

利用瞬态荧光技术研究单重态激子裂变的电荷转移模型^①

田晓语, 周亮, 陈茜, 孟妍, 张勇

西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715

摘要: 有机材料中单重态激子的裂变过程, 由于其在有机光伏器件中的潜在应用而成为一个科学研究的热点. 传统的观点采用电荷转移模型来解释激子裂变过程, 即认为 2 个参与裂变的分子之间通过两次电荷转移来实现分子状态的改变. 而在电荷转移的物理图像中, 又包括双空穴转移方式和双电子转移方式两种可能性. 为了检验电荷转移模型的合理性, 将能够发生激子裂变过程的红荧烯分子分别混合于其他 4 种有机分子中, 这 4 种有机分子被当作间隔分子, 用来分离混合膜中掺杂的红荧烯分子. 对红荧烯分子与间隔分子, 二者间 HOMO 能级的能量差构成空穴转移的隧穿势垒, 而二者间 LUMO 能级的能量差构成电子转移的隧穿势垒. 对 4 个样品发光衰减曲线的测量与分析表明, 激子裂变的速率与电子隧穿势垒的高度具有明显的关联, 这从实验角度首次印证了双电子转移模型而否定了双空穴转移模型.

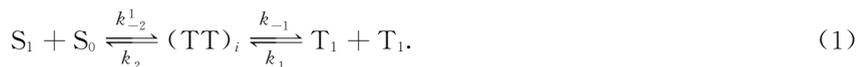
关键词: 红荧烯; 激子裂变; 瞬态荧光; 电荷转移

中图分类号: TN304.1/94

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2017)07-0161-07

与无机半导体相比, 有机半导体材料具有诸多优势, 如: 有机材料的分子结构可调, 因而可以调控材料的能级结构; 有机材料的熔点较低, 在制备与加工过程中所需能耗较少; 有机材料价格便宜, 适用于大规模生产与应用. 目前, 对有机材料的研究已经深入到了分子水平^[1-2], 分子间的各种相互作用受到广泛关注, 而有机分子特有的单重态激子的裂变过程^[3-4]是 1 个双分子相互作用的研究热点. 通常, 无机半导体吸收 1 个光子能量后仅可以产生 1 个电子-空穴对, 而在某些有机半导体中, 吸收 1 个光子能量可以产生 2 个电子-空穴对, 这被称为载流子倍增现象. 利用这种材料制成的光伏电池, 其光电转换效率可得到大幅度提高. 出现载流子倍增的原因, 是因为在这些材料中可以发生单重态激子裂变(简称激子裂变)现象, 其基本的物理过程为: 材料吸收 1 个光子后先产生 1 个具有较高能量的单重态激子 S_1 , 然后 S_1 态激子把其能量的一半转移给另一个未激发的基态分子 S_0 , 同时 S_1 态激子和 S_0 态分子快速转变为 2 个具有较低能量的三重态激子 T_1 . 自 2006 年伊始, 利用有机材料的激子裂变现象, 已经被很多研究者视为提高光伏器件能量转化效率的一种可行的战略性途径^[5-9]. 一般情况下, 激子裂变的动力学过程可以简单地表示为^[3-4]



其中的 $(TT)_i$ 态, 是由 2 个 T_1 态激子耦合形成的中间过渡态, 而 k_1, k_{-1}, k_2 和 k_{-2} 是不同状态间相互转化的速率. 激子裂变的基本条件是 $E(S_1) \approx 2E(T_1)$, 其中 $E(S_1)$ 和 $E(T_1)$ 分别为 S_1 态和 T_1 态激子的能量. 例如, 红荧烯(Rubrene)材料中的 $E(S_1) = 2.23$ eV 而 $E(T_1) = 1.14$ eV, 满足条件, 因此在 Rubrene

① 收稿日期: 2016-09-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(61475126).

作者简介: 田晓语(1991-), 女, 甘肃酒泉人, 硕士研究生, 主要从事有机发光材料与器件研究.

通信作者: 张勇, 博士, 副教授, 硕士研究生导师.

分子间可发生快速的激子裂变过程^[10-14]. 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(简称激子聚变). 目前, 人们对于从 $S_1 + S_0$ 态向 $^1(TT)_i$ 态的转化过程是通过何种方式发生的仍然存在争论, 而已经提出的不同解释大多缺乏直接的实验证据.

对于激子裂变过程的物理图像, 传统观点试图从分子间发生电荷转移的角度来理解^[15-17]. 如图 1 所示, 在图 1(a)中激子裂变过程可通过两次空穴转移过程来完成, 而在图 1(b)中激子裂变过程也可以通过两次电子转移过程来完成, 前者称为“双空穴转移模型”, 后者称为“双电子转移模型”. 将这两种激子裂变方式加以比较, 可看出二者都是通过两次电荷转移来实现对基态分子的激发并改变 2 个分子的自旋状态. 经过上述两种过程形成的 $^1(TT)_i$ 态是 2 个仅有弱耦合的局域三重态, 它可通过一个很小的扰动而发生快速的退相干, 最终完成 2 个三重态激子的分离. 一方面, 电荷转移图像已经被普遍用来解释有机分子间的 Dexter 能量转移过程^[18-19]. 对激子裂变过程而言, 由于其物理图像简单直观, 所以大多数研究者都倾向于接受这种观点. 但另一方面, 不管是双空穴转移模型还是双电子转移模型, 由于二者都符合电荷守恒、自旋守恒和能量守恒这 3 个最基本的原则, 因此单独依靠理论计算难以判定究竟哪种模型合理而哪种模型不合理, 最终还是需要通过实验结果来加以检验.

本实验利用双源共蒸发方法将具有激子裂变特性的 Rubrene 分子以相同的比例混合到另外 4 种不同的有机材料中, 它们分别是: 2,9-二甲基-4,7-联苯-1,10-菲罗啉(英文名称为: 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-Phenanthroline, 简称 BCP); 1,3,5-三(1-苯基-1H-苯并咪唑-2-基)苯(英文名称为: 1,3,5-Tris(1-phenyl-1H-benzimidazol-2-yl)benzene, 简称 TPBi); N,N'-二苯基-N,N'-(1-萘基)-1,1'-联苯-4,4'-二胺(英文名称为: N,N'-Di(naphthalen-1-yl)-N,N'diphenyl-benzidine, 简称 NPB); 1,3-二-9-咪唑基苯(英文名称为: 1,3-Di-9-carbazolylbenzene, 简称 mCP). 在混合薄膜中, 可将 BCP, TPBi, NPB 和 mCP 视为间隔分子, 它们使 Rubrene 分子脱离直接接触, 因而激子裂变过程只能在相互分开的 Rubrene 分子间发生. 假设 Rubrene 分子与间隔分子均匀地分布于混合薄膜中, 则每个 Rubrene 分子都会不同程度地受到间隔分子对它们的屏蔽作用, 从而影响相邻 Rubrene 分子间的电荷转移速率, 进而改变 Rubrene 分子间激子裂变过程的速率. 对不同的混合样品在室温下测量了光致发光的瞬态衰减过程, 通过耦合的微分方程组描述裂变过程中各激发态的动态变化, 来拟合发光衰减曲线, 并得到公式(1)中的各个速率参数. 分析结果表明, 分子间的激子裂变过程依赖于 2 个参与裂变的分子进行相互间的电子转移而非空穴转移, 这一结论不仅是对双电子转移模型最直接的实验支持, 而且对今后改进和完善基于双电子转移方式的理论计算也有重要的参考价值.

1 样品的制备与测量

本实验中, 在高真空($\sim 10^{-6}$ Pa)条件下通过双源共蒸发方法, 将 Rubrene 分子分别与 BCP, TPBi, NPB 和 mCP 4 种材料进行混合, 形成 BCP: Rubrene、TPBi: Rubrene、NPB: Rubrene、mCP: Rubrene 混合薄膜. 在制备样品时, 通过控制蒸发源各自的蒸发速率, 可以精确地控制 Rubrene 分子以 50% 的质量分数混合在薄膜中, 即将 Rubrene 分子与间隔分子以 1:1 的质量比互掺. 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 型稳态/瞬态荧光光谱仪, 在室温下测量了样品的光致发光及其瞬态衰减过程.

2 样品的光致发光谱及其瞬态衰减曲线

图 2 展示了不同样品的光致发光谱, 画图时将所有谱线都进行了归一化处理, 为了展示清楚而在画图

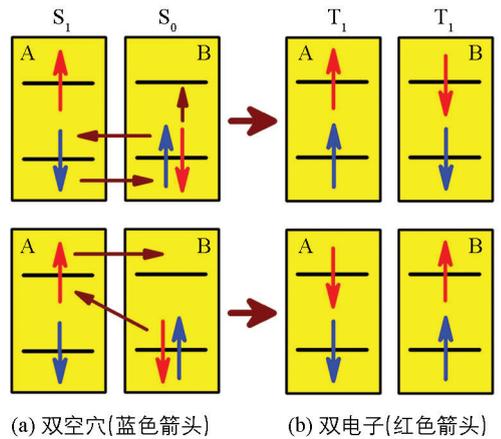


图 1 转移模型示意图

时做了微小的平移. 对比 4 条光谱曲线, 可见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很小. 图 2 的插图展示了 Rubrene 分子和其他 4 种间隔分子的 HOMO(highest occupied molecular orbit) 能级与 LUMO(lowest unoccupied molecular orbit) 能级的位置. 由图 2 的插图可见, Rubrene 分子的 LUMO-HOMO 能级间距最小, 其本身就是效率极高的发光材料. 而其他 4 种间隔材料通常被用来作为发光器件中的电荷传输层, 其本身发光效率极低. 因此, 混合薄膜的发光全部来源于其中的 Rubrene 分子, 发光基本上未受到周围间隔分子的影响.

由图 2 可见, 室温下 Rubrene 分子发光的峰值约在 563 nm 处. 在 FLS-920 荧光光谱仪中, 利用单色仪将波长为 563 nm 的发光选出, 在 0~200 ns 的范围内测量了发光强度的瞬态衰减过程, 测量结果见图 3. 比较不同样品的发光衰减曲线可以看出, 在衰减过程刚开始约 20 ns 的时间范围内, BCP: Rubrene 样品的发光衰减速度最快, 而 mCP: Rubrene 样品的发光衰减速度最慢, 表明前者中的激子裂变速率明显快于后者. 而在大约 60 ns 之后, 所有样品的发光衰减速度都明显变慢. 这是因为, 此时样品中的 S_1 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 T_1 态激子, 这些 T_1 态激子在进行自然衰减的同时, 又通过激子聚变过程不断地产生新的 S_1 态激子, 进而产生发光. 通常在荧光材料中 T_1 态激子的寿命很长, 故而这部分发光的衰减速度缓慢. 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 S_1 态激子的平均寿命, 表明测量仪器的时间分辨能力对测量结果没有影响.

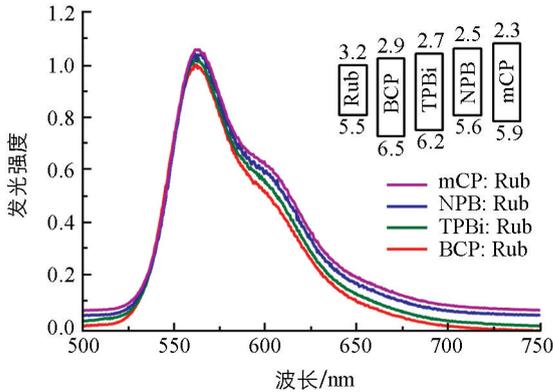


图 2 混合薄膜的发光谱, 插图显示各材料的能级结构

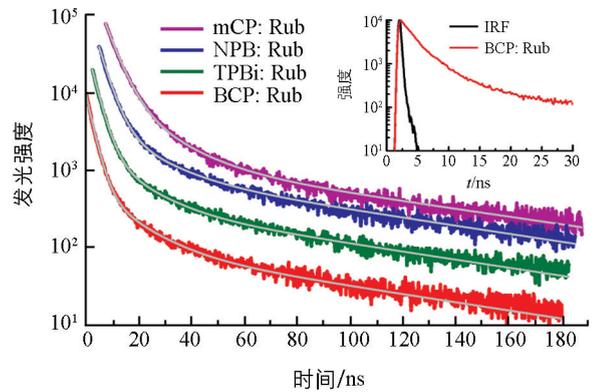


图 3 混合薄膜的瞬态发光衰减曲线和拟合曲线, 插图显示了仪器响应函数曲线

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, 许多研究者尝试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^[12,14,20-21]. 在此前的工作中, 笔者已经对非晶态薄膜中 Rubrene 分子间的激子裂变过程进行了深入分析, 为拟合发光的瞬态衰减过程建立了合理的速率方程组. 令 N_S 为 S_1 态激子的数量, N_D 为中间过渡态 $^1(TT)_i$ 态的数量, N_T 为 $(T_1 + T_1)$ 态激子对的数量, 速率方程组的具体形式为^[14]:

$$\begin{cases} \frac{dN_S}{dt} = -(k_S + k_{-2})N_S + k_2N_D \\ \frac{dN_D}{dt} = -(k_2 + k_{-1})N_D + k_{-2}N_S + k_1N_T \\ \frac{dN_T}{dt} = -(k_1 + k_T)N_T + k_{-1}N_D \end{cases} \quad (2)$$

其中: k_S 为 S_1 态激子发生辐射复合的速率, k_T 为 T_1 态激子发生非辐射复合的速率, 其他速率在公式(1)中已有说明. 在公式(2)中, 有 $k_S, k_T, k_{-2}, k_2, k_{-1}$ 和 k_1 共 6 个速率, 以及 $N_S(0), N_D(0)$ 和 $N_T(0)$ 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. 而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. 在此前的工作中, 已经可以确定 k_S 的值约为 $k_S = 0.110 \text{ ns}^{-1}$ ^[14], 其他的速率参数在表 1 中列出. 在图 3 中, 将发光衰减

的实验曲线与利用公式(2)计算的拟合曲线进行了比较,二者符合得非常好,说明微分方程的设定与拟合参数的选择非常合理.

表 1 图 3 中发光衰减曲线的拟合参数

间隔分子	k_{-2}/ns^{-1}	k_2/ns^{-1}	k_{-1}/ns^{-1}	k_1/ns^{-1}	k_T/ns^{-1}
BCP	0.243	0.028	0.065	0.012	0.012
TPBi	0.205	0.032	0.060	0.014	0.012
NPB	0.184	0.045	0.055	0.015	0.012
mCP	0.105	0.050	0.052	0.015	0.012

3 对双空穴转移模型和双电子转移模型的分析

利用公式(2)的迭代运算可对实验测得的发光衰减曲线进行拟合,得到激子裂变过程中所涉及各个速率参数,而其中 k_{-2} 无疑是最重要的参数.如表 1 所示,在 BCP: Rubrene 样品中 k_{-2} 最快,TPBi: Rubrene 样品中次之,NPB: Rubrene 样品中再次之,在 mCP: Rubrene 样品中 k_{-2} 最慢.

如图 1(a)所示,在双空穴转移模型中,参与裂变的 2 个分子 A 和 B 相互交换 HOMO 能级上 2 个自旋相反的空穴,通过空穴交换实现激子能量在 2 个分子间的分配,并将分子 B 内 HOMO 能级上的电子激发到 LUMO 能级,最终使 2 个分子由 S_1S_0 态转变为 $(T_{+1}T_{-1})$ 态.双空穴转移模型的要点是 2 个分子内的空穴发生转移而电子不转移,故激子裂变的速率主要取决于 2 个分子交换空穴的速率.而如图 1(b)所示,在双电子转移模型中,分子 A 和 B 相互交换 2 个自旋相反的电子,其中分子 B 内 HOMO 能级上的电子被直接激发到分子 A 的 LUMO 能级上,最终使 2 个分子由 S_1S_0 态转变为 $(T_{-1}T_{+1})$ 态.双电子转移模型的要点是 2 个分子内的电子发生转移而空穴不转移,故激子裂变的速率主要取决于 2 个分子交换电子的速率.需要说明的是,在电子转移模型中,分子 B 内 HOMO 能级上的电子不能先转移到分子 A 的 HOMO 能级,而后再激发到分子 A 的 LUMO 能级上.因为这会违反电荷转移模型的 2 个基本的限制条件:①对于被激发的 S_1 态或 T_1 态分子,其 HOMO 能级上只能有空穴,而 LUMO 能级上只能有电子;②空穴只能跳跃到分子 HOMO 能级上,而电子只能跳跃到分子 LUMO 能级上.本实验所选用的 4 种间隔材料对空穴和电子分别有不同的屏蔽作用,因而可以调制分子间交换空穴或电子的速率,进而影响激子裂变的速率.

本研究组在此前的工作^[13]中发现:精确控制热蒸发的条件,能够让 Rubrene 分子与间隔分子都比较均匀地分布在混合薄膜中,不会出现 Rubrene 分子聚集成团的现象.对于薄膜中每个孤立的 Rubrene 分子,由于其周围夹杂着间隔分子,因此和纯 Rubrene 薄膜相比,相邻 Rubrene 分子的平均间距明显加大,导致其激子裂变的速率与纯 Rubrene 薄膜相比也明显下降^[12, 14].为了比较间隔分子对电荷转移的影响,首先需要比较在 4 个混合样品中 Rubrene 分子的平均间距.显然,Rubrene 分子间的相互距离越大,分子间波函数的交叠越小,则分子间电荷转移越困难,激子裂变的速率也必然越慢.

在非晶状态下,Rubrene 的摩尔体积是 452.9 cm^3 ,对应薄膜中每个 Rubrene 分子占据的体积约为 0.752 nm^3 .通常认为在有机材料中有机分子呈无规则堆叠的形式,分子间依靠范德瓦耳斯力结合在一起,分子间波函数的交叠使其产生一定的导电性.为了计算在 4 种混合薄膜中 Rubrene 分子的平均间距,需要对混合膜中分子的堆叠方式进行近似处理.为此,可采用最简化的简单立方结构,即假设每个 Rubrene 分子都被包含在一个立方晶胞内,由此可得到在纯 Rubrene 薄膜中每个立方晶胞的边长为 0.909 nm ,此值可作为纯 Rubrene 薄膜中分子间距的粗略估计.而在混合薄膜中,Rubrene 分子被间隔分子稀释,可假设此时每个 Rubrene 分子处于一个更大的立方晶胞内.由于每个混合样品中 Rubrene 分子与间隔分子的质量比均为 1:1,利用每种材料的摩尔质量和摩尔体积(在表 2 中列出),可估算出 Rubrene 分子的平均间距为: 1.146 nm (BCP: Rubrene), 1.132 nm (TPBi: Rubrene), 1.140 nm (NPB: Rubrene), 1.140 nm (mCP: Rubrene).可见,尽管 4 种间隔材料的分子结构、摩尔体积、摩尔质量都不同,但 4 个样品计算出的分子间距差别不大,不会对激子裂变速率产生明显影响.即便采取更复杂的堆叠模型,分子间距的计算值与上述结果会稍有不同,但仍可视为近似相等.

表 2 有机材料的摩尔质量与摩尔体积

材料	摩尔质量/ ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	摩尔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)	材料	摩尔质量/ ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	摩尔体积/ ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
Rub	532.68	452.9	NPB	588.74	485.2
BCP	360.46	307.3	mCP	408.49	337.0
TPBi	654.76	516.8			

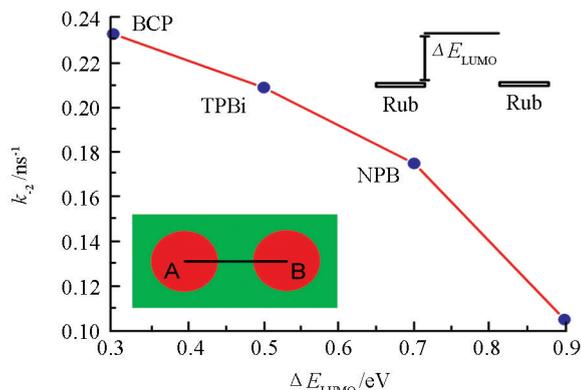
图 4 的插图描绘了 2 个被间隔分子所分离的 Rubrene 分子. 忽略 Rubrene 分子的具体结构, 每个 Rubrene 分子都用简化的分子球来表示, 球体的直径为 0.909 nm. 前述计算表明, 在保证 1:1 的质量比的条件下, 不同样品中的球心-球心距离大致相同. 那么间隔分子的屏蔽作用, 可以结合图 2 所示的 LUMO-HOMO 能级位置来进行说明. 根据电荷转移模型, 2 个相邻的 Rubrene 分子通过交换电荷的方式完成激子裂变过程, 在交换电荷时, 间隔分子对于电荷转移起到能级势垒的作用^[18-19]. 显然, 能级势垒越高, 相邻 Rubrene 分子

间发生电荷转移就越困难, 相应的激子裂变速率就越慢. 如图 2 插图所示, 所有间隔分子的 HOMO 能级位置均低于 Rubrene 分子的 HOMO 能级, 二者间 HOMO 能级的能量差 $\Delta E_{\text{HOMO}} = \Delta E_{\text{HOMO, Spacer}} - \Delta E_{\text{HOMO, Rubrene}}$ 构成空穴转移的势垒, 势垒高度依次为: 0.1 eV(NPB; Rubrene), 0.4 eV(mCP; Rubrene), 0.7 eV(TPBi; Rubrene), 1.0 eV(BCP; Rubrene). 与 HOMO 能级的情况相反, 所有间隔分子的 LUMO 能级位置均高于 Rubrene 分子的 LUMO 能级, 二者间 LUMO 能级的能量差 $\Delta E_{\text{LUMO}} = \Delta E_{\text{LUMO, Rubrene}} - \Delta E_{\text{LUMO, Spacer}}$ 构成电子转移的势垒, 势垒高度依次为: 0.3 eV(BCP; Rubrene), 0.5 eV(TPBi; Rubrene), 0.7 eV(NPB; Rubrene), 0.9 eV(mCP; Rubrene). 利用间隔分子不同的能级结构实现对电荷势垒高度的调控, 是本实验可用来判定激子裂变中电荷转移方式的关键.

根据讨论可做如下推理: 如果分子间的激子裂变过程是通过双空穴转移方式发生的, 则裂变速率应该在 NPB; Rubrene 样品中最快, 在 mCP; Rubrene 样品中次之, 在 TPBi; Rubrene 样品中再次之, 在 BCP; Rubrene 样品中最慢; 反之, 如果分子间的激子裂变过程是通过双电子转移方式发生的, 则裂变速率应该在 BCP; Rubrene 样品中最快, 在 TPBi; Rubrene 样品中次之, 在 NPB; Rubrene 样品中再次之, 在 mCP; Rubrene 样品中最慢. 根据表 1 所列 k_{-2} 的值, k_{-2} 的变化与 ΔE_{HOMO} 之间没有任何关系, 而与 ΔE_{LUMO} 呈现明显的关联. 由图 4 可见, ΔE_{LUMO} 越小(即电子势垒越低), k_{-2} 的值越大(即激子裂变速率越快). 例如, BCP 分子通常被用来作为有机光电器件中的空穴阻挡材料, 在 Rubrene-BCP-Rubrene 混合体系中, 其空穴势垒达到 1.0 eV, 而电子势垒仅为 0.3 eV. 实验结果显示, 在 BCP; Rubrene 样品中激子裂变的速率最快, 这就直接证实了分子间的激子裂变过程是通过电子转移的方式发生的而与空穴转移无关, 这是迄今对双电子转移模型最明确的实验证据. 需要特别指出的是, 对于 Rubrene-间隔分子-Rubrene 混合体系, 电子在间隔分子上并非采取跳跃的方式进行迁移, 而是采取隧穿的方式直接通过由间隔分子构成的能级势垒. 此外, 人们曾经普遍认为激子裂变过程中的两次电子转移既可以同时发生也可以先后发生, 其先后次序既可以是同时的也可以是随机的. 而最近的实验研究表明^[22], 这两次电子转移过程必须同步发生而不允许先后发生, 否则就不可能保持激子裂变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”.

4 结 论

本实验将具有激子裂变特性的 Rubrene 分子以相同的质量比掺杂于 BCP, TPBi, NPB 和 mCP 材料中, 形成 BCP; Rubrene, TPBi; Rubrene, NPB; Rubrene 和 mCP; Rubrene 混合薄膜. 将混合膜内的其他分子

图 4 速率 k_{-2} 与电子势垒 ΔE_{LUMO} 的对应关系

视为间隔分子,在 Rubrene-间隔分子-Rubrene 体系中,激子裂变过程只在相互分离的 Rubrene 分子之间发生.在室温下测量了 4 个混合薄膜的光致发光及其瞬态衰减过程,利用合理的微分方程组对发光瞬态衰减曲线进行了拟合,理论曲线与实验曲线符合良好.实验结果表明,当 2 个 Rubrene 分子间以交换电荷的方式完成激子裂变过程时,间隔分子对电荷转移起到能级势垒的作用.激子裂变过程的速率与间隔分子构成的电子势垒有明显的相关性,电子势垒越低则激子裂变速率越快.相比之下,激子裂变过程的速率与间隔分子构成的空穴势垒之间无关.这一结果直接说明分子间的激子裂变过程是通过双电子转移方式发生而非双空穴转移方式,并从实验角度证明了激子裂变的双电子转移模型的合理性.此结果有助于正确分析激子裂变过程的微观物理图像,对于目前基于双电子转移方式的理论计算,它为今后理论上的改进和完善提供了重要的实验基础.

参考文献:

- [1] 李照兵,罗吉勇,孙凯,等.乙醇分子在 Bi(111)表面上的吸附和自组装[J].西南师范大学学报(自然科学版),2016,41(5):1-7.
- [2] 罗吉勇,张瑶,王纯杰,等.充电态和氢键诱导的超分子转子和马达[J].西南大学学报(自然科学版),2016,38(7):1-6.
- [3] SMITH M B, MICHL J. Singlet Fission [J]. Chemical Review, 2010, 110(11): 6891-6936.
- [4] SMITH M B, MICHL J. Recent Advances in Singlet Fission [J]. Annual Review of Physical Chemistry, 2013, 64(1): 361-386.
- [5] PACI I, JOHNSON C J, CHEN X D, et al. Singlet Fission for Dye-Sensitized Solar Cells: Can a Suitable Sensitizer Be Found [J]. Journal of American Chemical Society, 2006, 128(51): 16546-16553.
- [6] REUSSWIG P D, CONGREVE D N, THOMPSON N J, et al. Enhanced External Quantum Efficiency in an Organic Photovoltaic Cell via Singlet Fission Exciton Sensitizer [J]. Applied Physics Letters, 2012, 101(11): 113304-113307.
- [7] CONGREVE D N, LEE J Y, THOMPSON N J, et al. External Quantum Efficiency above 100% in a Singlet Exciton Fission Based Organic Photovoltaic Cell [J]. Science, 2013, 340(6130): 334-337.
- [8] WU T C, THOMPSON N J, CONGREVE D N, et al. Singlet Fission Efficiency in Tetracene-Based Organic Solar Cells [J]. Applied Physics Letters, 2014, 104(19): 193901-1-193901-4.
- [9] KAWATA S, PU Y J, SAITO A, et al. Singlet Fission of Non-Polycyclic Aromatic Molecules in Organic Photovoltaics [J]. Advanced Materials, 2016, 28(8): 1585-1590.
- [10] MA L, ZHANG K K, KLOC C, et al. Singlet Fission in Rubrene Single Crystal: Direct Observation by Femtosecond Pump-Probe Spectroscopy [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2012, 14(23): 8307-8312.
- [11] JANKUS V, SNEDDEN E W, BRIGHT D W, et al. Competition Between Polaron Pair Formation and Singlet Fission Observed in Amorphous Rubrene Films [J]. Physical Review B, 2013, 87(22): 224202-1-224202-7.
- [12] PILAND G B, BURDETT J J, KURUNTHU D, et al. Magnetic Field Effects on Singlet Fission and Fluorescence Decay Dynamics in Amorphous Rubrene [J]. Journal of Physical Chemistry C, 2013, 117(3): 1224-1236.
- [13] ZHANG Y, LEI Y L, ZHANG Q M, et al. Thermally Activated Singlet Exciton Fission Observed in Rubrene Doped Organic Films [J]. Organic Electronics, 2014, 15(2): 577-581.
- [14] LI J, CHEN Z H, ZHANG Q M, et al. Temperature-Dependent Singlet Exciton Fission Observed in Amorphous Rubrene Films [J]. Organic Electronics, 2015, 26: 213-217.
- [15] 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]. Journal of Physical Chemistry B, 2010, 114(45): 14168-14177.
- [16] TEICHEN P E, EAVES J D. A Microscopic Model of Singlet Fission [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2012, 116(37): 11473-11481.
- [17] 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]. Journal of Chemical Physics, 2013, 138(11): 114103-1-114103-12.
- [18] PETTERSSON K, WIBERG J, LJUNGDAHL T, et al. Interplay Between Barrier Width and Height in Electron Tunne-

ling: Photoinduced Electron Transfer in Porphyrin-Based Donor-Bridge-Acceptor Systems [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2006, 110(1): 319–326.

- [19] ALBINSSON B, ENG M P, PETTERSSON K, et al. Electron and Energy Transfer in Donor-Acceptor Systems with Conjugated Molecular Bridges [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007, 9(44): 5847–5864.
- [20] ROBERTS S T, MCANALLY R E, MASTRON J N, et al. Efficient Singlet Fission Discovered in a Disordered Acene Film [J]. *Journal of American Chemical Society*, 2012, 134(14): 6388–6400.
- [21] MUSSER A J, AL-HASHIMI M, MAIURI M, et al. Activated Singlet Exciton Fission in a Semiconducting Polymer [J]. *Journal of American Chemical Society*, 2013, 135(34): 12747–12754.
- [22] MUSSER A J, LIEBEL M, SCHNEDERMANN C, et al. Evidence for Conical Intersection Dynamics Mediating Ultrafast Singlet Exciton Fission [J]. *Nature Physics*, 2015, 11(4): 352–357.

A Charge-Transfer Model for Studying Singlet Exciton Fission with the Transient Fluorescence Technique

TIAN Xiao-yu, ZHOU Liang, CHEN Xi,
MENG Yan, ZHANG Yong

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

Abstract: Singlet exciton fission in organic materials has become a hotspot of scientific research due to its potential applications in organic photovoltaic devices. Traditionally, exciton fission can be explained with the “charge-transfer” model, in which twice charge-transfer processes between two involving molecules lead to the state conversion. Furthermore, in the physical image of charge-transfer, there exist two possible modes; the double electron-transfer mode and the double hole-transfer mode. In order to test these models, a highly efficient fission material, i. e. rubrene, was mixed into 4 different organic materials, which acted as spacers to separate those doped rubrene molecules. For the rubrene molecules and the spacer molecules, their energy difference between HOMO levels functioned as a tunneling barrier for intermolecular hole-transfer, whereas their energy difference between LUMO levels functioned as a tunneling barrier for intermolecular electron-transfer. Measurement and analysis of the transient fluorescence decay curves of the 4 blending films showed that the rates of singlet exciton fission were highly significantly correlated with the heights of electron-tunneling barriers, thus giving a first experimental conformation for supporting the electron-transfer model and rejecting the hole-transfer model. The results presented in this work are thought to be of significant value for clarifying the physical mechanism of intermolecular singlet exciton fission, for it provides a direct experimental evidence for improving the theoretical computations based on electron-transfer images.

Key words: rubrene; exciton fission; transient fluorescence; charge transfer

责任编辑 潘春燕

