

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ РАСПАДА ВОЗБУЖДЕННОГО
СИНГЛЕТНОГО СОСТОЯНИЯ НА ПАРУ ТРИПЛЕТНЫХ ЭКСИТОНОВ
В КРИСТАЛЛАХ РУБРЕНА© 2023 г. А. И. Шущин^{1*}, С. Я. Уманский¹, Ю. А. Чайкина¹¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук,
Москва, Россия

*E-mail: shushin@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 16.01.2023;

после доработки 16.02.2023;

принята в печать 20.02.2023

В работе детально проанализированы особенности кинетики распада (расщепления) возбужденного синглетного состояния (РСС) на пару триплетных (Т) экситонов (ТТ-пару) в анизотропных молекулярных кристаллах. Эти особенности, как известно, существенно определяются обратной ТТ-аннигиляцией (т.е. аннигиляцией пар Т-экситонов, мигрирующих в объеме кристалла). В предлагаемом анализе кинетика (контролируемых аннигиляцией) процессов РСС описывалась в рамках модели двух состояний (МДС), в которой взаимодействие мигрирующих Т-экситонов ассоциируется с переходами между двумя кинетическими состояниями ТТ-пар: [ТТ]-состояния связанных пар и [Т+Т]-состояния свободно мигрирующих экситонов. Эта модель позволяет представить эффекты миграции и взаимодействия экситонов в РСС-кинетике в терминах решеточных функций Грина, выражения для которых могут быть найдены в аналитическом виде. В данной работе МДС применена для анализа кинетики РСС в кристаллах рубрена, ранее измеренной в широком диапазоне времен. Анализ дал возможность получить важную информацию о кинетических особенностях процессов РСС в анизотропных кристаллах. Показано, например, что формирование [ТТ]-состояния приводит к заметному искажению формы кинетической зависимости РСС на малых временах порядка времени первичной стадии этого процесса. Показано также, что анизотропия миграции Т-экситонов существенно проявляется в характерных особенностях поведения кинетики РСС на больших временах.

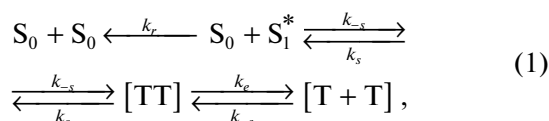
Ключевые слова: распад синглета, триплет-триплетная аннигиляция.

DOI: 10.31857/S0207401X23070178, **EDN:** YGNLPM

1. ВВЕДЕНИЕ

Распад (расщепление) возбужденного синглетного состояния (РСС) на пару триплетных (Т) экситонов (ТТ-пару) – важный фотофизический процесс, который наблюдается в ряде молекулярных органических полупроводников. Этот процесс играет определяющую роль во многих эффектах, которые серьезно проявляются в фотоэлектронных, магнитных и оптических свойствах органических полупроводников, важных для применений [1–3]. Интенсивные экспериментальные и теоретические исследования РСС-процессов активно проводятся в течение многих лет [1–13].

Традиционно кинетика РСС анализируется в рамках общей схемы:



в которой все стадии трактуются как процессы первого порядка. Первичная стадия РСС представляет собой переход (с константой скорости k_{-s}) из возбужденного состояния S_1^* в промежуточное [ТТ]-состояние (далее называемое s -состоянием) пары взаимодействующих Т-экситонов в синглетном состоянии. Эволюция [ТТ]-состояния определяется ТТ-аннигиляцией (ТТА), диссоциацией в состояние свободных Т-экситонов, обозначаемое как [Т+Т] (а также e -состояние), и обратным захватом в [ТТ]-состояние с константами скорости k_s , k_e и k_{-e} соответственно. Следует заметить что, на самом деле РСС и ТТА представляют собой спин-селективные процессы, происходящие со скоростями (матрицами в пространстве спиновых состояний ТТ-пары \hat{K}_{-s} и \hat{K}_s^x , соответственно [14]), зависящими от полного спина $S = S_a + S_b$ пары Т-экситонов (a и b). Мат-

рица \hat{K}_s^{\times} является в действительности суперматрицей, обозначенной верхним индексом “ \times ” (т.е. матрицей в пространстве Лиувилля элементов спиновой матрицы плотности ТТ-пары [14, 15]).

Выражения для \hat{K}_{-s} и \hat{K}_s^{\times} представлены ниже (см. формулы (10)). Помимо вышеописанных процессов, РСС также сопровождается дезактивацией S_1^* -состояния с константой скорости k_r .

Исследуемой наблюдаемой является кинетическая зависимость $I_{S_1}(t)$ спада флуоресценции из S_1^* -состояния. В работе мы будем анализировать нормированную измеренную зависимость

$$p_s^{ex}(t) = I_{S_1}(t)/I_{S_1}(0), \quad (2)$$

которую будем называть экспериментальной кинетической зависимостью РСС-кинетики. Эта кинетика целиком определяется временной зависимостью заселенности $p_s(t)$ S_1^* -состояния (с начальной величиной $p_s(0) = 1$), поскольку $I_{S_1}(t) = k_r p_s(t)$ и, следовательно, $p_s^{ex}(t) = p_s(t)$. В соответствии с формулой (2) особенности процессов РСС будут анализироваться путем сравнения зависимости $p_s^{ex}(t)$ с рассчитанной кинетической зависимостью $p_s(t)$.

В предлагаемой работе проанализированы проявления миграции Т-экситонов, а также их взаимодействия в кинетике процессов РСС в анизотропных молекулярных кристаллах. Особенное внимание уделено точному описанию предельного случая сильно анизотропной миграции. Анализ проведен с использованием формул, полученных в ранее предложенной модели двух состояний (МДС) [16–18] (см. ниже п. 2.1). В рамках этой модели взаимодействие мигрирующих Т-экситонов трактуется в терминах переходов между двумя кинетически связанными состояниями: [ТТ]-состояния взаимодействующих ТТ-пар и [Т + Т]-состояния свободно мигрирующих пар Т-экситонов.

В работе продемонстрированы большие возможности и высокая точность предложенной модели на примере анализа особенностей кинетики РСС в монокристаллах рубрена, которая недавно была измерена в широком диапазоне времен [19]. Представленный анализ показал, что детальное описание экспериментальной кинетики РСС с использованием предложенного МДС-метода позволяет получить важную информацию о механизме миграции Т-экситонов и о силе ТТ-взаимодействия в [ТТ]-состоянии.

2. ФОРМУЛИРОВКА МОДЕЛИ

2.1. Кинетические уравнения модели двух состояний

В обобщенной модели двух состояний первая стадия РСС из схемы (1), $S_0 + S_1^* \rightleftharpoons [ТТ]$, трактуется как реакция первого порядка. Вторая же стадия, $[ТТ] \rightleftharpoons [Т + Т]$, описывается в приближении двух состояний, развитом ранее для описания диффузионного выхода частицы из потенциальной ямы [16–18]. В этом приближении пространственная эволюция ТТ-пар моделируется переходами между двумя состояниями: промежуточным [ТТ]-состоянием (в области потенциальной ямы) взаимодействующих экситонов и [Т + Т]-состоянием свободно мигрирующих Т-экситонов.

В МДС зависящая от времени заселенность $p_s(t)$ состояния S_1^* контролируется пространственно-временной эволюцией ТТ-пар в [ТТ] и [Т + Т]-состояниях, описываемой заселенностями $\sigma(t)$ и $\rho(\mathbf{r}, t)$ этих двух состояний, соответственно, где \mathbf{r} – вектор относительной координаты пары Т-экситонов. В нашей работе рассмотрим модель миграции Т-экситонов по кубической кристаллической решетке [6, 20], в которой координата \mathbf{r} предполагается дискретной величиной. Мы также будем предполагать сильную локализацию [ТТ]-состояния и переходов $[ТТ] \rightleftharpoons [Т + Т]$ на контактном расстоянии $\mathbf{r} = 0$ (см. [6, 20]).

Рассматриваемые заселенности удовлетворяют стохастическому уравнению Лиувилля [14], которое в МДС записывается в форме трех связанных уравнений [16–18]:

$$\dot{p}_s = -(k_r + k_{-s}) p_s + k_s \sigma, \quad (3)$$

$$\dot{\sigma} = -(k_s + K_-) \sigma + K_+ \rho_0 + k_{-s} p_s, \quad (4)$$

$$\dot{\rho} = -\hat{L} \rho + (K_- \sigma - K_+ \rho_0) \delta_{\mathbf{r}, 0}, \quad (5)$$

где и $\rho_0(t) = \rho(\mathbf{r} = 0, t)$ и \hat{L} – оператор, описывающий стохастическое относительное движение Т-экситонов в [Т + Т]-состоянии (определен ниже).

Отметим, что предполагаемая сильная локализация [ТТ]-состояния и переходов $[ТТ] \rightleftharpoons [Т + Т]$ проявляется в короткодействующей \mathbf{r} -зависимости скоростей переходов, задающейся в форме дельта-функции Кронекера $\delta_{\mathbf{r}, 0}$, которые представлены слагаемыми $K_- \sigma \delta_{\mathbf{r}, 0}$ и $K_+ \rho_0 \delta_{\mathbf{r}, 0}$ в уравнении (5).

Скорости K_{\pm} контролируют кинетику заселения/распада [ТТ]-состояния. Конечно, эти скорости удовлетворяют соотношению детального баланса [12, 16–18, 21]:

$$K_-/K_+ = K_{eq} = Z_c^{-1} \exp(-\epsilon_c/(k_B T)). \quad (6)$$

Здесь Z_c – статистическая сумма ТТ-пар в [ТТ]-состоянии, существенно определяемой ТТ-взаимодействием ϵ_c в этом состоянии [6, 20].

Схема процесса РСС (1) подразумевает для уравнений (3)–(5) задание начального условия

$$p_s(t=0) = 1 \quad \text{и} \quad \sigma(t=0) = \rho(r, t=0) = 0.$$

Что касается оператора \hat{L} , контролирующего относительное движение Т-экситонов, то в рассматриваемой модели прыжковой миграции по решетке кубической симметрии (с постоянной решетки λ) этот оператор удобно представлять в безразмерных координатах $\mathbf{l} = \mathbf{r}/\lambda = (l_x, l_y, l_z)$ с целочисленными проекциями l_j вдоль осей j ($j = x, y, z$) [6, 20]:

$$\hat{L}_{\mathbf{l}, \mathbf{l}'} = \sum_{j=x,y,z} w_j \left[\delta_{\mathbf{l}, \mathbf{l}'} - \frac{1}{2} (\delta_{\mathbf{l}, \mathbf{l}'+\mathbf{e}_j} + \delta_{\mathbf{l}, \mathbf{l}'-\mathbf{e}_j}) \right]. \quad (7)$$

В этой формуле \mathbf{e}_j представляет собой единичный вектор относительного смещения Т-экситонов вдоль оси j ($j = x, y, z$) в результате одного прыжка экситонов со скоростью w_j и $\delta_{\mathbf{l}, \mathbf{l}'}$ – символ Кронекера.

2.2. Спиновая эволюция Т-экситонов

Напомним, что стадия ТТ-распада/аннигиляции: $[\text{ТТ}] \rightleftharpoons [\text{Т} + \text{Т}]$, является спин-селективной. Как известно [14], кинетика процессов, включающих эту стадию, также описывается уравнениями (3)–(5), однако с функциями $\sigma(t)$ и $\rho(\mathbf{r}, t)$, которые трактуются как спиновые матрицы плотности ТТ-пар в состояниях [ТТ] и [Т + Т], соответственно, представляющие собой матрицы в пространстве спиновых состояний ТТ-пар.

Спиновые состояния определяются спин-гамильтонианом ТТ-пары $\hat{H} = \hat{H}_a + \hat{H}_b$, в котором [14]

$$\hat{H}_\mu = D \left[(\mathbf{S}_\mu^z)^2 - \frac{1}{3} \mathbf{S}_\mu^2 \right] + E \left[(\mathbf{S}_\mu^x)^2 - (\mathbf{S}_\mu^y)^2 \right] \quad (8)$$

– гамильтониан Т-экситона μ ($\mu = a, b$). В дальнейшем мы будем рассматривать случай отсутствия внешнего магнитного поля \mathbf{B} ($\mathbf{B} = 0$), в котором \hat{H}_μ это гамильтониан, называемый в дальнейшем гамильтонианом расщепления в нулевом поле (“zero-field-splitting Hamiltonian”) [14]. В выражении (8) \mathbf{S}_μ^j представляют собой операторы проекции спина Т-экситона μ на ось j ($j = x, y, z$).

Спиновую эволюцию ТТ-пар, определяемую гамильтонианом \hat{H} , удобно описывать в базисе девяти собственных функций $|j_a j_b\rangle = |j_a\rangle |j_b\rangle$ этого гамильтониана, которые представляются в ви-

де произведений функций $|j_\mu\rangle$ ($j_\mu = x_\mu, y_\mu, z_\mu$) для одиночных экситонов (определяемых соотношением $\mathbf{S}_\mu^j |j_\mu\rangle = 0$ [14]). Например, синглетное $|S\rangle$ -состояние ТТ-пары записывается как

$$|S\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} (|x_a x_b\rangle + |y_a y_b\rangle + |z_a z_b\rangle). \quad (9)$$

Важно отметить, что Т-экситоны, рожденные в рассматриваемых процессах РСС в кристаллах, предполагаются тождественными. Это означает, что упомянутые выше собственные состояния спин-гамильтониана ТТ-пар разбиваются на две подгруппы состояний, четных и нечетных по отношению к перестановке спинов экситонов, соответствующих различному полному спину S_p пары: $S_p = 0, 2$ и $S_p = 1$ для четных и нечетных состояний соответственно. При этом спиновая эволюция ТТ-пар, определяемая спиновым гамильтонианом $\hat{H} = \hat{H}_a + \hat{H}_b$, происходит с сохранением четности состояния пары. Следовательно, в отсутствие спиновой релаксации спиновое состояние ТТ-пар, рождающихся в $|S\rangle$ -состоянии, остается четным, т.е. либо синглетным ($S_p = 0$), либо квинтетным ($S_p = 2$), либо их суперпозицией [14].

С использованием предложенных выражений нетрудно определить операторные представления спин-селективных слагаемых в уравнениях (4), (5), например членов

$$\hat{K}_{-s} p_s = k_{-s} \hat{P}_s p_s \quad \text{и} \quad \hat{K}_s^\times \sigma = \frac{1}{2} \bar{k}_s (\hat{P}_s \sigma + \sigma \hat{P}_s) \quad (10)$$

(в которых $\hat{P}_s = |S\rangle \langle S|$ – оператор проекции на S -состояние ТТ-пары), описывающих спин-селективную генерацию ТТ-пар в результате распада возбужденного S_1^* -состояния и ТТ-аннигиляцию в $|S\rangle$ -состоянии соответственно.

Спиновая эволюция ТТ-пары, обусловленная вышеуказанными спин-зависящими взаимодействиями, управляется оператором Лиувилля \hat{L}_T^\times , определяемым членом ($\hbar = 1$)

$$\hat{L}_T^\times \psi = \hat{W}^\times \psi + i(\hat{H} \psi - \psi \hat{H}), \quad \psi = \sigma, \rho, \quad (11)$$

которое нужно добавить в правую часть уравнений (4) и (5) для $\psi = \sigma$ и $\psi = \rho$ соответственно. В соотношении (11) \hat{W}^\times – оператор спиновой релаксации в системе девяти спиновых состояний ТТ-пар, описывающий фазовую релаксацию и релаксацию заселенностей. В действительности \hat{W}^\times есть супероператор, обозначенный верхним индексом “ \times ”, т.е. оператор в пространстве Лиувилля элементов спиновой матрицы плотности (см. ниже).

Предложенное выше рассмотрение метода трактовки спиновой эволюции показывает, что учет спиновых эффектов приводит к серьезному усложнению описания кинетики РСС, поскольку их описание сводится к решению обобщенного стохастического квантово-классического уравнения Лиувилля, представляющего собой систему большого числа связанных дифференциальных уравнений. Для упрощения описания мы воспользуемся приближением Джонсона–Меррифила (ПДМ) [14].

2.3. Приближение Джонсона–Меррифила

Приближение ДМ позволяет упростить сложные операции с элементами спиновых матриц плотности ТТ-пар до более простых операций только с диагональными элементами [14]. Математически это приближение можно сформулировать с использованием собственных векторов

$|j_a j_b\rangle \langle j'_a j'_b|$ в пространстве элементов матриц плотности. В данных обозначениях собственные вектора, соответствующие диагональным элементам матрицы плотности, определяются как $|j_a j_b\rangle = |j_a j_b\rangle \langle j_a j_b|$ [15].

В рамках ПДМ релаксацию заселенностей (спин-решеточную релаксацию) удобно описывать в простой модели сильной релаксации, в которой релаксационный оператор представляется выражением [21]

$$\hat{W} = w(\hat{E}_0 - |\bar{e}\rangle\langle\bar{e}|), \quad (12)$$

в котором w – скорость релаксации, $|\bar{e}\rangle = N^{-1} \times \sum_{j_a j_b} |j_a j_b\rangle$ – вектор нормированного равновесного спинового состояния ТТ-пары (с $N = 9$) и $\langle\bar{e}| = \sum_{j_a j_b} \langle j_a j_b|$ – соответствующий сопряженный вектор.

В ПДМ-пространстве, т.е. в пространстве, задаваемом векторами $|j_a j_b\rangle$, спин-зависимая скорость ТТА

$$\hat{K}_s = \bar{k}_s \hat{P}_s, \quad (13)$$

где $\hat{P}_s = \sum_{j_a j_b} C_{j_a j_b}^S |j_a j_b\rangle \langle j_a j_b|$ оказывается пропорциональной матрице \hat{P}_s весов S-состояния в состояниях $|j_a j_b\rangle$ ТТ-пары, $C_{j_a j_b}^S = \langle S | j_a j_b \rangle^2$, которые удовлетворяют условию нормировки $\sum_{j_a j_b} C_{j_a j_b}^S = 1$. Аналогично скорость генерации ТТ-пар (в общей формулировке представляемая слагаемым $\hat{K}_{-s} p_s$ (см. (10)) в уравнениях (3), (4)) в рамках ПДМ может быть представлена формулой $|k_{\text{ТТ}} p_s = N \hat{K}_{-s} |\bar{e}\rangle p_s$ с $N = 9$, в которой $\hat{K}_{-s} = k_{-s} \hat{P}_s$.

Приведенные выше выражения позволяют понять физический смысл двух случаев, в которых упомянутое выше сложное обобщенное стохастическое уравнение Лиувилля (т.е. систему большого числа уравнений) можно существенно упростить, сведя его к системе уравнений (3)–(5) для “бесспиновых” Т-экситонов.

В рамках ПДМ эти два случая формулируются следующим образом:

1) один из важных реалистичных случаев соответствует пределу большой скорости спин-решеточной релаксации $w \gg k_r, \bar{k}_s, \bar{k}_{-s}$, в котором релаксация очень быстро приводит к равновесному распределению по спиновым уровням ТТ-пары и, соответственно, к усреднению спин-зависимых констант скорости. В результате кинетика ТТА с высокой точностью воспроизводится моделью, в которой экситоны предполагаются бесспиновыми, а их “аннигиляция” происходит со средней скоростью $k_s = \bar{k}_s/9$ [21] и описывается уравнениями (3)–(5);

2) второй реалистичный случай реализуется в рассматриваемых процессах РСС в кристалле в отсутствие внешнего магнитного поля. В этих процессах, как известно, скорость спин-решеточной релаксации довольно мала: $w \ll k_r, \bar{k}_s, \bar{k}_{-s}$ [6]. В первичной стадии РСС ТТ-пары генерируются в четном S-состоянии (9), что, в свою очередь, означает начальное заселение только трех (четных) собственных состояний ТТ-пар: $|x_a x_b\rangle$, $|y_a y_b\rangle$ и $|z_a z_b\rangle$ с одинаковыми весами 1/3. ТТ-Аннигиляция происходит только в этих трех состояниях с одинаковой скоростью: $k_s = \bar{k}_s/3$ (см. формулу (10)), и одинаковой кинетикой. Простой анализ показывает, что суммарный эффект ТТА (в указанных трех состояниях) в процессе РСС эквивалентен эффекту одного канала “аннигиляции” бесспиновых частиц со скоростью $\bar{k}_s/3$. Это означает, что в отсутствие внешнего магнитного поля и спин-решеточной релаксации кинетика процесса РСС, ассистируемого аннигиляцией Т-экситонов, совпадает с кинетикой аналогичного процесса, ассистируемого “аннигиляцией” пары бесспиновых частиц (со скоростью $\bar{k}_s/3$) [6, 20, 21].

Второй вариант упрощения выглядит наиболее реалистичным в применении к РСС в кристаллах, и именно он будет подразумеваться в дальнейшем анализе.

3. ОБЩИЙ АНАЛИЗ КИНЕТИКИ РСС

Предложенная МДС оказывается очень полезной для анализа кинетики РСС с использованием решения уравнений (3)–(5), которое может быть получено с помощью преобразования Лапласа по

времени, определяемого для произвольной функции $\varphi(t)$ как

$$\tilde{\varphi}(\epsilon) = \int_0^{\infty} dt \varphi(t) e^{-\epsilon t}, \quad \varphi(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\infty}^{i\infty} d\epsilon \tilde{\varphi}(\epsilon) e^{\epsilon t}.$$

3.1. Общие формулы

Решение уравнений (3)–(5) с использованием преобразования Лапласа по времени дает возможность определить образ Лапласа РСС-кинетической функции:

$$\tilde{p}_s(\epsilon) = [\epsilon + k_{rs} - (k_{-s}k_s)\tilde{G}_c(\epsilon)]^{-1}. \quad (14)$$

В этой формуле $k_{rs} = k_r + k_{-s}$ и

$$\tilde{G}_c(\epsilon) = [\epsilon + k_s + K_e(\epsilon)]^{-1} \quad (15)$$

– образ Лапласа функции эволюции для [ТТ]-состояния (т.е. c -состояния), распадающегося с эффективной скоростью

$$K_e(\epsilon) = \frac{\bar{K}_e(\epsilon)}{1 + \bar{K}_e(\epsilon)/K_-}, \quad (16)$$

где $\bar{K}_e(\epsilon) = K_{eq}/\tilde{G}_e(\epsilon)$. В формуле (16) предельная скорость $\bar{K}_e(\epsilon)$ определяется константой равновесия K_{eq} из соотношения (6) и функцией Грина для ТТ-пар, свободно мигрирующих Т-экситонов в [Т+Т]-состоянии:

$$\tilde{G}_e(\epsilon) = \int_0^{\infty} dt e^{-\epsilon t} G_e(t) = \langle 0 | (\epsilon + \hat{L})^{-1} | 0 \rangle, \quad (17)$$

выраженной в терминах оператора эволюции $G_e(t) = \langle 0 | e^{-\hat{L}t} | 0 \rangle$. Параметр $\langle 0 | \hat{A} | 0 \rangle$, приведенный в формуле (17), определяется для произвольного оператора \hat{A} в $\{\mathbf{r}\}$ -пространстве как матричный элемент матрицы $\langle \mathbf{r} | \hat{A} | \mathbf{r}' \rangle \equiv A_{\mathbf{r}\mathbf{r}'}$: $\langle 0 | \hat{A} | 0 \rangle \equiv A_{00}$.

В нашем последующем обсуждении процесса РСС мы в основном, сконцентрируемся на анализе РСС-кинетики в пределе малых эффективных скоростей $\bar{K}_e(\epsilon)$ [6, 20, 21], в котором

$$\bar{K}_e(\epsilon)/K_- < 1, \quad K_e(\epsilon) \approx \bar{K}_e = K_{eq}/\tilde{G}_e(\epsilon). \quad (18)$$

Этот предел является вполне реалистичным, принимая во внимание то, что скорость $\bar{K}_e(\epsilon)$ формируется в процессе повторных контактов Т-экситонов, особенно важных в рассматриваемых процессах анизотропных кристаллах.

3.2. Решеточная модель РСС

В рамках рассматриваемой МДС, основанной на модели, предполагающей миграцию Т-экситонов по кубической решетке, кинетика РСС описы-

вается общими формулами (14)–(18). Применение этих формул предполагает использование аналитического выражения для $K_e(\epsilon) \approx \bar{K}_e = K_{eq}/\tilde{G}_e(\epsilon)$, определяемого стационарной функцией Грина (17), которая может быть представлена в аналитическом виде. В частности, для трехмерной (кубической) решетки функция $G_e(t)$ выражается через решеточную функцию Грина [6, 20]

$$G_L(\mathbf{l}_1, \mathbf{l}_0 | t) \equiv G_L(\mathbf{l} | t) = e^{-w_s t} \prod_{j=x,y,z} I_{l_j}(w_j t), \quad (19)$$

где $w_s = w_x + w_y + w_z$, \mathbf{l}_0 и \mathbf{l}_1 – векторы соответственно начальной и конечных координат, $\mathbf{l} = \mathbf{l}_1 - \mathbf{l}_0 = (l_x, l_y, l_z)$ и $I_{l_j}(w_j t)$ – модифицированные функции Бесселя [6, 20].

В рассматриваемой модели промежуточного [ТТ]-состояния, локализованного при $\mathbf{r} = 0$ (см. (3)–(5)), $G_e(t) = G_L(\mathbf{l} = 0 | t)$ так что

$$G_e^{(3)}(t) = G_{e0}^{(3)}(t) = e^{-w_s t} I_0(w_x t) I_0(w_y t) I_0(w_z t). \quad (20)$$

Следует заметить, что трехмерный вариант $G_e^{(3)}(t)$ общего выражения $G_e(t)$ может легко быть сведен к двумерному, $G_{e0}^{(2)}(t)$, или одномерному, $G_{e0}^{(1)}(t)$, вариантам путем предельных переходов $w_z \rightarrow 0$ и $w_{y,z} \rightarrow 0$ соответственно.

3.3. Выражения для функций Грина

В рамках решеточной модели миграции кинетика РСС может быть определена путем обратного преобразования Лапласа функции $\tilde{p}_s(\epsilon)$, представленной формулой (14). Эта формула показывает, что особенности поведения $\tilde{p}_s(\epsilon)$ существенно определяются свойствами эффективной скорости распада [ТТ]-состояния $K_e(\epsilon)$ из (16), которые, в свою очередь, контролируются характерными особенностями поведения функции Грина $\tilde{G}_e(\epsilon)$. В нашей работе мы проанализируем эти особенности поведения $\tilde{G}_e(\epsilon)$ в случае трехмерной анизотропной миграции по квадратной решетке, наиболее интересном для применений: $\tilde{G}_e(\epsilon) = \tilde{G}_e^{(3)}(\epsilon) = \int_0^{\infty} dt e^{-\epsilon t} G_e^{(3)}(t)$ (см. формулу (20)).

К сожалению, в общем случае стационарную функцию Грина $\tilde{G}_e(\epsilon)$ невозможно определить в аналитическом виде. Поэтому в дальнейшем мы сконцентрируемся на анализе приближенного выражения, справедливого в наиболее важном варианте сильно анизотропной трехмерной миграции Т-экситонов, $w_x \geq w_y \gg w_z$, реализующемся во многих молекулярных кристаллах и, в частности, в монокристалле рубрена, анализ про-

цессов РСС в котором и есть цель нашей работы. В дальнейшем мы воспользуемся выражением для $\tilde{G}_e(\epsilon) = \tilde{G}_e^{(3)}(\epsilon)$, полученным в недавней работе [6] и справедливым в пределе малых $\epsilon \ll w_x, w_y$. Это выражение выведено путем разложения интеграла преобразования Лапласа $\int_0^\infty dt e^{-\epsilon t} G_e^{(3)}(t)$ (с $G_e^{(3)}(t)$, определенной в формуле (20)) в ряд по малым параметрам $\epsilon/w_x \ll \epsilon/w_y \ll 1$. В терминах параметров рассматриваемой модели это выражение представляется формулой

$$\tilde{G}_e^{(3)}(\epsilon) \approx \tilde{G}_{es}^{(3)}(\epsilon) = \frac{1}{\pi \bar{w}_g} \left[\ln \left\{ 4 \left(\frac{2\bar{w}_g^2}{w_z \bar{w}_a} \right)^{1/2} \right\} - \frac{1}{2} \operatorname{arcch} \left(1 + \frac{\epsilon}{w_z} \right) \right], \quad (21)$$

где $\bar{w}_g = (w_x w_y)^{1/2}$ и $\bar{w}_a = (w_x + w_y)/2$ – геометрическое и арифметическое средние соответственно.

Принимая во внимание, что

$$\operatorname{arcch}(1 + \epsilon_z) = \ln \left\{ 1 + \epsilon_z + \left[(1 + \epsilon_z)^2 - 1 \right]^{1/2} \right\},$$

легко показать, что выражение (21) корректно воспроизводит ожидаемое поведение $\tilde{G}_e^{(3)}(\epsilon)$ в пределах больших и малых $\epsilon_z = \epsilon/w_z$.

В частности, при $|\epsilon_z| = |\epsilon/w_z| < 1$, когда $\operatorname{arcch}(1 + \epsilon_z) \approx \epsilon_z^{1/2}$, выражение

$$\tilde{G}_{es}^{(3)}(\epsilon) \approx \tilde{G}_{es}^{(3)}(0) - (\pi \bar{w}_g)^{-1} (\epsilon/2w_z)^{1/2} \quad (22)$$

совпадает с выражением, описывающим асимптотическое поведение $G_e^{(3)}(t) \sim t^{-3/2}$, в диффузионно-ассистированных процессах [6].

В противоположном пределе, $|\epsilon_z| = |\epsilon/w_z| > 1$, когда $\operatorname{arcch}(1 + \epsilon_z) \approx \ln(2\epsilon_z)$, выражение (21) сводится к формуле

$$\tilde{G}_e^{(3)}(\epsilon) \approx \tilde{G}_{es}^{(2)}(\epsilon) = \frac{1}{\pi \bar{w}_g} \ln \left\{ 4 \left(\frac{\bar{w}_g^2}{\bar{w}_a \epsilon} \right)^{1/2} \right\} \quad (23)$$

для двумерного варианта решеточной функции Грина [6].

Формула (21) для функции Грина дает возможность провести достаточно подробный анализ кинетики распада синглетных возбужденных состояний с образованием ТТ-пар в молекулярных кристаллах. В следующей главе мы продемонстрируем возможность полученных результатов для описания кинетики РСС в монокристаллах рубрена, которая была измерена с высокой точностью и в широком диапазоне времен в недавней работе [19]. Особый интерес представляет описание кинетики РСС именно в кристаллах

рубрена, поскольку, как известно, процессы переноса энергии и, в частности, миграции Т-экситонов в этих кристаллах являются чрезвычайно анизотропными [19].

4. ОБСУЖДЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Анализ полученных теоретических результатов и их применение к интерпретации экспериментальной кинетики РСС мы начнем с краткого обсуждения особенностей и трудностей использования обратного преобразования Лапласа для восстановления функции кинетической зависимости $p_s(t)$ по образу Лапласа $\tilde{p}_s(\epsilon)$.

4.1. Обратное преобразованием Лапласа

В соответствии с общей теорией обратное преобразование Лапласа образа $\tilde{p}_s(\epsilon)$ определяется как

$$p_s(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\infty}^{i\infty} d\epsilon \tilde{p}_s(\epsilon) e^{\epsilon t}.$$

В реальности существуют довольно строгие условия существования интеграла в этом определении, которые весьма серьезно затрудняют применение этой формулы при использовании приближенных выражений для $\tilde{p}_s(\epsilon)$ вследствие проблем со сходимостью интеграла, которые в подобных случаях иногда возникают.

Ранее было показано [6], что проблемы со сходимостью можно обойти при использовании измененного пути интегрирования (в комплексном пространстве ϵ) в интеграле обратного преобразования Лапласа: не прямого пути вдоль мнимой оси [$\epsilon \in (-i\infty, i\infty)$], а искривленного, представляющего собой ломанную линию, которая состоит из двух полуосей: $\epsilon = qx$, [$x \in (0, \infty)$] и $\epsilon = q^*x$, [$x \in (0, \infty)$], где $q = e^{i\varphi}$ и $\pi/2 < \varphi < \pi$. Интегрирование вдоль этого ломаного пути, т.е. по $x \in (-\infty, \infty)$, приводит к выражению [6]

$$p_s(t) = \frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \left\{ q \int_0^\infty dx e^{qx} \tilde{p}_s(qx) \right\}, \quad (24)$$

в котором $q = e^{i\varphi}$, причем $\pi/2 < \varphi < \pi$.

В соответствии с общей теорией [22] выражение (24) не зависит от φ в вышеуказанном диапазоне $\pi/2 < \varphi < \pi$, однако сходимость интеграла в этом выражении существенно зависит от φ , ускоряясь при $\varphi \rightarrow \pi$. В дальнейшем в расчетах мы будем использовать значение $\varphi = 0.99\pi$, обеспечивающее практически максимально высокую сходимость интегралов обратного преобразования Лапласа.

При применении формулы (24) следует, тем не менее, помнить, что использованное изменение пути интегрирования правомерно лишь в области аналитичности функции $\tilde{p}_s(x)$ и при убывающем поведении $\tilde{p}_s(x)$ при увеличении $|x|$: $\tilde{p}_s(x) \xrightarrow{|x| \rightarrow \infty} 0$ [22] (этот вопрос кратко обсуждался в работе [6]).

4.2. Анализ экспериментальной кинетической зависимости

Прежде всего напомним, что в соответствии с условиями эксперимента мы будем анализировать кинетику РСС в отсутствие магнитного поля. Анализ будет проведен в рамках ПДМ (см. разд. 2).

Кинетика РСС $\tilde{p}_s(x)$ (т.е. образ Лапласа кинетики), предсказываемая формулами (14)–(16) удобно характеризуется несколькими безразмерными параметрами, которые могут быть представлены в виде объединенного вектора

$$\mathbf{z} = (z_r, z_s, z_w, z_x, z_z). \quad (25)$$

Параметры в этом векторе определены следующим образом:

$$z_r = k_r/k_{rs}, \quad z_w = w_y/k_{rs}, \quad z_v = w_v/w_y \quad (v = x, z), \quad (26)$$

причем $z_r = k_s/k_{rs} = (\bar{k}_s/3)/k_{rs}$. Все эти параметры, включая $k_{rs} = k_r + k_{-s}$, рассматриваются как подгоночные.

Кроме перечисленных выше параметров, следует также учесть еще один параметр, K_{eq} (см. формулу (6)), который существенно определяет величину эффективной скорости распада промежуточного [ТТ]-состояния, $K_e(\epsilon) \approx \bar{K}_e(\epsilon) = K_{eq}/\tilde{G}_e(\epsilon)$ (см. формулу (16)). В соответствии с формулой (6) величина K_{eq} ожидается малой ($K_{eq} < 1$) вследствие эффекта ТТ-взаимодействия (т.е. ϵ_c) в [ТТ]-состоянии.

На рис. 1 представлено сравнение экспериментальной кинетики РСС $p_s^{ex}(t)$, недавно измеренной в кристаллах рубрена [19], с теоретической $p_s(t)$, предсказываемой формулами (14)–(21). Конкретные значения кинетических параметров модели (параметров, задаваемых вектором \mathbf{z} , а также параметров k_{rs} и K_{eq}), соответствующих функции $p_s(t)$, наилучшим образом воспроизводящей $p_s^{ex}(t)$, приведены в подписях к рис. 1.

Приведенное сравнение демонстрирует хорошее согласие расчетной кинетики РСС с экспериментально измеренной [19] в очень широком диапазоне времен: $10^{-1} \leq t \leq 10^4$ нс. Важно отметить, что, не смотря на большое количество подгоночных параметров модели, величины этих параметров могут быть определены достаточно точно,

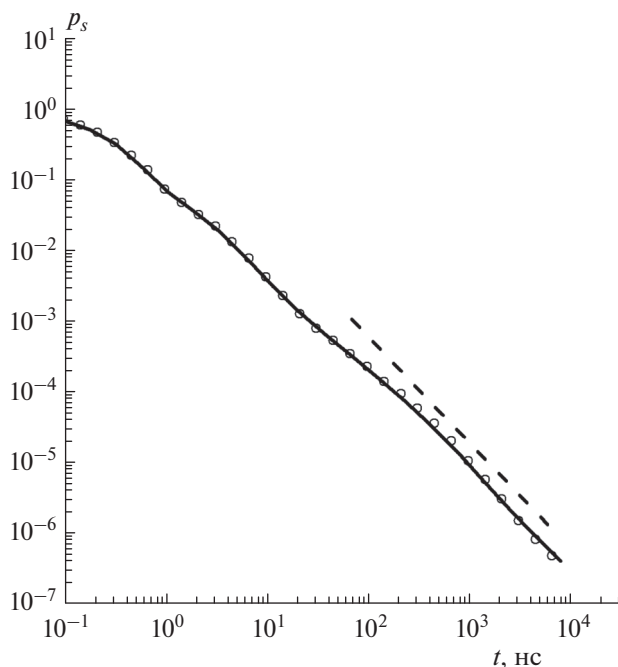


Рис. 1. Сравнение экспериментальной РСС-кинетики $p_s^{ex}(t)$, измеренной в монокристалле рубрена [19] (кружки) с теоретической кинетической зависимостью $p_s(t)$ (сплошная линия), рассчитанной с использованием выражений (14)–(16) с $K_e(\epsilon) \approx \bar{K}_e = K_{eq}/\tilde{G}_e(\epsilon)$ из (18). Теоретическая кинетика РСС рассчитана для $k_{rs} = 3.7 \text{ нс}^{-1}$, константой $K_{eq} = 0.1$ и других параметров, объединенных в вектор $\mathbf{z} = (0.143; 0.121; 0.46; 10; 6 \cdot 10^{-4})$, определенного формулой (25). Для сравнения и иллюстрации высокой точности расчета $p_s(t)$ на рисунке приведена также функция $f_a(t) = A/t^{3/2}$ с произвольно выбранной амплитудой A (штриховая линия), описывающая точную зависимость $p_s(t)$ на больших временах в случае трехмерной миграции Т-экситонов.

поскольку их абсолютные значения определяются из анализа кинетики РСС на различных стадиях процесса.

Сравнительный анализ приведенных кинетических зависимостей $p_s^{ex}(t)$ и $p_s(t)$ позволяет сделать важные выводы относительно особенностей механизма формирования и особенностей кинетики РСС в разных диапазонах времен. Конечно, особый интерес представляет проявление анизотропии миграции Т-экситонов аннигилирующих ТТ-пар в кинетике РСС.

Анализ, в частности, показал, что:

1) на ранней (первичной) стадии (на временах $t \lesssim 1$ нс) кинетика РСС является универсальной, близкой по форме той, которая наблюдается в ря-

де других (кристаллических и аморфных) молекулярных органических полупроводников [21]. На этой стадии поведение кинетики РСС (близкое к экспоненциальному падению) определяется двумя параметрами, z_r и z_s , из набора компонентов вектора \mathbf{z} , представленного формулой (25);

2) на промежуточной стадии (на временах $1 \leq t \leq 30$ нс) характерное свойство кинетики РСС состоит в появлении небольшого бугорка на убывающей зависимости $p_s^{ex}(t)$, а также и $p_s(t)$. Анализ в рамках обсуждаемой теории (результатом расчета с использованием которой является функция $p_s(t)$) показывает, что бугорок может интерпретироваться как кинетический эффект [ТТ]-состояния. Важные особенности кинетики РСС, в частности высота и ширина (во времени) бугорка на кривой $p_s(t)$, на временах $2 \leq t \leq 20$ нс контролируется параметрами $z_w = w_y/k_{rs}$ и $z_x = w_x/w_y$ (характеризующими скорость прыжков вдоль оси y и анизотропию относительной прыжковой миграции Т-экситонов в (x,y) -пространстве, соответственно), а также константой равновесия K_{eq} из соотношения (6);

3) на долговременной стадии (на временах $t \geq 30$ нс) наиболее важные особенности кинетики РСС определяются двумя параметрами, характеризующими скорость прыжков вдоль оси y и долговременную анизотропию относительной прыжковой миграции Т-экситонов в (y,z) -пространстве: $z_w = w_y/k_{rs}$ и $z_z = w_z/w_y$ соответственно. Особый интерес представляет переход от квазидвумерного типа миграции Т-экситонов при $t < w_z^{-1}$, в котором асимптотическая зависимость от времени на больших временах $p_s(t) \sim t^{-1} \ln^{-2}(t)$, к трехмерному при $t > w_z^{-1}$, для которого $p_s(t) \sim t^{-3/2}$ при больших временах (см. рис. 1). Анализ измеренной кинетической зависимости с использованием полученных формул позволяет определить величину важного параметра анизотропии относительной миграции Т-экситонов: $z_z = w_z/w_y \approx 6 \cdot 10^{-4}$.

В заключение обсуждения специфических особенностей кинетики РСС необходимо кратко обсудить эффект спин-селективности процессов РСС и, в частности, влияние спин-решеточной релаксации в Т-экситонах (т.е. релаксации заселенностей спиновых уровней [14, 15, 23–25]) на кинетику ТТА-ассистированных процессов РСС. В нашей работе мы предполагали скорость релаксации заселенностей довольно малой (но достаточно реалистичной): $w < 10^5 \text{ с}^{-1}$, и не проявляющейся в кинетике РСС на экспериментально исследованных временах $t < 10^{-5} \text{ с} = 10^4 \text{ нс}$. Как указано в п. 2.3, в этом пределе кинетика РСС в

кристаллах рубрена, рассчитанная в рамках ПДМ (см. п. 2.3), оказывается эквивалентной кинетике эффективного процесса РСС, ассистированного “аннигиляцией” бесспиновых “Т-экситонов” с константой скорости “ТТА” $k_s = \bar{k}_s/3$ [20, 21].

Приведенное выше сравнение кинетической функции $p_s(t)$, рассчитанной в упомянутых предположениях, с экспериментальной зависимостью $p_s^{ex}(t)$ демонстрирует их хорошее согласие. Несмотря на это, следует отметить, что вполне удовлетворительное согласие $p_s(t)$ и $p_s^{ex}(t)$ наблюдается и при учете спин-решеточной релаксации (при большей ее скорости $w \sim 10^6 \text{ с}^{-1}$), но для несколько меньшей скорости прыжка по координате z , соответствующей $z_z = w_z/w_y \approx 10^{-4}$. Таким образом, остается не совсем проясненным вопрос о роли спин-решеточной релаксации (т.е. спин-селективности ТТА) в кинетике процессов РСС в кристаллах рубрена. Однозначный ответ на него будет предметом дальнейших исследований.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теоретически исследовано проявление сильной анизотропии миграции Т-экситонов, а также ТТ-взаимодействия в кинетике процессов РСС в молекулярных кристаллах. Исследование проведено в рамках модели двух состояний, описанной в разд. 2.

Полученные выражения представляют кинетику РСС в терминах решеточных функций Грина, описывающих прыжковую относительную миграцию Т-экситонов в кристалле. В работе найдены простые приближенные аналитические выражения для этих функций, позволяющие с хорошей точностью описать кинетику процессов РСС, которые контролируются аннигиляцией Т-экситонов, осуществляющих сильно анизотропную миграцию.

Выведенные формулы использованы для анализа кинетики процессов РСС в монокристаллах рубрена, недавно измеренной с высокой точностью в широком диапазоне времен [19]. Анализ позволил описать важные особенности механизма формирования характерных свойств кинетики РСС.

Показано, что наблюдаемое обратно-степенное поведение $p_s^{ex}(t)$ в некоторых диапазонах больших времен есть проявление универсального поведения кинетики процессов, контролируемых процессами двумерной и трехмерной миграции. В частности, именно по этой причине в пределе очень долгих времен $t \geq 10^3$ нс поведение экспериментальной кинетической зависимости РСС приближенно описывается зависимостью $p_s^{ex}(t) \approx p_s(t) \sim t^{-3/2}$,

соответствующей процессам, которые определяются трехмерной миграцией участвующих в них частиц.

Помимо упомянутых выше задач и результатов предложенного исследования еще одной важной целью была демонстрация широких возможностей метода и формул, предложенных в данной работе, при описании характерных особенностей формирования кинетики РСС в различных молекулярных кристаллах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках госзадания (тема № АААА-А19-119012890064-7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Smith M.B., Michl J.* // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2013. V. 64. P. 361.
2. *Casanova D.* // *Chem. Rev.* 2018. V. 118. P. 7164; <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00601>
3. *Miyata K., Conrad-Burton F.S., Geyer F.L. et al.* // *Ibid.* 2019. V. 84. P. 4261; <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00572>
4. *Merrifield R.E.* // *J. Chem. Phys.* 1968. V. 48. P. 4318; <https://doi.org/10.1063/1.1669777>
5. *Suna A.* // *Phys. Rev. B.* 1970. V. 1. P. 1716; <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.1.1716>
6. *Shushin A.I.* // *J. Chem. Phys.* 2022. V. 156. P. 074703; <https://doi.org/10.1063/5.0078158>
7. *Tarasov V.V., Zorinants G.E., Shushin A.I. et al.* // *Chem. Phys. Lett.* 1997. V. 267. P. 58; [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)00056-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)00056-0)
8. *Ветчинкин А.С., Уманский С.Я., Чайкина Ю.А. и др.* // *Хим. физика.* 2022. Т. 41. № 9. С. 72; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22090102>
9. *Ryansnyanskiy A., Biaggio I.* // *Phys. Rev. B.* 2011. V. 84. P. 193203; <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.193203>
10. *Barhoumi T., Monge J.L., Mejatty M. et al.* // *Eur. Phys. J. B.* 2007. V. 59. P. 167.
11. *Piland G.B., Burdett J.J., Kurunthu D. et al.* // *J. Phys. Chem.* 2013. V. 117. P. 1224; <https://doi.org/10.1021/jp309286v>
12. *Шушин А.И.* // *Хим. физика.* 2017. Т. 36. № 11. С. 17; <https://doi.org/10.7868/S0207401X17110085>
13. *Piland G.B., Burdett J.J., Dillon R.J. et al.* // *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. V. 5. P. 2312; <https://doi.org/10.1021/jz500676c>
14. *Steiner U.E., Ulrich T.* // *Chem. Rev.* 1989. V. 89. P. 514; <https://doi.org/10.1021/cr00091a003>
15. *Blum K.* *Density Matrix Theory and Applications.* N.Y.: Plenum Press, 1981.
16. *Shushin A.I.* // *Chem. Phys. Lett.* 1985. V. 118. P. 197; [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(85\)85297-0](https://doi.org/10.1016/0009-2614(85)85297-0)
17. *Shushin A.I.* // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 95. P. 3657; <https://doi.org/10.1063/1.460817>
18. *Shushin A.I.* // *Ibid.* 1992. V. 97. P. 1954; <https://doi.org/10.1063/1.463132>
19. *Wolf E.A., Biaggio I.* // *Phys. Rev. B.* 2021. V. 103. P. L201201; <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.103.L201201>
20. *Shushin A.I.* // *J. Chem. Phys.* 2019. V. 151. P. 034103; <https://doi.org/10.1063/1.5099667>
21. *Shushin A.I.* // *Chem. Phys. Lett.* 2017. V. 678. P. 283; <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.04.068>
22. *Лаврентьев М.А., Шабат Б.В.* *Методы теории функций комплексного переменного.* М.: Наука, 1973.
23. *Buchachenko A.L.* // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2022. V. 16. P. 9; <https://doi.org/10.1134/S1990793122010031>
24. *Buchachenko A.L., Kuznetsov D.A.* // *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2021. V. 15. P. 1; <https://doi.org/10.1134/S1990793121010024>
25. *Лундин А.А., Зобов В.Е.* // *Хим. физика.* 2021. Т. 40. № 9. С. 41; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21090077>