arXiv:2305.04223v1 [cond-mat.mtrl-sci] 7 May 2023

第一性原理研究晶态并五苯中声子驱动的激子飞秒动力学

Galit Cohen，[1] Jonah B. Haber，[2,3] Jeffrey B. Neaton，[2,3] Diana Y. Qiu*，[4] 和 Sivan Refaely-Abramson*[1]分子化学与材料科学系，魏茨曼科学研究所，雷霍沃特 *7610001*，以色列[2]物理系，加利福尼亚大学伯克利分校，加利福尼亚州伯克利 *94720*，美国[3]材料科学部，劳伦斯伯克利国家实验室，加利福尼亚州伯克利 *94720*，美国[4]机械工程与材料科学系，耶鲁大学，纽黑文，康涅狄格州 *06520*

非辐射激子弛豫过程对光电子材料中的能量转换效率至关重要，但人们对这些过程如何与底层晶体结构及其相关的电子、激子和声子能带结构相联系，仍缺乏深入了解。在此，我们提出一种第一性原理方法，用于探究并五苯（一种典型的分子晶体和光电子半导体）中的激子弛豫路径。我们计算了动量分辨和能带分辨的激子-声子相互作用，并利用这些结果分析关键散射通道。我们发现，在飞秒时间尺度上导致暗态占据的激子带内跃迁，是并五苯中的主要非辐射弛豫通道。我们进一步展示了激子波包实时传播的性质如何与纵向-横向激子劈裂相关联；这种劈裂源于晶体各向异性，并伴随着各向异性的激子和声子色散。我们的研究为理解分子晶体及其他体系中的时间分辨激子传播和能量转移提供了一个框架。

分子晶体是一类广泛用作能量转移过程主体系统的材料，这类过程通常涉及能量较高的激发态，其中激子——由电子和空穴束缚形成的对——充当主要的能量载流子 [1, 2]。其光捕获效率受激子迁移率及其所源自的动力学过程调控。研究较为深入的例子包括并苯类晶体 [3], , 尤其是并五苯；光谱和显微测量揭示了其独特的非辐射衰减通道 [4, 5]。这些衰减过程与由自旋、宇称和动量导致的光学禁戒态有关。研究报道了长达纳秒量级的激子寿命 [6–10]，这主要与非辐射弛豫过程有关。瞬态显微实验 [11, 12], 中观察到的传播光激发时空形态变化，使研究者能够直接观测激子时间演化模式 [5, 13]。这些模式有助于识别主导激子弛豫过程并导致迁移寿命延长的机制，同时也有助于揭示其底层晶体结构及相关的光学选择定则。

从理论角度来看，要理解分子晶体中的非辐射激子弛豫机制，需要对主导这些过程的相互作用进行结构敏感性分析，尤其要考察它们与晶体堆积和对称性的关系。鉴于这些体系中光学激发的包络函数可延伸数纳米 [14–16], , 晶体效应预计会发挥重要作用。事实上，晶体结构决定了激子的性质及其与声子的耦合 [17–22]。已有大量研究采用第一性原理 GW 和 Bethe–Salpeter 方程（GW-BSE）方法，对固态并五苯中的激子进行了计算 [15, 23–28] [29, 30]。此外，近期的发展 [31, 32]使得人们能够进行 GW-BSE 激子能带结构计算 [33, 34], , 从而进一步了解激子色散。最近，人们提出了若干微扰方案，以可预测的方式评估激子-声子相互作用；这些方案基于 GW-BSE 激子计算和密度泛函微扰理论（DFPT） [35], 或用于计算声子的有限位移方法 [36, 37], , 并已应用于研究层状和二维半导体中的声子辅助激发、激子弛豫及发射过程 [38–43]。尽管近期已有研究关注声子如何使激子发生空间局域化，并重整化有机晶体中的激发能 [44], , 但这些体系中的激子散射与动力学研究仍然缺乏。

在固态并五苯中，近期计算预测存在两个能量极低且近乎简并的单重态，其中一个是光学亮态（偶宇称态），另一个是光学暗态（奇宇称态） [28, 33]。由于存在反演对称性，因此具有明确的光学选择定则；这两个激子能带的相对能量则由分子单体及其堆积排列决定。基于 GW-BSE 的微扰方法表明，这种对称性决定了低能单重态与双三重态之间的相干跃迁 [33, 45], , 从而产生三重态，并大幅提高器件效率 [7,46]。此外，并五苯晶体的各向异性会导致光学亮激子分支发生纵向-横向（LT）分裂；近期研究发现，在热化之前的短时准弹道状态下，这种分裂与超快且高度各向异性的激子输运有关 [47]。因此，理解激子纵横劈裂（及其源自的晶体堆积与各向异性）与声子散射共同作用下对激子输运的影响至关重要。

在本研究中，我们提出了一种第一性原理方法，并将其应用于并五苯，以研究激子的带内跃迁和带间跃迁，以及它们在激子输运初期和长寿命态超快占据过程中的作用。通过结合第一性原理 密度泛函理论（DFT）、GW-BSE 和密度泛函微扰理论计算，我们确定了激子弛豫的关键通道，并预测了光激发激子的超快时间演化，尤其是带内散射与向近简并暗态的带间衰减之间的相互作用。有趣的是，我们发现这两种过-

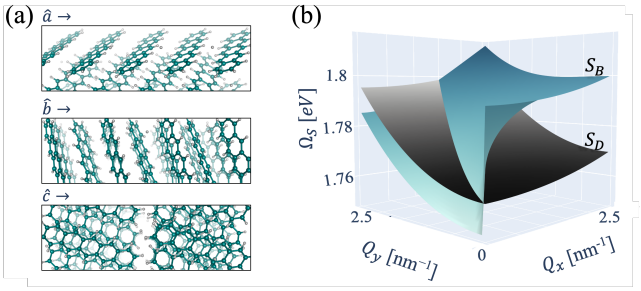

图 1。（a）沿不同晶格矢量方向观察的体相并五苯晶体的分子堆积（碳和氢分别以青绿色和灰色表示）。（b）低能光学亮态（S_B，蓝色）和暗态（S_D，黑色）单重态激子的激子能带结构。GW-BSE 激发能显示为激子动量 $\mathbf{Q}$ 沿倒空间 $\hat{\mathbf{a}}$，$\hat{\mathbf{b}}$ 平面的函数。

由于各过程具有相近的时间尺度，这归因于较大的各向异性激子纵横劈裂。此外，在类能带输运机制下，激子波包的演化会迅速发生离域化，并呈现各向异性特征，这进一步归因于激子-声子耦合和纵横劈裂。我们的研究结果表明，并五苯中的激子输运在极早期阶段就已涉及声子散射，而这一特性可通过晶体结构进行全面调控。我们的研究发现为理解长寿命态占据后发生的快速激子波包扩散提供了依据，这一现象近期已在相关实验中得到观测 [5, 13, 48–50]。

我们研究了体相中的晶态并五苯 [51]，其由范德华堆叠分子构成的人字形结构如图 1(a) 所示，图中展示了沿三条主要晶格方向的结构（完整细节见补充信息）。图 1(b) 展示了使用 BerkeleyGW 代码 [31, 52]通过 GW-BSE 计算得到的激子能带结构。Ω_S 是激子的激发能，通过求解电子和空穴的 BSE 获得，其中电子与空穴的动量差为 $\mathbf{Q}_{x,\,y}$ 并取 $\hat{\mathbf{x}}$，$\hat{\mathbf{y}}$ 方向。在 $\mathbf{Q}=\Gamma$处，两个低能单重态激子具有相反的宇称，其中一个为光学亮态（S_B，蓝色），另一个为光学暗态（S_D，黑色）。因此，我们在图 1(b) 中对激子能带进行了相应着色。值得注意的是，亮态在 Γ 点表现出特征性的 LT 分裂，这是由长程交换相互作用引起的 [47]，此前已有解析研究 [53–55]。这一性质使两个激子能带之间的相对能量排列呈现角度依赖性：亮态的激发能在 $\Gamma-X$ 方向上高于暗态，而在 $\Gamma-Y$ 方向上低于暗态。因此，亮态与暗态之间预计会发生跃迁，但其概率取决于激子-声子散射的各向异性。

采用密度泛函微扰理论计算声子模，其中晶胞的晶格矢量固定为实验值，并使用 PBE 泛函进行内部弛豫；已有研究表明，该方法能够为有机晶体提供可靠的声子模 [56]。我们结合计算得到的声子和激子态，以评估激子-声子矩阵元，方法如下 [38, 41]:

$$\begin{aligned}\mathcal{G}_{SS'\nu}(\mathbf{Q},\mathbf{q}) = &\sum_{vcc'\mathbf{k}} [A^{S\mathbf{Q}+\mathbf{q}}_{vc\mathbf{k}}]^* g_{cc'\nu}(\mathbf{k}+\mathbf{Q},\mathbf{q}) A^{S'\mathbf{Q}}_{vc'k} \\ &- \sum_{vv'c\mathbf{k}} [A^{S\mathbf{Q}+\mathbf{q}}_{vc\mathbf{k}}]^* g_{v'v\nu}(\mathbf{k},\mathbf{q}) A^{S'\mathbf{Q}}_{v'c\mathbf{k}+\mathbf{q}}\,,\end{aligned} \tag{1}$$

其中，$\mathcal{G}_{SS'\nu}(\mathbf{Q},\ \mathbf{q})$ 表示通过动量为 $\mathbf{q}$ 、模式为 ν 的声子，在 GW-BSE 框架下计算得到的两个激子态之间的耦合。 $|S(\mathbf{Q}+\mathbf{q})\rangle$ 和 $|S'(\mathbf{Q})\rangle$分别是 v，c 占据态（代表空穴）和未占据态（代表电子）的振幅，而$\mathbf{k}$ 是电子波矢。 $g_{c'cv}$和 $g_{v'vv}$ 分别是通过密度泛函微扰理论计算得到的电子-声子耦合项和空穴-声子耦合项。我们将激子-声子散射时间定义为 [38, 41]:

$$\tau^{-1}_{SS'} = \frac{2\pi}{\hbar}\frac{1}{N_q N_Q}\sum_{\nu\mathbf{Q}\mathbf{q}} |\mathcal{G}_{SS'\nu}(\mathbf{Q},\mathbf{q})|^2 \rho(\Delta E_{SS'}(\mathbf{Q},\mathbf{q}) - \hbar\omega_{\mathbf{q}\nu})\,, \tag{2}$$

其中，N_q和 N_Q 分别是声子和激子晶体动量空间中的网格点数，而态密度通过以下公式计算：

$$\begin{aligned}&\rho(\Delta E_{SS'}(\mathbf{Q},\mathbf{q}) - \hbar\omega_{\mathbf{q}\nu}) = \\ &\quad\big[(n_{\mathbf{q}\nu})\tilde{\rho}(\Omega_{S(\mathbf{Q})} - \Omega_{S'(\mathbf{Q}+\mathbf{q})} + \hbar\omega_{\mathbf{q}\nu}) \\ &\quad + (1+n_{\mathbf{q}\nu})\tilde{\rho}(\Omega_{S(\mathbf{Q})} - \Omega_{S'(\mathbf{Q}+\mathbf{q})} - \hbar\omega_{\mathbf{q}\nu})\big]\,.\end{aligned} \tag{3}$$

这里，$n_{\mathbf{q}\nu}$ 是温度为 T 时声子的玻色-爱因斯坦占据函数，我们同时考虑声子吸收和发射过程。 $\tilde{\rho}$ 是展宽为 σ 的高斯分布。我们将具有模式和动量分辨率的各跃迁对应的加权散射率记为$k_{SS'\nu}(\mathbf{Q},\ \mathbf{q})$，因此，式（2）中引入的散射时间可改写为 $\tau^{-1}_{SS'} = N_q^{-1}N_Q^{-1}\sum_{\nu\mathbf{Q}\mathbf{q}} k_{SS'\nu}(\mathbf{Q},\ \mathbf{q})$。

图 2 展示了我们计算得到的上述两种过程的激子-声子散射率：从 $S=S_B(\mathbf{Q})$ 到 $S'=S_B(\mathbf{Q}+\mathbf{q})$ 的带内跃迁，即光学明亮低能单重态内的跃迁（左侧蓝色）；以及从 $S=S_B(\mathbf{Q})$ 到 $S'=S_D(\mathbf{Q}+\mathbf{q})$ 的带间跃迁，即跃迁至光学暗态（右侧黑色）。在图 2(a) 中，我们进一步按声子支指标 $\Gamma^{SS'}_{\nu} = N_q^{-1}N_Q^{-1}\sum_{\mathbf{Q}\mathbf{q}} k_{SS'\nu}(\mathbf{Q},\mathbf{q})$ 展示散射率，并将其绘制为对 $\mathbf{q}$ 取平均后的声子能量的函数，取值为 $T=300\ K$ 和$\sigma=0.02\ eV$（该展宽参数与倒易空间网格间距及激子能带之间的能量差相容；有关温度和展宽效应的进一步分析见补充信息）。声子频率轴上的柱条表明，在这两种散射通道中，低频模式均占主导。这些模式包括声学模式和光学模式，涉及分子间和分子内振动。与三重态等耦合于分子内模式的局域激子相比，分子间模式与该体系中更加离域的低能单重态激子耦合。图 2(b) 展示了按声子动量$\mathbf{q}$ $\Gamma^{SS'}{}_{\mathbf{q}} = N_Q^{-1}\sum_{\nu\mathbf{Q}} k_{SS'\nu}(\mathbf{Q},\mathbf{q})$ 分辨的散射率。箭头表示

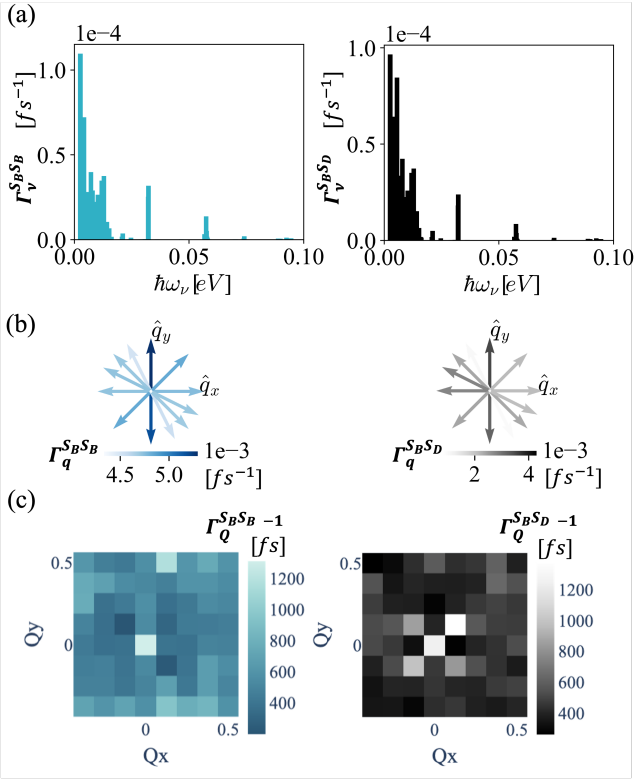

图 2. 对带内（左侧，蓝色）和带间（右侧，黑色）跃迁的计算激子-声子耦合进行分析：(a) 计算得到的激子-声子散射率随声子模 ν 的变化。(b) 计算得到的激子-声子散射率随声子动量 $\mathbf{q}$ 的变化。(c) 计算得到的激子-声子散射时间随激子动量 $\mathbf{Q}$ 的变化。

声子动量方向，颜色表示其对应的散射率，该散射率对所有声子模式和激子动量求和。值得注意的是，我们发现动量沿 $\Gamma - Y$（激子横向方向）的声子贡献更大；正如下文所示，这一性质对传播动力学具有重要作用。

图 2(c) 展示了按激子晶体动量 $\mathbf{Q}$ 分辨的逆散射率，其中 $\Gamma^{SS'}{}_{\mathbf{Q}} = N_q^{-1} \sum_{\nu\mathbf{q}} k_{SS'\nu}(\mathbf{Q},\mathbf{q})$。方块颜色表示从 $S_B(\mathbf{Q})$ 散射到同一能带中不同动量态（左）以及暗带 S_D（右）的散射时间，并对声子动量带来的末态激子所有动量求和。散射时间随初始激子动量而变化，在 Γ 点附近耦合较弱。总体而言，带内跃迁和带间跃迁都由来自多个动量态的散射过程决定。值得注意的是，我们发现激子带内跃迁与暗态的带间布居具有相近的散射时间，对散射后的激子动量也表现出类似的敏感性，这与该系统中特征性的激子能带结构有关。这一意外结果表明，激子演化的早期阶段涉及两种主要弛豫途径的相互作用：带内由声子散射引起的跃迁，以及向暗态的带间跃迁。这类暗态因不易发生辐射衰变而具有较长寿命。此外，它们与双三重态激子强烈耦合 [33, 59]，双三重态激子会分离为三重态，从而减缓激子传播 [5]。

声子散射使亮态迅速转化为暗态，这显然是这些态之间发生能带交叉的结果；这一交叉与激子纵横劈裂有关，同时也受到分子组分和堆积所决定的能带排列影响。因此，可以通过晶体结构设计对其进行调控。例如，在并四苯中，亮激子能带能量较高，且不会与暗带交叉。这种能带排列会延长散射时间，使带间散射时间比带内散射时间长一个数量级（见补充信息）。需要指出的是，计算得到的散射时间不应被视为激子寿命的整体，而应视为所考察的各个衰变通道的特征散射时间。我们还强调，构成图 2 所示散射时间的矩阵元跨越很大的数值范围：强耦合态的散射时间短至 $\sim$ 30 fs，而弱耦合态则可达数个 $\sim$ 100 ps。这与已报道的 ~70–100 fs 相干单线态裂分衰变时间处于同一数量级，但远短于纳秒量级的非相干过程 [4, 7, 20, 33, 59]。

为将我们的计算与实验观测联系起来，我们研究了计算得到的带内和带间散射对传播中的激子波包的影响，并探究其时间分辨演化。该体系中计算得到的激子-声子耦合最高达数个 meV（见补充信息），表明相较于 $\sim 0.1\,eV$的激子带宽，其相互作用强度较弱。这说明相关衰减源于弱相互作用，并支持在类能带输运机制下对激子散射采用微扰处理。我们采用半经典动力学方程的形式 [60]（推导详见补充信息），通过实空间（$\mathbf{R}$）和倒易空间（$\mathbf{Q}$）评估光学亮激子$n_{S_B}(\mathbf{Q},\mathbf{R})$的时间分辨占据数：

$$\frac{\partial n_{S_B(\mathbf{Q},\mathbf{R})}}{\partial t} = -\frac{\partial n_{S_B(\mathbf{Q},\mathbf{R})}}{\partial x}\cdot\frac{\partial \Omega_{S_B}}{\partial \mathbf{Q}_x} - \frac{\partial n_{S_B(\mathbf{Q},\mathbf{R})}}{\partial y}\cdot\frac{\partial \Omega_{S_B}}{\partial \mathbf{Q}_y} + K_{scat}[n_{S_B(\mathbf{Q},\mathbf{R})}]\,. \tag{4}$$

等式（4）右侧的前两项描述弹道波包传播，通过能带速度 $\partial\Omega_{S_B}/\partial\mathbf{Q}$ 显式考虑计算得到的 GW-BSE 激子色散，并在时间演化过程中有效地耦合空间与动量坐标。第三项 K_{scat} 则包含上文给出的计算得到的激子-声子散射项，

其表达式为：

$$
\begin{aligned}
K_{scat}[n_{S_B(\mathbf{Q},\mathbf{R})}] = & \sum_{\mathbf{q}} k_{S_B(\mathbf{Q}+\mathbf{q})S_B(\mathbf{Q})} \cdot n_{S_B(\mathbf{Q}+\mathbf{q})} \\
& - \sum_{\mathbf{q}} k_{S_B(\mathbf{Q})S_B(\mathbf{Q}+\mathbf{q})} \cdot n_{S_B(\mathbf{Q})} \\
& - k_{S_B(\mathbf{Q})S_D} \cdot n_{S_B(\mathbf{Q})} \\
& - k^{rad}_{S_B(\mathbf{Q})} \cdot n_{S_B(\mathbf{Q})} \delta_{\mathbf{Q},\Gamma} \cdot
\end{aligned} \tag{5}
$$

在此，前两个散射项表示动量为 Q 的明亮激子发生带内跃迁，其中激子 S_B(Q) 分别被产生或湮灭。k_{S_B}(Q)$_{S_B}$(Q+q) 是与每个动量分辨跃迁相关、对所有声子模求和后得到的加权散射率，可用上述定义的散射率表示 k_{S_B}(Q)$_{S_B}$(Q+q) $\equiv \Gamma^{S_B S_B}$q,Q $= \sum_\nu k_{S_B S_B \nu}$(Q, q)。第三项表示由于带间散射进入暗态而导致的激子衰变率，其中通过 $S_D = \sum$qS_D(Q + q) 对所有末态的动量求和，因此 k_{S_B}(Q)$_{S_D}$ 对应于上述定义的 $\Gamma^{S_B S_D}$Q。我们排除了逆过程，假设暗态在能够散射回明亮态之前，会经历快速的非辐射衰变（例如与双激子对的相干耦合）。最后一项表示从 S_B(Q = Γ) 到基态的辐射衰变。我们遵循文献 [61, 62]，根据激子的振子强度和激发能计算该项（完整推导见 SI）：

$$
k^{rad}_{S_B} = \frac{2\pi e^2}{\hbar^2 c} \frac{\Omega_{S_B(\Gamma)}}{A_{uc}} \mu^2_S. \tag{6}
$$

这里 A_{uc} 是晶胞的平面面积，$\Omega_{S_B(\Gamma)}$ 是**Q** = Γ处的激子能量，c 是光速，μ_s^2 是激子的偶极强度模平方除以**k**点数。这对应的复合寿命为 ~3.5 ps，与此前报道的趋势一致：并五苯晶体 [4, 63, 64]的辐射速率相对较低，测得的辐射信号较弱。

计算出方程（4）的所有分量后，我们在上述近似条件下计算光激发激子的实时动力学。初始状态为高斯激子波包 [47]，其中心位于零动量和零空间位置，且在 **Q** 空间和**R** 空间中的展宽分别为 2 nm^{-1}和 3 nm。这些初始条件足以观测主导其早期演化的动量分辨过程（更多分析见 SI）。图 3(a) 展示了我们计算得到的激子布居随激发后时间的变化。我们将初始占据的 S_B(**Q**) 态（图例中示意）与附近**Q**点的布居（Γ，黄色）、远离该点的尾部区域（蓝色）及二者之和（浅蓝色）区分开来。 Γ 附近的区域（记为 η）包含初始占据高于 $0.8n_{S_B}(t = 0)$ 的点。由于带间散射，暗态的布居随之增加（灰色），与非辐射带内散射相竞争。在这些时间尺度和所示布居范围内，辐射复合可以忽略不计。在

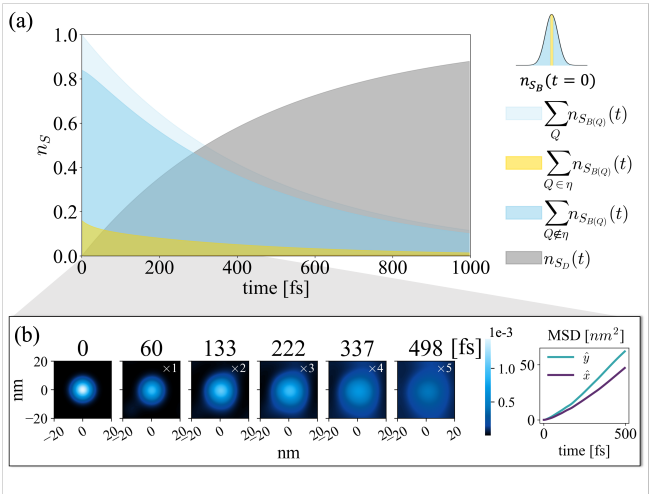

图 3。（a）激子波包占据数，根据式（4）计算，显示激发后的前 1 ps，并采用构建图 2 所用的散射率。激子演化包括 S_B 态在 **Q** ≈ Γ 处（区域 η 内、围绕 Γ，包括初始占据数高于 $0.8n_{S_B}(t = 0)$ 的点）的布居变化（黄色）、S_B 态在其余 **Q** 空间中的布居变化（蓝色）、S_B 态总布居变化（浅蓝色），以及所有**Q**点处 S_D 态的布居变化（灰色）。（b）波包在前 500 fs 内的空间传播。蓝色分布表示亮态占据数，相对于初始步骤进行归一化和放大。右侧显示沿$\hat{\mathbf{x}}$（紫色）和$\hat{\mathbf{y}}$（青绿色）的均方位移。

在激子演化的早期阶段（最长至 200 fs），初始布居主要通过带内跃迁在亮态内衰减；之后，向 S_D 态的衰减开始占主导。1 ps 后，暗态占激子总布居的 ~80%。

图 3(b) 展示了实空间中的空间传播，图中给出了相对于初始时间步放大的归一化强度（向暗态的跃迁会导致未归一化信号大幅下降，见 SI）。图中还展示了沿$\hat{\mathbf{x}}$（紫色）和$\hat{\mathbf{y}}$（青绿色）方向的均方位移（MSD）。在 ~100-200 fs 时，高斯波包开始沿$\hat{\mathbf{x}}$和$\hat{\mathbf{y}}$两个方向离域。这是激子纵横劈裂的直接结果，正如我们此前在弹道输运区观察到的那样 [47]（更多分析见 SI）。然而，与弹道输运区不同，激子-声子散射会使波包展宽加剧，这一点由 MSD 分析所示；传播呈现出沿$\hat{\mathbf{y}}$方向的偏好，这是非均匀激子-声子散射与上文所示激子色散各向异性共同作用的结果。

我们注意到，传播图像中的计算结果揭示了三个重要方面。首先，波包展宽具有各向异性，通过纵向-横向激子劈裂和声子散射直接体现了晶体各向异性，从而将传播模式与晶体结构联系起来。其次，激子扩散范围的增大与暗态占据发生在相近的时间尺度上，为通过相互作用调节各种散射时间打开了可能性。

明带与暗带对齐，控制着带间和带内散射通道。第三，计算得到的波函数展宽变化是非线性的，这是由于激子能带的纵向-横向分裂与声子散射之间存在强耦合。然而，对于 200 fs 以上的区域，仍可假设其具有线性，此时弹道效应减弱，而声子散射占主导。在该区域，我们分别沿 $\hat{\mathbf{x}}$ 和 $\hat{\mathbf{y}}$ 方向得到 0.42 $\frac{cm^2}{s}$ 和 0.55 $\frac{cm^2}{s}$ 的扩散系数。在更晚的时间，暗态的占据开始主导激子输运。

总而言之，我们提出了一种用于计算晶体中时间分辨激子演化的理论方案，并将其应用于晶态并五苯，从而建立了激子动力学与晶体结构之间的直接联系。我们的方法基于对激子-声子散射率的第一性原理 评估，使我们能够预测性地评估光激发态带内热化及其向暗态转变过程中的散射概率；这一转变源于暗激子能带与亮纵向-横向分裂激子能带之间的能带交叉。该能带交叉导致了出人意料的激子演化，使由纵向-横向激子分裂引起的弹道效应与声子散射发生耦合，并表现为在长寿命暗态占据之前激子波包的快速扩散。这种相互作用预计将通过有效激活非辐射弛豫途径，主导能量转移的效率；而这一过程可通过晶体堆积和分子组成进行调控。我们的结果有助于详细理解晶体堆积、各向异性和对称性与激子输运早期阶段之间的关系，为建立一种预测性的第一性原理描述奠定基础，从而揭示主导有机半导体中高效能量转移的底层动力学过程。

致谢：我们感谢 Lev Melinkovsky、Mikhail Glazov、Felipe da Jornada、Alexey Chernikov、Andr´es Montoya-Castillo 和 Aaron Kelly 富有见地的讨论。G.C. 获得了 SAERI博士奖学金。D. Y. Q. 获得美国能源部早期职业奖，编号为 DE-SC0021965。S. R. A. 担任 Leah Omenn职业发展讲席，并获得 Peter and Patricia Gruber奖和 Alon Fellowship。激子传播波包模型的开发获得了美国能源部科学办公室基础能源科学办公室项目资助，编号为 DE-SC0021965。本项目还获得了欧洲研究委员会（ERC）资助，协议编号为 101041159，以及以色列科学基金会资助，编号为 1208/19。计算资源由国家能源研究科学计算中心（NERSC）以及魏茨曼科学研究所的 ChemFarm 本地集群提供。

[1] D. S. Ginley 和 D. Cahen 编，《能源与环境可持续发展材料基础》。剑桥大学出版社，2011年。[2] C. J. Brabec、V. Dyakonov、J. Parisi 和 N. S. Sariciftci 编，《有机光伏：概念与实现》。Springer，柏林，2010年。[3] L. Kronik 和 J. B. Neaton，“基于第一性原理研究分子固体的激发态性质”，《物理化学年度评论》，第67卷，第587–616页，2016年。[4] M. W. B. Wilson、A. Rao、B. Ehrler 和 R. H. Friend，“多晶并五苯中的单重态激子裂变：从光物理到器件”，《化学研究述评》，第46卷，第6期，第1330–1338页，2013年。[5] C. Schnedermann、J. Sung、R. Pandya、S. D. Verma、R. Y. S. Chen、N. Gauriot、H. M. Bretscher、P. Kukura 和 A. Rao，“纳米尺度上光电子材料中激子和电荷载流子输运的超快追踪”，《物理化学快报》，第10卷，6733，2019年21，6727期，页码——。[6] S. R. Yost、J. Lee、M. W. B. Wilson、T. Wu、D. P. McMahon、R. R. Parkhurst、N. J. Thompson、D. N. Congreve、A. Rao、K. Johnson、M. Y. Sfeir、M. G. Bawendi、T. M. Swager、R. H. Friend、M. A. Baldo 和 T. V. Voorhis，“一种可迁移的单重态裂变动力学模型”，Nature Chemistry，第6卷，第6期，第492–497页，2014年。[7] A. Rao 和 R. H. Friend，“利用单重态激子裂变突破肖克利–奎伊瑟极限”，《自然综述：材料》，第2卷，第11期，第1–12页，2017年。[8] D. Casanova，“单重态裂变的理论建模”，《化学评论》，第118卷，第15期，第7164–7207页，2018年。[9] T. Zhu 和 L. Huang，“单重态裂变材料中的激子输运——材料：一个新的龟兔赛跑故事，”《物理化学快报》，第 9 卷，第 22 期，第 6502–6510 页，2018年。[10] S. Sharifzadeh，“用于理解有机分子和固体中光学激发的多体微扰理论”，《物理学杂志：凝聚态》，第 30 卷，第 15 期，153002 页，2018年。[11] T. Zhu、Y. Wan 和 L. Huang，“利用超快显微术直接成像弗伦克尔激子输运”，《化学研究述评》，第 50 卷，第 7 期，第 1725–1733 页，2017年。[12] N. S. Ginsberg 和 W. A. Tisdale，“新兴半导体中光生激子与电荷输运的空间分辨研究”，《物理化学年度评论》，第 71 卷，第 1–30 页，2020年。[13] Y. Wan、Z. Guo、T. Zhu、S. Yan、J. Johnson 和 L. Huang，“利用超快显微术观察并四苯晶体中单重态与三重态激子的协同输运”，*Nature Chemistry*，第 7 卷，第 10 期，第 785–792 页，2015年。[14] R. Schuster、M. Knupfer 和 H. Berger，“并五苯分子固体的激子能带结构：弗伦克尔激子模型的失效”，《物理评论快报》，第 98 卷，第 3 期，037402 页，2007年。[15] S. Sharifzadeh、P. Darancet、L. Kronik 和 J. B. Neaton，“第一性原理研究有机固体中的低能电荷转移激子：以并五苯为例”，《物理化学快报》，第 4 卷，第 13 期，第 2197–2201 页，2013年。[16] N. Monahan 和 X.-Y. Zhu，“电荷转移介导的单重态裂变”，《物理化学年度评论》，第 66 卷，第 1 期，第 1–18 页，2015年。[17] T. C. Berkelbach、M. S. Hybertsen 和 D. R. Reichman，“单重态激子裂变的微观理论。III. 晶态并五苯”，《化学物理杂志》，第 141 卷，第 7 期，

074705 页，2014年。[18] J. Arag´o 和 A. Troisi，“有机晶体中激子耦合的动力学”，《物理评论快报》，第 114 卷，第 2 期，026402 页，2015 年。[19] B. K. Chang 、 J.-J. Zhou 、 N.-E. Lee 和 M. Bernardi，“基于多体第一性原理方法研究有机晶体中的中等极化子电荷输运”，《*npj*计算材料》，第 8 卷，第 1 期，63 页，2022年。[20] H. Seiler、M. Krynski、D. Zahn、S. Hammer、Y. W. Windsor、T. Vasileiadis、J. Pflaum、R. Ernstorfer、M. Rossi 和 H. Schwoerer，“并五苯单晶中单重态激子裂变的核动力学”，*Science Advances*，第 7 卷，第 26 期，eabg0869 页，2021年。[21] A. M. Alvertis、R. Pandya、L. A. Muscarella、N. Sawhney、M. Nguyen、B. Ehrler、A. Rao、R. H. Friend、A. W. Chin 和 B. Monserrat，“激子离域对有机半导体中激子-振动相互作用的影响”，《物理评论 *B*》，第 102 卷，第 8 期，081122 页，2020年。[22] T. C. Berkelbach，“有机分子和晶体中单重态裂变的电子结构与动力学”，《化学物理进展》第 *162* 卷，第 162 卷，1 页，2017年。[23] S. Sharifzadeh、A. Biller、L. Kronik 和 J. B. Neaton，“基于第一性原理研究有机半导体并五苯和 PTCDA 的准粒子与光学光谱”，《物理评论 *B*》，第 85 卷，第 12 期，125307 页，2012年。[24] P. Cudazzo、M. Gatti、A. Rubio 和 F. Sottile，“分子晶体中的弗伦克尔激子与电荷转移激子色散”，《物理评论 *B*》，第 88 卷，195152 页，2013年。[25] P. B. Coto、S. Sharifzadeh、J. B. Neaton 和 M. Thoss，“并五苯低聚物的低能电子激发态：单重态裂变背景下的比较电子结构研究”，《化学理论与计算杂志》，第 11 卷，第 1 期，第 147–156 页，2015年。[26] S. Refaely-Abramson、M. Jain、S. Sharifzadeh、J. B. Neaton 和 L. Kronik，“利用最优调谐的含时程分离杂化密度泛函理论研究固态光学吸收”，《物理评论 *B*》，第 92 卷，081204 页，2015年 8，期。[27] T. Rangel、K. Berland、S. Sharifzadeh、F. Brown-Altvater、K. Lee、P. Hyldgaard、L. Kronik 和 J. B. Neaton，“基于第一性原理研究低聚并苯晶体的结构与激发态性质”，《物理评论 *B*》，第 93 卷，115206 页，2016年 11，期。[28] C. Cocchi、T. Breuer、G. Witte 和 C. Draxl，“块体与薄膜并五苯多晶型中的偏振吸收和达维多夫分裂”，《物理化学化学物理》，第 20 卷，第 47 期，第 29724–29736 页，2018年。[29] M. S. Hybertsen 和 S. G. Louie，“基于密度泛函方法的第一性原理静态介电矩阵。I. 半导体和绝缘体中的公式与应用”，《物理评论 *B*》，第 35 卷，第 11 期，5585 页，1987年。[30] M. Rohlfing 和 S. G. Louie，“基于第一性原理的电子-空穴激发与光谱”，《物理评论 *B*》，第 62 卷，第 4927–4944 页，2000年。[31] D. Y. Qiu、T. Cao 和 S. G. Louie，“单层过渡金属二硫属化物中的非解析性、谷量子相和类光激子色散：理论与第一性原理计算”，《物理评论快报》，第 115 卷，176801 页，2015年。[32] P. Cudazzo、L. Sponza、C. Giorgetti、L. Reining、F. Sottile 和 M. Gatti，“二维材料中的激子能带结构”，《物理评论快报》，第 116 卷，第 6 期，066803 页，2016年。[33] S. Refaely-Abramson、F. H. da Jornada、S. G. Louie 和 J. B. Neaton，“固态并五苯中单重态裂变的起源，基于一项第一性原理格林函数方法，”《物理评论快报》，第 119 卷，第 26 期，第 267401 页，2017年。[34] P. Cudazzo、F. Sottile、A. Rubio 和 M. Gatti，“分子固体中的激子色散，”《物理学杂志：凝聚态》，第 27 卷，第 11 期，第 113204 页，2015年。[35] F. Giustino，“从第一性原理出发的电子-声子相互作用，”《现代物理评论》，第 89 卷，015003，2017年 1，第 页。[36]M. Zacharias 和 F. Giustino，“温度依赖光学光谱与声子诱导的带隙重整化的单次计算，”《物理评论 *B*》，第 94 卷，第 7 期，第 075125 页，2016年。[37] T. A. Huang、M. Zacharias、D. K. Lewis、F. Giustino 和 S. Sharifzadeh，“从第一性原理研究单层硒化锗中的激子-声子相互作用，”《物理化学快报》，第 12 卷，3808，2021年 15，3802 第 页–。[38] H.-Y. Chen、D. Sangalli 和 M. Bernardi，“从第一性原理研究激子-声子相互作用与弛豫时间，”《物理评论快报》，第 125 卷，第 10 期，第 107401 页，2020年。[39] F. Paleari、H. P. C. Miranda、A. Molina-S´anchez 和 L. Wirtz，“块体六方氮化硼紫外吸收与发射光谱中的激子-声子耦合，”《物理评论快报》，第 122 卷，第 18 期，第 187401 页，2019年。[40] E. Cannuccia、B. Monserrat 和 C. Attaccalite，“固体中声子辅助发光的理论：六方氮化硼的应用，”《物理评论 *B* 》，第 99 卷，081109，2019 年 8，第 页。[41] G. Antonius 和 S. G. Louie，“激子-声子耦合理论，”《物理评论 *B*》，第 105 卷，第 8 期，第 085111 页，2022年。[42] X.-W. Zhang 和 T. Cao，“单层过渡金属二硫族化物中自旋非守恒激子-声子散射的第一性原理计算，”《物理学杂志：凝聚态》，第 34 卷，第 26 期，第 264002 页，2022年。[43] Y.-H. Chan、J. B. Haber、M. H. Naik、J. Neaton、D. Y. Qiu、F. H. da Jornada 和 S. G. Louie，“通过激子-声子相互作用确定激子寿命和光学线宽轮廓：单层 MoS_2,的理论与第一性原理计算” *arXiv* 预印本 *arXiv:2212.08451*，2022年。[44] A. M. Alvertis、J. B. Haber、E. A. Engel、S. Sharifzadeh 和 J. B. Neaton，“从第一性原理研究分子晶体中激子的声子诱导局域化，”《物理评论快报》，第 130 卷，第 8 期，第 086401 页，2023年。[45] A. R. Altman、S. Refaely-Abramson 和 F. H. da Jornada，“识别分子晶体中的隐藏胞内对称性及其对多激子生成的影响，”《物理化学快报》，第 13 卷，第 3 期，第 747–753 页，2022年。[46] B. D. Folie、J. B. Haber、S. Refaely-Abramson、J. B. Neaton 和 N. S. Ginsberg，“ π-堆叠晶态并五苯衍生物中的长寿命关联三重态对，”《美国化学会志》，第 140 卷，2335，2018 年 6，2326 第 页 –。[47]D. Y. Qiu、G. Cohen、D. Novichkova 和 S. Refaely-Abramson，“激子能带结构中的维度与对称性特征：对激子动力学和输运的影响，”《纳米快报》，第 21 卷，第 18 期，第 7644–7650 页，2021年。[48] G. M. Akselrod、P. B. Deotare、N. J. Thompson、J. Lee、W. A. Tisdale、M. A. Baldo、V. M. Menon 和 V. Bulovi´c，“有序与无序分子固体中激子输运的可视化，”《自然·通讯》，第 5 卷，第 1 期，第 3646 页，2014年。[49] M. Delor、H. L. Weaver、Q. Yu 和 N. S. Ginsberg，“通过三维纳米尺度能量流追踪成像材料功能，”《自然·材料》，第 19 卷，第 1 期，第 56–62 页，2020年。

[50] R. Pandya, A. M. Alvertis, Q. Gu, J. Sung, L. Legrand, D. Kr´eher, T. Barisien, A. W. Chin, C. Schnedermann, and A. Rao，“高度有序一维共轭聚合物中的激子扩散：主链扭转、电子对称性、声子与湮灭的影响”，《物理化学快报》，第 12 卷，第 14 期，第 3669–3678 页，2021年。[51] T. Siegrist, C. Besnard, S. Haas, M. Schiltz, P. Pattison, D. Chernyshov, B. Batlogg, and C. Kloc，“失而复得的多晶型：并五苯的高温晶体结构”，《先进材料》，第 19 卷，第 2079 页，2007年。[52] J. Deslippe, G. Samsonidze, D. A. Strubbe, M. Jain, M. L. Cohen, and S. G. Louie，“Berkeleygw：用于计算材料及纳米结构的准粒子和光学性质的大规模并行计算机程序包”，《计算物理通讯》，第 183 卷，第 6 期，第 1269–1289 页，2012年。[53] L. C. Andreani, F. Bassani, and A. Quattropani，“万尼尔激子和极化激元态中的纵向-横向劈裂”，《新物理学杂志 *D*》，第 10 卷，第 12 期，第 1473–1486 页，1988年。[54] M. M. Denisov and V. P. Makarov，“半导体中的纵向和横向激子”，《固体物理学现状 *B*》，第 56 卷，第 1 期，第 9–59 页，1973年。[55] V. M. Agranovich and V. L. Ginzburg，《晶体光学中的空间色散与激子理论》。伦敦、纽约：跨科学出版社，1966年。[56] F. Brown-Altvater, T. Rangel, and J. B. Neaton，“利用范德华密度泛函计算晶态萘的第一性原理声子色散”，《物理评论 *B*》，第 93 卷，第 19 期，第 195206 页，2016年。[57] H.-G. Duan, A. Jha, X. Li, V. Tiwari, H. Ye, P. K. Nayak, X.-L. Zhu, Z. Li, T. J. Martinez, M. Thorwart, and R. J. D. Miller，“In-三分子振动介导超快单重态裂变，”科学进展，第 6 卷，第 38 期，文章编号 eabb0052，2020年。[58] A. A. Bakulin、S. E. Morgan、T. B. Kehoe、M. W. Wilson、A. W. Chin、D. Zigmantas、D. Egorova 和 A. Rao，“利用相干二维电子光谱实时观测超快单重态裂变中的多激子态”，*NatureChemistry*，第 8 卷，第 1 期，第 16–23 页，2016年。[59] A. Neef、S. Beaulieu、S. Hammer、S. Dong、J. Maklar、T. Pincelli、R. P. Xian、M. Wolf、L. Rettig、J. Pflaum 和 R. Ernstorfer，“单重态裂变的轨道分辨观测”，*Nature*，第 616 卷，第 7956 期，第 275–279 页，2023年。[60] E. Lifshitz 和 L. Pitaevski，“第一章——气体动理论”，载于《物理动力学》，第 1–88 页，牛津：Butterworth-Heinemann，1981年。[61] C. D. Spataru、S. Ismail-Beigi、R. B. Capaz 和 S. G. Louie，“半导体碳纳米管中激子辐射寿命的理论与第一性原理计算”，《物理评论快报》，第 95 卷，第 24 期，文章编号 247402，2005年。[62] H.-Y. Chen、V. A. Jhalani、M. Palummo 和 M. Bernardi，“块体晶体、纳米结构和分子中激子辐射寿命的第一性原理计算”，《物理评论 *B*》，第 100 卷，第 7 期，文章编号 075135，2019年。[63] C. Jundt、G. Klein、B. Sipp、J. L. Moigne、M. Joucla 和 A. Villaeys，“通过泵浦-探测光谱研究并五苯薄膜中的激子动力学”，《化学物理快报》，第 241 卷，第 1–2 期，第 84–88 页，1995年。[64] H. Marciniak、M. Fiebig、M. Huth、S. Schiefer、B. Nickel、F. Selmaier 和 S. Lochbrunner，“微晶并五苯薄膜中的超快激子弛豫”，《物理评论快报》，第 99 卷，第 17 期，文章编号 176402，2007年。