

纳米混合分子聚集体材料中弗兰克尔 激子迁移的相位弛豫*

刘俊业^a 郑植仁^b 刘春旭^b 窦 恺^a 黄世华^a 虞家琪^a

a, 中国科学院长春物理所激发态物理开放实验室, 长春 130021

b, 吉林大学物理系, 长春 130023 i

摘 要 在有机染料 PIC-I 中引入其衍生物 azaPIC-I 形成能量势垒, 改变在混合分子聚集体中 PIC-I 的 J 聚集体的实体长度。用双调制外差检测的累积光子回波技术研究了相干弗兰克尔 (Frenkel) 激子失相过程。观测到激子失相时间 T_2 随 azaPIC-I 克分子数的增大从 60ps 变为 224ps。这与在含能量陷阱的分子聚集体中激子失相时间 T_2 随陷阱的增加而变短的现象刚好相反。从实验和理论两个方面研究了在混合分子聚集体中激子相干长度。

关键词 混合分子聚集体, 弗兰克尔激子失相, 累积光子回波。

结成一维链的染料分子实体尺寸大约为几个至几百个纳米, 相对单个分子吸收有一个红移, 人们把这种分子链称之为 J 聚集体。这种分子聚集体与单个分子和体材料相比具有许多奇异的光学性质, 例如, 超辐射和巨光学非线性等。而且与其它纳米材料, 如量子阱、线和点等相比, 也有一个重要区别即它存在弗兰克尔激子非局域态。由于分子聚集体在分子电子学、非线性光子学和集成光学光波导等领域都有许多潜在的应用前景, 这种有机纳米材料越来越引起人们的关注。在过去的十多年里, 辐射和失相动力学已成为这一领域的研究中心^[1,2]。然而, 这些研究的对象都是由同一种分子组成的分子聚集体。量子阱、量子点和半导体微晶等都可以按预先设计参数产生所需的纳米材料。而分子聚集体的形成是所谓自组装过程。作者将 azaPIC-I 掺入 PIC-I 染料形成能量势垒, 从而用改变 azaPIC-I 浓度的方法来获得在两势垒间不同实体尺寸的 PIC-I 分子聚集体。本文主要考虑弗兰克尔激子迁涉中持续时间为 T_2 (失相时间) 的相位弛豫过程, 用双调制外差检测累积光子回波 (APE) 技术研究混合分子聚集体中这种相干弗兰克尔激子的失相过程, 并从实验和理论上研究了描述尺寸效应的重要参数——激子相干长度。结果表明, 在相干长度内激子可以同位相相干地类波运动。单个激子, 能通过的有效距离为 $S_{\text{eff}} \sim 1.03N_p a$, 从而给出了一维链上弗兰克尔激子迁徙的较清晰图像。

1 理论背景

染料 PIC-I (1, 1'-diethyl-2, 2'-cyanine P-toluenesulfonate-Iodide) 及其衍生物 azaPIC-I 的分子结构

* 国家自然科学基金资助项目。

收稿日期: 1996 年 5 月 1 日; 收到修改稿日期: 1996 年 8 月 12 日

如图 1 所示^[3]。其结构不同只在于 azaPIC-I 分子在“桥”的位置用一个 N 原子替代一个 C 原子, 导致 azaPIC-I 分子激发能相对 PIC-I 分子形成 $\Delta = 4500 \text{ cm}^{-1}$ 的势垒, 阻断了激发的传递, 如图 2 所示。 N 个二能级(只考虑基态和 $k = 1$ 的激发态)分子耦合形成 $2N$ 新本征态。不考虑声子作用(刚性分子聚集体), 无序弗兰克尔激子系统的有效哈密顿算符为:

$$H = \sum_n (\langle \epsilon_n \rangle + D_n) B_n^+ B_n + \sum_n \sum_n J_{mn} B_m^+ B_n \quad (1)$$

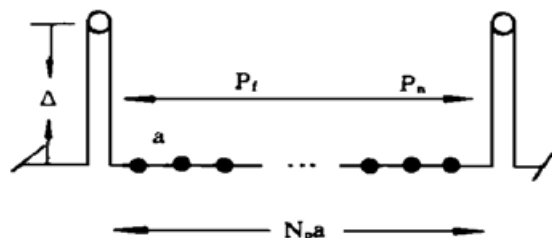
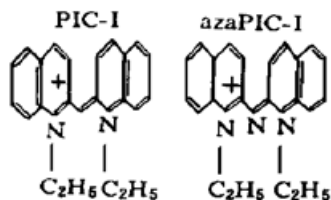


Fig. 1 Molecular structure of PIC-I and azaPIC-I

Fig. 2 Schematic of the potential energy of mixed aggregates of PIC-I (●) and azaPIC-I (○) with potential barriers, P_f (P_n) is the probability passing through the far(near) barriers for excitons

式中随机变量 D_n 为第 n 个分子非均匀能量偏差, 是周围基质施加其上的对角无序效应。Pauli 算符 B_n^+ (B_n) 在格位 n ($n = 1, 2, \dots, N$) 产生(湮灭)一个激发能为 $(\langle \epsilon_n \rangle + D_n)$ 的电子。 J_{mn} 是第 n 个和第 m 分子间瞬态相互作用(传递积分)。

求解与(1)式相对应的久期方程, 得到在一维链上激子隧穿单个势垒几率^[4]为:

$$P_{st}(k) = 4J^2 \sin^2(ka) / [D^2 + 4J^2 \sin^2(ka)] \quad (2)$$

式中 k 为波数, J 为最近邻分子相互作用。激子迁徙可分为相干类波和随机跳跃两种极限情况。在低温下激子以相干类波运动为主, 非局域激子波包交替地在两势垒间弹性散射。通过远、近两势垒几率分别为^[5]:

$$P_f = T + TR^2 + TR^4 + \dots = 1/(2 - T) \quad (3)$$

$$P_n = TR + TR^3 + TR^5 + \dots = (1 - T)/(2 - T) \quad (4)$$

T 为垒透射系数, R 为反射系数。则相干激子通过的有效距离为:

$$S_{eff} = [1 + (P_f - P_n) + (P_f - P_n)^2 + \dots] N_p a = [(2 - T)/(2 - 2T)] N_p a \quad (5)$$

$(P_f - P_n)^j$ 表示激子相干地穿过第 $(j + 1)$ 个间隔的几率。

2 实 验

PIC-I 染料是一商品。azaPIC-I 是由柯达公司 Muentner 提供的。把溶入水和乙二醇混合物(体积比 1:1)的 PIC-I 溶液(浓度为 $2 \times 10^{-3} \text{ M}$)和 azaPIC-I 溶液(浓度为 $1 \times 10^{-3} \text{ M}$)按不同体积比混合, 就得到六个样品, 见表 1。由于 azaPIC-I 在混合分子聚集体中能形成阻断激发传输的势垒, 改变 azaPIC-I 分子浓度就可以改变两势垒间 PIC-I 分子聚集体的实体尺寸 N_p 。把 PIC-I 和 azaPIC-I 混合溶液滴入两玻片之间然后压紧, 就得到厚度大约为 $100 \mu\text{m}$ 样品。把这种样品放入低温装置进行冷却, 冷却速率直接影响分子聚集体的质量。

图 3 为累积光子回波实验装置, 类似于[6]中的装置。 Ar^+ 离子激光器同步泵浦一个锁模 Rh6G 染料激光器作为激发源。脉宽为 4 ps 、重复频率 94 MHz 的输出脉冲被分成泵浦 1 和探

测 2 两束光。这两束光分别被驻波调制器和斩波器调制为 20 MHz 和 220 Hz。信号噪声被激光噪声限定在 3~ 30 MHz 带宽内。采用双调制技术可以提高检测信号的信噪比。在低温系统后面光束 1 被锁定, 在 $k_s = k_1 + k_2 - k_1 = k_2$ 方向上检测光子回波信号。用一个低噪声硅 PIN 光电二极管(PD) 作为一个探测器。由于一般锁相放大器(LIA) 不能工作在 100 KHz 频率以上, 而高频锁相放大器是昂贵的。所以可用一个商品收音机(Drake R7) 从 20 MHz 和 220 Hz 混频波里解调出音频回波信号^[7], 然后将信号送入普通锁相放大器放大, 其直流输出送入微机。光束 1、2 的另一支光路汇聚在倍频晶体(FD) 上, 用二次谐波法得到脉冲自相关函数。从自相关函数可以确定脉冲宽度。

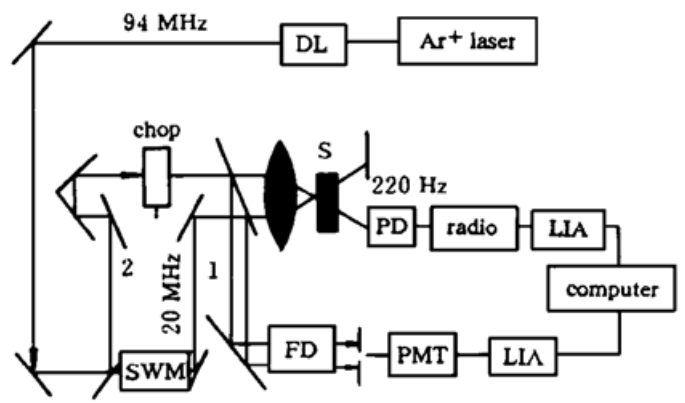


Fig. 3 Setup for accumulated photon echo experiment, PD: photodiode, LIA: lock-in amplifier, FD: frequency doubling crystal, PMT: photomultiplier, SWM: standing wave modulator, Chop: mechanical light chopper

3 结果和讨论

图 4 为样品 1、4 和 5 的吸收光谱。J-带的位置分别在 579 nm、578 nm 和 576 nm, 相对于 PIC- I 单体宽带吸收有明显的红移。随着 azaPIC- I 量的增加, 可以看到 J-带的蓝移和加

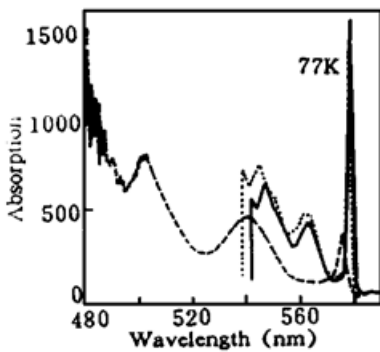


Fig. 4 Absorption spectra of the mixed aggregates of PIC- I and azaPIC- I at 77K, - sample 1, ··· sample 4 and -- sample 5, respectively

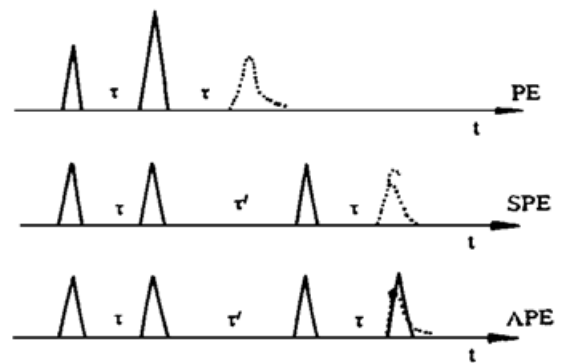


Fig. 5 Pulse sequences for 2-pulse photon echo(PE), stimulated and accumulated photon echoes (SPE and APE); laser pulse (\wedge), echo signal (∇)

宽。染料激光器被调谐到这些 J-带内。自从 Hesselink 和 Wiersma 的开创性工作^[8] 以来, 累积光子回波实验已被证明是研究失相过程的行之有效的技术。光子回波技术中光脉冲的时序由图 5 给出。在累积光子回波实验中, 光束 1 的场 $E_1(t) \exp [i(k_1 \cdot r - \omega t)]$ 在激发态和基态间产生一个相干重迭, 被延迟 τ 的光束的场 $2E_2(t) \exp [i(k_2 \cdot r - \omega t)]$ 部分地转换成基态频率栅。由于存在一个长寿命三重态作为瓶颈态, 所以在 $\tau = 10.6 \text{ ns}$ (1、2 光束脉冲对间的间隔) 以后仍可在基态累积频率栅。由于下一个循环中脉冲对的第一个脉冲产生的累积光子回波信号与对中第二个脉冲相干机会很小, 所以此时只能检测到累积光子回波信号的振幅值而不是其光场强度。也就是说回波信号以 $T_2/2$ 进行衰减。由于分子聚集体中激子相干长度有一个分布, 累积光子回波信号衰减形成是非指数形的, 可分为快 (τ_1) 和慢 (τ_2) 两个成分, 其权重分别为 W_1 和 W_2 。此外, 忽略脉冲持续时间 τ_p 内布居的弛豫, 则累积光子回波信号可写为^[9]

$$S(\tau, \tau') = -2\text{Im} \int dt E_2^*(t - \tau) P^{(3)}(k_2, t) \propto A(\tau') \sum_i W_i \exp(-\tau/\tau_i) \quad (i = 1, 2) \quad (6)$$

图 6(a) 和(b) 分别给出样品 1 和 6 的累积光子回波信号及对整个信号的拟合。对样品 1, 拟合结果为 $\tau_2 = 30$ ps, $W_2 = 0.8$ 。由于累积光子回波衰减常数为 $T_2/2$, 所以 $T_2 = 60$ ps。Hirschmann 和 Friedrich 在乙二醇/水混合物中的 PIC- I 光谱烧孔^[10] 得到孔宽为 $\Gamma_h = 0.36$ cm^{-1} 的结果。这个孔宽可转换成失相时间 $T_2 = 2/\pi\epsilon\Gamma_h$

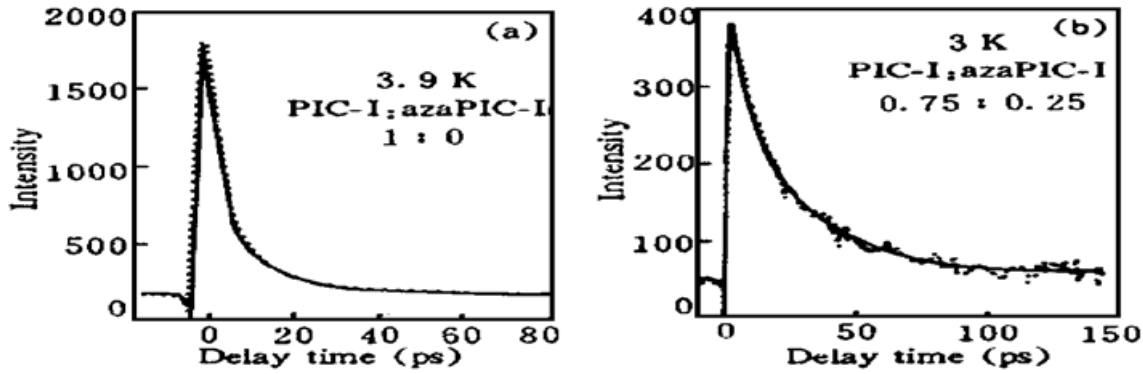


Fig. 6 APE decay data $\bullet\bullet$ and fits $-$; (a) for sample 1 and (b) for sample 6 respectively

得到 $T_2 = 58$ ps。这与本文上述的累积光子回波实验结果 $T_2 = 60$ ps 非常接近。对样品 6, 得到 $T_2 = 224$ ps, $W_2 = 0.74$ 。其它样品拟合结果参见表 1。可以明显看到随着 azaPIC- I 克分子数比值 m_f 的增加(0~ 0.25), 失相时间 T_2 变长(60 ps~ 224 ps)。这与 De Bore 在 Thiacyanine Dye(TD) 与 PIC 混合聚集体系(TD 染料分子形成能量陷阱)得到的结果相反^[11], 即随着 TD 含量增加(1/1000~ 1/250)失相时间变短。De Bore 认为这应归因于陷阱所起的作用。失相时间可表示为

$$1/T_2 = 1/2T_1 + 1/T_2^* \quad (7)$$

式中荧光寿命 T_1 是与温度无关的, 而纯失相时间 T_2^* 是与温度有关的。在 1.5 K 下的共振拉曼散射实验表明, 此时纯失相时间的贡献趋于零, 即所谓纯失相过程的“冻结”。直到 7 K 回波衰减都是与温度无关的。因而, 在较低温度下, $T < 7$ K, 则有 $T_2 = 2T_1$ 。文献[11]指出, 陷阱数目的增加也就增加了激子被俘获的几率, 导致了激子寿命变短, 从而有 T_2 变短。在本实验中, 如果激子的运动是相干的, 激子以不变的动量在两势垒间来回反射这可能导致激子寿命相对于有陷阱情况变长, 进而由 $T_2 = 2T_1$ 关系, 使失相时间变长。

在含有克分子数比为 m_f ($0 \leq m_f \leq 1$) 的 azaPIC- I 的一维无限长链上($N = 1, 2, \dots, \infty$) 找到长度为 N 的 PIC- I 分子聚集体几率为^[12]:

$$P(N, m_f) = N m_f^2 (1 - m_f)^{N-1} \quad (8)$$

激子相干长度 N_c 即激子在一维链上非局域地相干运动的范围。在一维无限长链上 N_c 为

$$N_c = \left[\sum_N N^2 m_f^2 (1 - m_f)^{N-1} \right] / \left[\sum_N N m_f^2 (1 - m_f)^{N-1} \right] \quad (9)$$

对不同的 m_f , 按(9) 式计算结果见表 1。大致上有 $N_c \sim 2N_p$ 。这表明系统可以达到玻耳兹曼平衡 ($N_c > N_p$)。那么在这个玻耳兹曼平衡下, 激子相干长度又可表为^[13]

$$N_c = \langle V_g(T) \rangle T_2(T) \quad (10)$$

式中 $\langle V_g(T) \rangle$ 为温度 T 时激子波包的群速度

$$\langle V_g(T) \rangle = (2Ja/\hbar)(2KT/\pi J)^{1/2} [I_{1/2}(y)/I_0(y)] \quad (11)$$

其中 J 为分子最近邻相互作用, a 为分子间距, K 为玻耳兹曼常数, $I_{1/2}(y)$ 和 $I_0(y)$ 为调制贝塞尔函数, 而 $y = 2J/KT$,

$$I_{1/2}(y) = (y/2\pi)^{1/2} \int_0^\pi \exp[\pm y \cos(ka)] \sin(ka) d(ka) \quad (12)$$

$$I_0(y) = (1/\pi) \int_0^\pi \exp[y \cos(ka)] d(ka) \quad (13)$$

k 为波数, 设不同分子的最近邻相互作用相同, $J = 600 \text{ cm}^{-1}$, 分子间距 $a = 0.3 \text{ nm}$, 结果为 $\langle V_g(T) \rangle = 1.67 \times 10^4 \text{ cm/s}$ 。利用 T_2 的实验值由(11)式得到激子相干长度由表 1 给出。(10)式结果表明, 随着势垒间聚集体长度 N_p 变小, 激子相干长度 N_c 亦变小。而从(10)式得到的结果是 N_c 增大。所用的 T_2 值是实验结果。产生这个差异的一个最明显原因是在(10)式中忽略了不同最近邻分子间(PIC- I 分子和 PIC- I 分子间及 PIC- I 分子与 azaPIC- I 分子间)相互作用 J 的差别, 不同克分子数比(即不同垒间 PIC I 分子聚集体长度)应对应于不同的群速度。但根本原因在于这种用群速度 $\langle V_g(T) \rangle$ 乘以失相时间 $T_2(T)$ 来确定激子相干长度的经典方式过于粗糙, 应给出更精确的描述。从(2)式有

$$P_{st}(k) = \begin{cases} 0 & k = 0, k = \pm \pi/a \\ 4J^2/(D^2 + 4J^2) & k = \pm \pi/2a \end{cases} \quad (14)$$

则由(5)式, 对 $k = \pm \pi/2a$, 可得最大激子有效跳跃距离为 $S_{eff} = 1.03 N_p a$ 。显然, $S_{eff}/a < N_c (\sim 2N_p)$ 。这就是说, 在激子相干长度内, N_c 个激子作相干类波运动, 而对单一激子, 隧穿势垒后只能通过很小的距离。

Table 1 Some parameters and data of the mixed aggregates of PIC- I and azaPIC- I in ethylene glycol/water glass

PIC- I / azaPIC in volume	N_p	$N_c^{(a)}$	$N_c^{(b)}$	τ_1 (weight)	τ_2 (weight)	
1	1/0	∞	∞	33	8 ps (0.15)	30 ps (0.85)
2	0.99/0.01	198	399	77	20 ps (0.15)	70 ps (0.85)
3	0.98/0.02	98	199	112	27 ps (0.03)	102 ps (0.97)
4	0.9/0.1	18	37	114	28 ps (0.05)	104 ps (0.95)
5	0.8/0.2	8	17	116	25 ps (0.28)	106 ps (0.72)
6	0.75/0.25	6	13	123	29 ps (0.26)	112 ps (0.74)

(a) calculated by formula (9); (b) calculated by formula (10)

结 论 综上所述, 通过引入能量势垒方法改变垒间分子聚集体的实体长度。用双调制外差检测累积光子回波技术研究了弗兰克尔激子迁徙中相位弛豫过程。主要结果如下: 1) 通过累积光子回波实验观测到在含有势垒的混合分子聚集体中随着 azaPIC- I 克分子数增大 (N_p 变小), 激子失相时间 T_2 变长(60~ 224 ps); 2) 在 PIC- I 和 azaPIC- I 混合聚集体中激子相干长度大于分子聚集体实体长度, $N_c \sim 2N_p$ 。这表明激子确实存在着相干类波运动, 此时整个体系可以达到玻耳兹曼平衡; 3) 用激子失相时间和群速度乘积来确定激子相干长度^[13]这种经典描述过于粗糙, 应该用半经典或量子理论给出精确的描述。

感谢荷兰 Groningen 大学超快激光和光谱实验室和 D. Wiersma 教授在本项合作研究中所给予的支持和帮助。

参 考 文 献

- [1] J. Grad, G. Hernandez, S. Mukamel Radiative decay and energy transfer in molecular aggregates: The role of intermolecular dephasing. *Phys. Rev. (A)*, 1988, **37**(10): 3835~ 3846
- [2] V. Sundstron, T. Gillbro, R. Gadonas *et al.*, Annihilation of single excitons in J aggregates of pseudoisocyanine (PIC) studied by pico- and subpicosecond spectroscopy. *J. Chem Phys.*, 1988, **89**(5): 2754~ 2762
- [3] A. A. Muentert, D. Brumbaugh, J. Apalito *et al.*, Size dependence of excited-state dynamics for J aggregates at AgBr interface. *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**(7): 2783~ 2790
- [4] D. Dlott, M. Fayer, R. Wieting, Coherent one-dimensional exciton transport and impurity scattering. *J. Chem. Phys.*, 1977, **67**(8): 3808~ 3817
- [5] D. Zwemer, C. Harris, Energy transfer in one-dimensional substitutionally disordered systems. *J. Chem. Phys.*, 1978, **68**(5): 2184~ 2192
- [6] W. H. Hesselink, D. A. Wiersma, Picosecond photon echoes detected by optical mixing. *Chem. Phys. Lett.*, 1978, **56**(2): 227~ 230
- [7] M. Van Exter, Ad. Lagendijk, Converting an AM radio into a high-frequency lock-in amplifier in a stimulated Raman experiment. *Rev. Scient. Instrum.*, 1986, **57**(3): 390~ 392
- [8] W. H. Hesselink, D. Wiersma, Picosecond photon echoes stimulated from an accumulated grating. *Phys. Rev. Lett.*, 1979, **43**(27): 1991~ 1994
- [9] Y. J. Yan, S. Mukamel, Photon echoes of polyatomic molecules in condensed phases. *J. Chem. Phys.*, 1991, **94**(1): 179~ 190
- [10] R. Hischmann, J. Friedrich, A hole burning study of excitonic state of chain molecules in glasses. *J. Chem. Phys.*, 1989, **91**(12): 7988~ 7993
- [11] Steven de Bore, Thesis, *Optical Dynamics of Molecular Aggregates*, Netherlands, University of Groningen, 1991
- [12] F. Spano, J. Kuklinski, S. Mukamel *et al.*, Coherence domains in the radiative dynamics of molecular aggregates. *Mol. Cryst. & Liq. Cryst.*, 1991, **194**: 331~ 336
- [13] M. D. Fayer, C. B. Harris, Coherent energy migration in solid. *Phys. Rev. (B)*, 1974, **9**(2): 748~ 769

Phase Relaxation of Frenkel Exciton Migration in the Nanostructure Mixed Molecular Aggregates

Liu Junye^a Zheng Zhiren^b Liu Chunxu

Dou Kai^a Huang Shihua^a Yu Jiaqi^a

a, Laboratory of Excited State Processes, Changchun Institute of Physics, The Chinese Academy of Sciences, Changchun 130021

b, Department of Physics, Jilin University, Changchun 130023

ni

(Received 1 May 1996; revised 12 August 1996)

Abstract Energy barriers were formed in PIC- I dye doped with azaPIC- I changing the physical sizes of PIC- I J-aggregates. Dephasing processes of coherent Frenkel excitons were studied using accumulated photon echo with double modulation and heterodyne detection technique. The lengthening of dephasing time T_2 , from 60 ps to 224 ps, were observed with increasing the molar fractions of azaPIC- I. It is contrary to the shortening of T_2 in the mixed aggregates with traps. The coherence lengths of excitons in the mixed aggregates were investigated theoretically and experimentally.

Key words mixed molecular aggregate, dephasing of Frenkel exciton, accumulated photon echo.