

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ РАСПАДА ВОЗБУЖДЕННОГО  
СИНГЛЕТНОГО СОСТОЯНИЯ НА ПАРУ ТРИПЛЕТНЫХ ЭКСИТОНОВ  
В КРИСТАЛЛАХ РУБРЕНА© 2023 г. А. И. Шущин<sup>1\*</sup>, С. Я. Уманский<sup>1</sup>, Ю. А. Чайкина<sup>1</sup><sup>1</sup>Федеральный 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.

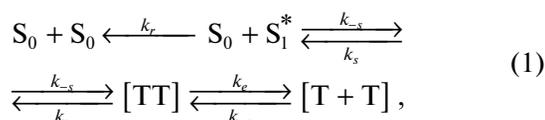
*Ключевые слова:* распад синглета, триплет-триплетная аннигиляция.

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  $\epsilon_c$  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  $\lambda$ ) 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]:

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

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

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

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

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

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  $\operatorname{arcsch}(1 + \epsilon_z) \approx \epsilon_z^{1/2}$ , 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-ассистуемых процессах [6].

В противоположном пределе,  $|\epsilon_z| = |\epsilon/w_z| > 1$ , когда  $\operatorname{arcsch}(1 + \epsilon_z) \approx \ln(2\epsilon_z)$ , 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  $\epsilon$ ) 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  $\varphi$  в вышеуказанном диапазоне  $\pi/2 < \varphi < \pi$ , однако сходимость интеграла в этом выражении существенно зависит от  $\varphi$ , 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:

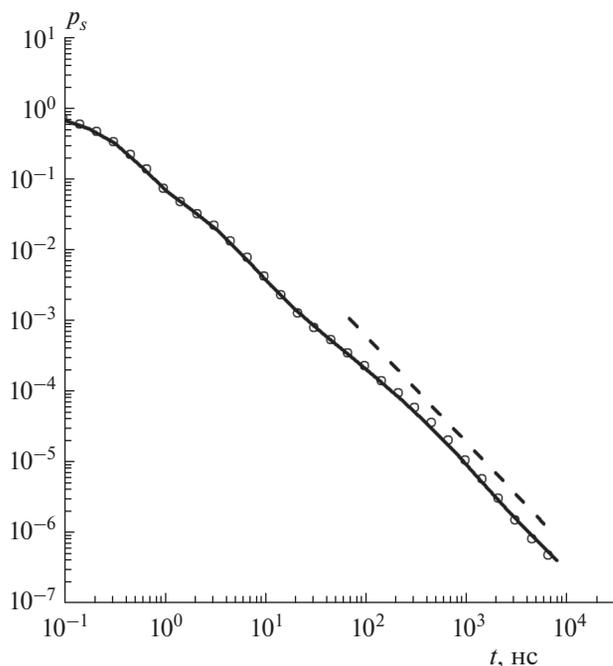
$$z_r = k_r/k_{rs}, \quad z_w = w_y/k_{rs}, \quad z_v = w_v/w_y \quad (v = x, z), \quad (26)$$

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.  $\epsilon_c$ ) 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>