

МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ МОНТЕ—КАРЛО ДИФFUЗИИ ТРИПЛЕТНЫХ ЭКСИТОНОВ И ИХ ЗАХВАТА ЛОВУШКАМИ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

А.Г. Витухновский, Б.Л. Питель

УДК 535.373.2

Миграция и захват экситонов при обменно-резонансном взаимодействии рассматриваются в модели случайных блужданий с учетом анизотропии кристаллической решетки. Численные эксперименты на ЭВМ сопоставляются с теорией Пауэлла — Суза для кристаллов антрацена и стильбена.

В настоящее время возрос интерес к исследованию экситонных процессов в упорядоченных и неупорядоченных системах с сильной анизотропией. Рассматриваются диффузия экситонов Френкеля и их захват ловушками в системах размерности 1D /1/, 2D /2/ и даже фрактальной (дробной) размерности /3/.

В приближении сильной экситон-фононной связи, когда ширина экситонной зоны сужается до величины порядка \hbar/τ_z (τ_z — время свободного пробега экситона), движение экситонов носит характер случайных блужданий по узлам кристаллической решетки. Для такого рода стохастических процессов разработан метод Монте-Карло, широко используемый для моделирования диффузионных процессов в газах, жидкостях и кристаллах.

Современные методы очистки позволяют понизить уровень примесей в молекулярных кристаллах лишь до 10^{-7} моль-моль⁻¹. Многие виды кристаллических дефектов могут действовать как ловушки экситонов, плотность которых достигает $10^{15} - 10^{17}$ см⁻³ /4/. Предельные значения для концентрации триплетных экситонов в молекулярных кристаллах достигаются при использовании в качестве источника возбуждения высокоэнергетических частиц и составляют 10^{19} см⁻³ /5/. Таким образом, изучение миграции экситонов даже в "чистых" молекулярных кристаллах невозможно без учета захвата их ловушками.

В данной работе рассматривается миграция триплетных экситонов и их захват в модели случайных блужданий с учетом анизотропии кристалличес-

кой решетки. Результаты численных экспериментов сопоставлены с теорией Пауэлла — Суса для молекулярных кристаллов антрацена и стильбена.

Следуя теории Пауэлла — Суса, рассмотрим трехмерную целочисленную решетку, состоящую из $N + 1$ узлов ($N \gg 1$); в начале координат находится неподвижная ловушка [6]. Введем следующие функции: $P(\vec{s})$ — вероятность того, что частица, находящаяся в узле \vec{r} , в следующий момент окажется в узле $\vec{r} + \vec{s}$; $\lambda(\theta) = \sum_{\vec{s}} P(\vec{s}) e^{i\vec{\theta} \cdot \vec{s}}$ — структурная функция решетки; $P_n(\vec{s})$ — вероятность того, что частица, начав путешествовать из начала координат, за n шагов окажется в узле \vec{s} ; $P(\vec{s}, z) = \sum_{n=0}^{\infty} P_n(\vec{s}) z^n$ — ее производящая функция; $F_n(\vec{s})$ — вероятность того, что частица, начавшая двигаться из начала координат, посетит на n -ом шаге узел \vec{s} впервые; $F(\vec{s}, z) = \sum_{n=0}^{\infty} F_n(\vec{s}) z^n$ — ее производящая функция; $G_n = \Delta_n/N$, где $\Delta_n = \sum_{n \neq 0} F_n(\vec{s})$ — вероятность того, что частица, помещенная в любой из N свободных узлов (начало координат занято ловушкой), окажется захваченной на n -ом шаге; $\Delta(z) = \sum_{n=1}^{\infty} \Delta_n z^n$ — производящая функция для Δ_n .

Между введенными функциями имеется ряд соотношений, из которых для нас важны следующие:

$$\Delta(z) = -1 + \frac{1}{(1 - az)P(0, z)}; \quad a = \exp(-T/\tau), \quad (1)$$

где T — время, затрачиваемое на скачок из одного узла в другой; τ — время жизни частицы, и

$$P(0, z) = \frac{1}{(2\pi)^3} \iiint_{-\pi}^{+\pi} \frac{d\theta}{1 - z\lambda(\theta)}. \quad (2)$$

Разлагая $\Delta(z)$ по степеням z в окрестности $z = 0$, получаем Δ_n и интересующие нас вероятности. Для Δ_n получена приближенная формула

$$\Delta_n = E \left[1 + \frac{2E}{(2\pi)^{3/2} \sigma_1 \sigma_2 \sigma_3} \frac{1}{\sqrt{n}} + \dots \right], \quad (3)$$

где $E = (P(0,1))^{-1}$ — так называемая мощность ловушки; величины $\sigma_1^2 = \sum s_1^2 P(\vec{s})$ связаны с коэффициентами диффузии соотношением $D_1 = \sigma_1^2 a_1^2 / 2$ (a_1 — расстояние до ближайшей молекулы).

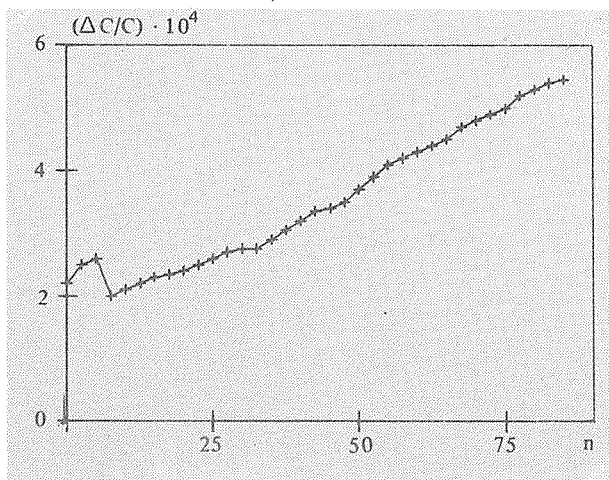
Для простых решеток Δ_n можно вычислить точно. Вычисления проведены для простой кубической решетки ($\lambda(\theta) = (\cos\theta_1 + \cos\theta_2 + \cos\theta_3)/3$). Разложим $P(0,z)$ в ряд по степеням z :

$$P(0,z) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{-\pi}^{+\pi} \frac{d^3\theta}{1 - z\lambda(\theta)} = \frac{1}{(2\pi)^3} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\int_{-\pi}^{+\pi} \lambda^n(\theta) d^3\theta \right] z^n =$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{k_1+k_2+k_3=n} \frac{1}{6^n} \frac{z^n}{(k_1/2)!^2 (k_2/2)!^2 (k_3/2)!^2}, \quad (4)$$

где суммирование ведется по k_1, k_2, k_3 (коэффициенты при нечетных степенях z равны нулю). Умножая ряд на $1 - z$ и обращая полученный ряд с помощью ЭВМ, находим Δ_n .

Получая далее численные значения G_n , можно определить зависимость концентрации частиц от времени, т. е. получить кинетическую кривую тушения.

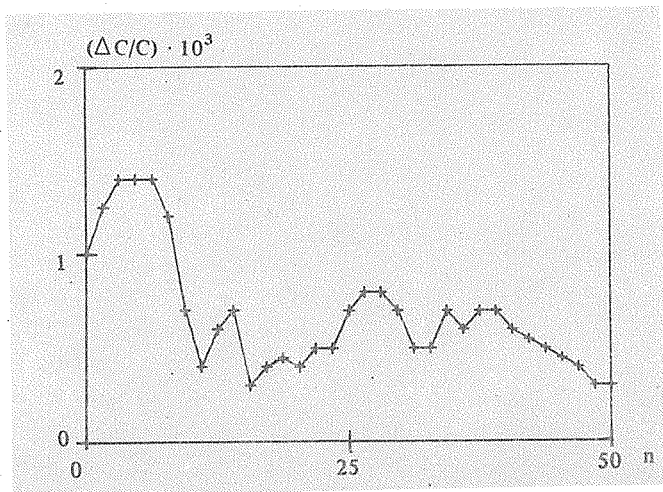


Р и с. 1. Относительная разность между кинетическими кривыми, рассчитанными по точной и аппроксимационной формулам (n — число прыжков).

На рис. 1 приведена относительная разность между точной кривой, рассчитанной по формуле (4), и кинетической кривой, полученной при помощи аппроксимационной формулы (3). Из рисунка видно, что (3) является удовлетворительным приближением.

Для проверки результатов /6/ (в основном формулы (3)) проведены машинные эксперименты. Задавалась кубическая решетка из 10^6 узлов; при помощи генератора случайных чисел с равномерным распределением рассаживались 10^4 ловушек и 10^4 частиц. Частицы в течение временного шага могли перемещаться на любой из 6 соседних узлов. Направление прыжка было равновероятным и также задавалось генератором случайных чисел. Частица, попавшая на ловушку, выбывала из рассмотрения. Строилась зависимость концентрации частиц от времени. На рис. 2 показана относительная разность кинетических кривых, полученных методом Монте-Карло и при помощи теории Пауэлла – Суса для простой кубической решетки. Из рисунка следует, что теория /6/ хорошо описывает диффузию триплетных экситонов по решетке с ловушками.

Кристаллические решетки реальных молекулярных кристаллов имеют, как правило, триклинную или моноклинную сингонию. Кроме того, в элементарной ячейке таких кристаллов имеется не одна, а несколько молекул. Поэтому непосредственное применение данной модели к реальным кристаллам невозможно. Однако в качестве первого приближения решетку реаль-



Р и с. 2. Относительная разность между кинетическими кривыми, построенными методом Монте-Карло и по теории Пауэлла – Суса для кубической решетки.

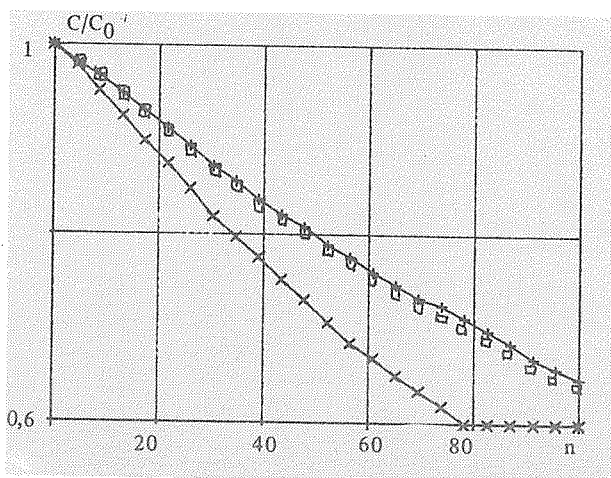
ного кристалла можно представить простой кубической, для которой вероятности перескоков вычисляются по формуле

$$D_i = W_i a_i^2 / T, \quad (5)$$

где D_i — коэффициенты диффузии в направлении i ; W_i — вероятности перескока в направлении i . Используя экспериментальные значения коэффициентов диффузии триплетных экситонов для антрацена /7/ и стильбена /8/, можно получить следующие вероятности перескоков, необходимых для моделирования:

Вероятность перескока	Антрацен	Стильбен
W_a	0,289	0,141
W_b	0,697	0,444
W_c	0,014	0,415

Для сопоставления машинного эксперимента с результатами /6/ остается только вычислить $P(0,1)$ для конкретных решеток. На рис. 3 представлены результаты моделирования по методу Монте-Карло и результаты расчета по формуле (3) для антрацена. Для сравнения приведена кинетическая кривая



Р и с. 3. Кинетические кривые, построенные методом Монте-Карло (x) и по теории Пауэрлла — Суса (□) для решетки антрацена и для кубической решетки (./).

для простой кубической решетки. Анизотропия решетки приводит к значительному изменению кинетической кривой тушения.

Таким образом, в первом приближении кинетические кривые затухания для реальных молекулярных кристаллов с ловушками, обусловленные диффузией триплетных экситонов, можно оценивать с помощью аппроксимационных формул. Следует отметить необходимость дальнейшего расширения данной модели на случай нескольких молекул в элементарной ячейке.

Авторы благодарны Н.Д. Жевандрову за ценные консультации.

Поступила в редакцию 3 июня 1985 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Movashar B. et al. Solid St. Comm., **39**, 1179 (1981).
2. Zumofen G., Blumen A. Chem. Phys. Letters, **88**, 63 (1982).
3. Kopelman R. et al. Phys. Rev., **B29**, 3747 (1984).
4. Sworakowsky J. Mol. Cryst. Liq. Cryst., **11**, 1 (1970).
5. Вербицкий С. С. и др. Письма в ЖЭТФ, **33**, 144 (1981).
6. Soos Z., Powell R. C. Phys. Rev., **B6**, 4035 (1972).
7. Ern V. Phys. Rev. Letters, **22**, 343 (1969).
8. Вербицкий С. С. и др. Оптика и спектроскопия, **55**, 664 (1983).