

КОГЕРЕНТНЫЙ ПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТАХ

В. А. Бендерский^{a*}, Е. И. Кац^{b**}

^a *Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия*

^b *Институт теоретической физики им. Л. Д. Ландау Российской академии наук
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия*

Поступила в редакцию 16 февраля 2018 г.

Обсуждаются механизмы образования и когерентного переноса свободных и связанных электронных возбужденных состояний в органических солнечных элементах. В модели фотоэлемента — одномерной цепочке из фоточувствительных молекул, находящихся в однородном электрическом поле p - n -перехода, — найдены собственные значения энергии и собственные функции молекулярных экситонов, экситонов с переносом заряда (ЭПЗ) и электронно-дырочных пар. Предполагается доминирование процессов переноса между соседними узлами при кулоновской связи электрона и дырки, составляющих ЭПЗ. С уменьшением энергии кулоновской связи волновые функции ЭПЗ становятся суперпозицией локализованных функций увеличивающегося числа узлов. При этом время распада, обусловленное независимыми переходами электрона и дырки, становится меньше времени переноса ЭПЗ как целого. Показано, что автоионизация молекулярных экситонов и ЭПЗ малого радиуса в сильном электрическом поле наноразмерной цепочки вызывает смешивание состояний этих экситонов, а также электронно-дырочных пар, что значительно увеличивает квантовый выход фотоэффекта.

DOI: 10.1134/S0044451018090213

1. ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМЫ

Фотоэффект в органических молекулярных кристаллах уже почти полвека привлекает внимание исследователей возможностью создания солнечных элементов на принципах разделения зарядов в фотосинтетических системах (см., например, оригинальные и обзорные работы [1–20]). Основная трудность проблемы искусственного фотосинтеза связана с тем, что поглощение света в молекулярных кристаллах обусловлено не межзонными, а внутримолекулярными оптическими переходами. В результате таких переходов вместо носителей тока образуются электрически нейтральные молекулярные экситоны (МЭ) Френкеля, так что образование носителей тока, помимо оптического возбуждения, должно включать дополнительные процессы разделения зарядов — превращения МЭ в носители тока. Поскольку энергия E_s МЭ меньше ширины Δ запре-

щенной зоны ($E_s < \Delta$), эти процессы связаны с взаимодействием МЭ либо с тепловыми фонами, либо с примесными центрами, энергия ионизации которых меньше энергии экситона. Эффективность первого из этих процессов (термической ионизации МЭ) экспоненциально уменьшается с ростом разности $\Delta - E_s$ и ничтожно мала, когда эта разность превышает тепловую энергию в несколько раз, что характерно для органических фотопроводников с типичными значениями $\Delta - E_s \simeq 0.2$ – 0.4 эВ при комнатных температурах ($T \simeq 300$ К). Квантовый выход второго процесса — ионизации примесных центров, определяемый отношением диффузионной длины МЭ к среднему расстоянию между примесями, также мал из-за низкой подвижности экситонов (времена жизни МЭ $\tau_e \simeq 10^{-10}$ с, коэффициенты диффузии $D_e \simeq 10^{-3}$ см²/с, диффузионная длина $l_e = \sqrt{D_e \tau_e} = 10$ нм [6, 8, 21–23]) и приводит к низкому квантовому выходу фотоэффекта (обычно не превышающему 0.2–0.3).

Низкая вероятность ионизации МЭ обусловлена тем, что разделению зарядов в органических материалах с низкой диэлектрической проницаемос-

* E-mail: bender@icp.ac.ru

** E-mail: kats@itp.ac.ru

тью (3–4) препятствуют сильная кулоновская связь электрона и дырки и низкая подвижность носителей тока, обусловленная слабым межмолекулярным взаимодействием. Из-за сильной связи носителей тока с расположенными в узлах решетки атомами в интервале энергий между Δ и E_s расположены состояния с переносом заряда, в которых электрон и дырка локализованы на различных узлах цепочки и связаны кулоновской связью. Эти состояния являются промежуточными при ионизации МЭ. Ионизация примесных центров также связана с промежуточным образованием низшего состояния с переносом заряда между примесью и соседней молекулой основного вещества.

В органических солнечных элементах (ОСЭ) преимущественно используются плоские молекулы полиаценов, полифениленов и особенно фталоцианинов различных металлов [8, 9, 21, 22]. Эти многоатомные молекулы образуют плоскопараллельную упаковку с межплоскостными расстояниями не более 0.4 нм, которые в несколько раз меньше размеров молекул в плоскости, превышающих 0.8 нм. Преимуществом фталоцианинов является спектр поглощения, оптимальный для солнечных фотоэлементов. Фуллерены используются в двухкомпонентных донорно-акцепторных ОСЭ в комбинации с указанными выше соединениями с плоскопараллельной упаковкой, образуя двойные стопки из пар донора и акцептора [8, 13, 16, 18]. Образование протяженных плоскопараллельных молекулярных цепочек подтверждает анизотропия межмолекулярных взаимодействий и анизотропия коэффициентов диффузии экситонов и носителей тока.

За последние два десятилетия интенсивный поиск новых фоточувствительных органических веществ [8, 10, 15, 24] и развития тонкопленочных технологий получения ОСЭ на их основе [25, 26] (см. также статьи, цитируемые в этих работах) привел к созданию нового вида структур — каскадов из последовательно соединенных фотоэлементов с донорно-акцепторными наноразмерными гетеропереходами и достаточно точно контролируемым (в пределах 5 нм) размером отдельного перехода, составляющим 10–20 нм [15, 18, 27–29]. В таких структурах вместо элементов с хаотичным направлением p - n -переходов в случайной упаковке материалов n - и p -типов (донора и акцептора) возникают регулярно расположенные последовательно включенные элементы, состоящие из обедненных областей p - n -переходов, соединенных более тонкими (толщиной менее 10 нм) сильно легированными слоями, играющими роль омических контактов. Хотя умень-

шение длины переходов до размера, сравнимого с диффузионной длиной, позволило увеличить вероятность ионизации МЭ на границах p - n -переходов и частично преодолеть указанный выше принципиальный недостаток ОСЭ, их КПД остается низким. Несмотря на исследования большого числа органических веществ с подходящим для поглощения солнечного света спектром, КПД лабораторных образцов фотоэлементов еще не превышает 3–5 % [30–32], что хотя и сопоставимо с КПД природного фотосинтеза, но почти на порядок меньше достигнутого в уже эксплуатируемых элементах на основе неорганических полупроводников. Суммируя результаты многочисленных исследований, можно предположить, что указанные выше ограничения эффективности ОСЭ нельзя преодолеть за счет синтеза новых материалов, поскольку они являются общим свойством органических фотопроводников, и для повышения квантового выхода необходимы новые идеи.

Одна из таких идей предложена в нашем кратком сообщении [33], где показано, что в наноразмерных p - n -переходах, помимо ионизации примесных центров (известного механизма генерации носителей тока в органических фотопроводниках), возможна туннельная автоионизация МЭ в электрическом поле p - n -перехода (механизм, не рассматривавшийся ранее). Сравнение квантовых выходов этих двух механизмов показывает, что второй механизм становится эффективнее первого и способен обеспечить квантовый выход, близкий к единице, когда длина перехода становится меньше критического значения, при котором вероятность ионизации становится больше обратного времени жизни МЭ. Следует отметить, что наноразмерный масштаб характерен и для природных фотосинтетических структур. В настоящей работе построена полная теория предложенного в работе [33] механизма и (для одномерной модели) проанализированы физические следствия и перспективы фотоэлектрических приложений наших теоретических результатов.

Теория МЭ детально разработана [34–36] и основана на следующем. Локализованное молекулярное возбуждение (возбужденное электронное состояние, в котором электрон и дырка принадлежат одной молекуле, т. е. одному узлу) образуется при переходе электрона в этом узле с верхней заполненной H -орбитали (НОМО) на нижнюю свободную L -орбиталь (ЛУМО). Ширина зоны МЭ определяется матричным элементом переноса МЭ между соседними узлами. В том же представлении двух молекулярных орбиталей можно рассмотреть состояния носителей тока как состояния молекулярных ионов с беско-

нечно удаленным зарядом противоположного знака. Ширине запрещенной зоны соответствует энергия переноса электрона с H - на L -орбиталь в бесконечно удаленных друг от друга молекулах. Ширины валентной зоны и зоны проводимости определяются матричными элементами переноса дырки и электрона соответственно по H - и L -орбиталям соседних молекул.

Между состояниями МЭ и носителей тока в запрещенной зоне расположены состояния экситонов с переносом заряда (ЭПЗ), в которых электрон и дырка разделены фиксированным числом узлов. Поскольку фоточувствительные органические материалы обычно состоят из упакованных в стопки больших плоских молекул, взаимодействие вдоль стопки значительно больше, чем между стопками. По этой причине одномерная модель молекулярной цепочки оказывается достаточно реалистичной для определения зон собственных значений энергии и собственных волновых функций экситонов и носителей тока. Подобная модель была предложена еще 50 лет назад. Реальные молекулы в узлах цепочки рассматриваются как двухуровневые системы с двумя электронами. В основном состоянии оба электрона находятся на H -орбитали. МЭ соответствует одному возбужденному узлу, когда один электрон занимает L -орбиталь, а другой — H -орбиталь, свободной дырке соответствует узел с одним электроном на H -орбитали, а свободному электрону — узел с двумя электронами на H -орбитали и с одним на L -орбитали. Меррифилд [37] был первым, кто в этой модели рассмотрел одновременно спектр МЭ, ЭПЗ и носителей тока. В работе [37] было получено аналитическое решение задачи о собственных значениях энергии бесконечной цепочки с кулоновской связью между электроном и дыркой. В работе [38] исследовано, каким образом с ростом матричных элементов взаимодействия L - и H -орбиталей собственные функции ЭПЗ превращаются из комбинации функций электрона и дырки с фиксированным расстоянием переноса в суперпозицию растущего числа функций узлов с различными расстояниями переноса и как с ростом энергии собственные функции ЭПЗ переходят в функции носителей тока. Модель работ [37, 38], насколько мы смогли установить, позднее не использовалась при рассмотрении свойств ОСЭ, хотя превращение МЭ в носители тока является общепризнанным. Современные квантово-химические расчеты [39–44] согласуются с простой двухэлектронной моделью уровней МЭ, ЭПЗ и носителей тока. Электронные свойства и спектр оптического поглощения молекулярных цепочек, со-

держащих до 10 многоатомных молекул, можно найти методом функционала плотности с точностью лучше 0.1 эВ. Эти данные позволили установить эмпирические соотношения между шириной запрещенной зоны, разностью энергий L - и H -орбиталей и их энергетическим сдвигом в цепочке [44]:

$$\Delta = E_H - E_L - 0.3 \quad (1)$$

(здесь и всюду в нашей работе, если обратное не оговорено, энергии всегда измеряются в электронвольтах).

Из расчетов переноса заряда в цепочках различной длины [43, 44] следует, что связь электрона с дыркой близка к кулоновской и ее зависимость от числа n разделяющих узлов описывается приближенным соотношением

$$V(n) = a + \frac{V_1}{n}, \quad (2)$$

где фигурирующие в этой формуле параметры имеют значения: $V_1 \simeq 0.5$ эВ и $a \simeq 0.1$ эВ. Транспортные характеристики (ширины зон и коэффициенты диффузии) остаются вне возможностей современных квантово-химических расчетов. Матричные элементы переноса зависят от дальнедействующих ван-дер-ваальсовых взаимодействий, которые не описываются в базе молекулярных орбиталей. Отсутствие надежных методов расчета транспортных характеристик МЭ, ЭПЗ малого радиуса ($n \leq 3$) и электронно-дырочных пар (ЭДП), в которых n порядка длины цепочки, делает полезным рассмотрение теоретических моделей, выявляющих зависимость фотоэлектрических свойств от матричных элементов переноса как феноменологических параметров. Пользуясь оценками этих параметров по экспериментальным данным, можно найти условия, при которых возрастает эффективность ОСЭ. Такой подход и используется в данной работе.

Дальнейшие разделы посвящены следующим вопросам. В разд. 2 и 3 представлено аналитическое и простое численное решение задачи [37, 38] для цепочки конечной длины и найдены спектр и волновые функции (распределения амплитуд волновых функций по узлам). В разд. 4 вычислены квазиклассические матричные элементы туннельных переходов. Показано, что электрическое поле p - n -перехода вызывает смешивание состояний МЭ и ЭПЗ малого радиуса с ЭДП. В разд. 5 определен спектр собственных значений и найдены собственные функции молекулярной цепочки в модельном потенциале, учитывающем как взаимодействие электрона с дыркой,

так и однородное поле p - n -перехода. В разд. 6 приведены оценки численных значений матричных элементов переноса МЭ и ЭПЗ и показано, что, в отличие от МЭ, обладающих шириной зоны, сопоставимой с разностью энергий МЭ и ЭПЗ, ширина зон самих ЭПЗ настолько мала, что их распад с изменением расстояния между электроном и дыркой преобладает над движением ЭПЗ как целого. В заключительном разделе представлена общая картина спектра, включающая зоны МЭ и ЭДП, между которыми расположены дискретные уровни, а не зоны ЭПЗ. Обсуждается неустойчивость спектра, когда малые изменения параметров переноса приводят к изменениям амплитуд узлов, сравнимым с самими амплитудами. Некоторые технические детали вычислений собраны в Приложении.

2. МАТРИЦА ГАМИЛЬТониАНА ДВУХЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЦЕПОЧКИ

Рассмотрим одномерную цепочку длины L , состоящую из $N = L/l_0$ (l_0 — период решетки) фоточувствительных молекул, расположенных в узлах $1, \dots, N$. Волновые функции ЭДП характеризуются номерами узлов, на которых локализованы электрон и дырка (в дираковских обозначениях $|n^+n^-$). Диагональные матричные элементы гамильтониана зависят только от относительного расстояния между зарядами $n = n^+ - n^-$, так что от функций узлов удобно перейти к базису локализованных функций пар, зависящих от n , и положения n_c центра тяжести пары ($|n, n_c$). Поскольку взаимодействия между частицами в паре не зависят от n_c , уравнения движения центра тяжести пары как целого и ее внутренних степеней свободы разделяются, и задачу на собственные значения можно решить как две последовательные задачи: сначала найти движение центра тяжести при фиксированном значении n , а затем вычислить собственные значения энергии и собственные функции внутренних состояний при найденном значении волнового числа, характеризующего движение центра тяжести. Следует подчеркнуть, что такое разделение движений значительно уменьшает число рассматриваемых степеней свободы. В цепочке из N узлов полное число двухэлектронных состояний пар без учета спина равно N^2 . Благодаря разделению движений, можно вместо полного ансамбля из N^2 состояний последовательно рассмотреть две задачи: о трансляционном движении N невзаимодействующих пар с фиксиро-

ванными значениями n и затем о внутреннем состоянии каждого из N состояний пар с различными n в одном и том же трансляционном состоянии. Первая задача требует определения параметров движения центра тяжести экситонов с различными n , а вторая — параметров переходов $n \rightarrow n'$ при фиксированном значении волнового числа трансляционного движения.

Невзаимодействующие состояния $|n, n_c$ включают МЭ, в которых электрон и дырка принадлежат одному узлу ($n = 0$), ЭПЗ малого радиуса, в которых $n = 1, 2, 3$, и ЭДП, в которых $n \gg 1$. При фиксированном значении n полный ансамбль функций внутренних состояний разбивается на функции, симметричные и антисимметричные относительно перестановки электрона и дырки:

$$\phi_{s,a} = \frac{1}{\sqrt{2}} (|n^+, n^-| \pm |n^-, n^+|). \quad (3)$$

Согласно принципу Паули, симметричные волновые функции соответствуют состояниям с нулевым спином (синглетным), а антисимметричные — триплетным состояниям со спином 1. Энергии синглетных (S) и триплетных (T) МЭ равны

$$E_{S,T} = K_0 \pm J_0, \quad (4)$$

где $K_0 < 0$ — кулоновский, а $J_0 > 0$ — обменный внутримолекулярные интегралы перекрытия. Поскольку энергия ионизации триплетных МЭ больше, чем синглетных ($E_S - E_T \simeq 0.2$ эВ), они не принимают участия в образовании носителей тока.

Аналогично образуются синглетные и триплетные ЭПЗ, в которых синглет-триплетное расщепление ($2J_n$) экспоненциально уменьшается с ростом n . Полный гамильтониан H разделяется на гамильтониан H_0 внутреннего движения и оператор T_c кинетической энергии трансляционного движения экситонов как целого:

$$H = T_c + H_0. \quad (5)$$

Трансляционное движение экситонов описывается матрицами Якоби с нулевыми диагональными элементами, если энергия этого движения отсчитывается от центра каждой из зон, и одинаковыми элементами диагоналей, соседних с главной, характеризующих сдвиг экситона на период решетки. Вековой определитель имеет вид

$$H = \begin{pmatrix} -E_n & \epsilon_n & 0 & \dots \\ \epsilon_n & -E_n & \epsilon_n & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix} = \epsilon_n^N \frac{\sin((N+1)k)}{\sin k}, \quad (6)$$

где k — трансляционное волновое число в единицах $2\pi l_0^{-1}/(N+1)$, нумерующее состояния в n -й экситонной зоне, E_n — совокупность собственных значений энергии в этой зоне, ϵ_n — матричные элементы переноса, которые в приближении ближайших соседей ($\Delta n_c = \pm 1$) определяют ширины зон экситонов с различными n :

$$\epsilon_n = \langle n, n_c | T_c | n_c \pm 1, n \rangle. \quad (7)$$

Собственные значения матрицы (6) зависят от трансляционного волнового числа k :

$$E_n(k) = -2\epsilon_n \cos k, \quad (8)$$

где

$$k = \frac{\pi m}{N+1}, \quad m = 1, \dots, N.$$

Приведенные выше выражения справедливы, когда экситоны зеркально отражаются от концов цепочки и справедливы граничные условия

$$|0^+, n^-\rangle = |0^-, n^+\rangle = |(N+1)^+, n^-\rangle = |(N+1)^-, n^+\rangle = 0. \quad (9)$$

Собственные функции трансляционного движения имеют вид бегущих волн с волновым числом k :

$$\psi_{n,k}(n_c) = (N-n)^{-1/2} \sum_{n_c \geq n}^{N-n} \exp(ikn_c) |n, n_c\rangle. \quad (10)$$

Здесь учитывается, что $n \leq N$. Формулы (8) и (10) описывают движение экситонов с помощью N параметров — ширины экситонных зон, которые зависят от матричных элементов переноса между соседними узлами. Внутреннее движение зависит от энергии связи электрона и дырки, энергии ЭПЗ во внешнем поле и энергий переходов с изменением n . В приближении ближайших соседей доминируют переходы $\Delta n = \pm 1$, которые осуществляются при переносе электрона или дырки в противоположных направлениях. Для симметричных комбинаций функций (3) при этом переносе $\Delta n_c = 0$. Матричные элементы переноса электрона и дырки,

$$\begin{aligned} \langle n, n^+ | H_0 | n^+, n+1 \rangle &= \epsilon_-, \\ \langle n, n^+ | H_0 | n^+, n-1 \rangle &= \epsilon_+, \end{aligned} \quad (11)$$

различны в силу различного перекрытия L - и H -орбиталей соседних узлов. Для функций (10) матричные элементы отличны от нуля только при сохранении волнового вектора

$$\langle \psi_k(n) | H_0 | \psi_{k'}(n) \rangle = \delta_{kk'} 2\epsilon_n \cos k \equiv 2\epsilon_{nk} \quad (12)$$

и

$$\langle \psi_k(n) | H_0 | \psi_k(n-1) \rangle = \epsilon_+ e^{ik} + \epsilon_- e^{-ik}, \quad (13)$$

$$\langle \psi_k(n) | H_0 | \psi_k(n+1) \rangle = \epsilon_+ e^{-ik} + \epsilon_- e^{ik}. \quad (14)$$

При асимметрии зон ($\epsilon_- \neq \epsilon_+$) необходима дополнительная симметризация функций (10), обеспечивающая равенство матричных элементов $\langle \psi_k(n) | H_0 | \psi_k(n \pm 1) \rangle$. Такая процедура предложена в работе [37] и состоит в замене волновых функций (10) функциями с фазовым сдвигом:

$$\tilde{\psi}_k(n) = \exp(in\delta_k) \psi_k(n), \quad \delta_k = \frac{\epsilon_+ + \epsilon_-}{\epsilon_+ - \epsilon_-} \operatorname{tg} k, \quad (15)$$

для которых матричные элементы (12) и (14) равны

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\psi}_k(n) | H_0 | \tilde{\psi}_{k'}(n) \rangle &= 2\epsilon_n(k) \delta_{kk'}, \\ \langle \tilde{\psi}_k(n) | H_0 | \tilde{\psi}_k(n \pm 1) \rangle &= \epsilon_{1k}, \end{aligned} \quad (16)$$

где

$$\epsilon_{1k} = \sqrt{\epsilon_+^2 + \epsilon_-^2 + 2\epsilon_- \epsilon_+ \cos(2k)}. \quad (17)$$

Аналогичное соотношение с измененными значениями ϵ_- и ϵ_+ , относящимися к начальному состоянию L - и H -орбиталей одного узла, описывает переход МЭ в ЭПЗ $n = 1$. Формула (17) определяет зависимость матричных элементов переходов $\Delta n = \pm 1$ от трансляционного волнового числа и характеризует разную внутреннюю динамику состояний с разными k в зонах. Мы вернемся к этому вопросу в разд. 6.

В базисе (15) матрица гамильтониана становится симметричной тридиагональной матрицей Якоби, в которой матричные элементы зависят от трансляционного волнового вектора k . В диагональные матричные элементы H_0 входят не зависящие от k потенциалы взаимодействия электрона и дырки друг с другом и внешним полем, определяющие энергии центров зон и энергии трансляционного движения. В дальнейшем в соответствии с соотношением (2), предположим, что связь электрона и дырки в ЭПЗ пропорциональна $1/n$ и равна V_0 в МЭ, а поле p - n -перехода однородно. В этих предположениях

$$\begin{aligned} V(n) &= \langle n^+, n^- | H | n^-, n^+ \rangle = \\ &= \begin{cases} -\frac{V_1}{n} - V_2 \frac{n}{N}, & n \geq 1, \\ -V_0, & n = 0, \end{cases} \end{aligned} \quad (18)$$

где $n = 0$ относится к МЭ, состояния $n = 1, 2, \dots$ определяют ЭПЗ с различной длиной переноса заряда, V_1 — энергия кулоновского взаимодействия между электроном и дыркой, локализованными на соседних узлах, а V_2 — скачок потенциала в p - n -переходе, приблизительно равный ширине запрещенной зоны. Значение V_0 равно энергии ионизации МЭ (следовательно, $V_0 > V_1$). В диагональные элементы входит также трансляционная энергия экситона

$$\langle nk|H|kn \rangle = V(n) + E_n(k), \quad (19)$$

где $E_n(k)$ задается формулой (8).

Выражения (18), (19) полностью определяют совокупность N матриц гамильтониана H_0 с зависящими от k матричными элементами:

$$H_0(n, k) = \begin{pmatrix} V_0 + E_0(k) & \epsilon_{01}(k) & 0 & \dots \\ \epsilon_{01}(k) & V_1 + E_1(k) & \epsilon_{12}(k) & \dots \\ 0 & \epsilon_{12}(k) & V_2 + E_2(k) & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}, \quad (20)$$

где все недиагональные элементы $n \geq 1$, $\Delta n = \pm 1$ одинаковы и задаются выражением (17), а элемент ϵ_{01} , соответствующий распаду МЭ с образованием ЭПЗ $n = 1$, может отличаться от ϵ_{12} из-за различного перекрытия L - и H -орбиталей соседних узлов. Совокупность собственных значений гамильтониановой матрицы (20) является полным решением задачи о двухэлектронных возбуждениях молекулярной цепочки.

Для дальнейших вычислений весьма полезно следующее свойство спектра собственных значений матриц Якоби с различными диагональными элементами, уже использованное нами в работах [45, 46]. А именно, одно из собственных значений матрицы всегда расположено в каждом интервале между соседними диагональными элементами:

$$\langle nk|H|kn \rangle \leq E_\lambda \leq \langle (n+1)k|H|k(n+1) \rangle, \quad (21)$$

где собственные числа λ внутреннего движения, в отличие от трансляционных волновых чисел k , не являются кратными $\pi/(N+1)$,

$$\frac{\pi(N-0.5)}{N+1} \leq \lambda_n \leq \frac{\pi n}{N+1}, \quad n = 1, 2, \dots, N, \quad (22)$$

а определяются трансцендентным уравнением, которое следует из разложения определителя матрицы (20) по элементам n -й строки (вывод уравнения дан в Приложении к работе). Собственные значения являются точками пересечения потенциала (гладкой

функции во всем интервале изменения n) с ветвями многозначной функции $\text{ctg}((N+1)\lambda)$, неограниченной на концах каждого интервала $[n-1, n]$.

Собственные значения λ зависят от расстояния n между узлами, на которых локализованы электрон и дырка, и с ростом n пробегают интервал (21). Полученные в этом разделе соотношения позволяют непосредственно установить, насколько спектр цепочки изменяется в зависимости от значений матричных элементов переноса. Следует отметить, что числа собственных значений трансляционного и внутреннего волновых чисел (k и λ) одинаковы и равны N , но второе, в отличие от первого, зависит от потенциала (18). При $V_1/2\epsilon_{12} \ll 1$ разность $n - \lambda_n \simeq 0.5$, как и для свободной цепочки, а при $V_1/(2\epsilon_{12}) \gg 1$ экспоненциально уменьшается, что показано ниже на рис. 5 (см. Приложение).

3. СПЕКТР ЭКСИТОНОВ В МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЦЕПОЧКЕ

Собственные функции экситонов могут быть представлены в виде разложения в базисе (15), (16):

$$\Psi_k(\lambda) = \sum_n a_{\lambda k}(n) \tilde{\psi}_k(n). \quad (23)$$

Матрица гамильтониана (20) является решением системы уравнений в конечных разностях, которые для МЭ и ЭПЗ имеют вид

$$[V_0 + E_0(k) - E]a_0(k) = \epsilon_{01}(k)a_1(k), \quad n = 0, \quad (24)$$

$$[V_1 + E_1(k) - E]a_1(k) = \epsilon_{01}(k)a_0(k) + \epsilon_{12}(k)a_2(k), \quad n = 1, \quad (25)$$

$$[V(n) + E_n(k) - E]a_n(k) = \epsilon_{12}(k)[a_{n-1}(k) + a_{n+1}(k)], \quad N \geq n \geq 2. \quad (26)$$

Для потенциала (19) в отсутствие внешнего поля ($V_2 = 0$) аналитическое решение получено в виде разложения по гипергеометрическим функциям [37, 38] и приведено в Приложении для сравнения с решением векового определителя (20). Решение, полученное в работах [37, 38], оказалось громоздким и неудобным для анализа зависимости амплитуд от параметров потенциала. При $V_2 \neq 0$ решение можно найти только в виде обобщенных гипергеометрических рядов, что еще больше усложняет анализ. Дополнительная трудность аналитического решения состоит в том, что спектр связанных (экситонных) состояний и квазинепрерывный спектр

ЭДП относятся соответственно к действительным и комплексным значениям переменных, тогда как решение вековых определителей позволяет найти сразу весь спектр и волновые функции МЭ, ЭПЗ и ЭДП. Оказалось, что для решения задач с зависящими от n недиагональными элементами и сравнительно небольшой длиной цепочек ($N \leq 100$) гораздо удобнее и надежнее полагаться на численное ре-

шение. Ниже мы приведем результаты такого решения как для однородной цепочки, так и при $V_2 \neq 0$.

Найденный численно (с помощью стандартной программы Matlab) спектр собственных значений и собственные функции ЭПЗ в узельном представлении показаны на рис. 1. Отметим, что при фиксированном значении трансляционного волнового числа спектр может быть записан аналитически:

$$E_{k\lambda} = \begin{cases} -[(V_0 + E_0(k))^2 + 4\epsilon_{01}^2(k) \cos^2 \lambda_0]^{1/2}, & 0 \leq \lambda \leq \pi/(N+1), \\ -[(V_n + E_n(k))^2 + 4\epsilon_{12}^2(k) \cos^2 \lambda_n]^{1/2}, & \pi/(N+1) \leq \lambda \leq \pi V_1/2(N+1)\epsilon_{12}, \\ -2\epsilon_{12}(k) \cos \lambda_n, & \pi V_1/2(N+1)\epsilon_{12} < n \leq N-1, \end{cases} \quad (27)$$

где зависимость матричных элементов переноса от k определяется (17).

Верхнее из соотношений (27) учитывает отрицательное смещение зоны, обусловленное распадом МЭ с образованием ЭПЗ $n = 1$. Сдвиг отрицателен, потому что взаимодействие увеличивает расщепление. Поскольку переходы в ЭПЗ нарушают резонанс соседних узлов, зона МЭ сужается. Второе уравнение относится к уровням в зонах ЭПЗ, расположенным в кулоновской яме, для которых собственные значения E_n лежат внутри интервалов (22). В области λ , описываемой вторым условием в (27), происходит переход от спектра ЭПЗ с интервалами, пропорциональными $1/n$ и определяемыми потенциалом (18), к интервалам, пропорциональным $1/n^2$ и характерным для движения в зоне. Зависимость параметров от k мала ввиду малой ширины зон ЭПЗ (см. разд. 6). Третье условие в (27) описывает ЭПЗ большого радиуса, для которых собственные значения λ близки к верхним границам интервалов (22). ЭПЗ большого радиуса переходят в ЭДП с положительными энергиями. Переход от дискретного спектра ЭПЗ к спектру ЭДП происходит в области n , в которой кулоновский потенциал становится меньше матричного элемента переноса.

новых функций на узлах в указанных состояниях показаны на рис. 1б и в. При $V_0 \gg \epsilon_{10}$ состояния МЭ лишь незначительно смешиваются с состояниями ЭПЗ малого радиуса; значительное смешивание происходит при $2\epsilon_{01}/V_0 \geq 1$. Когда $V_1 \gg \epsilon_{12}$, в низшем состоянии ЭПЗ электрон и дырка преимущественно локализованы на соседних узлах (амплитуды на узлах $n > 1$ малы). Волновые функции ЭПЗ расплываются по числу узлов, возрастающему с ростом λ (рис. 1б), когда кулоновская связь уменьшается. Поскольку матричные элементы переноса электрона и дырки по отдельности много больше, чем переноса ЭПЗ (см. разд. 6), движение ЭПЗ обусловлено не его смещением как целого, а изменениями n . Фактически ЭПЗ являются распадными состояниями: расстояния между электроном и дыркой изменяются быстрее, чем смещения ЭПЗ. При $\lambda > V_1/2\epsilon_{12}$ волновые функции ЭДП делокализованы почти по всем узлам (рис. 1в).

Проведенный нами численный анализ показывает, что этот переход от ЭПЗ к ЭДП происходит в достаточно узком интервале $\Delta n \leq 2$, благодаря чему приближенное решение (27) близко к точному. Точность выражений (27) иллюстрирует рис. 1а, где сплошной линией показано численное решение, а точками — значения, найденные аналитически по формулам (27). Приближенное решение (27) совпадает с точным с ошибкой, меньшей 5%, в области значений V_0 , V_1 и матричных элементов переноса $\epsilon_{01}(k)$, $\epsilon_{12}(k)$, типичных для ОСЭ. Амплитуды вол-

Следует отметить слабую зависимость спектра от трансляционного волнового числа, обусловленную тем, что состояния с разными значениями n смешиваются только при одинаковых значениях k . Когда спектр уровней ЭПЗ уплотняется и они начинают перекрываться, превращаясь в зоны носителей тока, ширина распределения амплитуд сопоставима с N . Согласно выражениям (27), собственные значения ЭДП соответствуют зоне. Однако их волновые функции (см. рис. 1в) заметно отличаются от стоячих волн, присущих цепочке при $V_1 = 0$. Различия появляются при $V_1 \geq \epsilon_{12}$. При дальнейшем росте V_1 изменения амплитуд достигают величин порядка их значений. При этом поведение становится квазихотическим (спектральный хаос), причиной которого является зеркальное отражение волн от концов цепочки с фазовыми сдвигами, зависящими от n .

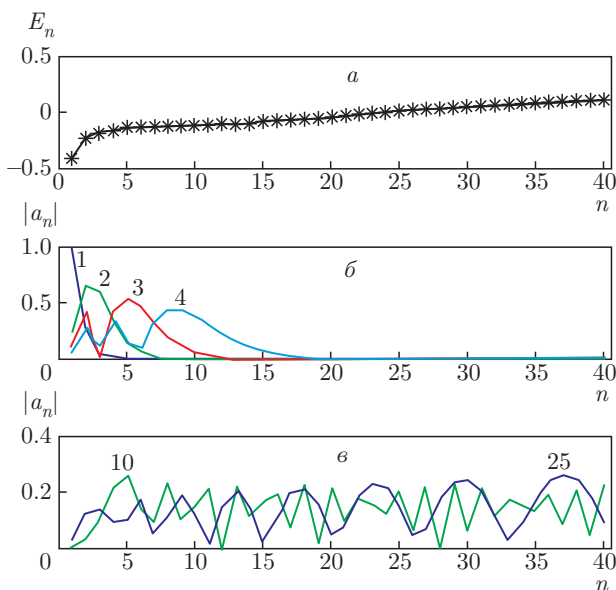


Рис. 1. (В цвете онлайн) *а*) Спектр собственных значений состояний с переносом заряда линейной цепочки в отсутствие внешнего поля как функция числа n узлов, разделяющих электрон и дырку. $V_1 = 0.2$ эВ, $\epsilon_+ + \epsilon_- = 0.05$ эВ. Число узлов $N = 40$. Собственные значения, показанные звездочками, хорошо согласуются с нашим приближенным аналитическим решением (сплошная линия). *б, в*) Распределения амплитуд $|a_n|$, $n = 1, \dots, 40$ показывают, как с приближением к краю зоны проводимости локализованные состояния переходят в делокализованные по всем узлам цепочки. Около кривых указаны волновые числа собственных состояний

Приведенный расчет показывает, что разделение экситонных состояний малого радиуса на МЭ и ЭПЗ при сопоставимых значениях диагональных и недиагональных элементов становится достаточно условным. Собственные функции и тех и других состояний распределены по достаточно большому числу соседних узлов. С другой стороны, ЭПЗ большого радиуса при $\lambda \gg 1$ смешиваются с состояниями носителей тока. Эта сложная картина спектра приводит к необычной динамике нестационарных состояний, образующихся при вертикальном оптическом переходе. Первоначально образуется чистое нестационарное электронно-колебательное состояние МЭ с избыточной энергией, сравнимой с разностью энергий МЭ и ЭПЗ $n = 1$. В последующем процессе колебательной релаксации колебательно-возбужденное внутримолекулярное состояние МЭ способно распадаться, образуя колебательно-возбужденные ЭПЗ малого радиуса, которые, в свою очередь, могут продолжать распадаться за счет избыточной колебательной энер-

гии, переходя в состояния с большими значениями n . Механизм этого процесса требует специального рассмотрения электронно-колебательных взаимодействий в ЭПЗ и выходит за рамки данной работы.

4. КВАЗИКЛАССИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ТУННЕЛЬНЫХ МАТРИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

В работе [33] найдена вероятность автоионизации экситонов, определяемая проникаемостью потенциального барьера, отделяющего состояния экситонов малого радиуса (МЭ $n = 0$ и ЭПЗ $n = 1, 2$) от ЭПЗ большого радиуса с $n \gg 1$. В этом разделе мы найдем туннельные матричные элементы между резонансными состояниями в потенциале (18), чтобы затем включить эти элементы в вековой определитель и, тем самым, найти собственные значения и функции не только с учетом взаимодействия соседних узлов, но и при учете автоионизации экситонов. Задача сводится к расчету предэкспоненциального множителя, связывающего туннельный матричный элемент с проникаемостью барьера.

Метод расчета туннельных расщеплений состоит в следующем [47–50]. Вводятся взаимно ортогональные симметричный и антисимметричный базисы локализованных функций, $\phi_n^{s/a}$ (3), так что матрица гамильтониана разбивается на два блока. Разность определителей блоков приводит к вековому уравнению, корнями которого являются туннельные расщепления. Возмущение, вызывающее расщепления, обусловлено оператором потока через разделяющую поверхность и является кинетическим, а не потенциальным. Формула Лифшица – Херинга [47, 48]

$$\Delta_n \equiv \langle \phi_n^s | H | \phi_n^a \rangle = \frac{\hbar^2}{\mu} \left(\phi_n^s \frac{d\phi_n^a}{dx} + \phi_n^a \frac{d\phi_n^s}{dx} \right), \quad (28)$$

где μ – эффективная масса туннелирующей частицы, может быть применима и к расчету матричных элементов при $n \neq n'$:

$$\Delta_{nn'} = \langle \phi_{n'}^s | H | \phi_n^a \rangle = \frac{\hbar^2}{2\mu} \left(\phi_{n'}^s \frac{d\phi_n^a}{dx} + \phi_n^a \frac{d\phi_{n'}^s}{dx} \right). \quad (29)$$

Чтобы применить (29) в квазиклассическом приближении, заменим дискретную переменную n непрерывной координатой цепочки x , такой что величины n равны целым значениям x/l_0 , и введем модельный потенциал, описывающий изменение диагональных элементов матрицы гамильтониана,

$$V(x) = -V_1 \frac{l_0}{x} - V_2 \frac{x}{Nl_0}. \quad (30)$$

Выражение (30) означает, что в терминах непрерывной координаты цепочки x узлы рассматриваются как короткодействующие потенциалы с радиусами H - и L -орбиталей по оси x . Классически запрещенная область ограничена точками поворота x_1 и $x_2 > x_1$, в которых потенциал (30) равен V_n ($n = 1, \dots, N$) в (18):

$$\frac{x_{1,2}}{l_0} = \frac{\eta_0}{2} \left[1 \pm \left(1 - 4 \frac{4\eta^2}{\eta_0^2} \right)^{1/2} \right], \quad n = 0, \quad (31)$$

и

$$x_1 = n, \quad x_2 = \frac{\eta}{n}, \quad n \geq 1, \quad (32)$$

где

$$\eta_0 = \frac{NV_0}{V_2}, \quad \eta = \frac{NV_1}{V_2}. \quad (33)$$

Квазиклассические волновые функции начального n и конечного n' состояний туннельного перехода в запрещенной области имеют вид

$$\begin{aligned} \chi_n(x) &= C_1 p_n \exp\left(-\frac{W(x)}{\hbar}\right), \\ \chi_{n'}(x) &= C_1 p'_n \exp\left(-\frac{S_{nn'}}{\hbar}\right), \end{aligned} \quad (34)$$

где

$$\begin{aligned} V_n &= V_{n'}, \quad p_n = \sqrt{2\mu(V(x) - V_n)}, \\ W(x) &= \int_{x_1}^x |p_n(x)| dx, \quad S_{nn'} = \int_{x_1}^{x_2} |p_n(x)| dx. \end{aligned} \quad (35)$$

Эффективная масса μ связана с матричными элементами переноса (11),

$$\mu^{-1} = \frac{2l_0^2(\epsilon_- + \epsilon_+)}{\hbar^2}, \quad (36)$$

так чтобы разностное уравнение (26) переходило в уравнение Шредингера для непрерывной переменной.

При переходе в классически разрешенные области $x < x_1$ и $x > x_2$ обходятся точки поворота в комплексной плоскости; при этом действия приобретают фазовые множители $\pm\pi/4$. Нормировочные множители C_1 и C_2 находятся интегрированием по периодическим орбитам в разрешенных областях при замене квадрата быстро осциллирующих функций (34) их средними значениями

$$C_{1,2} = \sqrt{m\omega_{1,2}}, \quad \omega_{1,2} = \frac{1}{2\pi} \int \frac{dx}{\nu_{1,2}}, \quad (37)$$

где $\nu_{1,2} = \sqrt{2[V(x_{1,2}) - V(x)]/\mu}$ — скорость в классически разрешенных областях, а частота ω определяется периодом классического движения по L - и H -орбиталам. Поскольку произведение функций (34) содержит только укороченное действие между точками поворота и не зависит от $W(x)$, туннельный матричный элемент равен

$$V_{nn'} = \langle \chi_1 \left| \frac{p^2}{2\mu} \right| \chi_2 \rangle = \frac{l_0}{\delta_0} \sqrt{\frac{V_n}{\hbar\omega}} \exp\left(-\frac{S_{nn'}}{\hbar}\right), \quad (38)$$

где δ_0 — радиус начальной и конечной L - и H -орбиталей. Действие $S_{nn'}$ для потенциала (30) является комбинацией полных эллиптических интегралов E и K :

$$S_{nn'} = \frac{2}{3} \sqrt{\frac{V_n}{\epsilon_+ + \epsilon_-}} [(\eta + 1)E - 2K]. \quad (39)$$

Отметим, что соотношение (38) имеет обычную форму туннельного расщепления резонансных состояний, а дополнительный множитель, примерно равный единице, возникает из различия масштабов длин и частот классически разрешенных и запрещенных областей. Тот же множитель входит в матричный элемент переноса между состояниями ЭПЗ $\Delta n_c = 0$, $\Delta n = \pm 1$, так что выражение (38) можно заменить приближенным соотношением, не содержащим неизвестный параметр ω :

$$V_{nn'} \simeq V_{n,n+1} \exp(-S_{nn'}/\hbar). \quad (40)$$

Важное свойство туннельных матричных элементов — экспоненциальная зависимость от действия, которое, в свою очередь, зависит от длины цепочки, определяющей напряженность поля V_2/N и проницаемость барьера. Когда $S_{nn'} = 0$, барьер исчезает, и собственные состояния становятся суперпозицией функций экситонов малого радиуса и ЭДП с амплитудами одного порядка. Это означает, что оптические переходы перестают быть внутримолекулярными, а становятся межзонными, как в неорганических полупроводниках, где квантовый выход фотоэффекта близок к единице. Как отмечено во Введении, именно эту ситуацию и стремятся воспроизвести в ОСЭ для повышения их эффективности. Зависимости $S_{nn'}$ для экситонов $n = 0, 1, 2$ (рис. 2) позволяют найти длину цепочек, при которых исчезает барьер $S_{nn'}(N_c) = 0$. Рисунок 2 показывает, что при типичных значениях параметров действие быстро убывает с ростом n и при $n \geq 2$ барьеры обладают заметной проницаемостью при длине цепочки $N \leq 100$, т. е. уже при длине p - n -перехода,

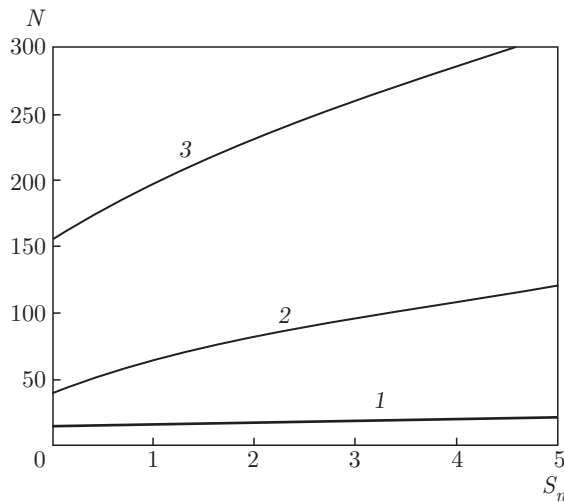


Рис. 2. Длины цепочек, при которых квазиклассическое действие в единицах \hbar для туннельной автоионизации МЭ ($n = 0$) и ЭПЗ ($n = 1, 2$) изменяется от 0 до 5 (соответственно кривые 1–3). Значения параметров: $V_0 = 0.3$ эВ, $V_1 = 0.15$ эВ, $V_2 = 2.0$ эВ

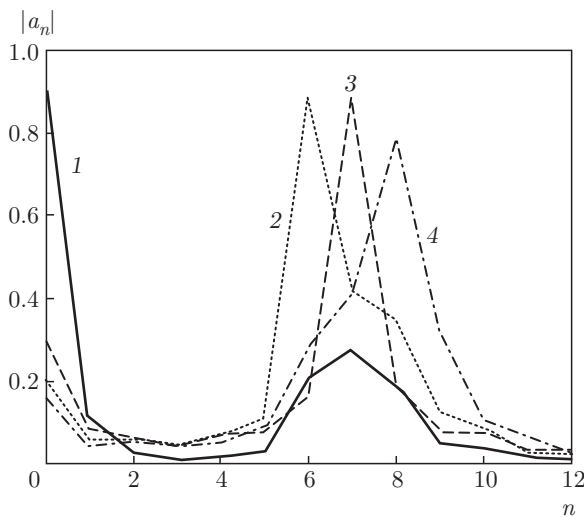


Рис. 3. Туннельная автоионизация МЭ, обусловленная резонансом уровней МЭ и ЭПЗ в сильном электрическом поле. Показаны распределения амплитуд в резонансных состояниях МЭ (кривая 1) и ЭПЗ $n = 6, 7, 8$ (соответственно кривые 2, 3, 4)

меньшей 40 нм, которая достигнута в современных конструкциях ОСЭ. Для МЭ и ЭПЗ $n = 1$ смешивание происходит при значениях N , меньших соответственно 15 и 40.

Поскольку спектр ЭПЗ при $n \gg 1$ становится достаточно плотным (интервал между уровнями соизмерим с матричным элементом ϵ_{12}), в резонансном переходе участвуют несколько конечных состо-

яний, близких по энергии к начальному. Амплитуды волновых функций на узлах в собственных состояниях с учетом туннелирования представлены на рис. 3 при $\eta_0 = 6$, когда МЭ переходит в три состояния $n = 6, 7, 8$. Амплитуды этих трех состояний представлены в собственном состоянии МЭ, и в каждом из этих состояний присутствует заметный вклад молекулярного экситона. Благодаря туннельным матричным элементам, возникает дополнительная связь между этими состояниями. Из-за возникновения смешанных состояний молекулярных экситонов с ЭПЗ большого радиуса возникает дополнительный канал образования этих состояний при оптических переходах в сильных электрических полях. Поскольку такие поля характерны для p - n -переходов в ОСЭ, возрастает вероятность межзонных переходов, указанная в конце предыдущего раздела.

5. ЭКСИТОНЫ В СИЛЬНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

В постоянном электрическом поле смешиваются не только экситонные состояния с $\Delta n = \pm 1$, но и резонансные состояния экситонов и ЭДП, разделенные потенциальным барьером (18). Как показано в предыдущем разделе, МЭ и ЭПЗ малого радиуса смешиваются с несколькими состояниями, принадлежащими более плотному спектру ЭПЗ большого радиуса, что вызывает автоионизацию, добавляя туннельные элементы в вековой определитель (20). Число конечных состояний ЭПЗ большого радиуса, участвующих в автоионизации, находилось с помощью численных расчетов (по условию отсутствия зависимости амплитуды начального состояния в данной собственной функции от числа конечных состояний) и обычно не превышало 3–4. Типичный пример изменения амплитуд начального и конечных состояний приведен на рис. 3. Собственные значения и функции представлены на рис. 4. Спектр включает состояния экситонов малого радиуса ($n \leq \sqrt{NV_1/V_2}$), резонансные с ними ЭПЗ большого радиуса ($\sqrt{NV_1/V_2} \leq n \leq NV_0/V_2$) и ЭДП в электрическом поле ($NV_0/V_2 \leq n \leq N$). МЭ $n = 0$ локализованы в яме, их смешивание с ЭПЗ малого радиуса из-за большой разности энергий (обычно $V_0 \simeq V_1 \gg 2\epsilon_{12}$) мало, как и вклад туннельных переходов (средняя панель на рис. 4a). Для ЭПЗ $n = 1, 2$ существенны как взаимодействие с $\Delta n = 1$, так и туннелирование. Поскольку проницаемость барьера уменьшается по сравнению с МЭ, эти состояния, близкие к вершине барьера, делокализо-

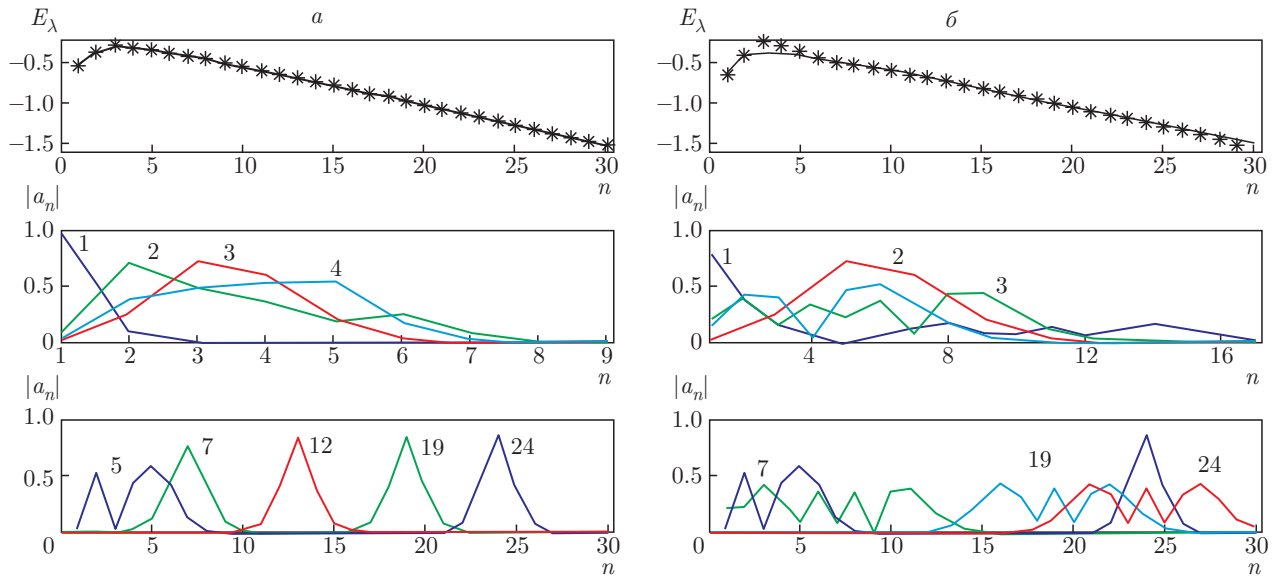


Рис. 4. (В цвете онлайн) *а*) Состояния ЭПЗ и ЭДП в молекулярной цепочке со слабым обменным взаимодействием. Значения параметров, использованных для расчета: $\epsilon_{12} < V_2/N$, $N = 30$, $V_1 = 0.3$ эВ, $V_2 = 1.5$ эВ, $\epsilon_{12} = 0.02$ эВ. Собственные значения на верхней панели, найденные диагонализацией матрицы гамильтониана, хорошо воспроизводят решения разностных уравнений, показанные звездочками. Состояния ЭПЗ $n = 2, 3$ смешиваются с резонансными состояниями ЭДП. Состояния $n > 7$ являются состояниями ЭДП в постоянном электрическом поле. Около кривых указаны значения n . *б*) Состояния ЭПЗ и ЭДП в молекулярной цепочке с сильным обменным взаимодействием. Значения параметров, используемых для вычислений: $\epsilon_{12} < V_2/N$, $N = 30$, $V_1 = 0.3$ эВ, $V_2 = 1.5$ эВ, $\epsilon_{12} = 0.08$ эВ. Значения n в ЭДП указаны около кривых

ваны по значительному числу узлов. Распределение амплитуд волновых функций на узлах в этих состояниях зависит от соотношения матричных элементов переходов $\Delta n = 1$ и резонансных переходов. Вклад последних доминирует уже при $2\epsilon_1/V_1 > 0.2$. С ростом матричного элемента связи (при $2\epsilon_1/V_1 > 0.5$ на рис. 4б) смешивание захватывает и состояние МЭ, так что собственные функции содержат амплитуды всех узлов с энергиями выше дна кулоновской ямы.

При слабой связи (рис. 4а) состояния ЭДП являются волновыми пакетами, локализованными на одном узле, что соответствует квантованию уровней треугольной ямы, образуемой линейным полем и стенкой на конце цепочки. С ростом ϵ_{12} пакет расплывается, сохраняя форму, слабо зависящую от n . Сильная зависимость волновых функций от параметров, характеризующая возникновение спектрального хаоса, наблюдается только в состояниях ЭПЗ большого радиуса.

Непрерывным аналогом цепочки с отражающими концами в постоянном электрическом поле является треугольная яма, ограниченная стенкой при $x = 0$ и потенциалом $V(x)$, для которой характерный масштаб равен [47]

$$l \simeq \left(\frac{\hbar^2 N l_0}{2\mu V_2} \right)^{1/3}. \tag{41}$$

С учетом выражения для эффективной массы (36) находим из (41)

$$l = l_0 \left(\frac{N(\epsilon_- + \epsilon_+)}{V_2} \right)^{1/3}. \tag{42}$$

Поскольку в рассматриваемой задаче V_2/N и матричный элемент переноса $\epsilon_- + \epsilon_+$ одного порядка, характерная длина l оказывается одного порядка с периодом решетки l_0 , так что дрейф носителей тока является скорее не зонным, а прыжковым [51]. Для непрерывной модели волновые функции являются функциями Эйри, а собственные значения — нулями этих функций. Зависимость энергий от n нелинейна (пропорциональна $n^{2/3}$), тогда как в дискретной цепочке спектр близок к эквидистантному. Отметим, что различие спектров существует и при $V_2 = 0$, где собственные значения в дискретной модели (кулоновская яма) пропорциональны $1/n$, а в непрерывной цепочке пропорциональны $1/n^2$. Общим свойством дискретной и непрерывной моделей является то, что собственные функции ЭДП в электрическом

поле сосредоточены вблизи линейной точки поворота и равны нулю с приближением к вертикальной стенке.

6. ОЦЕНКА МАТРИЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРЕНОСА

В принятой в литературе [34–36] модели переноса экситонов рассматриваются два квазиводородных атома, находящиеся в узлах n и n' на расстоянии $R = l_0(n - n')$ по оси z , таком что перекрытие волновых функций мало, и в мультипольном разложении оператора взаимодействия достаточно учесть только диполь-дипольную составляющую

$$H_1 = \frac{e^2}{R^3} (\mathbf{r}_1 \cdot \mathbf{r}_2 - 3z_1 z_2). \quad (43)$$

Здесь \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 — единичные радиус-векторы электронов относительно атомных позиций n и n' , определяющие дипольные моменты $d_{1,2} = e\langle r_{1,2} \rangle$, так что выражение (43) является энергией диполь-дипольного взаимодействия (пропорциональной $d_1 d_2 / R^3$) на расстоянии R . Для МЭ $n' = n + 1$. В начальном состоянии с возбужденным узлом n участвующие в переходе электроны находятся на орбитах $L_n(1)$ и $H_{n+1}(2)$. Два конечных состояния с возбужденным узлом n' , $H_n(1)L_{n+1}(2)$ и $H_n(2)L_{n+1}(1)$ различаются перестановкой этих электронов. Диполь-дипольный переход в МЭ состоит из двух связанных внутримолекулярных $L-H$ -переходов, и его матричный элемент по порядку величины равен

$$\epsilon_{dd} \simeq \frac{d_0^2}{l_0^3}, \quad (44)$$

где $d_0 \equiv e\langle L_n | r | H_n \rangle$ — дипольный момент $L-H$ -перехода.

Обменный переход включает одновременный переход электрона и дырки между соседними узлами в противоположных направлениях, и его матричный элемент пропорционален произведению интегралов перекрытия S_{LL} и S_{HH} :

$$\epsilon_{ex} \simeq \frac{e^2}{R} S_{LL} S_{HH}. \quad (45)$$

При экспоненциально малом перекрытии волновых функций узлов диполь-дипольная составляющая (44) много больше обменной (45), и поэтому именно она определяет ширину зон МЭ [22, 23]:

$$\epsilon_0 \simeq \epsilon_{dd} \gg \epsilon_{ex}. \quad (46)$$

Для ЭПЗ $n = 1$ оператор (43) относится к состояниям ионной пары протон–анион. В переносе участвуют орбиты трех узлов $n, n \pm 1$. Матричный элемент перехода между состояниями $H_{n-1}(1)L_{n+1}(2)$ и $L_n(2)H_n(1)$ включает два $L-H$ -перехода между соседними узлами и зависит от дипольных моментов $L-H$ -переходов с переносом заряда ($d_1 \equiv \langle L_{n+1} | r | H_n \rangle$):

$$\epsilon_{dd}^{(1)} \simeq \frac{d_1^2}{R^3}. \quad (47)$$

Для пар одинаковых молекул дипольные моменты переходов между узлами, как правило, меньше внутримолекулярных на величину порядка интеграла перекрытия,

$$d_1 \simeq d_0 S_{LL} \ll d_0. \quad (48)$$

Одновременному переходу электрона и дырки в противоположных направлениях соответствует обменный матричный элемент того же порядка, что и для МЭ:

$$\epsilon_{ex}^{(1)} \simeq \frac{e^2}{R} S_{LL} S_{HH}. \quad (49)$$

Матричный элемент диполь-дипольного перехода для ЭПЗ с $n \geq 2$ быстро уменьшается с ростом n и на порядки меньше, чем матричный элемент обменного взаимодействия:

$$\epsilon_{dd}^{(n)} \ll \frac{e^2}{nR} S_{LL} S_{HH} = \epsilon_{ex}^{(n)}. \quad (50)$$

Из выражений (46) и (49) следует, что механизмы трансляционного переноса МЭ и ЭПЗ, в которых $\Delta n_c = \pm 1$, $\Delta n = 0$, различны: перенос МЭ обусловлен диполь-дипольными внутримолекулярными переходами, а перенос ЭПЗ, как и ЭДП, — значительно более слабым межмолекулярным обменом. В результате этого различия МЭ в достаточно длинных цепочках образуют квазинепрерывные зоны, ширины которых сравнимы с разностью диагональных элементов МЭ и ЭПЗ, а зоны ЭПЗ настолько узки, что в том же масштабе энергий их можно считать N -кратно вырожденными уровнями. Различие МЭ и ЭПЗ проявляется и в механизме внутреннего переноса, при котором центр тяжести покоится, а расстояние между электроном и дыркой увеличивается ($\Delta n_c = 0$, $\Delta n = \pm 1$). Ширины зон носителей тока определяются матричными элементами переноса электрона и дырки между соседними узлами:

$$\epsilon_{\pm} \simeq \frac{e^2}{R} S_{HH,LL}, \quad \frac{\epsilon_{ex}^{(n)}}{\epsilon_{\pm}} \simeq n^{-1} S_{HH,LL} \ll 1. \quad (51)$$

Из выражений (51) следует, что матричный элемент трансляционного движения ЭПЗ ($n = 1$) как целого по крайней мере на порядок меньше, чем матричный элемент его распада, при котором смещается только электрон или дырка. Напротив, матричный элемент распада МЭ мал по сравнению с шириной зоны.

Из приведенного анализа следует, что при обменном механизме вероятность переноса носителей тока должна по порядку величины превышать вероятность переноса экситонов, тогда как диполь-дипольный механизм обеспечивает вероятность переноса МЭ того же порядка и сопоставимые ширины соответствующих зон. Для обоих механизмов матричные элементы переноса ЭПЗ экспоненциально малы. Вероятность диполь-дипольного переноса ЭПЗ мала вследствие не только уменьшения кулоновской связи в ЭДП, но и экспоненциального уменьшения интегралов перекрытия. Механизм переноса ЭПЗ не является ни обменным, ни диполь-дипольным. Он связан с распадом — изменением расстояния между электроном и дыркой, вероятность которого на порядки больше, чем смещения ЭПЗ, как целого. Разная ширина трансляционных зон МЭ и ЭПЗ является причиной разных зависимостей внутренней динамики от трансляционного волнового числа. Для достаточно широких зон МЭ зависимость $\epsilon_{01}(k)$ приводит к деформации зоны и изменению собственных функций. Согласно соотношению (17), отрицательный сдвиг краев зоны, где $\epsilon_{01} \simeq \epsilon_- + \epsilon_+$, больше, чем ее центра, где $\epsilon_{01} \simeq \epsilon_+ - \epsilon_-$ и $k = \pi/2$.

Вклад амплитуды a_1 и амплитуд резонансных узлов на краях зоны МЭ также больше, чем в ее центре. Эти эффекты малы, когда $\epsilon_{01} \ll V_0 - V_1$. Напротив, уровни (узкие зоны) ЭПЗ являются суперпозицией состояний со всеми значениями k , так что матричные элементы внутренних переходов определяют усредненные по спектру значения $\bar{\epsilon}_{12}$, не зависящие от k . Таким образом, матричный элемент (17) становится параметром, и в численных расчетах его можно задать вместо совокупности значений ϵ_0 , ϵ_{\pm} и k .

Экспериментальные данные [21, 23] согласуются с приведенными оценками. Времена жизни ($\tau_s \simeq 0.3-0.4$ пс) и длины диффузии ($L_s \simeq 10-40$ нм) МЭ во фталоцианине бора, одном из наиболее перспективных материалов для ОСЭ, измерены методами пикосекундной молекулярной спектроскопии и приводят к значениям коэффициента диффузии $D_s \simeq 10^{-3}-10^{-2}$ см²/с. Матричный элемент имеет порядок скорости переноса между соседни-

ми узлами, что дает $\epsilon_{01} \simeq \hbar D_s / l_0^2 \simeq 10^{-3}-10^{-2}$ эВ. В том же интервале лежат величины ϵ_{01} , соответствующие измеренным значениям квантового выхода фотоэффекта в ОСЭ и скоростям передачи энергии $10^{12}-10^{13}$ с⁻¹ [52]. Согласно квантово-химическим расчетам [53], матричные элементы диполь-дипольного переноса в коротких цепочках ($n = 8$) составляют 0.05–0.07 эВ. Измеренные значения подвижностей носителей тока в несколько раз больше, чем МЭ, т.е. порядка 10^{-2} см²/с. Энергии ионизации МЭ, т.е. разность энергий дна зоны МЭ и ширины запрещенной зоны, составляют 0.5–0.25 эВ по оценкам, приведенным в работах [6–8, 53–55], энергии ионизации ЭПЗ $n = 1$ составляют 0.3–0.15 эВ.

7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Суммируем основные результаты нашей работы.

- Спектр двухэлектронных возбужденных состояний свободной молекулярной цепочки включает зону МЭ, уровни (узкие зоны) ЭПЗ малого и большого радиусов (с растущим числом узлов между электроном и дыркой), переходящие в квазинепрерывный спектр ЭДП.
- Зона МЭ из-за взаимодействия с состоянием ЭПЗ $n = 1$ приобретает отрицательный энергетический сдвиг, который на краях зоны больше, чем в центре.
- С ростом матричных элементов взаимодействия спектр ЭДП из регулярного становится случайным.
- В сильном электрическом поле наноразмерного $p-n$ -перехода уровни экситонов малого радиуса смешиваются с уровнями ЭПЗ большого радиуса в результате туннельных резонансных переходов. Собственные функции состояний МЭ и ЭПЗ ($n = 1, 2$) расплываются по большому числу узлов.
- Смешивание уровней МЭ и ЭДП приводит к увеличению квантового выхода фотоэффекта, стремящемуся к единице при некоторой критической длине цепочки ($N \leq 40-100$). Однако рост квантового выхода, устраняющий основной недостаток ОСЭ, имеет не только технологические, но принципиальные ограничения [33], связанные с длиной сильно легированных областей, соединяющих $p-n$ -переходы, которая должна быть больше дебаевской длины. Когда длина цепочек сравнима с дебаевской длиной, возрастает доля света, поглощаемого в областях контакта и не приводящего к фотоэффекту. По оценкам [33], допустимы длины цепочек $L \geq 20$, что

недостаточно для эффективной автоионизации МЭ с достижимыми в настоящее время параметрами. Однако уменьшение длин цепочек является не единственным способом повышения квантового выхода в ОСЭ. Как следует из данных разд. 4, вероятность автоионизации МЭ увеличивается при уменьшении разности энергий МЭ и ЭПЗ $n = 1$.

• В работах [4, 7, 16, 32] предполагалось, что увеличения квантового выхода можно достигнуть в цепочках, состоящих из чередующихся молекул донора и акцептора, в которых оптический переход приводит к образованию ЭПЗ $n = 1$ вместо МЭ. Эту возможность не удалось реализовать в механизме ионизации экситонов на примесных центрах, требующих, чтобы образующиеся при поглощении света состояния обладали достаточно большой диффузионной длиной. В предложенном в нашей работе механизме автоионизации это ограничение не существенно. Как видно из приведенных на рис. 2 результатов, замена МЭ на ЭПЗ $n = 1$ как первичного электронного фотовозбуждения увеличивает критическую длину цепочек до 30–35, что представляется более реалистичным, чем приведенное выше значение для МЭ. Наиболее перспективными представляются цепочки, у которых значения $|V_0 - V_1| \leq 2\epsilon_{01}$ и образуются резонансные состояния МЭ и ЭПЗ $n = 1$.

Все результаты нашей работы получены в рамках одномерной модели. Для используемых в ОСЭ молекулярных цепочек полиаценов, полифениленов и фталоцианинов различных металлов, квантово-химические расчеты [8, 27, 32, 33] показывают, что H - и L -орбитали являются суперпозициями атомных $2p_z$ -орбиталей, так что распределение электронной плотности в поперечных к цепочке плоскостях определяется размерами молекул, которые почти на порядок больше размеров орбиталей по оси цепочки. Из тех же геометрических соображений следует, что малы взаимодействия и между разными цепочками [34, 35]. В такой ситуации одномерная модель является адекватным приближением. Важный вопрос об изменении структуры экситонов и фотоэлектрических процессов при учете трехмерных эффектов до настоящего времени не изучен и требует специального рассмотрения, выходящего за рамки нашей работы.

Авторы признательны А. С. Коткину за обсуждения и помощь в проведении численных расчетов.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Решение уравнения в конечных разностях

В этом приложении мы опишем решение системы (26) уравнений в конечных разностях. Опустив в (26) зависимость матричных элементов от k и приняв $\epsilon_{01} = \epsilon_{12}$, получим уравнение

$$-\left(x + \frac{V}{n}\right)a_n + \frac{a_{n-1} + a_{n+1}}{2} = 0, \quad (\text{A.1})$$

где $x = E/2\epsilon_{12}$, $V = V_1/2\epsilon_{12}$. В новых обозначениях

$$x \equiv \frac{z + 1/z}{2}, \quad V = \frac{\lambda(z - 1/z)}{2} \quad (\text{A.2})$$

уравнение (A.1) имеет вид стандартного уравнения в конечных разностях второго порядка

$$[(n+\lambda)z^2 + n - \lambda]a_n - nz(a_{n-1} + a_{n+1}) = 0. \quad (\text{A.3})$$

Экситонным состояниям с отрицательными энергиями ($x < 0$) соответствуют $-1 \leq z \leq 0$. Для выбранной ветви z параметр $\lambda > 0$ и $0 < V/\lambda < \infty$. Квази-непрерывному спектру ЭДП, в котором $-1 \leq x \leq 1$, соответствуют комплексные значения z , являющиеся аналитическим продолжением в комплексную плоскость. Переход $\lambda \rightarrow i\lambda$ при $z = 1$ означает поворот системы координат на $\pi/2$ (поворот Вика), при котором $t \rightarrow it$, $H \rightarrow -H$, $E \rightarrow -E$, когда связанные состояния кулоновской ямы превращаются в плоские волны ионизованных состояний. Уравнение (A.3) имеет два фундаментальных решения, из которых при $z \leq 1$ решение, ограниченное при $n \rightarrow \infty$, имеет вид

$$a_n(z, \lambda) = z^n(1 - z^2)^{\frac{\Gamma(1 - \lambda)\Gamma(1 + n)}{\Gamma(n + 1 - \lambda)}} \times \\ \times F(1 - \lambda, n + 1, n + 1 - \lambda, z^2), \quad (\text{A.4})$$

где $\Gamma(x)$ и $F(a, b, c, x)$ — гамма- и гипергеометрическая функции, а z и λ связаны условием, следующим из (A.2).

Полученное выше выражение (A.4) позволяет переписать второе из уравнений (26) в виде

$$x + \frac{V_0}{\epsilon_{12}} = a_1 \quad (\text{A.5})$$

(приняв $a_0 = 1$ в качестве нормировки). Разложение гипергеометрической функции $a_1(z, \lambda)$ в ряд приводит к уравнению

$$\frac{1}{2} \left(\frac{V_0}{V} + \frac{1}{\lambda} \right) = \sum_{n=1}^N \frac{z\lambda^{2n}}{n - \lambda}, \quad (\text{A.6})$$

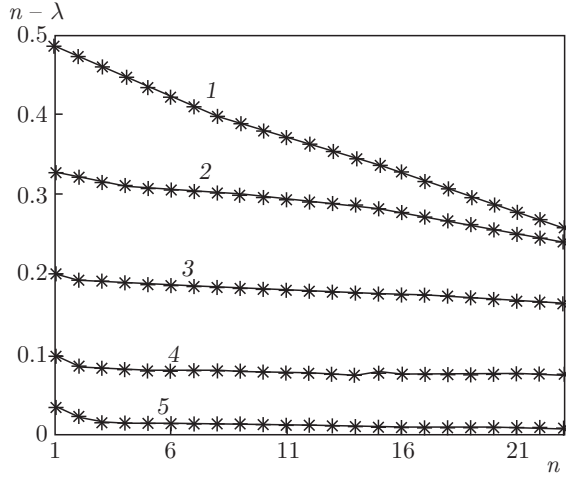


Рис. 5. Смещение собственных значений λ с ростом n . Значения параметров: $V_1 = 0.25, 0.5, 1, 2, 4$ эВ (соответственно кривые 1–5). Отношение $V_0/2V_1 = 1$

откуда следует, что в каждом интервале $[n - 1/2, n]$ расположено одно собственное значение, причем с ростом n и V разность $n - \lambda$ экспоненциально уменьшается. Выделяя в (A.6) сингулярное слагаемое $(n - \lambda_n)^{-1}$ и суммируя оставшийся ряд при $\lambda = n$, находим

$$n - \lambda \simeq \frac{2ne^{-2nu}}{1 + 2nV_0/V_1 + e^{-2u}}, \tag{A.7}$$

где $u = \text{tg}((1/2) \arctg V)$.

Выражение (A.6) показывает, что собственные значения являются точками пересечения многозначной функции в правой части с гладкой функцией, не имеющей особенностей в интервале $[n - 1/2, n]$. Для однородной цепочки точки пересечения равны $\lambda_n = n - 1/2$. В кулоновской яме точка пересечения, как показывает (A.7), с ростом n и V сдвигается к верхней границе интервала. Другая особенность кулоновского спектра состоит в том, что форма ветвей функции (A.6) зависит от n . Изменение $n - \lambda_n$ в зависимости от n и V (рис. 5) показывает, что соотношение (A.7) достаточно точно воспроизводит численно найденную зависимость.

Рассмотрим теперь квазинепрерывный спектр. Поворот Вика в точке $z = -1$ означает замену действительного значения λ мнимым и введение комплексных значений z с модулем 1, так что энергия и потенциал изменяют знак, оставаясь действительными:

$$z = e^{ix}, \quad \lambda = i\eta, \quad x = \cos \chi, \quad V = \eta \sin \chi. \tag{A.8}$$

При преобразовании (A.8) асимптотика функции (A.4) имеет вид

$$a_n(z, \lambda) \propto z^n \lambda^n \propto \exp(in\chi + \eta \ln n), \tag{A.9}$$

так что функции связанных состояний, переходя в квазинепрерывный спектр, превращаются в плоские волны с логарифмической зависимостью волнового числа от n , характерной для кулоновской ямы при энергиях выше потенциала ионизации.

Установим связь между решением уравнения (A.1) и собственными значениями векового определителя (20). Разложение этого определителя по элементам n -й строки приводит к уравнению

$$\left(\frac{V}{n} + x\lambda\right) D_{n-1}(\lambda)D_{N-n}(\lambda) + D_{n-2}(\lambda)D_{N-n}(\lambda) + D_{n-1}(\lambda)D_{N-n-1}(\lambda) = 0, \tag{A.10}$$

где $D_m(\lambda)$ и $D_{N-m}(\lambda)$ — дополнительные определители к элементам строки, которые при $V = 0$ имеют вид

$$D_m(\lambda) = \frac{\sin(m\lambda)}{\sin \lambda}. \tag{A.11}$$

Из (A.10) и (A.11) следует трансцендентное уравнение для собственных значений

$$E_n + 2 \cos \chi_n = \frac{\sin \chi_n}{\sin(n\chi_n) \sin(N - n + 1)\chi_n} \times \sin(N + 1)\chi_n = 0, \tag{A.12}$$

которое при граничном условии $\sin(N + 1)\chi_n = 0$ имеет решение

$$E_n = 2 \cos \chi_n, \quad \chi_n = \frac{\pi n}{N + 1}. \tag{A.13}$$

Поскольку остальные функции в правой части уравнения (A.12) не имеют особенностей в интервалах $[n + 1/2, n]$, в которых, согласно (A.6), расположено собственное значение λ_n , при $V \neq 0$ приходим к уравнению

$$\frac{V}{n} + x - 2 \cos \frac{\pi}{N + 1} \lambda_n = f(\lambda_n) \text{ctg}(\pi \lambda_n), \tag{A.14}$$

в котором $f(\lambda_n)$ — несингулярная функция, входящая в правую часть выражения (A.12). Уравнение (A.14) имеет один корень в каждом интервале $[n + 1/2, n]$, совпадающий с корнем (A.6), поскольку ряд в (A.6) можно заменить тригонометрическим рядом

$$\sum_{n=1}^N z^n \pi \text{ctg}(\pi(n - \lambda_n)) \simeq \sum_{n=1}^N z^{2n} (n - \lambda_n)^{-1}. \tag{A.15}$$

Следует отметить, что решение векового определителя дает всю совокупность собственных значений, принадлежащих как дискретному, так и квазинепрерывному спектру.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. E. Lyons, J. Chem. Soc. (Resumed) 5001 (1957).
2. D. Kearns and M. Calvin, J. Chem. Phys. **29**, 950 (1958).
3. В. А. Бендерский, Н. Н. Усов, М. И. Федоров, ДАН СССР **183**, 1117 (1968).
4. М. И. Федоров, В. А. Бендерский, Физика и техника полупроводников **4**, 1403 (1970).
5. A. K. Ghosh, D. L. Morel, T. Feng, R. F. Shaw, and C. A. Rowe, J. Appl. Phys. **45**, 230 (1974).
6. M. Pope and C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, Oxford Univ. Press., Oxford (1982).
7. V. May and O. Kuhn, *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems*, Wiley, Berlin (2000).
8. *Organic Solar Cells*, ed. by W. C. H. Choy, Springer, Berlin (2013).
9. D. Wöhrle and D. Meissner, Adv. Mater. **3**, 129 (1991).
10. S. H. Park, A. Roy, S. Beaupre, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee, and A. J. Heeger, Nature Photon. **3**, 297 (2009).
11. A. Kahn, N. Koch, and W. J. Gao, J. Polym. Sci. B **41**, 2529 (2003).
12. S. R. Forrest, Nature **428**, 911 (2004).
13. H. Hoppe and N. S. Sariciftci, J. Mater. Res. **19**, 1924 (2004).
14. M. Jaiswal and R. Menon, Polym. Int. **55**, 1371 (2006).
15. L. M. Chen, Z. Hong, G. Li, and Y. Yang, Adv. Mater. **21**, 1434 (2009).
16. P. Sullivan, A. Daraud, I. Hancox, N. Beaumont, G. Mirri, J. H. R. Tucker, R. A. Hatton, M. Shipma, and T. S. Jones, Adv. Energy Mater. **7**, 352 (2011).
17. C. W. Schlenker, V. S. Barlier, S. W. Chin, M. T. Whited, R. E. McAnally, S. R. Forrest, and M. E. Thompson, Chem. Mater. **23**, 4132 (2011).
18. K. Snops, B. P. Rand, D. Cheyns, and P. Heremans, Appl. Phys. Lett. **101**, 143301 (2012).
19. Y. Shinmura, M. Kubo, N. Ishiyama, T. Kaji, and M. Hiramoto, AIP Adv. **2**, 032145 (2012).
20. J. You, L. Dou, Z. Hong, G. Li, and Y. Yang, Progr. Polym. Sci. **38**, 1909 (2013).
21. H. Gommans, S. Schols, A. Kadashchuk, P. Heremans, and S. C. J. Meskers, J. Phys. Chem. C **113**, 2974 (2009).
22. R. R. Lunt, N. C. Giebink, A. A. Belak, J. B. Benziger, and S. R. Forrest, J. Appl. Phys. **105**, 053711 (2009).
23. W. A. Luhman and R. J. Holmes, Adv. Funct. Mater. **21**, 764 (2011).
24. Y. H. Chen, L. H. Lin, C. W. Lu, F. Lin, Z. Y. Huang, H. W. Lin, P. H. Wang, Y. H. Liu, K. T. Wong, J. Wen, D. J. Miller, and S. B. Darling, J. Amer. Chem. Soc. **134**, 13616 (2012).
25. J. H. Huang, M. Velusamy, K. C. Ho, J. T. Lin, and C. W. Chu, J. Mater. Chem. **20**, 2820 (2010).
26. M. C. Chen, D. J. Liaw, Y. C. Huang, H. Y. Wu, and Y. Tai, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **95**, 2621 (2011).
27. G. Dennler, H. J. Prall, R. Koeppel, M. Egginger, R. Autengruber, and N. S. Sariciftci, Appl. Phys. Lett. **89**, 073502 (2006).
28. D. Cheyns, B. P. Rand, and P. Heremans, Appl. Phys. Lett. **97**, 033301 (2010).
29. L. Dou, J. You, J. Yang, C. C. Chen, Y. He, S. Murase, T. Moriarty, K. Emery, G. Li, and Y. Yang, Nature Photonics **6**, 180 (2012).
30. C. F. Lin, S. W. Liu, C. C. Lee, J. C. Hunag, W. C. Su, T. L. Chiu, C. T. Chen, and J. H. Lee, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **103**, 69 (2012).
31. Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S. T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, and Y. Yu, Adv. Mater. **22**, E135 (2010).
32. M. Kubo, T. Kaji, and M. Hiramoto, AIP Advances **1**, 032177 (2011).
33. V. A. Benderskii and E. I. Kats, Письма в ЖЭТФ **101**, 17 (2015).
34. В. М. Агранович, *Теория экситонов*, Наука, Москва (1968).
35. V. M. Agranovich and M. D. Galanin, *Electronic Excitation Energy Transfer in Condensed Matter*, North-Holland, Amsterdam (1982).
36. G. D. Scholes, Ann. Rev. Phys. Chem. **54**, 53 (2003).
37. R. E. Merrifield, J. Chem. Phys. **34**, 1835 (1961).
38. В. А. Бендерский, Л. А. Блюменфельд, Д. А. Попов, Ж. структурной химии **7**, 370 (1966).
39. K. M. Coakley and M. D. McGehee, Chem. Mater. **16**, 4533 (2004).

40. S. Yang, P. Olishevski, and M. Kertesz, *Synth. Met.* **141**, 171 (2004).
41. Y. Kim, S. Cook, S. M. Tuladhar, S. A. Choulis, J. Nelson, J. R. Durrant, D. D. Bradley, M. Giles, I. McCulloch, C. S. Ha, and M. Ree, *Nature Mater.* **55**, 197 (2006).
42. J. Peet, J. Y. Kim, N. E. Coates, W. L. Ma, D. Moses, A. J. Heeger, and G. C. Bazan, *Nature Mater.* **6**, 497 (2007).
43. W. Y. Wong, X. Z. Wang, Z. He, A. B. Djuri, C. T. Yip, K. T. Cheung, H. Wang, C. S. K. Mak, and W. K. Chan, *Nature Mater.* **6**, 521 (2007).
44. C. P. Chen, S. H. Chan, T. C. Chao, C. Ting, and B. T. Ko, *J. Amer. Chem. Soc.* **130**, 12828 (2008).
45. V. A. Benderskii, A. S. Kotkin, I. V. Rubtsov, and E. I. Kats, *Письма в ЖЭТФ* **98**, 219 (2013).
46. В. А. Бендерский, Е. И. Кац, *ЖЭТФ* **143**, 5 (2013).
47. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Квантовая механика*, Наука, Москва (1989).
48. C. Herring, *Rev. Mod. Phys.* **34**, 341 (1962).
49. V. A. Benderskii and E. V. Vetoshkin, *Chem. Phys.* **257**, 203 (2000).
50. V. A. Benderskii, D. E. Makarov, and C. A. Wight, *Chemical Dynamics at Low Temperatures*, Wiley, New York (1994).
51. N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Press, Oxford (1971).
52. M. B. Johnston, I. M. Herz, A. L. T. Khan, A. Kohler, A. G. Davies, and E. H. Linfield, *Chem. Phys. Lett.* **377**, 256 (2003).
53. A. Damjanović, I. Kosztin, U. Kleinekathöfer, and U. Schulten, *Phys. Rev. E* **65**, 031919 (2002).
54. E. Hennebicq, G. Portois, G. D. Scholes, L. M. Herz, D. M. Russell, C. S. C. Setayesh, A. C. Grimsdale, K. Mullen, J. L. Bredas, and D. Beljonne, *J. Amer. Chem. Soc.* **127**, 4744 (2005).
55. N. Beamont, S. W. Cho, P. Sullivan, D. Newby, K. E. Smith, and T. S. Jones, *Adv. Funct. Mater.* **22**, 561 (2012).