

ДИФФУЗИЯ ЭКСИТОНОВ И ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ К МОЛЕКУЛАМ ПРИМЕСИ

М. Д. ГАЛАНИН

Физический институт им. П. Н. Лебедева Академии наук СССР,
Москва, СССР

Обсуждается диффузионный подход к проблеме миграции экситонов и переносу энергии к молекулам примеси. Рассмотрены условия применимости диффузионного приближения, проблема граничных условий, а также условий, при которых можно пользоваться стационарным решением диффузионного уравнения. Даны оценки параметров, определяющих диффузию и перенос энергии и отмечено, что при количественном сравнении теории с экспериментом диффузионное приближение может быть недостаточным и нужно пользоваться более точной теорией.

Представление о миграции экситонов, как о диффузионном движении было впервые введено в работах Лашкарева и Карханина [1], Аграновича и Файдыша [2]. Это представление оказалось очень плодотворным и дало возможность определить параметры, определяющие миграцию экситонов. В работе автора и Чижиковой [3] впервые по отношению к миграции экситонов была применена формула, известная из теории коагуляции Смолуховского и теории тушения люминесценции Свешникова [4]. Согласно этой формуле скорость переноса энергии к молекуле примеси определяется следующим выражением

$$k = 4\pi DRN \left(1 + \frac{R}{\sqrt{\pi Dt}} \right). \quad (1)$$

Здесь D — коэффициент диффузии, N — число молекул примеси в единице объема, t — время, протекшее после импульса возбуждения. Формула (1) выведена в предположении, что молекула примеси окружена некоторой сферой радиуса R , такой, что при достижении экситоном поверхности этой сферы происходит мгновенная передача энергии к молекуле примеси (модель «черной сферы»).

При применении этой формулы к случаю миграции экситонов ясно, что радиус R должен рассматриваться как некоторая эффективная величина $R = R_{ef}$, так как на самом деле перенос энергии определяется некоторым дальнедействующим (например, дипольным или мультипольным) процессом взаимодействия. С другой стороны, само диффузионное приближение справедливо, очевидно, только при условии

$$R \gg \lambda, \quad (2)$$

где λ длина свободного пробега экситона (см. Агранович [5]). В случае некогерентных («локализованных») экситонов $\lambda = a$, где a — постоянная кристаллической решетки, но в случае когерентных экситонов $\lambda > a$.

Даже если рассматривать радиус R как некоторую эффективную величину, остается неясным вопрос о граничных условиях при решении диффузионного уравнения. Очевидно, что предположение о «черной сфере» требует физического обоснования и возможно несправедливо. Требуется также выяснить условия, при которых можно пренебречь нестационарным периодом диффузии, т. е. в формуле (1) пренебречь членом, зависящим от времени.

Более точная постановка задачи о диффузии экситонов основана на диффузионном уравнении, в котором учитывается перенос энергии благодаря дальнедействующему взаимодействию. Если обозначить $c(r, t)$ среднюю концентрацию экситонов на расстоянии r от молекулы примеси в момент времени t , то это уравнение имеет вид

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c - W(r) \cdot c. \quad (3)$$

Здесь $W(r)$ скорость переноса, вызванного взаимодействием. В дальнейшем будем предполагать, что экситоны некогерентные и что взаимодействие мультипольное, т. е.

$$W(r) = \frac{1}{\tau_0} \left(\frac{R_0}{r} \right)^{2m}. \quad (4)$$

В этой формуле τ_0 среднее время жизни экситона, R_0 «критический» радиус по Фёрстеру, $m=3, 4$ или 5 соответственно для диполь-дипольного, диполь-квадрупольного и квадруполь-квадрупольного взаимодействия.

Уравнение (3) рассматривалось в большом числе работ как для случая диффузии молекул, так и для случая диффузии экситонов (впервые, по-видимому, в [6, 7]). К сожалению, нестационарное уравнение (3) не имеет точного аналитического решения (о приближенных методах см. Антонов—Романовский [8]). Его численные решения при помощи ЭВМ проводились Розманом с сотрудниками [9], а также Голубовым и Конобеевым [10].

С целью анализа различных ситуаций целесообразно рассмотреть решение стационарного уравнения при $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$, а затем оценить время установления стационарного решения и условия, при которых можно пренебречь нестационарным периодом.

Решение уравнения (3) при $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$ для случая сферической симметрии и при $W(r)$ по (4) известно. Оно имеет следующий вид:

$$c(r) = \frac{1}{\sqrt{r}} [C_1 I_\alpha(z) + C_2 I_{-\alpha}(z)], \quad (5)$$

где

$$z = 2\alpha \left(\frac{R_D}{r} \right)^{1/2\alpha}; \quad \alpha = \frac{1}{2m-2}; \quad R_D = \left(\frac{R_0^m}{l} \right)^{2\alpha}; \quad l = \sqrt{D\tau_0}.$$

Здесь I_α функция Бесселя мнимого аргумента. Постоянные C_1 и C_2 зависят от граничных условий на бесконечности (это очевидно $c(\infty) = C_0$, где C_0 — средняя концентрация экситонов, вдали от примеси) и на границе некоторой сферы радиуса R_1 , окружающей примесную молекулу. Последнее граничное условие не может быть установлено из каких-либо априорных соображений и радиус R_1 не удовлетворяет условию (2) применимости диффузионного приближения. Поэтому граничное условие при $r = R_1$ должно рассматриваться только как некоторая модель реального микропроцесса, происходящего при попадании экситона на молекулу основной решетке, близкую к молекуле примеси. В действительности можно ожидать, что вблизи молекулы примеси должны располагаться ловушки экситонов и таким образом здесь мы сталкиваемся с ограниченностью диффузионного подхода и необходимостью перейти к более точной теории (например, модели случайных блужданий).

Наиболее общим граничным условием при $r = R_1$, является следующее

$$D \frac{\partial c}{\partial r} \Big|_{r=R_1} = v \cdot c(R_1); \quad (6)$$

где v скорость переноса энергии экситона на границе сферы $r = R_1$. Если $v = 0$, то это значит, что никаких дополнительных процессов, помимо переноса по механизму $W(r)$ не предполагается. Наоборот, если $v \rightarrow \infty$, т.е. $c(R_1) = 0$, то это соответствует «черной сфере», о которой упоминалось выше. Предположение $v \neq 0$ может служить косвенным способом учета каких-то более сильных взаимодействий, чем слабое мультиполюсное взаимодействие, соответствующее случаю «очень слабой связи» по Фёрстеру [11] (см. также Бурштейн [12]). По-видимому, в различных экспериментальных ситуациях могут реализоваться случаи, которые могут быть с той или иной точностью моделированы различными значениями v .

Однако важно подчеркнуть, что при определенном соотношении параметров решение (5) слабо зависит от граничных условий. Действительно, легко видеть, что в том случае, когда безразмерный параметр

$$b = \frac{R_0^m}{R_1^{m-1} \cdot l} \gg 1 \quad (7)$$

решение стационарного уравнения следующее (в этом случае аргумент функций Бесселя при $r = R_1$ велик и $I_\alpha \approx I_{-\alpha}$)

$$c(r) = \frac{2 \cdot \sin \alpha \pi}{\pi} \cdot \Gamma(1 - \alpha) \alpha^{\alpha} \sqrt{\frac{R_D}{r}} c_0 K_\alpha(z); \quad (8)$$

где K_α функция Макдональда

$$K_\alpha(z) = \frac{\pi}{2 \sin \alpha \pi} [I_{-\alpha}(z) - I_\alpha(z)].$$

Это решение удовлетворяет граничному условию $c(0) = 0$, но при выполнении (7) приближенно справедливо и в общем случае (6). Очевидно, что это обусловлено тем, что согласно (7) K_0 велико, а $l = \sqrt{D\tau_0}$ мало и перенос успеваеет произойти в основном до того, как экситон достигает сферы $r = R_1$.

Чтобы найти скорость переноса энергии нужно вычислить интеграл:

$$k = \frac{4\pi N}{c_0} \int_0^{\infty} r^2 c(r) \cdot W(r) dr. \quad (9)$$

Вычисление дает следующий результат (см. также Шехтман [13]):

$$k = 4\pi D \cdot R_D \cdot N_{\alpha}^{2\alpha-1} \cdot \frac{\Gamma(1-\alpha)}{\Gamma(\alpha)}. \quad (10)$$

Таким образом в этом случае

$$R_{ef} = \alpha^{2\alpha-1} \cdot \frac{\Gamma(1-\alpha)}{\Gamma(\alpha)} \cdot R_D. \quad (11)$$

Если взаимодействие диполь-дипольное, то получаем выражение, которое уже приводилось в большом числе работ [6, 7, 14].

$$R_{ef} = 0,676 \frac{R_0^{3/2}}{(D\tau_0)^{1/4}}. \quad (12)$$

В случае диполь-квадрупольного и квадруполь-квадрупольного взаимодействий вместо коэффициента 0,676 имеем соответственно 0,669 и 0,688.

Таким образом при условии (7) эффективный радиус имеет вполне определенный смысл, не зависящий от граничных условий и от величины R_1 . Формулу (11) можно записать следующим образом:

$$R_{ef} \approx 0,7 \cdot R_0 \cdot \sqrt{\frac{R_0}{l}}. \quad (13)$$

Если $l < R_0$, то $R_{ef} \cong R_0$ и так как обычно $R_0 \gg a$, то диффузионный подход является неплохим приближением. В противоположном случае, если $l > R_0$, то $R_{ef} < R_0$ и возможно, что нужно обращаться к более точной теории. Так, например, для классической системы антрацен-тетрацен $R_0 \sim 32 \text{ \AA}$ [3], а диффузионная длина по разным данным от 200 до 1000 \AA . Так как в этом случае взаимодействие диполь-дипольное, получим

$$R_{ef} \sim 0,7 R_0 \sqrt{\frac{R_0}{l}} \sim 4 \div 9 \text{ \AA}, \quad (14)$$

параметр $b = \frac{R_0^3}{R_1^2 l} \sim 0,3 \div 1,6$ (если принять $R_1 \sim a \sim 10^2 \text{ \AA}$). Условие $b \gg 1$ выполняется плохо, и рассматриваемое приближение не является хорошим.

В заключение рассмотрим критерий применимости стационарного решения уравнения (3). Время установления t может быть оценено по обычному критерию

$$t = \frac{R_{ef}^2}{D}, \quad (15)$$

где R_{ef} определяется по (11). Такая оценка подтверждается в работе Голубова и Конобеева [10]. Эти авторы провели численное решение диффузионного уравнения (3) для диполь-дипольного случая и показали, что с точностью 15% его результаты могут быть аппроксимированы следующей аналитической формулой для закона затухания числа экситонов

$$n(t) = \int c(r,t) dV = n_0 \exp \left[-\frac{t}{\tau_0} - 2q \sqrt{\frac{t}{\tau_0}} - 0,68 \cdot 4\pi \cdot R_0^{3/2} \cdot (D\tau_0)^{3/4} \cdot \frac{t}{\tau_0} \cdot N \right], \quad (16)$$

где

$$q = \frac{2}{3} \pi^{3/2} \cdot R_0^2 \cdot N.$$

Из этой формулы хорошо виден переход от известного закона Фёрстера при малых временах к стационарному диффузионному случаю, соответствующему формуле (10). Легко видеть, что этот переход происходит при временах, определяемых критерием (15). Воспользуемся оценкой (14). Тогда $R_{ef} \sim 0,7R_0 \sqrt{\frac{R_0}{l}}$ и

$$\frac{t}{\tau_0} \sim \frac{R_{ef}}{l^2} \approx 0,5 \left(\frac{R_0}{l} \right)^3.$$

Если взять $R_0/l \sim 0,1$, как в приведенном выше примере, то $\frac{t}{\tau_0} \sim 10^{-3}$ и стационарное приближение является очень хорошим. Эксперимент [15] подтверждает, что нестационарным периодом переноса энергии можно пренебречь.

Из проведенного анализа следует, что, несмотря на плодотворность и наглядность диффузионного подхода к проблеме миграции экситонов и переноса энергии к примесям, при количественных оценках нужно соблюдать определенную осторожность. В то же время применение для описания эксперимента более точных теорий (например, теории случайных блужданий) имеет смысл только на основе более точных моделей, учитывающих конкретную структуру кристалла. В частности нужно принимать во внимание, что органические кристаллы обладают сильной анизотропией, а молекулы примеси определенным образом ориентированы в решетке. Теоретическая обработка таких сложных моделей, по-видимому, неизбежно связана с применением численных методов.

Литература

- [1] Лашкарев, В. Е., Ю. И. Карханин: ДАН СССР **101**, 829 (1955).
- [2] Файдыш, А. Н.: ДАН УССР **6**, 215 (1955).
Агранович, В. М., И. Я. Кучеров, А. Н. Файдыш: Ученые записки Киевского университета № 1, 27 (1956); Украинский физический журнал **2**, 61 (1957).
- [3] Галанин М. Д., З. А. Чижикова: Оптика и спектроскопия **1**, 175 (1956).
- [4] Свешников, Б. Я.: Acta physicochimica U.R.S.S. **3**, 257 (1935); Труды Оптического института **12**, вып. 108 (1938).
- [5] Агранович, В. М.: Теория экситонов. Изд-во «Наука» (1968).
- [6] Тушицкий, Н. М., Х. С. Багдасарьян: Оптика и спектроскопия **15**, 100 (1963).
- [7] Jokoto, M., O. Tanimoto: Journal Phys. Soc. Japan **22** 779, (1967).

- [8] Антонов-Романовский, В. В.: ФТТ 18, 484 (1976); 18, 841 (1976).
[9] Кулин, С. Ф., М. С. Михелашвили, И. М. Розман: Оптика и спектроскопия, 16, 1063 (1964); Агрест М. М., С. Ф. Кулин, М. М. Рикенглаз, И. М. Розман: Оптика и спектроскопия 27, 946 (1969).
[10] Голубов, С. И., Ю. В. Конобеев: Phys. Stat. Sol. (b) 70, 373 (1975).
[11] Förster, Th.: in Mod. Quant. Chem, p. 111, (1965).
[12] Буриштейн, А. И.: Теорет. и эксп. химия, 1, 563 (1965). Коньшев, В. П., А. И. Буриштейн: *ibid* 4, 192 (1968).
[13] Шехтман, В. Л.: Оптика и спектроскопия 33, 284 (1972).
[14] Gösele, U., M. Hauser, U. K. A. Klein, R. Frey: Chem. Phys. Lett. 34, 519 (1975).
[15] Галанин, М. Д., Ш. Д. Хан-Магомедова, А. З. Чижикова: J. Lumin 12/13, 755 (1976)

DIFFUSION OF EXCITONS AND ENERGY TRANSFER TO MOLECULES OF IMPURITY

M. D. Galanin

A diffusion-approach to the migration of excitons and the transfer of energy to molecules of impurity are discussed. The conditions of the applicability of diffusion approximation, boundary conditions and the conditions of the applicability of a stationary solution to diffusion equations, as well as estimated parameters of diffusion and energy transfer are presented. It is noted, too, that the quantitative agreement between theoretical and experimental results is not satisfactory in case of diffusion approximation and a more accurate theory is to be used.