DOI：10.19789/j.1004-9398.2024.03.001
文献引用：庞艾嘉，邓一博，倪宇轩，等.有机体系中激子极化激元研究进展[J].首都师范大学学报（自然科学版），2024，45（3）：3-14. PANG A J，DENG Y B，NI Y X，et al. Research progress in exciton polaritons in organic systems[J]. Journal of Capital Normal University（Natural Science Edition），2024，45（3）：3-14.

有机体系中激子极化激元研究进展*

庞艾嘉，邓一博，倪宇轩，龙　腾，付红兵，廖　清**
（首都师范大学化学系，北京　100048）

摘要：激子极化激元（EPs）是一种准粒子，是由光子与半导体材料激子强耦合形成。EPs具备光子速度快、相干性好和激子易调控等特点，并且由于其玻色子性质，可形成玻色-爱因斯坦凝聚（BEC）。相较于无机体系，有机体系更有利于实现室温下的凝聚，引起学术界的广泛兴趣。本文回顾了EPs的发展历程，深入介绍了基于有机体系EPs的机理、BEC、超流、涡旋形成和能量传递等的研究进展。

关键词：激子极化激元；微腔；玻色-爱因斯坦凝聚；有机半导体
中图分类号：O64　　**文献标志码**：A

Research progress in exciton polaritons in organic systems*

PANG Aijia，DENG Yibo，NI Yuxuan，LONG Teng，FU Hongbing，LIAO Qing**
（Department of Chemistry，Capital Normal University，Beijing　100048）

Abstract：Exciton-polaritons（EPs）is a quasiparticle formed by the strong coupling between photons and excitons of the semiconductors. EPs possesses characteristics such as fast photon speed，good coherence，and easy exciton controllability. Due to its bosonic nature，EPs can form Bose-Einstein condensation（BEC）. Compared to inorganic systems，organic systems are more conducive to achieving BEC at room temperature，sparking widespread interest in the academic community. This article reviews the development of EPs，and provides an in-depth exploration of the mechanisms，BEC，superfluidity，vortex formation，and energy transfer in organic systems-based research.

Keywords：exciton-polaritons；microcavity；Bose-Einstein condensation；organic semiconductor
CLC：O64　　**DC**：A

0　引　言

黄昆先生在1951年首次提出了极化激元（polariton）的概念，这个概念描述了电磁波在介质中传播时与介质中的偶极子或电荷分布相互作用所形成的准粒子[1]。光子进入介质并与介质中的电子云相互作用形成极化激元[2]，研究对极性晶体中电磁波与晶格振动模式的耦合给予了详细的分析。这些晶格振动模式通常指的是横向光学（transverse optical，TO）声子。当光波穿透具有极性的晶体材料时，会与晶体中的正负电荷分布产生相互作用，从而引起晶格振动，并且可能形成一种特定的振动模式。这种由晶格振动模式（如TO声子）与电磁波耦合产生的复合准粒子就是极化激元。声子极化

收稿日期：2024-02-28
* 国家自然科学基金面上项目（21873065）
** 通信作者：liaoqing@cnu.edu.cn

激元(phonon-polariton)就是这种混合模式现象,其表明了入射的电磁波频率接近晶体中光学声子的振动频率时,电磁波不能简单地穿过介质,而是与晶格振动强烈耦合。之后,Hopfield[3-4]在1958和1969年对黄昆先生的工作进行了扩展,并对激子与光子的耦合现象进行了深入的理论研究,将激子(由电子和空穴对形成的束缚态)和光子的相互作用纳入考虑范围,发展了关于这种耦合系统的量子理论,并引入了激子极化激元(exciton-polaritons,EPs)的概念。EPs是一种同时具有激子和光子特性的准粒子,当光子进入一个半导体或绝缘体材料时,其可以与该材料内部的激子相互作用并形成一个共振态。这个混合态既不完全是光子也不完全是激子,而是二者的超位置态,这意味着其具有介于光和物质之间的特性。然而,在晶体中,因为动量守恒的制约,EPs通常不能直接衰变成自由光子。EPs在晶体中具有比自由空间中的光子更大的动量,因此没有适当的机制来弥补这一动量差,就无法直接转换为自由光子。随着光学微腔技术的发展,微腔EPs成为研究和实际应用中的一个重要课题。在微腔中,激子与高度限域的腔光子相互作用形成了微腔EPs,这种准粒子在很多方面都表现出不同于体EPs的特性,微腔EPs可以较容易地与外部自由光子转换。因此,通过测量从微腔中逸出的光,可以直接探测和表征这些微腔EPs。在低温和高密度条件下,微腔EPs可以表现出类似玻色-爱因斯坦凝聚(Bose-Einstein condensation,BEC)的行为,即其可以占据同一个量子态,形成一个相干相位的大宏观量子态。这种现象在半导体材料中被广泛研究,并且在理解强耦合系统的量子特性方面有着重要的科学意义,也为未来的光电器件和量子信息技术提供了潜在的应用前景。

在激光问世之后不久,人们就想到如果利用高功率密度的激光作为泵浦,可以在半导体内部产生大量的瓦尼尔激子。当一个电子从半导体的价带吸收足够的能量后,可以跃迁到导带,这个过程称为激发。激发状态下的电子离开了原来的位置,留下了一个正电荷的空穴。由于电子带负电,空穴相当于正电荷,其通过库仑力相互吸引,形成了一个束缚状态,这样紧密束缚在一起的电子空穴对就构成了激子[5-6]。在低温下,高密度的气态激子可以在坐标空间发生相分离,形成液态激子,也可能在动量空间里经历BEC,形成一种超流体。1968年前后,人们在Si和Ge中发现了液态电子-空穴,这虽然是激子在坐标空间里的相变,但其凝结物并不是液态激子,而是一种电子-空穴等液态离子,与此同时,人们就激子体系的BEC问题进行了系统的理论研究,然而缺少实验证据。1992年,Weisbuch等[7]在实验中首次观察到了强耦合体系中半导体量子阱中的激子与微腔腔模光场相互作用形成的微腔EPs。由此打开了微腔极化激元的新大门。常见的半导体微腔有半导体微腔、法布里-珀罗(Fabry-Pérot,FP)微腔和开放式微腔回音壁(whispering gallery mode,WGM)微腔。2007年,Balili等[8]在实验中利用外部应力在GaAs平板微腔上产生了梯度势阱,并能够在这个势阱中观察到EPs的BEC现象;通过施加压力形成的势阱可以让势阱外非共振泵浦产生的EPs扩散进入并聚集,从而达到足够高的密度以使得BEC发生;这种非共振激发的方式确保了激光本身对于系统的相干性不会产生直接的影响。2008年,Utsunomiya等[9]提供了EPs凝聚的直接证据,并且观察到了凝聚体系中的量子涡旋现象,这项研究在CdTe微腔中进行,利用特定的光学技术产生了一个宏观相干态,即EPs的BEC;在这项实验中,能够观测并操纵凝聚体系中的涡旋及其动力学行为。涡旋是具有量子化环流和相位奇点的漩涡结构,在超流体、超导体和BEC中都有出现。在EPs的BEC中,这些涡旋的形成被视为宏观量子相干性的进一步证据,另一个是由Yoshihisa研究小组的Amo等[10]在GaAs微腔中观察到了EPs凝聚体系中的Bogoliubov激发,这是对Eps BEC凝聚现象的进一步验证;Bogoliubov激发是超流和BEC系统的一个基础特征,描述了凝聚体中粒子之间相互作用引起的集体激发模式;实验中观测到这种激发方式意味着EPs凝聚体不仅具有宏观量子相干性,还展现了与理想BEC体预期相符的行为。这些相关报道,是该领域的重大进展,对未来的基础科学研究和应用技术都可能产生深远影响。

有机半导体中存在的激子被称为弗伦克尔(Frenkel)激子,通常具有较高的激子结合能,因为在这类材料中电子与空穴之间的相互作用非常强,从而导致电子和空穴紧密束缚在一起。这种紧密束缚的特性意味着即使在室温下,热能也不足以轻易地分离电子和空穴,使得激子可以稳定存在。相比之下,无机半导体(如GaAs、CdTe等)中的激子通常是瓦尼尔-莫特(Wannier-Mott)激子,具有较低的

激子结合能,因为电子与空穴之间的距离相对更远,形成了一个类氢原子的结构。在室温条件下,由于热激活效应,这些激子更容易解离。此外,有机材料的振子强度通常也比无机材料要大,使得光吸收和发射过程更有效率。这2个特性使得有机材料特别适合于制造有机发光二极管(organic light-emitting diodes,OLEDs)、太阳能电池和其他光电器件,在室温下可以发挥良好的性能[11]。微腔中激子与光子发生相互作用之后可形成一种半光半物质的玻色子准粒子-极化激元[12]。因此,极化激元既具有光子质量轻、传播速度快和相干性好的特征,又具有激子非线性的特征。当泵浦能量大于阈值时,即可形成极化激元激光,极化激元凝聚甚至BEC。利用有机EPs的独特性质可以实现室温极化激元发光二极管、超流和拓扑隔离器等现象和新型器件,也为实现有机电泵浦激光开辟了新的通道。2020年,Ren等[13]展示了室温下夹在2个Ag膜反射镜之间的H-聚集的有机单晶微米带组成的微腔中的高效和强偏振依赖的极化激元凝聚。

2022年,李峰和熊启华[14]总结了近些年来微腔极化激元的发展现状,本文进一步总结在有机体系中对于极化基元凝聚体的实验及理论研究,综述了近年来极化激元凝聚研究进展,分别从EPs及极化激元凝聚的类型、极化激子激元化学以及能量转移展开综述。

1 EPs及极化激元凝聚

基于有机EPs的独特性质,本节主要总结了在有机体系中关于激子与光子的耦合、极化激元的非线性性质、BEC、超流、涡旋和全光学晶体管等方面的内容。

1.1 激子与光子的耦合

激子复合之后即可形成光子,光子是传递电磁相互作用的基本粒子,是一种规范玻色子[15]。复合之后的光子可再次被晶体所吸收,形成激子。在这个循环反复过程中,激子和光子相互纠缠,共同存在,达到一种不能区分的状态,因此就会形成一种半光半激子的玻色子准粒子,称为EPs[16]。典型的零失谐时EPs形成的物理过程如图1所示[14,17]。由于激子具有较大的质量,因此在有限的波矢范围内,其能量色散与波矢的关系可以忽略不计,呈现一条直线(图1(a)中红色虚线);而光子极小的有效质量导致其在能量-波矢的图上呈现一种类抛物线的色散(图1(a)中绿色虚线)。当激子和光子相互靠近发生能量共振时,即可发生激子-光子强耦合从而产生反交叉现象,形成新的能级态:上支极化激元(upper polariton branch,UPB)和下支极化激元(lower polariton branch,LPB)(图1(a)中蓝色和黑色虚线)反交叉色散是表明系统处于强耦合的一个直观证据。

微腔对激子和光子有更好的限域能力,光学微腔是一种特殊的光学谐振腔,能够在小到波长级别的尺寸范围内束缚和操纵光。这些微腔通常由反射率极高的镜面构成,可以是平板镜、球面镜或者是布拉格反射镜(也称分布式布拉格反射镜(distributed Bragg reflector,DBR))等形式,形成一个区域,在该区域中光子被限制在某个或某些特定的模式中共振。光学微腔有多种形式,包括FP微腔、光子晶体微腔和WGM型微腔等,这些微腔在光子芯片、传感和量子信息等领域有广泛应用[18]。FP微腔通常由2个相对的、高反射率的DBR构成(图1(a))。DBR是由多层具有不同折射率的薄膜交替堆叠形成的,这些薄膜的厚度精确设计为光波长的1/4,从而产生强烈的反射,包括2个DBR腔镜和介质层基本结构。在二维微腔中,光子可以在垂直于腔面(通常指的是微腔的厚度方向)的方向上被限制,并形成驻波模式,这些模式具有离散的谐振频率。这种限制产生了量子化的能级,类似于电子在原子中的能级。而在平行于腔面的方向,光子可以相对自由地传播,表现出类似于二维气体粒子的行为,这就是所谓的二维光子气体。能量表达式为

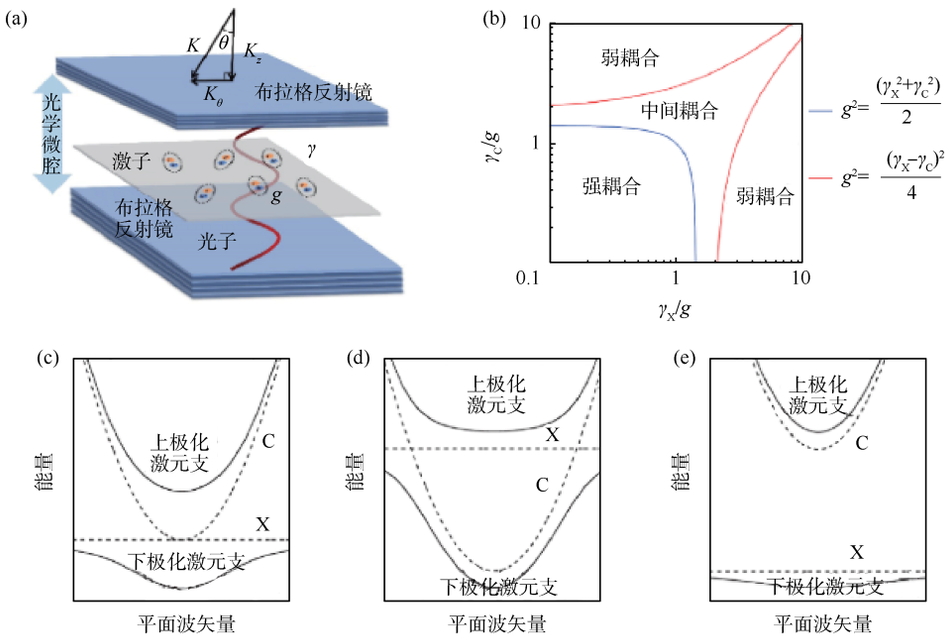
$$E_{\mathrm{C}}(k_{/\!/}) = E_{\mathrm{C0}} + \frac{\hbar^2 k_{/\!/}^2}{2m_{\mathrm{C}}^*}, \tag{1}$$

式中:$E_{\mathrm{C}}(k_{/\!/})$是激子总能量;$k_{/\!/}$是平行腔面方向的波矢;E_{C0}是$k_{/\!/}=0$时的能量;m_{C}^*二维光子的有效静质量。图1(c)中虚线C表示二维体系的微腔光子,其具有有效静质量并且呈现抛物线型色散。微腔内可以通过角分辨光谱的方法对色散曲线进行实验表征,因为以$k_{/\!/}$运动的光子可与腔外一定角度(θ)的自由光子相互转化。微腔光子向自由空间耗散使得腔模具有一定的线宽(γ_{C})。一般用微腔的品质因子(Q)衡量光子在微腔中的耗散率,公式为

$$Q=\omega_{\mathrm{C}}/\gamma_{\mathrm{C}}=\omega_{\mathrm{C}}\times\tau_{\mathrm{ph}}, \tag{2}$$

式中:ω_{C}为光子频率;τ_{ph}称为光子寿命。微腔的模式体积(V_{m})为腔模所占的体积。

当量子阱中的激子与微腔模式耦合时,会出现所谓的强耦合现象,其中能量在激子和光子之间不



注:γ_X是激子的线宽;γ_C是光子的线宽;X是激子;C是微腔光子。

图1　零失谐时EPs形成的物理过程示意[14,17]

(a)微腔极化激元的形成机理;(b)耦合强度分区;(c、d、e)零、负、正失谐情况下的激子、微腔与极化激元色散曲线

断交换,形成了极具特色的“拉比振荡”(Rabi oscillations)。在这种情况下,激子与微腔模式的相互作用强度超过了二者的耗散率(即激子的衰变率和光子从微腔中逸出的速率),使得能量在激子和光子态之间来回转换,而没有立即耗散掉。这种情况下形成的新准粒子称为EPs,其是激子和光子混合态的量子化表征。EPs拥有质量很轻、寿命较长的特点,并且可以传播并在微腔中形成集体效应,如BEC等。在没有相互作用的情况下,量子阱中的激子态和微腔中的光子态都是所谓的“裸态”(bare states),彼此独立。当二者发生相互作用时,由于耦合效应,系统的能级结构被修饰,形成了新的本征态——缀饰态(dressed states),也就是极化激元态。缀饰效应导致原本简并的激子态和光子态的能级去简并,产生一个分裂,这个分裂称为真空拉比劈裂(vacuum Rabi splitting)。这种劈裂代表了2个新的能级,分别对应于上极化激元态和下极化激元态,其间隔就是拉比振荡的频率。在强耦合条件下,这种能级劈裂可以通过光谱实验观测到。真空拉比劈裂的大小直接反映了激子和光子之间耦合强度的强弱,并且能够提供有关微腔和量子阱质量以及二者相互作用特性的重要信息。这里所说的真空指的是微腔中没有实际光子存在时的情况。在量子电动力学中,即使没有实际的光子,量子场仍然存在涨落,也就是所谓的零点能或真空能。这种能量的涨落会导致所谓的克尔(Aharonov-Casher,AC)斯塔克效应,即半古典理论中由于交变电场引起的能级劈裂。激子与微腔耦合的哈密顿量($\boldsymbol{H}_{\mathrm{EP}}$)可写成矩阵形式

$$\boldsymbol{H}_{\mathrm{EP}}=\begin{pmatrix}E_{\mathrm{X}}(k_{/\!/}) & g\\ g & E_{\mathrm{C}}(k_{/\!/})\end{pmatrix}, \tag{3}$$

式中:$E_{\mathrm{X}}(k_{/\!/})$是激子裸态的能量;g是耦合强度。

因为$M\gg m_{\mathrm{C}}^{*}$,可近似认为E_{X}不随$k_{/\!/}$变化,如图1(c)中虚线X所示。只有$k_{/\!/}$相同的激子才可以和腔膜发生耦合。耦合强度计算式为

$$g=\frac{1}{2}\sqrt{f}\int \mathrm{d}r u_{\mathrm{C}}(\boldsymbol{r})\,u_{\mathrm{X}}(\boldsymbol{r}), \tag{4}$$

式中:f是激子的振子强度,$u_{\mathrm{C}}(\boldsymbol{r})$和$u_{\mathrm{X}}(\boldsymbol{r})$分别是腔模光子和激子的波函数;$\boldsymbol{r}$为位置矢量。可见$g$是由振子强度、激子与腔模空间分布等因素决定。$\boldsymbol{H}_{\mathrm{EP}}$的本征值为

$$E_{\mathrm{pol}}(k_{/\!/})=\frac{E_{\mathrm{X}}(k_{/\!/})+E_{\mathrm{C}}(k_{/\!/})}{2}\pm\frac{\sqrt{\left(E_{\mathrm{X}}(k_{/\!/})+E_{\mathrm{C}}(k_{/\!/})\right)^{2}+4g^{2}}}{2}, \tag{5}$$

式中:$E_{\mathrm{pol}}(k_{/\!/})$指以$k_{/\!/}$运动的激子的能量。如图1(c)实线所示,式(4)中2支极化激元的色散曲线分别用正负号对应LPB与UPB。Hopfield系数是$\boldsymbol{H}_{\mathrm{EP}}$的本

征矢,描述了极化激元态中激子和光子成分所占的比例。激子和光子成分的比例在极化激元中受到失谐(detuning)的影响。失谐是指微腔光子模式的能量(E_C)和激子能量(E_X)之间的差值,计算式为

$$\delta=E_C-E_X, \tag{6}$$

式中:δ为失谐。在不考虑任何耗散机制(如材料吸收、辐射损失等)的理想情况下,真空拉比劈裂的大小直接反映了激子与光子之间耦合强度的强弱,并且可以表示为$\delta=2g$。零、负和正3种失谐的情形如图1(c~e)所示,腔模以$k_{//}=0$为基准。极化激元确实结合了光子和激子的性质,成为一种具有独特优势的准粒子,在微纳光学和量子信息技术等领域具有重要的应用潜力:光子极小的有效质量、强相干性和激子的非线性相互作用(与激子的电偶极矩正相关),因此,极化激元被视作在芯片尺寸级别上进行光信息处理的理想载体,并对集成光子学和量子信息科学的未来发展具有潜在的重要影响。

1.2 极化激元非线性性质

极化激元来源于光与物质的相互作用。其半光学性质使得低阈值的极化激元激光器具有很好的相干性并作为非经典光源。在实验中一般认为EPs服从玻色子统计,因此在超过临界粒子密度时会发生动态凝聚。当激发过程进入凝聚相中的低能态时,极化激元发射相干光,且不需要粒子数反转。这一过程就称为偏振激光,其中偏振激光的空间分布和偏振特性也是偏振激光的独特特性。

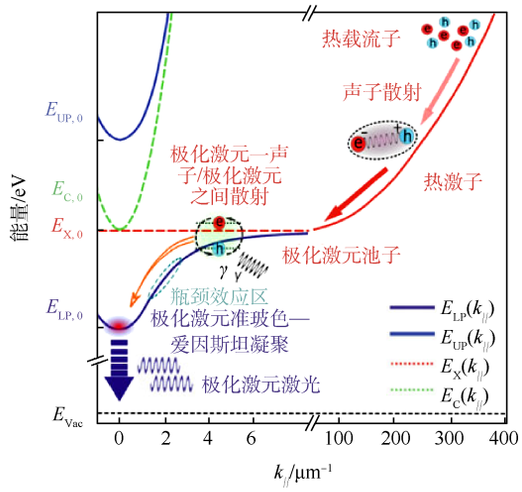
通过研究激子和光子可以增强对宏观量子秩序的基本理解,并带来了新的研究方法和应用。Deng等[19]的实验结果表明,当泵浦光强度超过极化激元激光阈值时,EPs下支分布的化学势趋于0,即面内玻矢($k_{//}$~0)时,符合宏观凝聚。凝聚态的性质被带入发射的光子中,因此可以通过测量发射的各个面来进行实验研究[20]。

在强光-物质耦合的情况下,有机半导体材料由于可以通过化学结构修饰调节发射波长和容易制备的优点而被广泛用于光发射和激光器的研究。Rajendran等[21]报道了五氟醚在强耦合和低阈值偏振激发中的适用性,保护性的缓冲层可以用来减少制备过程中的老化,并且使用负失谐来降低激光阈值以使辐射衰减最大化,可以获得17 μJ/cm^{2}的低激光阈值,对应11.7 μJ/cm^{2}的吸收能量密度;Sannikov等[22]提出了一种室温下能够在宽光谱范围内产生偏振激光的材料体系,该体系是基于硼-二吡咯乙烷荧光染料(BODIPY-G1)溶解在聚苯乙烯中,作为强耦合微腔的活性层,BODIPY-G1 EPs在可见光谱的黄绿色部分发生了宽范围的激子腔模离焦非线性发射,极化激元激光达到了33 nm的光谱范围,记录的线宽大约为0.1 nm,对应于相干寿命大约为1 ps;Wei等[23]在高度无序的典型共轭聚合物聚(9,9-二辛基芴)中观察到偏振激子激光,开辟了偏振激子聚合物材料领域,长程空间相干性的发射显示出72%的最大条纹可见的对比度,观察到的偏振激子激光阈值(27.7 μJ/cm^2,对应于吸收泵浦能流19.1 μJ/cm^2)比之前的聚合物偏振激发器激光器小1个数量级,这可能使此类器件向着电泵浦更近一步。

1.3 BEC

微腔极化激元(microcavity polaritons)由于具有较小的有效质量,能够在比传统原子系统更高的温度下实现BEC。这主要得益于其光子成分,使其有效质量远小于纯粹的物质粒子,如原子或分子。理论上,在二维体系中由于热涨落的作用,BEC在无限大平面系统中是不可能发生的。对于一个理想的二维玻色子气体,其临界温度会随着粒子数的增加而趋向于0,这意味着在有限温度下,其无法支持真正的长程相干性。然而,实际的物理系统并非完美二维或无限大,而且极化激元也具有弱的相互作用。在二维玻色系统中,可以通过科斯特利茨-索利斯(Kosterlitz-Thouless,KT)相变获得一种拓扑相位的有序,即超流(superfluidity)。KT相变描述了二维系统中存在的涡旋(vortex)和反涡旋(antivortex)配对解离和再结合的过程。当温度低于某个临界值时,玻色子体系显示出准长程有序,其中涡旋和反涡旋形成配对,系统表现出超流性。虽然这与三维系统中BEC的长程有序性质不同,但在局部尺度上,该体系展现出类似于BEC的行为,因此有时被称为局域BEC或准BEC。Thouless、Haldane和Koster-litz共3位物理学家因为在凝聚态物理领域内对拓扑相变和拓扑相的开创性贡献,共同获得了2016年诺贝尔物理学奖;Thouless和Kosterlitz因为发现了二维体系中的KT相变的新机制而受到特别表彰。这种相变涉及体系中涡旋和反涡旋的形成与解离,并且显著影响了物质的电动力学性质LPB的底部($k_{//}=0$处)是微腔极化激元的最低能态。极化激元BEC形成的动力学过程如图2所示[14,24]。在非共振激发中,入射光的能量高于半导体的带隙能量,因此可以在半导体材料中产生电子-空穴对(载

流子)。这些初始产生的载流子拥有比较高的动量和能量,即处于热平衡之前的“热”状态。紧接着,为了达到能量和动量的热平衡,热电子和热空穴会通过与晶格中声子(主要是光学支声子)的相互作用来散发多余的能量。通过这种散射过程,载流子的能量逐渐降低,动量减小,最终冷却到接近费米能级的状态,并可能结合成为激子。这些激子具有比原始热电子和热空穴更低的动量和能量。在微腔中,这些冷却的激子可以与微腔内的光子模式耦合,形成极化激元。若微腔设计得当,激子与光子之间的强耦合可以导致上述提到的真空拉比劈裂现象,从而产生UPB和LPB。势阱形成在LPB曲线的$k_{//}$=0周围,进一步向势阱底的弛豫的激子极度减慢了。在微腔中形成的LPB势阱的深度通常确实小于光学声子的能量。因此,在非共振激发条件下生成的热载流子和激子很难通过一次散射过程直接与高能量的光学声子交互来快速弛豫到的低动量状态。相反,这些激子需要经过多次与低能量的声学声子相互作用才能逐渐失去能量和动量。由于LPB具有较高的光子成分,与晶格的声子相比,光与电子-空穴对的耦合会相对减弱,使得极化激元的声子散射过程进一步减缓。另外,LPB中的光子成分导致极化激元的寿命主要受限于微腔的光子寿命,而微腔光子由于镜面损耗等原因,其寿命通常比激子态短得多。因此,在大多数情况下,极化激元会在能够弛豫到势阱最低点之前就以光子的形式辐射出微腔,并且无法在此处形成有效地聚集。为了促进极化激元的弛豫,可以采取一系列措施:如优化微腔设计和结构,提升腔内光子的寿命,或者使用特定的技术来增强激子-声子间的耦合,从而加速热载流子和激子的冷却过程,使其更有效地弛豫到势阱最低点。因而,当激子弛豫到动量为$k_{//}$=0的势阱最低点的过程变得缓慢时的现象被称为瓶颈效应。在理论上,如果极化激元的寿命足够长,那么就有足够的时间通过与晶格中声子的散射来弛豫到能量最低的状态。当这些极化激元积累到某个临界密度,并且系统温度低于特定的临界值时,就可以发生BEC现象,形成一个相干态,所有的极化激元占据了同一量子态。2010年,Kéna-Cohen和Forrest[16]回顾了微腔中激子-极性子的最重要特征,特别强调了新兴的技术应用、新材料在室温操作中的使用,以及利用极性子进行量子计算和模拟的可能性,首次实现了室温下有机单晶微腔中的极



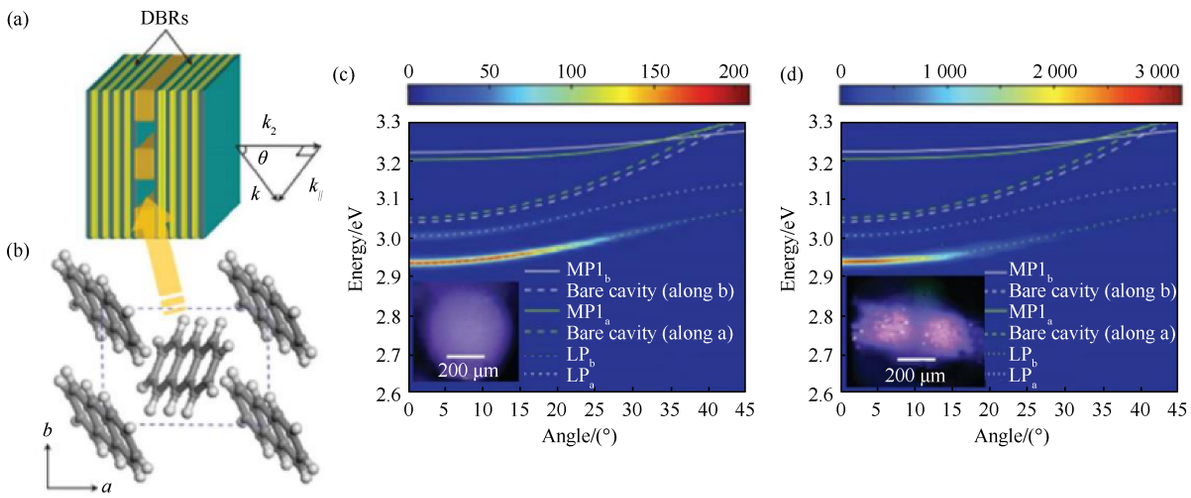
注:$E_{up,0}$、$E_{C,0}$、$E_{X,0}$和$E_{LP,0}$分别是k=0时的上支、下支、激子能量与腔光子的能量;E_{Vac}为真空条件下能量;$E_{LP}(k_{//})$、$E_{UP}(k_{//})$、$E_X(k_{//})$和$E_C(k_{//})$分别是$k_{//}$时的上支、下支、激子与腔光子的能量函数。

图2　微腔极化激元凝聚动力学机理[14,24]

化激元激光。

微腔由2个DBR反射镜之间熔融生长单晶蒽组成,如图3(a)所示[16];当非共振飞秒泵浦光密度高于阈值时,低能量的极化激元粒子数布居满足玻尔兹曼分布,观察到比光子激光阈值低得多的极化激元激光阈值,泵浦光斑的空间调制(图3(c、d)),半峰宽(full width at half maxima,FWHM)变窄和发射寿命的急剧缩短都表明形成了极化激元激光。该工作为之后有机微腔中的极化激元激光和凝聚的研究提供了极大的指导。2014年,Torres和Kaner[25]证明了室温下有机高聚物薄膜微腔中的腔EPs的非平衡玻色爱因斯坦凝聚。2016年,Dietrich等[26]在绿色荧光蛋白(eGFP)微腔中观察到了EPs的特征双阈值行为,在纳秒光激发下实现了极化激元凝聚和光子激光;该微腔采用开放式微腔结构,成功提高了微腔的品质因子,得到了双阈值激光,这种低阈值极化激元凝聚的产生,无疑代表了向着室温下连续波极化激元激光的更进一步。

2020年,Ren等[13]展示了室温下夹在2个Ag膜反射镜之间的H-聚集的有机单晶微米带组成的高效和强偏振依赖的极化激元凝聚。一方面,H-聚集体中的振动耦合通过发射一个振动量子增强了从激子库到极化激元基态的玻色子最终态受激;另一方面,微尺度微腔导致了激子极化激元大的正失谐。基于时空极化激元动力学的模拟,观察并定性地再现了宏观相干极化激元基态粒子和高能级量



注:DBRs为布拉格反射镜;插图为实空间。

图3　偏振极化激元的实验结构与角度分辨光致发光[16]

(a)单晶蒽微腔示意;(b)蒽晶体分子排布;(c、d)低于和高于阈值时的极化激元色散曲线

化模式。对低阈值极化激元激光的观察、易于制造,以及包括电荷和激发的电注入的潜力,使得有机半导体微晶成为连续波和电泵浦光子极化激元电路和有机极化激元激光器的极具吸引力的候选者。

1.4　超流

BEC状态下的粒子确实可以展现出超流体性质。超流体是一种特殊状态的流体,其内部摩擦几乎为0,因此可以在没有能量损失的情况下流动。这种现象最早在液氦中被观察到,当温度降至接近绝对0时,液氦会转变成超流体态。在BEC实现以后,其超流性(superfluidity)特性也被多个实验组通过不同实验方式证实。朗道判据确实是描述超流体中小杂质(或者是超流体整体)无摩擦运动的条件。根据朗道判据,当小杂质在超流体中的流速(v_f)小于超流体的临界速度,即声速(c_s),杂质将不会散发能量进而不会感受到摩擦阻力,因此可以无摩擦地移动。具体来讲,若$v_f < c_s$,则超流体表现出无粘滞(无摩擦)特性;反之,如果$v_f > c_s$,则超流体不再能够无摩擦地流动,杂质或流体本身会开始耗散能量。在BEC中,声速是由系统的密度和原子间相互作用决定的,可以通过测量不同条件下的声波传播速度来获得。超流性的失效通常伴随着漩涡的产生,这些漩涡是能量耗散的标志。微腔极化激元BEC的波函数($\psi(\boldsymbol{r})$)满足Gross-Pitaevskii方程

$$\left\{-\frac{\hbar}{2m}\nabla^2 + V_{\text{ext}}(\boldsymbol{r}) + V_{\text{res}}(\boldsymbol{r}) + g_{\text{pol}}\left|\psi(\boldsymbol{r})\right|^2\right\}\psi(\boldsymbol{r}) = \mu\psi(\boldsymbol{r}), \tag{7}$$

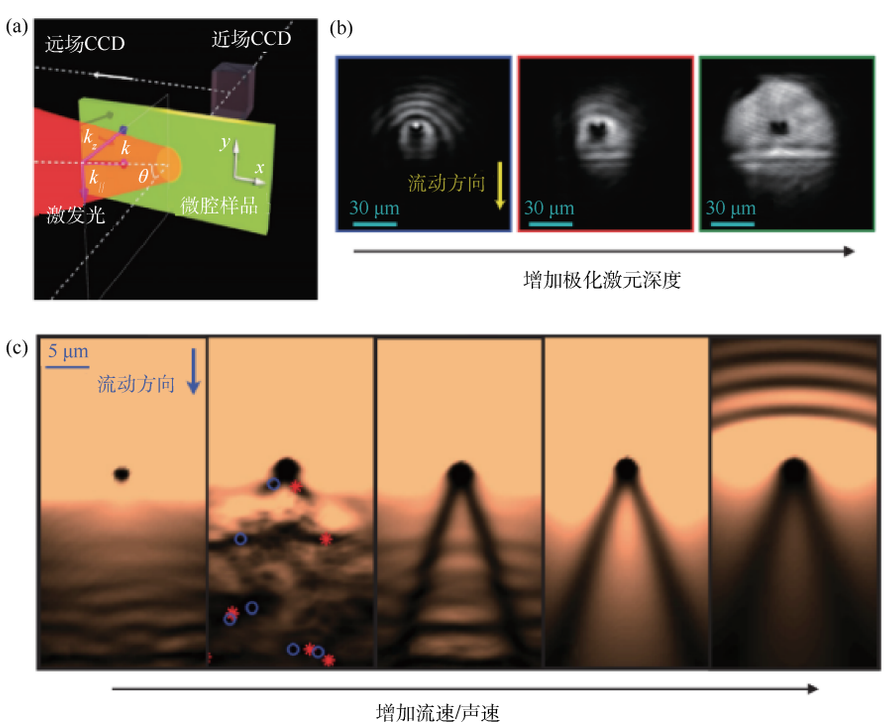
式中:$\hbar$为约化普朗克常量;m是有效质量;μ是化学势;$V_{\text{ext}}(\boldsymbol{r})$、$V_{\text{res}}(\boldsymbol{r})$和$g_{\text{pol}}\left|\psi(\boldsymbol{r})\right|^2$分别是外势场、激子池子和极化激元相互作用所对应的能量。极化激元是光与物质的混合态,可以在特定条件下表现出非线性行为,包括所谓的克尔非线性效应。在这种情况下,极化激元间的相互作用强度和偏振状态有关。当2个极化激元处于相同的圆偏S振态时,二者的相互作用主要表现为排斥,意味着其倾向于相互远离,而当拥有相反的圆偏振态时,二者的相互作用则表现为吸引,即会趋向于彼此接近。然而,这种吸引作用远小于排斥作用,将导致具有不同偏振态的极化激元更容易聚集在一起,而具有相同偏振态的极化激元则会倾向于分开。这些相互作用的特性对于制备基于极化激元的量子系统和实现具有特定偏振控制功能的光学器件来说是非常重要的。克尔非线性效应使得极化激元系统能够实现多个有趣的量子现象,比如形成极化激元凝聚体、实现量子逻辑门等。当极化激元间的相互作用呈现排斥作用时,随着$|\psi(\boldsymbol{r})|^2$的增加,系统中的每个极化激元都会感受到来自其他极化激元增加的排斥势能。这种排斥作用导致整个系统的能量提高,从而在发射或吸收光谱上表现为蓝移,即能量(频率)的增加。在非线性介质中,如果相互作用足够强,c_s确实可以与系统的$|\psi(\boldsymbol{r})|^2$呈正相关。极化激元的超流态由Amo等[10]在2009年的实验中最早实现,展示了在一个量子微腔中,半导体微结构与光场耦合形成的极化激元可以表现出类似于超流性的现

象;通过共振激发可以将极化激元流体以一定的速度从某个特定角度注入微腔内部,极化激元就形成了一个相干流动的准粒子流体,当这个流体流经微腔中的一个自然缺陷时,如果其流速低于某个临界值,即超流的临界速度,那么根据超流性的定义,流体能够无摩擦地绕过缺陷而不被散射(图4(a));当不断提高激发功率,从而提高粒子密度时,在亚声速区域(即$v_f<c_s$),可以观察到极化激元流体进入超流状态,在这种状态下,当流体遇到障碍物或缺陷时,由于超流性其背向散射形成的波纹会消失,因为超流体可以在没有能量耗散的情况下绕过障碍(图4(b)),即在微腔中流动的极化激元流体在低于临界速度时不会被障碍物散射,因此不会形成类似于传统流体绕过障碍物时所产生的沃克顿街(VonKármá nvortex street)的涡旋结构;相反,超流体会如同其不存在一样平滑地流过障碍物。Pigeon等[27]探讨了极化激元流体流经缺陷后的动力学行为(图4(c)),包括超流状态下极化激元如何相互作用及如何响应各种外部扰动:无摩擦的超流态出现在$v_f \ll c_s$时,量子化的正反涡旋对出现在$v_f>0.43c_s$时,众多涡旋的旋心连成2支倾斜的暗孤子出现在$v_f>c_s$时;在v_f/c_s较小时仍然发射涡旋,在v_f/c_s较大时发射前驱声波。

1.5　涡旋

涡旋由一个具有奇异相位和最小颗粒密度的核心和一个绕着核心的2π相位缠绕整数倍的环形流组成。涡旋的电荷,代表旋转的方向。2017年,Ma和Schumacher[28]证明了使用环泵浦光的非共振激发在偏振激子凝聚体中产生多光子的锁相涡旋,一个涡的涡度可以通过与附近其他涡的相位锁定来控制;用这一机制可演示一个特定的拓扑电荷的涡旋反转到相反的电荷状态,以及复制参考涡旋的电荷状态到相邻的涡旋,同时形成的2个相邻涡旋可以具有相同或相反的拓扑荷;然而,一个预定义的涡与一定的涡度打破了辐射系统的对称性,使第2个涡附近形成的来回时间总是具有相反的拓扑电荷;由于相位耦合和几何排列,3个以三角形规则排列的涡旋具有相同的拓扑荷,从而锁定了π相位态。

涡旋是在相干非线性系统中形成的拓扑对象,其被广泛地应用在物理系统信息存储、处理和通信中。在半导体微腔中,涡旋可以更好、更简单地产生激子极化的原始凝聚体,并进行研究。通过在微腔中构造量子阱产生极化激元的涡旋。在同一个非相干泵浦源的激发下,可以形成具有稳定涡旋态的多个极化激子凝聚体。2018年,Ma和Schumacher[29]证明了来自不同轨道角动量(orbital angular



注:CCD为电感耦合器件。

图4　极化激元超流体

(a)实验装置[10];(b)流体流经缺陷情况[10];(c)流体流经缺陷后的状态随流速声速比的变化情况[27]

momentum,OAM)的相干光脉冲可以调制不同的涡旋模式,同时还表明了贝塞尔涡旋的存在。2020年,Ma等[30]又报道了非共振泵浦光激发驱动耗散激子-极化激元凝聚体中的螺旋涡旋现象,在适当的泵浦强度下,涡旋图像为沿着直径与极化激元有效质量成反比的圆的螺旋,而旋转周期与质量无关;单个和多个涡旋可以在EPs凝聚体中形成稳健的螺旋结构,为了系统地激发此结构,可以利用连续波泵浦轮廓从局部环形到扩展平面波形;最初形成的相位奇异性的环形泵仍然存在,并变成螺旋涡在扩展的冷凝物背景,当抽运强度足够大时,螺旋涡的轨迹形成一个圆环,以及当泵浦强度足够高时的螺旋图。螺旋涡旋的形成是一个强有力的现象,其发生在很宽的有效质量、泵浦强度和极化激子衰减率范围内。

2020年,Chen等[31]对二维硫族化物$(PEA)_2PbI_4$单层中的激子BEC和激子涡旋进行了理论研究,在激光泵浦下,垂直电场产生的排斥偶极-偶极相互作用可以驱动横向受限的激子进入不同涡旋模式;在二维钙钛矿单层中可实现稳定的激子涡旋,大的激子结合能确保激子在BEC的液氮范围内的临界温度。

1.6 全光学晶体管

级联性,即只有上级的输出以正确的形式驱动下级的输入时,级联才能得到保证[32]。微腔平面内的极化流体可作为放大19倍的全光晶体管的输入和输出,验证微腔平面内多个晶体管的连通性。

光在信息传输方面比电子电路具有损耗低、数据传输率高、传输速度快等优点。作为一种准粒子,微腔极化激元具有极小质量(约1×10^{-4}个电子质量)和极高速度($0.1c_s$),从而提供快速地切换时间。同时,EPs电子学的阈值比标准介电晶体的阈值低1个数量级。

2 EPs的应用

2.1 极化激元化学

有机半导体中电子或振动跃迁的强耦合已在微腔结构中得到了广泛研究,其中分子膜放置在2个紧密间隔的反射镜之间(图5)[33]。这种强耦合可用于修饰化学反应。微腔EPs是由有限光子场与半导体激子强耦合产生的玻色子准粒子。当光与分子跃迁之间的相互作用与系统中的耗散能级相比较大时,就会出现分子极化激元。通过将分子系统放置在与分子跳跃共振的光学腔中,可以实现与光子的强耦合[34]。Hertzog等[35]证实极化激元系统的反应性可能与单独的分子系统的反应性有很大不同。随后,大量理论研究表明强耦合可以重塑决定能量转移和反应性的能量格局。

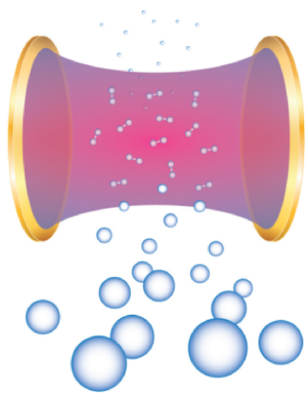


图5 微腔修饰化学反应的模型示意[33]

与光和分子相互作用的传统光化学不同,当光与分子自由度杂交时,就会发生EPs化学,从而产生继承光子和分子系统特性的势能表面[36]。2020年,Antoniou等[37]通过提出偶氮苯可极化亚结构的非埃尔米特公式并进行最少开关表面跳跃动力学,表明腔的耗散特性改变了可以产生EPs结构的几个特征,并且这些变化可以对该系统中异构化的动力学产生深远的影响。

用于实现偏振子状态的最广泛探索的光学结构是法布里-珀罗谐振器,其由2个平面高反射镜组成,二者紧邻半导体材料的两侧。腔的受限光学模式可以与半导体激子强烈耦合,从而产生腔极化子态。通过将分子的电子或振动跃迁与腔内的受限光子强耦合,可以改变分子的势能表面并改变分子的化学反应速率,这促进了许多理论研究。

当偶极活性分子振动与微腔的电磁场强烈相互作用时,就会产生振动极化激元。使用振动强耦合(vibrational strong coupling,VSC)来催化或抑制化学反应,抑制或增强分子内振动弛豫以及控制分子系统在红外(infrared ray,IR)中的非线性光学响应。2016年,Thomas等[38]证明室温下的化学反应可以在谐振调谐的IR腔环境中进行修饰,而无需外部驱动系统。

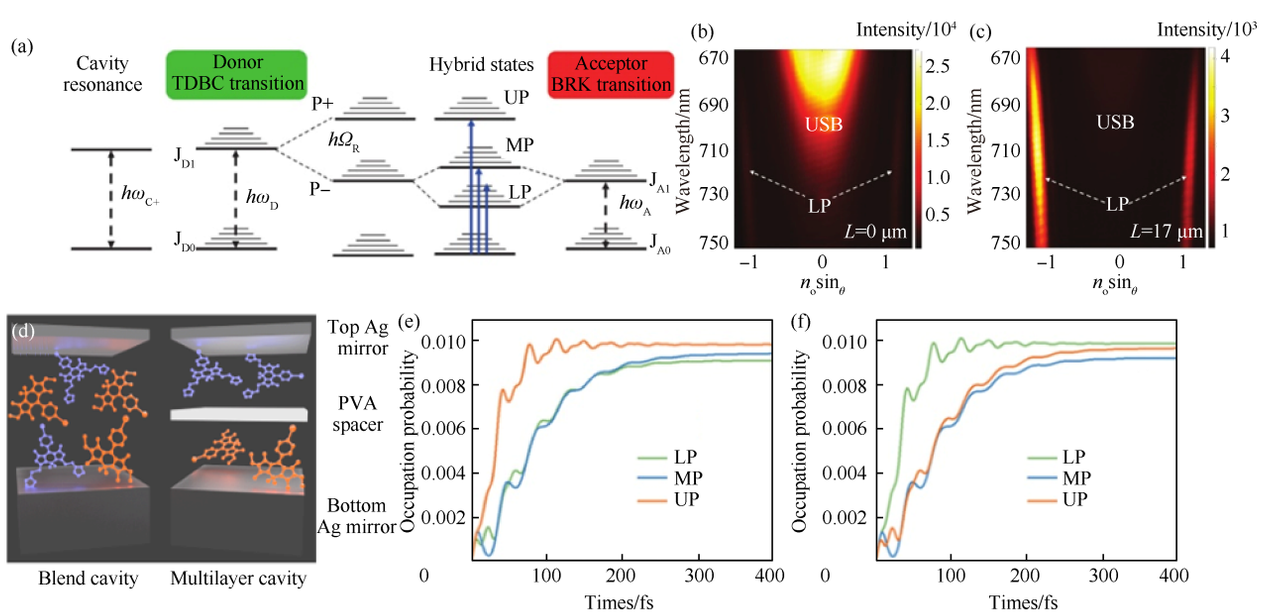
此后,VSC为影响化学过程提供了新的潜力,代表了一种全新的催化方法。VSC通过形成光物质杂化极化激元态来改变基态化学反应的速率和化学选择性。然而,振动模式对称性对VSC下的电荷转移反应有很大影响,这表明通过VSC对称性的考虑可用于控制其他类型的化学选择性。Sau等[39]

认为VSC影响环丁烯衍生物热电环开环的立体选择性,遵循Woodward-Hoffmann规则;Kadyan等[40]将液体CS_2放入法布里-珀罗谐振器中,调整腔模位置以匹配分子振动跃迁,并观察到当耦合强度变化时,不对称拉伸带中振荡器强度的非线性增加。

2.2　能量转移

处于激发态的分子将其激发态能量转移给其他分子,接受能量的分子从基态跃迁到激发态,这个过程称为能量转移。从主体到受体的能量转移有3种形式:(1)从主体的单线态激子到受体的Förster能量转移;(2)单线态和三线态激子从宿主到受体的Dexter能量转移;(3)受体直接产生单线态和三线态激子。

在有机材料中,单重态共振能量转移(resonance energy transfer,RET)是福斯特能量转移的主要模式。然而,当给体和受体单线态激子耦合到相同的腔模式时,这些单线态激子将被混合态EPs取代,从而产生新的非辐射能量转移机制(图6(a))[41]。在有机材料的RET过程中,能量供体和受体之间的距离可以超过二者的范德华半径之和,一般作用距离<10 nm。然而,利用光-物质耦合效应可以增强半导体系统中能量传输的空间范围。为了验证长距离传播是由EPs而不是引导光子引起的,Hou等[42]选择了中间图像平面的一部分区域,并使用针孔滤光片来检测作为位置函数的光谱色散(图6(b、c)),选定区域角光致发光光谱(photoluminescence spectroscopy,PL谱)显示发射源;室温下,证明了无序有机薄膜中光子与激子的强耦合,其中偏振激子的主要部分处于传播态,离域EPs的群速度高达3×10^7 ms^{-1},寿命为500 fs,导致距激发源的传播距离>100 μm。因此,基于J聚集(J-aggregation)的染料微腔中EPs杂交的探索引起了人们的极大兴趣,这种方法可用于研究生物发光捕获复合物中的能量传递过程。Georgiou等[43]制作了一个光学微腔(图6(d)),其由2个Ag反射镜组成,其中1个200 nm厚的底部反射镜和1个通过热蒸发沉积的35 nm厚的半透明顶部反射镜,其间沉积有BODIPY-Br和BODIPY-R,研究了2种不同腔体的2种有机染料在激子构型之间的跃迁强耦合和杂化,并描述了杂化体系在谐振激光激发下的发光特性,并提出沿着不同的极化激元分支相对布居可以实现;通过改变腔失谐来控制,与正失谐腔相比,负失谐腔将能量转移到分支EPs的效率明显更高;虽然强耦合系统可以增强能量传递,但在这个过程中极化激元介导的能量传递机制是不同的。Tian等[44]利用量子Tavis-Cummings理论,计算了每个极化激元态的平均光子数的时间演化,以分析不同强耦合态下的能量传递效应;根据Hopfield系数和3种极化激元态平均光子数随时间



注:UP、MP和LP分别为上支、中支和下支的极化激元态;USB为upper stopband。

图6　极化激元体系中的能量转移

(a)与给、受体连续强耦合过程中形成的混合光材料本征态的示意[41];(b、c)不同选择区域的滤波光致发光光谱色散[42];(d)2种配置的微腔示意[43];(e、f)正向和反向强耦合系统下不同激元态中平均光子数的占用概率[44]

的演化,正向/反向强耦合系统中的能量传递过程是不同的(图6(e、f));观察到Hopfield系数中极化激元态所占的比例不同,尤其是中支极化激元(milder polariton,MP)态,在正向强耦合系统中,MP态主要由供体分配,而在反向强耦合系统中,MP态的主要成分是受体。各极化激元态平均光子数的时间演化表明,在正向强耦合系统中,UPB态光子领先且最快,而在反向强耦合系统中,则是LPB态,这对实现化学与生物大分子相互作用的实时动态研究具有重要意义。

3 总结与展望

光学微腔优异的限域能力极大地增强了光与物质的相互作用,最初人们是在无机半导体材料微腔中展开的激子光子强耦合的研究,并且随着微腔品质的提高和设备的进步,渐渐实现了EPs和BEC等。有机半导体优异的光学性能使其在微腔光学中广受欢迎,例如极化激元凝聚、超流等,通过打破空间对称性并保持时间反演对称性的方式,构造了包含宏观旋光机制的光子规范场,实现了微腔光子能带的拓扑非平庸几何结构。为进一步实现光子芯片上的自旋与能谷霍尔效应、自旋轨道耦合操纵提供了新的方法。

参 考 文 献

[1] HUANG K. Lattice vibrations and optical waves in ionic crystals[J]. Nature,1951,167(4254):779-780.

[2] DENG H, WEIHS G, SNOKE D, et al. Polariton lasing vs. photon lasing in a semiconductor microcavity [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America,2003,100(26):15318-15323.

[3] HOPFIELD J J. Theory of the contribution of excitons to the complex dielectric constant of crystals[J]. Physical Review,1958,112(5):1555.

[4] HOPFIELD J J. Angular momentum and transition-metal superconductivity[J]. Physical Review,1969,186(2):443.

[5] POLASKE T J, WEST K H J, ZHAO K, et al. Chemical and biomolecular insights into the staphylococcus aureus agr quorum sensing system: current progress and ongoing challenges [J]. Israel Journal of Chemistry, 2023,63(5/6):e202200096.

[6] GORDANA Ć M. Recent advances in polyaniline research:polymerization mechanisms,structural aspects, properties and applications[J]. Synthetic Metals,2013, 177:1-47.

[7] WEISBUCH C, NISHIOKA M, ISHIKAWA A, et al. Observation of the coupled exciton-photon mode splitting in a semiconductor quantum microcavity [J]. Physical Review Letters,1992,69(23):3314.

[8] BALILI R, HARTWELL V, SNOKE D, et al. Bose-einstein condensation of microcavity polaritons in a trap [J]. Science,2007,316(5827):1007-1010.

[9] UTSUNOMIYA S, TIAN L, ROUMPOS G, et al. Observation of bogoliubov excitations in exciton-polariton condensates[J]. Nature Physics, 2008, 4(9): 700-705.

[10] AMO A, SANVITTO D, LAUSSY F P, et al. Collective fluid dynamics of a polariton condensate in a semiconductor microcavity [J]. Nature, 2009, 457 (7227):291-295.

[11] LIDZEY D G, BRADIEY D D C, SKOLNICK M S, et al. Strong exciton-photon coupling in an organic semiconductor microcavity [J]. Nature, 1998, 395 (6697):53-55.

[12] VAHALA K J. Optical microcavities[J]. Nature, 2003, 424(6950):839-846.

[13] REN J, LIAO Q, HUANG H, et al. Efficient bosonic condensation of exciton polaritons in an h-aggregate organic single-crystal microcavity [J]. Nano Letters, 2020,20(10):7550-7557.

[14] 李峰,熊启华.微腔极化激元三十年:历史、现状与展望[J].物理,2022,51(7):445-453.

[15] KU J F, CHEN Q D, ZHANG R, et al. Whispering-gallery-mode microdisk lasers produced by femtosecond laser direct writing[J]. Optics Letters, 2011, 36(15): 2871-2873.

[16] KÉNA-COHEN S, FORREST S R. Room-temperature polariton lasing in an organic single-crystal microcavity [J]. Nature Photonics,2010,4(6):371-375.

[17] LI F. Fabrication and characterization of ZnO-based microcavities working in the strong coupling regime: polariton laser [D]. Sheffield: The University of Sheffield,2013:57-59.

[18] D'ANDREA A, DEL SOLE R. Excitons in semiconductor confined systems [J]. Solid State Communications, 1990,74(10):1121-1124.

[19] DENG H, HAUG H, YAMAMOTO Y. Exciton-polariton bose-einstein condensation [J]. Reviews of Modern Physics,2010,82(2):1489-1537.

[20] AMO A, LEFRÈRE J, PIGEON S, et al. Superfluidity of polaritons in semiconductor microcavities [J]. Nature Physics, 2009, 5: 805-810.

[21] RAJENDRAN S K, WEI M, OHADI H, et al. Low

threshold polariton lasing from a solution-processed organic semiconductor in a planar microcavity [J]. Advanced Optical Materials, 2019, 7(12): 1801791.
[22] SANNIKOV D, YAGAFAROW T, GEORGIOUS K, et al. Room temperature broadband polariton lasing from a dye-filled microcavity[J]. Advanced Optical Materials, 2019, 7(17): 1900163.
[23] WEI M, RAJENDRAN S K, OHADI H, et al. Low-threshold polariton lasing in a highly disordered conjugated polymer[J]. Optica, 2019, 6(9): 1124-1129.
[24] RAHIMI-IMAN A. Polaritron physics: from dynamic Bose-Einstein condensates in strongly-coupled light-matter systems to polariton lasers[M]. Berlin: Springer, 2013.
[25] TORRES J A, KANER R B. Graphene closer to fruition [J]. Nature Materials, 2014, 13(4): 328-329.
[26] DIETRICH C P, STEUDE A, TROPF L, et al. An exciton-polariton laser based on biologically produced fluorescent protein[J]. Science Advances, 2016, 2(8): e1600666.
[27] PIGEON S, CARUSOTTO I, CIUTI C. Hydrodynamic nucleation of vortices and solitons in a resonantly excited polariton superfluid [J]. Physical Review B, 2011, 83(14): 144513.
[28] MA X K, SCHUMACHER S. Vortex-vortex control in exciton-polariton condensates[J]. Physical Review B, 2017, 95(23): 235301.
[29] MA X, SCHUMACHER S. Vortex multistability and bessel vortices in polariton condensates [J]. Physical Review Letters, 2018, 121(22): 227404.
[30] MA X, KARTASHOV Y V, GAO T, et al. Spiraling vortices in exciton-polariton condensates [J]. Physical Review B, 2020, 102(4): 045309.
[31] CHEN Y, ZHANG D, CHANG K. Exciton vortices in two-dimensional hybrid perovskite monolayers [J]. Chinese Physics Letters, 2020, 37(11): 117102.
[32] BALLARINI D, DE GIORGI M, CANCELLIERI E, et al. All-optical polariton transistor [J]. Nature Communications, 2013, 4: 1778.
[33] GEORGIOU K, JAYAPRAKASH R, LIDZEY D G. Strong coupling of organic dyes located at the surface of a dielectric slab microcavity[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2020, 11(22): 9893-9900.
[34] SIMPKINS B S, DUNKELBERGER A D, OWRUTSKY J C. Mode-specific chemistry through vibrational strong coupling (or a wish come true)[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2021, 125(35): 19081-19087.
[35] HERTZOG M, WANG M, MONY J, et al. Strong light-matter interactions: a new direction within chemistry[J]. Chemical Society Reviews, 2019, 48(3): 937-961.
[36] HULKKO E, PIKKER S, TIAINEN V, et al. Effect of molecular Stokes shift on polariton dynamics[J]. The Journal of Chemical Physics, 2021, 154(15): 154303.
[37] ANTONIOU P, SUCHANEK F, VARNER J F, et al. Role of cavity losses on nonadiabatic couplings and dynamics in polaritonic chemistry [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2020, 11(21): 9063-9069.
[38] THOMAS A, GEORGE J, SHALABNEY A, et al. Ground-state chemical reactivity under vibrational coupling to the vacuum electromagnetic field [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(38): 11462-11466.
[39] SAU A, NAGARAJAN K, PATRAHAU B, et al. Modifying woodward-hoffmann stereoselectivity under vibrational strong coupling [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2021, 60(11): 5712-5717.
[40] KADYAN A, SHAJI A, GEORGE J. Boosting self-interaction of molecular vibrations under ultrastrong coupling condition [J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2021, 12(17): 4313-4318.
[41] ZHONG X, CHERVY T, WANG S, et al. Non-radiative energy transfer mediated by hybrid light-matter states [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2016, 55(21): 6202-6206.
[42] HOU S, KHATONIAR M, DING K, et al. Ultralong-range energy transport in a disordered organic semiconductor at room temperature via coherent exciton-polariton propagation[J]. Advanced Materials, 2020, 32(28): 2002127.
[43] GEORGIOU K, MICHETTI P, GAI L, et al. Control over energy transfer between fluorescent bodipy dyes in a strongly coupled microcavity [J]. ACS Photonics, 2017, 5(1): 258-266.
[44] TIAN M G, LI X M, LI Z G, et al. Analysis of the forward and reverse strongly coupled states on the nonradiative energy transfer effect[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2021, 12(20): 4944-4950.

(责任编辑:王 媛)