利用瞬态荧光技术研究单重态激子裂变的分子间距依赖关系

任晓伟, 周亮, 田晓语, 张勇*

西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715

* 联系人, E-mail: yzh6127@swu.edu.cn

2015-10-21 收稿, 2015-12-03 修回, 2015-12-04 接受, 2016-04-19 网络版发表

国家自然科学基金(61475126)资助

摘要 在红荧烯掺杂的有机薄膜中, 通过控制红荧烯的掺杂浓度来改变相邻红荧烯分子间的平均间距, 进而调节相邻红荧烯分子间发生单重态激子裂变过程的速率. 实验上, 利用瞬态荧光技术测量了不同掺杂样品光致发光的瞬态衰减曲线. 理论上, 基于“ $S_1 + S_0 \leftrightarrow {}^1(TT)_i \leftrightarrow T_1 + T_1$ ”三状态反应模型, 采用耦合的速率方程组描述了红荧烯分子间发生激子裂变的动力学过程, 并通过速率方程组的迭代运算拟合了实验测得的薄膜光致发光的瞬态衰减曲线. 数据分析表明, 随着红荧烯分子平均间距的增大, $S_1 + S_0 \rightarrow {}^1(TT)_i$ 过程的速率呈指数下降规律, 这与有机材料中常见的Dexter能量转移过程非常相似. 由于这两种过程都可以通过“双电子转移”模型来理解, 函数关系上的相似性实际上是对激子裂变的双电子转移模型的验证, 这对于澄清激子裂变过程的物理机制具有重要价值.

关键词 红荧烯, 光致发光, 激子裂变, 电子转移

单重态激子的裂变(singlet exciton fission, SF或激子裂变), 是指在有机材料中由光或电激发产生一个具有较高能量的单重态激子 S_1 , 然后 S_1 态激子将其能量的一半转移给另一个处于基态的分子 S_0 , 随后 S_1 态激子和 S_0 态分子快速转变为两个具有较低能量的三重态激子 T_1 ^[1,2]. 一般情况下, 激子裂变的动力学过程可以简单地表示如下^[2]:

其中的 ${}^1(TT)_i$ 态, 是由两个 T_1 态激子耦合形成的中间过渡态, 而 k_1 , k_{-1} , k_2 , k_{-2} 是不同状态间相互转化的速率. 在过去几年里, 激子裂变过程和具有激子裂变特性的有机材料受到研究者的广泛关注, 人们尝试将能够发生激子裂变过程的有机分子作为一种新型的敏化剂, 用来提高光伏器件的量子效率^[3-5]. 在器件

吸收1个光子后通过激子裂变产生2个 T_1 态激子, 若这2个 T_1 态激子都解离成自由载流子, 则器件的量子效率将大幅度提高. 迄今已经在多种有机分子中观察到了激子裂变过程, 激子裂变的基本条件是 $E(S_1) \approx 2E(T_1)$ ^[2], 其中 $E(S_1)$ 和 $E(T_1)$ 分别为 S_1 态和 T_1 态激子的能量. 在红荧烯中, $E(S_1) = 2.23$ eV, 而 $E(T_1) = 1.14$ eV, 满足 $E(S_1) \approx 2E(T_1)$ 的条件, 因此在红荧烯分子间可发生快速的激子裂变过程^[6-9]. 此外, 激子裂变过程是可逆的, 其逆过程即所谓的三重态激子的聚变(triplet exciton fusion, TF或激子聚变)^[2], 通常这两种过程是共存的.

目前, 人们对于激子裂变过程的物理机制还没有一致的看法, 对于从 $S_1 + S_0$ 态向 ${}^1(TT)_i$ 态的转化过程, 大多从两个角度来考虑. 一种是从“双电子转移”的角度来分析^[2,10-12], 即将激子裂变过程看成是双分

引用格式: 任晓伟, 周亮, 田晓语, 等. 利用瞬态荧光技术研究单重态激子裂变的分子间距依赖关系. 科学通报, 2016, 61: 3379–3387

Ren X W, Zhou L, Tian X Y, et al. Intermolecular distance dependence of singlet exciton fission by using transient fluorescence technique (in Chinese). Chin Sci Bull, 2016, 61: 3379–3387, doi: 10.1360/N972015-01158

子间两次同时进行的电子转移过程, 电子转移的结果使得原先一个分子上的单重态激子 S_1 演变为两个分子上的三重态激子 T_1 . 另一种是从“激发态内转换”的角度理解^[13,14], 即单重态激子 S_1 先经过一个快速的内转换过程进入一个局域于单体分子上但却具有多激子特征的单重态暗态, 然后再演变为两个单体分子上的三重态激子 T_1 . 经过上述两种过程形成的 $^1(TT)_i$ 态是两个仅有弱耦合的局域三重态, 它可通过一个很小的扰动(如有机分子内的核磁场)而发生快速的退相干, 最终完成两个三重态激子的分离. 实际上, 上述两种解释都只是在一定实验结果基础上提出的假设, 还需要通过更多的实验结果来加以检验和完善.

在以往的工作中, 磁场效应曾经是研究激子裂变过程广泛使用的手段^[4,8,15~18]. 由于外加磁场可以对激子裂变的速率产生调制作用, 因而可以诱导多种被测量, 如光致发光强度、电致发光强度、光电流密度等发生明显改变. 在此前的工作中^[18], 通过借鉴已有的理论模型^[13]和实验结果^[6], 本研究对由激子裂变过程引起的材料光致发光的磁场效应进行了分析, 尝试建立磁场效应幅度与激子裂变速率之间的联系. 但在一般情况下, 磁场效应的幅度受多种因素影响, 即使幅度较大也不能简单说明激子裂变的速率快. 稳态下的磁场效应测量只能作为研究激子裂变过程间接的、验证性的实验方法, 很难得到直接的、定量的结果. 实验上对激子裂变过程直接的研究主要是通过以下两种瞬态测量方法: (1) 是测量材料光吸收的衰减过程^[6,18~23], 吸收谱中不同的吸收波长或吸收带对应着材料中不同的激发态, 单重态和三重态激子的浓度变化反映在吸收谱的强度随时间的变化上; (2) 是测量材料光发射的衰减过程^[7~9], 材料光致发光强度的变化只反映单重态激子的浓度变化. 对于测量结果的分析, 都是采用微分方程组对衰减曲线进行数值拟合, 通过理论曲线与实验结果的对比来推断激子裂变过程中各个不同激发态间的转化过程及其速率.

本实验中, 利用双源共蒸发方法将具有激子裂变特性的红荧烯(rubrene)分子掺杂到常用的有机材料三(8-羟基喹啉)铝(Alq_3)中, 形成非晶态的 Alq_3 :rubrene掺杂薄膜. 假设rubrene分子可以均匀地分布于混合膜中, 则通过设定rubrene分子的掺杂浓度, 就可以控制相邻rubrene分子之间的平均间距, 改变

激子裂变与激子聚变过程的速率. 对不同掺杂浓度的样品在室温下测量了光致发光的瞬态衰减过程, 用耦合的微分方程组描述了在激子裂变过程中各激发态的动态变化, 来分析rubrene分子间的激子裂变过程, 拟合结果与实验曲线取得了很好的一致. 实验发现, 激子裂变过程中的速率 k_{-2} 随rubrene分子平均间距的增大呈指数下降规律, 这与有机材料中常见的Dexter能量转移(Dexter energy transfer, DT)过程非常相似^[24,25]. 对比SF的双电子转移过程与DT的双电子转移过程, 可看出二者有明显的相似性, 这从实验角度证明SF过程的双电子转移模型是合理的, 研究结果可以认为是对双电子转移模型的有力支持.

1 掺杂薄膜的制备与测量

本实验中, 在高真空($\sim 10^{-5}$ Pa)条件下通过双源共蒸发方法, 将rubrene和 Alq_3 两种材料以不同的质量比进行掺杂, 形成 Alq_3 :rubrene($x\%$)混合薄膜. 在制备样品时, 通过控制两个蒸发源各自的蒸发速率, 可以比较精确地控制rubrene分子掺杂的质量百分比 $x\%$. 实验中, x 的值被分别设定为50, 40, 30, 20, 14, 2, 以获得不同的激子裂变速率. 在蒸发过程中, 使用的石英玻璃衬底始终保持在室温, 因此制备的薄膜样品均为非晶态结构. 使用Edinburgh FLS-920稳态/瞬态荧光光谱仪, 在室温下测量了全部样品的光致发光谱及其瞬态衰减过程, 光致发光的激发波长为355 nm. 有关样品的制备与测量, 在此前的工作中已有一些介绍^[18], 故不赘述. 此外, 为了验证掺杂的rubrene分子是否发生了分子间的聚集, 还对样品的光致发光谱进行了变温测量.

2 样品的光致发光谱及其瞬态衰减曲线

图1展示了在不同的掺杂浓度下混合薄膜的光致发光谱, 画图时将所有的谱线都进行了归一化处理, 图1的插图展示了 Alq_3 分子发光与rubrene分子发光之间的对比. 室温下, Alq_3 光谱的峰位波长约为525 nm, 而rubrene光谱的峰位波长约为562 nm, 二者有明显的差别. 由图1可见, 混合薄膜的发光全部来源于掺杂的rubrene分子, 没有来自于 Alq_3 分子的发光, 其主发光峰的中心波长和形状都非常一致, 所有谱线之间的差别都很小.

在稳态下, 光致发光的强度 F_{PL} 近似有如下的关系:

图 1 (网络版彩色)不同掺杂浓度下Alq₃:rubrene薄膜的发光谱, 插图显示Alq₃发光与rubrene发光之间的对比

Figure 1 (Color online) Spectra of Alq₃:rubrene films with different doping concentrations. The insert shows the comparison of fluorescence from Alq₃ and rubrene

$$F_{PL} \propto k_S / (k_S + k_{SF}). \quad (2)$$

其中, k_S 表示S₁态激子的发光速率, k_{SF} 表示激子裂变过程(即S₁+S₀→T₁+T₁的整个过程)的表现速率. 根据Johnson-Merrifield(J-M)唯象理论^[2], k_{SF} 可表示为 $k_{SF} = k_2 \sum_{i=1}^9 |C_s^i|^2 / (1 + k_2 |C_s^i|^2 / k_1)$, 其中 $|C_s^i|^2$ 表示每个(TT)_i态中所包含单重态的概率幅. 对rubrene分子, 由于 $E(S_1) < 2E(T_1)$, 可知其激子裂变过程是一个热激发的过程. 当温度降低时, 由于速率 k_{SF} 被抑制, 而速率 k_S 不受温度影响, 则薄膜的光致发光强度 F_{PL} 将逐渐增强. 图2描绘了Alq₃:rubrene(50%)混合薄膜在不同温度下的发射光谱, 低温下发光明显增强, 在其他样品中也观察到了同样的现象.

此外, 掺杂体系通常会存在一个重要的疑问, 就是薄膜中的掺杂分子是否会发生某种方式的聚集. 是否在Alq₃:rubrene掺杂薄膜中出现了rubrene分子的聚集, 可以通过不同温度下薄膜发光谱线的变化来判断^[17]. 在图2的插图中, 对Alq₃:rubrene(50%)掺杂薄膜在不同温度下的发光谱进行了归一化处理. 其中波长在560~570 nm附近的发光峰(峰A), 对应着分子从S₁态向S₀态的跃迁; 而波长在610~620 nm附近的发光峰(峰B), 对应着分子从S₁态向S₀态的第一振动能级的跃迁. 理论与实验已经证明, 这两个发光峰之间高度的比值会受到分子聚集效应的影响^[26,27]. 但在插图中, 两个发光峰的相对高度并没有随着温度的下降发生太明显的变化. 只是在低温下发光峰

图 2 (网络版彩色)不同温度下Alq₃:rubrene(50%)薄膜的发光谱, 在插图中对谱线进行了归一化处理

Figure 2 (Color online) Spectra of Alq₃:rubrene (50%) films measured at different temperatures. All the curves are normalized in the insert

变得更尖锐且发生小幅度的红移, 这些变化是由其他因素引起的, 与分子间的聚集效应无关. 因此, 可以推断掺杂的rubrene分子大致均匀地分布在薄膜中, 没有发生明显的聚集.

由图1可见, 室温下rubrene分子发光的峰值约在562 nm处. 在FLS-920荧光光谱仪中, 利用单色仪将波长为562 nm的发光选出, 在0~200 ns的范围内测量了发光的瞬态衰减过程. 测量结果如图3所示. 比较不同掺杂浓度样品的发光衰减曲线, 可看出在衰减过程刚开始约20 ns的时间范围内, rubrene的掺杂浓度越高, 发光的衰减速度越快, 表明该样品中的激子裂变速率越快. 而在大约60 ns之后, 发光的衰减速度明显变慢. 因为此时样品中的S₁态激子已基本衰减完毕, 但仍存在大量通过激子裂变过程产生的长寿命的T₁态激子, 这些T₁态激子在进行非辐射复合的同时, 又通过激子聚变过程不断地产生新的S₁态激子, 进而产生发光. 通常在荧光材料中T₁态激子的寿命很长, 故而这部分发光的衰减速度比较缓慢. 特别的, 图3的插图展示了测量仪器的响应函数, 即IRF(instrumental response function)曲线. 该曲线的半高宽度约为0.63 ns, 远小于混合薄膜中S₁态激子的平均寿命. 插图中IRF曲线与50%掺杂样品发光衰减曲线的对比, 表明测量仪器的时间分辨能力对测量结果没有影响.

为了对样品的发光衰减曲线进行拟合, 需要知道rubrene分子中S₁态激子的发光速率 k_S , 为此特别制备了Alq₃:rubrene(2%)混合薄膜并进行了瞬态测量,

图3 (网络版彩色)不同掺杂浓度下混合薄膜发光的瞬态衰减曲线和拟合曲线,插图显示了仪器响应函数曲线

Figure 3 (Color online) Time-resolved fluorescence decay of mixed films with different doping concentrations. The insert shows the curve of instrumental response function (IRF)

测量结果展示在图4中。如图4所示,当rubrene分子的掺杂浓度仅为2%时,样品光致发光的衰减近乎呈指数下降规律。因为掺杂的rubrene分子之间平均距离太大,近于孤立的rubrene分子既不能发生 S_1 态激子的裂变也没有 T_1 态激子的聚变,光照激发的 S_1 态激子都是通过辐射复合的方式退激。在发光开始衰减的最初约30 ns的时间范围内,可以认为发光强度的下降严格正比于指数 $\exp[-k_S t]$,因此根据这一段发光的下降速度即可确定rubrene分子中 S_1 态激子的发光速率 $k_S=0.120 \text{ ns}^{-1}$,对应的 S_1 态激子的平均寿命约

图4 (网络版彩色)rubrene分子和Alq₃分子中 S_1 态激子平均寿命的测量结果,插图中显示了两种分子的能级结构

Figure 4 (Color online) The measurement results of average lifetime of S_1 excitons in rubrene and Alq₃ molecules. The insert shows the energy levels of these two molecules

为8.3 ns。随着rubrene分子的掺杂浓度逐渐增大,相邻rubrene分子间的平均距离逐渐减小,激子裂变过程随之逐渐增强,使得光致发光强度在初始阶段的衰减越来越快。实验发现,在rubrene的掺杂浓度超过10%之后,混合薄膜中的激子裂变过程已经非常明显。作为参考比较,图4也给出了纯Alq₃薄膜发光衰减的测量结果。根据最初70 ns时间范围内的发光衰减,可确定Alq₃分子中 S_1 态激子的平均寿命约为15 ns,这与此前文献报道的结果基本一致^[28]。

虽然目前普遍认同用公式(1)来描述激子裂变的动力学过程,但在具体分析发光的瞬态衰减时还存在不同看法。动力学过程所涉及的主要问题,是受激发的分子在公式(1)所包含的3个状态之间如何实际演化?不同的研究者对此提出了各自的看法,其中的疑问主要有以下两点:(1)在 i 不同的 $(TT)_i$ 态($i=1\sim9$)之间有可能由于自旋-晶格弛豫作用引起相互间的转化^[8,15],使得原先不具有单重态特征的 $^S(TT)_i$ 态($S=5$ 为五重态, $S=3$ 为三重态)也可演化为具有单态特征的 $^1(TT)_i$ 态,而原先具有单态特征的 $^1(TT)_i$ 态也可演化为不具有单重态特征的 $^S(TT)_i$ 态,因此自旋-晶格弛豫作用对于激子裂变过程究竟会产生什么样的影响?(2)由某一次激子裂变过程产生的一对孪生的 T_1 态激子,是否会与其他的激子裂变过程所产生的 T_1 态激子发生相互作用,进而再次发生激子聚变过程^[29]?上述的两个问题,是对瞬态衰减过程进行曲线拟合时必须要考虑的关键因素。

3 瞬态衰减的动力学过程拟合

如前所述,激子裂变的动力学过程通常可用公式(1)来进行描述。在此基础上,许多研究者试图采用耦合的微分方程组(也称速率方程组)来拟合光致发光的瞬态衰减过程,然而拟合结果与测量曲线之间大都有明显偏差。在比较简化的情况下,也可以采用形式为 $A_1 e^{-t/\tau_1} + A_2 e^{-t/\tau_2} + A_3 e^{-t/\tau_3}$ 的近似公式拟合发光的衰减,虽然也可以得到较好的符合结果,但公式的物理意义不明确。实际上,采用耦合的微分方程组来拟合发光的衰减过程是比较合理的方法,但每个微分方程的设定则与前述提到的两个问题密切相关,以下将分别对这两个问题进行详细讨论。

(1)不同 $^S(TT)_i$ 态之间发生自旋-晶格弛豫过程的结果是什么?根据J-M唯象理论^[2], S_1+S_0 态只能与具有单重态特征的 $^1(TT)_i$ 态之间发生相互转变,而根据

总自旋守恒的要求,在9个 $(\text{TT})_i$ 态中,只有部分 $(\text{TT})_i$ 态具有单重态特征,即 S_1+S_0 态只能与这几个 $(\text{TT})_i$ 态之间发生激子裂变和激子聚变过程.而其他不具有单重态特征的 $^3(\text{TT})_i$ 态,则可以通过自旋-晶格弛豫作用转变为具有单重态特征的 $^1(\text{TT})_i$ 态^[8,15],这实际上会增加激子裂变和激子聚变的速率.(2)由不同的激子裂变事件所产生的 T_1 态激子之间是否可以发生 T_1 态激子的聚变过程?由于 T_1 态激子的寿命很长,在载流子迁移率较高的材料中 T_1 态激子的扩散距离较远,由不同的激子裂变过程产生的 T_1 态激子可以再次发生碰撞并形成 $^1(\text{TT})_i$ 态,进而发生激子聚变过程.而在掺杂样品中,rubrene分子之间被Alq₃分子间隔,薄膜的载流子迁移率较低,由激子裂变过程形成的 T_1 态激子很难自由移动.因此,可以认为 T_1 态激子的聚变过程,只能在由激子裂变过程产生的一对 T_1 态激子之间发生,而在由不同的裂变事件产生的不同的 T_1 态激子之间,不会发生再次的激子聚变过程^[7-9].

根据上述讨论,令 N_S 为 S_1 态激子的数量, N_D 为中间过渡态 $^1(\text{TT})_i$ 态的数量, N_T 为 (T_1+T_1) 态激子对的数量,可用一组耦合的微分方程来描述这3个状态的变化,具体形式如下:

$$\frac{dN_S}{dt} = -(k_S + k_{-2})N_S + k_2N_D, \quad (3a)$$

$$\frac{dN_D}{dt} = -(k_2 + k_{-1})N_D + k_{-2}N_S + k_1N_T, \quad (3b)$$

$$\frac{dN_T}{dt} = -(k_1 + k_T)N_T + k_{-1}N_D. \quad (3c)$$

其中, k_T 为 T_1 态激子发生非辐射复合的速率,其他速率前面已有说明.在公式(3a),(3b),(3c)中,有 $k_S(0.120 \text{ ns}^{-1})$, k_{-2} , k_2 , k_{-1} , k_1 , k_T 共6个速率,以及 $N_S(0)$, $N_D(0)$, $N_T(0)$ 共3个初始值.选择合理的数值并进行迭代运算,即可利用公式算出各个时刻 $N_S(t)$, $N_D(t)$ 和 $N_T(t)$ 的值.表1列出了发光衰减曲线的拟合参数.样品的光致发光强度正比于 $N_S(t)$,因此通过 $N_S(t)$ 的变化即可得到光致发光的瞬态衰减过程,曲线拟合的结果显示在图3中.由图3可见,拟合曲线与实验曲线符合得非常好,说明对前述两个问题的处理和3个微分方程的设定都是非常合理的.

由表1可见, (k_S+k_{-2}) , (k_2+k_{-1}) , (k_1+k_T) 3者间的数值差别较大,且 $(k_S+k_{-2}) > (k_2+k_{-1}) > (k_1+k_T)$,因此在最简单的情况下,可作如下近似,即 $dN_S/dt \approx -(k_S+k_{-2})N_S$, $dN_D/dt \approx -(k_2+k_{-1})N_D$, $dN_T/dt \approx -(k_1+k_T)N_T$.它

表1 图3中发光衰减曲线的拟合参数

Table 1 Fitting parameters used for simulated curves in Figure 3

浓度	$k_{-2} (\text{ns}^{-1})$	$k_2 (\text{ns}^{-1})$	$k_{-1} (\text{ns}^{-1})$	$k_1 (\text{ns}^{-1})$	$k_T (\text{ns}^{-1})$
50%	0.253	0.025	0.062	0.011	0.010
40%	0.197	0.029	0.062	0.012	0.011
30%	0.122	0.034	0.062	0.013	0.012
20%	0.058	0.051	0.062	0.013	0.012
14%	0.032	0.102	0.062	0.013	0.012

们的解是3个简单的指数下降函数,这就是光致发光的瞬态衰减曲线可以近似用公式 $A_1e^{-t/\tau_1} + A_2e^{-t/\tau_2} + A_3e^{-t/\tau_3}$ 来进行拟合的原因.此外, $^1(\text{TT})_i$ 态实际上也存在衰减过程,其衰减速率应当与 T_1 态激子的衰减速率处于同一量级,但数值应有不同.对这一问题的处理,是在方程3(b)和(c)中将 $^1(\text{TT})_i$ 态自身的消灭归并到 $^1(\text{TT})_i$ 态分解为 T_1+T_1 态而后 T_1+T_1 态自然衰减的过程中,这样就可以不用考虑 $^1(\text{TT})_i$ 态自身的衰减速率,并使微分方程得到简化.

4 激子裂变过程的双电子转移模型分析

如图4的插图所示,Alq₃与rubrene两种分子的HOMO(highest occupied molecular orbit)能级(5.7与5.5 eV)和LUMO(lowest unoccupied molecular orbit)能级(3.1与3.2 eV)的差别都不大.在混合薄膜中,Alq₃分子对rubrene分子起到间隔作用,使rubrene分子在不同的掺杂浓度下获得不同的分子间平均距离.假设掺杂的rubrene分子在混合薄膜中的分布是均匀的,则可以根据这两种材料各自的摩尔质量与摩尔体积,将薄膜中rubrene分子的平均间距 d 大致算出来.根据Aldrich公司给出的数据,处于非晶态时rubrene的摩尔质量是532.67 g,摩尔体积是452.9 cm³.因此薄膜中每个rubrene分子占据的体积约为0.75 nm³.同样,处于非晶态时Alq₃的摩尔质量为459.43 g,摩尔体积为350.7 cm³,因此薄膜中每个Alq₃分子占据的体积约为0.58 nm³.由于有Alq₃分子的间隔作用,在混合膜中rubrene分子的掺杂浓度越低,相邻的rubrene分子间的平均距离 d 越大,因而rubrene分子间发生激子裂变的速率越低.

图5显示了表1中所列速率 k_{-2} 的值随不同掺杂浓度所对应的分子间距 d 的变化,实验数据基本符合 $k_{-2} \propto \exp(-d/D)$ 的变化趋势,其中 $D \approx 0.28 \text{ nm}$ 为拟合参数.这种反应速率与分子间距的指数下降关系,与有

图5 (网络版彩色)速率 k_2 与分子间距 d 的指数关系,插图显示DT(右上)与SF(左下)过程的双电子转移模型

Figure 5 (Color online) The exponential relationship between rate k_2 and intermolecular distance d . The double-electron transfer models of DT (upper right) and SF (lower left) processes are shown as insert

机材料中常见的Dexter能量转移过程非常相似.在一定范围内,DT过程的速率 k_{DT} 与分子间距 d_{DA} 的关系为^[24,25]

$$k_{DT} = KJ_{DA} \exp(-2d_{DA}/L). \quad (4)$$

上式中的 J_{DA} 表示DT过程中给体(donor,用D表示)的发射光谱与受体(accepter,用A表示)的吸收光谱之间的重叠积分, d_{DA} 表示给体分子与受体分子间的距离, L 是两种分子的范德瓦尔斯半径之和.DT过程的发生需要两个分子相关轨道的电子云有一定的相互交叠,以保证分子间有足够的耦合强度,上式中的因子 K 即是与分子交叠情况有关的常数.由于分子上电子云的密度随离开分子的距离指数衰减,如果不考虑两个分子上电子云交叠的细节,则发生DT过程的速率与两个分子之间的距离满足(4)式的关系.分子间DT过程的作用距离较小,通常在 $\sim 15 \text{ \AA}$ 的范围内.由图5可见,SF过程的作用距离大致在 $\sim 20 \text{ \AA}$ 的范围以内,两者相差不大.

当两个有机分子间发生DT过程时,是以载流子直接交换的方式在分子间传递能量.当一个处于激发态的分子和另一个处于基态的分子距离很近,以至于电子云彼此交叠的时候,处于激发态的分子上的电子就能直接迁移到邻近的基态分子上,在完成电荷转移的同时完成能量的迁移.如图5右上角的插图所示,DT过程通常可看作是通过两个电子在给体分子和受体分子的HOMO和LUMO能级上同时发生

电子转移而完成的^[24].图5所描述的,是一个从单重态到单重态的DT过程,而从三重态到三重态的DT过程与此类似.与DT过程进行对比,SF过程的双电子转移模型的物理过程十分相似.如图5左下角的插图所示,SF过程也包括两次HOMO和LUMO能级上同时发生的电子转移,在完成电荷转移的同时完成能量的迁移^[2,10,11].不同的是,为了实现另一个基态分子的激发,需要原先基态分子HOMO能级上的电子转移到原先激发态分子的LUMO能级上去,以实现激子能量的分配.但不管是DT过程还是SF过程,都满足总自旋守恒这一基本要求.此前,普遍认为SF过程中的两次电子转移既可以同时发生也可以先后发生,其先后次序可以是随机的.而最近的研究结果表明^[30],这两次电子转移过程必须同步发生,否则就不能保证SF过程发生前后激发态分子的振动相干性.因此,双电子转移模型也被称之为“超交换模型”^[11].

5 总结

本实验中,将具有激子裂变特性的rubrene分子以不同的浓度掺杂于Alq₃有机薄膜中,通过调控rubrene分子的掺杂浓度来改变薄膜中相邻rubrene分子的平均间距,这将直接影响相邻分子上电子云交叠的程度,从而改变相邻rubrene分子间发生激子裂变过程的速率.在室温下测量了具有不同rubrene掺杂浓度的有机薄膜光致发光的瞬态衰减过程.理论上,基于三状态反应模型,可以采用一组耦合的微分方程来描述激子裂变过程中各个激发态的数量随时间的变化.利用合理的微分方程组对发光的瞬态衰减曲线进行了拟合,理论曲线与实验曲线取得了很好的符合.最重要的是,数据分析发现激子演变速率随分子间距的增大呈指数下降规律,这与有机材料中常见的Dexter能量转移过程非常相似.函数关系上的相似性来源于二者物理图像上的相似性,这两种过程都可以通过双电子转移模型来理解,这从实验角度证明了激子裂变的双电子转移模型的合理性.采用这样的思路,有望通过更多的实验研究分析出影响激子裂变过程速率的各个重要物理因素,最终弄清激子裂变过程的物理机制,为设计和合成新的具有激子裂变特性的有机分子提供理论上的指导.此外,对激子裂变动力学过程的研究,也有助于分析激子裂变过程在有机光伏器件中的微观图像,为有效利用激子裂变过程提高器件的量子效率提供理论与实验帮助.

参考文献

- 1 Paci I, Johnson C J, Chen X D, et al. Singlet fission for dye-sensitized solar cells: Can a suitable sensitizer be found? *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 16546–16553
- 2 Smith M B, Michl J. Singlet fission. *Chem Rev*, 2010, 110: 6891–6936
- 3 Reuswig P D, Congreve D N, Thompson N J, et al. Enhanced external quantum efficiency in an organic photovoltaic cell via singlet fission exciton sensitizer. *Appl Phys Lett*, 2012, 101: 113304
- 4 Congreve D N, Lee J, Thompson N J, et al. External quantum efficiency above 100% in a singlet-exciton-fission-based organic photovoltaic cell. *Science*, 2013, 340: 334–337
- 5 Wu T C, Thompson N J, Congreve D N, et al. Singlet fission efficiency in tetracene-based organic solar cells. *Appl Phys Lett*, 2014, 104: 193901
- 6 Ma L, Zhang K K, Kloc C, et al. Singlet fission in rubrene single crystal: Direct observation by femtosecond pump-probe spectroscopy. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 8307–8312
- 7 Jankus V, Snedden E W, Bright D W, et al. Competition between polaron pair formation and singlet fission observed in amorphous rubrene films. *Phys Rev B*, 2013, 87: 224202
- 8 Piland G B, Burdett J J, Kurunthu D, et al. Magnetic field effects on singlet fission and fluorescence decay dynamics in amorphous rubrene. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 1224–1236
- 9 Li J, Chen Z H, Zhang Q M, et al. Temperature-dependent singlet exciton fission observed in amorphous rubrene films. *Org Electron*, 2015, 26: 213–217
- 10 Greyson E C, Vura-Weis J, Michl J, et al. Maximizing singlet fission in organic dimers: Theoretical investigation of triplet yield in the regime of localized excitation and fast coherent electron transfer. *J Phys Chem B*, 2010, 114: 14168–14177
- 11 Berkelbach T C, Hybertsen M S, Reichman D R. Microscopic theory of singlet exciton fission. II. Application to pentacene dimers and the role of superexchange. *J Chem Phys*, 2013, 138: 114103
- 12 Yost S R, Lee J, Wilson M W B, et al. A transferable model for singlet-fission kinetics. *Nat Chem*, 2014, 6: 492–497
- 13 Zimmerman P M, Zhang Z Y, Musgrave C B. Singlet fission in pentacene through multi-exciton quantum states. *Nat Chem*, 2010, 2: 648–652
- 14 Zimmerman P M, Bell F, Casanova D, et al. Mechanism for singlet fission in pentacene and tetracene: From single exciton to two triplets. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 19944–19952
- 15 Tarasov V V, Zorinians G E, Shushin A I, et al. The role of spin-lattice relaxation in magnetic field effects on the luminescence of amorphous and polycrystalline rubrene films. *Chem Phys Lett*, 1997, 267: 58–64
- 16 Zhang Y, Lei Y L, Zhang Q M, et al. Thermally activated singlet exciton fission observed in rubrene doped organic films. *Org Electron*, 2014, 15: 577–581
- 17 Li J, Chen Z H, Lei Y L, et al. Competition between singlet exciton fission, radiation, and dissociation measured in rubrene-doped amorphous films. *Syn Metal*, 2015, 207: 13–17
- 18 Chen Z H, Li J, Xiong Z H, et al. Singlet exciton fission process in rubrene-doped organic films (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2014, 59: 1942–1948 [陈中海, 李婧, 熊祖洪, 等. 红荧烯掺杂有机薄膜中的单重态激子裂变过程. *科学通报*, 2014, 59: 1942–1948]
- 19 Roberts S T, McAnally R E, Mastron J N, et al. Efficient singlet fission discovered in a disordered acene film. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 6388–6400
- 20 Musser A J, Al-Hashimi M, Maiuri M, et al. Activated singlet exciton fission in a semiconducting polymer. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 12747–12754
- 21 Wilson M W B, Rao A, Johnson K, et al. Temperature-independent singlet exciton fission in tetracene. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 16680–16688
- 22 Pensack R D, Tilley A J, Parkin S R, et al. Exciton delocalization drives rapid singlet fission in nanoparticles of acene derivatives. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 6790–6803
- 23 Zhang B, Zhang C F, Wang R, et al. Nonlinear density dependence of singlet fission rate in tetracene films. *J Phys Chem Lett*, 2014, 5: 3462–3467
- 24 Albinsson B, Eng M P, Pettersson K, et al. Electron and energy transfer in donor-acceptor systems with conjugated molecular bridges. *Phys Chem Chem Phys*, 2007, 9: 5847–5864
- 25 Monguzzi A, Tubino R, Meinardi F. Upconversion-induced delayed fluorescence in multicomponent organic systems: Role of Dexter

- energy transfer. *Phys Rev B*, 2008, 77: 155122
- 26 Lim S H, Bjorklund T G, Spano F C, et al. Exciton delocalization and superradiance in tetracene thin films and nanoaggregates. *Phy Rev Lett*, 2004, 92: 107402
- 27 Clark J, Silva C, Friend R H, et al. Role of intermolecular coupling in the photophysics of disordered organic semiconductors: Aggregate emission in regioregular polythiophene. *Phys Rev Lett*, 2007, 98: 206406
- 28 Palilis L C, Melinger J S, Wolak M A, et al. Excitation energy transfer in tris(8-hydroxyquinolino)aluminum doped with a pentacene derivative. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 5456–5463
- 29 Bayliss S L, Chepelianskii A D, Sepe A, et al. Geminate and nongeminate recombination of triplet excitons formed by singlet fission. *Phys Rev Lett*, 2014, 112: 238701
- 30 Musser A J, Liebel M, Schnedermann C, et al. Evidence for conical intersection dynamics mediating ultrafast singlet exciton fission. *Nat Phys*, 2015, 11: 352–357

Intermolecular distance dependence of singlet exciton fission by using transient fluorescence technique

REN XiaoWei, ZHOU Liang, TIAN XiaoYu & ZHANG Yong

School of Physical Science and Technology, Southwest University, Chongqing 400715, China

In rubrene-doped organic thin films, the average intermolecular distance between adjacent rubrene molecules was changed by controlling the doping concentration of rubrene. In rubrene: Alq₃ composite films, the average distance of doped rubrene molecules was decreased from ~ 1.7 nm down to ~ 1.1 nm when the weight ratio of rubrene was increased from 14% to 50%. The variation of intermolecular distance affected the magnitude of overlap of exciton wave function between adjacent rubrene molecules, hence tuning the strength of intermolecular coupling and leading to different rate of singlet exciton fission between neighboring rubrene molecules. In experiment, the steady-state photoluminescence spectra were firstly measure. And time-resolved fluorescence decay curves of different samples were recorded at room temperature by using transient fluorescence spectroscopy. All the excited fluorescence was from doped rubrene. In theory, based on a three-state reaction model of " $S_1+S_0 \leftrightarrow {}^1(TT)_i \leftrightarrow T_1+T_1$ ", the dynamic process of singlet exciton fission in amorphous rubrene was appropriately described by using three coupled rate equations. All the measured transient decay curves of photoluminescence of rubrene-doped films could be well fitted by the iterative calculation of rate equations. And a detailed analysis about the critical issues which were related with curve-fitting was given. According to the fitting parameters, it was found that the rate of " $S_1+S_0 \rightarrow {}^1(TT)_i$ " process exponentially decreased with the increasing rubrene distance. Such a phenomenon was not reported before. This is very similar with the previous observations in the process of Dexter energy transfer in which the rate of interaction also exponentially decreased with the increasing donor-acceptor distance. In Dexter process, the energy transfer can be considered as the process of two electrons' hopping between donor and acceptor molecules. Similarly, singlet exciton fission process also involves two electrons' hopping between two adjacent rubrene molecules. According to this physical image, the excitation of triplet excitons and redistribution of energy of singlet exciton are accomplished by the formation of an intermediate triplet pair state. The enlarged intermolecular distance would result in exponentially decayed electron-transfer rates, thus decreasing the comprehensive rate constant of singlet fission. Since both of two processes can be explained by "double-electron transfer model", the similarity in functional relationship could actually be regarded as the first experimental confirmation of "double-electron transfer model" for singlet exciton fission. This is of significant value for clarifying the physical mechanism of singlet fission process. Furthermore, an in-depth investigation about such an exponential relationship between the exciton fission rate and intermolecular distance will be helpful for analyzing the dynamics and key factors of singlet exciton fission process.

rubrene, photoluminescence, singlet fission, electron transfer

doi: 10.1360/N972015-01158