

## КВАЗИСТАЦИОНАРНОЕ ПРИБЛИЖЕНИЕ ДЛЯ АНАЛИЗА ГЕМИНАЛЬНОЙ И БИМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТАДИЙ РАСПАДА СИНГЛЕТНОГО ЭКСИТОНА НА ПАРУ ТРИПЛЕТОВ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ

© 2025 г. А. И. Шушин\*

Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова  
Российской академии наук, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 17.01.2024

После доработки 07.02.2024

Принята в печать 20.02.2024

В работе исследована точность квазистационарного приближения для описания кинетики распада синглетного ( $S_1^*$ ) возбужденного состояния на пару триплетных (T) экситонов, обратная ТТ-аннигиляция (TTA) которых контролирует особенности поведения кинетики распада в молекулярных полупроводниках. Исследование проводилось в широком диапазоне времен: и малых, характерных для геминальной стадии TTA, и больших, типичных для бимолекулярной TTA. Предложены простые модели процессов, анализ которых показал хорошую точность формул, полученных в рамках квазистационарного приближения, при описании кинетики распада. Также установлена высокая точность интерполяционных формул для кинетических функций, которые объединяют выражения, описывающие кинетику на различных стадиях распада. Предложенные формулы позволили заметно упростить описание экспериментальных результатов.

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

**DOI:** 10.31857/S0207401X25010046

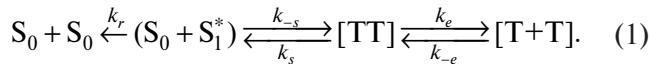
### 1. ВВЕДЕНИЕ

Фотофизические процессы в молекулярных полупроводниках являются очень важными для множества приложений и особенно для разработки эффективных технологий, касающихся преобразования солнечной энергии. Механизмы этих процессов активно исследуются в течение многих лет [1–3]. В частности, обнаружено, что существенное проявление вышеупомянутых фотофизических процессов обычно обусловлено эффективными процессами переноса энергии в исследуемых процессах и, например, эффективной миграцией и взаимодействием синглетных (S) и триплетных (T) экситонов. Эффективный перенос энергии, в частности, существенно контролирует кинетику флуоресценции, а также ряд важных явлений, сопровождающих этот процесс, таких как ап- и даун-конверсия поглощаемой энергии [1–15].

В нашей работе рассматриваются кинетические особенности очень важного типа этих процессов – спонтанного распада синглетного воз-

бужденного состояния ( $S_1^*$ ) на пару T-экситонов, называемого в литературе “singlet fission (SF)”. В дальнейшем в статье для обозначения процесса распада синглетного состояния мы будем использовать именно аббревиатуру “SF”. Образующиеся в рассматриваемом процессе пары T-экситонов, как предполагается, могут либо повторно встречаться (и обратно реагировать путем геминальной ТТ-аннигиляции (g-TTA)), либо диссоциировать, образуя пары свободных T-экситонов (и тем не менее аннигилировать путем бимолекулярной TTA (b-TTA)). Важно отметить, что в реалистическом пределе малых концентраций T-экситонов геминальная (кратковременная) и бимолекулярная (долговременная) стадии TTA-процессов существенно разделены во времени, что приводит и к аналогичному существенному разделению во времени соответствующих геминальной (g-SF) и бимолекулярной (b-SF) стадий общего SF-процесса.

Традиционно SF-кинетика исследуется с использованием кинетической схемы [1–3]



Первая стадия SF-процесса представляет собой переход (со скоростью  $k_{-s}$ ) из начального состояния  $(S_0 + S_1^*)$  в [TT]-состояние пары взаимодействующих Т-экситонов (далее называемое  $s$ -состоянием). Эволюция ТТ-пар в [TT]-состоянии контролируется ТТА (со скоростью  $k_s$ ), а также диссоциацией в [T+T]-состояние (или  $e$ -состояние) пары свободных Т-экситонов и повторным захватом в [TT]-состояние со скоростями  $k_e$  и  $k_{-e}$  соответственно. Процесс также сопровождается дезактивацией  $S_1^*$ -состояния со скоростью  $k_r$ .

В рамках этой схемы геминальная  $g$ -SF-стадия кинетики (на малых временах) описывается в терминах интенсивности флуоресценции  $I_g(t)$  из состояния  $S_1^*$  на временах, соответствующих их коротковременной, т.е.  $g$ -SF-стадии. Что касается долговременной бимолекулярной  $b$ -SF-стадии, т.е. интенсивности флюоресценции  $I_b(t)$  на больших временах, эта часть флуоресценции возникает в результате распада  $S_1^*$ -состояний, которые генерируются в результате обратимой бимолекулярной реакции ТТА (в [T+T]-состоянии). Экспериментальная SF-кинетика обычно анализируется в терминах нормированной интенсивности флюоресценции из  $S_1^*$ -состояния [1, 2]:

$$y_v(t) = I_v(t)/I_g(0), \quad v = g, b. \quad (2)$$

В этом определении функция  $I_v(t) = k_r n_s^v(t)$  представляет собой интенсивность наблюдаемой флюоресценции,  $n_s^v(t)$  – концентрация возбужденных состояний  $S_1^*$  на стадии  $v$  ( $v = g, b$ ),  $n_s^g(t=0) = n_{s_i}$  – начальная концентрация  $S_1^*$ -состояний и  $y_v(t)$  – соответствующие нормированные заселенности  $S_1^*$ -состояний. Нормировка (2) подразумевает выполнение начального условия:  $y_g(t=0) = 1$ .

Данная работа посвящена анализу кинетических свойств SF-процесса (1) в широком диапазоне времен. Анализ мы будем проводить в рамках модели двух состояний (МДС) [16–18], которая позволяет достаточно точно описать влияние диффузионной миграции Т-экситонов на ТТА и, таким образом, – на SF-кинетику. В рамках МДС эффекты миграции трактуются в терминах переходов между кинетически связанными состояниями: [TT]-состояния взаимодействующих ТТ-пар и [T+T]-состояния пар экситонов, совершающих изотропную относительную диффузию в трехмерном (3D) пространстве.

С использованием предложенного подхода получены выражения для  $g$ -SF и  $b$ -SF кинетических зависимостей  $y_g(t)$  и  $y_b(t)$ . Эти выражения объединены в одну интерполяционную формулу для кинетической зависимости  $y(t)$ , корректно описывающую SF-кинетику как на малых, так и на больших временах. В частности, эта формула позволяет с хорошей точностью описать SF-кинетику, измеренную в пленках, содержащих наночастицы рубена, распределенных в поливиниловом спирте [7], в широком диапазоне времен. Полученное выражение для  $y(t)$  предсказывает заметный эффект диффузионно-ассистируемой ТТА в форме SF-кинетики, проявляющийся в гладком переходе от кинетической зависимости  $y(t)$  к  $y_b(t)$  с увеличением времени.

## 2. КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ SF-ПРОЦЕССА

В этом разделе в рамках двух моделей проведен анализ кинетики SF-процессов (1) в аморфных молекулярных полупроводниках в широком диапазоне времен, включающем как малые времена, соответствующие геминальным процессам, так и большие, на которых SF-кинетика определяется бимолекулярными процессами.

Следует заметить, что SF-процессы являются спин-селективвыми (и обуславливают, в частности, магнитозависимость их кинетики [19]). Кинетика подобных процессов описывается стохастическим уравнением Лиувилля (СУЛ) для спиновой матрицы плотности системы, которое представляет собой сложную систему многих уравнений, описывающих эволюцию большого числа спиновых состояний системы. Для упрощения анализа мы рассмотрим кинетику SF-процессов в реалистичном пределе быстрой спин-решеточной релаксации (в ТТ-парах), обычно реализующимся в процессах в аморфных полупроводниках. Этот предел наблюдается вследствие сильных флуктуаций взаимодействия нулевого поля в Т-экситонах [20], обусловленных миграцией последних по объему образца. В пределе быстрой релаксации, приводящем к почти полному усреднению эффектов спин-селективности, СУЛ существенно упрощается, сводясь к заметно меньшему количеству уравнений для функций (усредненных матриц плотности) [20, 21].

Две упомянутые модели можно представить следующим образом:

1) первая модель представляет собой полуэмпирическую кинетическую модель, основанную на использовании нелинейных кинетических уравнений, правая часть которых является комбинацией вкладов линейных слагаемых, контролирующих коротковременную (геминальную) g-SF-стадию процесса, и нелинейных (квадратичных по концентрации Т-эксситонов) слагаемых, определяющих долговременную (бимолекулярную) b-SF-стадию кинетики. Эта модель будет использована для анализа приближений и оценки точности методов трактовки кинетики процессов;

2) вторая модель представляет собой реалистичную модель двух кинетически связанных состояний [16–18], описывающую проявление относительного движения диффундирующих Т-эксситонов, которые генерируются при диссоциации ТТ-пар, рожденных в результате первичного распада  $S_1^*$ -состояния со скоростью  $k_{-s}$  (см. (1)).

### Полуэмпирическая кинетическая модель.

В упрощенной формулировке кинетические уравнения полуэмпирической модели, описывающей SF-кинетику в соответствии с кинетической схемой (1) в широком диапазоне времен геминальной и бимолекулярной ТТА-стадий, записываются в виде

$$\begin{aligned} \bar{n}_s/dt &= -(\bar{k}_r + \bar{k}_{-s})\bar{n}_s + \bar{k}_a\bar{n}_T, \\ d\bar{n}_T/dt &= 2\bar{k}_{-s}\bar{n}_s - k_d\bar{n}_T - 2\bar{k}_a\bar{n}_T. \end{aligned} \quad (3)$$

Уравнения (3) описывают упрощенный вариант SF-процесса (1), в котором не учитывается эффект [TT]-состояния взаимодействующих Т-эксситонов.

В этих уравнениях  $\bar{n}_s(t)$  и  $\bar{n}_T(t)$  – концентрации возбужденных  $S_1^*$ -состояний и Т-эксситонов в образце, соответственно:  $\bar{k}_r$  –  $\bar{k}_{-s}$  – константы скорости, определенные во Введении,  $k_d$  – скорость гибели Т-эксситонов, а  $\bar{k}_a$  – константа скорости бимолекулярного ТТА-процесса.

В соответствии с кинетической схемой процесса (1) уравнения (3) необходимо решать с начальным условием

$$\bar{n}_s(t=0) = \bar{n}_{s_i}, \quad \bar{n}_T(t=0) = 0. \quad (4)$$

В работе будет проанализирован наиболее реалистичный предел малых начальных концентраций  $n_{s_i}$ , определяющийся неравенством

$$n_{s_i} \ll \bar{k}_{rs}/\bar{k}_a, \quad (5)$$

в котором  $\bar{k}_{rs} = \bar{k}_r + \bar{k}_{-s}$ .

Важно отметить, что условие (5) гарантирует малость как  $\bar{n}_s(t)$ , так и  $\bar{n}_T(t)$  на всех временах, что, в свою очередь, обуславливает существенное разделение во времени двух стадий SF-процесса, описываемого уравнениями (3): коротковременной, g-SF, и долговременной, b-SF (см. ниже).

В дальнейшем систему уравнений (3) полезно проанализировать в адиабатическом (квазистационарном) приближении, основанном на использовании существенной разницы характерных времен  $\bar{\tau}_g = \bar{k}_{rs}^{-1}$  и  $\bar{\tau}_b = (\bar{k}_a n_{s_i})^{-1}$  соответственно g-SF и b-SF-стадий в пределе (5):

$$\bar{\theta} = \bar{\tau}_g/\bar{\tau}_b = \bar{k}_a n_{s_i} / \bar{k}_{rs} \ll 1. \quad (6)$$

В этом приближении в низшем порядке разложения по малому параметру  $\bar{\tau}_g/\bar{\tau}_b \ll 1$  SF-кинетика представляется в виде суммы двух вкладов: геминального (на малых временах  $t < \bar{\tau}_g$ ) и бимолекулярного (на больших временах  $t > \bar{\tau}_b$ ) [22].

1. *Геминальная стадия.* Вклад этой стадии определяется из решения уравнений (3), полученного в пренебрежении бимолекулярным ТТА-процессом (т.е. при  $\bar{k}_a = 0$ ):

$$\bar{n}_s^g(t) = n_{s_i} e^{-\bar{k}_{rs} t},$$

$$\bar{n}_T(t) \approx 2\bar{k}_{-s} \int_0^t d\tau \bar{n}_s(\tau) = (1 - e^{-\bar{k}_{rs} t}) \bar{n}_T^0. \quad (7)$$

В этих выражениях  $\bar{k}_{rs} = \bar{k}_r + \bar{k}_{-s}$  и

$$\bar{n}_T^0 = \bar{Y}_T n_{s_i}, \quad (8)$$

где  $\bar{Y}_T = 2\bar{k}_{-s}/\bar{k}_{rs}$ .

Заметим, что начальная концентрация Т-эксситонов  $\bar{n}_T^0$  существенно определяется их выходом  $\bar{Y}_T$  в геминальном SF-процессе (при  $t \sim \bar{\tau}_g$ ).

2. *Бимолекулярная стадия.* Бимолекулярный вклад формируется в процессе адиабатической эволюции вышерассмотренной геминальной подсистемы, описываемой уравнениями (3) с  $\bar{k}_a = 0$ . Эволюция обусловлена нелинейными слагаемыми, пропорциональными  $\bar{n}_T^2$ .

В адиабатическом приближении в низшем порядке разложения по  $\bar{\tau}_g/\bar{\tau}_b \ll 1$  эволюция  $\bar{n}_s^b(t)$  определяется стационарным вариантом первого из уравнений (3), в котором  $d\bar{n}_s^b/dt = 0$ :

$$\bar{n}_s^b(t) = (\bar{k}_a / \bar{k}_{rs}) \bar{n}_T^2(t). \quad (9)$$

Подстановка соотношения (9) во второе из уравнений (3) приводит к уравнению, описывающему кинетику эволюции концентрации Т-экспонов [22]:

$$d\bar{n}_T/dt = -k_d\bar{n}_T - 2\bar{K}_a\bar{n}_T^2, \quad (10)$$

причем  $\bar{K}_a = \bar{k}_a\bar{k}_r/\bar{k}_{rs}$ .

В этом уравнении  $\bar{K}_a$  – полная скорость ТТА. Решая уравнение (10), получаем

$$\bar{n}_T(t) = \bar{n}_T/\bar{\Phi}(t), \quad (11)$$

где  $\bar{\Phi}(t) = e^{k_d t} + \bar{\varkappa}_a(e^{k_d t} - 1)$  и  $\bar{\varkappa}_a = 2(\bar{K}_a\bar{n}_T^2/k_d)$ .

Соответствующая концентрация  $S_1^*$ -состояний  $\bar{n}_s^b(t)$  на бимолекулярной стадии определяется из соотношения (9):

$$\bar{n}_s^b(t) = (\bar{k}_a/\bar{k}_{rs})(\bar{n}_T^0)^2\bar{\Phi}^{-2}(t) = (\bar{K}_a\bar{n}_s^2/\bar{k}_r)\bar{Y}_T^2\bar{\Phi}^{-2}(t). \quad (12)$$

Выражения (7) и (11) для  $\bar{n}_s^g(t)$  и  $\bar{n}_s^b(t)$ , полученные в рамках простой кинетической модели (3), компактно представляются в терминах заселенности  $S_1^*$ -состояний на геминальной (g-SF) и бимолекулярной (b-SF) стадиях процесса  $(\bar{y}_v(t) = n_s^v(t)/n_{s_i})$ ,  $v = g, b$ :

$$\bar{y}_g(t) = e^{-k_{rs}t}, \quad y_b(t) = \bar{y}_b^0\bar{\Phi}^{-2}(t), \quad (13)$$

где  $\bar{y}_b^0 = (\bar{K}_a n_{s_i}/\bar{k}_r)\bar{Y}_T^2$  и  $\bar{K}_a = \bar{k}_a\bar{k}_r/\bar{k}_{rs}$ .

3. *Интерполяционная формула.* Полученные кинетические g-SF- и b-SF-функции  $\bar{y}_{g,b}(t)$  могут быть объединены в интерполяционную формулу для  $\bar{y}(t) = n_s(t)/n_{s_i}$ , описывающую оба предела:

$$\bar{y}(t) = (\bar{y}_g(t) + \bar{y}_b^0)\bar{\Phi}^{-2}(t) = \frac{\bar{y}_g(t) + \bar{y}_b^0}{[e^{k_d t} + \bar{\varkappa}_a(e^{k_d t} - 1)]^2}. \quad (14)$$

### Диффузионная модель двух состояний

Кинетические уравнения более реалистичной МДС мы сформулируем отдельно для g-SF- и b-SF-стадий.

1. *Геминальная стадия.* В рассматриваемой МДС на g-SF-стадии процесса (1) первичный распад  $S_1^*$ -состояния,  $(S_0 + S_1^*) \leftrightarrow [TT]$ , трактуется как реакция первого порядка. Вторая же стадия,  $[TT] \leftrightarrow [T + T]$ , интерпретируется в приближении двух состояний, развитом ранее [16–18]. В этом приближении пространственная эволюция ТТ-пар моделируется переходами между двумя состояниями: промежуточным [TT]-состоянием взаимодействующих экситонов и [T+T]-состоянием свободно диффундирующими Т-экспонов.

В МДС зависящая от времени заселенность  $S_1^*$ -состояния,  $y_g(t)$ , контролируется пространственно-временной эволюцией ТТ-пар в [TT]- и [T+T]-состояниях, описываемой заселенностями  $\sigma(t)$  и  $\rho(r, t)$  этих двух состояний соответственно ( $r$  – межэкспонное расстояние). Заселенности удовлетворяют стохастическому уравнению Лиувилля [19], которое в МДС записывается в форме трех уравнений [16–18]:

$$\begin{aligned} dy_g/dt &= -(k_r + k_{-s})y_g + k_s\sigma, \\ d\sigma/dt &= -(k_s + K_-)\sigma + S_l K_+ \rho_l + k_{-s}y_g, \end{aligned} \quad (15)$$

$$d\rho/dt = \hat{\mathbf{L}}_r \rho + (S_l^{-1} K_- \sigma - K_+ \rho_l) \delta(r - l),$$

где  $S_l = 4\pi l^2$  – площадь сферической поверхности [TT]-состояния радиусом  $l$ ,  $\hat{\mathbf{L}}_r = D_r r^{-2} \partial_r(r^2 \partial_r)$  – радиальная часть оператора относительной диффузии Т-экспонов и  $\rho_l(t) = \rho(l, t)$ .

Члены, пропорциональные  $K_{\pm}$ , представляют переходы между [TT]- и [T+T]-состояниями [16–18]. Далее мы рассмотрим предел быстрой термализации ТТ-пар в [TT]-состоянии, в котором [16–18]

$$K_{\pm} \rightarrow \infty, \quad K_+/K_- = Z_w/l^2, \quad (16)$$

где  $Z_w$  – статистическая сумма в [TT]-состоянии.

Схема процесса (1) подразумевает для уравнений (15) выполнение начального условия

$$y_g(t = 0) = 1, \quad \sigma(t = 0) = \rho(r, t = 0) = 0. \quad (17)$$

Уравнения (15) необходимо решать с граничным условием полного отражения для  $\rho(r, t)$  при  $r = l$ :  $\partial_r \rho|_{r=l} = 0$ .

Решение уравнений (15) методом преобразования Лапласа по времени, определяемого как  $\tilde{\Phi}(\varepsilon) = \int_0^\infty dt \phi(t) e^{-\varepsilon t}$ , дает [16–18]:

$$y_g(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\infty}^{i\infty} d\varepsilon \left[ \varepsilon + k_{rs} - \frac{k_{-s}\varkappa_s}{\varepsilon + \varkappa_s + k_e + \xi_e (k_e \varepsilon)^{1/2}} \right]^{-1} e^{\varepsilon t}, \quad (18)$$

в котором  $k_{rs} = k_r + k_{-s}$ ,  $\varkappa_s = \frac{1}{9}k_s$  – усредненная скорость ТТА,

$$k_e = D_r l / Z_w, \quad \xi_e = (l^2 k_e / D_r)^{1/2}; \quad (19)$$

здесь  $k_e$  – скорость диссоциации [TT]-состояния (связанных Т-экспонов), а  $\xi_e$  – безразмерный параметр, определяющий аномальный спад амплитуды геминальной функции  $y_g(t) \sim \xi_e t^{-3/2}$  при больших временах, обусловленный неаналитическим поведением образа Лапласа по времени  $\tilde{y}_g(\varepsilon)$  при малых  $\varepsilon$ :  $\tilde{y}_g(0) - \tilde{y}_g(\varepsilon) \sim \xi_e \varepsilon^{1/2}$  [16–18].

2. Бимолекулярная стадия. Кинетика долговременной b-SF-стадии контролируется бимолекулярной ТТА, описываемой уравнением (10):

$$dn_T/dt = -k_d n_T - 2K_a n_T^2 \quad (20)$$

для концентрации Т-эксситонов  $n_T(t)$ , реагирующих со скоростью [22]

$$K_a = (4\pi D_r l)(k_r k_s)[k_{rs}(k_e + k_s) - k_{-s} k_s]^{-1}. \quad (21)$$

Как и в ранее проанализированной простой модели (3), в более реалистичной модели (15), в которой учитывается диффузия Т-эксситонов, на бимолекулярной стадии (на больших временах) эволюция концентрации  $n_s^b(t)$  может быть определена в квазистационарном (адиабатическом) приближении из соотношения типа (9), представленного в виде [22]

$$k_r n_s^b(t) = K_a n_T^2(t). \quad (22)$$

Используя решение уравнения (20) и соотношение (22), получаем

$$y_b(t) = y_b^0 \Phi^{-2}(t), \quad (23)$$

где  $\Phi(t) = e^{k_d t} + \varkappa_a (e^{k_d t} - 1)$ ,

$$y_b^0 = (K_a n_{s_i} / k_r) Y_T^2, \quad \varkappa_a = 2(K_a n_{s_i} Y_T) / k_d,$$

$$Y_T = 2(k_e k_{-s})(k_{rs} k_e + k_r k_s)^{-1}.$$

3. Интерполяционная формула. Аналогично упрощенной модели полученные g-SF- и b-SF-функции  $y_{g,b}(t)$  могут быть удобно объединены в интерполяционную формулу для  $y(t) = n_s(t)/n_{s_i}$  (близкую по форме к формуле (14)), воспроизведенную g-SF- и b-SF- [22]:

$$y(t) = (y_g(t) + y_b^0) \Phi^{-2}(t) = \frac{y_g(t) + y_b^0}{[e^{k_d t} + \varkappa_a (e^{k_d t} - 1)]^2}. \quad (24)$$

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты, полученные в рамках упрощенной модели (3), позволяют сделать важные выводы относительно точности адиабатического приближения и, в частности, интерполяционной формулы (14), полученной в рамках этого приближения. Сравнение функций  $\bar{y}(t)$ , найденных путем численного решения уравнений (3), с приближенными функциями, рассчитанными с использованием интерполяционной формулы (14), показывает высокую точность последней даже при небольших значениях начальных концентраций  $S_1^*$

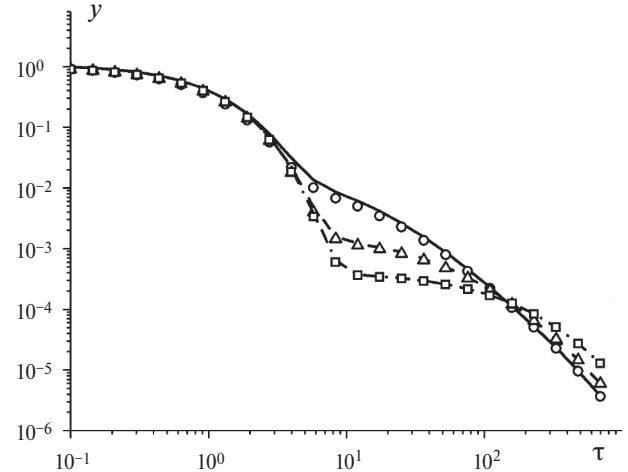


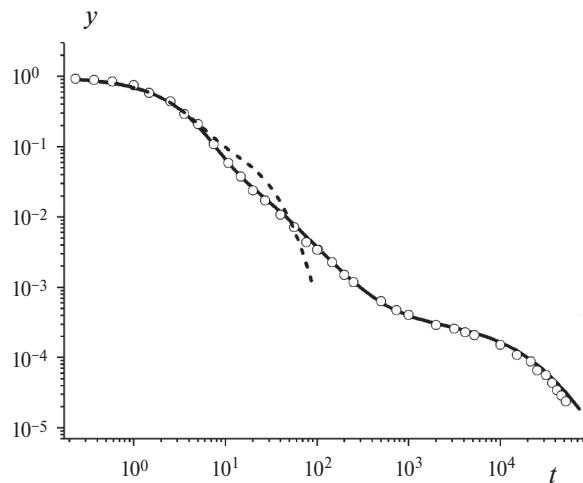
Рис. 1. Сравнение точной зависимости кинетической SF-функции  $y(\tau) = \bar{y}(\tau)$  от безразмерного времени  $\tau = k_{rs} t$ , полученной путем численного решения уравнений в рамках простой кинетической модели (3) – линии, с приближенно рассчитанными функциями (точки) с использованием интерполяционной формулы (14) для трех наборов параметров модели:  $\bar{q}_{-s} = \bar{k}_{-s}/\bar{k}_{rs}$ ,  $\bar{q}_d = \bar{k}_d/\bar{k}_{rs}$  и  $\bar{\varkappa}_a$  определенных в (10), (11). Использованные три набора параметров, обозначенных в виде векторов  $\mathbf{q} = (\bar{q}_{-s}, \bar{q}_d, \bar{\varkappa}_a)$ , и соответствующие полученные функции  $y(\tau) = \bar{y}(\tau)$  можно представить как  $\mathbf{q}_1 = (0.2, 0.001, 0.1)$  – сплошные линии и кружки,  $\mathbf{q}_2 = (0.1, 0.001, 0.04)$  – штриховые линии и треугольники,  $\mathbf{q}_3 = (0.1, 0.001, 0.01)$  – штрих-пунктирные линии и квадраты.

состояний  $n_{s_i}$ , соответствующих величинам  $\bar{\theta} = \bar{\tau}_g / \bar{\tau}_b = (\bar{k}_a n_{s_i}) / \bar{k}_{rs} < 0.2$  (рис. 1).

Приведенные оценки точности использованного квазистационарного (адиабатического) приближения дают основания предполагать достаточно высокую точность предложенной интерполяционной формулы, выведенной не только в рамках простых моделей типа (3) – формула (14), но и в реалистичной модели (15) – формула (24).

О высокой точности свидетельствует также найденное хорошее согласие теоретической SF-функции, рассчитанной с использованием выражения (24), с SF-функцией, экспериментально измеренной в пленках, содержащих наночастицы рубрина диаметром 200 нм [7], в широком диапазоне времен, как показано на рис. 2.

В расчете геминальной кинетической функции использовались параметры диффузационной МДС-модели, которые удобно представлены в виде вектора  $\mathbf{z} = (z_{-s}, z_s, z_r, z_e)$ , где  $z_\alpha = k_\alpha / k_{rs}$  ( $\alpha = -s, s, r, e$ ),  $z_\alpha = k_\alpha / k_{rs}$ , а также параметры  $k_{rs} = k_r + k_{-s}$ ,  $\xi_e$  и безразмерное время  $\tau = k_{rs} t$ . В расчете бимолеку-



**Рис. 2.** Сравнение экспериментальной SF-кинетики [7] (кружки), измеренной в пленках, содержащих наночастицы рубрена с полной кинетической SF-функцией  $y(t)$ , рассчитанной с использованием интерполяционной формулы (24). Штриховой линией показана также характерная геминальная кинетическая функция  $y_g(t)$ , рассчитанная в пренебрежении миграцией Т-эксситонов, т.е. для вышеупомянутых параметров диффузионной модели, но при  $\xi_e = 0$  (см. разд. 2 и 3). Функция  $y(t)$  рассчитывалась с единственным подгоночным параметром:  $n_{s_i} l^3 = 3.2 \cdot 10^{-4}$ . Величина  $k_d = 10^{-5}$  нс приведена в работе [7]. Остальные же параметры были ранее найдены при анализе геминальной кинетики SF-процессов обычных пленок рубрена [14, 15]:  $k_{rs} = 0.37$  нс,  $\mathbf{z} = (0.8, 0.16, 0.2, 0.14)$  и  $\xi_e = 1.7$ .

лярной кинетической функции начальная концентрация  $n_{s_i}$  синглетных возбуждений и радиус  $l$  [ТТ]-состояния взаимодействующих ТТ-пар были варьируемыми величинами. Показанная на рис. 2 полная кинетическая кривая зависимости  $y(t) = n_s(t)/n_{s_i}$  рассчитана с использованием интерполяционной формулы (24) и следующих значений параметров:  $k_{rs} = 0.37$  нс,  $\mathbf{z} = (0.8, 0.16, 0.2, 0.14)$  и  $\xi_e = 1.7$ . Также были использованы значения  $l \approx 1.2$  нм и  $(n_{s_i} l^3) = 3.2 \cdot 10^{-4}$ .

На рис. 2 для дополнительной иллюстрации результатов штриховой кривой показана также характерная геминальная кинетическая функция  $y_g(t)$ , рассчитанная в пренебрежении миграцией Т-эксситонов, т.е. с теми же параметрами диффузионной модели (МДС), но при  $\xi_e = 0$ . Видно, что игнорирование миграции приводит к существенно различному поведению экспериментальной и теоретической функций  $y_g(t)$ .

## 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе проведен анализ точности квазистационарного приближения для расчета кинетических SF функций в широком диапазоне времен, включающих как малые времена, характерные для геминальной стадии g-ТТА (которая существенно контролирует особенности поведения SF-кинетики), так и большие, типичные для бимолекулярной стадии b-ТТА. Сформулированы простые феноменологические модели SF-процессов, анализ которых дал возможность продемонстрировать вполне хорошую точность формул для SF-кинетики, полученных в рамках моделей. Особое внимание уделено анализу точности предложенных интерполяционных формул для кинетических SF-функций. Эти формулы, как оказалось, позволяют с высокой точностью описать ряд экспериментальных результатов, сводя расчеты к простейшим алгебраическим операциям. Особо важными являются формулы, которые дают возможность обобщить результаты на случай реалистичных моделей, например, моделей, описывающих эффект диффузионной миграции Т-эксситонов. Показано, что предложенные обобщенные выражения с хорошей точностью описывают недавние экспериментальные исследования кинетики SF-процессов в аморфных пленках рубрена [14, 15], в которых миграция эксситонов играет важную роль.

В заключение необходимо заметить, что разработанный метод приближенного описания SF-процессов позволяет подробно анализировать сложные эффекты в этих процессах, например магнитные эффекты [19]. Предложенные подходы можно использовать для описания магнитных эффектов в SF-процессах, представляющих интерес для практических применений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках госзаказания (тема № 125012200611-5).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Miyata K., Conrad-Burton F.S., Geyer F.L. и др. // Chem. Rev. 2019. V. 119. P. 4261.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00572>
2. Casanova D. // Chem. Rev. 2018. V. 118. P. 7164.  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00601>
3. Smith M. B., Michl J. // Annu. Rev. Phys. Chem. 2013. V. 64. P. 361.  
<https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-040412-110130>

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. *Bossanyi D. G., Sasaki Y., Wang S.* // *Mater. Chem. C.* 2022. V.10, P. 4684. <https://doi.org/10.1039/d1tc02955j>
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. и др.* // *Eur. Phys. J. B.* 2007. V. 59. P. 167.
14. *Piland G. B., Burdett J. J., Kurunthu D. и др.* // *J. Phys. Chem.* 2013. V. 117. P. 1224. <https://doi.org/10.1021/jp309286v>
15. *Piland G. B., Burdett J. J., Dillon R. J. и др.* // *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. P. 034103. <https://doi.org/10.1063/1.5099667>
22. *Shushin A. I.* // *Chem. Phys. Lett.* 2023. V. 811. P. 140199. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2022.140199>

# QUASI-STATIONARY APPROXIMATION FOR ANALYZING THE GEMINATE AND BIMOLECULAR STAGES OF SINGLET FISSION IN MOLECULAR SEMICONDUCTORS

A. I. Shushin\*

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

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

The work concerns the studying the accuracy of the quasi-static approximation for the calculation of the kinetics of singlet fission (SF) in molecular semiconductors. The SF is known to be accompanied by inverse TT-annihilation (TTA), which essentially controls the specific features of the SF-kinetics. The analysis of the SF-kinetics in the wide time region has been made, which covers both short times usually associated with the stage of geminate TTA and long times typical for the bimolecular TTA. The simple models have been proposed, analysis of which demonstrated good accuracy of formulas, derived within the quasistatic approximation, in the description of SF-kinetics. High accuracy of interpolation formulas, which combine the obtained expressions and allow for describing the kinetics at different stages of the process, is also demonstrated. The proposed formulas are shown to significantly simplify the description of the experimental results.

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

## REFERENCES

1. K. Miyata, F. S. Conrad-Burton, F. L. Geyer et al. *Chem. Rev.* **119**, 4261 (2019).  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00572>
2. D. Casanova, *Chem. Rev.* **118**, 7164 (2018).  
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00601>
3. M.B. Smith, J. Michl, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **64**, 361 (2013).  
<https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-040412-110130>
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.1.17166>
6. A.I. Shushin, *J. Chem. Phys.* **156**, 074703 (2022).  
<https://doi.org/10.1063/5.00781587>
7. D.G. Bossanyi, Y. Sasaki, S. Wang, D. Chekulaev, N. Kimizuka, N. Yanai, J. Clark, *J. Mater. Chem. C* **10**, 4684 (2022).  
<https://doi.org/10.1039/d1tc02955j>
8. A.S. Vetchinkin, S.Ya. Umanskii, Ju.A. Chaikina et al. *Russ. J. Phys. Chem. B* **16**, 945 (2022).  
<https://doi.org/10.1134/S19907931220501049>
9. A.I. Shushin, S.Y. Umanskii, Y.A. Chaikina. *Russ. J. Phys. Chem. B* **17**, 860 (2023).  
<https://doi.org/10.1134/S1990793123040176>
10. A.I. Shushin, S.Y. Umanskii, Y. A. Chaikina. *Russ. J. Phys. Chem. B* **17**, 1403 (2023).  
<https://doi.org/10.1134/S199079312306021011>
11. S.Y. Umanskii, S.O. Adamson, A.S. Vetchinkin et. al. // *Russ. J. Phys. Chem. B* **17**, 346 (2023).  
<https://doi.org/10.1134/S199079312302032X>
12. A. Ryansnyanskiy, I. Biaggio. *Phys. Rev. B* **84**, 193203 (2011).  
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.19320313>
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\(85\)85297-017](https://doi.org/10.1016/0009-2614(85)85297-017)
17. A.I. Shushin. *J. Chem. Phys.* **95**, 3657 (1991).  
<https://doi.org/10.1063/1.46081718>
18. A.I. Shushin. *J. Chem. Phys.* **97**, 1954 (1992).  
<https://doi.org/10.1063/1.46313219>
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/10.1063/1.509966722>
22. A.I. Shushin. *Chem. Phys. Lett.* **811**, 140199 (2023).  
<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2022.140199>