮灭过程得到. 分析瞬间吸收谱信号与激子-激子湮灭的关系知道, 激子-激子湮灭过程一般需要三个时间段, 一是分子激发后产生的局域时间, 二是激子融合所需的时间, 三是湮灭后的激子扩散时间. 不同光激发过程和不同分子参数所对应的不同阶段的时间也将不同, 本文在分子间弱耦合近似下用经典的率方程对激子-激子湮灭过程做微观描述, 假设在超快激光作用下分子聚集体中形成了局域激子态, 分析光激发条件、分子间激发态能量差、偶极矩分布等因素对激子-激子湮灭过程的影响, 理论计算结果和分析将对相应的瞬间吸收谱实验中激子-激子湮灭过程的认定有积极意义.

2 理论和模型

采用分子之间弱耦合近似下的率方程研究激子-激子湮灭过程^[16,19], 其优点是能够直观且准确地分析分子激发后激发态衰变规律, 从而给出

激子-激子湮灭动力学的相关规律, 缺点是不能反映分子激发后的局域过程, 不能给出激发过程的细致平衡. 本研究小组正致力于应用密度矩阵理论的量子主方程来求解激子-激子湮灭过程, 这样可以考虑不同的脉冲激光对激子态的产生以及湮灭过程的影响, 相关的工作还在进行中. 本文是在率方程框架下忽略分子激发后的局域过程研究, 分子聚集体的原始参数参照文献[9]使用方酸分子的原始参数, 但研究将不针对于某个特殊分子, 得到的性质对在弱耦合作用下分子单体能级满足 $E_n \approx 2E_1$ 的染料分子聚集体或聚合物共聚物都适用.

考虑 M 个分子单体组成的聚集体. 设每个单体考虑三种电子态: 基态 φ_g , 第一激发态 φ_e , 以及某个高阶激发态 φ_f . 对于第 m 个分子对应的能量分别为 E_{gm} , E_{em} 和 E_{fm} , 由于只考虑共振激发, 高阶激发态的能量需要具备条件 $E_{fm} \approx 2E_{em}$, 忽略相邻分子间电子波函数的交叠, 聚合体的电子波函数为分子单体电子波函数的乘积, 即 $|\phi_A\rangle = \prod_m |\varphi_{ma}\rangle$, 其中 $a = g, e, f$ 定义跃迁算符:

$$B_m^+ = |e, m\rangle\langle g, m|, B_m = |g, m\rangle\langle e, m|, \quad (1)$$

$$D_m^+ = |f, m\rangle\langle e, m|, D_m = |e, m\rangle\langle f, m|. \quad (2)$$

分子聚集体的哈密顿量可以写成

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_m E_m B_m^+ B_m + \sum_{m,n} J_{mn} B_m^+ B_n \\ & + \sum_m \mathcal{E}_m D_m^+ D_m + \sum_{m,n} \mathcal{J}_{mn} D_m^+ D_n \\ & + \sum_{m,n} (K_{mn} D_m^+ B_n + K_{mn}^* D_m B_n^+), \end{aligned} \quad (3)$$

其中, $E_m = E_{me} - E_{mg}$ 和 $\mathcal{E}_m = E_{mf} - E_{mg}$; J_{mn} , \mathcal{J}_{mn} , K_{mn} 和 K_{mn}^* 为分子间不同能级间的库仑耦合矩阵元, 描述分子 m 和分子 n 不同能级的电子态之间的转移耦合. 这里 $J_{mn} = J_{mn}(eg, eg)$ 为第一激发态能量转移矩阵元, 对应的算符为 $B_m^+ B_n$, 表示分子 n 从第一激发态回落至基态的同时分子 m 由基态激发至第一激发态. $\mathcal{J}_{mn} = \mathcal{J}_{mn}(fe, fe)$ 为高阶激发态能量转移矩阵元, $K_{mn} = J_{mn}(fe, ge)$ 和 $K_{mn}^* = J_{mn}(ge, fe)$ 为激子融合对应的能量转移矩阵元, 对应的算符 $D_m^+ B_n$ 表示分子 n 从第一激发态回落至基态的同时分子 m 由第一激发态激发至高级激发态. 在模型中假设电子只能在基态 φ_{mg} , 第一激发态 φ_{me} 和高阶激发态 φ_{mf} 之间跃迁和转移, 其他激发态之间的跃迁和转移都是禁闭的或非共

振的, 并定义 $P_m(t) = \langle B_m^+ B_m \rangle$ 为第一激发态电子占据的数学期望值, $N_m(t) = \langle D_m^+ D_m \rangle$ 为高阶激发态电子占据的数学期望值, 这样电子在基态占据的数学期望值就写为 $\Pi_m(t) = 1 - P_m(t) - N_m(t)$. 在弱耦合近似下可以得到关于 $P_m(t)$ 和 $N_m(t)$ 的率方程:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} P_m &= -kP_m + rN_m \\ &- P_m \sum_n \gamma_{mn} (\Pi_n - P_n) + (\Pi_m - P_m) \sum_n \gamma_{mn} P_n \\ &+ N_m \sum_n \Gamma_{mn} (P_n - N_n) - (P_m - N_m) \sum_n \Gamma_{mn} N_n \\ &- P_m \sum_n \Upsilon_{nm} (P_n - N_n) + (\Pi_m - P_m) \sum_n \Upsilon_{nm} N_n \\ &- (P_m - N_m) \sum_n \Upsilon_{mn} P_n + N_m \sum_n \Upsilon_{mn} (\Pi_n - P_n), \end{aligned} \quad (4)$$

和

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} N_m &= -rN_m \\ &- N_m \sum_n \Gamma_{mn} (P_n - N_n) + (P_m - N_m) \sum_n \Gamma_{mn} N_n \\ &- N_m \sum_n \Upsilon_{mn} (\Pi_n - P_n) + (P_m - N_m) \sum_n \Upsilon_{mn} P_n, \end{aligned} \quad (5)$$

其中, k 和 r 分别是第一激发态到基态和高阶激发态到第一激发态的衰变率, 所有分子的衰变率相同. γ_{mn} 是不同分子的第一激发态转移率, Γ_{mn} 是分子间高激发态转移率, Υ_{mn} 是激子融合率. (4) 式中的第一项和第二项描述第一激发态和高阶激发态的内转换过程; 第三项和第四项描述分子间的第一激发态能量转移; 第五项和第六项描述分子间的高阶激发态能量转移; 最后四项描述激子融合过程相关的能量转移.

在方程 (4) 和 (5) 中定义了耦合矩阵元相关的第一激发态能量转移率:

$$\gamma_{mn} = \frac{2|J_{nm}|^2 k}{(E_m - E_n)^2 + \hbar^2 k^2}, \quad (6)$$

由分子间的第一激发态耦合相互作用 J_{mn} 和相应的能级差 $E_m - E_n$ 及第一激发态的衰变率 k 决定. 高阶激发态之间能量转移率:

$$\Gamma_{mn} = \frac{2|J_{nm}|^2 (k+r)}{[(E_m - E_m) - (E_n - E_n)]^2 + \hbar^2 (k+r)^2}, \quad (7)$$

由高阶激发态的耦合相互作用 J_{nm} 和相应分子能级差 $E_m - E_m$ 及激发态的衰变率 k 和 r 决定, 激子

融合相关的能量转移率为

$$\Upsilon_{mn} = \frac{2|K_{mn}|^2 (k+r/2)}{(\mathcal{E}_m - E_m - E_n)^2 + \hbar^2 (k+r/2)^2}, \quad (8)$$

由第一激发态和高阶激发态的耦合相互作用 K_{mn} 和相应的能级差决定. 在偶极-偶极近似下, 不同分子激发态的耦合相互作用有

$$J_{mn} = \kappa_{mn} d_m^{(e)} d_n^{(e)} / R_{mn}^3, \quad (9)$$

$$\mathcal{J}_{mn} = \kappa_{mn} d_m^{(f)} d_n^{(f)} / R_{mn}^3, \quad (10)$$

$$K_{mn} = \kappa_{mn} d_m^{(e)} d_n^{(f)} / R_{mn}^3, \quad (11)$$

其中, 分子 m 的第一激发态和高阶跃迁偶极矩分别为 $d_m^{(e)} = d_m^{(e)} \mathbf{e}_m$ 和 $d_m^{(f)} = d_m^{(f)} \mathbf{e}_m$; $\mathbf{R}_{mn} = R_{mn} \mathbf{n}_{mn}$ 是两个分子间的位置矢量. $\kappa_{mn} = \mathbf{e}_m \cdot \mathbf{e}_n - 3(\mathbf{e}_m \cdot \mathbf{n}_{mn})(\mathbf{n}_{mn} \cdot \mathbf{e}_n)$, 耦合相互作用与分子间的距离 R , 偶极矩的大小和方向有关.

用归一化平均电子占据来表征激子-激子湮灭过程, 第一激发态的归一化平均电子占据为

$$\bar{P}^M(t) = \frac{1}{M \times P_m(0)} \sum_{m=1}^M P_m(t). \quad (12)$$

高阶激发态的归一化平均电子占据为

$$\bar{N}^M(t) = \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M N_m(t). \quad (13)$$

3 结果与讨论

在计算中分子的基本参数采用方酸染色分子 (SQA 和 SQB)^[9,20], 见表 1 所示. 为了更深入地研究湮灭过程, 通过改变激发态的寿命等相关参数来获得与激子-激子湮灭的规律性认识, 所得到的规律同样适合于能级结构满足 $E_{fm} \approx 2E_{em}$ 的分子. 取 $d_m^{(e)} = 7.2D$, $d_m^{(f)} = 0.24D$, 分子间距为 1.2 nm, 得到 J 型 ($\kappa_{mn} = -2$, 跃迁偶极矩与位置矢量平行) 和 H 型 ($\kappa_{mn} = 1$, 跃迁偶极矩与位置矢量垂直) 分子聚集体的最近邻分子. 第一激发态能量转移耦合矩阵元分别为 -37.6 和 18.8 meV, 对应的分子第一激发态电子寿命是 600 到 2600 ps, 在实验上这个寿命只影响瞬间吸收谱信号的尾部, 不做仔细讨论, 并设 $k = 10^{-3}$. 目前实验上没有找到高阶激发态寿命的具体数据, 大家的共识是其弛豫过程要比第一激发态快得多, 假设 r 在 10—20 变化, 对应的寿命为 50—100 fs, 并讨论由高阶激发态寿命的变化对应的激子-激子湮灭过程. 由于分子间能

量差引起的差别较小, 设 $\Delta E_{mn}^{\gamma} = |E_m - E_n| = 25 \text{ meV}$, $\mathcal{E}_m = 2E_m$, 这样 γ_{mn} 和 Υ_{mn} 均为常数, 如不特殊说明, 以下结果中取 $P_m(0) = 0.4$. 假设分子聚集体受到中等强度的外场激发.

表 1 率方程的输入参数
Table 1. Input parameters of the rate equation.

	Rate/ps ⁻¹	Lifetime/ps
k	10^{-3}	1000
r	10 – 20	0.1 – 0.05
γ_{mn}^J	1.3×10^{-2}	76.9
γ_{mn}^H	3.37×10^{-3}	296.7
Υ_{mn}^J	2.98	0.33
Υ_{mn}^H	7.44×10^{-1}	1.33

文献 [9] 中已经讨论了聚集体内单体数量对分子激发态动力学过程的影响, 分子数目越多, 湮灭现象越明显, 对应的 \bar{P}^M 随时间衰变越快, 由此可以看到激子-激子湮灭在聚集体激发态动力学中的明显影响. 为了讨论高阶激发态的衰变率对激子-激子湮灭过程的影响, 在图 2 中给出了 4 个分子组成的聚集体在不同的 r 下第一激发态和高阶激发态电子占据数的动力学过程. 由图 2 可以看到, 在 J 型聚集体中 \bar{P}^4 的衰变随着 r 的增大而变慢, 同时 \bar{N}^4 的峰值下降, 说明高阶激发态的衰变率高会在一定程度上抑制激子-激子湮灭过程. 这可以从激子-激子湮灭过程来分析. 湮灭过程实际由两部分组成, 首先是融合过程, 然后是高阶激发态的内转换而导致的湮灭过程, 融合过程与激发态能量转移密切相关. 这里的最近邻相互作用 $J_{mn}^J = -37.6 \text{ meV}$, 其对应的相干转移时间 ($\pi\hbar/J$) 约为 55 fs; 融合对应的耦合相互作用 $K_{mn}^J = -1.3 \text{ meV}$, 对应的相干转移时间约为 1.6 ps. 高阶激发态的衰变时间远快于激子融合的相干能量转移时间, 这样改变衰变率 r 在 100 飞秒附近就使第一激发态和高阶激发态动力学产生显著的变化. 本研究组还比较了 H 型聚集体的湮灭动力学行为, 其随 r 变化的行为与 J 型聚集体类似 (文中没有给出), H 型聚集体高阶激发态的峰值低于 J 聚集体. 前面提到 J 型聚集体偶极矩排列方向与分子链方向平行, 分子间库仑力相互吸引, H 型聚集体偶极矩的排列方向与分子链方向垂直, 分子间库仑力相互排斥, 这也决定其与 J 型聚集体相比有较小的能量转移矩阵元, 在能量表象上 J 型和 H 型聚集体有不同的激子能带,

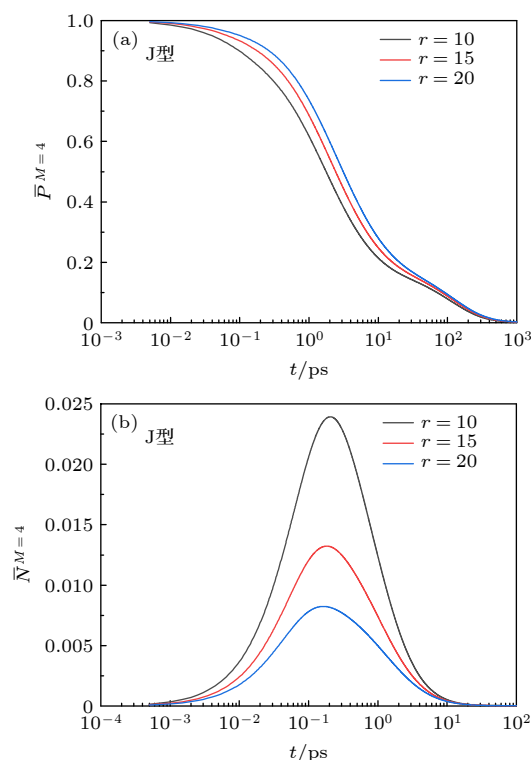


图 2 不同高阶激发态衰变率 r 下 J 型分子聚集体的第一激发态和高阶激发态占据数动力学 (a) 第一激发态; (b) 高阶激发态

Fig. 2. The population dynamics of the first excited state and the higher excited state of the J-type molecular aggregate with different decay rate r : (a) The first excited state; (b) the higher excited state.

对于 H 型聚集体电子优先占据高能量激子能级, 对于 J 型聚集体优先占据低能量激子能级. 为了比较 J 型聚集体和 H 型聚集体在激子湮灭动力学上的影响, 图 3 给出了 $r = 15 \text{ ps}^{-1}$ 的 J 型和 H 型 4 分子聚集体内第一激发态和高阶激发态占据数的动力学曲线, 可以看到, 对于第一激发态占据数动力学, J 型的衰变快于 H 型; 对于高激发态占据数, J 型的峰值显著大于 H 型, 同时 H 型峰值对应的时间与 J 型相比延迟了大约 0.1 ps 的时间. J 型聚集体在同等情况下比 H 型聚集体有较强的激发耦合, 相干能量转移时间更短, 可以实现较快速的激子融合过程和湮灭过程, 使得高阶激发态上能实现较高的电荷占据和有效的激子-激子湮灭过程.

聚集体中的多激子态一般是在超快脉冲场激发作用下产生的, 本文采用的模型中没有考虑光激发强弱对激子湮灭过程的影响, 而是将激发态占据按照初始时刻进行归一化研究其动力学过程 (见公式 12), 图 4 展示了不同 $P_m(0)$ 初始第一激发态占据数对第一激发态占据数和高激发态占据数动力

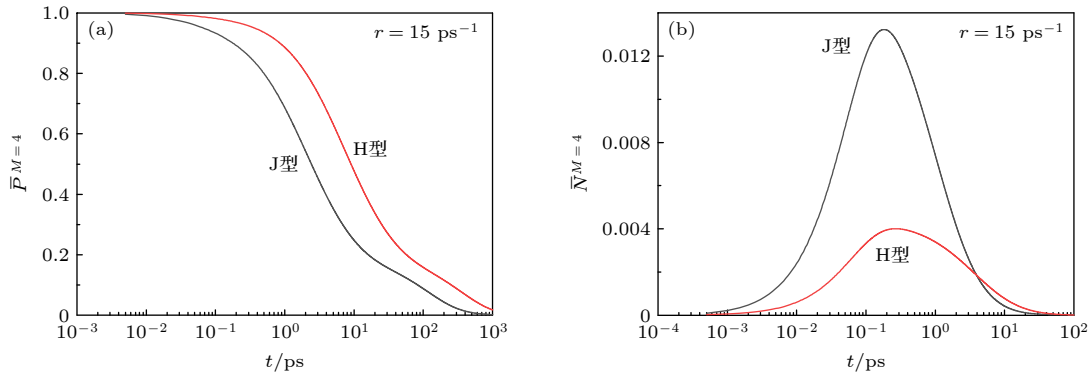


图 3 在高级衰变率 $r = 15 \text{ ps}^{-1}$ 时 J 型与 H 型分子聚集体第一激发态和高阶激发态占据数动力学 (a) 第一激发态; (b) 高阶激发态

Fig. 3. The first excited state and higher excited state population dynamics of J-type and H-type molecular aggregates at $r = 15 \text{ ps}^{-1}$. (a) The first excited state; (b) the higher excited state.

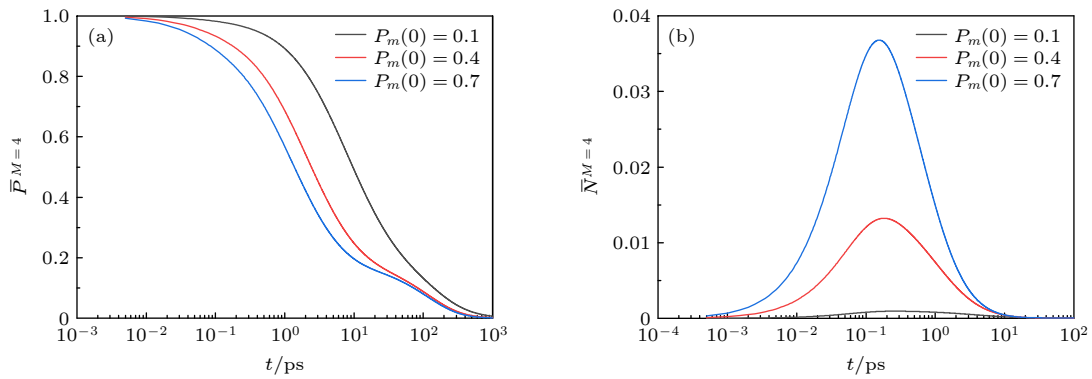


图 4 不同 $P_m(0)$ 下的占据数动力学 (a) 第一激发态占据数; (b) 高阶激发态占据数

Fig. 4. population dynamics under different $P_m(0)$ (a) First excited state population; (b) higher excited state population.

学的影响, 其光激发效应通过设定第一激发态占据数的初始值来定性判断. 为了研究光激发强弱对激子湮灭过程的影响, 设定 $P_m(0) = 0.1, 0.3$ 和 0.7 分别模拟弱场强、中场强和高场强下激子湮灭过程的影响. 可以看到, 随着场强的增加, 第一激发态随时间的衰变过程也伴随 $P_m(0)$ 的升高而变快, 同时高阶激发态占据数峰值上升, 在高场强激发下, 激子-激子湮灭效率较高.

前面假设 $P_m(0)$ 为一个固定值, 聚集体内分子数越多, 激子数就越多, 若考虑分子聚集体内只有两个激子产生, 那么激子态在整个分子链内巡游, 产生离域的激子态. 图 5(a) 给出了分子链内共有 6 个激子时 H 型聚集体和 J 型聚集体内的湮灭率随聚集体分子数的变化曲线. 这里的湮灭率为 $(1 - P_m(\tau))/\tau$, τ 为第一激发态占据数衰变为初始值的 $1/e$ (0.367879) 时所需时间. 可以看到, 随着分子数的增加, J 型聚集体和 H 型聚集体的激子湮灭率都减小, 但越来越平缓, 有意思的是 J 型聚集体

的湮灭率不论分子数多少总是高于 H 型聚集体. 图 5(b) 给出了在聚集体中共有 6 个非局域激子时 J 型和 H 型湮灭率的比值随分子数的变化, 可以看到, 如果忽略边界效应, J 型和 H 型湮灭率的比值随分子数目的增加趋于收敛, 最后达到 3.5 附近, 说明激子-激子湮灭在 J 型聚集体中比 H 型聚集体更容易产生 [18]. 从激子融合和湮灭的角度考虑是因为在本文考虑的参数范围内, J 型聚集体的耦合强度强, 有较快的相干转移时间, 这个时间小于第一激发态的寿命但远大于高阶激发态的寿命, 这样要实现激子-激子湮灭过程的控制, 激子融合过程尤为关键. 图 5(c) 给出分子链内共有 2, 4, 6 个激子的 J 型聚集体内的湮灭率随聚集体分子数的变化曲线, 可以看到, 聚集体中激子密度越高, 湮灭率越大, 但随着密度的增加, 湮灭率的变化越不明显, 随聚集体分子数增加的变化也趋于平缓. 由此可以看到, 实验上若想得到较高的激子湮灭率, 应该选取 J 型聚集体和相对高的激子密度.

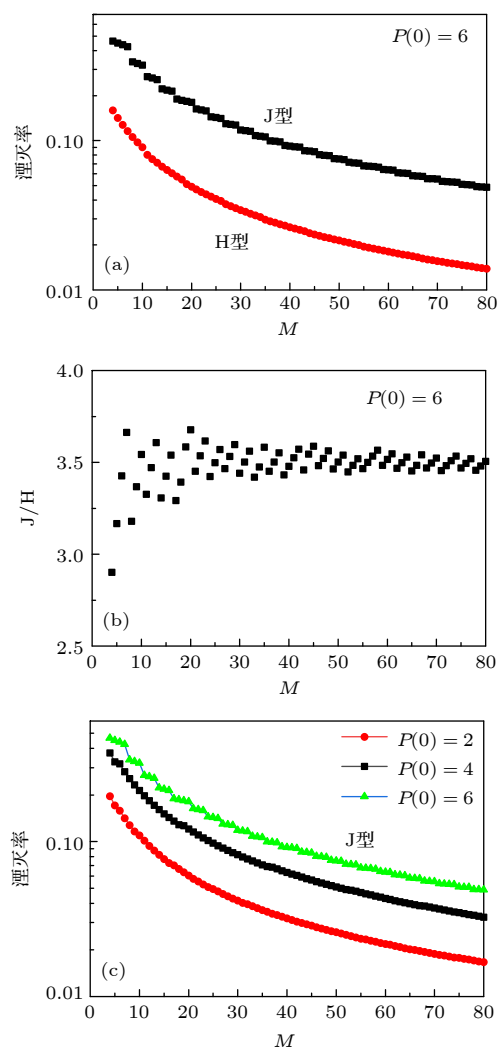


图5 J型与H型分子聚集体的激子-激子湮灭率随分子数变化曲线. (a) $P(0) = \sum_m P_m(0) = 6$ 时J型与H型湮灭率曲线; (b) $P(0) = 6$ 时J型与H型湮灭率的比值; (c) 不同 $P(0)$ 下J型湮灭率曲线

Fig. 5. The curve of exciton-exciton annihilation rate of J-type and H-type molecular aggregates with the number of molecules. (a) J-type and H-type annihilation rate curve when $P(0) = \sum_m P_m(0) = 6$; (b) The ratio of J-type and H-type annihilation rate when $P(0) = 6$; (c) J-type annihilation rate curve under different $P(0)$.

4 结 论

在强场激发或分子在强耦合近似下, 分子聚集体内会产生多激子现象, 若分子的某个高阶激发态能量与第一激发态能量满足共振关系 $E_{fm} \approx 2E_{em}$, 则会产生激子-激子湮灭现象. 多激子产生后, 湮灭过程可以分解为两步: 第一步是激子的融合, 其结果是一个分子的电子处于基态, 另一个分子的电子处于高阶激发态; 第二步是高阶激发态的内转换过

程, 其结果是湮灭为一个激子态. 实验上一般是用超快时间分辨的瞬间吸收谱检测激子-激子湮灭的相关信息. 本文在分子间弱耦合近似下采用速率方程对自旋单态激子-激子湮灭的动力学过程进行模拟, 分析了与实验相关的外场强度与激子-激子湮灭的关系, 发现外场越强, 激子的密度越大, 第一激发态上电子的衰变越大, 在瞬间吸收谱中相应的S型谱线越明显. 在不同的分子体系中, 第一激发态的衰变率对湮灭过程影响不大, 相反, 高阶激发态的衰变率对湮灭过程有较大影响, 这个衰变率高会抑制激子-激子湮灭过程的产生. 此外发现在同等情况下J型聚集体比H型聚集体更容易产生激子-激子湮灭过程. 可以通过调节分子的极化构型、选择不同高阶激发态的衰变率的分子来控制激子-激子湮灭过程. 更加准确地描述激子-激子湮灭过程需要考虑由外场的具体激发而产生的多激子态过程, 在密度矩阵框架下的主方程描述和计算目前正在进行中.

参考文献

- [1] Knox R S 1963 *Theory of Excitons, Solid State Physics, Adv. in Research and Applications* (New York: Academic Press) pp1–15
- [2] Davydov A S 1971 *Theory of Molecular Excitons* (New York: Plenum Press) pp1–21
- [3] Savoie M B, Jackson N E, Chen X L, Marks J T, Ratner A M 2014 *Acc. Chem. Res.* **47** 3385
- [4] Spano C F, Silva C 2014 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **65** 477
- [5] Tamai Y, Ohkita H, Bente H, Ito S 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 3417
- [6] Reineke S, Thomschke M, Lüssem B, Leo K 2013 *Rev. Mod. Phys.* **85** 1245
- [7] Brédas L J, Beljonne D, Coropceanu V, Cornil J 2004 *Chem. Rev.* **104** 4971
- [8] Wasielewski R M 2009 *Acc. Chem. Res.* **42** 1910
- [9] Hader K, May V, Lambert C, Engel V 2016 *PCCP* **18** 13368
- [10] Odom T W, Schatz G C 2011 *Chem. Rev.* **11** 3667
- [11] Feist J, Garcia-Vidal F J 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 196402
- [12] Schachenmayer J, Genes C, Tignone E, Pupillo G 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 196403
- [13] Han D, Du J, Kobayashi T, Miyatake T, Tamiaki H, Li Y 2015 *J. Phys. Chem. B* **119** 12265
- [14] Ma F 2018 *J. Phys. Chem. B* **122** 10746
- [15] Wang L, May V 2016 *Phys. Rev. B* **94** 195413
- [16] May V 2014 *J. Chem. Phys.* **140** 054103
- [17] Wang L, Plehn T, May V 2020 *Phys. Rev. B* **102** 075401
- [18] Tempelaar R, Jansen T L C, Knoester J 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 6113
- [19] May V, Kühn O 2011 *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems* (Weinheim: Wiley-VCH) pp12–22
- [20] Völker S F, Schmiedel A, Holzapfel M, Renziehausen K, Engel V, Lambert C 2014 *J. Phys. Chem. C* **31** 17467

Exciton-exciton annihilation in molecular aggregations^{*}

Mao Jiang-Qi¹⁾²⁾ Fan Xu-Yang¹⁾ Lu Yan-Zhen^{1)†} Wang Lu-Xia¹⁾

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

2) (*Department of Physics, Renmin University of China, Beijing 100876, China*)

(Received 25 August 2020; revised manuscript received 10 October 2020)

Abstract

It is of ongoing interest to uncover energy and charge transfer processes in molecular systems, which are essentially important for photovoltaic cells or light emitting diodes. The exciton-exciton annihilation is one of the important aspects in excitation energy transfer in molecular aggregations, so it is important to study its dynamics of exciton-exciton annihilation, and to compare the theoretical parameters with the related transient absorption signal. Upon the excitation of laser pulses, multiple excitons can be produced in molecular aggregations, and its annihilation process is composed of two steps. The first step is that two excitations existing in the first excited state of the molecules move together so that their excitation energy can be used to create a high excited state in one molecule, called exciton fission. The second step is that an ultrafast internal conversion process brings the molecule which is in the higher excited state back to the first excited state. This paper uses the scheme of classical rate equation in the approximation of weak coupling among molecules to describe the dynamics of exciton-exciton annihilation. With the parameters of squaraine, the effects of external or internal parameters such as the intensity of external field, the dipole configuration in aggregations, the decay rate of molecules on the annihilation process are studied. The relationship between the relaxation time of exciton in the first excited state and the high excited state, between their times of coherent charge transfer, and between their times of exciton and annihilation are studied. These conclusions are suitable to the aggregations with their single molecule having an energy level of $E_m \approx 2E_{em}$. It is found that the J-aggregate has a higher rate of annihilation than the H-aggregate because its coherent energy transfer time is shorter than H-aggregate's. The high-intensity external field makes high exciton-exciton annihilation rate. The dipole configuration and the decay rate of higher excited state of molecules have strong effects on the annihilation, so one can adjust these factors to control the exciton-exciton annihilation in molecular aggregations.

Keywords: exciton-exciton annihilation, rate equation, singlet state annihilation, excitation of femtosecond laser pulse

PACS: 73.63-b, 78.20.Bh, 71.35.-y

DOI: 10.7498/aps.70.20201399

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

† Corresponding author. E-mail: yzlu@ustb.edu.cn