

# ПРОЯВЛЕНИЕ СПИН-СЕЛЕКТИВНОСТИ РАСПАДА СИНГЛЕТНЫХ ЭКСИТОНОВ НА ПАРЫ ТРИПЛЕТОВ В КИНЕТИКЕ РАСПАДА ЭКСИТОНОВ В ПЛЕНКАХ РУБРЕНА

© 2024 г. А. И. Шушин<sup>1\*</sup>, С. Я. Уманский<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 28.12.2023;  
после доработки 10.01.2024;  
принята в печать 22.01.2024

Кинетика распада синглетного возбужденного ( $S_1$ ) состояния (РСС), т.е. расщепление  $S_1$  на пару триплетных (Т) экситонов (ТТ-пару), как известно, подвержена существенному влиянию спин-селективной обратной ТТ-аннигиляции (ТТА), которая проявляется в магнитных эффектах в ТТА и, в частности, в магнитозависимости РСС-кинетики. В работе в рамках модели двух состояний (МДС) предложен метод описания магнитных эффектов в РСС-кинетике с корректным учетом стохастической миграции Т-экситонов, проявление которой трактуется как результат переходов между двумя состояниями: [ТТ]-состоянием взаимодействующих экситонов (на малых Т–Т-расстояниях) и [Т+Т]-состоянием свободно диффундирующих экситонов (на больших Т–Т-расстояниях). В рамках МДС получено аналитическое выражение для магниточувствительной части РСС-кинетики. Это выражение применено для анализа РСС-кинетики, измеренной в аморфных пленках рубрена в отсутствие магнитного поля ( $B \approx 0$  и в поле  $B \approx 8$  кГс).

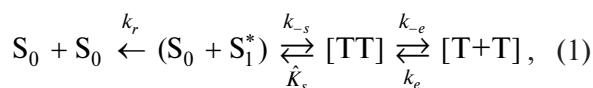
**Ключевые слова:** распад синглета, триплет-триплетная аннигиляция.

**DOI:** 10.31857/S0207401X24120106

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Распад синглетного возбужденного ( $S_1$ ) состояния (РСС), т.е. расщепление состояния на пару триплетных (Т) экситонов (ТТ-пару) является важным фотофизическим процессом, оказывающим серьезное влияние на фотоэлектрические и спинtronные свойства органических полупроводников, важные для приложений [1–3]. Эксперименты по изучению этого процесса активно проводятся в течение многих лет [1–3]. Интенсивные экспериментальные исследования обусловливают большой интерес к развитию теории для их описания [3–13].

Теоретический анализ характерных свойств кинетики РСС обычно проводится в рамках кинетической схемы



в которой все стадии традиционно трактуются как процессы первого порядка. Первичная стадия

РСС представляет собой переход со скоростью  $k_s$  из возбужденного состояния ( $S_0 + S_1^*$ ) в промежуточное [ТТ]-состояние (далее называемое *c*-состоянием) пары взаимодействующих Т-экситонов в синглетном состоянии. Эволюция [ТТ]-состояния определяется ТТ-аннигиляцией (ТТА), диссоциацией в состояние пар независимо мигрирующих (диффундирующих) Тэкситонов, обозначаемое как [Т+Т]-состояние (а также *e*-состояние), и обратным захватом в [ТТ]-состояние со скоростями  $\hat{K}_s$ ,  $k_e$  и  $k_{-e}$  соответственно. Отметим, что ТТА является спин-селективным процессом (со скоростью  $\hat{K}_s$ , зависящей от полного спина  $S = S_a + S_b$  ТТ-пары (см. (4))), что обуславливает зависимость РСС-кинетики от магнитного поля, описание которой запланировано в данной работе. Распад  $S_1$ -состояния сопровождается также деактивацией состояния со скоростью  $k_r$ .

Исследуемой величиной традиционно является интенсивность флуоресценции  $I_{S_1}(t)$  из  $S_1^*$ -состояния, обычно ассоциирующаяся с РСС-кинетикой. В нашей работе мы будем анализировать

нормированную РСС-кинетику  $p_s^{ex}(t) = I_{S_1}(t)/I_{S_1}(0)$ . Следует заметить, что поведение  $p_s^{ex}(t)$  целиком определяется временной зависимостью заселенности  $p_s(t)$   $S_1^*$ -состояния (для которой  $p_s(0)=1$ ), поскольку  $I_{S_1}(t) = k_r p_s(t)$  и, следовательно,  $p_s^{ex}(t) = p_s(t)$ . В соответствии с этой формулой особенности магнитозависимости РСС-кинетики будут в дальнейшем анализироваться путем сравнения экспериментальной РСС-кинетики  $p_s^{ex}(t)$  с теоретически рассчитанной зависимостью  $p_s(t)$ .

В данной работе с использованием ранее предложенной модели двух состояний (МДС) [14–16], позволяющей корректно описать проявление диффузионной миграции Т-экстонов в РСС-кинетике (см. разд. 2), мы проведем анализ влияния внешнего магнитного поля на кинетику РСС-процессов. Это влияние, как известно, является следствием воздействия поля на ТТА-кинетику, в котором существенно проявляются кинетические особенности ТТА-реакции. В рамках МДС получено аналитическое выражение для РСС магниточувствительной части РСС-кинетики, позволившее корректно описать экспериментальную магнитозависимость кинетики в аморфных пленках рубрина [14, 15].

## 2. МОДЕЛЬ РАСПАДА СИНГЛЕТНОГО СОСТОЯНИЯ

Для описания вышеупомянутых характерных свойств РСС-кинетики предлагается обобщенная модель, в которой первая стадия,  $(S_0 + S_1^*) \leftrightarrow [TT]$ , трактуется как процесс первого порядка, а вторая стадия,  $[TT] \leftrightarrow [T + T]$ , 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) [TT]-состоянием взаимодействующих экстонов и [T+T]-состоянием свободно диффундирующих экстонов.

Заселенность  $p_s(t)$  состояния  $S_1^*$  контролируется пространственной и спиновой эволюцией ТТ-пар в [TT]- и [T+T]-состояниях, описываемой спиновыми матрицами  $\sigma(t)$  и  $\sigma(r, t)$  соответственно ( $r$  – межэкстонное расстояние). Эти матрицы удовлетворяют стохастическому уравнению Лиувилля [19], которое в приближении двух состояний записывается в форме трех связанных уравнений [6, 20, 21]:

$$\begin{aligned}\dot{p}_s &= -(k_{-s} + k_r)p_s + \text{Tr}(\hat{\mathbf{K}}_s \sigma), \\ \dot{\sigma} &= S_l^{-1} K_+ \rho_l - (\hat{\mathbf{L}}_c + \hat{\mathbf{K}}_s + K_-) \sigma + k_{-s} \mathbf{P}_s p_s, \\ \dot{\rho} &= (D_r \nabla_r^2 - \hat{\mathbf{L}}_e) \rho + (S_l K_- \sigma - K_+ \rho_l) \delta(r - l),\end{aligned}\quad (2)$$

где  $S_l = (4\pi l^2)^{-1}$ ,  $D_r$  – коэффициент относительной диффузии,  $\nabla_r^2 = r^{-2} \partial_r (r^2 \partial_r)$  – радиальная часть оператора Лапласа;  $\rho_l(t) = \rho(l, t)$ .

Члены, пропорциональные  $K_{\pm}$ , представляют переходы между состоянием ([TT]) внутри ямы радиуса  $l$  и состоянием ([T+T]) свободной диффузии вне ямы. Величины  $K_{\pm}$  удовлетворяют соотношению детального равновесия [16–18]. В этой работе мы рассмотрим реалистичный предел быстрой релаксации ТТ-пар в [TT]-состоянии, в котором это соотношение представляется формулой

$$K_{\pm} \rightarrow \infty \text{ and } K_+ / K_- = Z_w / l^2, \quad (3)$$

в которой  $Z_w$  – статистическая сумма состояния внутри ямы. В частности, для процесса диффузионного выхода из ямы [16–18]

$$Z_w = \int_{r < l} dr r^2 \exp\{-U(r)/k_B T\} \sim \exp(\varepsilon_b/k_B T),$$

где  $U(r)$  – потенциал взаимодействия между частицами типа потенциальной ямы с радиусом, определяемым соотношением  $U(l) \approx k_B T$  и глубиной  $\varepsilon_b$ . Выражение (3) показывает, что в исследуемом процессе величина отношения  $K_+ / K_-$  определяется особенностями ТТ-взаимодействия в [TT]-состоянии. В нашей работе эта величина рассматривается как подгоночный параметр.

В уравнении (2) члены

$$k_{-s} \mathbf{P}_s p_s, \quad \hat{\mathbf{K}}_s \sigma = \frac{1}{2} k_s (\mathbf{P}_s \sigma + \sigma \mathbf{P}_s), \quad (4)$$

в которых оператор  $\mathbf{P}_s = |S\rangle \langle S|$  проекции на синглетное ( $S$ ) состояние ТТпары, описывают спин-селективную генерацию ТТ-пар (в результате распада  $S_1^*$ -состояния со скоростью  $k_{-s}$ ) и ТТА (со скоростью  $k_s$ ) [6, 20, 21] соответственно. Операторы  $\hat{\mathbf{L}}_c$  и  $\hat{\mathbf{L}}_e$ , определяемые как ( $\hbar = 1$ )

$$\hat{\mathbf{L}}_v \rho = \hat{\mathbf{W}}_v \rho + i(\mathbf{H}_v \rho - \rho \mathbf{H}_v), \quad v = c, e, \quad (5)$$

для любой матрицы плотности  $\rho$ , контролируют спиновую эволюцию в [TT]- и [T+T] – состояниях. В этой формуле  $\hat{\mathbf{W}}_v$  – оператор спиновой релаксации в состоянии  $v$  ТТ-пары (точная форма оператора обсуждается ниже) и

$$\mathbf{H}_v = \mathbf{H}_Z + \mathbf{H}_{T_v}^a + \mathbf{H}_{T_v}^b, \quad (6)$$

— спин-гамильтониан ТТ-пары в магнитном поле  $B$  (направленном вдоль оси  $z$ ), в котором слагаемое  $\mathbf{H}_Z = g\beta B(\mathbf{S}_a^z + \mathbf{S}_b^z)$  описывает зеемановское взаимодействие спинов с магнитным полем и

$$\mathbf{H}_{T_v}^\mu = D\left[(\mathbf{S}_\mu^{z_v})^2 - \frac{1}{3}\mathbf{S}_\mu^2\right] + E\left[(\mathbf{S}_\mu^{x_v})^2 - (\mathbf{S}_\mu^{y_v})^2\right]. \quad (7)$$

— расщепление в нулевом поле (РНП) в экситоне  $\mu$ , ( $\mu = a, b$ ),  $\mu$  в состоянии  $v$  ( $v = c, e$ ). В формуле (7)  $\mathbf{S}_\mu^{j_v}$  — проекция спина Т-экситона  $\mu$  на собственную ось  $j_v$ , ( $j_v = x_v, y_v, z_v$ ) тензора РНП [1–3, 19].

Точное представление гамильтониана (6) зависит от исследуемых процессов (1). В нашей работе мы рассмотрим РСС-процессы в аморфных молекулярных полупроводниках, в которых Т-экситоны совершают быстрые прыжки по хаотически ориентированным молекулам, приводящие к усреднению РНП (со средней по ориентациям РНП  $\bar{\mathbf{H}}_{T_v}^\mu = 0$ ) и быстрой спиновой релаксации (см. ниже) [19]. В таких процессах спиновая эволюция с хорошей точностью описывается гамильтонианом  $\mathbf{H}_v \approx \mathbf{H}_Z$  [19], а также спиновой релаксацией  $\hat{\mathbf{W}}_v$  (см. формулу (5)), обусловленной быстро флюктуирующими РНП взаимодействием (7).

Когерентная спиновая эволюция в ТТ-паре (контролируемая спин-гамильтонианами  $\mathbf{H}_v \approx \mathbf{H}_Z$ ) удобно описывается в полном базисе из девяти состояний, представляемых в виде произведений  $|j_a j_b\rangle = |j_a\rangle |j_b\rangle$  состояний  $|j_\mu\rangle$ , ( $j_\mu = 1 - 3$ ) отдельных Т-экситонов. В дальнейшем нам будет удобно использовать базис собственных векторов гамильтониана Зеемана ( $\mathbf{H}_Z^\mu = g\beta B \mathbf{S}_\mu^z$ ):  $|j_\mu = 0, \pm 1\rangle$ , определяемых соотношением  $\mathbf{S}_\mu^z |j_\mu\rangle = j_\mu |j_\mu\rangle$  (далее мы также будем обозначать векторы как  $|j_\mu = 0, \pm 1\rangle$ ). Например, в этом базисе  $|S\rangle$  вектор представляется в виде

$$|S\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}}(|00\rangle - |+-\rangle - |+-\rangle). \quad (8)$$

Кинетическая схема (1) подразумевает для уравнений (2) начальное условие

$$p_s(t = 0) = 1 \text{ и } \sigma(t = 0) = \rho(t = 0) = 0, \quad (9)$$

и граничное условие  $\rho(r, t)$  при  $r = l$ :  $\partial_r \rho|_{r=l} = 0$ .

Уравнения решаются с использованием преобразования Лапласа по времени, определяемого как

$$\tilde{\phi}(\varepsilon) = \int_0^\infty dt \phi(t) e^{-\varepsilon t} [ \phi(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\infty}^{i\infty} d\varepsilon \tilde{\phi}(\varepsilon) e^{\varepsilon t} ].$$

Решение уравнений (1) дает, в частности, для определения  $\tilde{p}_s(\varepsilon)$  формулу

$$\tilde{p}_s(\varepsilon) = \left\{ \varepsilon + k_{rs} - k_{-s} \text{Tr}[\hat{\mathbf{K}}_s(\hat{\mathbf{G}}_\varepsilon \mathbf{P}_s)] \right\}^{-1}. \quad (10)$$

Здесь  $\mathbf{P}_s = |S\rangle\langle S|$  — проекционный оператор,  $k_{rs} = k_r + k_{-s}$  и

$$\hat{\mathbf{G}}_\varepsilon = \left[ \varepsilon + \hat{\mathbf{L}}_e + \hat{\mathbf{K}}_s + \hat{\mathbf{K}}_e(\varepsilon) \right]^{-1} \quad (11)$$

— образ Лапласа функции эволюции для [ТТ]-состояния, распадающегося с эффективной скоростью, определяемой как

$$\hat{\mathbf{K}}_e(\varepsilon) = k_e + \hat{\mathbf{x}}_e, \quad \hat{\mathbf{x}}_e = \xi_e [k_e(\varepsilon + \hat{\mathbf{L}}_e)]^{1/2}. \quad (12)$$

В этой формуле

$$k_e = D_r l / Z_w, \quad \xi_e = (l^2 k_e / D_r)^{1/2}. \quad (13)$$

Следует заметить, что скорость  $\hat{\mathbf{K}}_e(\varepsilon)$  существенно определяет кинетику диффузионно-ассистируемой ТТА [6, 20, 21] и, следовательно, РСС-кинетику. Весьма примечательным является слагаемое  $\hat{\mathbf{x}}_e$ , которое обуславливает неэкспоненциальное поведение РСС-кинетики на больших временах ( $p_s(t) \sim t^{-3/2}$ ). Заметим, что  $\hat{\mathbf{x}}_e$  растет с возрастанием параметра  $\xi_e$  из (13), что обуславливает ожидаемую большую величину эффекта Тмиграции в РСС-кинетике при  $\xi_e > 1$

Расчет  $\tilde{p}_s(\varepsilon)$  с использованием формулы (10) — сложная проблема, которую, однако, можно существенно упростить в рамках приближения Джонсона–Меррифилда (ПДМ) [4, 5].

### 3. ПРИБЛИЖЕНИЕ ДЖОНСОНА–МЕРРИФИЛДА

Приближение дает возможность свести сложные операции с элементами спиновых матриц плотности ТТ-пар к операциям только с заселенными состояниями, т.е. с диагональными матричными элементами в базисе собственных состояний гамильтониана  $\mathbf{H}_v$ , определенного в (6); см. ниже. Малое влияние недиагональных элементов (для  $\|\mathbf{H}_c\|/k_{s,e} \gg 1$  [6, 20]) обусловлено их быстрыми осцилляциями.

Для удобного представления результатов, получаемых в ПДМ, мы введем дополнительные обозначения. Напомним, что для любой составной спиновой системы с  $N$  состояниями ( $|j_a j_b\rangle = |j_a\rangle |j_b\rangle$ ) второе и третье из уравнений (2) являются системами  $N^2$  уравнений для элементов спиновых матриц плотности  $\sigma$  и  $\rho$ , т.е. компонент

векторов в базисе “состояний”  $|j_a j_b\rangle = \langle j'_a j'_b|$  в пространстве Лиувилля [22]. В ПДМ эти системы сводятся к системам  $N$  уравнений для компонентов векторов “вдоль” собственных векторов

$$|j_a j_b\rangle = |j_a j_b\rangle \langle j_a j_b|, \quad (14)$$

соответствующих диагональным элементам матриц плотности.

С использованием этих обозначений ПДМ-формула для  $\tilde{p}_s(\varepsilon)$  записывается как [20, 21]

$$\tilde{p}_s(\varepsilon) = \left[ \varepsilon + k_{rs} - N k_{-s} (e | \hat{K}_s \hat{G}(\varepsilon) \hat{P}_s | e) \right]^{-1}. \quad (15)$$

Здесь  $k_{rs} = k_r + k_{-s}$ ,  $N$  – общее число спиновых состояний ТТ-пары ( $N = 9$ ), а также

$$|e\rangle = N^{-1} \sum_{j_a j_b} |j_a j_b\rangle, \quad (e| = \sum_{j_a j_b} \langle j_a j_b| \quad (16)$$

– нормированный вектор равновесного состояния и соответствующий сопряженный вектор  $|(e|e)=1\rangle$  и

$$\hat{K}_s = k_s \hat{P}_s, \quad$$

где  $\hat{P}_s = \sum_{j_a j_b} C_{j_a j_b}^s |j_a j_b\rangle \langle j_a j_b|$  (17)

– матрица ТТА-скоростей, пропорциональная матрице  $\hat{P}_s$  весов (а именно  $C_{j_a j_b}^s = |\langle S | j_a j_b \rangle|^2$ ) состояния в состояниях  $|j_a j_b\rangle$  ТТ-пары, удовлетворяющих условию  $\sum_{j_a j_b} C_{j_a j_b}^s = 1$ ,

$$\hat{G}(\varepsilon) = \left\{ \varepsilon + k_e + \hat{K}_s + \hat{W}_c + \xi_e [k_e (\varepsilon + \hat{W}_e)]^{1/2} \right\}^{-1} \quad (18)$$

– функция эволюции для комбинированного состояния, в которой  $\hat{W}_v$  – матрицы скоростей спин-решеточной релаксации для ТТ-пар в состояниях  $v = c, e$  [20, 21]. В нашем анализе мы будем использовать модель, в которой матрица  $\hat{W}_v$  представляется в простейшей аналитической форме:

$$\hat{W}_v = w_v(B) \hat{Q}, \quad \hat{Q} = \hat{E} - |e\rangle \langle e|. \quad (19)$$

В этом выражении  $\hat{Q}$  – проекционный оператор ( $\hat{Q}^2 = \hat{Q}$ ), в котором  $\hat{E} = \sum_{j_a j_b} |j_a j_b\rangle \langle j_a j_b|$ . Простая модель релаксации (19) позволяет вывести формулу для РСС-кинетики в аналитической форме (см. ниже).

В модели (19) формула для  $\tilde{p}_s(\varepsilon)$ , представленной выражением (15), все еще довольно сложна в общем случае. В некоторых системах, однако, РСС-кинетика может удобно анализироваться в простой модели двух групп спиновых состояний (МДГС):  $n_r$  равнореакционных состояний, обо-

значаемых в дальнейшем как  $|j_r\rangle$ , которые оказываются кинетически эквивалентными реакционными спиновыми состояниями (ЭРС), вносящими одинаковый вклад в  $\tilde{p}_s(\varepsilon)$ , и  $n_n = N - n_r$  кинетически эквивалентных нереакционных состояний (ЭНС)  $|j_n\rangle$ . Эти свойства дают возможность свести проблему  $N$  связанных состояний к проблеме только двух спиновых состояний [20]:

$$|e_\alpha\rangle = n_\alpha^{-1} \sum_{j_\alpha}^{n_\alpha} |j_\alpha\rangle, \quad \alpha = n, r, \quad (20)$$

и  $(e_\alpha| = \sum_{j_\alpha}^{n_\alpha} \langle j_\alpha|$ . В базисе (20) матрицы  $\hat{W}_v$  и  $\hat{K}_s$  записываются как

$$\hat{W}_v = w_v [\zeta_r (\hat{P}_{rr} - \hat{P}_{nr}) + \zeta_n (\hat{P}_{nn} - \hat{P}_{rn})], \quad (21)$$

$$\hat{K}_s = k_s \hat{P}_{rr}, \quad (22)$$

где  $\hat{P}_{\alpha\alpha'} = |e_\alpha\rangle \langle e_{\alpha'}|$ , и  $\zeta_\alpha = 1 - n_\alpha/N$ , ( $\alpha = r, n$ ). В рамках подхода двух эффективных состояний, объединяющих заселенности ЭРС- и ЭНС-групп состояний, общая формула (15) сводится к простому выражению [20]:

$$\tilde{p}_s(\varepsilon) = \left[ \varepsilon + k_{rs} - \frac{(k_{-s} \kappa_s) g_r(\varepsilon)}{1 - \zeta_r \zeta_n \kappa_n^2(\varepsilon) g_r(\varepsilon) g_n(\varepsilon)} \right]^{-1}, \quad (23)$$

где  $k_{rs} = k_r + k_{-s}$ ,  $\kappa_s = k_s/n_r$  и

$$\kappa_n(\varepsilon) = w_c + \xi_e \left\{ [k_e (\varepsilon + w_e)]^{1/2} - (k_e \varepsilon)^{1/2} \right\}, \quad (24)$$

$$g_\alpha(\varepsilon) = \left[ \varepsilon + \kappa_{s_\alpha} + k_e + \kappa_n \zeta_\alpha + \xi_e (k_e \varepsilon)^{1/2} \right]^{-1}, \quad (25)$$

причем  $\alpha = r, n$  и  $\kappa_{s_r} = \kappa_s = k_s/n_r$ ,  $\kappa_{s_r} = 0$ .

Следует заметить, что любая дополнительная релаксация внутри рассмотренных двух групп: ЭРС ( $|j_r\rangle$ ) и ЭНС ( $|j_n\rangle$ ), не влияет на кинетическую зависимость  $p_s(t)$  вследствие равенства заселенности состояний в каждой из групп, сохраняющегося в течение всего РСС-процесса. Это означает, что  $p_s(t)$  определяется переходами между группами и что параметры  $w_v(B)$ ,  $v = c, e$ , в формуле (19) следует интерпретировать как скорости переходов именно между ЭРС- и ЭНС-группами, которые в принципе зависят от магнитного поля  $B$  (см. ниже разд. 4).

#### 4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В рамках предложенной интерпретации исследуемых РСС-процессов в аморфных молекулярных полупроводниках характерные свойства РСС-кинетики существенно определяются особенно-

стями (магнитозависимой) спиновой релаксации в Т-эксситонах и ее влияния на ТТА-кинетику. Эти особенности могут быть достаточно просто интерпретированы с использованием МДГС (20)–(25), описанной в разд. 3.

Следует отметить, что в применении к анализу РСС-процессов в рамках МДГС принадлежность состояний к группам ЭРС  $[[j_r]]$  и ЭНС  $[[j_n]]$  определяется величиной проекции спина  $S^z$  ТТ-пары:

$$\begin{aligned} [[j_r]] &\equiv [[00), |+-), |--]]; \quad (|S^z|=0); \\ [[j_n]] &\equiv [[\pm 0), |0 \pm); |\pm \pm)]; \quad (|S^z|=1; 2), \end{aligned} \quad (26)$$

т.е.  $N=9$ ,  $n_r=3$  и  $n_n=N-n_r=6$  ( $j_r=1, \dots, n_r$  и  $j_n=1, \dots, n_n$ ).

Основная цель нашей работы состоит в интерпретации и корректном описании магнитозависимой кинетики РСС-процессов в аморфных пленках рубрена, экспериментально исследованных в работах [14, 15]. Анализ мы начнем, однако, с обсуждения некоторых общих свойств РСС-кинетики, предсказываемых в рамках МДГС (20)–(25).

Проведенный анализ показывает, что в пределах слабых и сильных магнитных полей быстрая спин-решеточная релаксация приводит к простому описанию РСС-кинетики в одноканальном приближении с эффективными скоростями ТТА-процессов  $\varkappa_s = \varkappa_s^w = \frac{1}{9}k_s$  и  $\varkappa_s = \varkappa_s^{st} = \frac{1}{3}k_s$  соответственно [20], которое дает

$$\tilde{p}_s(\varepsilon) = \left[ \varepsilon + k_{rs} - \frac{k_{-s}\varkappa_s}{\varepsilon + \varkappa_s + k_e + \xi_e(k_e\varepsilon)^{1/2}} \right]^{-1}. \quad (27)$$

Формула (27) предсказывает существенное влияние Т-миграции на кинетику  $p_s(t)$ , проявляющееся в особой долговременной зависимости  $p_s(t) \sim \xi_e t^{-3/2}$ , обусловленной неаналитическим поведением  $\tilde{p}_s(\varepsilon)$  при малых  $\varepsilon$ :  $\tilde{p}_s(0) - \tilde{p}_s(\varepsilon) \sim \xi_e \varepsilon^{1/2}$  [20].

Высокая точность формулы (27) в пределе быстрой спин-решеточной релаксации (19) продемонстрирована на рис. 1 путем сравнения функции  $p_s(t)$  с нормированной РСС-кинетикой  $p_s^{ex}(t) = I_{S_1}(t)/I_{S_1}(0)$  (разд. 1), измеренной для аморфных пленок рубрена в отсутствие магнитного поля [20], когда ожидается быстрая спин-решеточная релаксация (см. ниже). Функция  $p_s(t)$  рассчитана с использованием  $k_{rs}$  и других скоростей, представленных в виде вектора параметров [20]

$$\mathbf{z} = (z_r, z_s, z_e, \xi_e), \quad z_q = k_q/k_{rs}, \quad (28)$$

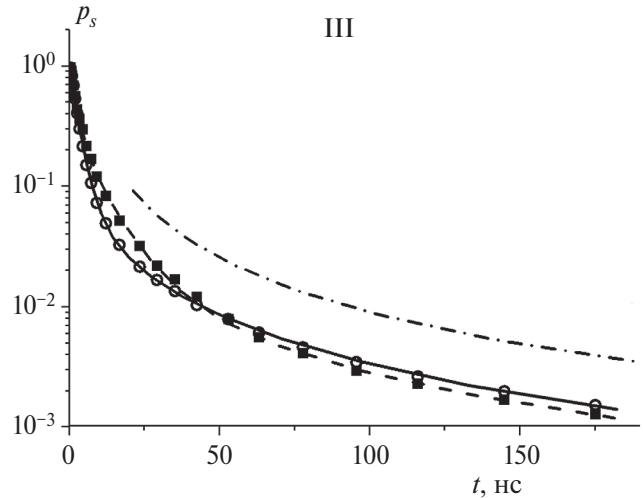


Рис. 1. Сравнение экспериментальной РСС-кинетики  $p_s^{ex}(t)$  для аморфных пленок рубрена при  $B \approx 0$  (кружки) и  $B \approx 8$  кГс (квадраты) [14, 15] с теоретической зависимостью  $p_s(t)$ , рассчитанной при  $B \approx 0$  (сплошная линия) и  $B \approx 8$  кГс (штриховая линия) с использованием формул (20)–(25). Расчет проведен для  $k_{rs} = 0.37$  нс<sup>-1</sup>, вектора  $\mathbf{z} = (0.2; 1.44; 0.14; 1.7)$  и других параметров, а также одинаковых скоростей спин-решеточной релаксации  $w_c/k_{rs} = w_e/k_{rs} = 0.25$  в [TT]- и [T+T]-состояниях. Для сравнения приведена также асимптотическая зависимость  $p_s(t) \sim t^{-3/2}$  (штрих-пунктирная линия).

где  $q = r, s, e$ . Расчет проведен для  $k_{rs} = k_r + k_{-s} = 0.37$  нс<sup>-1</sup>, вектора  $\mathbf{z} = (0.2; 1.44; 0.14; 1.7)$  и других параметров системы.

Аналогичная РСС-кинетика экспериментально наблюдалась также в магнитном поле  $\bar{B} \approx 8$  кГс [14]. Для интерпретации полученной РСС-кинетики  $p_s^{ex}(t)$  соответствующая теоретическая зависимость  $p_s(t)$  была рассчитана в предположении одинаковых скоростей спин-решеточной релаксации в состояниях [TT] и [T+T] (т.е.  $r$  и  $e$ ):  $w_c(\bar{B})/k_{rs} = w_e(\bar{B})/k_{rs} = 0.25$  в магнитном поле  $\bar{B} \approx 8$  кГс. Хорошее согласие кинетических зависимостей  $p_s^{ex}(t)$  и  $p_s(t)$  наблюдается на всех временах, включая большие, при которых  $p_s(t) \sim t^{-3/2}$  (рис. 1).

Заметим, что полученная оценка для скоростей релаксации  $\bar{w}_{c,e} = w_{c,e}(\bar{B})$  позволяет также оценить их величины  $w_{c,e}^0 = w_{c,e}(B \approx 0)$  при малых полях, принимая во внимание простое соотношение  $w_{c,e}^0/\bar{w}_{c,e} \sim (g\beta\bar{B})^2\tau_c^2 \sim 10^2$ , которое получается с использованием реалистической величины времени корреляции флуктуаций РНП (7), которое определяется временем прыжковой миграции Т-эксситонов:  $\tau_c \sim 10^{-1}$  нс [20]. В результате получаем  $w_{c,e}^0/k_{rs} \sim 25$ .

Важно также отметить, что выражения (20)–(25) корректно описывают экспериментально наблюдаемое пересечение РСС-функций  $p_s^{ex}(t)$ , соответствующих различным магнитным полям. Пересечение является результатом влияния магнитного поля на различные стадии РСС-процесса. Его анализ дает возможность получать важную информацию о характерных кинетических свойствах этих стадий.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе мы предложили простую и универсальную модель для описания кинетики РСС-процессов (1) в аморфных пленках органических полупроводников. Модель дает возможность детально анализировать влияние диффузионной миграции разделенных Т-экситонов на спин-селективную ТТА и, таким образом, на магниточувствительность РСС-кинетики.

В данной работе с использованием ранее предложенной модели двух состояний [16–18], позволяющей корректно описать проявление диффузионной миграции Т-экситонов в РСС-кинетике (см. разд. 2), мы проанализировали влияние внешнего магнитного поля на кинетику РСС-процессов. Это влияние, как известно, является следствием воздействия поля на ТТА-кинетику, в котором существенно проявляются кинетические особенности ТТА-реакции. В рамках МДС получено аналитическое выражение для РСС магниточувствительной части РСС-кинетики, позволившее корректно описать ее экспериментальную магнитозависимость в аморфных пленках рубрена [20].

Показано, что выражения (20)–(25) корректно описывают экспериментально наблюдаемое пересечение РСС-функций  $p_s^{ex}(t)$ , соответствующих различным магнитным полям. Пересечение является результатом влияния магнитного поля на различные стадии РСС-процесса. Его анализ дает возможность получать важную информацию о характерных кинетических параметрах анализируемых этапов РСС-процессов.

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.* // *Chem. Rev.* 2019. V. 119. 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. № 074703. <https://doi.org/10.1063/5.0078158>
7. *Tarasov V.V., Zorinians 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. *Шушин А.И., Уманский С.Я., Чайкина Ю.А.* // *Хим. физика.* 2023. Т. 42. № 7. С. 86. <https://doi.org/10.31857/S0207401X23070178>
10. *Шушин А.И., Уманский С.Я., Чайкина Ю.А.* // *Хим. физика.* 2023. Т. 42. № 12. С. 75. <https://doi.org/10.31857/S0207401X23120105>
11. *Уманский С.Я., Адамсон С.О., Ветчинкин А.С. и др.* // *Хим. физика.* 2023. Т. 42. № 4. С. 31. <https://doi.org/10.31857/S0207401X23040143>
12. *Ryansnyanskiy A., Biaggio I.* // *Phys. Rev. B.* 2011. V. 84. P. 193203. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.193203>
13. *Barhoumi T., Monge J.L., Mejatty M. et al.* // *Eur. Phys. J. B.* 2007. V. 59. P. 167.
14. *Piland G.B., Burdett J.J., Kurunthu D. et al.* // *J. Phys. Chem.* 2013. V. 117. P. 1224. <https://doi.org/10.1021/jp309286v>
15. *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>
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.* // *J. Chem. Phys.* 1992. V. 97. P. 1954. <https://doi.org/10.1063/1.463132>
19. *Steiner U.E., Ulrich T.* // *Chem. Rev.* 1989. V. 89. P. 514. <https://doi.org/10.1021/cr00091a003>
20. *Shushin A.I.* // *Chem. Phys. Lett.* 2017. V. 678. P. 283. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.04.068>
21. *Shushin A.I.* // *J. Chem. Phys.* 2019. V. 151. № 034103. <https://doi.org/10.1063/1.5099667>
22. *Blum K.* *Density Matrix Theory and Applications.* New York: Plenum Press, 1981.

# THE MANIFESTATION OF SPIN-SELECTIVITY OF THE SINGLET EXCITON DECAY INTO A PAIR OF TRIPLETS IN THE KINETICS OF THE EXCITON DECAY IN RUBRENE FILMS

A. I. Shushin\*, S. Ya. Umanskii

*Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

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

The kinetics of singlet fission (SF) (i.e. spontaneous splitting of the excited singlet state into a pair of triplet (T) excitons (TT-pair)) is known to be essentially affected by TT-annihilation (TTA), which manifests in magnetic field effects on the TTA and, in particular, in the magnetic-field dependence of the SF-kinetics. In this work, within the two-state model (TSM), the method of treating the magnetic field effects on the SF-kinetics, which allows for the correct description of the manifestation of stochastic migration of Texcitons assuming that the manifestation results from transition from two states of coupled and freely diffusing T-excitons. Within the TSM the analytical expression for the magnetic-field-dependent part of the SF-kinetics is derived. This expression is applied to the analysis of the SF-kinetic measured in amorphous rubrene films in the absence magnetic field and in the field  $B = 8$  kGs.

**Keywords:** singlet fission, triplet-triplet annihilation.

## REFERENCES

1. M.B. Smith, J. Michl, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **64**, 361 (2013).  
<https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-040412-110130>
2. D. Casanova, *Chem. Rev.* **118**, 7164 (2018).  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00601>
3. K. Miyata, F.S. Conrad-Burton, F. L. Geyer et al., *Chem. Rev.* **119**, 4261 (2019).  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00572>
4. R.E. Merrifield, *J. Chem. Phys.* **48**, 4318 (1968).  
<https://doi.org/10.1063/1.1669777>
5. A. Suna, *Phys. Rev. B* **1**, 1716 (1970).  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.1.1716>
6. A.I. Shushin, *J. Chem. Phys.*, **156**, 074703 (2022).  
<https://doi.org/10.1063/5.0078158>
7. V.V. Tarasov, G.E. Zorinians, A.I. Shushin et al., *Chem. Phys. Lett.* **267**, 58 (1997).  
[https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)00056-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)00056-0)
8. A.S. Vetchinkin, S.Ya. Umanskii, Ju. A. Chaikina et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* 2022. V. 16, P. 945.  
<https://doi.org/10.1134/S1990793122050104>
9. A.I. Shushin, S.Y. Umanskii, Y.A. Chaikina, *Russ. J. Phys. Chem. B* 2023. V. 17. P. 860.  
<https://doi.org/10.1134/S1990793123040176>
10. A.I. Shushin, S.Y. Umanskii, Y.A. Chaikina, *Russ. J. Phys. Chem. B* 2023. V. 17. P. 1403.  
<https://doi.org/10.1134/S1990793123060210>
11. S.Y. Umanskii, S.O. Adamson, A.S. Vetchinkin et. al. // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2023. V. 17. P. 346.  
<https://doi.org/10.1134/S199079312302032X>
12. A. Ryansnyanskiy, I. Biaggio, *Phys. Rev. B* **84**, 193203 (2011).  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.193203>
13. T. Barhoumi, J. L. Monge, M. Mejatty et al. *Eur. Phys. J. B*, **59**, 167 (2007).
14. G.B. Piland, J.J. Burdett, D. Kurunthu et al. *J. Phys. Chem.* **117**, 1224 (2013).  
<https://doi.org/10.1021/jp309286v>
15. G.B. Piland, J. Burdett, R.J. Dillon et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 2312 (2014).  
<https://doi.org/10.1021/jz500676c>
16. A.I. Shushin, *Chem. Phys. Lett.* **118**, 197 (1985).  
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(85\)85297-0](https://doi.org/10.1016/0009-2614(85)85297-0)
17. A.I. Shushin, *J. Chem. Phys.* **95**, 3657 (1991).  
<https://doi.org/10.1063/1.460817>
18. A.I. Shushin, *J. Chem. Phys.* **97**, 1954 (1992).  
<https://doi.org/10.1063/1.463132>
19. U.E. Steiner, T. Ulrich, *Chem. Rev.* **89**, 514 (1989).  
<https://doi.org/10.1021/cr00091a003>
20. A.I. Shushin, *Chem. Phys. Lett.* **678**, 283 (2017).  
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.04.068>
21. A.I. Shushin, *J. Chem. Phys.* **151**, 034103 (2019).  
<https://doi.org/10.1063/1.5099667>
22. K. Blum, *Density Matrix Theory and Applications*. (Plenum Press, New York, 1981).