

РАСЧЕТ ТЕНЗОРА ДИФфуЗИИ СИНГЛЕТНЫХ ЭКСИТОНОВ В
МОНОКЛИННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

А. Г. Витухновский, Н. Д. Жевандров

УДК 535.373.2

Исходя из рентгеноструктурных данных о расположении молекул в кристаллических решетках антрацена и стильбена, в диполь-дипольном приближении взаимодействия молекул рассчитаны тензоры диффузии синглетных экситонов. Расчет находится в качественном согласии с экспериментальными данными, подтверждая анизотропный характер диффузии экситонов.

Использование сенсibilизированной люминесценции примеси (красителя) на поверхности кристалла, параллельной определенной кристаллографической плоскости, позволило в случае антрацена /1/ и стильбена /2/ исследовать анизотропию диффузии синглетных некогерентных экситонов.

Применение диффузионной модели движения экситонов в кристалле-подложке с учетом ферстеровского взаимодействия с молекулами примеси на поверхности, дало возможность определить относительные значения коэффициентов диффузии по трем главным кристаллографическим направлениям для кристаллов моноклиной сингонии /3/.

В случае антрацена экспериментально определялось соотношение спектра поглощения и спектра возбуждения. В случае стильбена - соотношение спектра люминесценции (интеграла) при собственном и сенсibilизированном возбуждениях. Сопоставление экспериментальных данных с численным решением диффузионного уравнения дало значения коэффициентов диффузии по разным направлениям.

Представляет интерес сопоставление э. экспериментально полученных отношений коэффициентов диффузии экситонов (диагональных элементов тензора диффузии) с соответствующими элементами непосредственно вычисленного тензора диффузии.

Сильная экситон-фононная связь приводит к частичной локализации экситона в узле решетки, в результате чего движение может быть описано с помощью прыжковой модели. Движение экситона является последовательностью некоррелированных актов перескока (т.е. процесс - марковский) и описывается уравнением случайных блужданий по узлам решетки. В рамках теории случайных блужданий уравнение для функции $P(\bar{m}, t)$ - вероятности того, что в момент времени t экситон находится в узле решетки \bar{m} , имеет вид (см. /4/):

$$dP(\bar{m}, t)/dt = \sum_{\bar{m}'} [w(\bar{m}', \bar{m})P(\bar{m}') - w(\bar{m}, \bar{m}')P(\bar{m})], \quad (1)$$

где $w(\bar{m}', \bar{m})$ - вероятность перескока из узла \bar{m}' в узел \bar{m} за единицу времени. Если функцию $P(\bar{m}, t)$ считать мало изменяющейся на длинах порядка постоянной решетки, то уравнение (1) сводится к уравнению диффузии, считая $w(\bar{m}', \bar{m}) = w(\bar{m}, \bar{m}')$:

$$\frac{\partial P(\bar{r}, t)}{\partial t} = D_{ij} \frac{\partial^2 P(\bar{r}, t)}{\partial x_i \partial x_j}, \quad (2)$$

где x_i, x_j - проекции радиуса-вектора молекулы \bar{r} на оси координат i и j . В нашем случае оси координат i, j, k совпадают с главными кристаллографическими осями a, b, c . Тензор диффузии D_{ij} , фигурирующий в уравнении (2), выражается следующим образом:

$$D_{ij} = (1/2)\sum(\bar{m}' - \bar{m})_i(\bar{m}' - \bar{m})_j w(\bar{m}', \bar{m}). \quad (3)$$

В кристалле с несколькими молекулами в элементарной ячейке типа антрацена или стильбена, где возможны операции симметрии, переводящие молекулы с разными положениями в элементарной ячейке друг в друга, выражение (3) видоизменяется:

$$D_{ij} = (1/2)\sum(\bar{R}_{\bar{m}\alpha} - \bar{R}_{\bar{m}\beta})_i(\bar{R}_{\bar{m}\alpha} - \bar{R}_{\bar{m}\beta})_j w(\bar{m}\alpha, \bar{m}\beta), \quad (4)$$

где $\bar{R}_{\bar{m}\alpha} = \bar{m} + \bar{r}_\alpha$; \bar{m} - целочисленный вектор решетки, \bar{r}_α - вектор, определяющий положение молекулы в ячейке ($\alpha = 1, 2, \dots$), $\bar{R}_{\bar{m}\beta}$ определяется аналогичным образом.

Вероятность перескока $w(\bar{m}, \bar{m}')$ определяется значением квадрата матричного элемента резонансного переноса энергии $\bar{M}_{\bar{m}\bar{m}'}$. Перенос возбуждения происходит на расстояниях много меньших длины волны излучения соответствующего перехода, поэтому перенос обусловлен кулоновским взаимодействием между молекулами. Если переход разрешен, то основную роль играет диполь-дипольное взаимодействие. Таким образом, вероятность w перескоков энергии электронного возбуждения с молекулы D (донор) на молекулу A (акцептор) в диполь-дипольном приближении пропорциональна:

$$(|P_D|^2 |P_A|^2 / R_{DA}^6) \Phi^2(R_{DA}), \quad (5)$$

где \bar{P}_D и \bar{P}_A - матричные элементы дипольных моментов переходов с участием первого возбужденного состояния молекул донора и акцептора соответственно, R_{DA} - расстояние между молекулами D и A, $\Phi^2(R_{DA})$ - ориентационный фактор: $\Phi^2(R_{DA}) = \cos^2 \theta_{DA} - 3 \cos \theta_{DR} \cos \theta_{AR} \cos \theta_{DA}$ - угол между направлениями молекулярных дипольных моментов переходов в акцепторе и доноре, θ_{DR}, θ_{AR} - угол между направлением дипольного момента перехода в доноре (акцепторе) и направлением радиуса-вектора, соединяющего донор и акцептор.

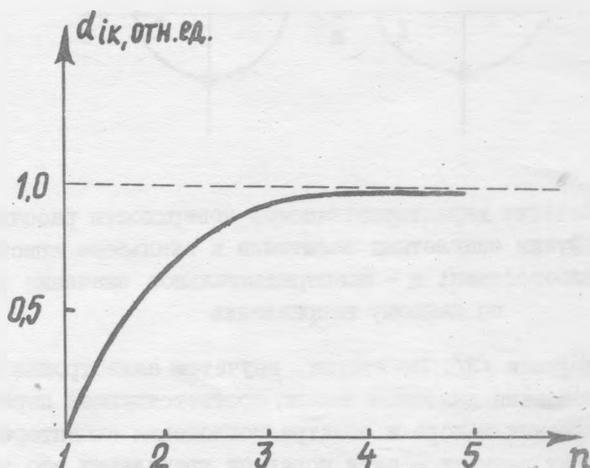
Поскольку P_D и P_A постоянны для взаимодействия любых пар молекул данного кристалла, то окончательная формула для вычисления компонент тензора диффузии в относительных единицах имеет вид:

$$d_{ij} = \sum_{n,m} [(\bar{R}_{n,m})_i (\bar{R}_{n,m})_j / |\bar{R}_{n,m}|^6] \Phi^2(\bar{R}_{n,m}). \quad (6)$$

Из рентгеноструктурных данных для антрацена /5/ и для стильбена /6/ были определены положения молекул в элементарных ячейках и их ориентация относительно кристаллографических осей. В случае антрацена в элементарной ячейке находится 2 молекулы разной ориентации. В случае стильбена - 4 молекулы двух ориентаций. Экспериментальные данные по поляризованной люминесценции и вычисления составляющих матричного элемента дипольного перехода в молекулах антрацена и стильбена показывают, что отличны от нуля только по одной компоненте для каждого случая. У моле-

кул стильбена дипольный момент перехода совпадает с длинной осью молекулы и лежит в плоскости молекулы, у молекул антрацена он совпадает с поперечной осью молекулы и тоже лежит в плоскости молекулы.

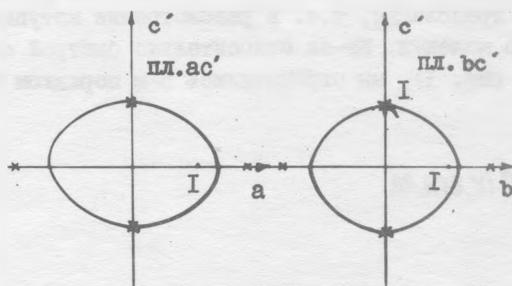
Вычисление тензора диффузии по формуле (6) проводилось по следующему алгоритму: в аффинной системе координат, связанной с кристаллографическими осями пятой федоровской группы моноклинно-призматического класса C_{2h}^5 , определялось расстояние $R_{n,m}$ между двумя взаимодействующими молекулами с учетом трансляционной симметрии; для данной пары вычислялся также ориентационный фактор. Потом для данного порядка трансляции проводилось суммирование по формуле (6), т.е. учитывалось взаимодействие всех N молекул кристаллической решетки, ограниченных данным порядком трансляции. Так как число слагаемых в (6) порядка C_N^2 , то все операции проводились с использованием ЭВМ. Далее учитывался следующий порядок трансляции, т.е. в рассмотрение вступало дополнительное число молекул. Из-за относительно быстрой сходимости суммы (6) (см. рис. I), мы ограничились 5-м порядком трансляции.



Р и с. I. Зависимость значения элемента тензора диффузии от порядка трансляции n

Вычисленный в аффинной системе координат тензор диффузии d_{ij} затем был пересчитан в ортогональную систему координат (a, b, c'), где c' — плоскости ab , т.к. именно в этих координатах получены экспериментальные данные.

Для наглядного представления рассчитанного тензора диффузии d_{ij} были построены сечения характеристической поверхности тензора кристаллографическими плоскостями. Из рассмотрения рис. 2 и табл. I видно качественное согласие характера рассчитанной анизотропии диффузии экситонов с экспериментальными данными по кристаллографическим осям. Это позволяет сделать вывод о правильности выбранной модели. Количественные расхождения могут быть обусловлены следующими факторами: Во-первых, экспериментальными ошибками, связанными с косвенным определением коэф-



Р и с. 2. Сечения характеристической поверхности рассчитанного тензора диффузии синглетных экситонов в стильбене кристаллографическими плоскостями; ж — экспериментальное значение $1/\sqrt{D_{1j}}$ по данному направлению

фициента диффузии $/3/$. Во-вторых, неучет анизотропии коэффициента преломления для длины волны, соответствующей перекрытию спектра излучения донора и спектра поглощения акцептора; правда, на расстояниях четырех — пяти порядков трансляции это дает ошибку менее 10%. В-третьих, неучет мультиполей высших порядков. Учет дополнительно диполь-квадрупольного и квадруполь-квадрупольного взаимодействия дает поправку не более 6%.

Таблица I

кристалл направление	антрацен		стильбен	
	эксп.	расчет	эксп.	расчет
а	0,34	0,45	0,27	0,61
в	I	I	0,35	0,70
с	0,12	0,24	I	I

Таким образом, характер диффузии экситонов существенно анизотропен. Коэффициенты диффузии по разным направлениям могут различаться в несколько раз, что может в какой-то мере объяснить имеющиеся расхождения экспериментальных данных разных авторов при определении коэффициентов диффузии экситонов в молекулярных кристаллах.

Поступила в редакцию
27 февраля 1980 г.

Л и т е р а т у р а

1. B. J. Mulder, Philips Res. Repts., Suppl., N 4, 1968.
2. А. Г. Витухновский, Н. Д. Жевандров, изв. АН СССР, сер. физ., 42, 323 (1978).
3. А. Г. Витухновский, Н. Д. Жевандров, Тезисы XXVI Всесоюзного совещания по люминесценции, Самарканд, 1979 г., стр. 90.
4. В. М. Агранович, М. Д. Галанин, Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах, "Наука", М., 1978 г.
5. J. M. Robertson, A. McL. Mathieson, V. S. Sinclair, Acta Cryst., 2, 245 (1950).
6. A. Hoekstra, P. Meertens, A. Vos, Acta Cryst., B31, 2813 (1975).