文章编号：1000-7032(2009)02-0157-05

# 光子带隙结构调制下发光体中的能量传递过程

刘震东，杨正文，李　勃，周　济*
（清华大学 新型陶瓷材料与精细工艺国家重点实验室，北京　100084）

**摘要：** 光子晶体因其具有光子局域和光子带隙这两大特征，而使得传统物理过程在光子晶体中有新的特点和变化，能量传递就是其中之一。分析了光子晶体中发光体的能量传递现象，并探索了其过程作用机制。采用了偶极-偶极共振相互作用模型，对理想一维光子晶体中带隙调制下的能量传递过程进行了研究，利用微扰法与色散关系的计算引入获得跃迁矩阵，并运用其对影响光子晶体中能量传递的因素和机制进行了相关讨论。

**关　键　词：** 光子晶体；能量传递；光子带隙；色散关系；RDDI
**中图分类号：** O482.31；O437　　**PACS：** 78.55.Hx；42.70.Qs　　**PACC：** 3250F；7855　　**文献标识码：** A

## 1　引　　言

自 1987 年光子晶体在理论上第一次被提出以来，对于光子晶体的理论研究和应用器件化的工作也在不断的深入和展开[1,2]。光子晶体能够提供特殊的物理环境——具有波长尺度的介电周期场，这种物理环境为各种光电材料中光物理过程和光电性质的调制提出一种新的可能性。其中，光子晶体中的能量传递过程是一个值得深入探索的科学问题，通过光子晶体中能量传递与光子带隙关系的研究理论分析，探索光子带隙对发光中心间能量传递的影响规律及其物理机制，建立光子带隙调制下的发光材料能量传递过程的基本理论框架，可以解释和指引发光体基光子晶体实验研究，为发展新型高效发光材料提供理论依据。本论文工作就是为光子晶体当中的能量传递过程提供理论研究的思路。

## 2　光子晶体中的能量传递现象

能量传递（Energy transfer）现象是激发态固体中存在的一个普遍现象，其过程是激发能量从中心体向中心体的转移跃迁。在光子晶体的研究初期，人们就意识到如果将发光体嵌入到光子带隙结构，且其光子带隙与材料发射光谱重叠，其发光过程将在很大程度取决于光子带隙的结构与性质。对于相同的 $N$ 原子体系，如果发光原子间存在相互作用，则可能出现光子的跳跃传导[3~5]，即能量从一个原子传递到另一个原子。

最近有文献报道了通过实验设计反映光子带隙结构中染料间的能量传递现象。其中本课题组杨正文的工作采用聚苯乙烯微球自组装生长蛋白石结构的光子晶体，并且在当中嵌入了荧光素与罗丹明两种染料分子[6]。通过调节微球的直径，可以控制光子带隙与给体荧光素的发射频谱之间的位置关系。通过表征和对比获得的实验数据如图 1 和 2 所示。

图 1 中的 PC Ⅰ 和 PC Ⅱ 分别对应不同带隙位置的光子晶体。其中 PC Ⅰ 的带隙位置与荧光素的发射频谱相重合，在图 1(b) 可以清楚地看到，PC Ⅰ 中对于荧光素的自发辐射有着明显的抑制作用。图 2 中将两种染料分子同时嵌入到光子晶体中，在 PC Ⅰ 里，由于带隙与荧光素发射频率相重合，荧光素的发射受到了抑制，强度降低，而此时罗丹明的发射强度明显得到了增强。由此可以看出，在这一发光过程中由于光子带隙的调制作用，两种染料分子之间存在着能量传递的过程。

**收稿日期：** 2008-11-20；**修订日期：** 2008-12-26
**基金项目：** 国家自然科学基金(10774087)资助项目
**作者简介：** 刘震东(1986－)，男，山西太原人，主要从事光子晶体中能量传递机制的研究。
E-mail：lzd198614@163.com，Tel：(010)62777169
*：通讯联系人；E-mail：zhouji@tsinghua.edu.cn

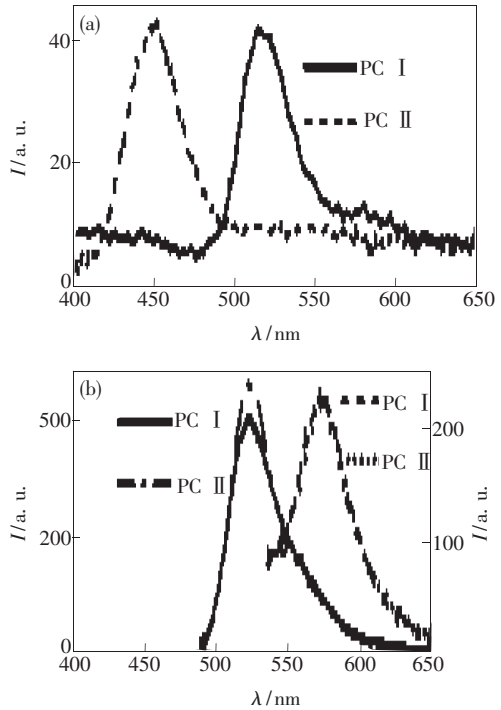


图1 (a)两组光子晶体的带隙位置;(b)荧光素(左侧峰)、罗丹明(右侧峰)两种染料在有无带隙调制作用下的辐射强度

Fig. 1 (a) The locations of the photonic band gap(PBG) in PC Ⅰ and PC Ⅱ; (b) The fluorescence spectra of fluorescein and RhB in PC Ⅰ and PC Ⅱ, respectively (without gap modulation).

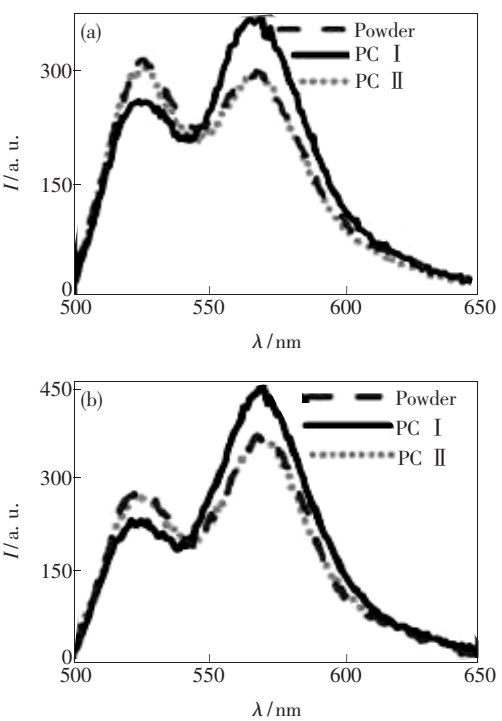


图2 蛋白石结构光子晶体中的能量传递现象

Fig. 2 The energy transfer in the crystalline colloidal arrays

## 3 机理分析与模型建立

### 3.1 作用机制分析

能量传递主要分为两大类:辐射传递和无辐射传递。辐射传递中被激发的给体 $D^*$ 发射一个光子,受体 A 吸收光子而处于激发态。由于辐射传递的几率随给体和受体的距离变化影响较小,因而在稀溶液中占主导地位。而无辐射传递是一个一步过程,可简单表示为:$D^* + A \rightarrow D + A^*$。光子晶体当中能量传递的主要方式是无辐射能量传递[7]。

无辐射能量传递过程受到两种不同的机理作用:对应于 Förster 理论的库仑机理和对应于 Dexter 理论的交换机理。Förster 理论主要考虑电磁场相互作用占主导作用的情况,其主要模型是诱导偶极机理,通过电磁场实现能量传递,即空间作用而并非直接接触作用。而 Dexter 理论是对应于电子云重叠交换能量,不符合光子晶体当中的情况。我们只需考虑在 Förster 理论下所包括的磁偶极、电偶极、电四极等作用机理。由于跃迁几率正比于矩阵元的模平方,即 $|\langle f|H_1|i\rangle|^2$,通过计算讨论跃迁速率 $X$ 与 D-A 距离的关系,如表1所示[8]。

**表1 各种机理下的能量跃迁速率**

Table 1 The transition rates under several kinds of mechanism

| 相互作用 | $X(R>R_0)$ |
|---|---|
| 电偶极-电偶极 | $X_0(R_0/R)^6$ |
| 电偶极-电四极 | $X_0(R_0/R)^8$ |
| 电四极-电四极 | $X_0(R_0/R)^{10}$ |
| 磁偶极-磁偶极 | $X_0(R_0/R)^6$ |

由此表可见,其他作用机制与偶极-偶极共振相互作用(Resonance dipole-dipole interaction,即RDDI)相差几个数量级,因而光子晶体中的能量传递主要由无辐射传递过程中的偶极-偶极共振相互作用引起。

### 3.2 色散关系

光子晶体这种特殊结构的介质,光子频率位于带隙位置时其色散关系将会发生变化。这里我们来讨论理想情况下一维光子晶体中的带隙色散关系。

对于一维光子晶体,光场的波动方程为:

$$-\nabla^2\varphi-\frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon(x)\varphi=\frac{\omega^2}{c^2}\varphi \tag{1}$$

其中 $\varepsilon(x)$ 为介电函数，其表达式为：

$$\varepsilon(x)=\sum_{m=-\infty}^{\infty}u(x-mL)$$
$$u(x)=\begin{cases}n^2-1, & |x|<a\\ 0, & \text{其他}\end{cases} \tag{2, 3}$$

这里 $n$ 为折射率指数，$a$ 是散射物的半径，$2a+b=L$ 是晶格常数。在固体物理中我们已知有：

$$\cos(kL)=(1+n)^2\cos\left[(2na+b)\frac{\omega_k}{c}\right]-(1-n)^2\cos\left[(2na-b)\frac{\omega_k}{c}\right] \tag{4}$$

由上式决定的光子的能量就是波动方程(1)的解。在特殊情况 $2na=b$ 时，根据以上条件，由方程(4)可得 $\omega_k$ 的解析解：

$$\omega_k=\frac{c}{4na}\arccos\left[\frac{4n\cos(kL)+(1-n)^2}{(1+n)^2}\right] \tag{5}$$

考虑 $k\approx k_0\equiv\pi/L$，则能带带边 $\omega_c$ 附近的色散关系近似为：

$$\omega_k=\omega_c+A(k-k_0)^2 \tag{6}$$

其中：

$$\omega_c=\frac{c}{4na}\left[2\pi-\arccos\left(\frac{1+n^2-6n}{1+n^2+2n}\right)\right] \tag{7}$$

$$A\cong\frac{\omega_c}{k_0^2} \tag{8}$$

色散关系的意义在于它主要反映了光子带隙对于光子的调制作用。如果在后面的模型中引入这一关系，即相当于引入了调制作用。

### 3.3　模型建立

我们考虑给体与受体频率相重合的部分，可以简化认为是两个频率相同的二能级原子 A 与 B 位于一维光子晶体之中，间距为 $R$。两个原子的基态分别为 $|E_0^A\rangle$ 和 $|E_0^B\rangle$，激发态为 $|E_n^A\rangle$ 和 $|E_n^B\rangle$。两原子具有相同的跃迁频率 $\omega_0\equiv(E_n-E_0)/\hbar$，且处于光子带隙之中。$t=0$ 时，系统初始状态为 $|E_0^A,E_n^B\rangle$，传递后系统状态为 $|E_n^A,E_0^B\rangle$。这样，能量传递的过程实际上就是系统两个状态间的跃迁，可用跃迁矩阵的办法求解。

RDDI 作用的哈密顿算符 $H_{int}$ 可以分解为系统的电场对 A 原子电偶极的作用和对 B 原子电偶极的作用。对于一维光子晶体模型，系统的电场简化为横向场，整个系统的电场可以看作是原子 A 与 B 所有辐射光子的平面波的叠加。即：

$$H_{int}=-\mu_A E_A-\mu_B E_B \tag{9}$$

对于原子 A 与 B 的所有辐射光子，每一个波矢为 $k$ 的光子都对应一个平面波，将这一系统下的电场表示如下(不含时)：

$$E=\sum_{k,\lambda}\hbar\omega_k A(r)(a_{k\lambda}e^{ikR}-a_{k\lambda}^{\dagger}e^{-ikR}) \tag{10}$$

至此我们就获得了系统的哈密顿算符尤其是相互作用算符 $H_{int}$，可以对跃迁矩阵元进行运算。

### 3.4　计算与分析

将 RDDI 视为微扰作用，由于 RDDI 作用，对于系统在两个态之间的跃迁，可得到跃迁矩阵元为 $M_{ji}=\langle i|H_{int}|j\rangle$，对应的是从 $|E_0^A,E_n^B\rangle$ 到 $|E_n^A,E_0^B\rangle$ 的迁移矩阵。代入电场的表达式，通过二阶微扰理论，可以得到矩阵元 $M_{ji}$ 的表达式为：

$$M_{ji}=\sum_{k,\lambda}\hbar\omega_k A(r)\times\left[\mu_{Ai}^{0n}\mu_{Bj}^{n0}\frac{e^{ikR}}{\hbar\omega_0-\hbar\omega_k}+\mu_{Aj}^{0n}\mu_{Bi}^{n0}\frac{e^{-ikR}}{-\hbar\omega_0-\hbar\omega_k}\right] \tag{11}$$

这里 $R$ 是 AB 之间的距离，$(\mu_{Ai}^{0n},\mu_{Bi}^{n0})$ 是 $|E_n^A,E_0^B\rangle$ 态在表象中第 $i$ 个分量所对应的 AB 的电偶极矩，而 $(\mu_{Aj}^{0n},\mu_{Bj}^{n0})$ 是态 $|E_0^A,E_n^B\rangle$ 在表象中的第 $j$ 个分量所对应的 AB 的电偶极矩。

我们可以发现，由于 RDDI 作用来自于所有波矢的叠加作用，将其转为态密度积分，代入一维光子晶体带隙中的色散关系式(7)，即引入光子晶体对于这一过程的调制。注意到色散关系在维度内是各向同性的，化简得到 $M_{ji}$ 为：

$$M_{ji}=\frac{1}{2\pi^2}\mu_{Ai}^{0n}\mu_{Bj}^{n0}\int_0^{\infty}\frac{k^2\omega_k^2\tau_{ij}(kR)}{\omega_0^2-\omega_k^2}dk \tag{12}$$

其中 $\tau(kR)$ 是相位与 $kR$ 有关的三角函数表达式，即色散关系中 $\cos(kL)$ 运算后的一项。具体而言需要根据电偶极矩的取向分情况计算得[9]：

$$\tau=\begin{cases}-2\left[\frac{\cos(kR)}{k^2R^2}-\frac{\sin(kR)}{k^3R^3}\right], \bar{\mu}\parallel\bar{R} & (13)\\ \frac{\sin(kR)}{kR}+\frac{\cos(kR)}{k^2R^2}-\frac{\sin(kR)}{k^3R^3}, \bar{\mu}\perp\bar{R} & (14)\end{cases}$$

最终得到[7]：

$$M\sim\begin{cases}\frac{A}{R^2}\cos\left(\frac{\pi R}{L}+\theta\right)e^{-R/\xi_{loc}}, R\gg\lambda & (15)\\ \frac{A'}{R^3}, R\ll\lambda & (16)\end{cases}$$

在 $R\gg\lambda$ 时，此时是一个振幅被调制的余弦函数，变量为 $R$，周期为 $2L$，$\theta$ 是相移，$e^{-R/\xi_{loc}}$ 是阻尼因

子。而从 $R^{-2}$ 可以看出,原子间距离越远,振幅越小,即 RDDI 作用越弱。从 $e^{-R/\xi_{loc}}$ 可以看出局域化长度对于 RDDI 衰减的影响。由此可知 $R$ 对于 RDDI 的作用机理主要有两个部分,一是两个原子间距增大使得相互的场作用减弱。另一方面是由于光子在通过局域化长度前就会为光子晶体所反射,处于束缚态。因此只有在两原子间距小于光子晶体的局域化长度时,RDDI 作用才明显。一旦间距增大超过局域化长度时,RDDI 作用就会迅速减弱。

在 $R \ll \lambda$ 时,相比于周期 $2L$,可以忽略其周期性,近似认为其为常数。可以看出此时 RDDI 作用相比 $R \gg \lambda$ 时要大很多。

## 4 结 论

通过对于光子晶体色散关系的讨论、能量传递的过程机制以及最后的模型分析,可以得出以下一些结论:光子晶体当中的能量传递过程,主要是以无辐射传递方式中的偶极-偶极共振相互作用为主,跃迁矩阵反映了状态跃迁的几率和导致跃迁的作用振幅,并且可以通过跃迁矩阵获得态密度,进而由态密度可以获得能量的分布。具体求解跃迁矩阵元需要表达出相互作用的哈密顿算符,并采用微扰法求解,求解中根据相应的结构代入对应的色散关系以引入光子带隙调制作用。

## 参 考 文 献:


[1] Chen Song, Wang Weibiao, Ling Jiangqiu, *et al.* Two-dimensional square photonic crystal microcavities [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2007, **28**(1):7-11(in Chinese).

[2] Wang Zhengping, Wang Chong. Transmission spectrum of one-dimensconal "Chirped" photonic crystals containing negative refraction materials [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2008, **29**(2):221-224 (in Chinese).

[3] Cummings F W, Ali Dorri. Exact solution for spontaneous emission in the presence of N atom [J]. *Phys. Rev.* A, 1983, **28**(4):2282-2285.

[4] Wang X H, Gu B Y, Wang R Z, *et al.* Decay kinetic properties of atoms in photonic crystals with absolute gaps [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **91**(11):113904-1-4.

[5] Zhou J, Zhou Y, Buddhudu S, *et al.* Photoluminescence of ZnS: Mn embedded in three-dimensional photonic crystals of submicron polymer spheres [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2000, **76**(24):3513-3515.

[6] Yang Zhengwen, Zhou Xinran, Huang Xueguang, *et al.* Energy transfer between fluorescent dyes in photonic crystals [J]. *Opt. Lett.*, 2008, **33**(17):1963-1965.

[7] John S, Quang T. Photon-hopping conduction and collectively induced transparency in a photonic band gap [J]. *Phys. Rev.* A, 1995, **52**(5):4083-4088.

[8] Xu Xurong, Su Mianzeng. *Luminescence and Luminescent Materials* [M]. 1th Edition, Beijing: Chemical Industry Press, 2004, 271-272, 165-166.

[9] John S, Wang J. Quantum optics of localized light in a photonic band gap [J]. *Phys. Rev.* B, 1991, **43**(12): 12772-12789.


# The Energy Transfer Process under the Photonic Band Gap Modulation in Light Emitting Materials


LIU Zhen-dong, YANG Zheng-wen, LI Bo, ZHOU Ji

(*State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Department of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing* 100084, *China*)



**Abstract**: Photonic crystal materials (PCs) are the new research fields of materials in the recent years.

Because of its features of photonic localization and photonic band gap (PBG), the photonic crystals changed traditional physical processes in it, and some new features and phenomena occur. The energy transfer in the photonic crystals is also affected. Through the research of energy transfer in PCs, a theory basis of this process will be established to guide the preparation experiments of luminous materials based on the PCs.

In this paper, a kind of semi-classical theory was proposed based on the theory of photonic crystals and energy transfer in solid state to explain and analyze the process of energy transfer in 1-D PBG. A method to solve the similar problems was also generalized. We found out that the resonance dipole-dipole interaction (RDDI) plays a major role in the energy transfer. Effects of the photonic band gap modulation are reflected on the dispersion relation. So the dispersion relation can be introduced into the calculation of transition matrix. The related factors and mechanisms of the discussion about the energy transfer in PCs are concluded, finaly.

**Key words**: photonic crystals; energy transfer; photonic band gap; dispersion relation; RDDI

**CLC number**: O482.31; O437　　**PACS**: 78.55.Hx; 42.70.Qs　　**PACC**: 3250F; 7855　　**Document Code**: A

Received date: 2008-11-20

## 《发 光 学 报》

### ——中文核心期刊（物理学类；无线电电子学、电信技术类）

《发光学报》是中国物理学会发光分会与中国科学院长春光学精密机械与物理研究所共同主办的中国物理学会发光分会的学术会刊。该刊是以发光学、凝聚态物质中的激发过程为专业方向的综合性学术刊物。

《发光学报》于 1980 年创刊，曾于 1992 年，1996 年，2000 年和 2004 年连续四次被《中文核心期刊要目总览》评为“物理学类核心期刊”，并于 2000 年同时被评为“无线电电子学、电信技术类核心期刊”。2000 年获中国科学院优秀期刊二等奖。现已被《中国学术期刊(光盘版)》、《中国期刊网》和“万方数据资源系统”等列为源期刊。英国《科学文摘》(SA)自 1999 年；美国《化学文摘》(CA)和俄罗斯《文摘杂志》(AJ)自 2000 年；美国《剑桥科学文摘社网站》自 2002 年；日本《科技文献速报》(CBST，JICST)自 2003 年已定期收录检索该刊论文；2008 年被荷兰“Elsevier Bibliographic Databases”确定为源期刊。2001 年在国家科技部组织的“中国期刊方阵”的评定中，《发光学报》被评为“双效期刊”。2002 年获中国科学院 2001 ~ 2002 年度科学出版基金“择重”资助。2004 年被选入《中国知识资源总库・中国科技精品库》。本刊内容丰富、信息量大，主要反映本学科专业领域的科研和技术成就，及时报道国内外的学术动态，开展学术讨论和交流，为提高我国该学科的学术水平服务。

《发光学报》为双月刊，A4 开本，144 页，国内外公开发行。国内定价：40 元，全年 240 元，全国各地邮局均可订阅。《发光学报》欢迎广大作者、读者广为利用，踊跃投稿。

**地　址**：长春市东南湖大路 3888 号
《发光学报》编辑部
**邮　编**：130033
**电　话**：(0431)86176862，84613407
**E-mail**：fgxbt@126.com

**国内统一刊号**：CN 22-1116/O4
**国际标准刊号**：ISSN 1000-7032
**国内邮发代号**：12-312
**国外发行代号**：4863BM
**http**://www.fgxb.org