

# Физика органических полупроводников

Паращук Дмитрий Юрьевич

*профессор  
физический факультет МГУ*

Лекция 1. Введение



# Пакет молока ... из будущего



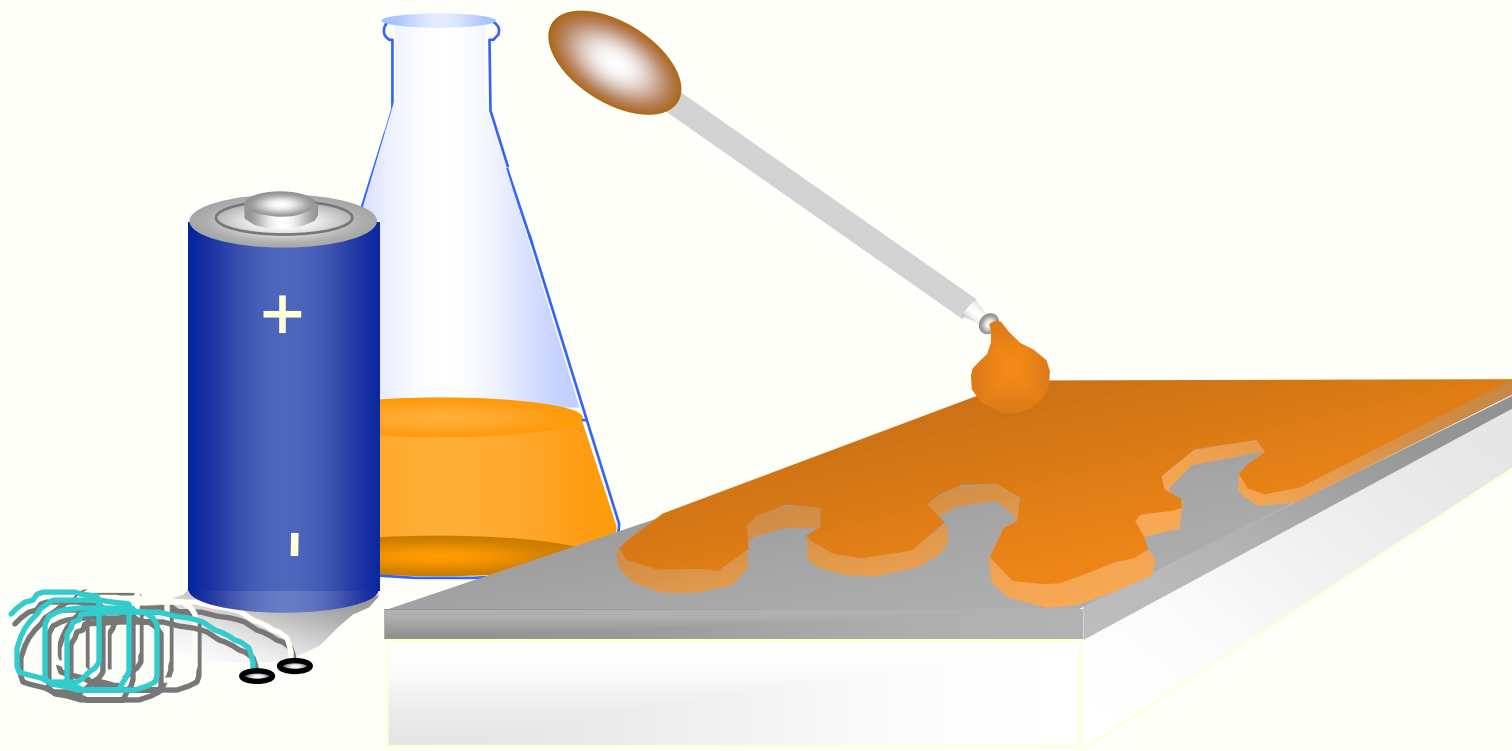
2007-01-01 to 2007-01-01

# Типы новых «электроник»

- органическая, неорганическая, гибридная
- печатная
- гибкая, растяжимая
- рулонная (roll2roll или R2R)



# «Мокрые» технологии



? Для каких «электроник»

Какие свойства прежде всего нужны для материала для электроники?

- Подвижность зарядов

Для оптоэлектроники?

- Ширина запрещенной зоны. Сколько?

# Какие материалы органические?

- Состоят из C, (H)
- Могут содержать S, N, O, галогены....

# Полупроводниковые свойства органических материалов: история

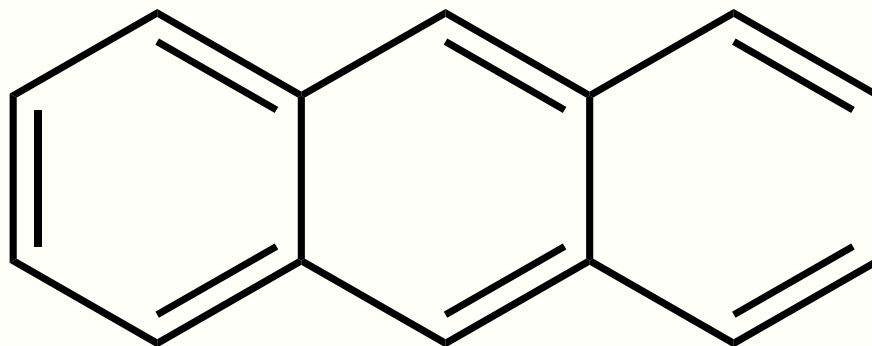
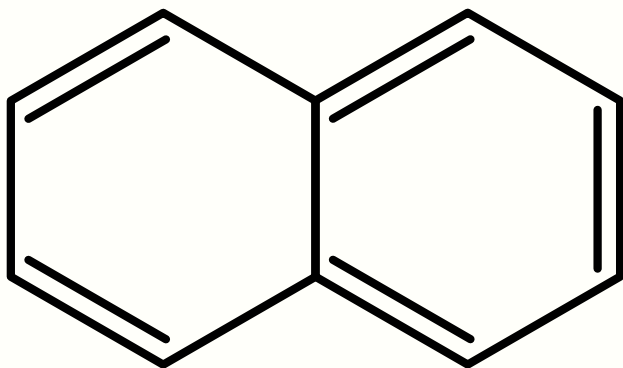
- Флуоресценция (Стокс, 1852)
- Фотопроводимость, антрацен (Покетино, 1906)
- Электронная проводимость в био? (Сент-Дьерди, 1941)
- Проводимость (темновая) в фталоцианинах (Эли, Вартанян, 1948)

# Органические (молекулярные) кристаллы

- Металлическая проводимость (1960е)
- Сверхпроводимость (1960е)
- Фотопроводимость (1906)
- Электролюминесценция (1965)

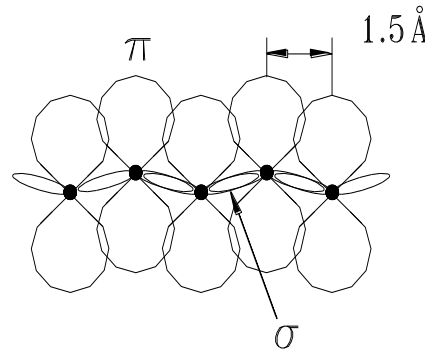
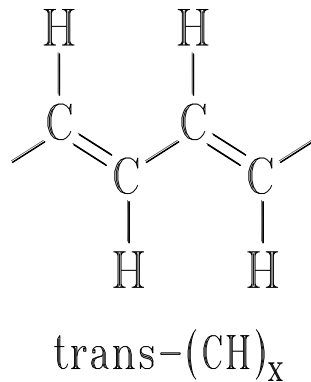


# Нафталин и антрацен



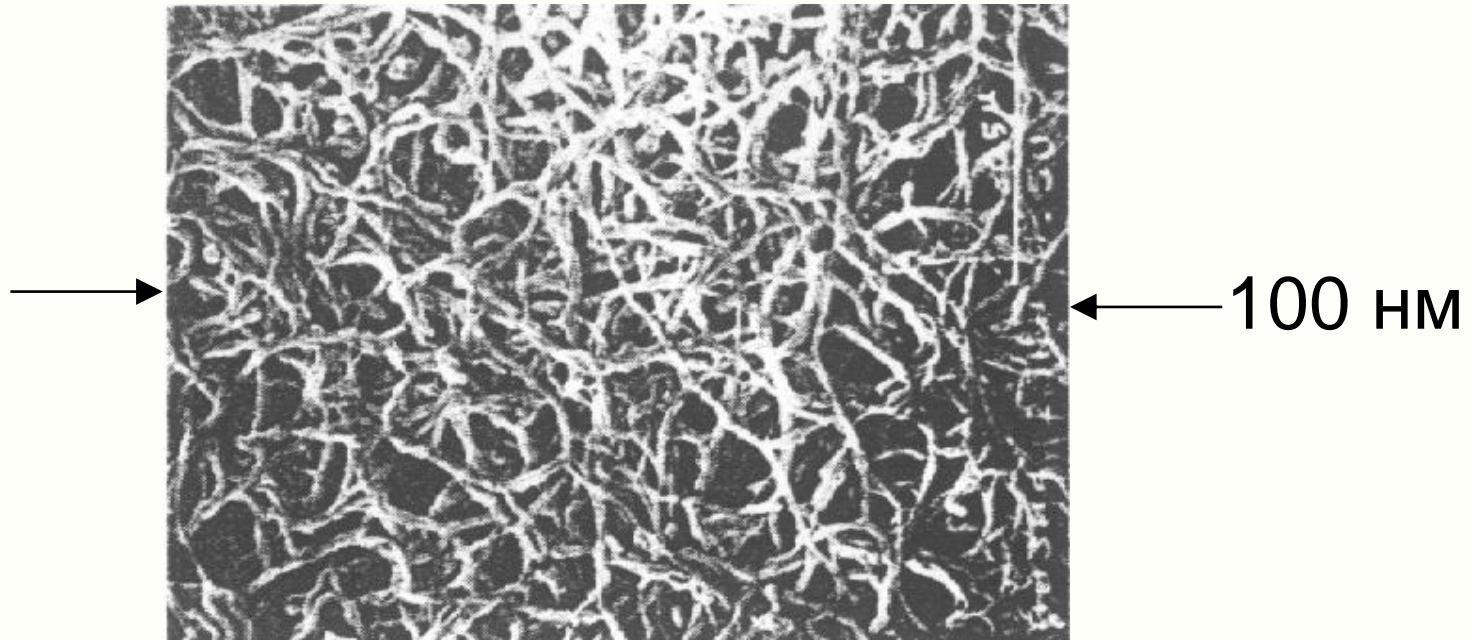
Кристаллы, активные исследования  
как полупроводников 1950-70-е

# $\pi$ -сопряженные полимеры



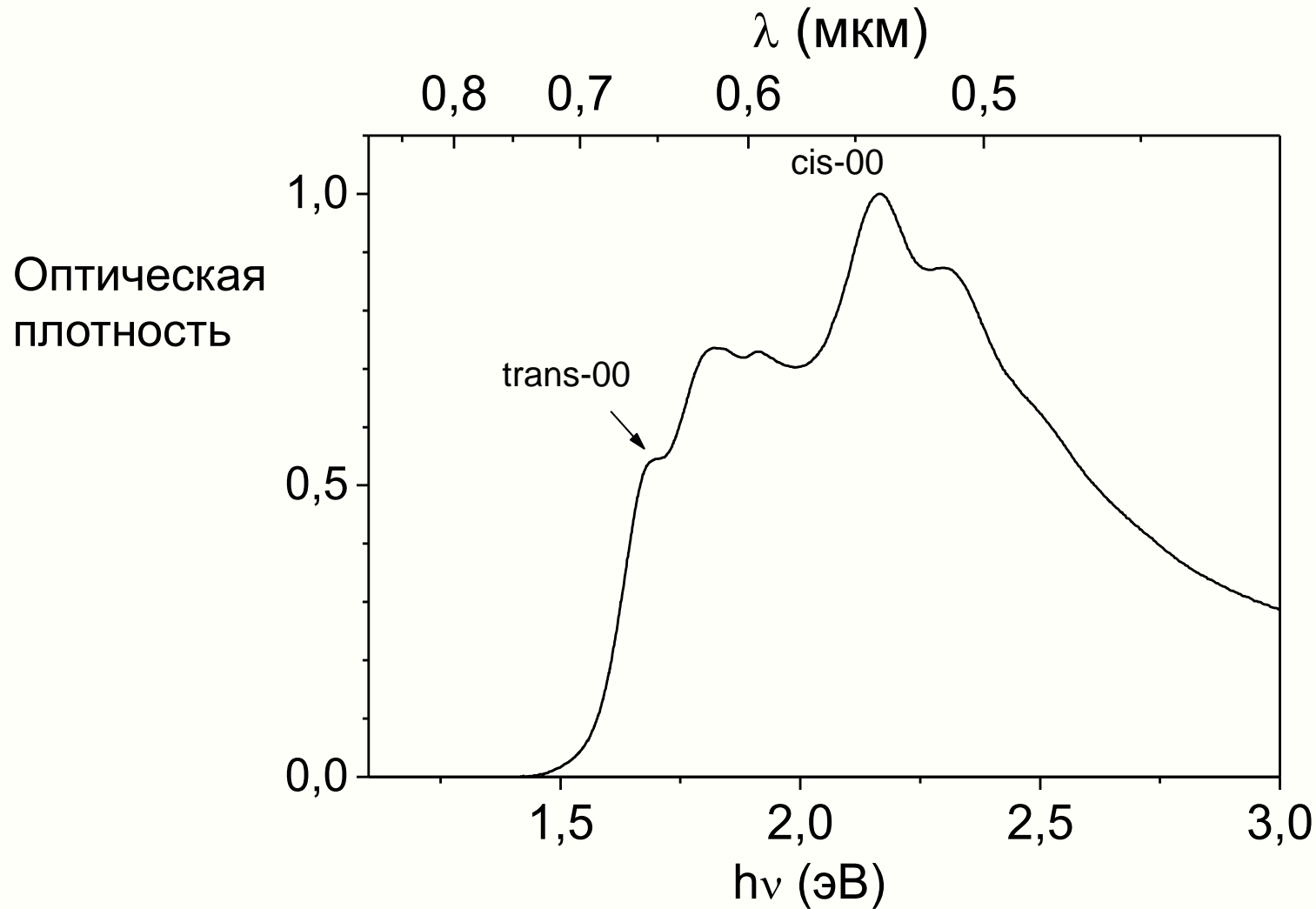
- В 70-е была открыта высокая проводимость в пленках полимеров с сопряженными связями.
- Сопряженные полимеры сочетают свойства пластиков и полупроводников

# $(\text{CN})_x$ Ширакавы: фибриллярная морфология



Electron micrograph  
from Shirakawa and Ikeda, 1979/1980

# Спектр поглощения нанополиацетилена



# Молекула фуллерена $C_{60}$ , 1985

• 1996 г. Г. Крото, Р. Смолли, Р. Керл Нобелевская премия по химии

162

LETTERSTO NATURE

NATURE VOL. 318 14 NOVEMBER 1985

## $C_{60}$ : Buckminsterfullerene

H. W. Kroto\*, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl  
& R. E. Smalley

Rice Quantum Institute and Departments of Chemistry and Electrical Engineering, Rice University, Houston, Texas 77251, USA

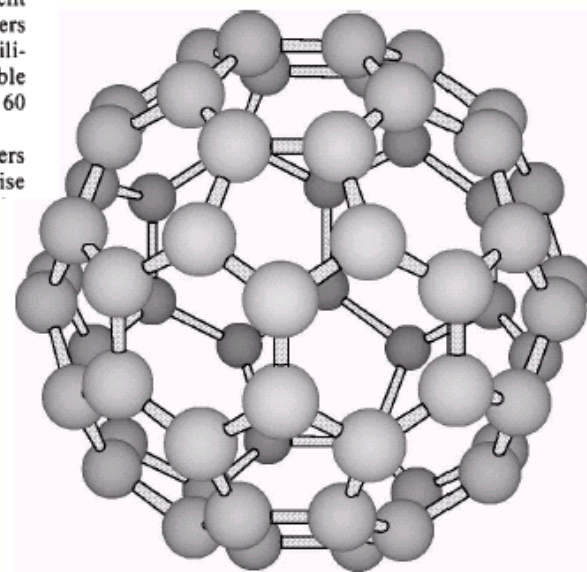
During experiments aimed at understanding the mechanisms by which long-chain carbon molecules are formed in interstellar space and circumstellar shells<sup>1</sup>, graphite has been vaporized by laser irradiation, producing a remarkably stable cluster consisting of 60 carbon atoms. Concerning the question of what kind of 60-carbon atom structure might give rise to a superstable species, we suggest a truncated icosahedron, a polygon with 60 vertices and 32 faces, 12 of which are pentagonal and 20 hexagonal. This object is commonly encountered as the football shown in Fig. 1. The  $C_{60}$  molecule which results when a carbon atom is placed at each vertex of this structure has all valences satisfied by two single bonds and one double bond, has many resonance structures, and appears to be aromatic.

Fig. 1 A football (in the United States, a soccerball) on Texas grass. The  $C_{60}$  molecule featured in this letter is suggested to have the truncated icosahedral structure formed by replacing each vertex on the seams of such a ball by a carbon atom.



graphite fused six-membered ring structure. We believe that the distribution in Fig. 3c is fairly representative of the nascent distribution of larger ring fragments. When these hot ring clusters are left in contact with high-density helium, the clusters equilibrate by two- and three-body collisions towards the most stable species, which appears to be a unique cluster containing 60 atoms.

When one thinks in terms of the many fused-ring isomers with unsatisfied valences at the edges that would naturally arise

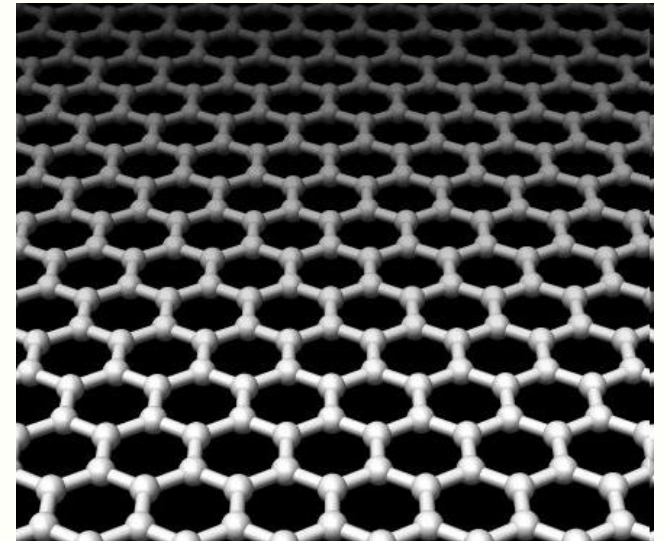
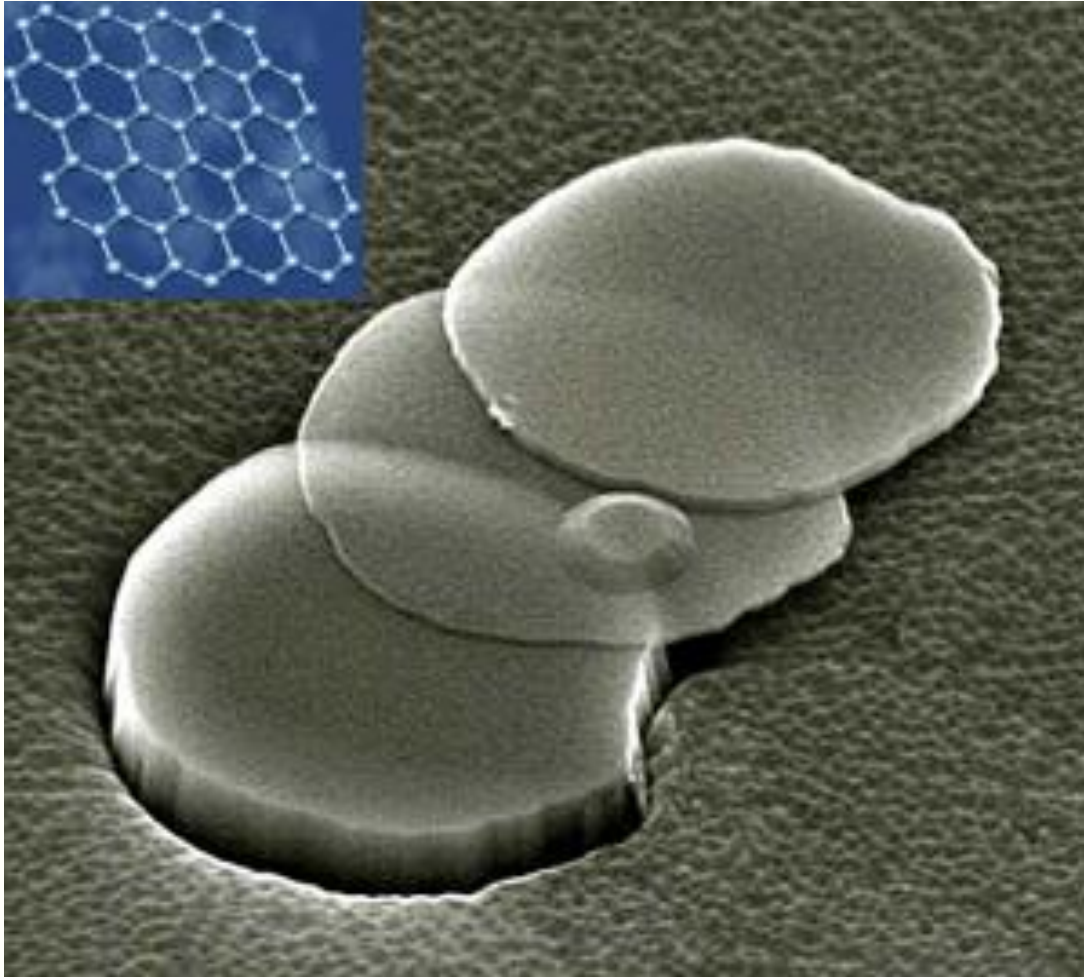




# Графен – графитовый монослой

Гейм А.К. Новоселов К.С. Science, 2004

*Нобелевская премия по физике 2010 г.*



# Полупроводниковые или $\pi$ -сопряженные полимеры

*Нобелевская премия по химии 2000:*

*"for the discovery and development  
of conductive polymers"*

Люминесцирующие:  
светодиоды, дисплеи,  
лазеры

Проводящие:  
TFT, пластиковые чипы

Нелюминесцирующие:  
нелинейная оптика,  
фотоэлементы

# Нобелевская премия по химии за 2000 г.



Алан Хигер  
(Alan J. Heeger), р. 1936



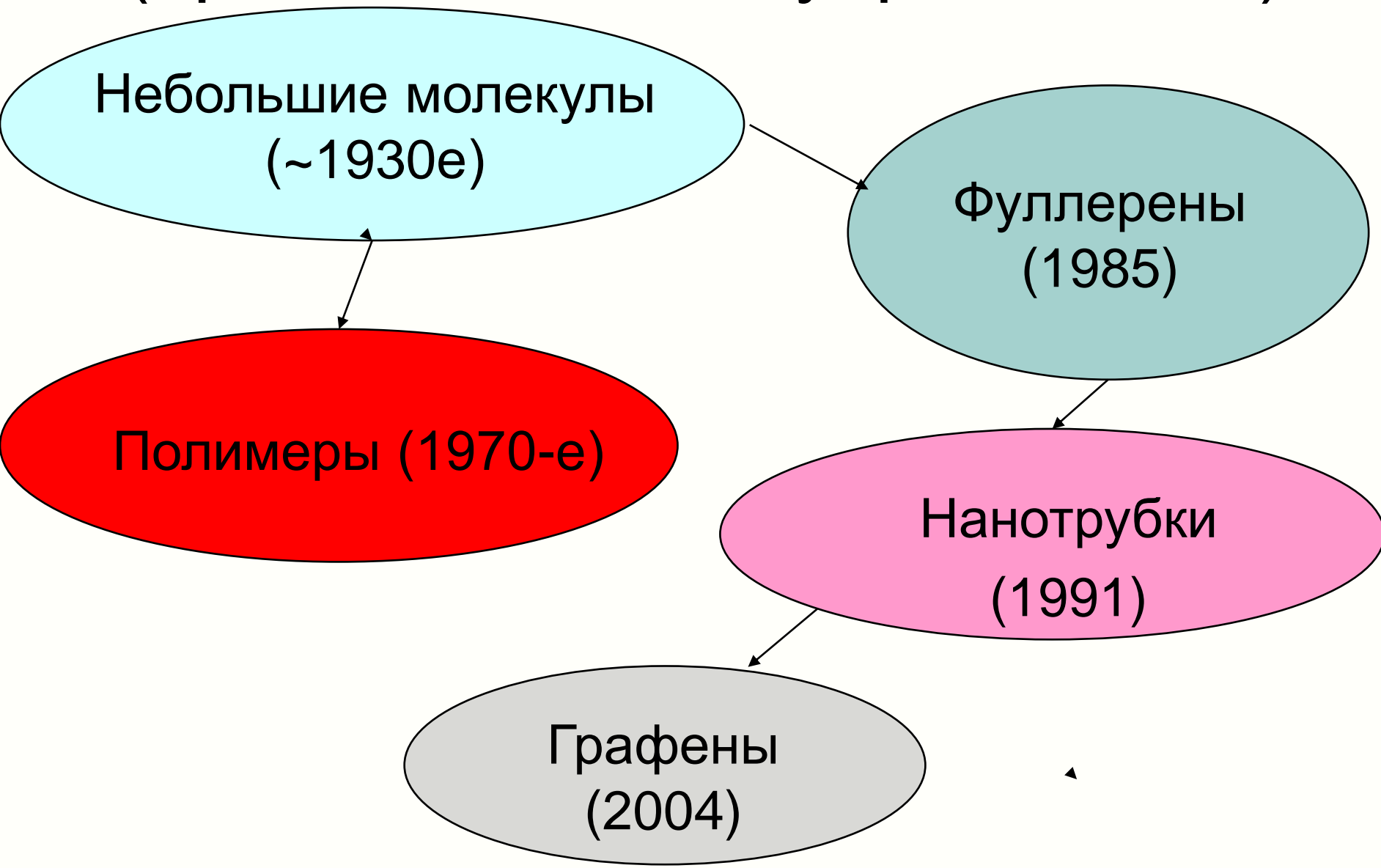
Алан Мак-Диармид  
(Alan G. MacDiarmid)  
1927 - 2007



Хидеки Ширакава  
(Hideki Shirakawa), р. 1936

за “открытие и развитие проводящих полимеров”

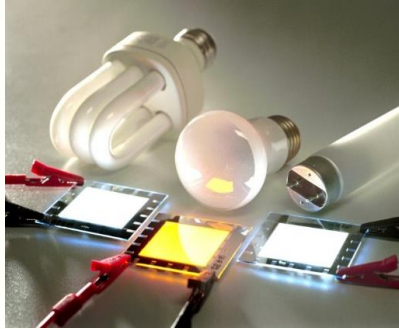
# $\pi$ -сопряженные материалов (органические полупроводники)



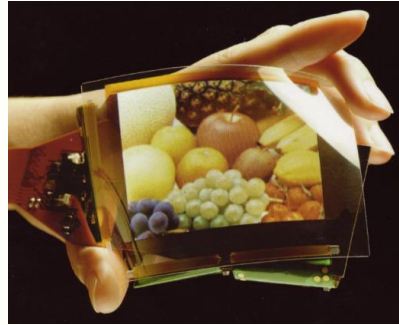
# Перспективы применения органических полупроводников: органическая электроника



# Органическая электроника



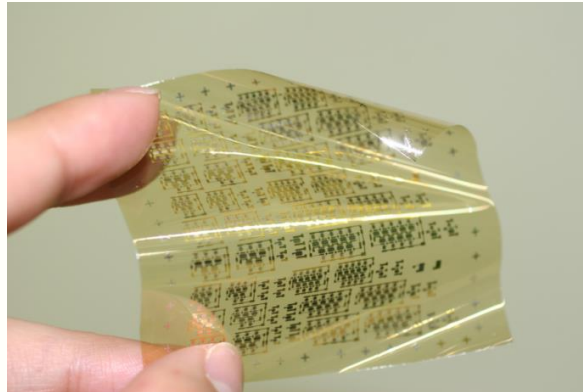
Тонкопленочное  
освещение



Гибкие дисплеи



Гибкие солнечные батареи



Электроника (чипы): RFID, умные карты, сенсоры и пр.



# 6th International Fall School- Conference on Organic Electronics

13-17 September 2020  
Hotel Souyz  
Moscow region  
Russia



## International advisory board

- Vladimir Agranovich
- Mikhail Alfimov
- Paul Berger
- Christoph Brabec
- Sergei Chvalun
- Vladimir Dyakonov
- Antonio Fachetti
- Richard Friend
- Marcus Halik
- Stephan Kirchmeyer
- Alexei Khokhlov
- Guglielmo Lanzani
- Dmitrii Perepichka
- Maxim Pshenichnikov
- Abderrahim Yassar

## Organizing committee

### **Chairs**

Sergey Ponomarenko  
Dmitry Paraschuk

Victoria Chekusova  
Elena Agina  
Askold Trul  
Daniil Anisimov

### **Contacts**

[ifsoe@printeltech.com](mailto:ifsoe@printeltech.com)  
+7 495 332 58 47

# Органическая электроника: учебные курсы

- *Физика органических полупроводников* (Д.Ю.Паращук), весна
- *Введение в органическую электронику* (Д.Ю.Паращук, С.А. Пономаренко), весна
- *Материалы и устройства органической электроники* (Д.Ю.Паращук, С.А. Пономаренко), осень



# Программа курса

## 1. ВВЕДЕНИЕ.

2. ФИЗИКА ХИМИЧЕСКОЙ СВЯЗИ. Метод молекулярных орбиталей. Молекула водорода. Понятие о методах квантовой химии. Межмолекулярные взаимодействия. (*напоминание из ФКС*)

## 3. ХИМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДИНКОВ.

Атомы C, N, O. Правило Хунда. Молекулы  $O_2$  и  $N_2$ . Гибридизация орбиталей. Понятие сопряжения. Этилен, полиены. Полиацетилены и полидиацетилены. Бензол, ароматические полупроводниковые полимеры. Конденсированные ароматические молекулы. Графен, фуллерены, нанотрубки.

## 4. ОДНОЭЛЕКТРОННАЯ МОДЕЛЬ

- Метод молекулярных орбиталей (Хюкеля). Бесконечные (полимеры) цепи. Сравнение с приближением сильной связи: ширины зон и эффективные массы. Конечные цепи (олигомеры). Плотность заряда и спина, порядки связей. Полупроводниковая бесконечная цепь. Плотность состояний в N-D системах ( $N=0,1,2,3$ ) и спектры поглощения.

## 5. МЕЖЭЛЕКТРОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И ЭКСИТОНЫ

- Диполь-дипольное взаимодействие молекул. J и H-агрегаты. Экситоны Френкеля и Ванье-Мотта. Особенности 1D экситонов. Межэлектронное отталкивание и модель Хаббарда. Дипольно-запрещенные экситоны. Триплетные экситоны. Излучательная и безызлучательная релаксация. Фотофизика, диаграмма Яблонского. Ag и Vv состояния. Переходы с изменением мультиплетности, триплетные возбуждения, фосфоресценция.

## 6. ДВИЖЕНИЕ АТОМНЫХ ОСТОВОВ

- Адиабатическое приближение. Колебательная структура в спектрах поглощения и люминесценции. Принцип Франка-Кондона. Релаксация фотовозбуждения в молекулах.
- Модель Су-Шриффера-Хигера (SSH). Переход Пайерлса в 1D цепочке. Топологические солитоны в полиацетилене. Поляроны.

## 7. ТРАНСПОРТ ЭНЕРГИИ И ЗАРЯДА

- Фёрстеровский перенос энергии. Механизмы транспорта заряда.

# Материалы курса

- Лекции в pdf (в облаке), содержат контрольные вопросы к каждой лекции
- Рабочая программа дисциплины (в облаке) (программа, вопросы и пр.)
- Литература (часть будет в облаке)



# Литература

## Основная литература

- А.С. Давыдов. Теория твердого тела. М.: Наука, 1976.
- Ч. Коулсон, Валентность, М.: Мир, 1965.
- Дж. Маррел, С.Кеттл, Дж. Теддер, Химическая связь, М.: Химия, 1980
- М. Поуп, Ч. Свенберг, Электронные процессы в органических кристаллах, М.: Мир, 1982.(Pope M., Swenberg C. E., Electronic processes in organic crystals and polymers, 2 ed. (1999).)
- G. Lanzani, The Photophysics behind Photovoltaics and Photonics, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012.
- L. Salem, The molecular orbital theory of conjugated systems, Benjamin, N.-Y., 1966.
- A. Kohler, H. Bassler, Electronic Processes in Organic Semiconductors: An Introduction, Wiley, 2015.

## Периодическая литература

- Organic Electronics, <https://www.journals.elsevier.com/organic-electronics/>
- Organic Photonics and Photovoltaics, <https://www.degruyter.com/view/j/oph>

# Дополнительная литература

- Р. Нокс, Теория экситонов, М.: Мир, 1966.
- В.М. Агранович, М.Д. Галанин, Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах М.: Наука, 1978.
- Ч. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978.
- В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. Физика полупроводников. М.: Наука, 1977.
- Р. Фейнман, Р. Лейтон, М. Сэндс, Фейнмановские лекции по физике: Т.8,9: Квантовая механика. М.: URSS, 2014.
- В.М. Агранович, Теория экситонов, М.: Наука, 1968.
- В.М. Агранович, В.Л. Гинзбург, Кристаллооптика с учетом пространственной дисперсии и теория экситонов, Москва: Наука, 1965.
- М.Н. Бочкарев, А.Г. Витухновский, М.А. Каткова, Органические светоизлучающие диоды (OLED), Издательство: Деком, 2011 г.

# Формальности

## «балло-рейтинговая система»

- Посещение, *1 балл*
- Доклады (презентация до 7 мин. + 3-5 мин. вопросы), *до 5 баллов*
- Контрольные (15-20 мин), *1 вопрос=1балл*
- *Экзамен*

# Примерные темы докладов

- Метод теории функционала плотности (ДФТ)
- Межслоевое взаимодействие в графите
- Декстеровский и фёрстеровский перенос энергии. Длины диффузии и времена жизни экситонов.
- Аттосекунды – зондирование молекулярных орбиталей
- Методы измерения длины диффузии экситонов
- Синглетные и триплетные экситоны: деление и слияние, задержанная флуоресценция.
- Давыдовское расщепление экситонных зон.
- Продольные и поперечные экситоны. Поляритоны.
- Органические твердотельные лазеры (cw, инжекционные)
- Квантовые осцилляции в отклике фотосинтезирующего аппарата живых систем.
- Зонный и прыжковые механизмы транспорта. Интеграл перекрытия. Энергия реорганизации. Модель Маркуса. Квазизонный транспорт в органических полупроводниках.
- Модели беспорядка в органических полупроводниках (энергетический и позиционный)
- Подвижность в неупорядоченных полупроводниках: "закон" Пула-Френкеля
- Методы измерения подвижности зарядов - преимущества и недостатки: (один метод - один доклад)

# Контрольные вопросы

- Какие типы «электроник» вы знаете?
- Что такое органическая электроника? Вся ли органическая электроника печатная?
- Чем отличаются органические полупроводники от неорганических?
- В чем преимущества и недостатки органических полупроводников по сравнению с неорганическими?
- В каких (опто)электронных устройствах можно применять органические полупроводники

# Физика органических полупроводников

## *Лекция 1*

Физика химической связи  
(Основы квантовой химии для физиков)

Паращук Дмитрий Юрьевич

*профессор  
физический факультет МГУ*

# Физика химической связи

- Ковалентная связь. Метод молекулярных орбиталей. Метод валентных связей. (*напоминание из курса ФКС*)
- Атомы С, N, O. Гибридизация орбиталей.

1. Ч. Коулсон, Валентность, 1965
2. Дж. Маррел, С.Кеттл, Дж. Теддер, Химическая связь, 1980
3. Р. Фейнман, Фейнмановские лекции по физике, Квантовая механика

# Нобелевская премия по химии 1966 г.



Robert Sanderson Mulliken  
1896 — 1986

"за фундаментальную работу по химическим связям и электронной структуре молекул, проведенную с помощью метода молекулярных орбиталей"

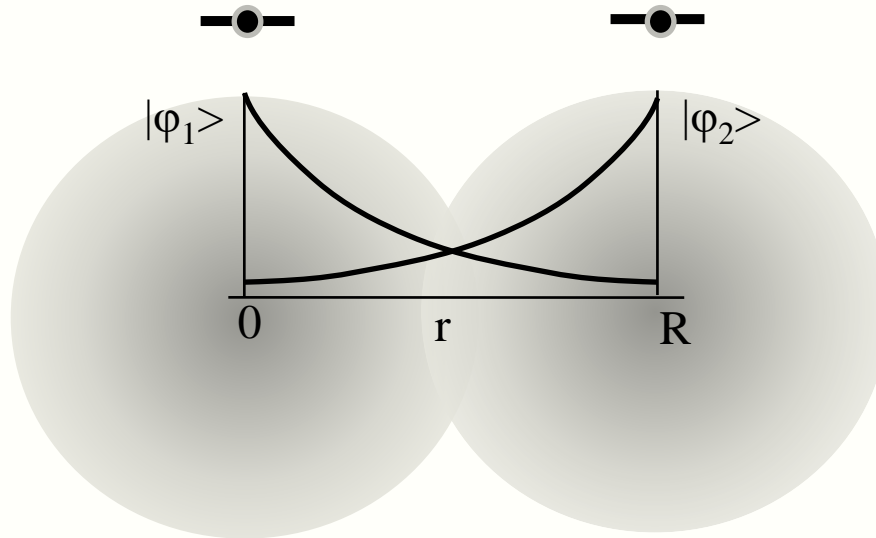


# Метод молекулярных орбиталей

- Что такое молекулярная орбиталь (МО)?
  - линейная комбинация атомных орбиталей (Mulliken, 1932)
- Что такое атомная орбиталь?
  - волновая функция атома (координатная часть)
- Основание для введения МО?
  - *принцип суперпозиции в квантовой физике*

# Метод молекулярных орбиталей

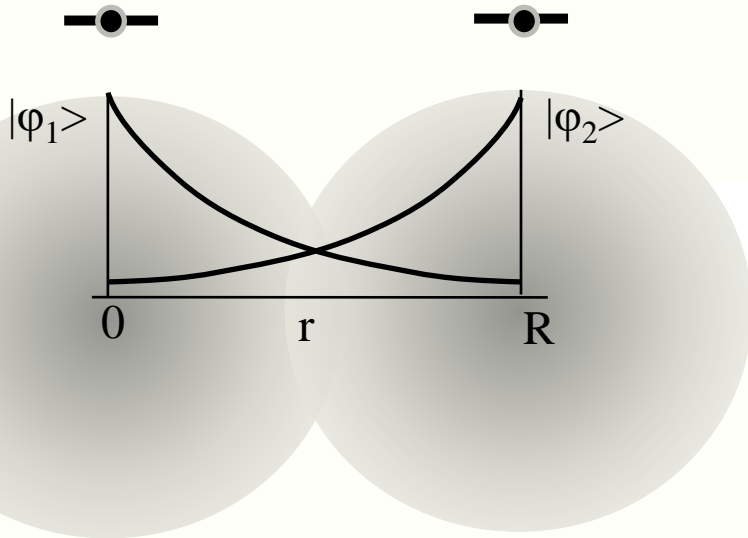
## связь одноэлектронная!



- Приближения
  - Один изолированный уровень у атома (радикала, иона)
  - (Вырожденные уровни)
  - Нет отталкивания электронов

# Метод МО для $H_2$

(более общо: пара радикалов, радикал и ион)



$$\mathcal{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \nabla^2}_{H_0} - \underbrace{\frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R}}_V = H_0 + V$$

$$H_0 |\phi_1\rangle = E_0 |\phi_1\rangle$$

$$H_0 |\phi_2\rangle = E_0 |\phi_2\rangle$$

$$H = H_0 + V$$

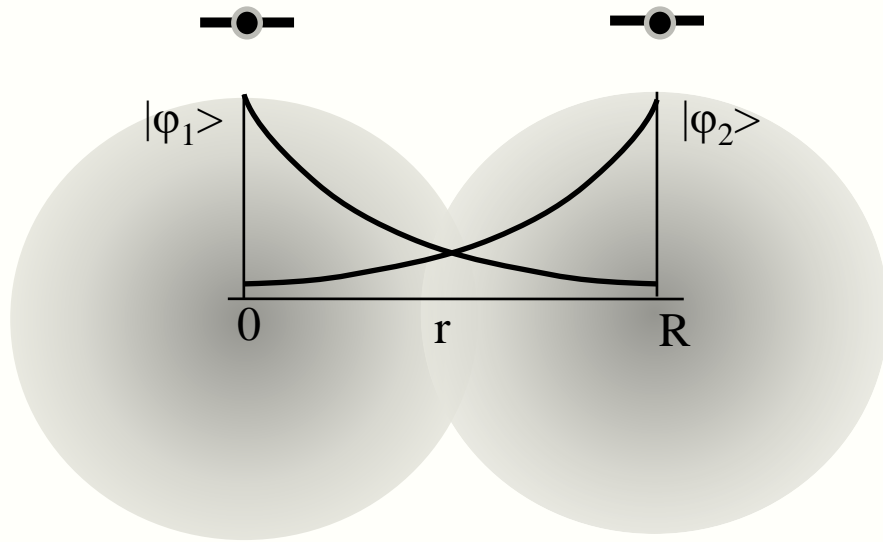
$$H|\psi\rangle = E |\psi\rangle, \quad E = ?$$

Как найти решение?

- теория возмущения для вырожденного случая

$$\text{МО} \quad |\psi\rangle = c_1 |\phi_1\rangle + c_2 |\phi_2\rangle$$

# Метод МО для $H_2$ : параметры задачи



$$\mathcal{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \nabla^2 - \frac{1}{r_a}}_{H_0} - \underbrace{\frac{1}{r_b} + \frac{1}{R}}_V = H_0 + V$$

$$H_0 |\phi_{1,2}\rangle = E_0 |\phi_{1,2}\rangle, \quad H |\psi\rangle = E |\psi\rangle$$

$\langle \phi_{1,2} | \phi_{2,1} \rangle = 1$ , нормировка

$\langle \phi_1 | \phi_2 \rangle = S$ , интеграл перекрытия

*недиагональный матричный элемент  $V$ :*

$\langle \phi_{1,2} | V | \phi_{2,1} \rangle = \beta$  —резонансный (обменный) интеграл

*диагональный матричный элемент  $V$ :*

$\langle \phi_{1,2} | V | \phi_{1,2} \rangle = 0$  — пренебрегаем, почему?

# Метод МО для гомоядерной молекулы (H<sub>2</sub>): расчет

$$H|\psi\rangle = E |\psi\rangle, |\psi\rangle = c_1 |\varphi_1\rangle + c_2 |\varphi_2\rangle, H = H_0 + V$$

$$\langle\varphi_{1,2}| \parallel (H_0 + V) (c_1 |\varphi_1\rangle + c_2 |\varphi_2\rangle) = E (c_1 |\varphi_1\rangle + c_2 |\varphi_2\rangle)$$

$$H_0 |\varphi_{1,2}\rangle = E_0 |\varphi_{1,2}\rangle, \langle\varphi_{1,2}|\varphi_{2,1}\rangle = 1, \langle\varphi_1|\varphi_2\rangle = S$$

$$\langle\varphi_{1,2}|V|\varphi_{2,1}\rangle = \beta, \langle\varphi_{1,2}|V|\varphi_{1,2}\rangle = 0$$

$$(E - E_0)^2 = (\beta E - S E + S E_0)^2$$

$$E = E_0 \pm \frac{\beta}{1 \pm S}$$

$$S \ll 1, E = E_0 \pm \beta$$

# Метод МО для $H_2$ : решение

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle, |\psi\rangle = c_1|\varphi_1\rangle + c_2|\varphi_2\rangle, H = H_0 + V$$

$$E = E_0 \pm \frac{\beta}{1 \pm S}$$

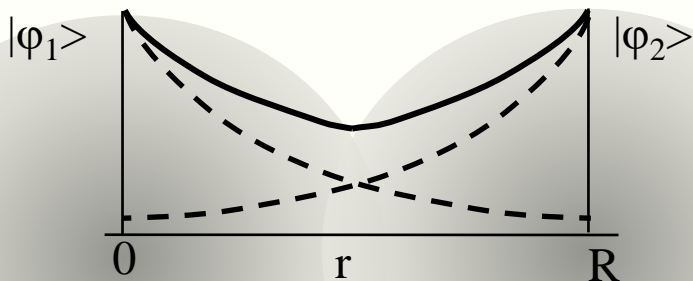
$$S \ll 1, E = E_0 \pm \beta$$

Каковы МО (волновые функции)?

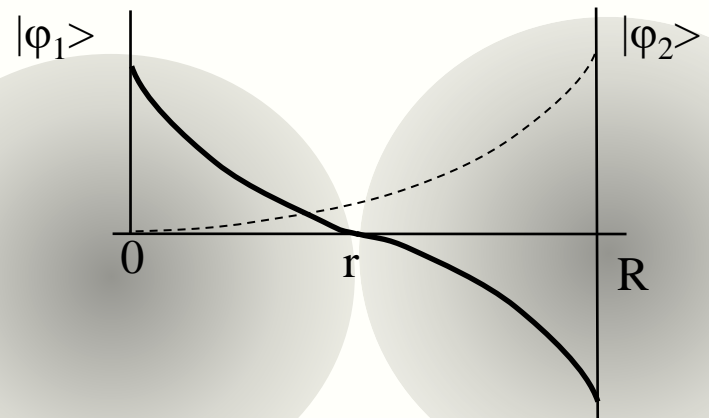
квадратное (секулярное) уравнение имеет два решения  $c_1 = \pm c_2$

$$|\psi\rangle = c_1|\varphi_1\rangle \pm c_2|\varphi_2\rangle \sim |\varphi_1\rangle \pm |\varphi_2\rangle$$

$$|\psi_+\rangle \sim |\varphi_1\rangle + |\varphi_2\rangle$$



$$|\psi_-\rangle \sim |\varphi_1\rangle - |\varphi_2\rangle$$

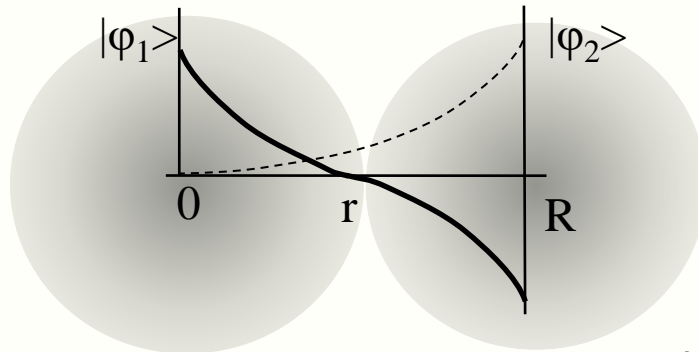


Где ниже энергия? Для состояния  $|\psi_+\rangle$  или  $|\psi_-\rangle$ ?

# Метод МО для $H_2$ : решение

$$E = E_0 \pm \frac{\beta}{1 \pm S}$$

$$S \ll 1, E = E_0 \pm \beta$$



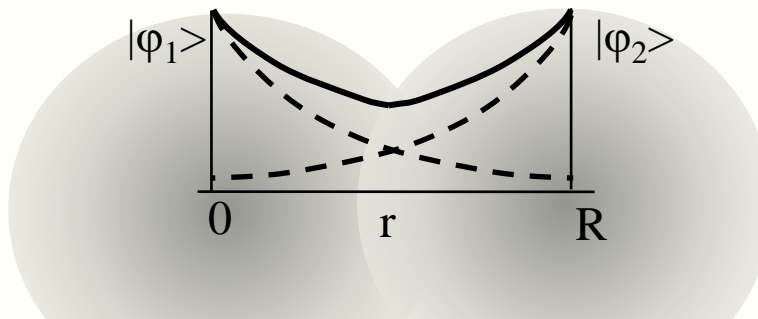
разрыхляющая  
или антисвязывающая МО  
“ $s - s \rightarrow \sigma^*$ ”

$$E = E_0 - \beta, |\psi_{-}\rangle \sim |\phi_1\rangle - |\phi_2\rangle$$



$E_0$

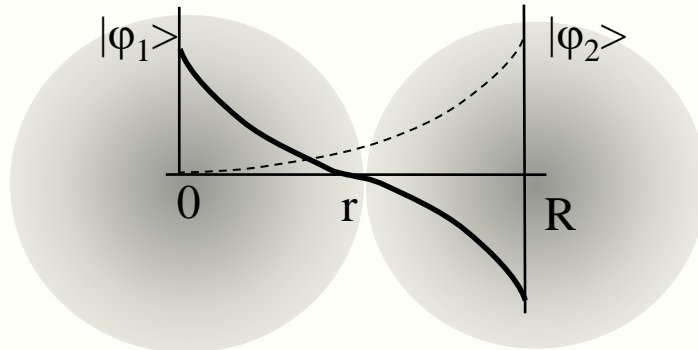
$$E = E_0 + \beta, |\psi_{+}\rangle \sim |\phi_1\rangle + |\phi_2\rangle$$



связывающая МО:  
“ $s + s \rightarrow \sigma$ ”

# Метод МО: заполнение электронами и энергия связи

$\sigma^*$  антисвязывающая МО



Какова энергия связи?

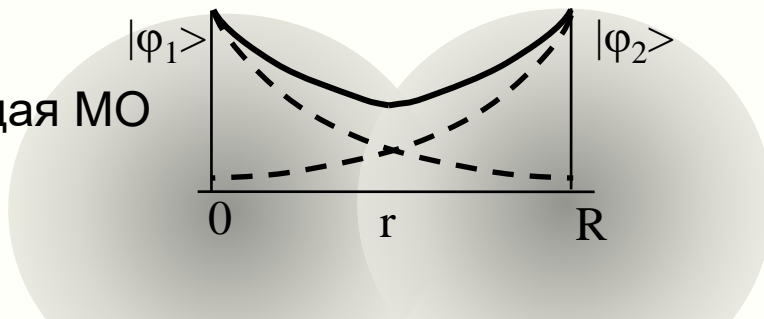
- иона  $\text{H}_2^+$   $\beta$
- $\text{H}_2$   $2\beta$
- $\text{He}_2$   $0$

$$E = E_0 - \beta, |\psi_-> \sim |\phi_1> - |\phi_2> \text{ ———— }$$



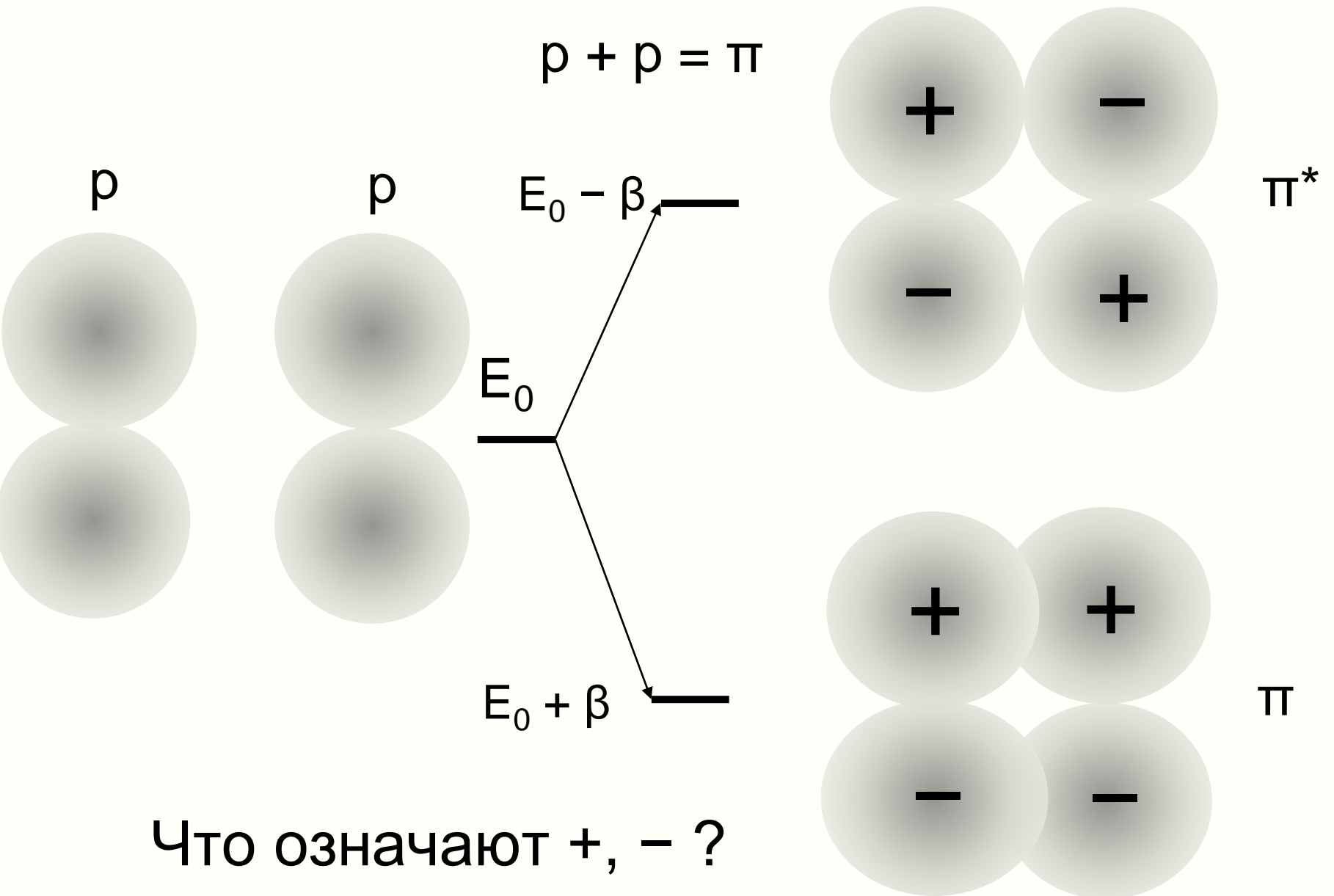
$$E = E_0 + \beta, |\psi_+> \sim |\phi_1> + |\phi_2> \text{ -●-●- }$$

$\sigma$  связывающая МО

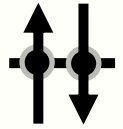




# π-орбитали



# Метод МО: учет спина



- Многоэлектронная ВФ должна быть антисимметрична по перестановке электронов (фермионы)

## Связывающие МО

- $\Psi(1,2) = \psi_+(1) \psi_+(2) \sim (|\varphi_1\rangle + |\varphi_2\rangle) (|\varphi_1\rangle + |\varphi_2\rangle) (\uparrow \downarrow) \quad S=0$

## Антисвязывающие МО

- $\Psi(1,2) = \psi_-(1) \psi_-(2) \sim (|\varphi_1\rangle - |\varphi_2\rangle) (|\varphi_1\rangle - |\varphi_2\rangle) (\uparrow \downarrow) \quad S=0$

- Синглет ( $S=0$ ): низкая химическая активность, прочная химсвязь (спарены спины)
- Радикал ( $S=1/2$ ): высокая химическая активность

# Физика химической связи

- Ковалентная связь. Метод молекулярных орбиталей.  
**Метод валентных связей.** (*напоминание из курса ФКС*)
- Атомы C, N, O. Гибридизация орбиталей.

1. Ч. Коулсон, Валентность, 1965
2. Дж. Маррел, С.Кеттл, Дж. Теддер, Химическая связь, 1980
3. Р. Фейнман, Фейнмановские лекции по физике, Квантовая механика

# Метод валентных связей для $\text{H}_2$ Гайтлера-Лондона (1927 г.)

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_A(1) + \mathcal{H}_B(2) + V = H_0 + V$$

$$\mathcal{H}_A(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \frac{1}{r_{a1}},$$

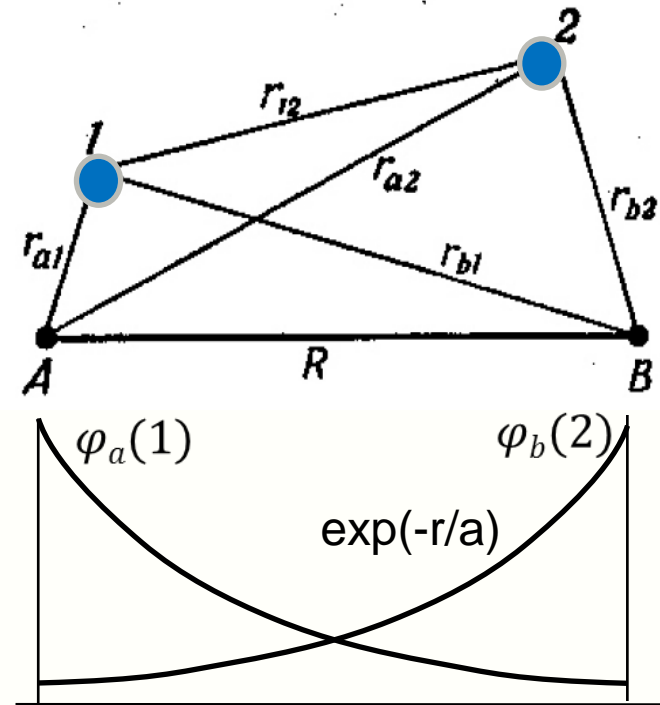
$$\mathcal{H}_B(2) = -\frac{1}{2} \nabla_2^2 - \frac{1}{r_{b2}},$$

$$V = -\frac{1}{r_{a2}} - \frac{1}{r_{b1}} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{R}$$

$$\langle \varphi_a | \varphi_a \rangle = \langle \varphi_b | \varphi_b \rangle = 1$$

$$\langle \varphi_a | \varphi_b \rangle = S$$

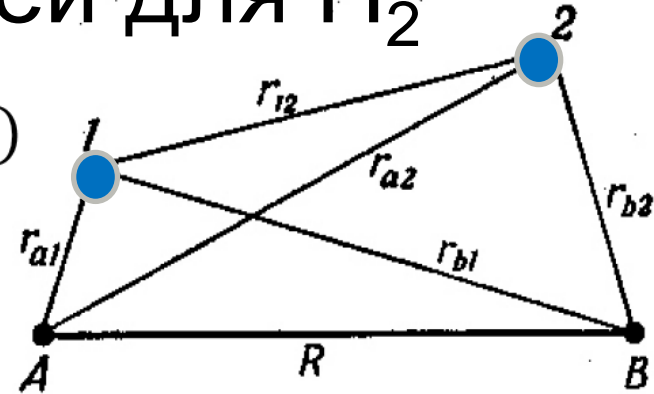
$$\psi = \varphi_a(1)\varphi_b(2)$$



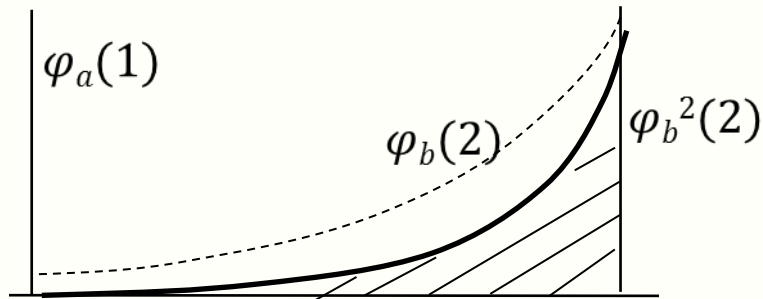
$$\psi \sim \varphi_a(1)\varphi_b(2) \pm \varphi_a(2)\varphi_b(1) = |I\rangle \pm |II\rangle$$

# Метод валентных связей для $\text{H}_2$

$$E = E_0 + \frac{Q \mp A}{1 \mp S^2} \approx 2R + Q \mp A \quad (S \approx 0)$$

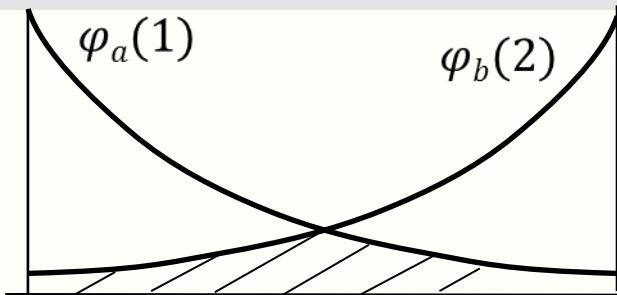


$$Q = \langle I | V | I \rangle = \langle \varphi_a(1) \varphi_b(2) | -\frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r_{12}} | \varphi_a(1) \varphi_b(2) \rangle \approx$$



$$\approx \frac{e^2}{R} - 2e^2 \int d^3r_2 \frac{\varphi_b(2)^2}{r_{a2}} + V_{ee} = 0.25 \text{ эВ}$$

$$A = \langle I | V | II \rangle = \langle \varphi_a(1) \varphi_b(2) | -\frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r_{12}} | \varphi_a(2) \varphi_b(1) \rangle \approx$$



$$\approx \frac{e^2}{R} S^2 - 2e^2 S \int d^3r_2 \frac{\varphi_b(2) \varphi_a(2)}{r_{a2}} + V'_{ee} = 2.9 \text{ эВ}$$

# Контрольные вопросы

- Что такое молекулярная орбиталь?
- Сформулируйте приближения для простейшего метода молекулярных орбиталей.
- Как выглядит волновая функция молекулы в методе молекулярных орбиталей?
- Как выглядит волновая функция молекулы в методе валентных связей?
- Как связаны спиновое состояние частицы (молекулы, атом, молекулярного иона и т.д.) с химической реакционной способностью?
- В чем сходства и различия методов молекулярных орбиталей и валентных связей? Какие связи они описывают?

# Физика органических полупроводников

## *Лекция 2*

### Химическая структура $\pi$ -сопряженных материалов

Паращук Дмитрий Юрьевич

*профессор  
физический факультет МГУ*

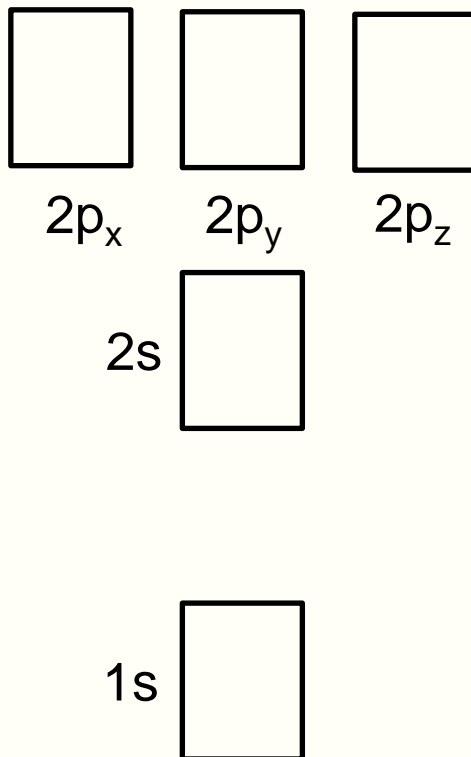
# ХИМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\pi$ -СОПРЯЖЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

- Атомы C, N, O, F. Правило Хунда. Молекулы  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $F_2$ .
- Гибридизация орбиталей. Понятие сопряжения. Простейшие сопряженные молекулы. Полиены.
- Полиацетилены и полидиацетилены.
- Бензол, ароматические полупроводниковые полимеры. Конденсированные ароматические молекулы. Графен, фуллерены, нанотрубки.



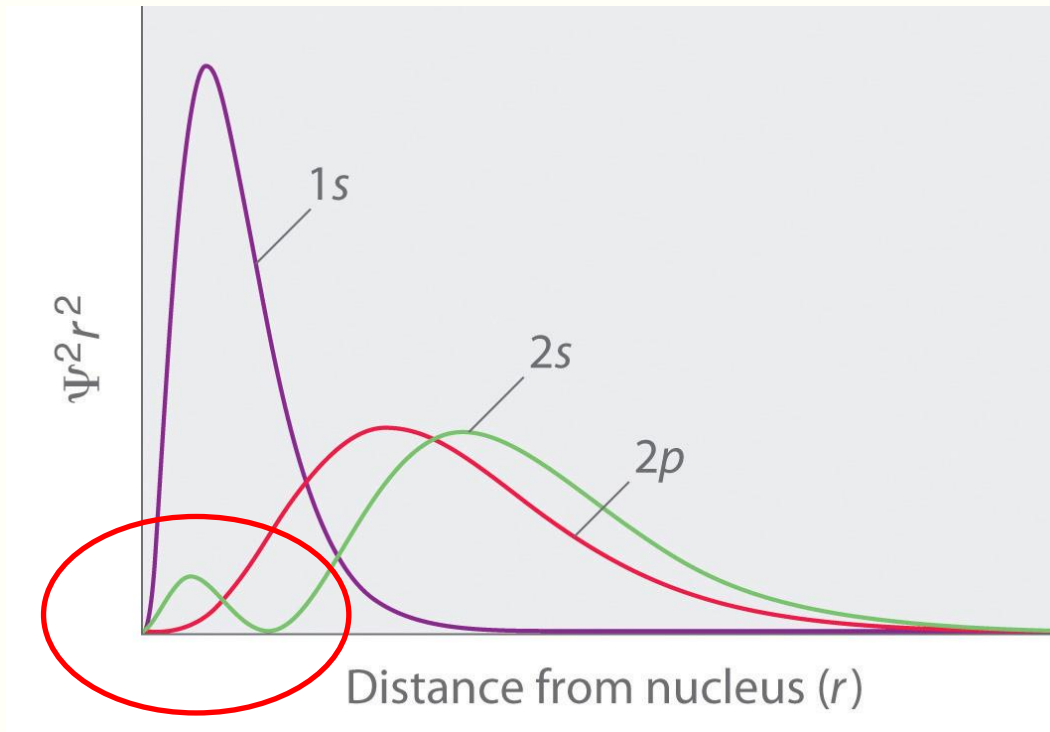
# Атом C

C



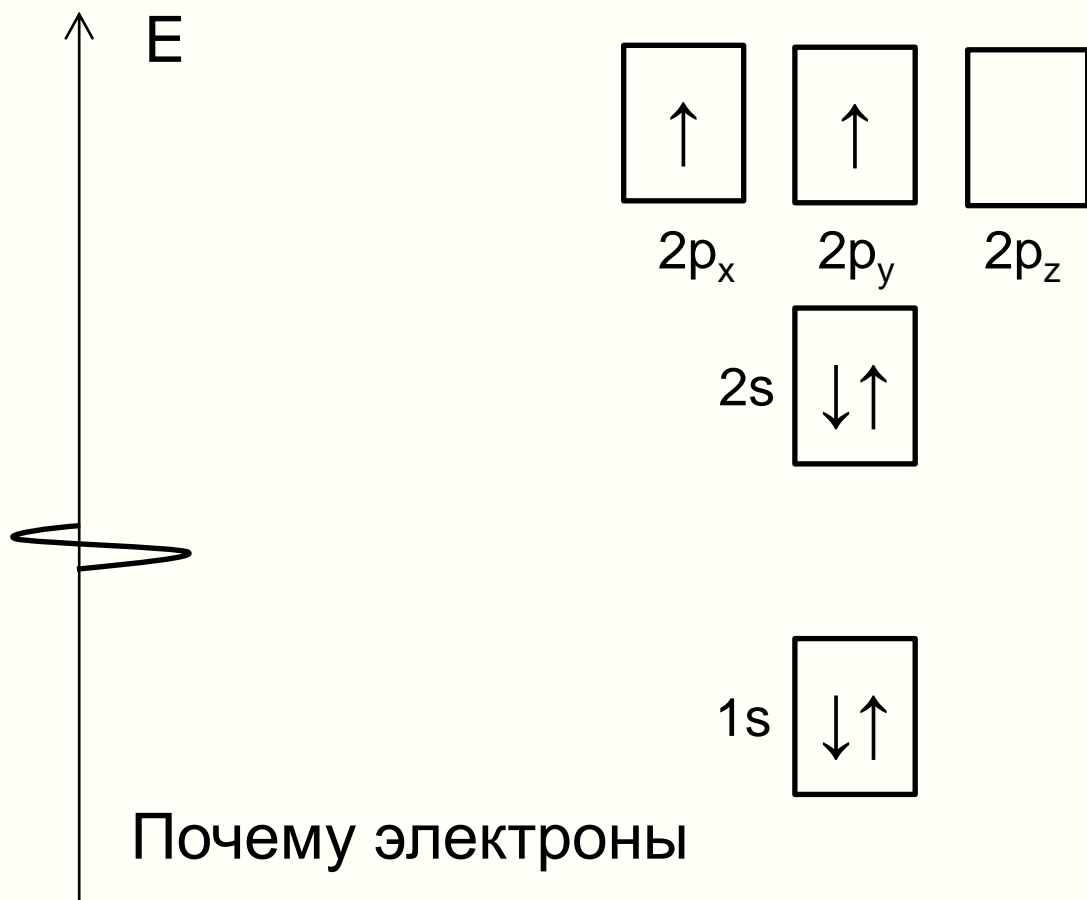
Почему энергии  $2p$  орбиталей выше  $2s$ ?

# Распределение электронной плотности в s и p-состояниях атома водорода



- снятие орбитального вырождения связано с многоэлектронными эффектами
- в 2s-состоянии, есть заметная вероятность быть вблизи ядра, по сравнению с 2p, поэтому в 2s сильнее взаимодействие с ядром (почему?) (Фейнмановские лекции по физике, т.9, с.194)

# Атом С



Правило Хунда

Почему электроны

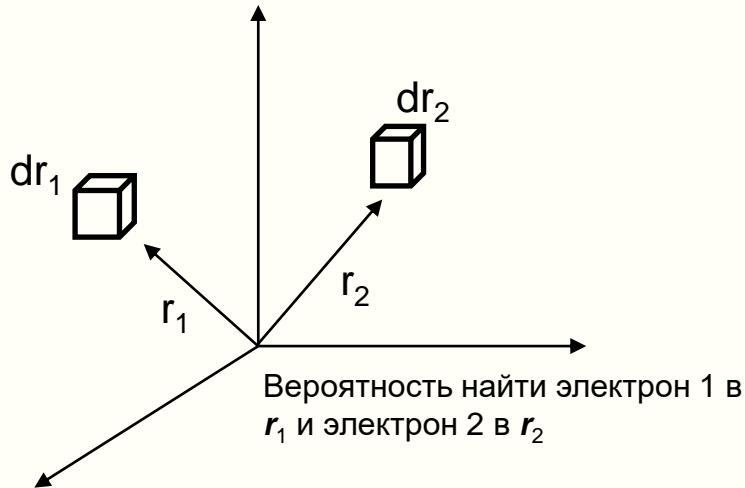
- расположены на разных p-орбиталях?
- имеют одинаковые спины (триплет)?

# Двухэлектронная плотность $\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{2} |\chi_1(x_1)\chi_2(x_2) >$

$$S=0$$

$$\chi(x_1) = \varphi_1(r_1)\alpha(\omega_1)$$

$$\chi(x_2) = \varphi_2(r_2)\beta(\omega_2)$$



$$\int d\omega \alpha^*(\omega_1)\alpha(\omega_1) = \int d\omega \beta^*(\omega_1)\beta(\omega_1) = 1$$

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1$$

$$\int d\omega \alpha^*(\omega)\beta(\omega) = \int d\omega \beta^*(\omega)\alpha(\omega) = 0$$

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0$$

$$S=1$$

$$\chi(x_1) = \varphi_1(r_1)\beta(\omega_1)$$

$$\chi(x_2) = \varphi_2(r_2)\beta(\omega_2)$$

$$|\Psi|^2 dx_1 dx_2 = \frac{1}{2} |\varphi_1(r_1)\alpha(\omega_1)\varphi_2(r_2)\beta(\omega_2) - \varphi_1(r_2)\alpha(\omega_2)\varphi_2(r_1)\beta(\omega_1)|$$

**S=0:**

$$P(r_1, r_2) dr_1 dr_2 = \int d\omega_1 d\omega_2 |\Psi|^2 dr_1 dr_2 = \frac{1}{2} [|\varphi_1(r_1)|^2 |\varphi_2(r_2)|^2 + |\varphi_1(r_2)|^2 |\varphi_2(r_1)|^2] dr_1 dr_2$$

$$P(r, r) \neq 0$$

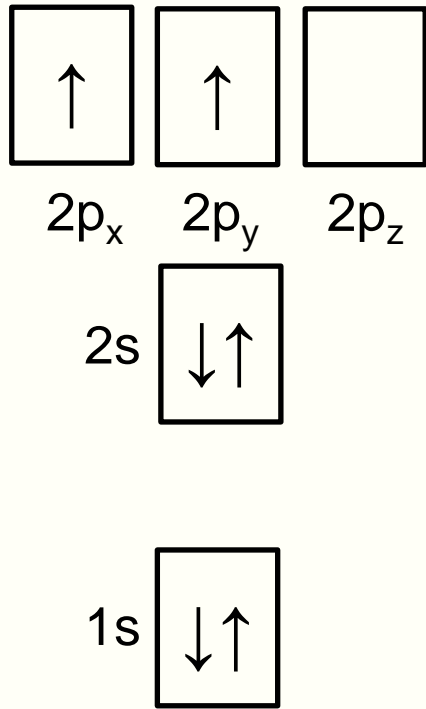
**S=1:**

$$P(r_1, r_2) dr_1 dr_2 = |\Psi|^2 dx_1 dx_2 = \frac{1}{2} \{ |\varphi_1(r_1)|^2 |\varphi_2(r_2)|^2 + |\varphi_1(r_2)|^2 |\varphi_2(r_1)|^2 - [\varphi_1^*(r_1) \varphi_2(r_1) \varphi_1^*(r_2) \varphi_2(r_2) + \varphi_1^2(r_1) \varphi_2^*(r_1) \varphi_2(r_2) \varphi_1^*(r_2)] \}$$

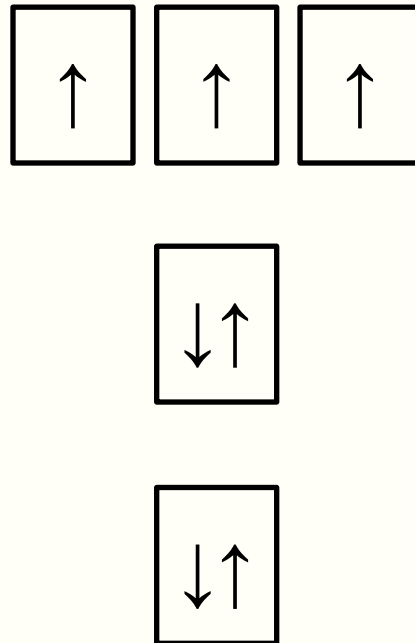
$$P(r, r) = 0$$

# Атомы C, N, O, F

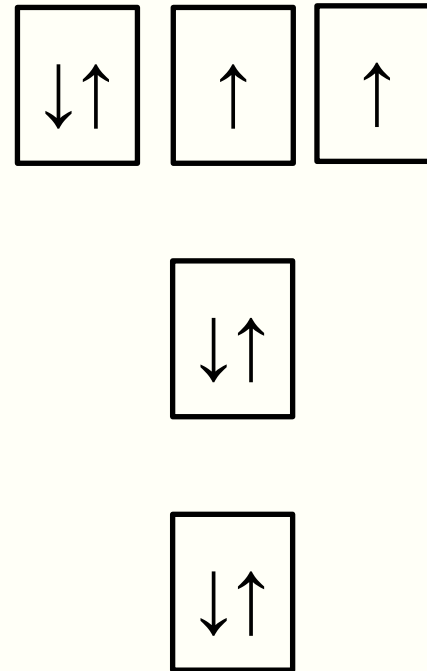
C



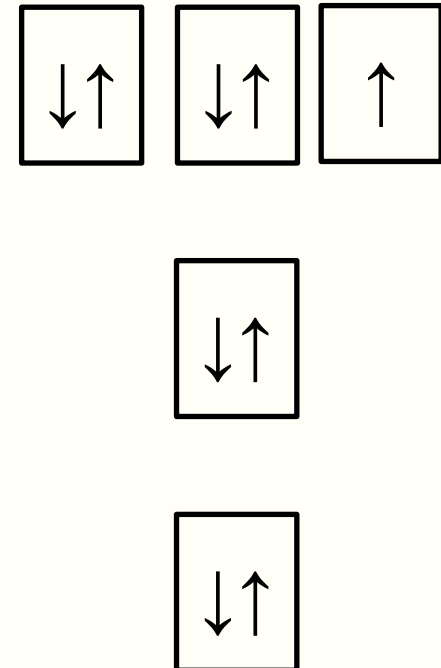
N



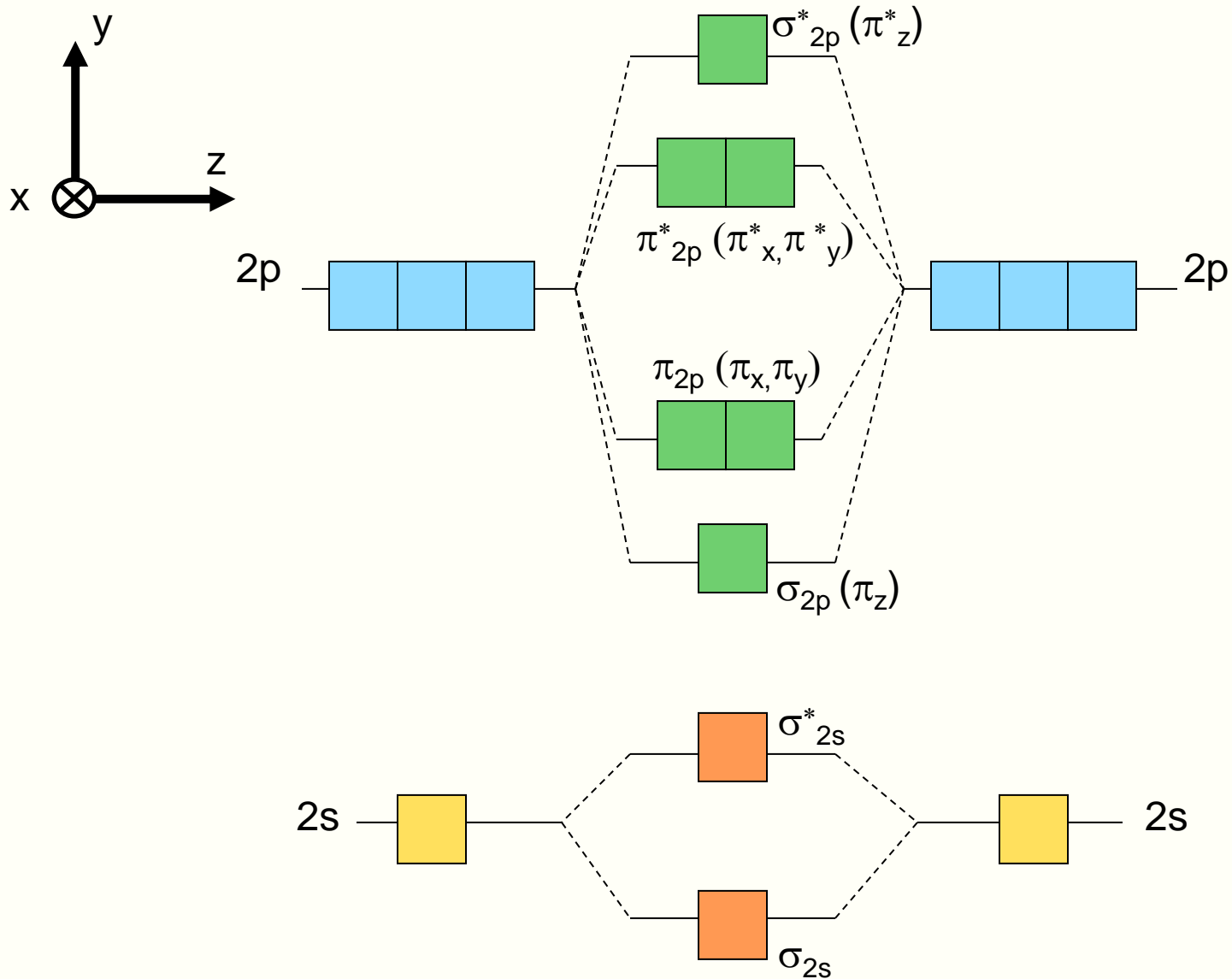
O



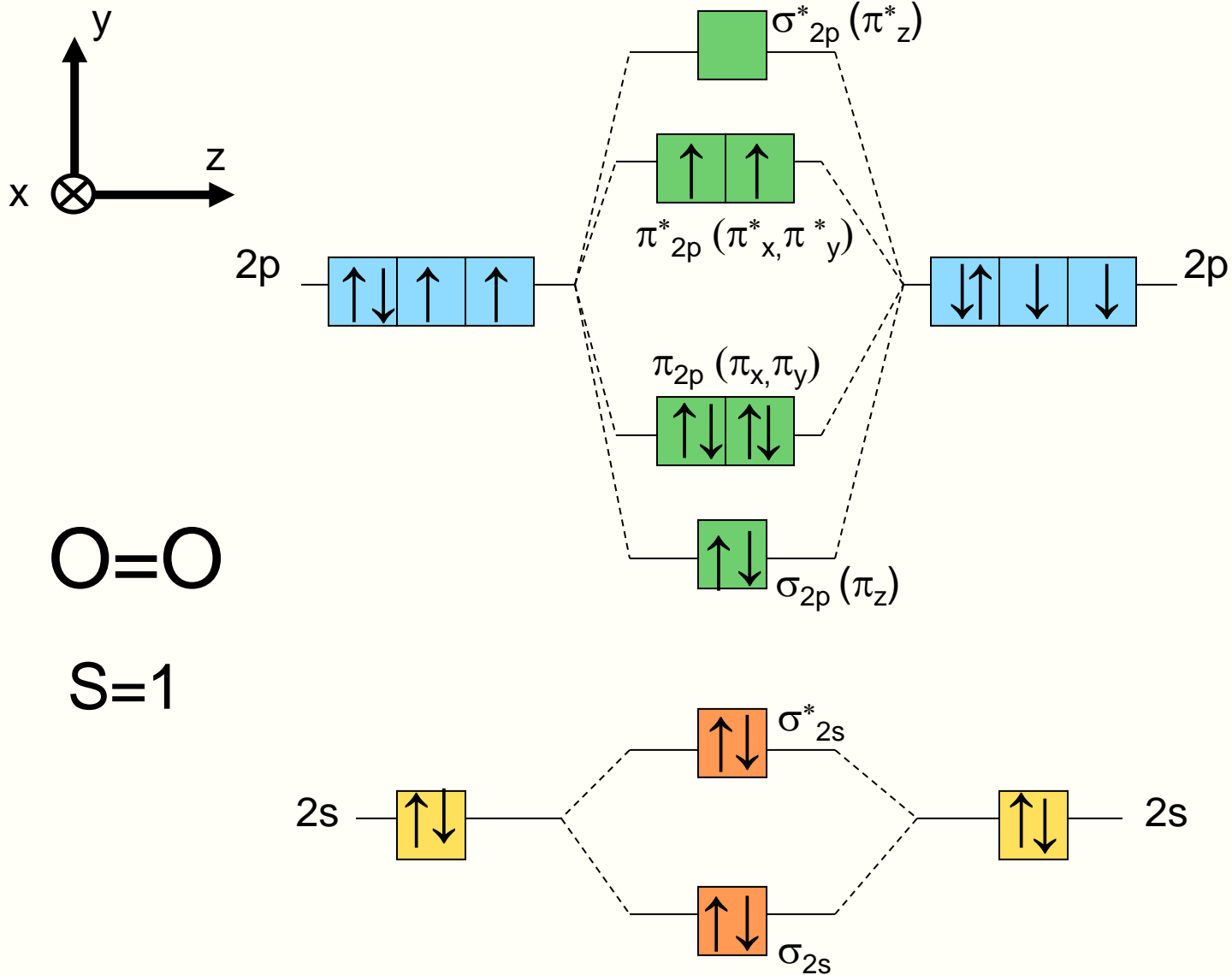
F



# Молекулы кислорода, азота и фтора

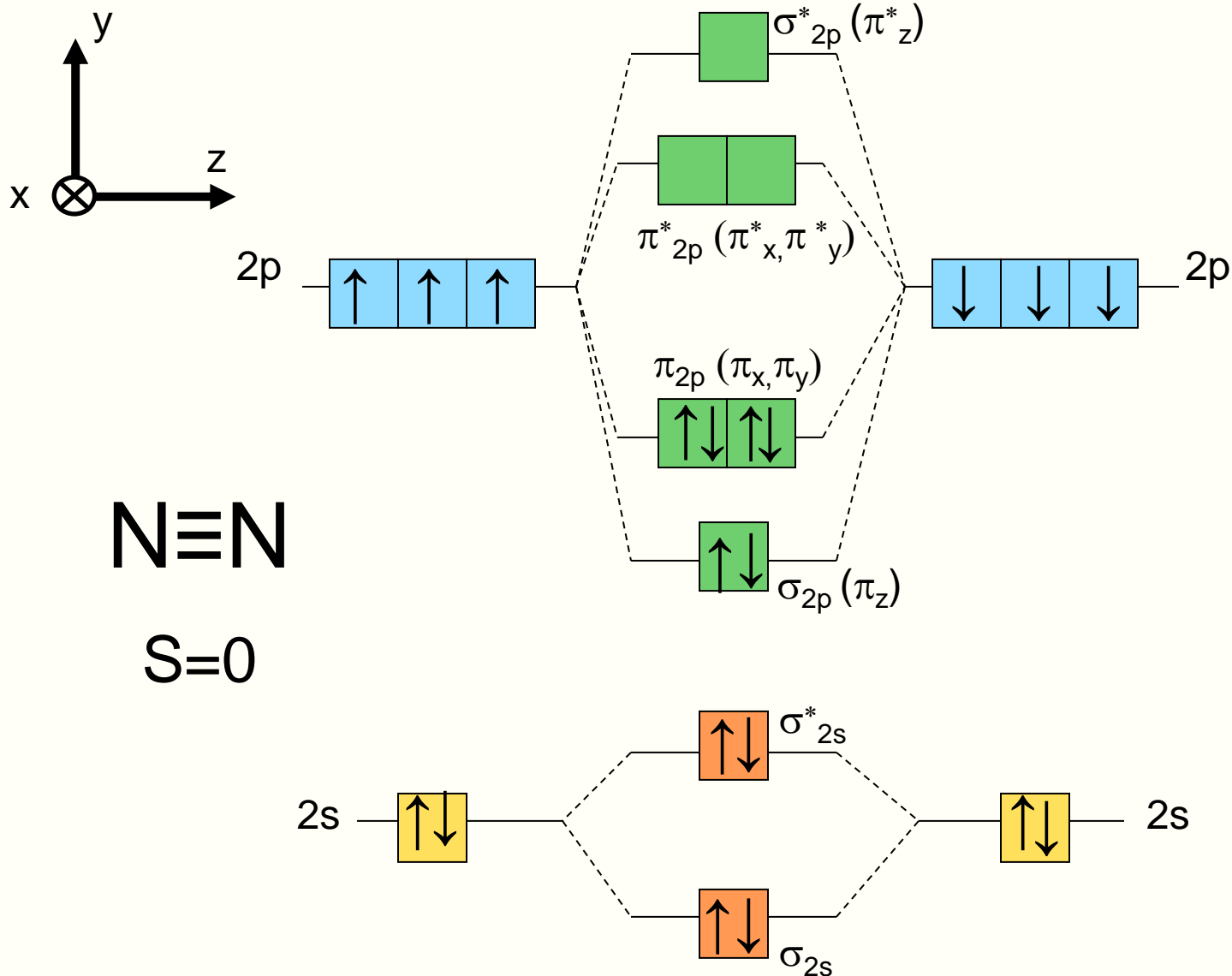


# Молекула кислорода

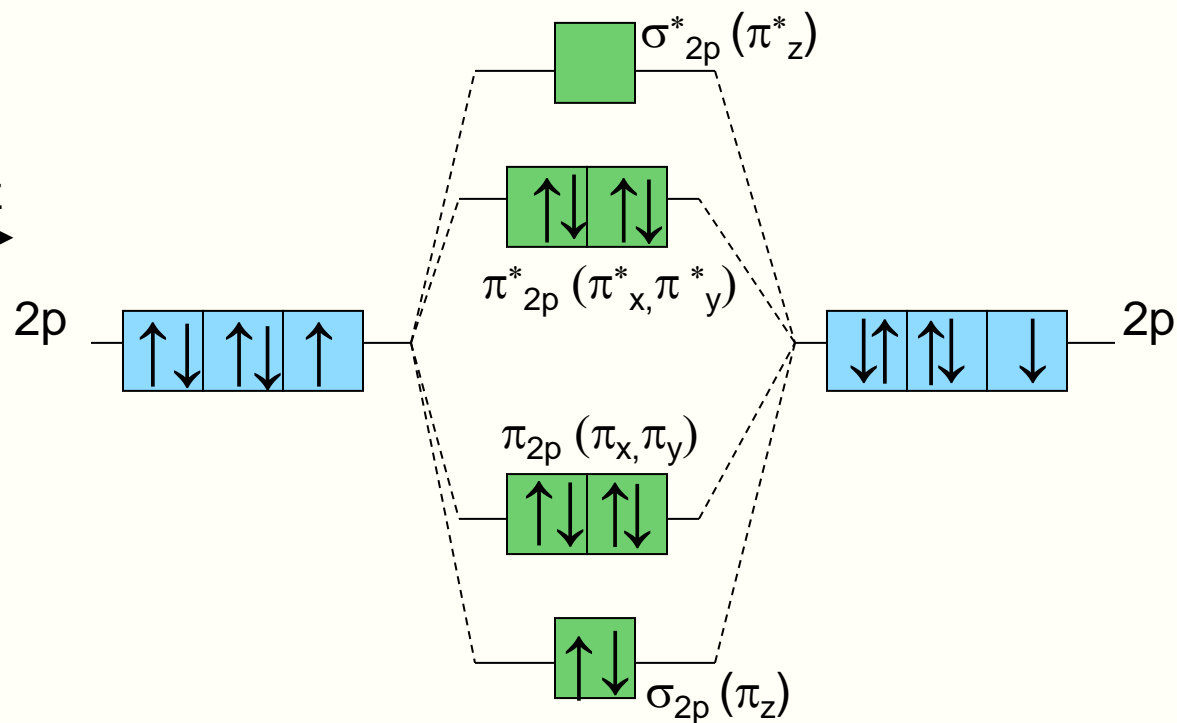
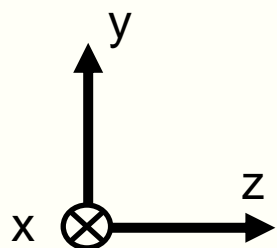




# Молекула азота

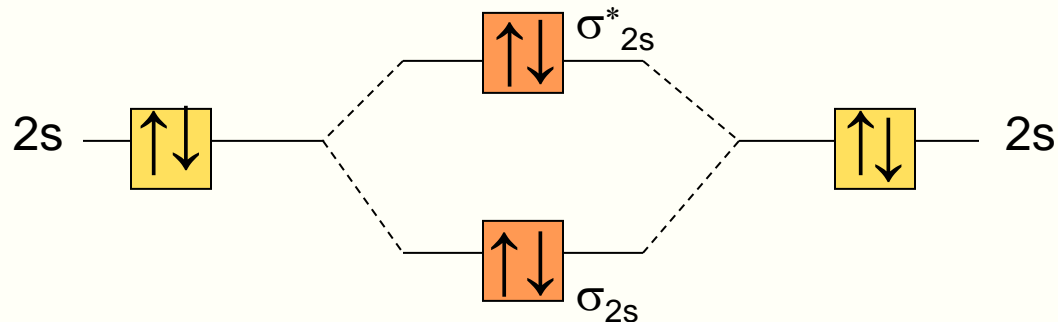


# Молекула фтора



F—F

$S=0$



# Молекулы кислорода, азота и фтора

Метод МО объясняет:

- $O=O$
- $N\equiv N$
- $F-F$
- $S=1$  для  $O_2$
- $S=0$  для  $N_2$  и  $F_2$  (в осн. сост-и)
- разницу в химической реакционной способности (с чем она связана?)

# Понятие о методах квантовой химии: метод Хартри-Фока

Вариационный метод  
поиск минимума функционала

$$E = \frac{\langle \psi | H | \psi \rangle}{\langle \psi | \psi \rangle} = \langle \psi | H | \psi \rangle$$

Задача с независимыми электронами:  $H = \sum_{i=1}^N h(i) \quad h(i) |\psi(i)\rangle = \varepsilon_i |\psi(i)\rangle$

ее решение:

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i \quad |\Psi\rangle = \psi(1)\psi(2) \dots \psi(N)$$

$|\Psi\rangle$  должна быть антисимметрична по перестановке любых пар электронов (слейтеровский детерминант)

Уравнения Хартри-Фока – учет отталкивания электронов методом среднего поля:

$$f(i) |\psi(i)\rangle = \varepsilon_i |\psi(i)\rangle \quad f(i) = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{a=1}^M \frac{Z_a}{r_{ia}} + v_{HF}(i)$$

- Нелинейная задача (все электроны влияют на движение выделенного), самосогласованное поле
- Ур-я Хартри-Фока – основа методов ab initio (из первых принципов)

# ТЕОРИЯ ФУНКЦИОНАЛА ПЛОТНОСТИ (ТФП) Density Functional Theory (DFT)



Вальтер Кон был удостоен  
Нобелевской премией по химии в 1998 году  
«За развитие  
теории функционала плотности»



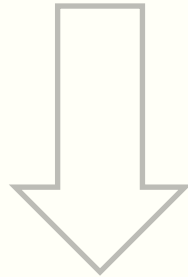
1923 - 2016

1. Kohn W, Hohenberg P Phys. Rev. 136 B864 (1964)
2. Kohn W, Sham L J Phys. Rev. 140 A1133 (1965)

# Что, если не волновая функция?

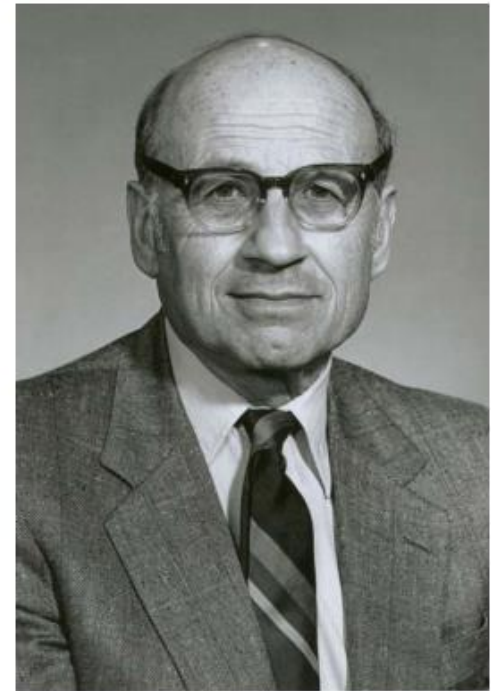
Многоэлектронная волновая функция

$$\Psi(r_1, s_1, \dots, r_N, s_N, t) = e^{-iEt/\hbar} \Psi(r_1, s_1, \dots, r_N, s_N)$$



Электронная плотность

$$n(r) \quad \int dr n(r) = N$$



Вальтер Кон (Walter Kohn) – лауреат Нобелевской премии по химии 1998 г.

Зависит от трех пространственных координат!

# Методы квантовой химии

- Полуэмпирические (параметризованные методы МО, ВС и т.д.)
- Метод Хартри-Фока (не учитывает *мгновенные координаты электронов, корреляции*), метод ССП
- Метод ХФ + корреляции = ab initio
- Метод теории функционала плотности (DFT)

# Контрольные вопросы

- В чем состоит правило Хунда и как его можно объяснить?
- Как связаны спиновое состояние частицы (молекулы, атом, молекулярного иона и т.д.) с химической реакционной способностью?
- Какие методы квантовой химии вы знаете? В чем их суть?
- Изобразите структурную химическую формулу молекул кислорода, азота и фтора. Каков спин этих молекул в основном состоянии?
- Объясните разницу реакционной способности молекул азота и кислорода.



# ХИМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\pi$ -СОПРЯЖЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

- Атомы C, N, O, F. Правило Хунда. Молекулы  $O_2$ ,  $N_2$  и  $F_2$ . Понятие о методах квантовой химии.
- **Гибридизация орбиталей. Понятие сопряжения. Этилен. Полиены.**
- Полиацетилены и полидиацетилены.
- Бензол, ароматические полупроводниковые полимеры. Конденсированные ароматические молекулы. Графен, фуллерены, нанотрубки.



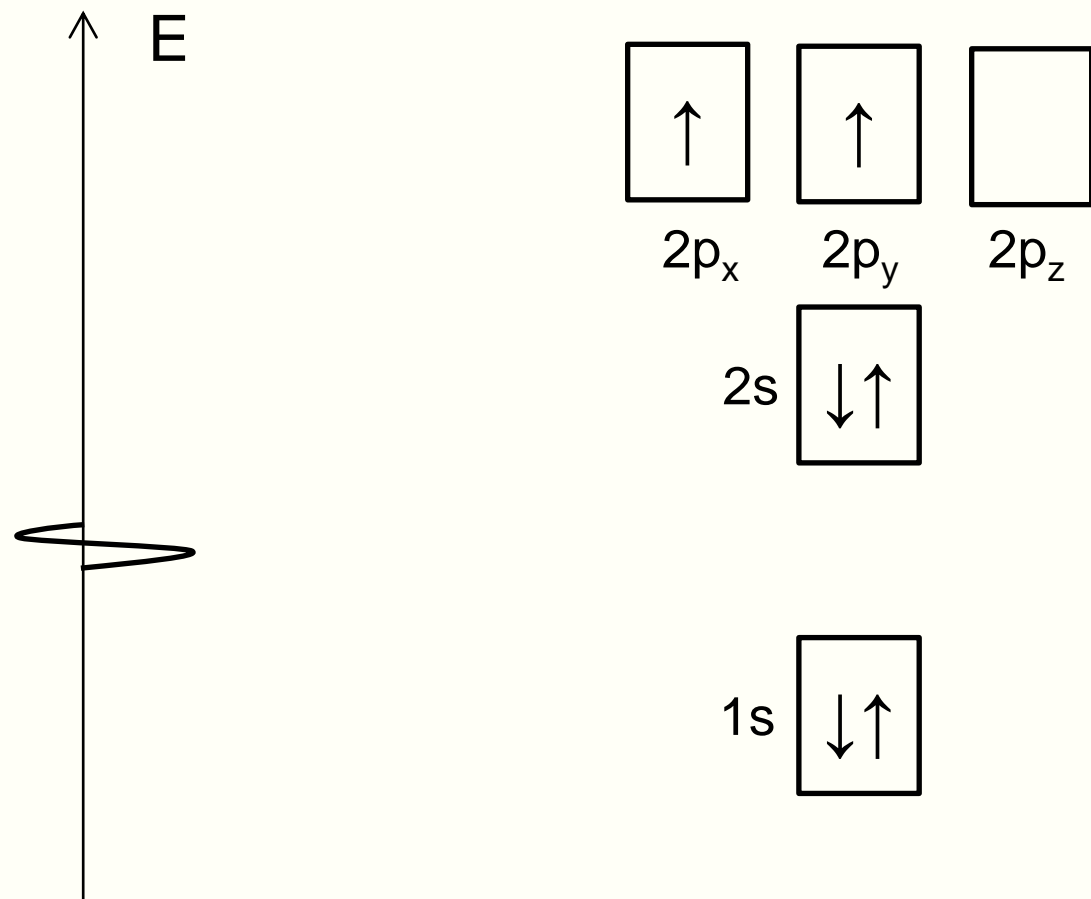
# Лайнус Полинг

## Lunis Pauling

### 1901-1994

- Ноб.премия 1954 "за изучение природы химической связи и его применение к объяснению строения сложных молекул"
- гибридизация
- шкала электроотрицательности
- открытие  $\alpha$ -спирали и  $\beta$ -листа белков (отец молекулярной биологии)
- витамин С и другие витамины

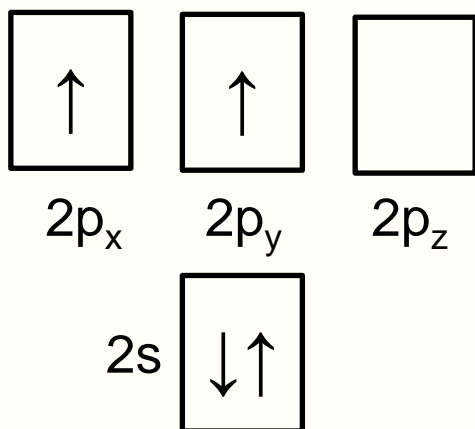
# Атом С



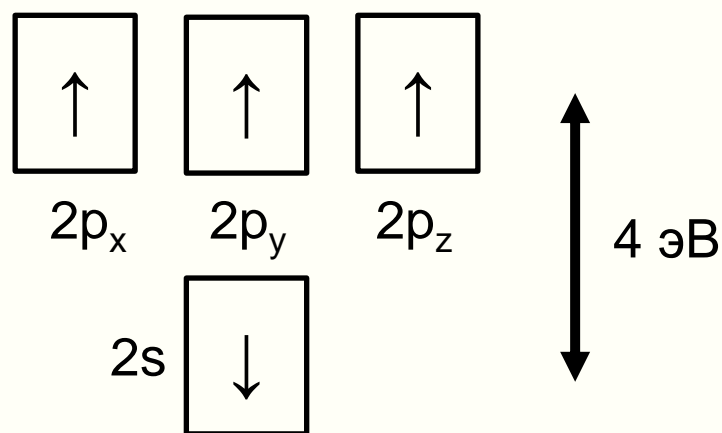
Какова валентность углерода?

# Атом С, валентность?

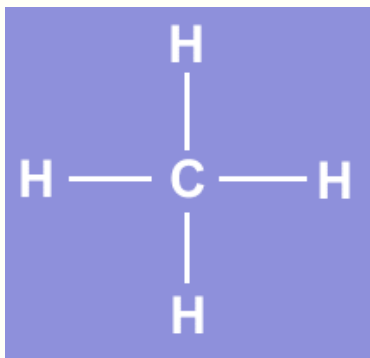
Основное состояние



Возбужденное состояние

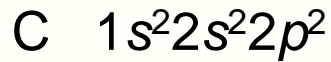


Метан  $\text{CH}_4$



# Атом С, валентность?

Л. Полинг, 1928

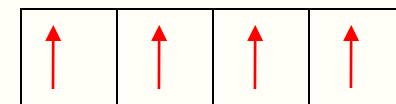
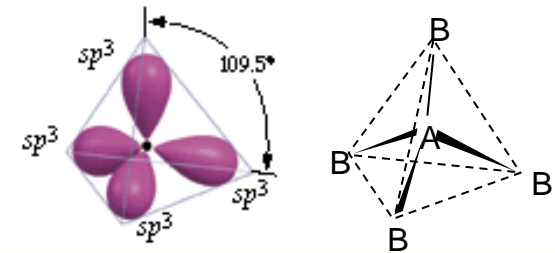
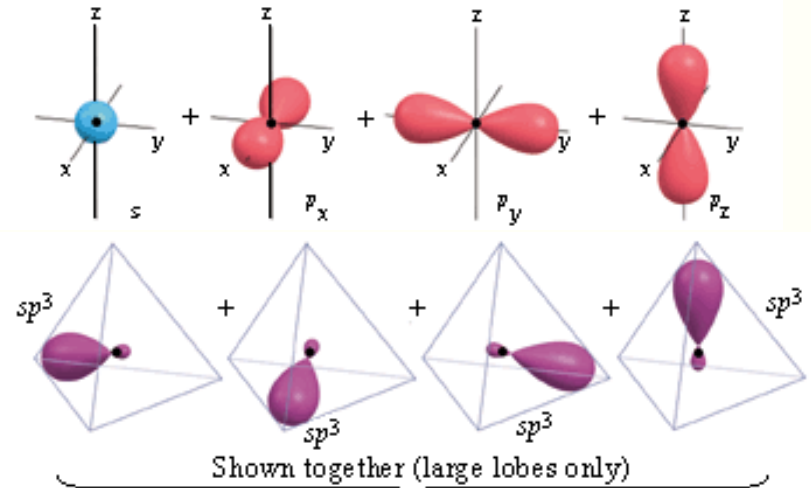
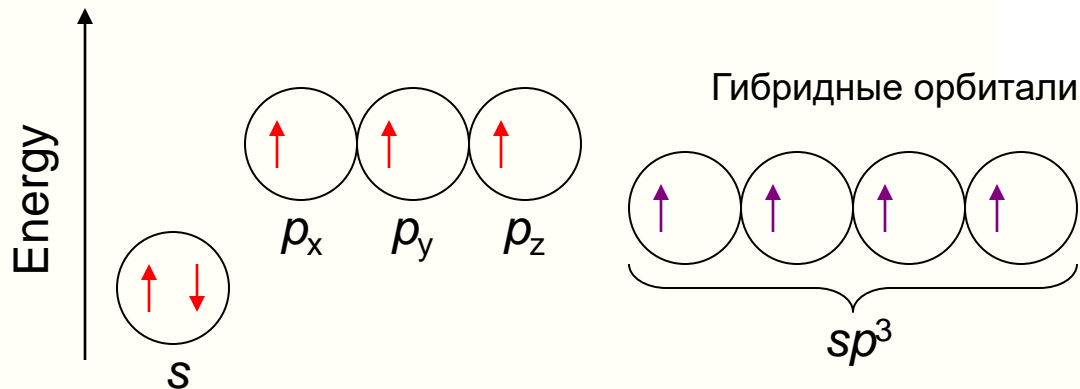


С двухвалентен (нет гибридизации)

С четырехвалентен (гибридизация АО)

Гибридная атомная орбиталь  $sp^3$

$$|\psi\rangle = a|\varphi(2s)\rangle + b|\varphi(2p_x)\rangle + c|\varphi(2p_y)\rangle + d|\varphi(2p_z)\rangle$$



$sp^3$

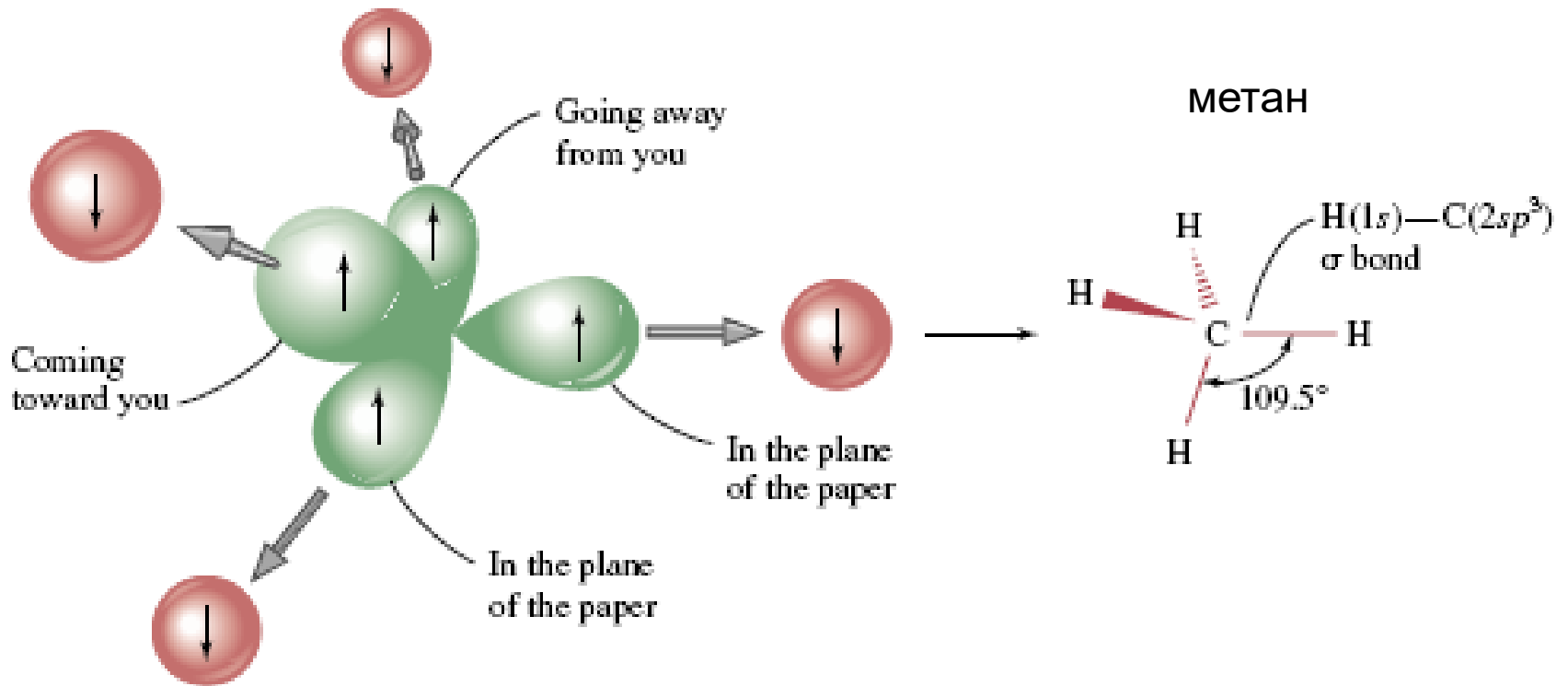
атом С в  $CH_4$

Выигрыш по энергии связи – из-за лучшего перекрытия гибридных орбиталей

# Гибридизация атомных орбиталей (АО)

- Больше энергия связи— за счет лучшего перекрытия АО
- Направленность химической связи

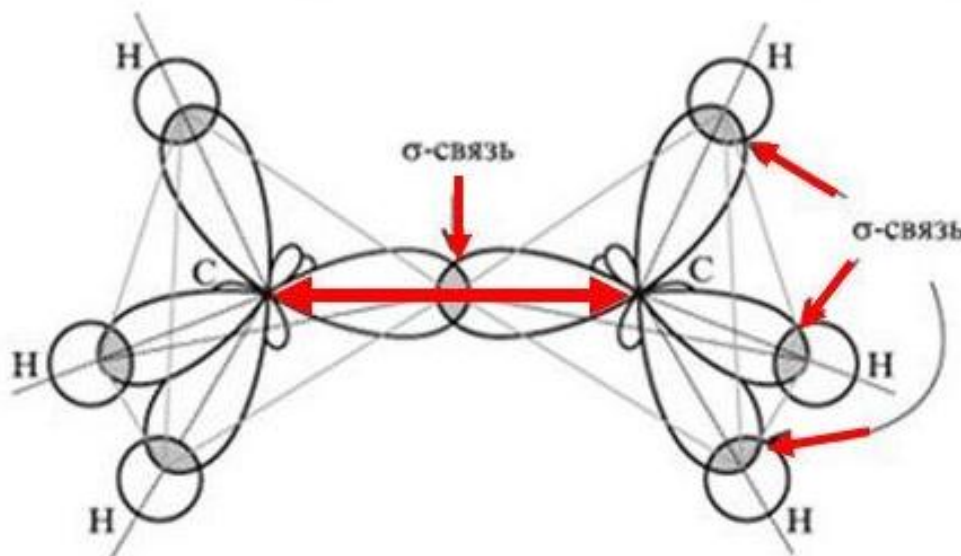
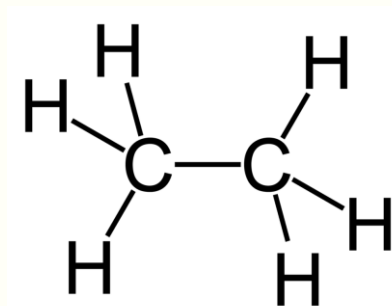
# Гибридизация орбиталей: $sp^3$



Гибридизация:

- направленная связь
- более сильная (выше эл.плотность)

# Молекула этана $\text{C}_2\text{H}_6$ ( $\text{CH}_3\text{—CH}_3$ ) гибридизация $\text{sp}^3$

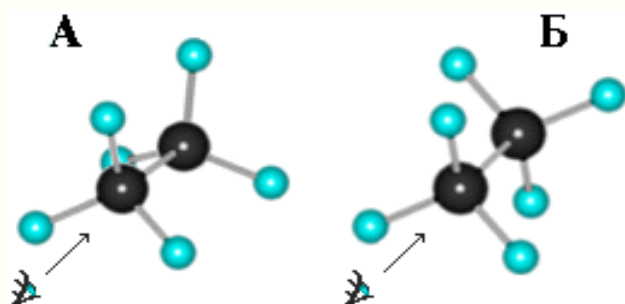


- энергия C-C связи 3.6 эВ, длина 1.54А
- почти свободное вращение вокруг  $\sigma$ -связи
- отталкивание протонов



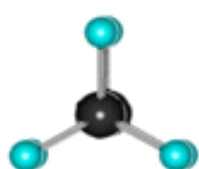
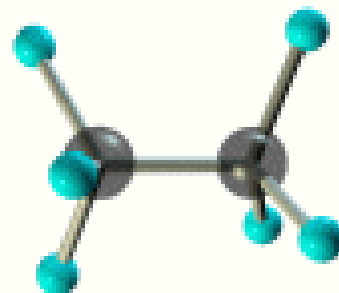
# Молекула этана $C_2H_6$

## поворотная изомерия

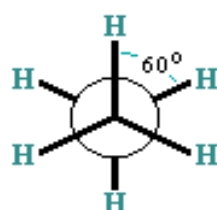
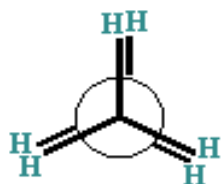


Заслоненная  
конформация

Заторможенная  
конформация



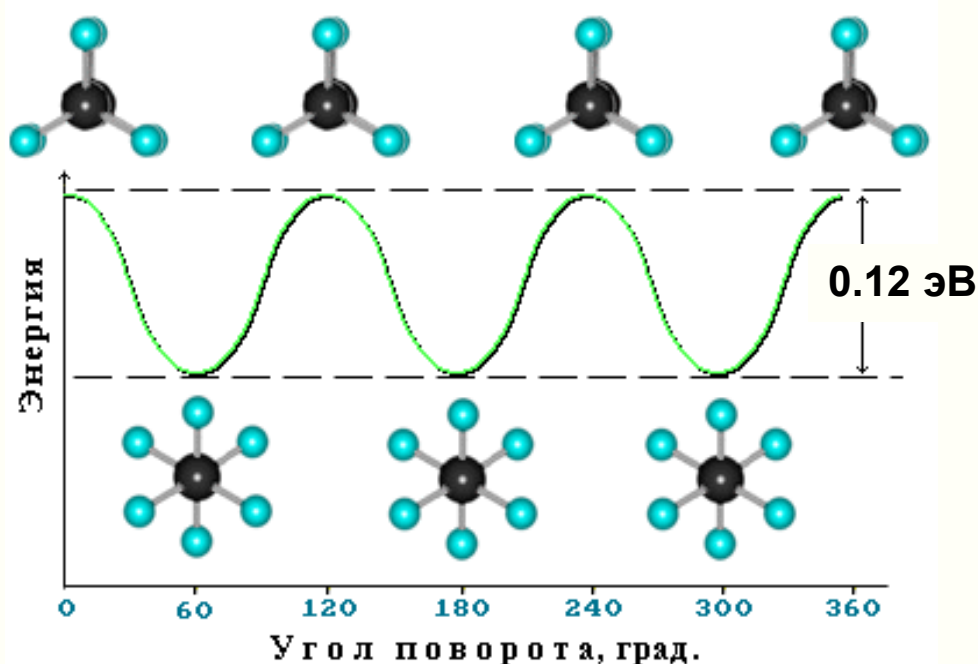
Вид вдоль связи C-C



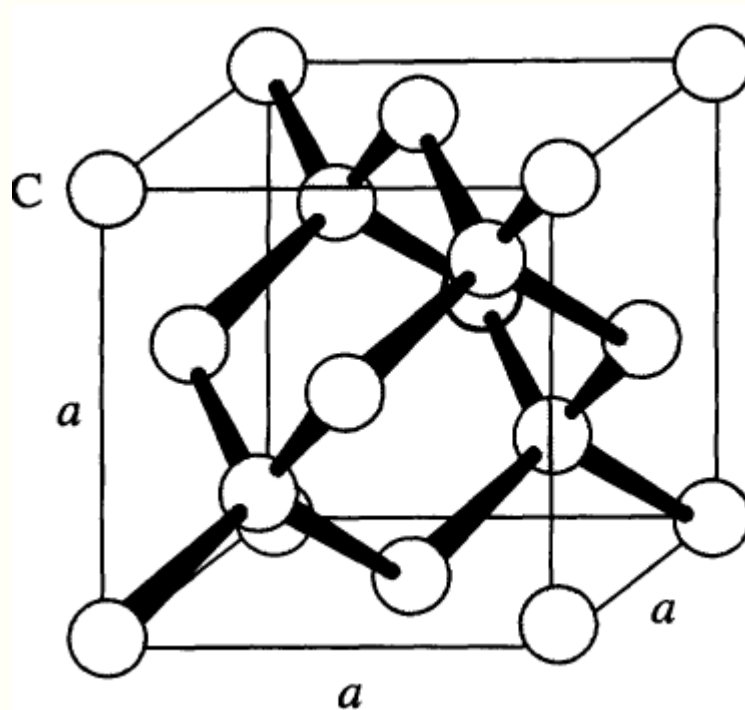
Проекционные формулы

- $1 \text{ эВ} = 96.5 \text{ кДж/моль}$
- $1 \text{ ккал/моль} = 43.5 \text{ мэВ}$

Энергия поворотных изомеров этана



# Пример гибридизации $sp^3$ : алмаз



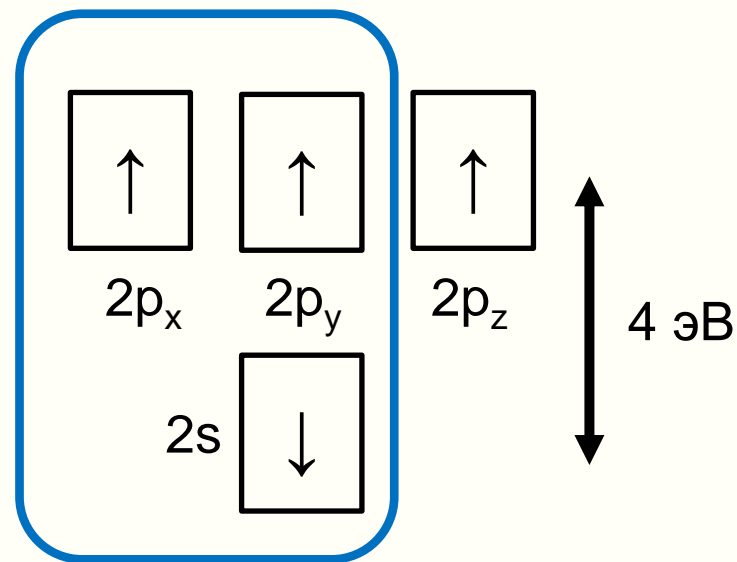
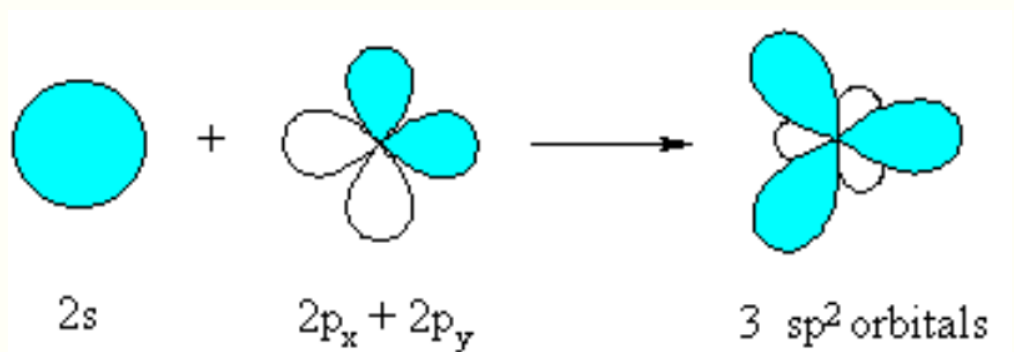
Алмаз ( $T_m=3550\text{ C}$ )

- Длина связи  $1.54\text{Å}$

# ХИМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\pi$ -СОПРЯЖЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

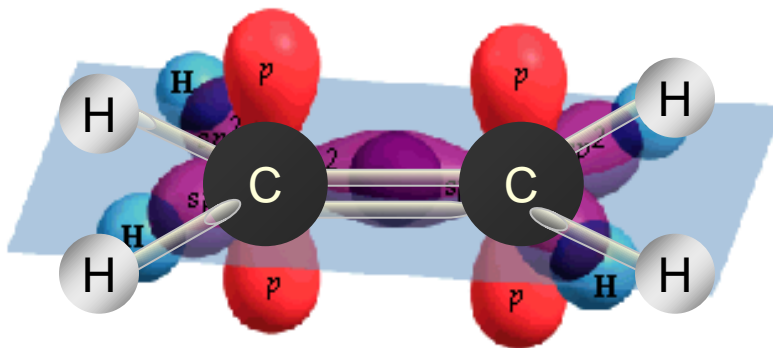
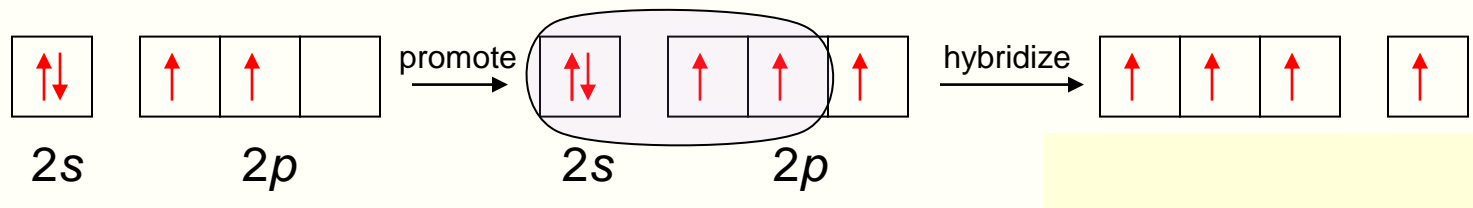
- Атомы C, N, O, F. Правило Хунда. Молекулы  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $F_2$ .
- **Гибридизация орбиталей. Понятие сопряжения. Этилен. Полиены.**
- Полиацетилены и полидиацетилены.
- Бензол, ароматические полупроводниковые полимеры. Конденсированные ароматические молекулы. Графен, фуллерены, нанотрубки.

# Гибридизация $sp^2$

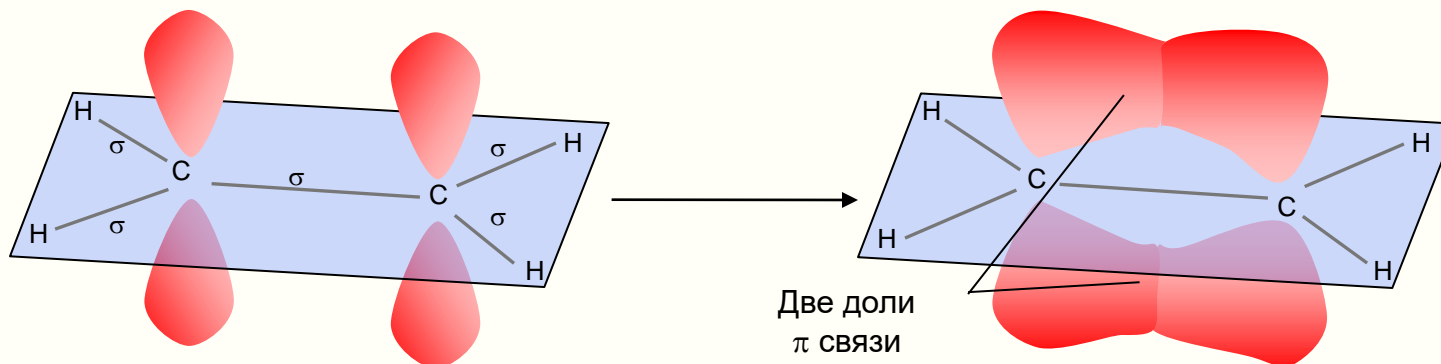


- Сколько гибридных орбиталей?
  - 3 эквивалентных (одинаковой формы и энергии)  $sp^2$

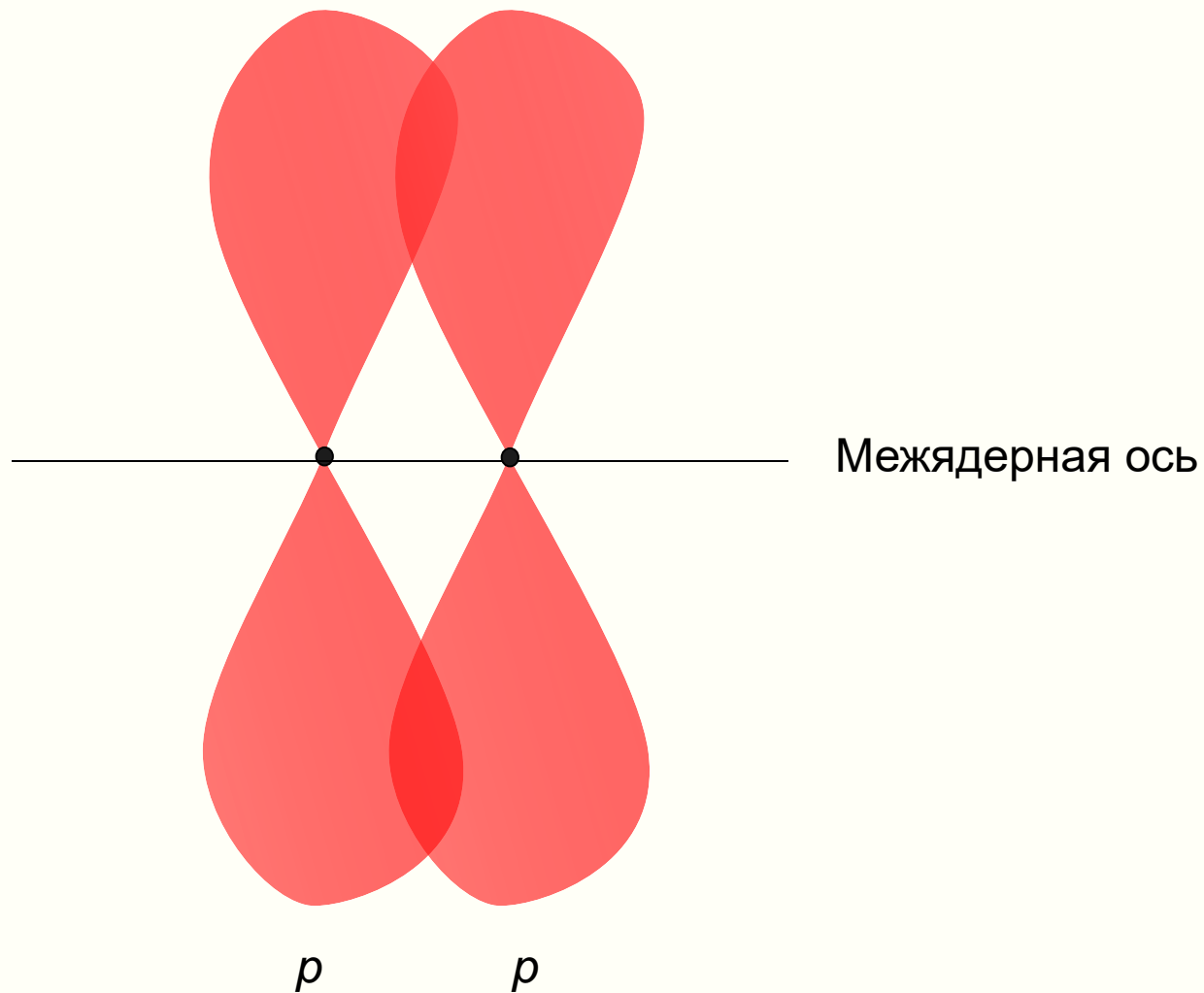
# Этилен $C_2H_4$ : кратная связь $C=C$



одна  $\sigma$  СВЯЗЬ И ОДНА  $\pi$  СВЯЗЬ



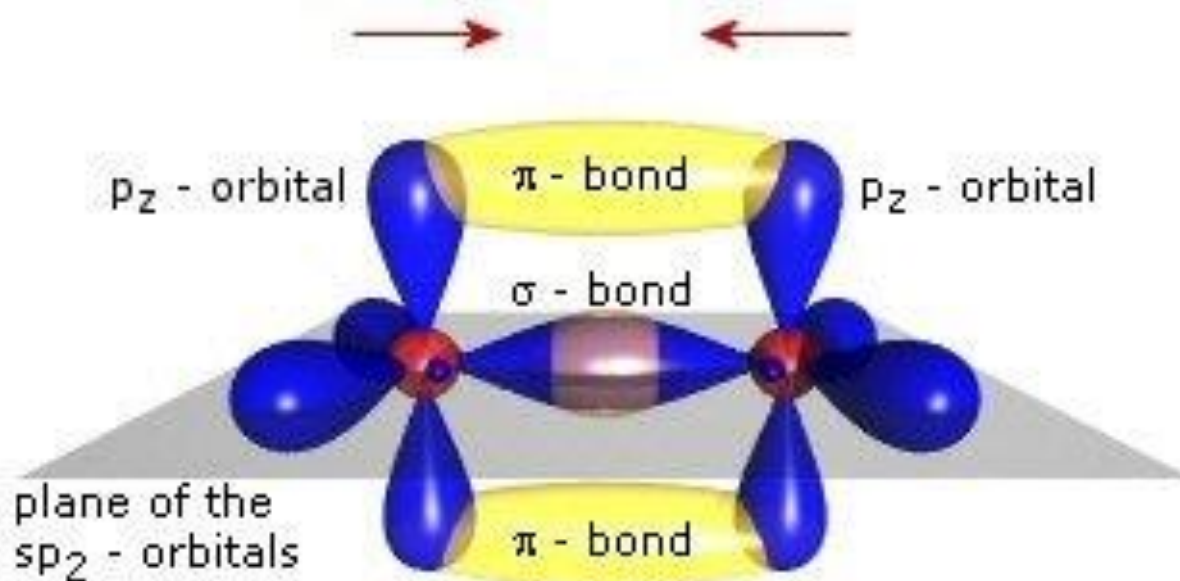
# $\pi$ СВЯЗЬ



# Гибридизация орбиталей: $sp^2$



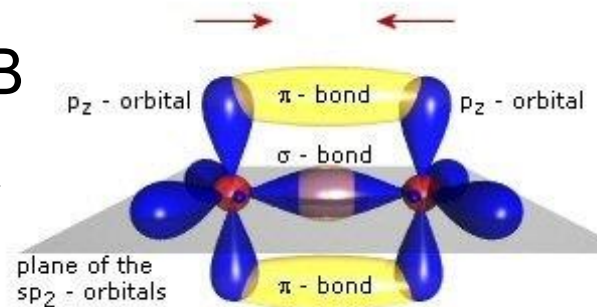
атомные орбитали углерода:



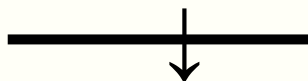
- $sp^2$ -гибридизованные орбитали образуют  $\sigma$  – связь
- плоский- за счет пи-сопряжения

# Этилен, $\text{CH}_2=\text{CH}_2$

- Длина связи 1.34Å, энергия связи 6.2 эВ
- Энергия низшего оптического перехода (ширина оптической щели)  $E_g=7\text{эВ}$  (~200нм)
- Скрученный этилен – простейшая фотохимическая реакция



$\pi^*$  \_\_\_\_\_



$\pi$  \_\_\_\_\_  
 ↑ ↓

основное  
состояние

\_\_\_\_\_ ↑

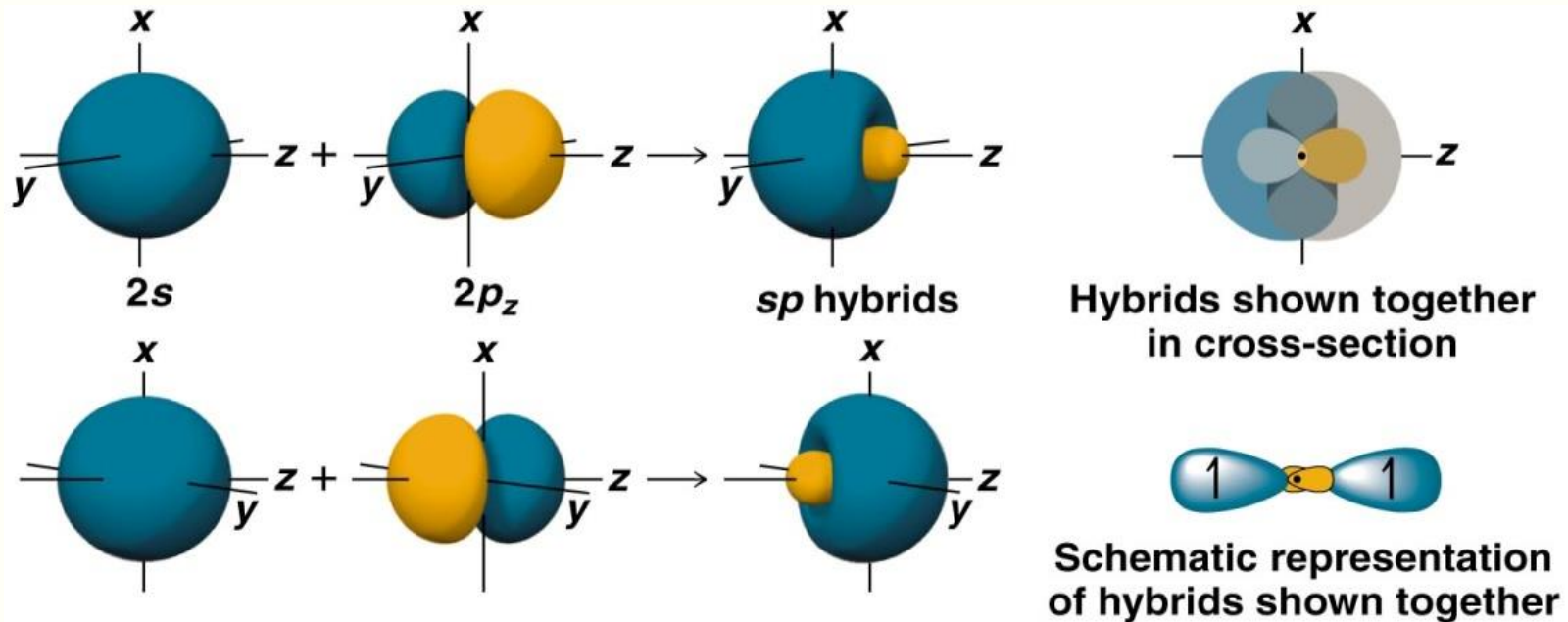
возбуждённое  
состояние

Как изменилась длина и  
сила связи при  
возбуждении?

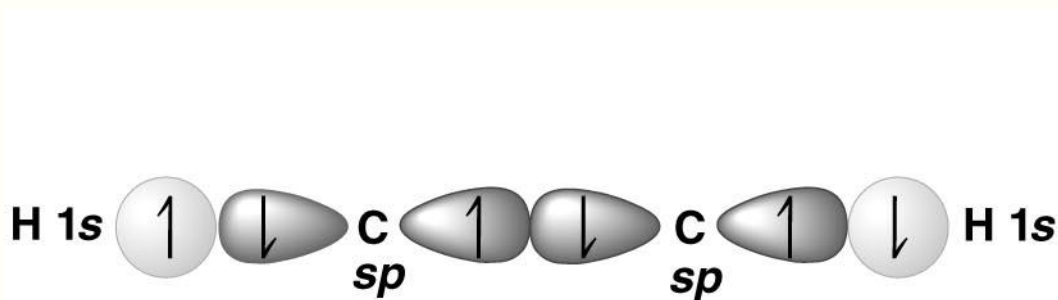


# Тип гибридизации $sp$

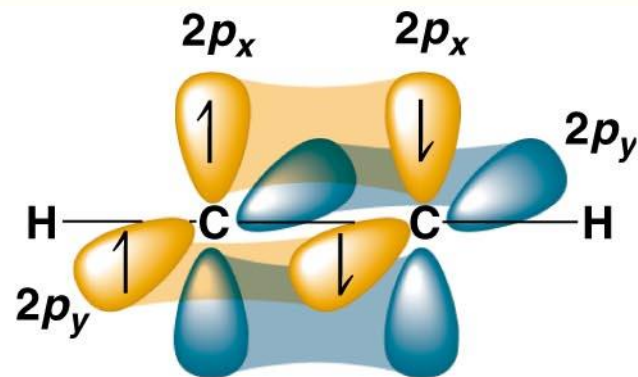
- комбинация  $s$  и  $p$  орбиталей дает две эквивалентные орбитали  $sp$ , ориентированные на  $180^\circ$ .



# Ацетилен, $\text{HC}\equiv\text{CH}$



**(a)  $\text{C}_2\text{H}_2$  sigma-bonded framework**



**(b)  $\text{C}_2\text{H}_2$  pi bonding**

- Длина связи  $\text{C}\equiv\text{C}$  1.2Å, энергия связи 8.3 эВ
- Длина тройной связи короче двойной и одинарной
- Энергия связи тем выше, чем выше кратность(число «черточек») связи

# Контрольные вопросы

- Что такое гибридизация орбиталей? Какого типа гибридизации вы знаете? Приведите примеры.
- Приведите примеры простейших  $\pi$ -сопряженных молекул.
- Опишите изменения структуры молекулы этилена при ее фотовозбуждении.
- Изобразите графически  $\pi$ -орбиталь основного состояния  $\pi$ -сопряженной молекулы.

# Физика органических полупроводников

## *Лекция 3*

### Химическая структура $\pi$ -сопряженных материалов

Паращук Дмитрий Юрьевич

*профессор  
физический факультет МГУ*

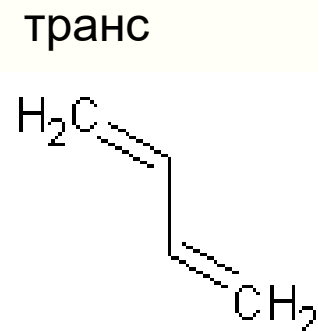
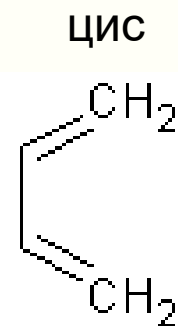


# ХИМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\pi$ -СОПРЯЖЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

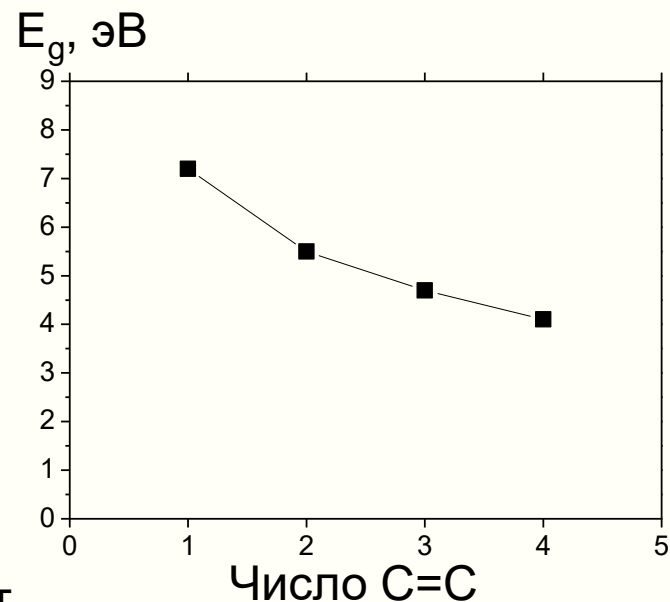
- Атомы C, N, O. Правило Хунда. Молекулы  $O_2$  и  $N_2$ .
- Гибридизация орбиталей. Понятие сопряжения. Простейшие сопряженные молекулы.
- **Полиены.** Полиацетилены и полидиацетилены.
- Бензол, ароматические полупроводниковые полимеры. Конденсированные ароматические молекулы. Графен, фуллерены, нанотрубки.

# Полиены

- Батудиен,  
 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $2\text{C}=\text{C}$   
 $E_g=5.5$  эВ

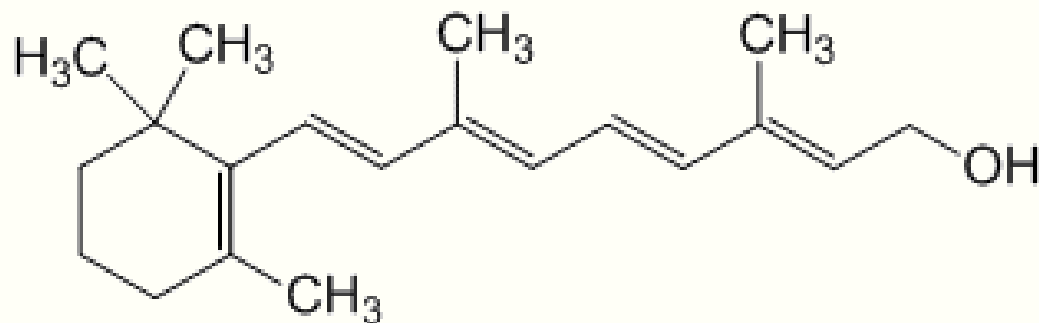


- Гексатриен,  $3\text{C}=\text{C}$       $E_g=4.7$  эВ
- Октатетраен,  $4\text{C}=\text{C}$       $E_g=4.1$  эВ

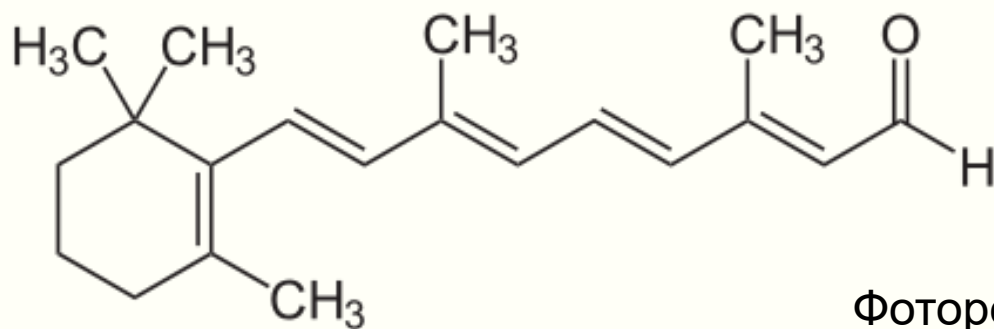


$E_g$  - оптическая щель в газовой фазе, эксперимент

# Длинные полиены



Ретинол, витамин А  
 $5C=C$

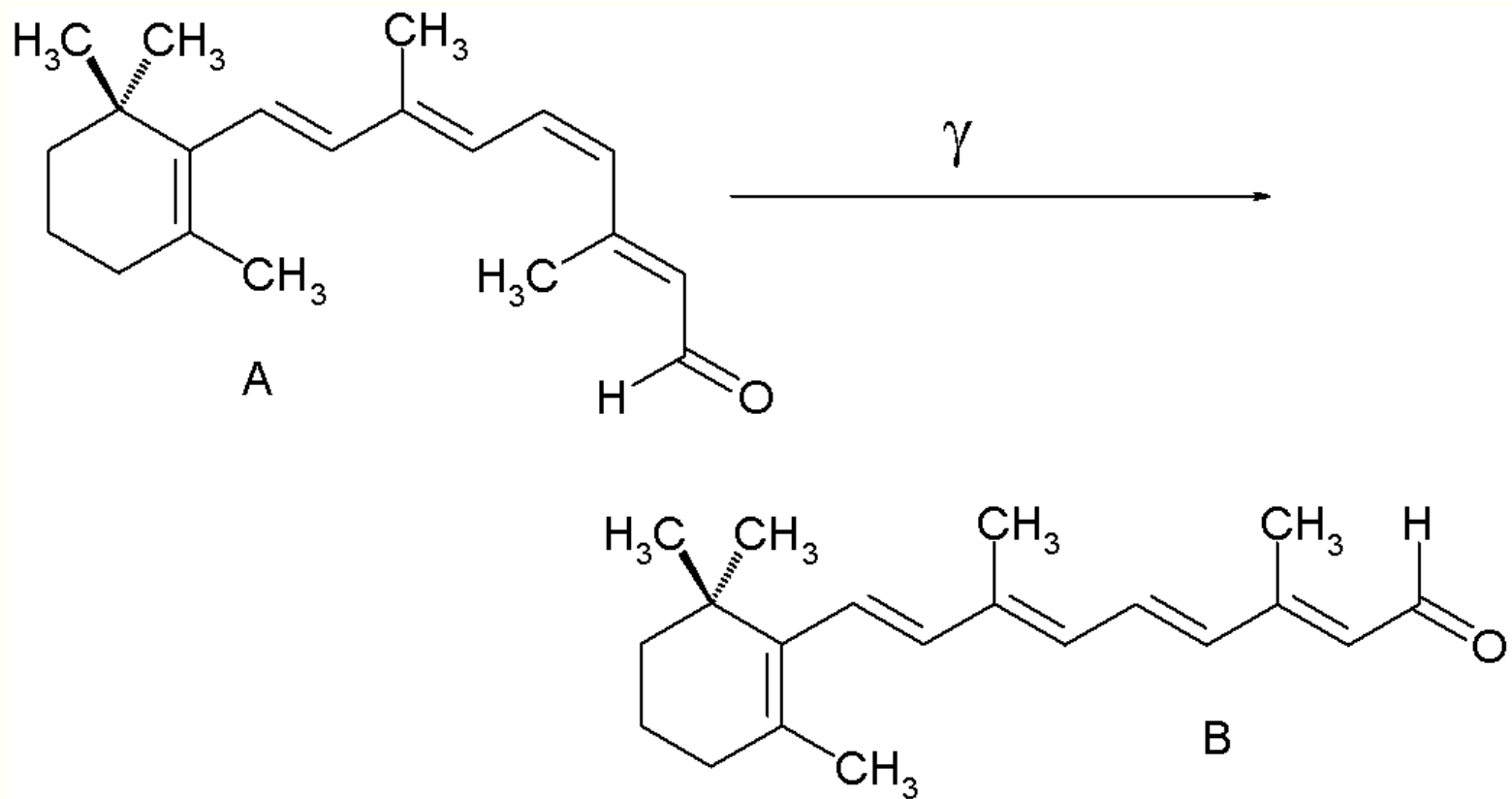


Ретиналь,  $5C=C+1C=O$   
входит в родопсин

Фоторецептор зрения  
Длина волны чувствительности глаза?

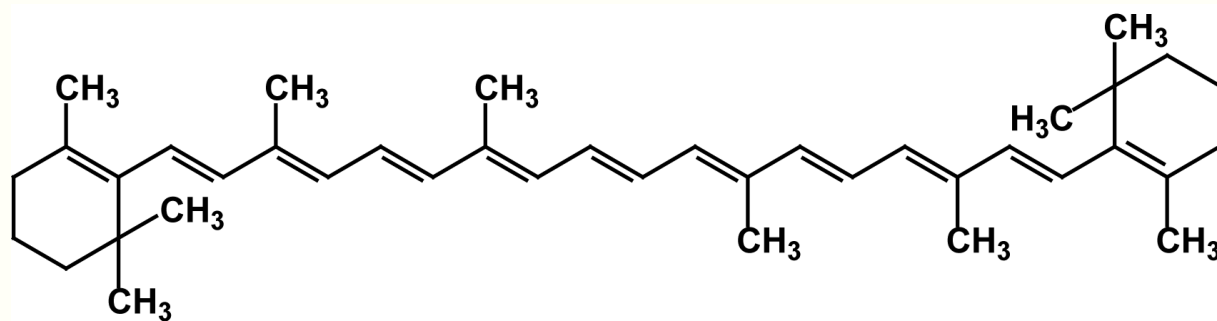
# cis-trans изомеризация ретиналя

(фотореакция, отвечающая за зрение)





# Длинные полиены



Каротеноиды 9-11 C=C

- Длинные сопряженные молекулы в транс-состоянии неустойчивы из-за энтропийного фактора ( $F=E-TS$ ,  $F$  – свободная энергия)

# ДЗ

- Посчитать число изомеров (цис, транс) октатетраена.
- Объяснить цвет морковки.

# ХИМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\pi$ -СОПРЯЖЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

- Атомы C, N, O. Правило Хунда. Молекулы  $O_2$  и  $N_2$ .
- Гибридизация орбиталей. Понятие сопряжения. Простейшие сопряженные молекулы.
- Полиены. **Полиацетилены и полидиацетилены.**
- Бензол, ароматические полупроводниковые полимеры. Конденсированные ароматические молекулы. Графен, фуллерены, нанотрубки.

# Нобелевская премия по химии за 2000 г.



Алан Хигер  
(Alan J. Heeger), р. 1936



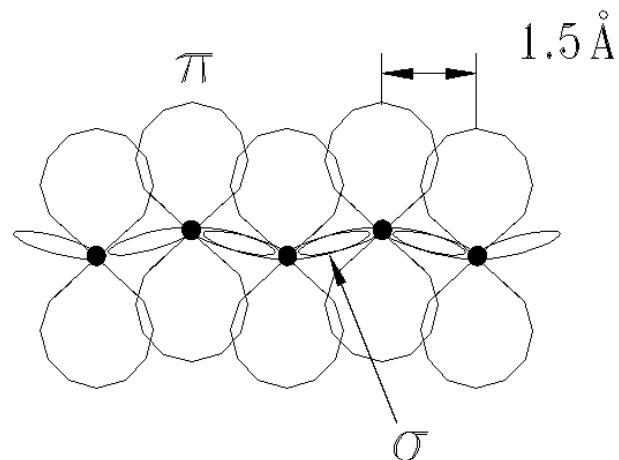
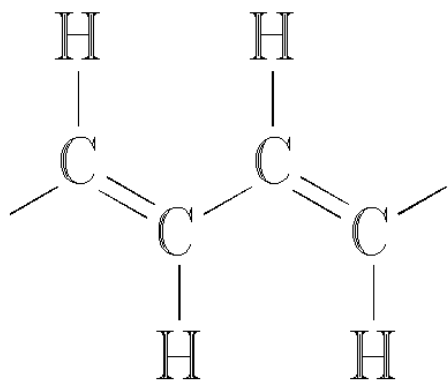
Алан Мак-Диармид  
(Alan G. MacDiarmid)  
1927 - 2007



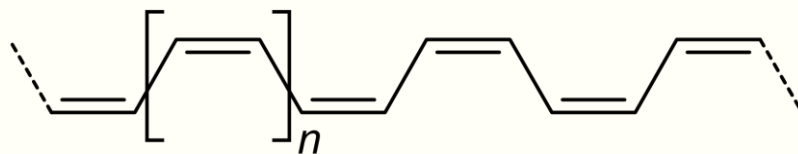
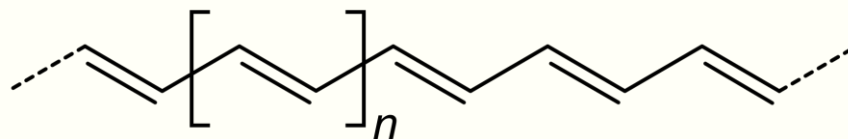
Хидеки Ширакава  
(Hideki Shirakawa), р. 1936

за “открытие и развитие проводящих полимеров”

# ПОЛИАЦЕТИЛЕН

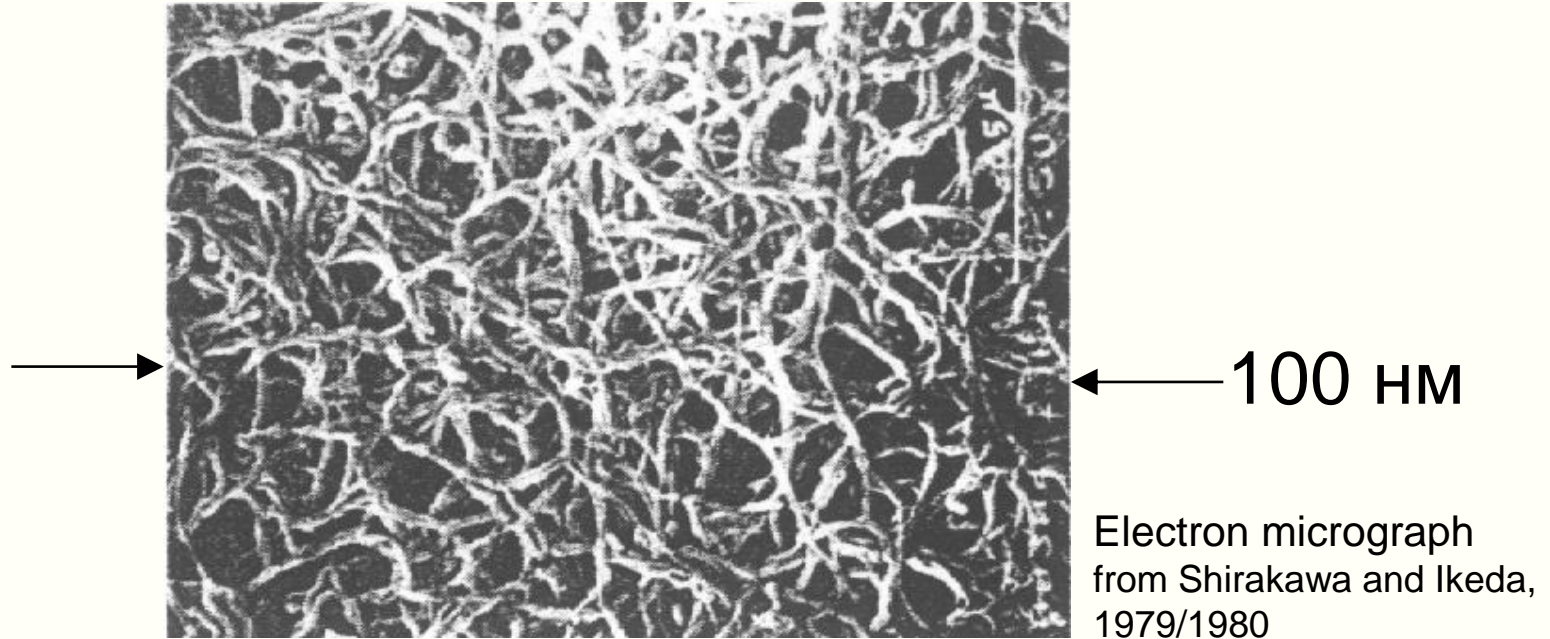


trans-(CH)<sub>x</sub>



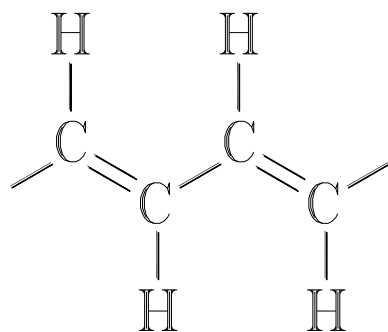
cis-(CH)<sub>x</sub>

# $(\text{CH})_x$ Ширакавы: фибриллярная морфология

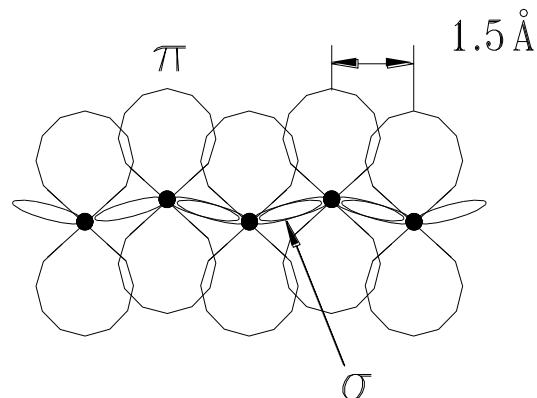


- $E_g \sim 2$  эВ, плотность  $\sim 0.5$  г/см<sup>3</sup>
- Обратимый допинг щелочными металлами и галогенами до «металлической» проводимости (лучшие образцы проводимость на плотность - выше серебра)
- Проводимость росла с  $T$

# ПОЛИАЦЕТИЛЕН



trans-(CH)<sub>x</sub>

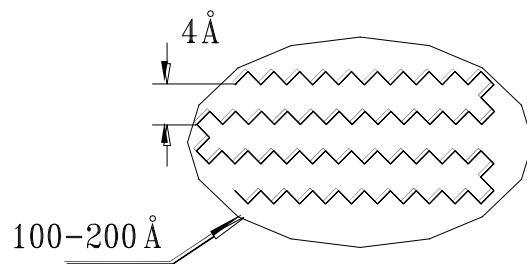


## нанополиацетилен:

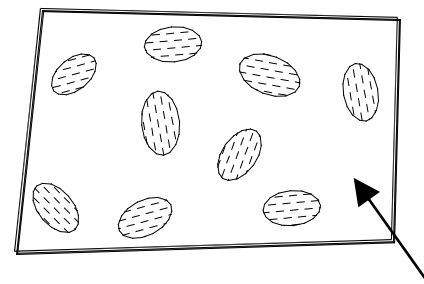
(CH)<sub>x</sub> цепь



(CH)<sub>x</sub> наночастица

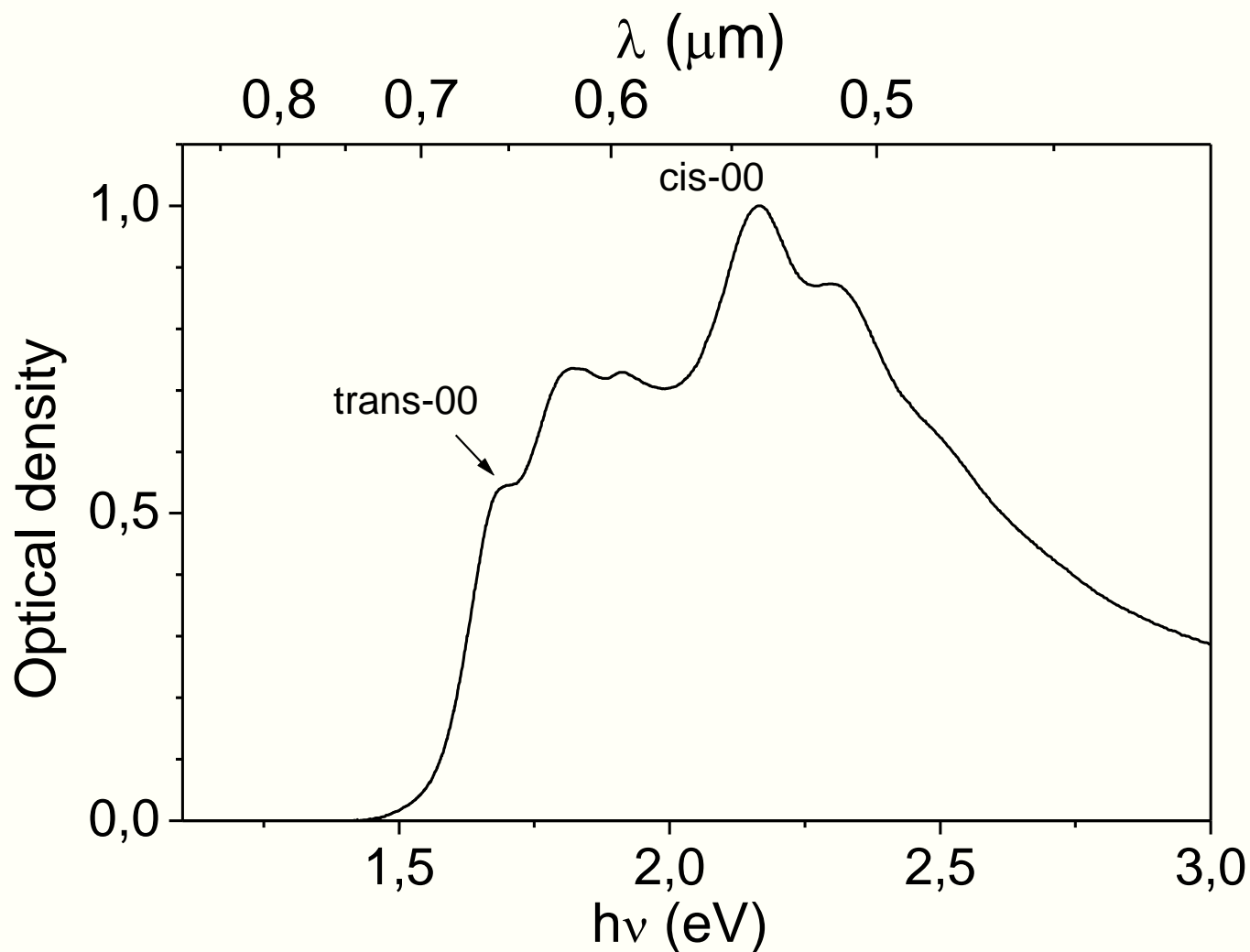


пленка

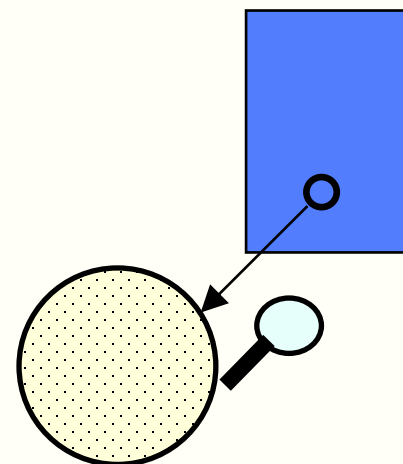


матрица

# Спектр поглощения нано-(CH)<sub>x</sub>

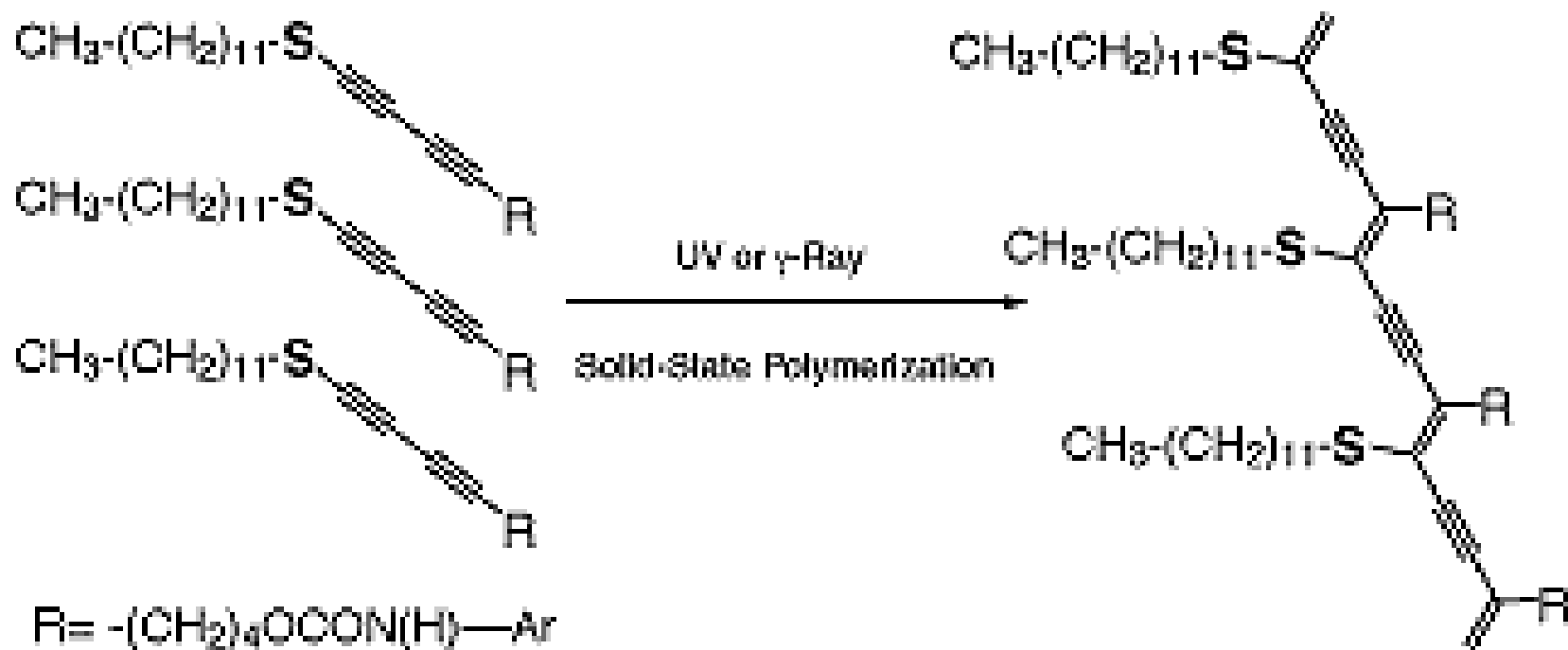


T=300 K





# Полидиацетилены (R. Wegner, 1969)



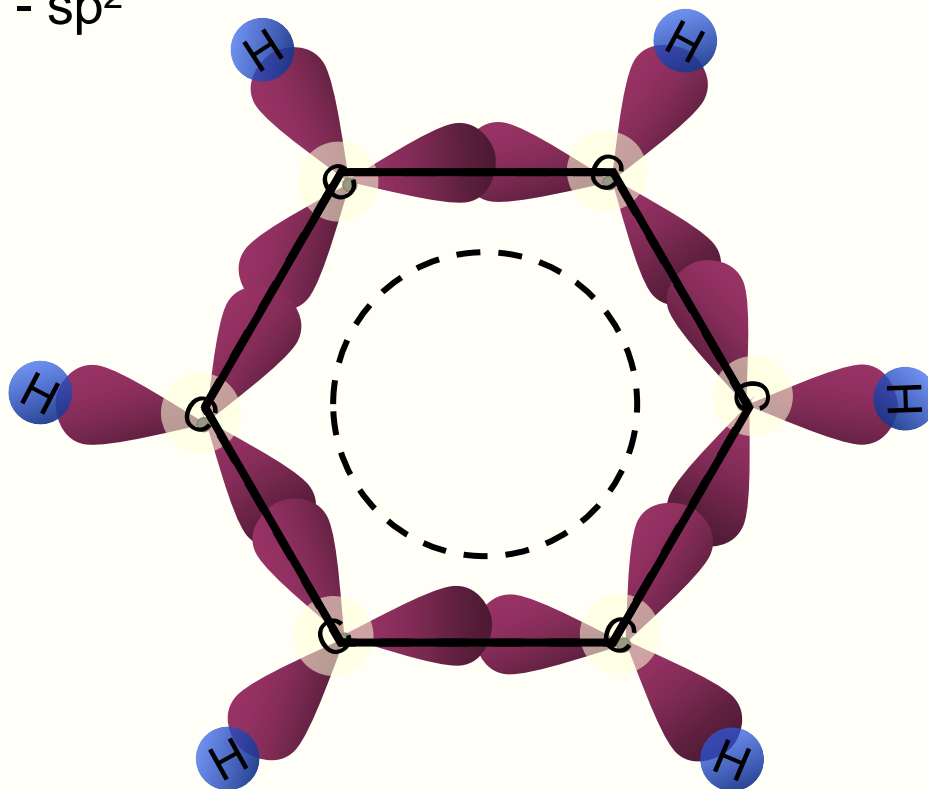
- Твердофазная полимеризация

# ХИМИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\pi$ -СОПРЯЖЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ

- Атомы C, N, O. Правило Хунда. Молекулы  $O_2$  и  $N_2$ .
- Гибридизация орбиталей. Понятие сопряжения. Простейшие сопряженные молекулы. Полиены.
- Полиацетилены и полидиацетилены.
- **Бензол, ароматические полупроводниковые полимеры.**
- Конденсированные ароматические молекулы. Графен, фуллерены, нанотрубки.

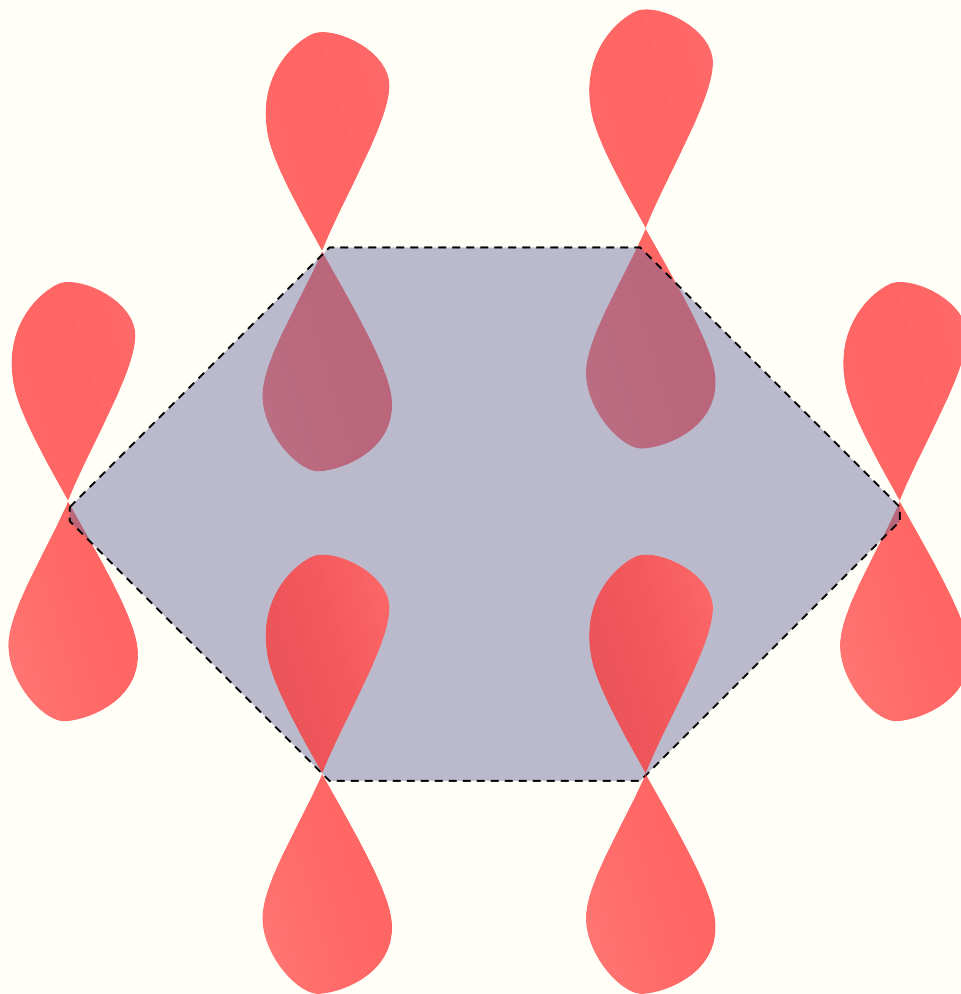
# Бензол $C_6H_6$ : $\sigma$ и $\pi$ СВЯЗИ

Гибридизация -  $sp^2$



$C_6H_6$  = benzene

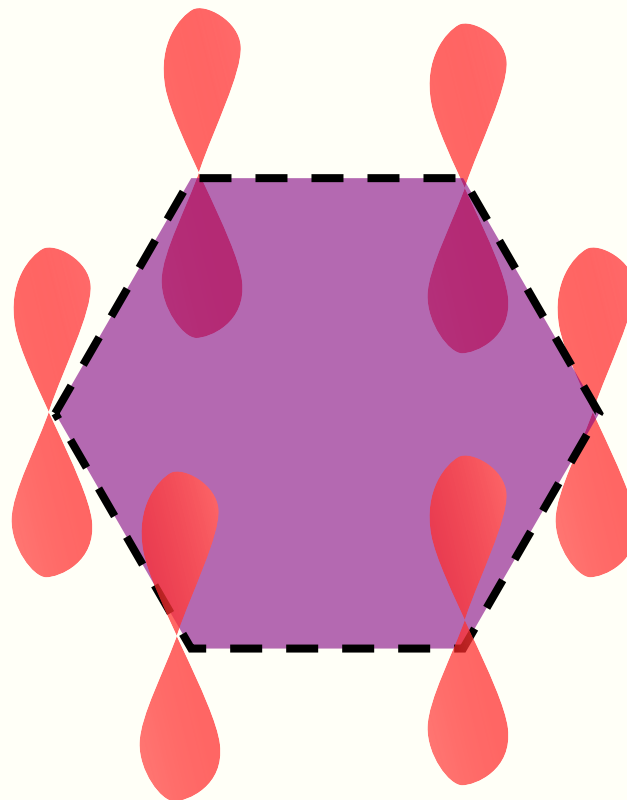
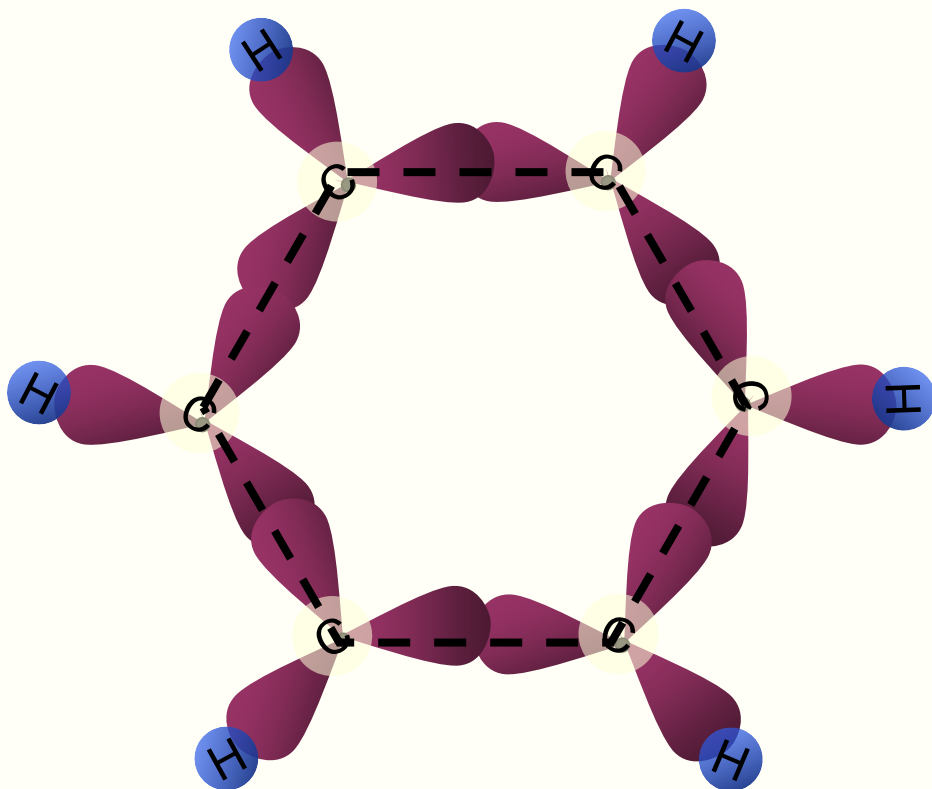
# Бензол: 2p атомные орбитали



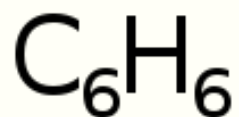
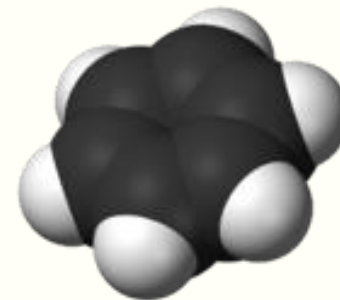
$\sigma$ -СВЯЗИ

И

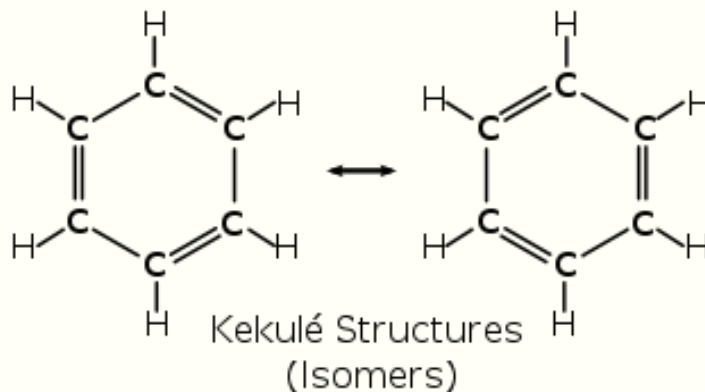
$\pi$ -СВЯЗИ



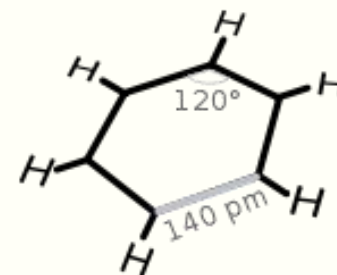
# Бензол



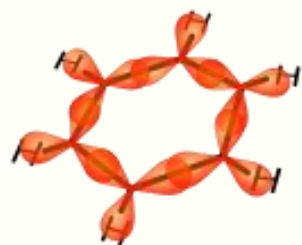
Benzene  
Molecular formula



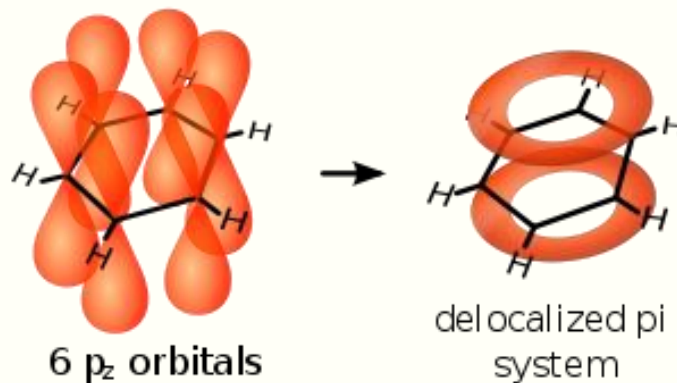
Kekulé Structures  
(Isomers)



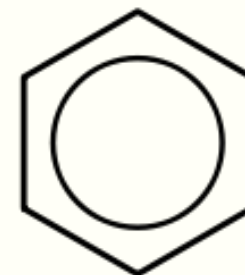
Planar Hexagon  
Bond Length 140 pm



Sigma Bonds  
 $\text{sp}^2$ Hybridized orbitals

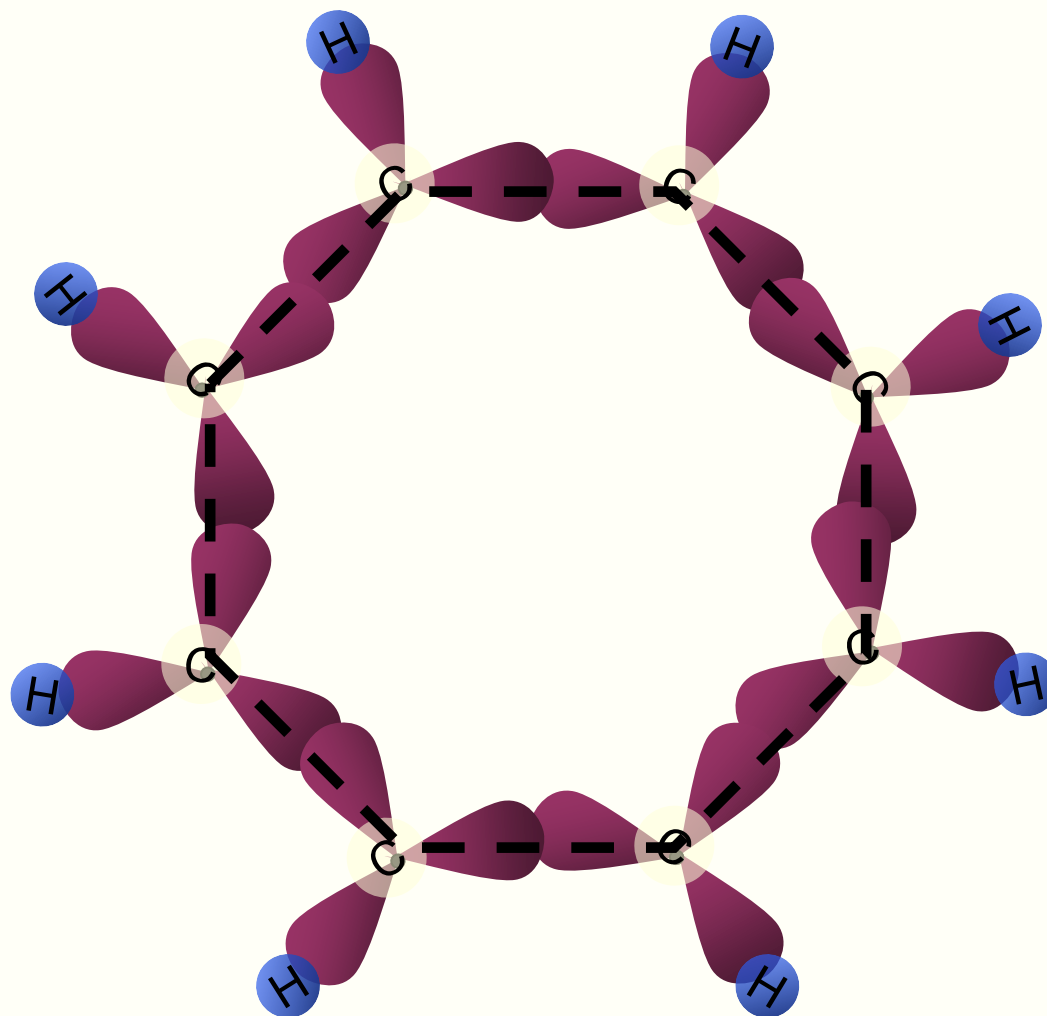


6  $p_z$  orbitals  
delocalized pi  
system

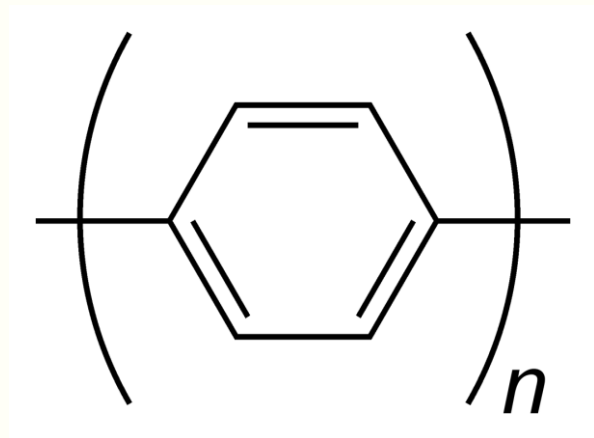
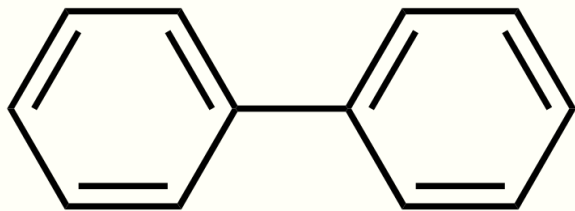


Benzene ring  
Simplified depiction

# Циклооктатетраен: $\sigma$ связи



# Бифенил и полифенилен



олиго- и полифенилен ( $n \gg 1$ )

- фенильные кольца выходят из плоскости, угол около 30 град.
- ограничена длина сопряжения, люминесценция в синей области.



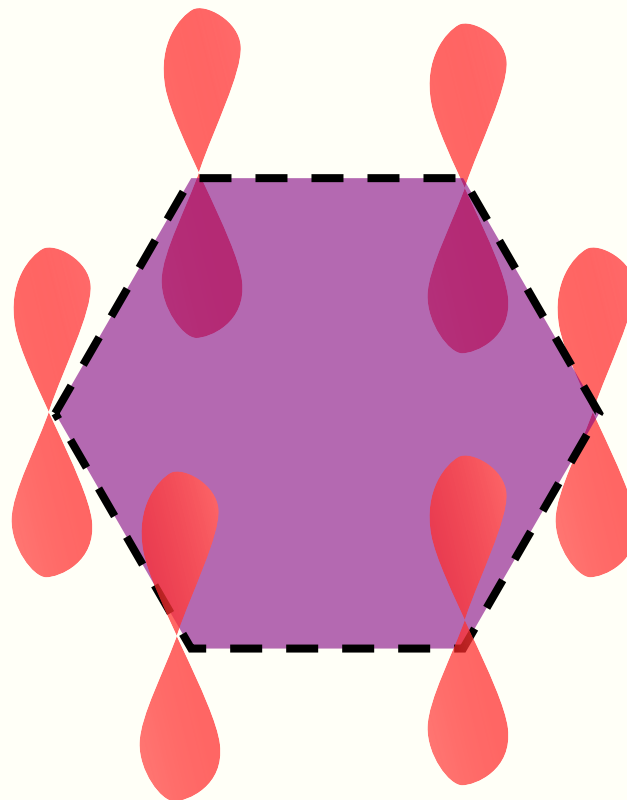
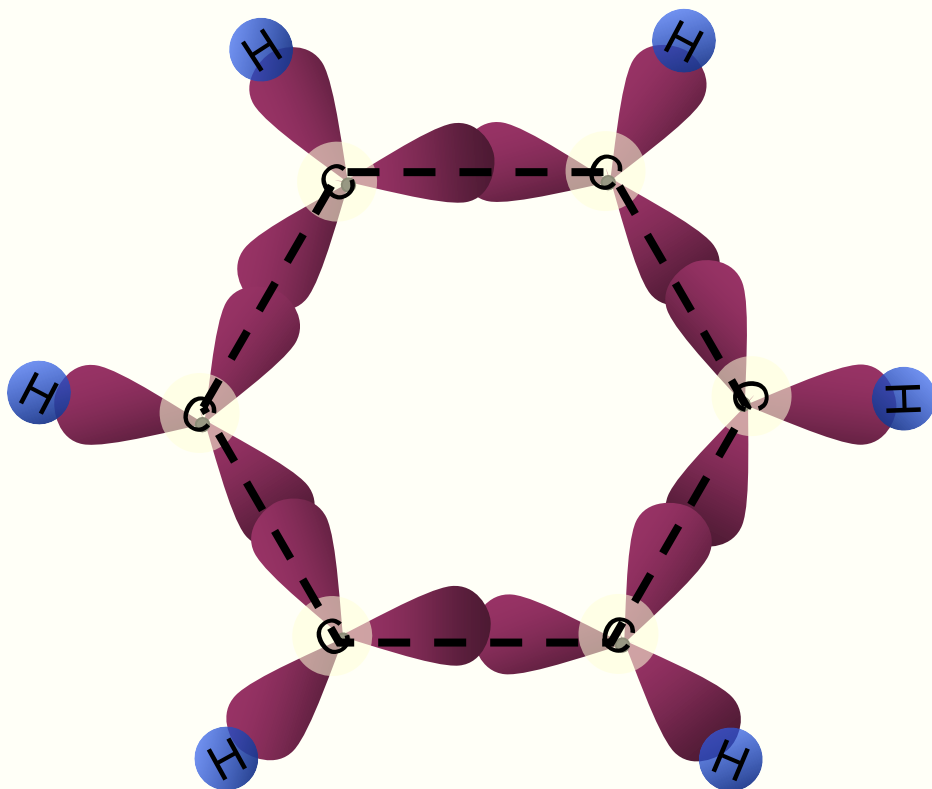
# Контрольные вопросы

- Изобразите графически  $\pi$  -орбиталь основного состояния  $\pi$  - сопряженной молекулы.
- Что такое полиен? Приведите примеры.
- Нарисуйте структурные формулы:
  - этилена и полиэтилена
  - ацетилена и полиацетилена
  - бензола и полифенилена
- Что такое полидиацетилен и как его получает.
- Как связаны длина сопряжения и положение полосы поглощения сопряженной молекулы (олигомера, полимера)?

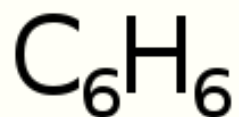
$\sigma$ -СВЯЗИ

И

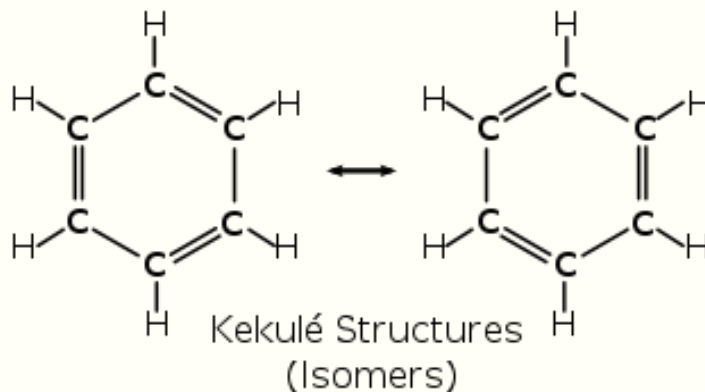
$\pi$ -СВЯЗИ



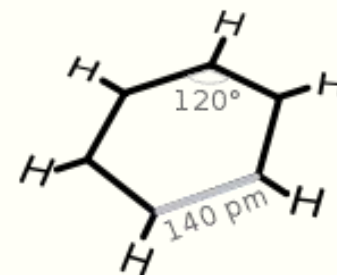
# Бензол



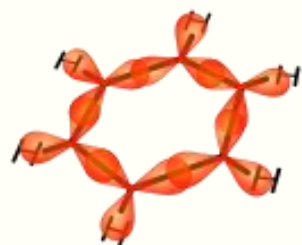
Benzene  
Molecular formula



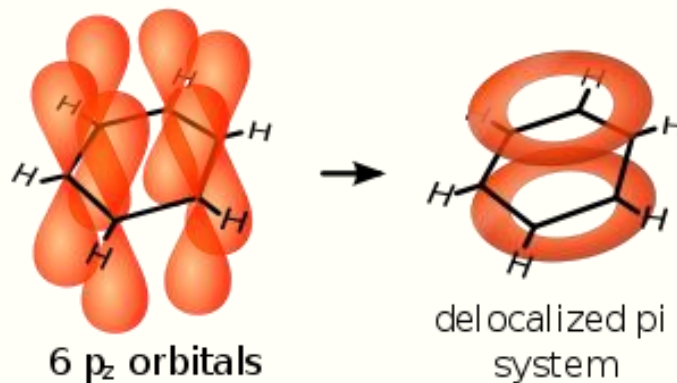
Kekulé Structures  
(Isomers)



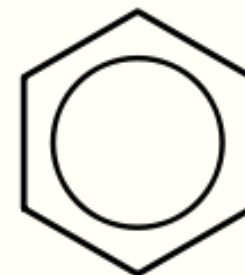
Planar Hexagon  
Bond Length 140 pm



Sigma Bonds  
 $\text{sp}^2$  Hybridized orbitals

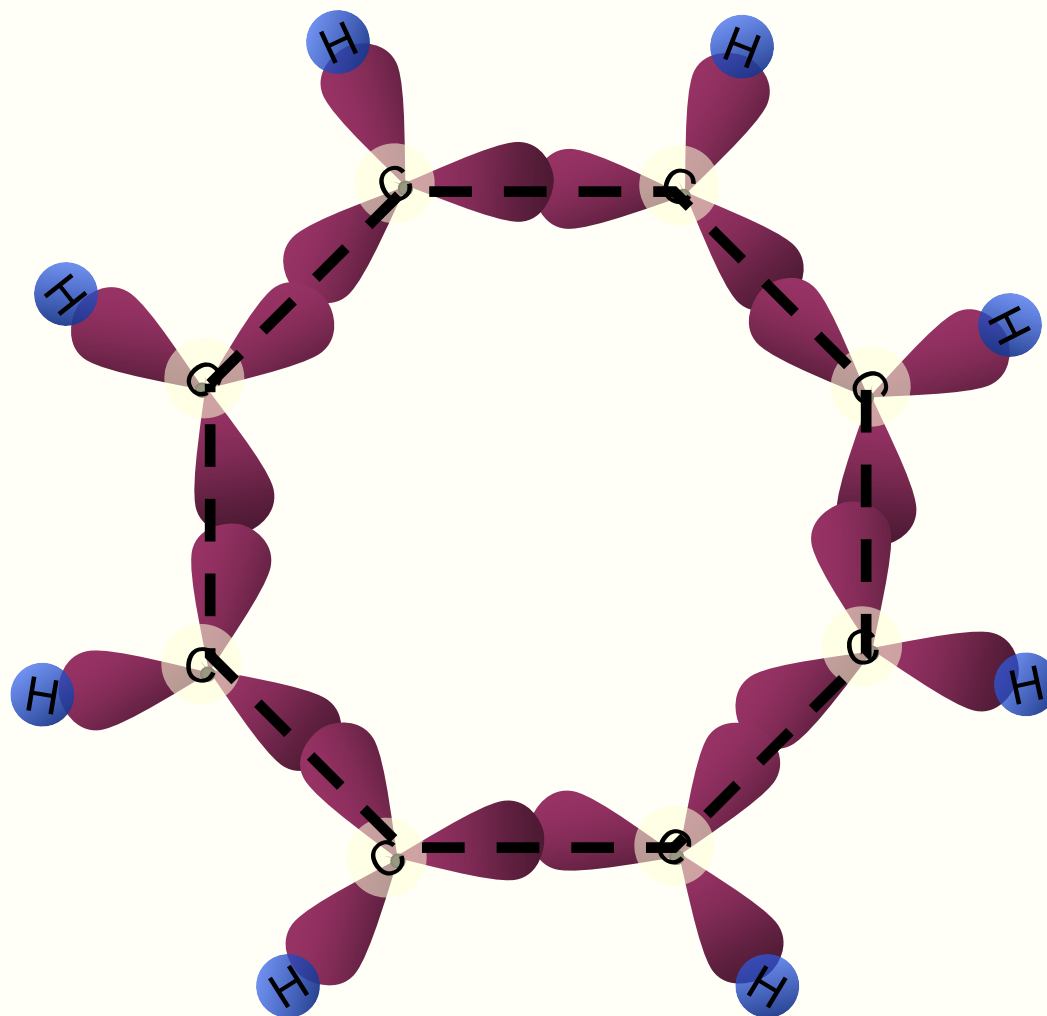


6  $p_z$  orbitals  
delocalized pi  
system

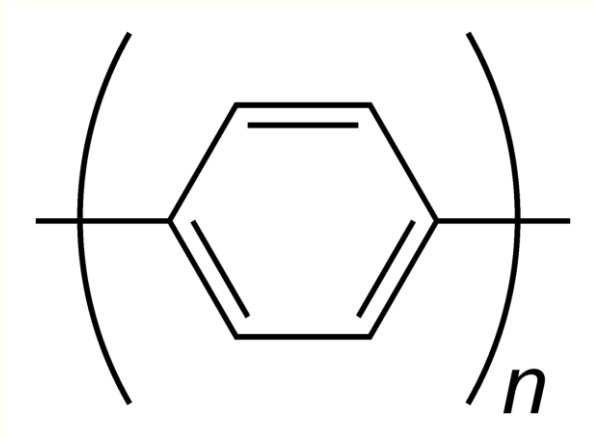
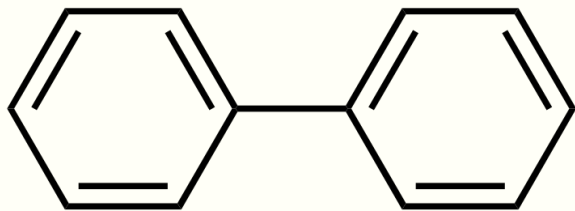


Benzene ring  
Simplified depiction

# Циклооктатетраен: $\sigma$ связи



# Бифенил и полифенилен



олиго- и полифенилен ( $n \gg 1$ )

- фенильные кольца выходят из плоскости, угол около 30 град.
- ограничена длина сопряжения, люминесценция в синей области.

# Контрольные вопросы

- Изобразите графически  $\pi$  -орбиталь основного состояния  $\pi$  - сопряженной молекулы.
- Что такое полиен? Приведите примеры.
- Нарисуйте структурные формулы:
  - этилена и полиэтилена
  - ацетилена и полиацетилена
  - бензола и полифенилена
- Что такое полидиацетилен и как его получает.
- Как связаны длина сопряжения и положение полосы поглощения сопряженной молекулы (олигомера, полимера)?

# Физика органических полупроводников

## *Лекция 4*

### Химическая структура $\pi$ -сопряженных материалов

Паращук Дмитрий Юрьевич

*профессор  
физический факультет МГУ*



## *Лекция 5*

# **Физика органических полупроводников**

Межмолекулярные связи

Паращук Дмитрий Юрьевич

*профессор  
физический факультет МГУ*





# Физика химической связи

- Ковалентная связь. Метод молекулярных орбиталей. Метод валентных связей. Гибридизация орбиталей
- **Межмолекулярные связи (нековалентные)**
  1. ван-дер-ваальсовы
  2. водородные
  3.  $\pi$ - $\pi$

# Энергии связи:

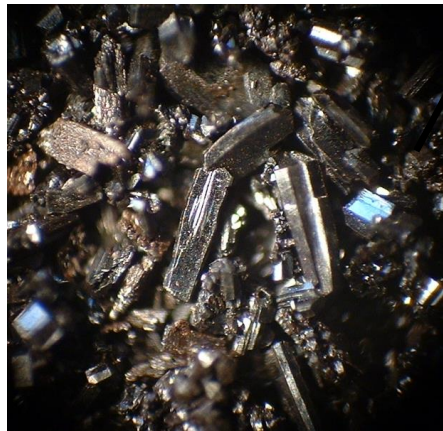
Энергия, необходимая для разделения (молекулы, агрегата, кристалла и т.д.) на отдельные элементы (нейтральные молекулы, атомы, ионы) при  $T=0$ .

- Ковалентные кристаллы ~ 3-10 эВ
- Ионные кристаллы ~ 2-10 эВ
- Щелочные металлы ~ 1 эВ
- Молекулярные кристаллы ~ 0.01-0.05 эВ
- Инертные газы ~ 0.02-0.1 эВ

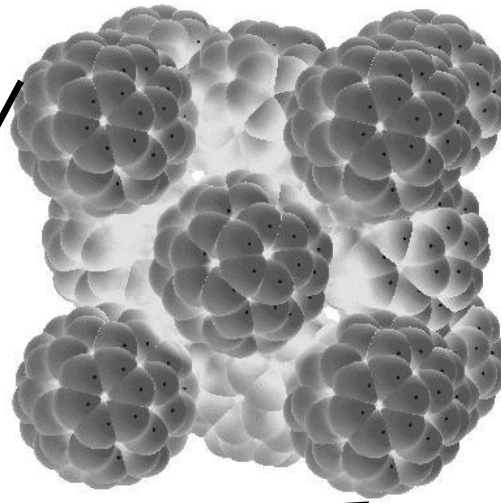
# Молекулы - «острова» электронной плотности



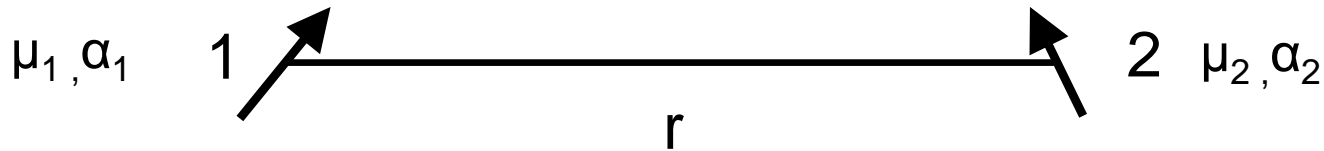
Лёд



Фуллерит  $C_{60}$

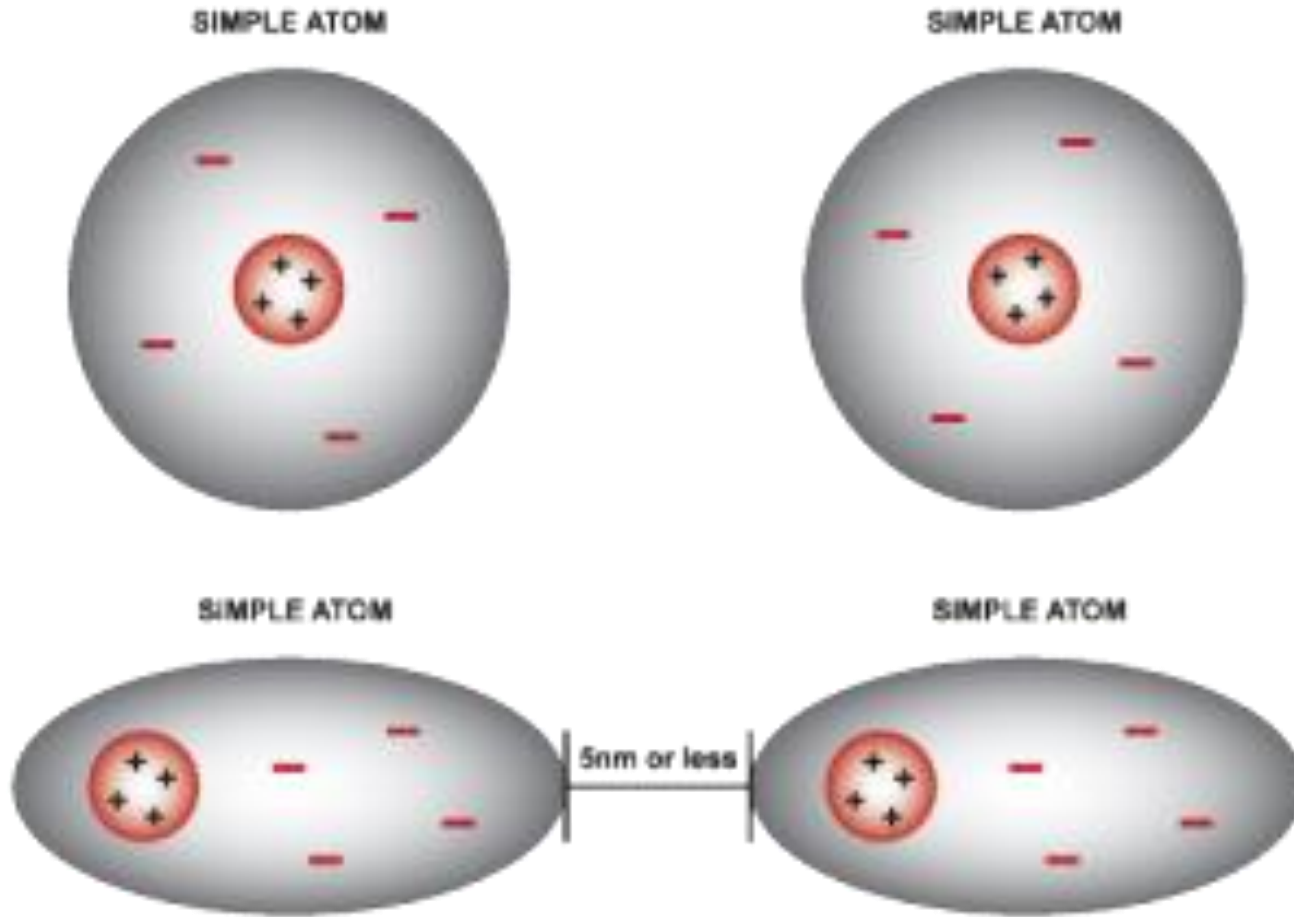


# Межмолекулярные (нековалентные) силы (1): ван-дер-ваальсовы, диполь-дипольные



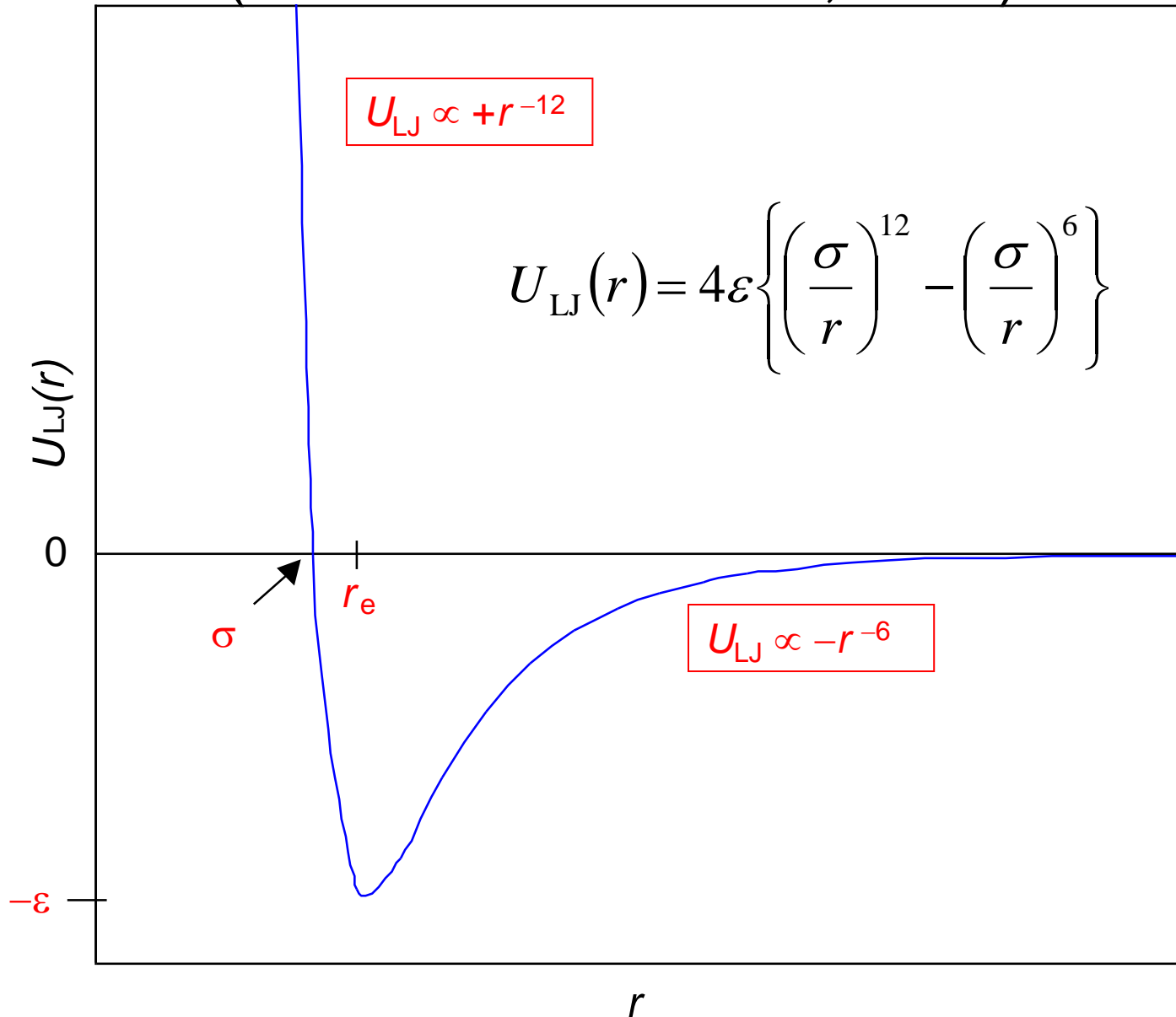
- Дисперсионные (лондоновские)  $\sim \alpha_1 \alpha_2 / r^6 \sim 10 \text{ мЭВ} \sim kT$   
(нейтральные атомы, молекулы, нет стат. диполя)
- Индукционные (стат. диполь - атом)  $\sim \mu_1^2 \alpha_2 / r^6$
- Ориентационные (стат. диполи)  $\sim \mu_1 \mu_2 / r^3$   
(полярные молекулы, HCl)

Дисперсионные (лондоновские) силы  $\sim 0.01$  эВ



$$E \sim -1/r^6$$

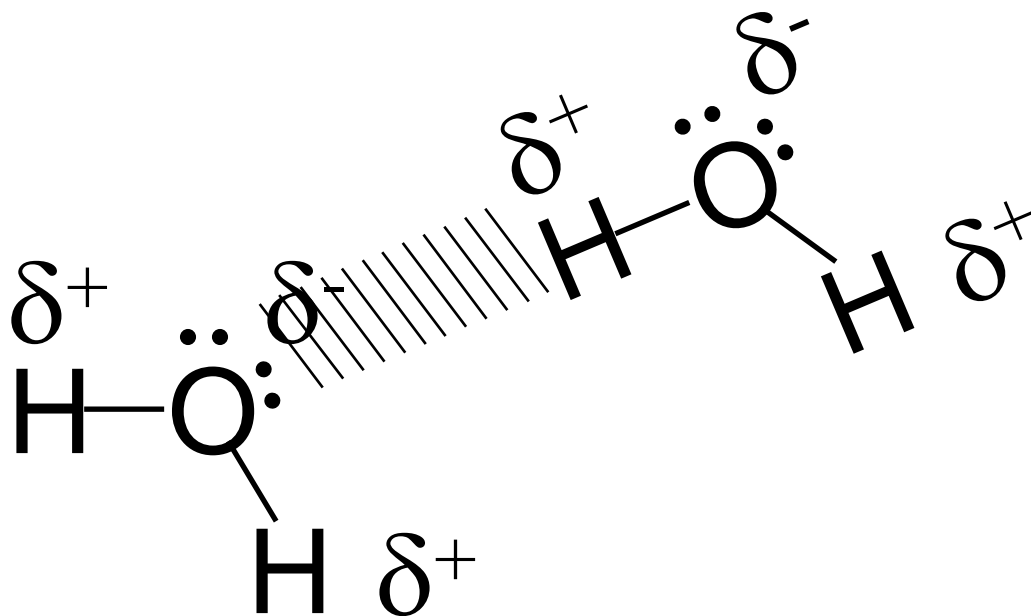
# Потенциал Леннарда-Джонса, 6-12 (John Lennard-Jones, 1924)



# Физика химической связи

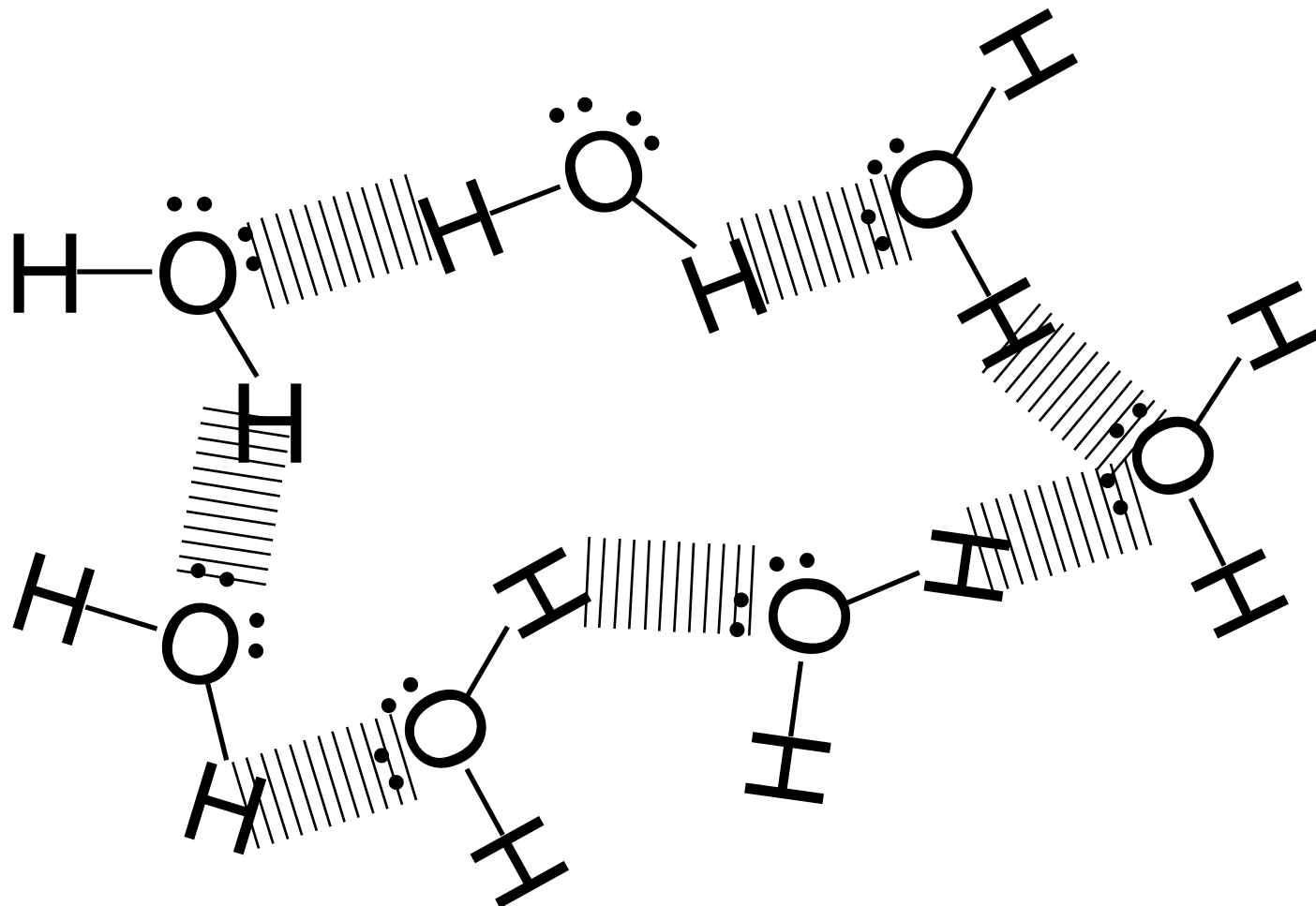
- Ковалентная связь. Метод молекулярных орбиталей. Метод валентных связей. Гибридизация орбиталей
- **Межмолекулярные связи (нековалентные)**
  1. ван-дер-ваальсовы
  2. водородные
  3.  $\pi$ - $\pi$

Водородная связь  $\sim 0.1$  эВ





# Водородная связь $\sim 0.1 \text{ эВ}$

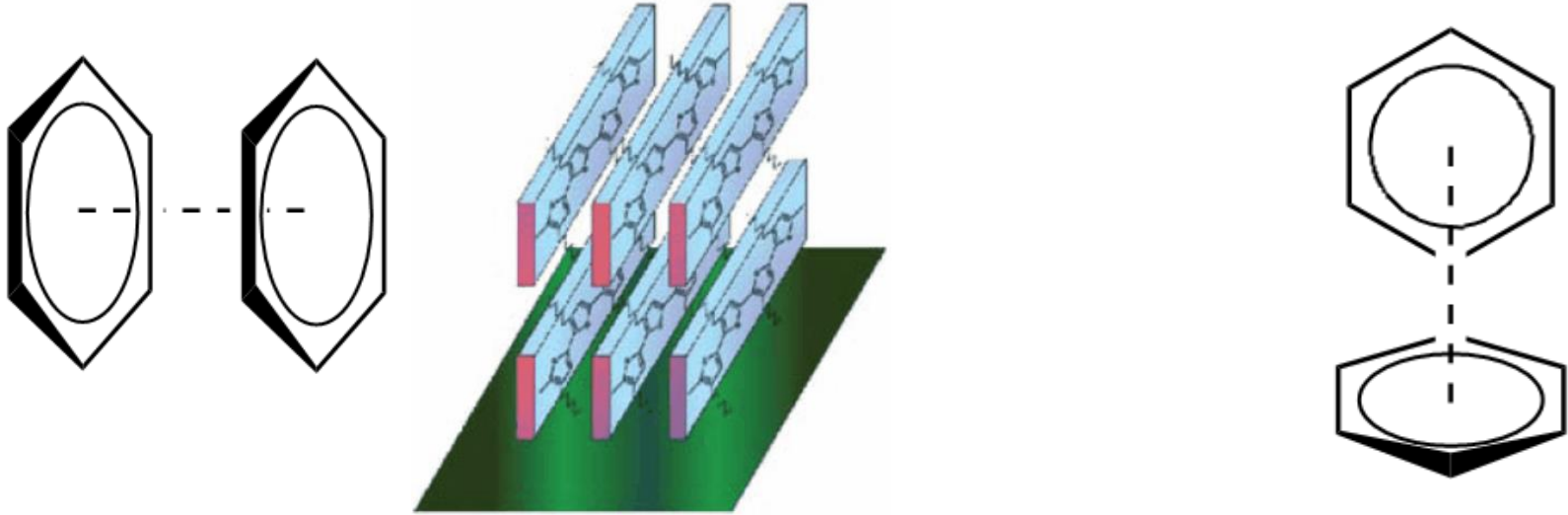


- Н-связь, возможна, если вместо О атомы S, N(в цикле) и F.

# Физика химической связи

- Ковалентная связь. Метод молекулярных орбиталей. Метод валентных связей. Гибридизация орбиталей
- **Межмолекулярные связи (нековалентные)**
  1. ван-дер-ваальсовы
  2. водородные
  3.  $\pi$ - $\pi$

# π-π взаимодействия



- Связаны с перекрытием волновых функций π-орбиталей (слабая ковалентная связь)
- Энергия π-взаимодействий может быть выше ван-дер-ваальсовых сил, до 0.1 эВ
- π-π взаимодействия отвечают за:
  - транспорт зарядов
  - падение растворимости олигомеров с длиной сопряжения
  - нерастворимость нанотрубок
  - образование кристаллов, агрегатов и др.(вместе с др. связями)

# Межмолекулярные связи (нековалентные): энергетика

Характерная энергия :

ван-дер-ваальсовы	< π-π	< водородные
~10 мэВ	~10-100 мэВ	~100 мэВ

# Доклады

- Метод функционала плотности
- Методы квантовой химии
- Нековалентные взаимодействия
  - Межслоевое взаимодействие в графене

# Контрольные вопросы

- Что такое энергия связи?
- Какова характерная энергия ковалентных связей?
- Какие типы межмолекулярных связей вы знаете?
- Какова характерная энергия межмолекулярных связей каждого типа?
- Какие межмолекулярные связи обеспечивают полупроводниковые свойства молекул?

# *Лекция 5*

## **Физика органических полупроводников**

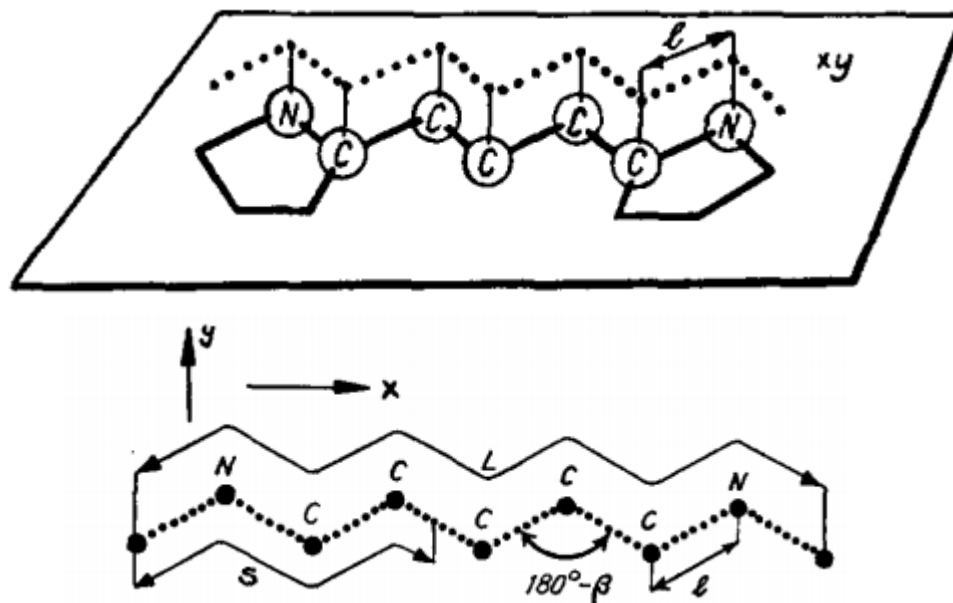
Одноэлектронная модель электронных  
состояний  $\pi$ -сопряженных цепей  
(модель Хюккеля)

Паращук Дмитрий Юрьевич

*профессор  
физический факультет МГУ*



# Модель Куна



- Длина цепи  $L$
- количество атомов  $N$

A Quantum-Mechanical Theory of Light Absorption of Organic Dyes  
and Similar Compounds\*

HANS KUHN

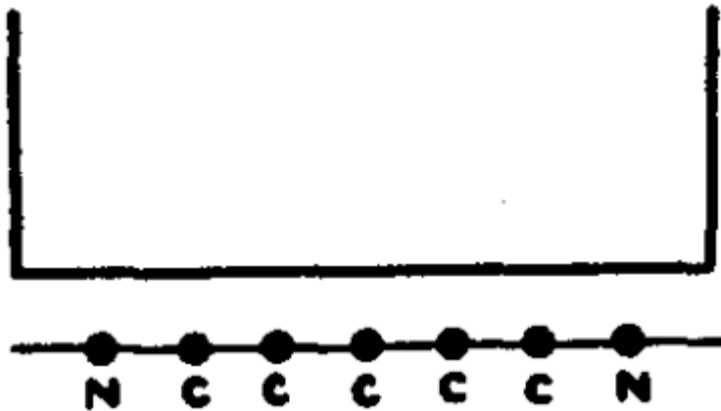
*Institute of Physical Chemistry of the University of Basel, Basel, Switzerland*

(Received February 21, 1949)

J. Chem. Phys., **17**, 1198 (1949)



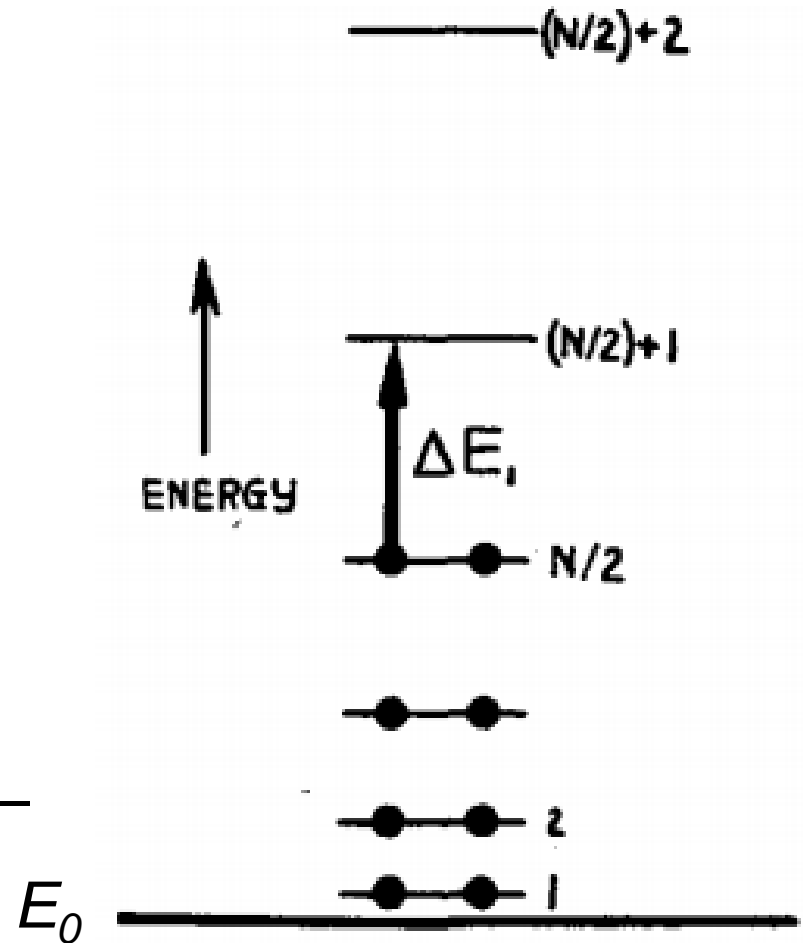
# Модель Куна: простейший случай потенциала – «ящик с бесконечными стенками»



$$E = E_0 + \frac{h^2 n^2}{8mL^2}$$

Опт. щель:

$$E_g = \Delta E_1 = \frac{h^2}{8mL^2} (N + 1) \approx \frac{h^2}{8maN}$$



Фактически это модель 1D Ферми-газа

# Одноэлектронная модель электронных состояний $\pi$ -сопряженных цепей (модель Хюккеля или сильно-связанных электронов)

1. 1D бесконечная цепь (металл)
2. Конечные цепи
3. 1D бесконечная альтернированная цепь (полупроводник)

Интересует:

1. Спектр энергий
2. Волновые функции

Из них свойства: HOMO-LUMO щель, энергия связи и др.

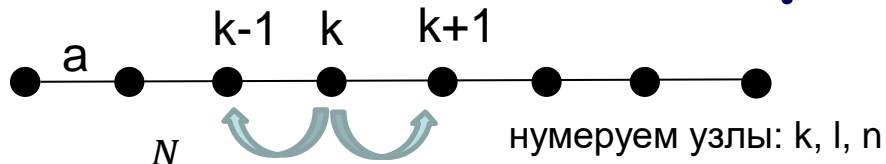
# Одноэлектронная модель электронных состояний $\pi$ -сопряженных цепей (Erich Hückel, 1930)

## Приближения

- все атомы одинаковы (C) и не двигаются («заморожены»)
- $\sigma$  и  $\pi$  электроны разделены, следим только за  $\pi$  электронами
- взаимодействуют только соседние атомы (приближение «ближайших соседей»)
- одноэлектронная модель (пренебрегаем взаимодействием электронов, например, экситонными эффектами)

Используем метод молекулярных орбиталей (МО) -  
модель сильной связи

# Одноэлектронная модель бесконечной цепи



$$H = \sum_k (H_k + V_{k-1,k} + V_{k+1,k})$$

$V$  – оператор возмущения, описывает переход электрона на ближайший узел  
недиаг. матричный элемент:

$$\langle \varphi_{k-1} | V_{k-1,k} | \varphi_k \rangle = \langle \varphi_{k+1} | V_{k+1,k} | \varphi_k \rangle = \beta$$

Решаем методом МО:

$$\sum_n c_n (H_{mn} - E \delta_{mn}) = 0$$

Невозмущенная задача  
(нет взаимодействия р электронов):

$$H_n |\varphi_n\rangle = E_0 |\varphi_n\rangle$$

$$\langle \varphi_l | \varphi_n \rangle = \delta_{ln}$$

$$H |\psi\rangle = E |\psi\rangle$$

$$|\psi\rangle = \sum_n^N c_n |\varphi_n\rangle$$

$E, c_n$  - ?

# Матрица $H_{mn}$

$$H_{mn} = \langle \varphi_m | H | \varphi_n \rangle = \sum_k \langle \varphi_m | H_k | \varphi_n \rangle + \langle \varphi_m | V_{k-1,k} + V_{k+1,k} | \varphi_n \rangle$$

$$\sum_k \langle \varphi_m | H_k | \varphi_n \rangle = \sum_k \delta_{mk} \delta_{kn} E_0 = E_0 \delta_{mn}$$

$$\sum_k \langle \varphi_m | V_{k-1,k} | \varphi_n \rangle = \sum_k \delta_{m,k-1} \delta_{k,n} \beta = \sum_k \delta_{m+1,k} \delta_{k,n} \beta = \delta_{m+1,n} \beta$$

$$\sum_k \langle \varphi_m | V_{k+1,k} | \varphi_n \rangle = \sum_k \delta_{m,k+1} \delta_{k,n} \beta = \sum_k \delta_{m-1,k} \delta_{k,n} \beta = \delta_{m-1,n} \beta$$

# Модель Хюккеля для бесконечной сопряженной цепи

$$\begin{array}{ccccccc}
 & \dots & & & \dots & & \\
 & & & & & & \\
 & & & & & & \\
 \left[ \begin{array}{cccc}
 E_0 - E & \beta & 0 & 0 \\
 \beta & E_0 - E & \beta & 0 \\
 0 & \beta & E_0 - E & \beta \\
 0 & 0 & \beta & E_0 - E
 \end{array} \right] & \times & \begin{bmatrix} c_{n-1} \\ c_n \\ c_{n+1} \\ c_{n+2} \end{bmatrix} & = 0 \\
 & \dots & & & \dots & & 
 \end{array}$$

$$\beta c_{n-1} + (E_0 - E)c_n + \beta c_{n+1} = 0$$

Ищем решение (ВФ) в виде бегущей волны:  $c_n = c(x_n) = \exp(ikx_n)$ ,  $x_{n+1} = x_n + a$

$$[\beta \exp(-ika) + (E_0 - E) + \beta \exp(ika)] \exp(-ikx_n) = 0$$

Закон дисперсии:

$$E = E_0 + 2\beta \cos(ka)$$

# Как появляется волновой вектор $k$ ?

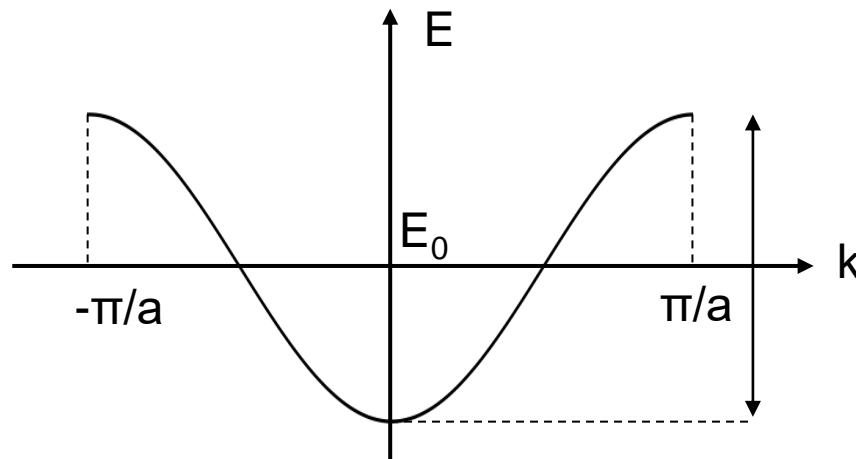
## Из трансляционной симметрии (ТС)

- ТС подразумевает, что при  $r \rightarrow r+a$  у ВФ будет множитель  $\exp(i\varphi)$
- полагаем линейную зависимость от  $a$  (или разлагаем в ряд, постоянная часть не важна):  
 $\varphi(a)=ka$

# Одноэлектронная модель бесконечной цепи

## Итоги:

- энергетический спектр  $E = E_0 + 2\beta \cos(ka)$
- волновые функции  $C(x_n) = \exp(ikx_n)$   
где уровень Ферми?
- металл с наполовину заполненной зоной





# Одноэлектронная модель электронных состояний $\pi$ -сопряженных цепей (модель Хюккеля)

1. 1D бесконечная цепь (металл)
2. Конечные цепи
  - линейные
  - циклические
3. Заряды, спины, порядки связи
4. 1D бесконечная альтернированная цепь (полупроводник)
5. Ширины зон и эффективные массы

Интересует:

1. Спектр энергий
2. Волновые функции

Из них свойства: HOMO-LUMO щель, энергия связи и др.

# Одноэлектронная модель электронных состояний $\pi$ -сопряженных цепей (модель Хюккеля)

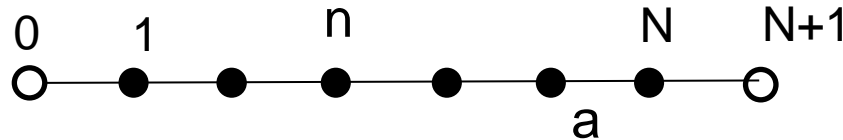
1. 1D бесконечная цепь (металл)
2. Конечные цепи
  - линейные
  - циклические
3. Заряды, спины, порядки связи

Интересует:

1. Спектр энергий
2. Волновые функции

Из них свойства: HOMO-LUMO щель, энергия связи и др.

# Одноэлектронная модель конечных цепей

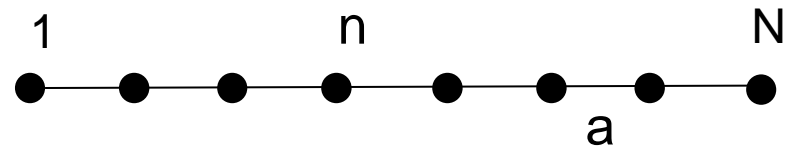


Идея: ищем решение на основе решения для  $\infty$  цепи

- $C(0)=C(N+1)=0$ , электрон не может выйти за пределы цепи
- $C(x_n) \sim \exp(ikx_n) - \exp(-ikx_n) = 2i \sin(kx_n)$ ,  $C(0)=0$
- $C(N+1)=0$ :  $\sin(ka(N+1))=0 \rightarrow ka(N+1)=m\pi$ ,  $ka=m\pi/(N+1)$

# Одноэлектронная модель конечных цепей

Итоги:

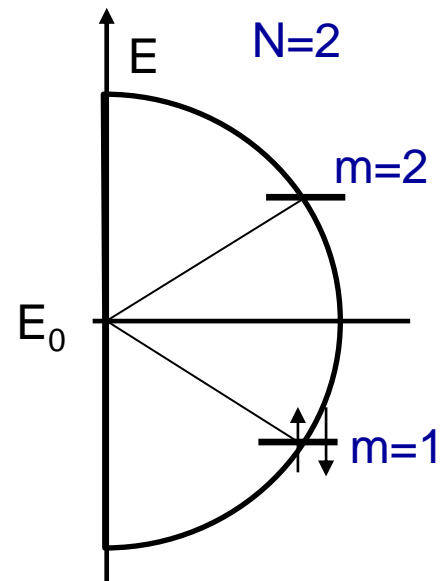
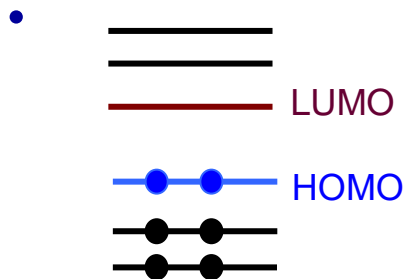


- энергетический спектр

$$E = E_0 + 2\beta \cos \frac{\pi m}{N+1}$$

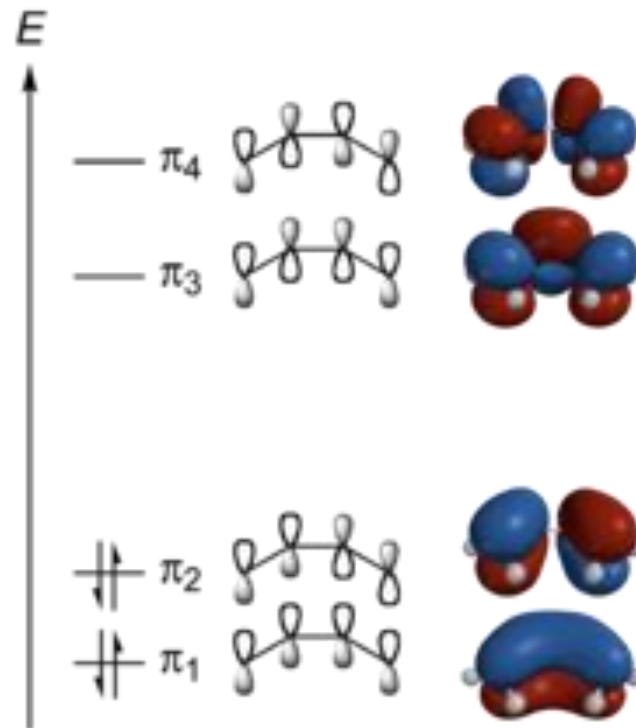
- волновые функции,  $m$  – номер орбитали,  $n$  – номер узла

$$C_{mn} = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sin \frac{\pi mn}{N+1}$$

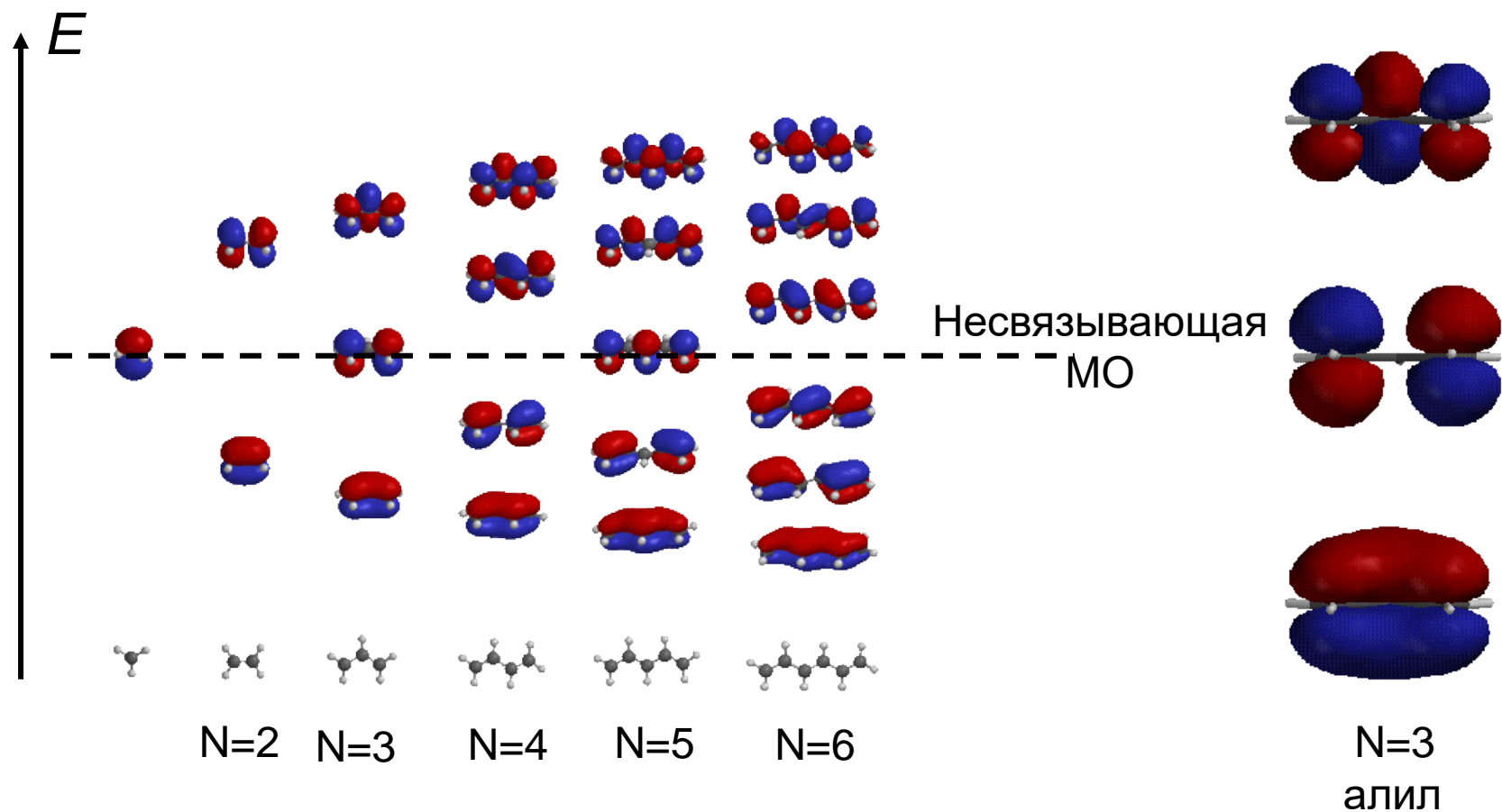


# Метод Хюккеля для полиенов: бутадиен

$$\begin{bmatrix} E_0 - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & E_0 - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & E_0 - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & E_0 - E \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{bmatrix} = 0$$



# Молекулярные орбитали различных алкенов по методу Хюккеля



# Физика органических полупроводников

Одноэлектронная модель электронных  
состояний  $\pi$ -сопряженных цепей  
(модель Хюккеля)  
*продолжение*

Паращук Дмитрий Юрьевич

*физический факультет МГУ*



# Одноэлектронная модель конечных цепей

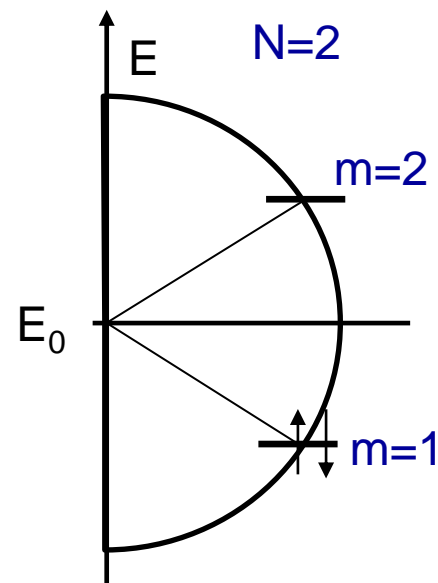
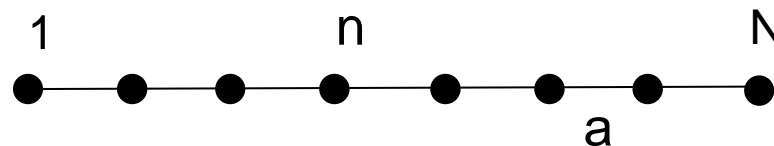
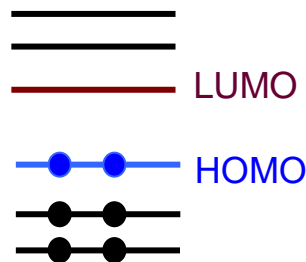
Итоги:

- энергетический спектр

$$E = E_0 + 2\beta \cos \frac{\pi m}{N+1}$$

- волновые функции,  $m=1..N$  – номер орбитали,  $n=1..N$  – номер узла

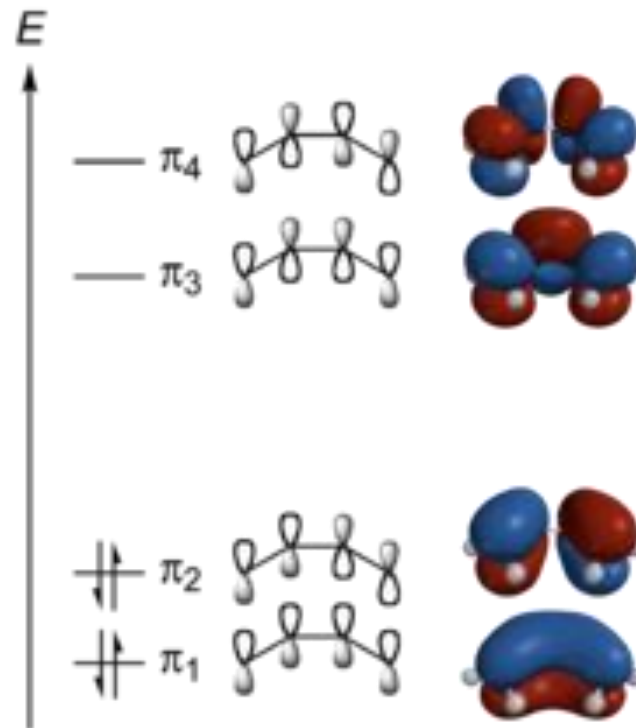
$$C_{mn} = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sin \frac{\pi mn}{N+1}$$



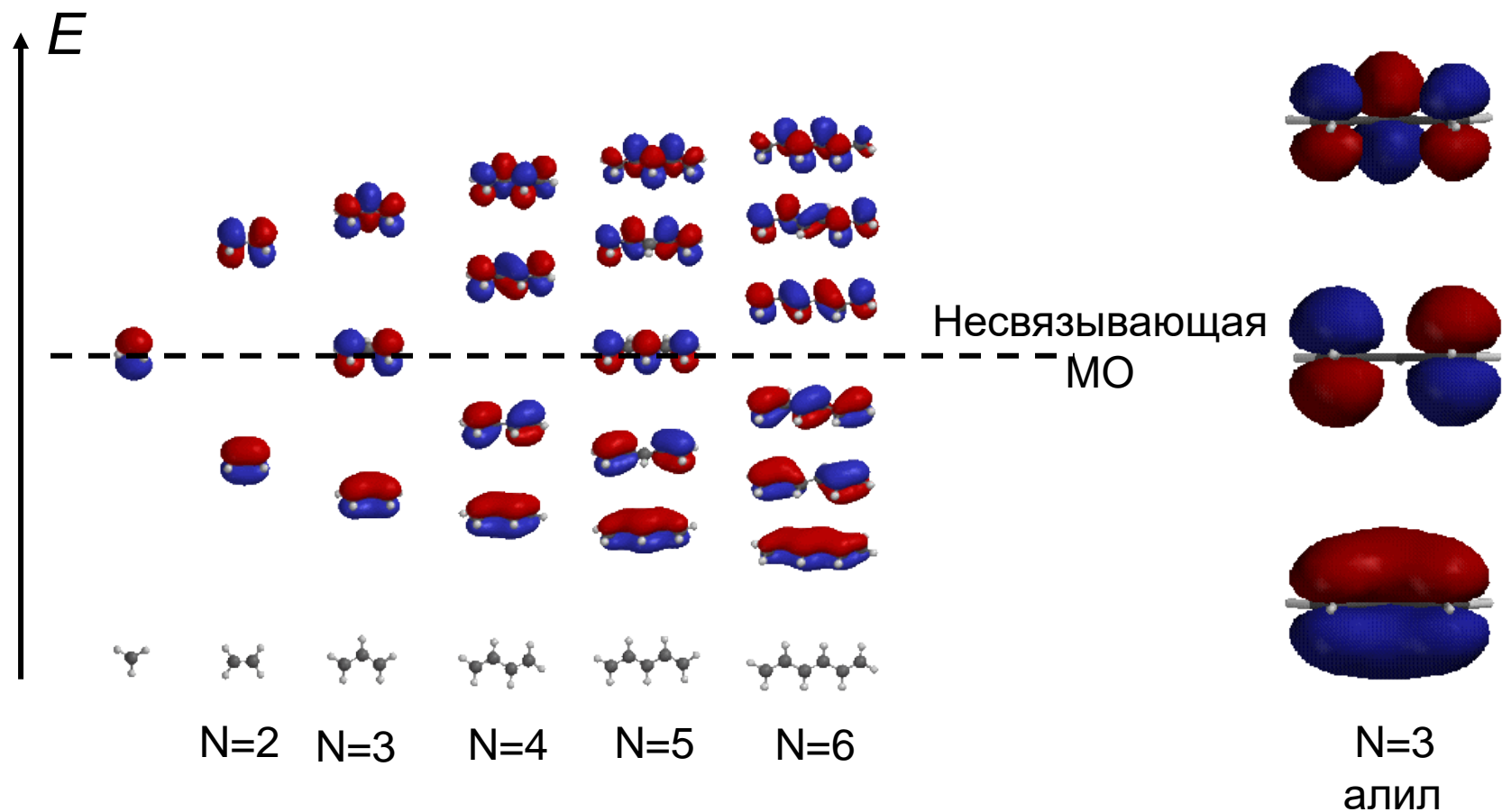


# Метод Хюккеля для полиенов: бутадиен

$$\begin{bmatrix} E_0 - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & E_0 - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & E_0 - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & E_0 - E \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{bmatrix} = 0$$

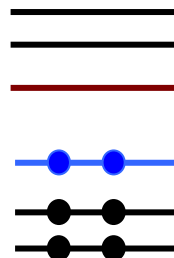


# Молекулярные орбитали различных алкенов по методу Хюккеля



# Расчет щели HOMO-LUMO

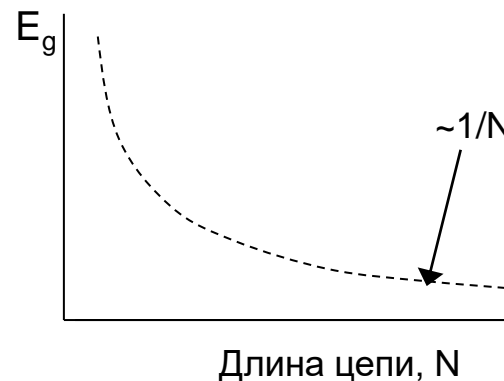
- N четное



$$E_g = E(\text{HOMO}) - E(\text{LUMO}) = E(N/2+1) - E(N) = -4\beta \sin(\pi/[2(N+1)])$$

- $E_g \sim -2\beta\pi/N$

Асимптотика при  $N \rightarrow \infty$



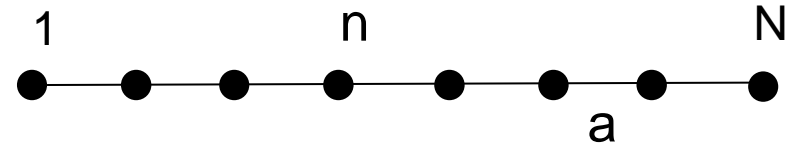
# Одноэлектронная модель конечных цепей

Итоги:

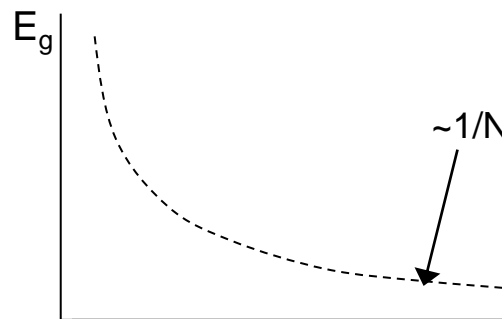
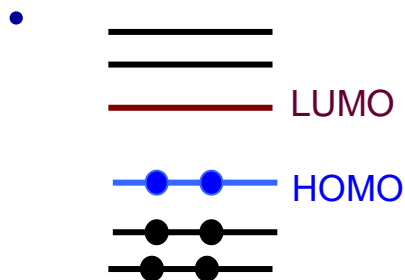
- энергетический спектр

$$E = E_0 + 2\beta \cos \frac{\pi m}{N+1}$$

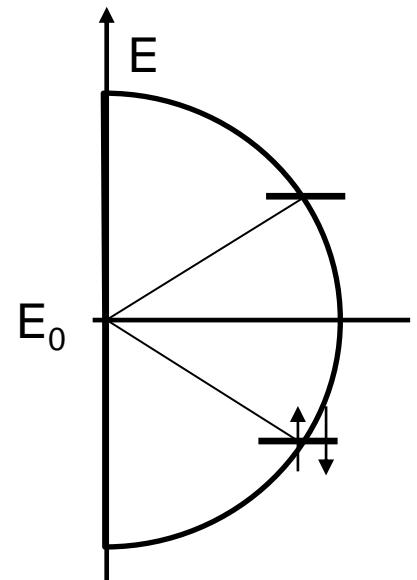
- волновые функции,  $m$  – номер орбитали,  $n$  – номер узла



$$C_{mn} = \sqrt{\frac{2}{N+1}} \sin \frac{\pi mn}{N+1}$$



Длина цепи,  $N$



# Одноэлектронная модель электронных состояний $\pi$ -сопряженных цепей (модель Хюккеля)

1. 1D бесконечная цепь (металл)
2. Конечные цепи
  - линейные
  - циклические
3. Заряды, спины, порядки связи

Интересует:

1. Спектр энергий
2. Волновые функции

Из них свойства: HOMO-LUMO щель, энергия связи и др.

# Метод Хюккеля для циклических сопряженных соединений

Для  $\infty$  цепи решение (ВФ) - бегущая волна:  $c_n = c(x_n) = \exp(ikx_n)$ ,  $x_{n+1} = x_n + a$

для цикла с числом узлов  $N$  используем периодические граничные условия:

$$c(x_n + Na) = c(x_n) \text{ или } \exp(\pm ikx_n) = \exp(\pm ik(x_n + Na)),$$

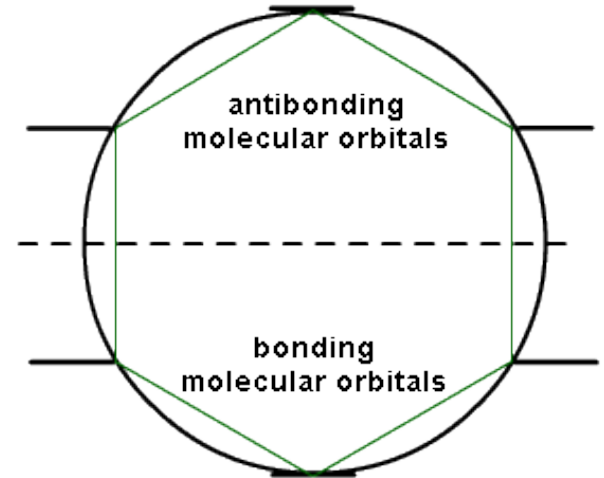
$$kNa = 2\pi s, \text{ тогда } ka = 2\pi s/N$$

$$s = 0, \pm 1, \pm 2 \dots \pm N/2,$$

+/- отвечает волнам бегущим по и против часовой стрелки

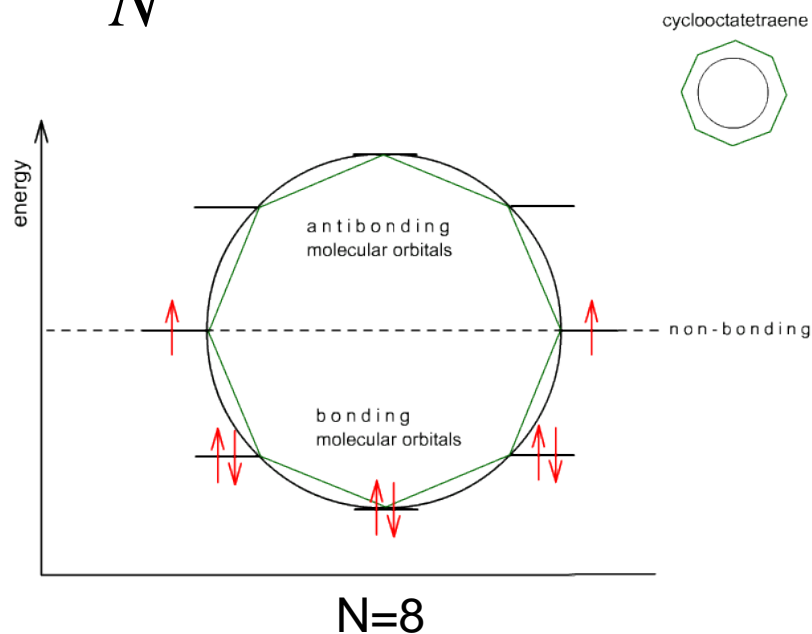
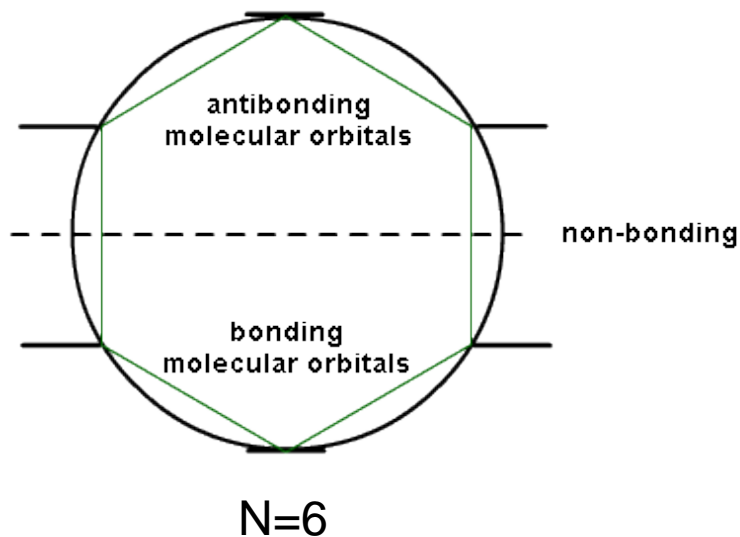
энергетический спектр  $E = E_0 + 2\beta \cos(ka)$  или:

$$E = E_0 + 2\beta \cos \frac{2\pi s}{N}$$

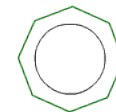


# Метод Хюккеля для циклических сопряженных соединений: круг Фроста

$$E = E_0 + 2\beta \cos \frac{2\pi s}{N} \quad s=0, \pm 1, \pm 2 \dots \pm N/2$$



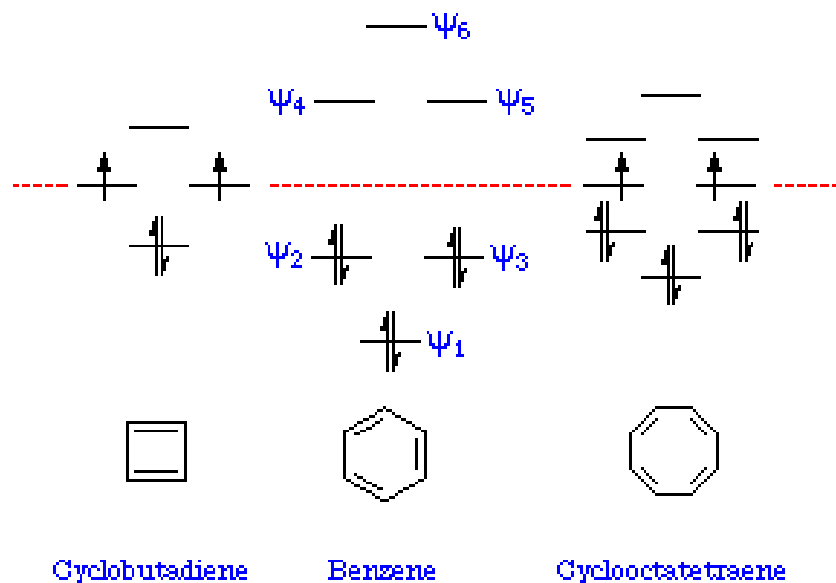
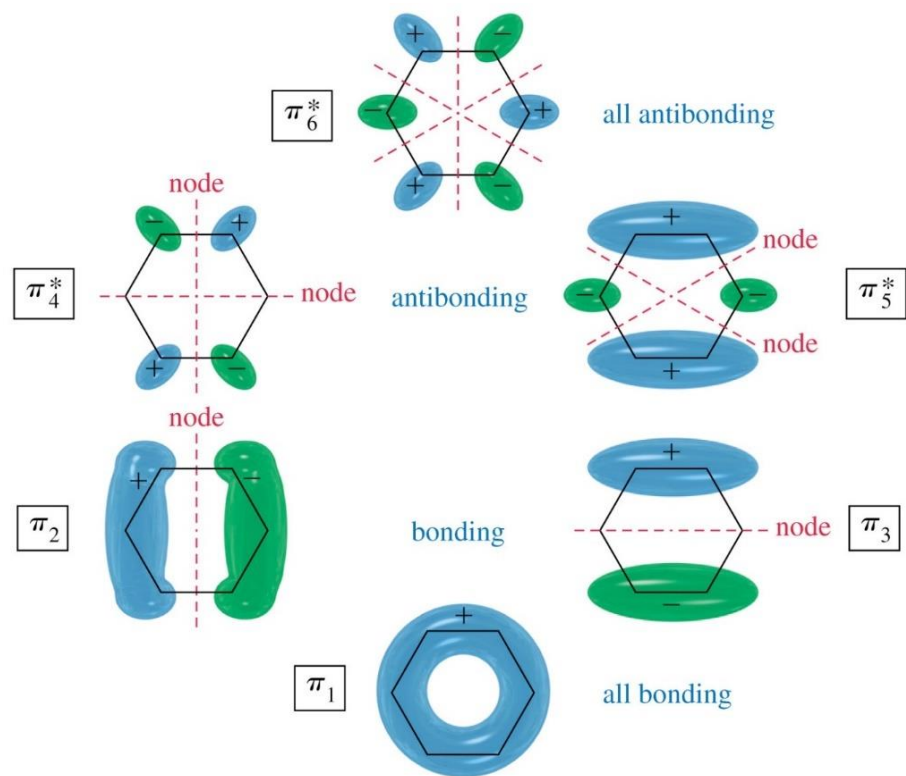
cyclooctatetraene



Бензол:

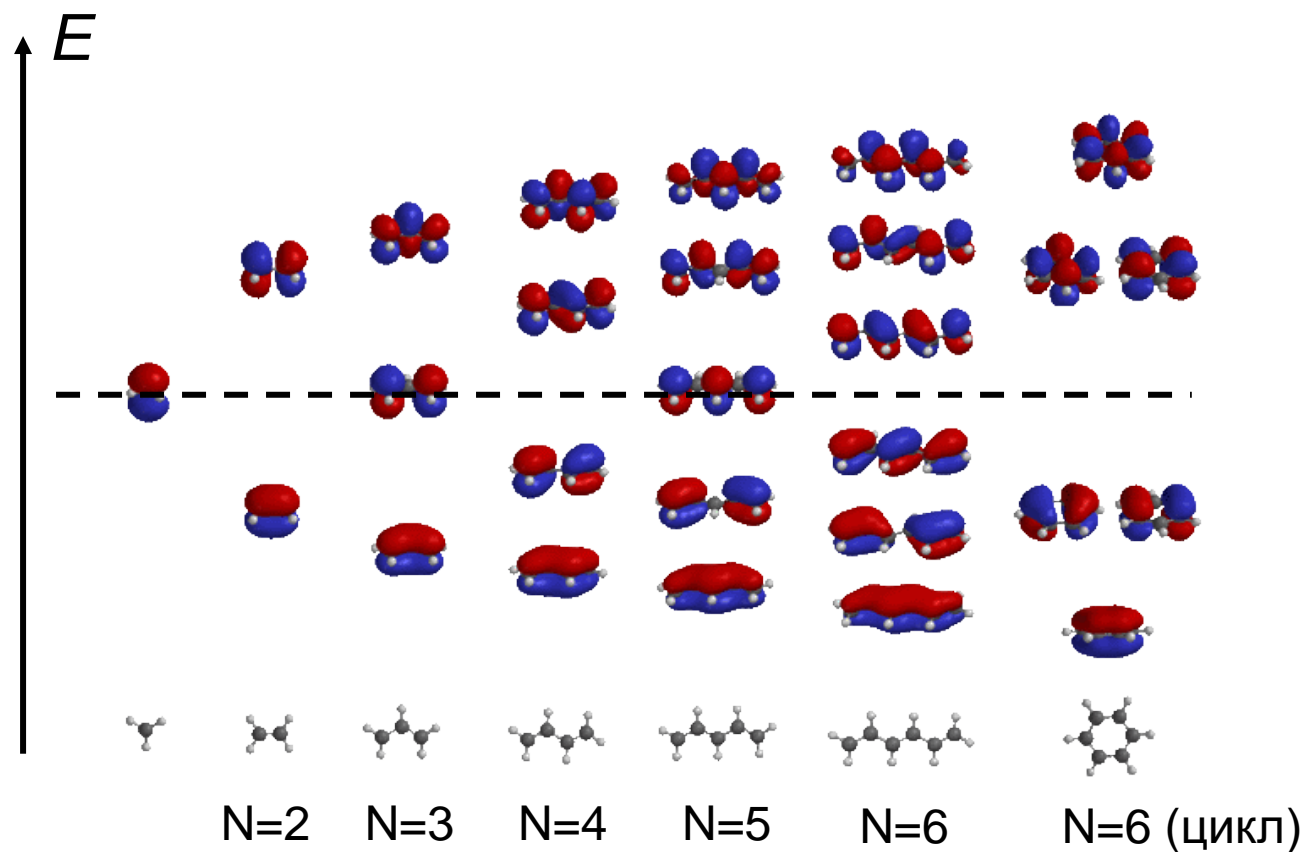
- энергия связи?
- щель HOMO-LUMO?

# Метод Хюккеля для циклических сопряженных соединений: энергии и молекулярные орбитали





# Молекулярные орбитали различных алкенов по методу Хюккеля



# Одноэлектронная модель электронных состояний $\pi$ -сопряженных цепей (модель Хюккеля)

1. 1D бесконечная цепь (металл)
2. Конечные цепи
  - линейные
  - циклические
3. Заряды, спины, порядки связи

# Величины, рассчитываемые по методу молекулярной орбиталей

- Заряд на узле  $n$ :  $q_n = \sum_m v_m C_{m,n}^2$   
 $v_m = 0, 1, 2$  – коэффициент заполнения орбитали,  $m$  – номер орбитали
- Порядок связи («сила связи» между узлами  $n$  и  $n+1$ ):  $P_{n,n+1} = \sum_m v_m p_{n,n+1}^m$ ,  
где  $p_{n,n+1}^m = C_{m,n} C_{m,n+1}$  — парциальный порядок связи
- Плотность спина на узле  $n$ :  $S_n = \sum_m g_m C_{m,n}^2$   
 $g_m = -1$  (спин  $\downarrow$ ),  $1$  (спин  $\uparrow$ ),  $m$  – номер частично заполненной орбитали ( $v_m = 1$ )

# Порядок связи vs длина связи: модель vs эксперимент

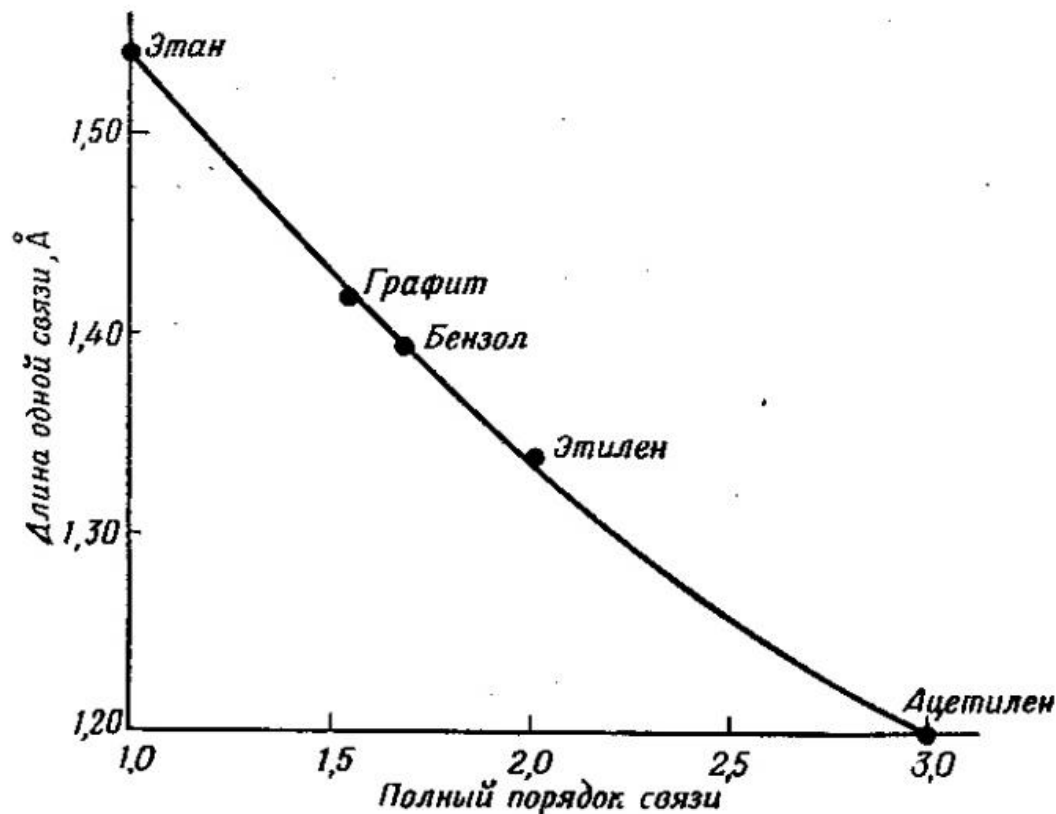
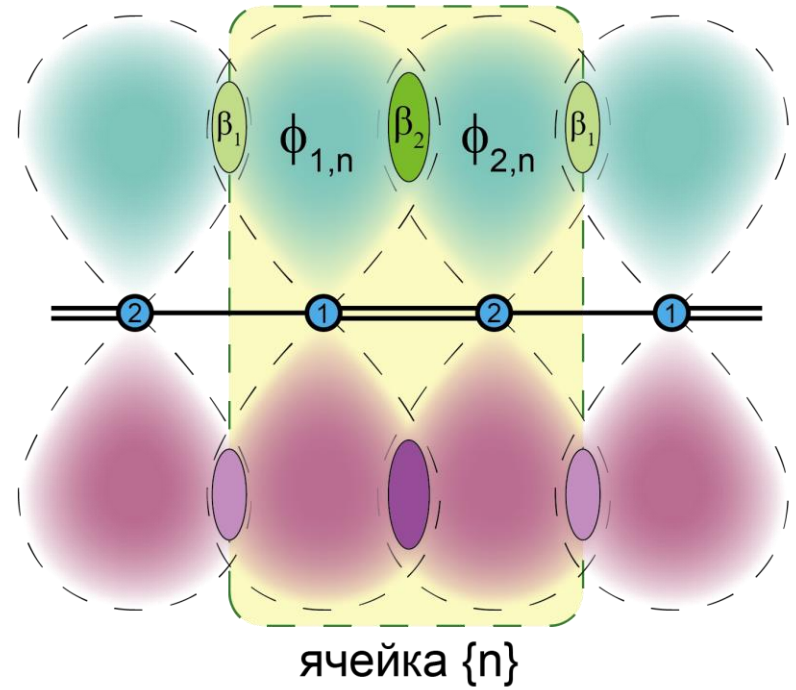
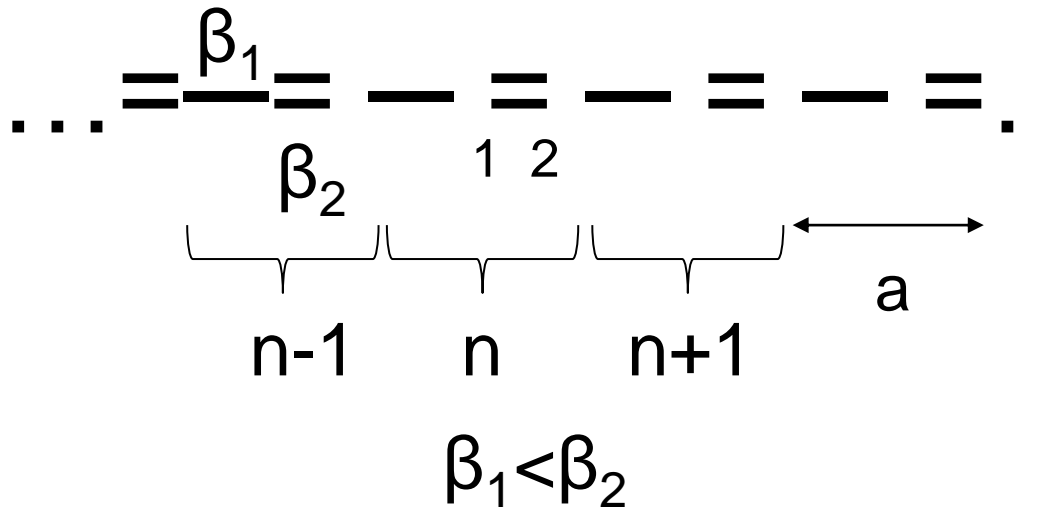


Рис. 9.16. Зависимость длины связей углерод—углерод от их порядка. Эта кривая соответствует порядкам связей, вычисленным по методу МО.

# Одноэлектронная модель электронных состояний $\pi$ -сопряженных цепей (модель Хюккеля)

1. 1D бесконечная цепь (металл)
2. Конечные цепи
  - линейные
  - циклические
3. Заряды, спины, порядки связи
4. 1D бесконечная альтернированная цепь (полупроводник)
5. Ширины зон и эффективные массы

# Одноэлектронная модель бесконечной альтернированной цепи



- разные длины связи (альтернирование), разные  $\beta$ ,  
 $\beta \sim \exp(-a/a_0)$
- одноэлектронная модель с жестко закрепленными узлами (период решетки  $a$ )
- ищем решение в виде бегущих волн

# Одноэлектронная модель бесконечной альтернированной цепи

Было раньше для 1D  
«металлической» цепи:

$$\begin{array}{c}
 \dots = \overline{\beta_1} = \text{---} \overline{\beta_2} \text{---} \overline{\beta_1} \text{---} \overline{\beta_2} \text{---} \dots \\
 \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{n-1} \quad \underbrace{\hspace{1.5cm}}_n \quad \underbrace{\hspace{1.5cm}}_{n+1} \quad \longleftrightarrow \quad a
 \end{array}$$

$\beta_1 < \beta_2$

$$\left\{ \begin{array}{l} c_{1,n}E = c_{2,n-1}\beta_1 + c_{1,n}E_0 + c_{2,n}\beta_2 \\ c_{2,n}E = c_{1,n}\beta_2 + c_{2,n}E_0 + c_{1,n+1}\beta_1 \end{array} \right.$$

$c_{n-1}\beta + c_nE_0 + c_{n+1}\beta = Ec_n$

Ищем решение в виде:

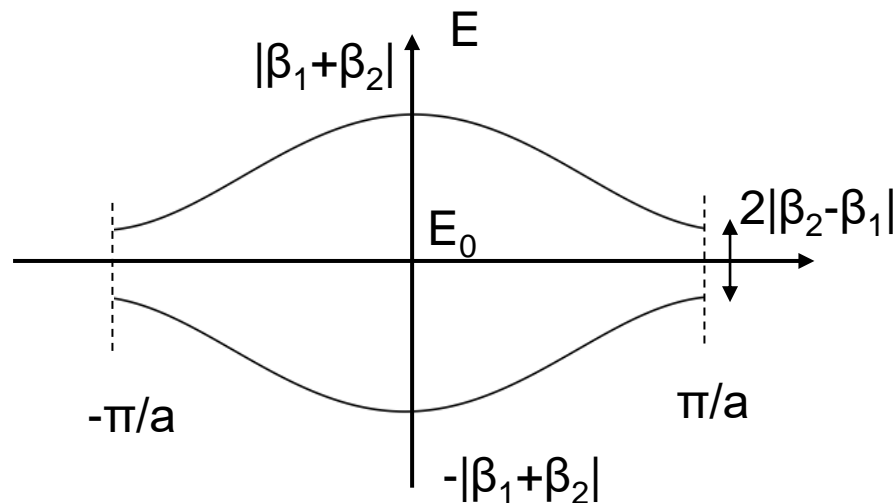
$$c_{1,n} = \exp(ikxn) c_1$$

$$c_{2,n} = \exp(ikxn) c_2$$

# Одноэлектронная модель бесконечной альтернированной цепи

- энергетический спектр

$$E = E_0 \pm \sqrt{\beta_1^2 + \beta_2^2 + 2\beta_1 \beta_2 \cos(ka)} \quad |\beta_2| > |\beta_1|$$

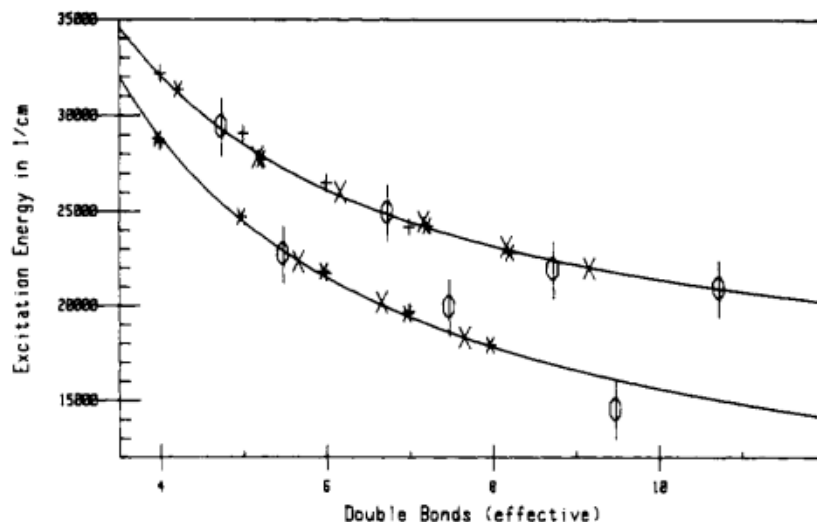


- полупроводниковый спектр (две зоны)
- в пределе  $\beta_2 \rightarrow \beta_1$ , металл (удвоение периода)



# Экспериментальные данные: оптическая щель от длины цепи

Chemical Reviews, 1993, Vol. 93, No. 1 45



**Figure 7.** Universal curves for  $2^1A_g$  and  $1^1B_u$  excitation energies versus the effective number of conjugated double bonds. The line for  $1^1B_u$  energy (upper curve) is  $\bar{\nu} = 14\,250\text{ cm}^{-1} + 71\,000\text{ cm}^{-1}/n_{\text{eff}}$ ; the line for  $2^1A_g$  energy (lower curve) is  $\bar{\nu} = 6800\text{ cm}^{-1} + 88300\text{ cm}^{-1}/n_{\text{eff}}$ . There are 18 experimental points on the upper curve: 9 plotted as \* and I for unsubstituted and alkyl-substituted polyenes, respectively ( $n_{\text{eff}} = n$ ), 5 plotted as + for diphenylpolyenes ( $n_{\text{eff}} = n + 3.2$ ), and 4 plotted as  $\phi$  for  $\beta$ -carotene oligomers ( $n_{\text{eff}} = n - 0.3$ ). There are 14 experimental points on the lower curve: 8 plotted as \* and I for unsubstituted and alkyl-substituted polyenes, respectively ( $n_{\text{eff}} = n$ ), 3 plotted as + for diphenylpolyenes ( $n_{\text{eff}} = n + 1.7$ ), and 3 plotted as  $\phi$  for  $\beta$ -carotene oligomers ( $n_{\text{eff}} = n + 0.5$ ).

$$E_g = \frac{A}{N} + B$$

## *Лекция 6*

# **Физика органических полупроводников**

Ширины зон и эффективные массы.

Паращук Дмитрий Юрьевич

*физический факультет МГУ*

# Одноэлектронная модель электронных состояний $\pi$ -сопряженных цепей (модель Хюккеля)

1. 1D бесконечная цепь (металл)
2. Конечные цепи
  - линейные
  - циклические
3. Заряды, спины, порядки связи
4. 1D бесконечная альтернированная цепь (полупроводник)
5. Ширины зон и эффективные массы

# Ширины зон и эффективные массы

- Электрон в бесконечной цепи:

$$E = E_0 + 2\beta \cos ka$$

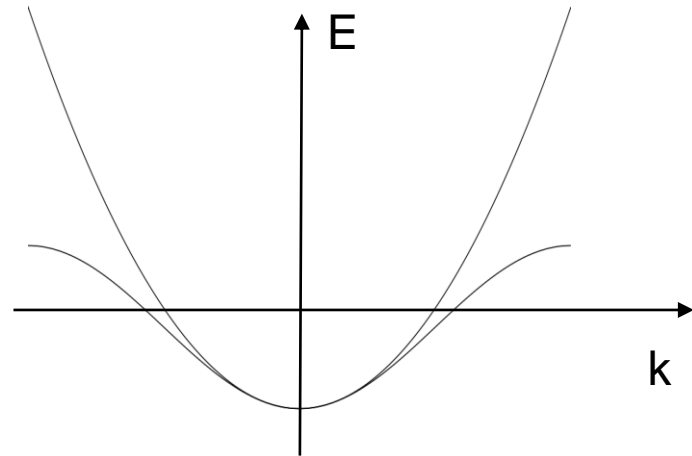
$$\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} = -2\beta a^2, k \rightarrow 0$$

- Эффективная масса

$$m_{eff} = -\frac{\hbar^2}{2\beta a^2}$$

- Свободная частица:

$$E = \frac{p^2}{2m} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad \frac{\partial^2 E}{\partial k^2} = \frac{\hbar^2}{m}$$



- Шире зона ( $2\beta \uparrow$ ), меньше эффективная масса. Подвижность?
- В пределе узких зон ( $2\beta \rightarrow 0$ ), электрон неподвижен

# ДЗ

- Правило ароматичности Хюккеля ( $4n+2=N$ ).  
Объяснить в рамках модели.
- Рассчитать  $E_g$  в рамках модели Хюккеля.
- Какой из двух циклических олигомеров с  $N=5$  (предсказываемых моделью Хюккеля) имеет более высокую энергию связи?

# Контрольные вопросы

- Что такое плотность заряда на узле?
- Сформулируйте приближения модели Хюккеля (сильной связи)
- Каковы параметры простейшей модели Хюккеля?
- Как выглядит решение (спектр энергий и волновые функции) для бесконечной цепи в рамках простейшей модели Хюккеля?
- Изобразите диаграмму уровней для конечной цепи? Как меняется расстояние между соседними уровнями с номером уровня?
- Как зависит ширина запрещенной зоны (homo-lumo щель) от длины цепи в модели Хюккеля для цепи из одинаковых эквидистантно расположенных  $N$  атомов при  $N \gg 1$ ?
- Чем отличается энергетический спектр цепи из одинаковых эквидистантно расположенных  $N$  атомов при четном и нечетном  $N$ ? Как модель Хюккеля может объяснить нестабильность радикалов?
- Какой объект описывает простейшая хюккелевская модель бесконечной цепи – металл, полупроводник или диэлектрик?

# Контрольные вопросы

- Что такое порядок связи и как он связан с энергией связи?
- Как рассчитать спиновую плотность и заряд на узле в рамках модели Хюккеля?
- Как рассчитать энергетические уровни циклических полиенов? Что такое круг Фроста?
- Как отличаются энергии связи и ширина запрещенной зоны (homo-lumo щель) для линейных и циклических полиеновых цепей одинаковой длины?
- Что такое альтернированная сопряженная цепь?
- Чем определяется ширина запрещенной зоны (homo-lumo щель) в модели Хюккеля для бесконечной альтернированной цепи из одинаковых атомов?
- Каковы приближения простейшей модели Куна?
- Каков энергетический спектр состояний в простейшей модели Куна?
- Что такое эффективная масса? Как она связана с параметрами модели Хюккеля?

## *Лекция 7*

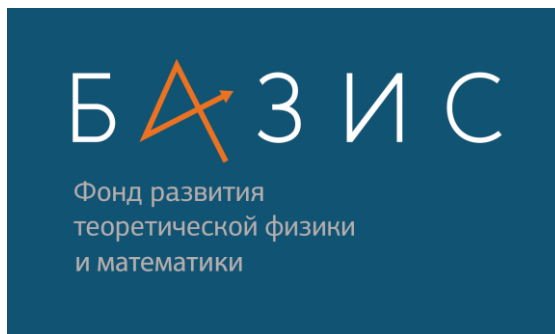
# **Физика органических полупроводников**

*Межэлектронное взаимодействие.*

*ЭКСИТОНЫ*

*Паращук Дмитрий Юрьевич*

*профессор  
физический факультет МГУ*



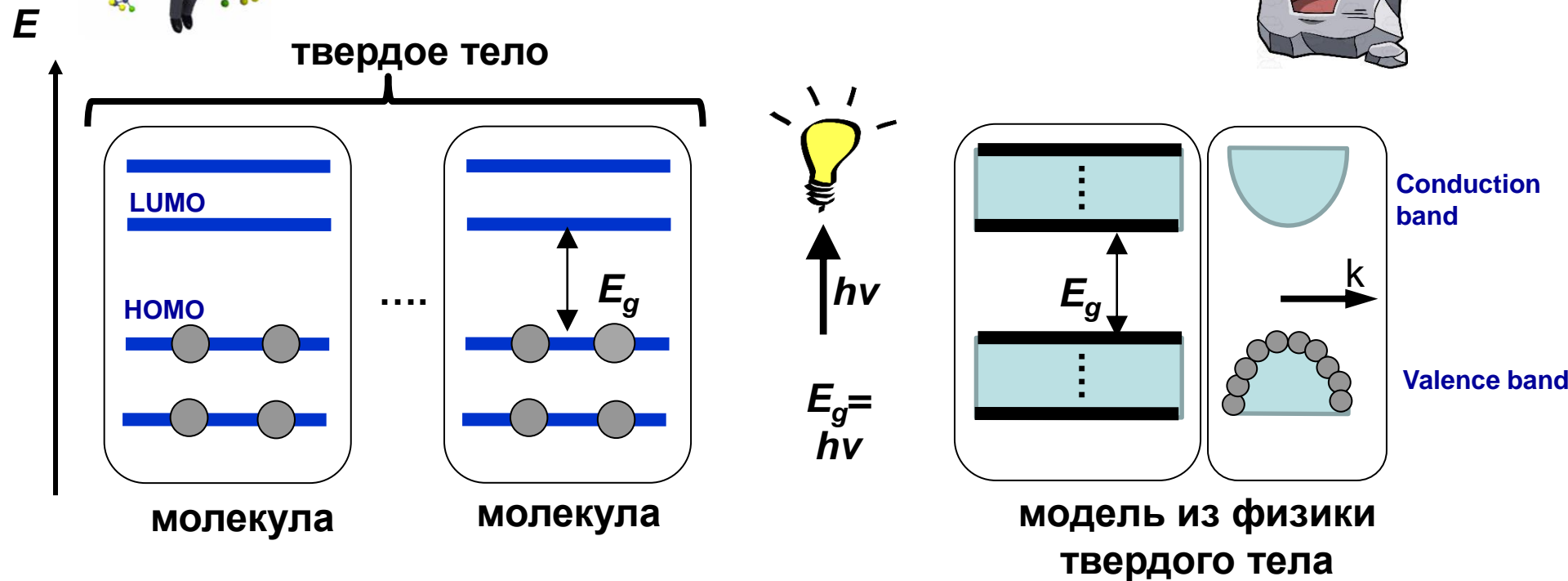
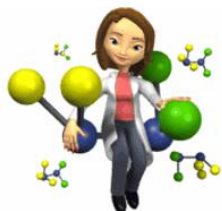


# ЭКСИТОНЫ

- Отталкивание электронов
- Экситоны Ванье-Мотта
- Возбужденные состояния агрегатов
- Экситоны Френкеля

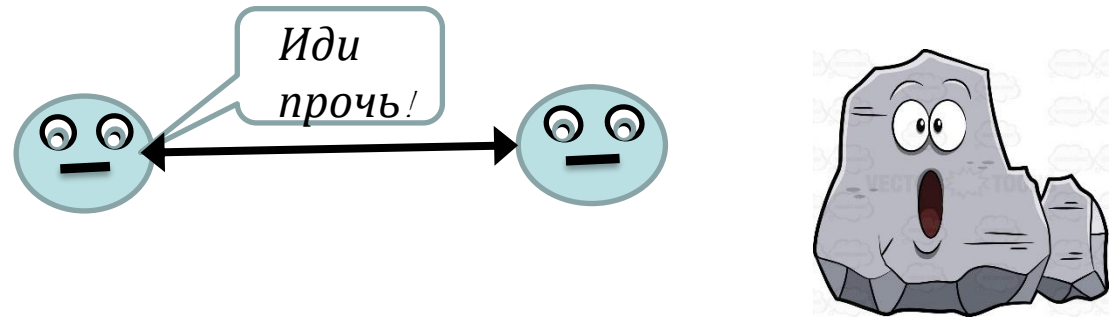
атомы → молекулы → полупроводник(металл)

одно-электронное приближение:  
нет е-е взаимодействия  
жесткая решетка



Энергетическая щель = HOMO-LUMO щель = “энергия экситона” = энергия электронно-дырочной пары

# Электронное отталкивание



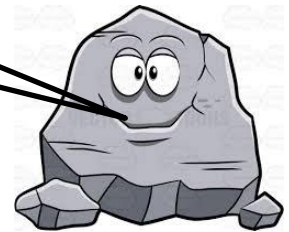
“Закон Кулона никто не отменял!”, *Лев Ландау*

# Учитываем отталкивание электронов



$$V_{ee} = e^2/\epsilon r$$

экситон  
Ванье-Мотта

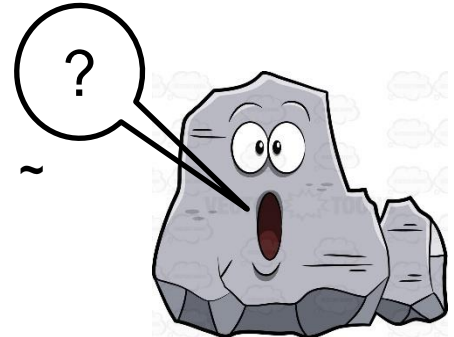


Кинетическая энергия электронов ( ~5 эВ) >>  
электронного отталкивания ( $V_{ee}$ )



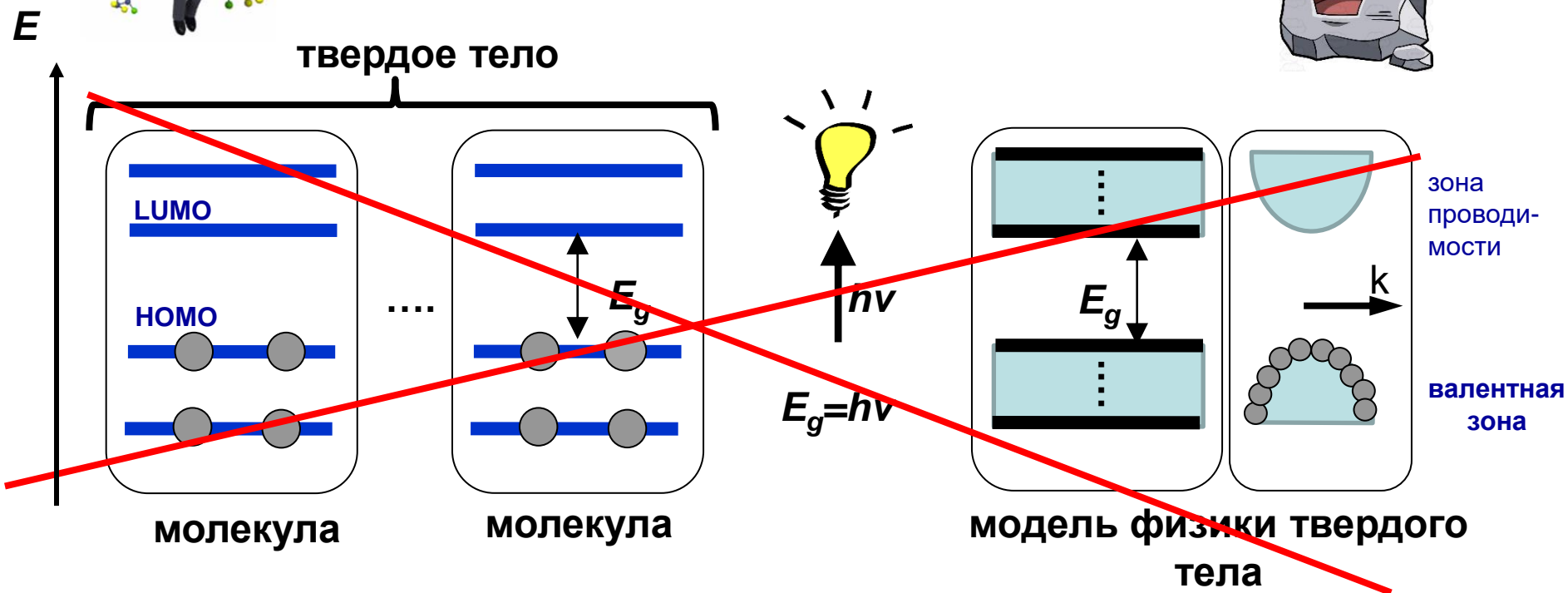
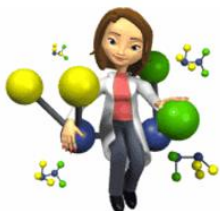
$$V_{eh} = e^2/\epsilon r$$

Кинетическая энергия электронов( ~5 эВ) ~  
электронного отталкивания ( $V_{ee}$ )



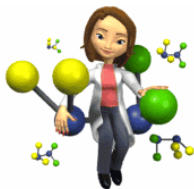
Атомы → молекулы → полупроводник(металл)

## Учитываем отталкивание электронов



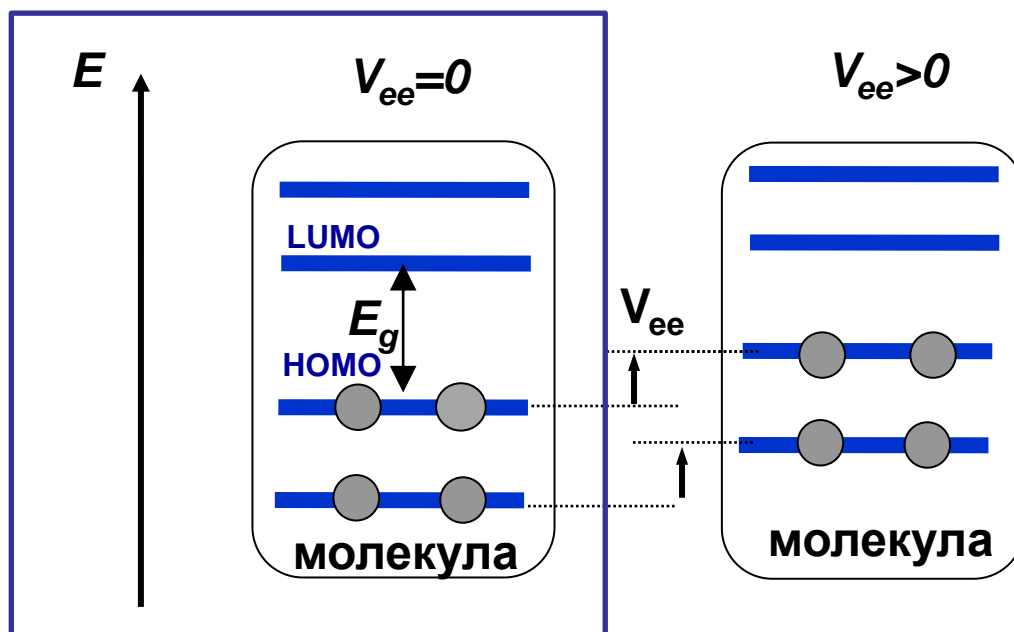
Энергетическая щель = HOMO-LUMO щель = “энергия экситона”= энергия электронно-дырочной пары = разность потенциала ионизации и электронного сродства

# Почему отталкивание электронов ведет к появлению возбужденных состояний с меньшей энергией (экситонов)?



Основное состояние

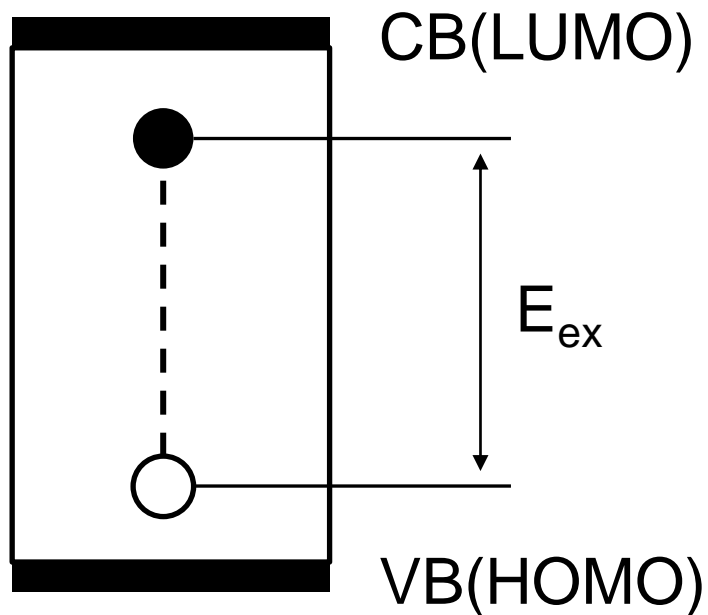
$$S0=|G\rangle$$



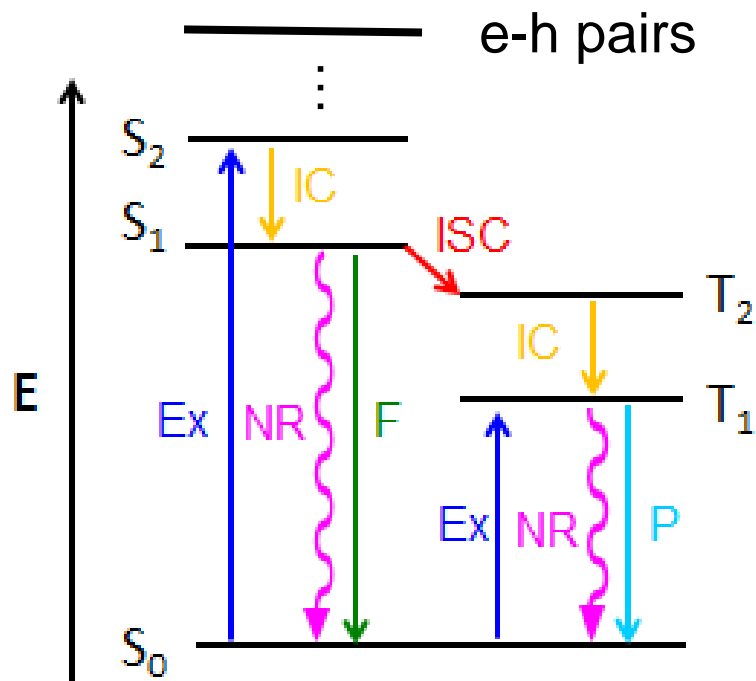
При  $V_{ee}>0$  ось энергий по вертикали изображать некорректно, нужна диаграмма Яблонского

$$E(G, V_{ee}=0) < E(G, V_{ee}>0)$$

# Экситоны на одноэлектронной диаграмме (некорректно)



# Вместо орбиталей – диаграмма Яблонского



Ex = excitation

F = fluorescence

P = phosphorescence

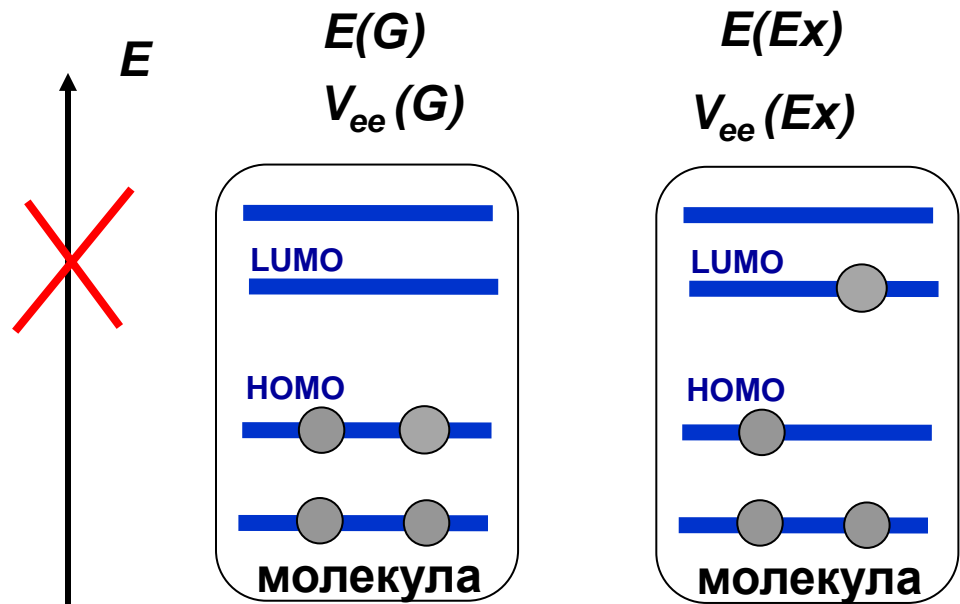
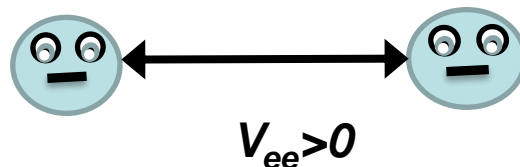
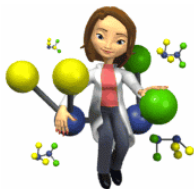
NR = on-radiative decay

IC = internal conversion

ISC = intersystem crossing



# Почему отталкивание электронов ведет к появлению возбужденных состояний с меньшей энергией (экситонов)?

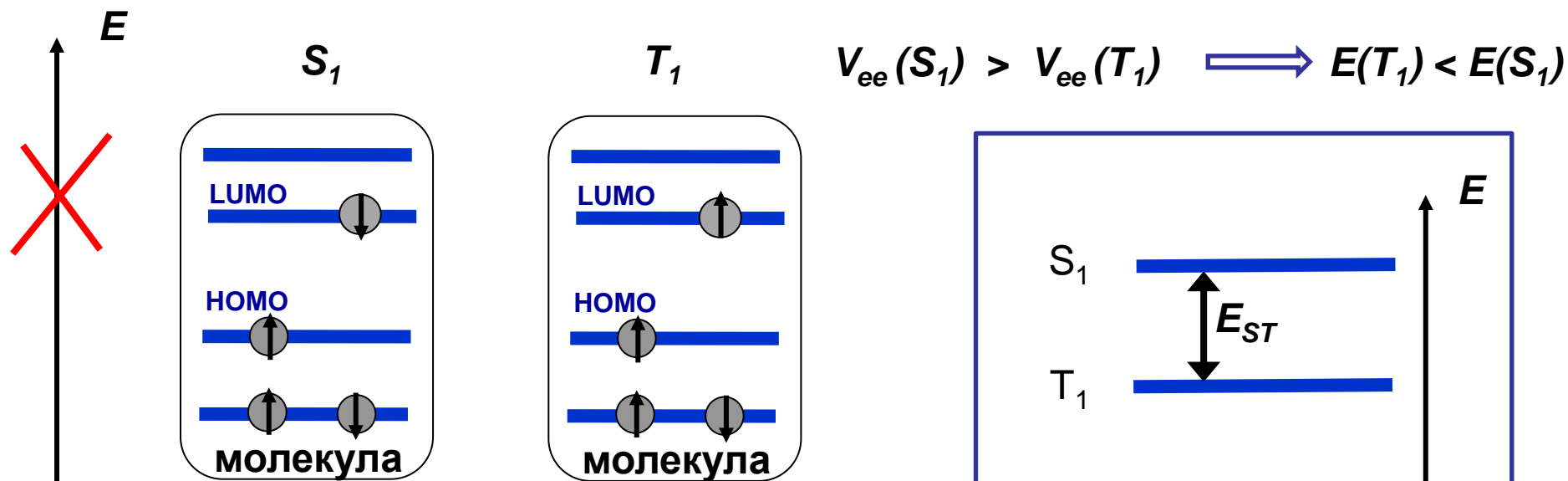
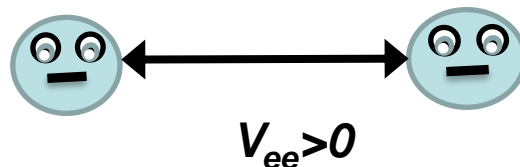
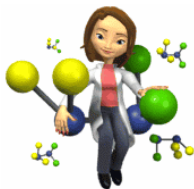


- Отталкивание электронов в возбужденном состоянии меньше, чем в основном. Почему?

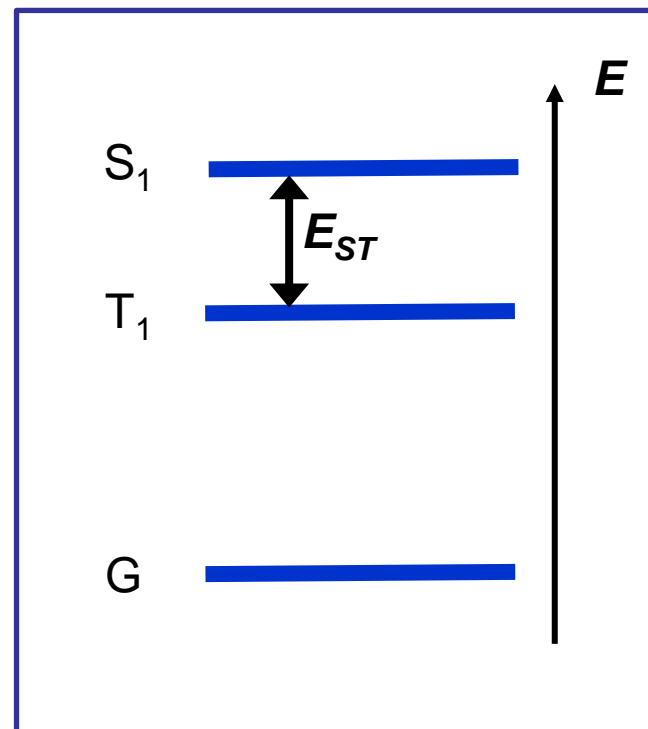
$$E(Ex) - E(G) = \text{Excitation energy} < E(\text{LUMO}) - E(\text{HOMO})$$

$$V_{ee}(G) > V_{ee}(Ex)$$

# Почему энергия триплетных состояний как правило меньше синглетных: $E(T_n) < E(S_n)$ ?



- Отталкивание электронов в  $T_1$  меньше чем в  $S_1$ . Почему?



# Контрольные вопросы

- Что такое экситон?
- Что такое диаграмма Яблонского?
- Почему триплетные состояния всегда ниже синглетных (для одного главного квантового числа)?
- Как эффекты электронного отталкивания зависят от размерности системы, диэлектрической проницаемости и степени делокализации волновых функций?
-

## *Лекция 8*

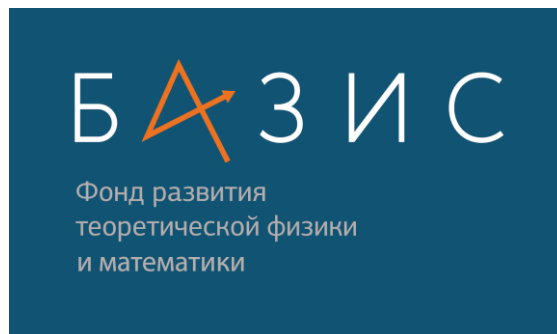
# **Физика органических полупроводников**

*Межэлектронное взаимодействие.*

*ЭКСИТОНЫ*

*Паращук Дмитрий Юрьевич*

*профессор  
физический факультет МГУ*



# ЭКСИТОНЫ

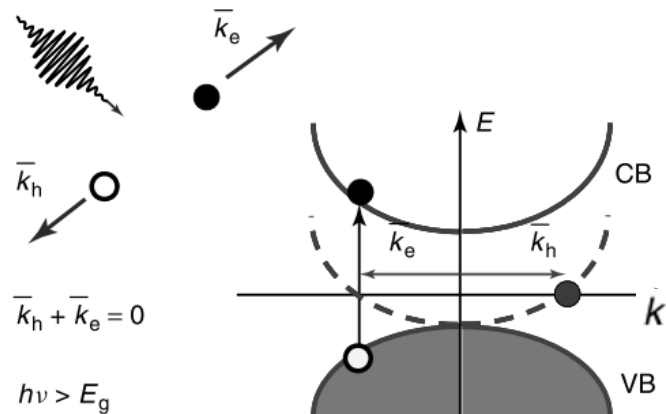
- Отталкивание электронов
- **Экситоны Ванье-Мотта**
- Возбужденные состояния агрегатов
- Экситоны Френкеля

# Экситон Ванье-Мотта, 1937 г.

## модель предложена для неорганических полупроводников

Wannier G. H. The structure of electronic excitation levels in insulating crystals, Physical Review, v.52, №191-197 (1937)

### one-electron approximation

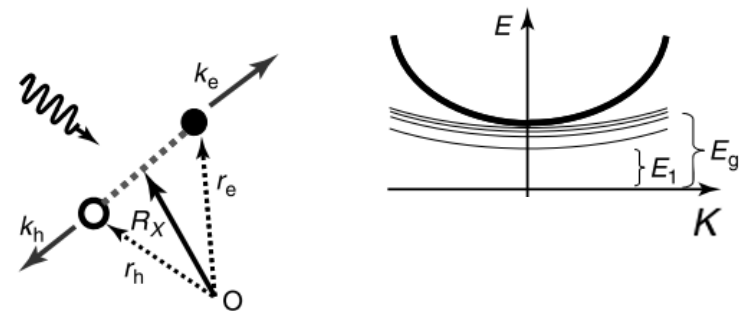


**Figure 4.2** Electron and hole photogeneration. The dashed line shows the hole band that simulates the dynamics of a hole, constructed by inversion of the valence band in the vertex. The wavevector and energy of the hole are equal but opposite in sign to the wavevector and energy of the empty electron orbital in the valence band.

### exciton



$$\Psi_X^{K_X, n}(\vec{R}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{K}_X \cdot \vec{R}} F_n(\vec{r})$$



**Figure 4.6** (a) The coordinates in real space for electron and hole bound in the exciton state. (b) The single-particle band picture and the two-particle exciton states.

$$E_{K_X, n} = E_g - \frac{R}{n^2} + \frac{\hbar^2 K_X^2}{(m_e^* + m_h^*)}$$

## Экситоны Ванье-Мотта

Кулоновское взаимодействие между  
электроном и дыркой

$$E_{EX} = -e^2/\epsilon r_{ex}$$

Энергия экситона

$$E = E_{ION} - E_{EX}/n^2, n = 1, 2, \dots$$

$E_{ION}$  – энергия, при которой экситон  
«ионизуется», диссоциирует на e-h пару

$n$  – уровень энергии экситона

$$E_{EX} = 13.6 \text{ eV } \mu / m \epsilon^2$$

приведенная масса

$$\mu = m_e m_h / (m_e + m_h)$$

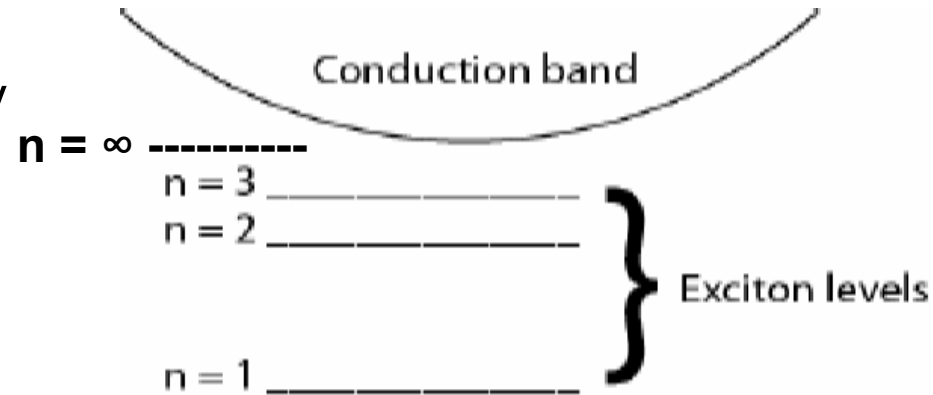
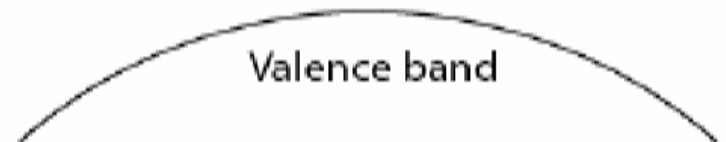


Диаграмма  
некорректна



# Боровский радиус ( $r_B$ ) и Ридберг (R): атом водорода

Постулат Бора  $mvr=n\hbar$  (момент импульса) или  $p \cdot 2\pi r = nh$ , отсюда

$$r^2 = n^2 \hbar^2 / m^2 v^2 \quad (1)$$

Уравнение движения электрона:  $mv^2/r = e^2/r^2$ , (2)

подставляем в (1)  $mv^2 = e^2/r$ :

$$r = n^2 \hbar^2 / me^2, \quad \underline{r_B = \hbar^2 / me^2}, \quad r = nr_B$$

Средняя энергия электрона:

$$E = mv^2/2 - e^2/r = \{ \text{см. (2)} \} = -e^2/2r = -e^2/2nr_B = -me^4/2\hbar^2 n^2 = -Ry/n^2,$$

$$Ry = e^2/2r_B = me^4/2\hbar^2 = 13.6 \text{ эВ}$$



# Боровский радиус экситона ( $r_{Be}$ ) и экситонный Ридберг ( $Rye$ )

Т.к. массы электрона и дырки сравнимы, разбиваем задачу на движении центра масс и относительное движение электрона и дырки, т.е., движение частицы с приведенной массой:

$$\mu = m_e m_h / (m_e + m_h)$$

Постулат Бора  $\mu v r_{Ex} = n\hbar$  (момент импульса) или  $p 2\pi r_{Ex} = nh$ , отсюда

$$r_{Ex}^2 = n^2 \hbar^2 / \mu^2 v^2 \quad (1)$$

Уравнение движения:  $\mu v^2 / r_{Ex} = e^2 / \epsilon r_{Ex}^2$ , (2)

подставляем в (1)  $\mu v^2 = e^2 / \epsilon r_{Ex}$ :

$$r_{Ex} = \epsilon n^2 \hbar^2 / \mu e^2 = n^2 r_B \epsilon m / \mu = n^2 r_{Be}, \quad r_{Be} = r_B \epsilon m / \mu$$

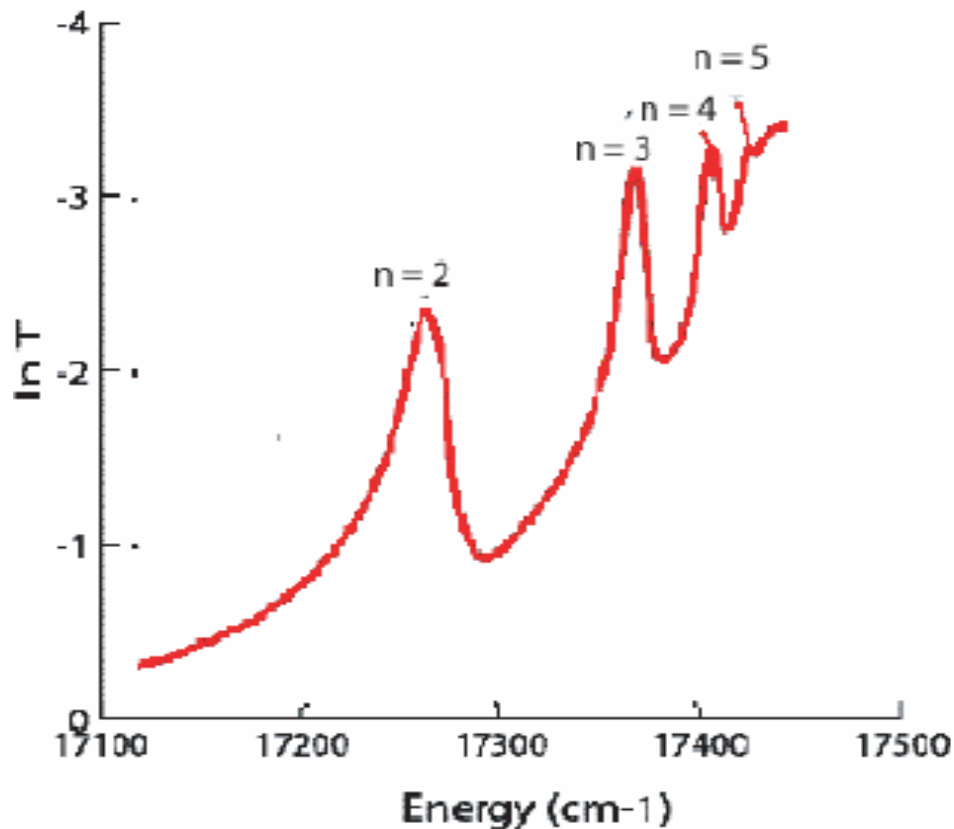
Неорганика GaAs:  
 $\epsilon \sim 10$ ,  $\mu/m \sim 0.1$   
 $Rye \sim Ry/1000 \sim 10 \text{ мэВ}$

Уровни энергии экситона Ванье-Мотта:

$$E_n = -e^2 / 2n \epsilon r_{Ex} = -e^2 \mu / m 2 \epsilon^2 n^2 r_B = -Rye / n^2, \quad Rye = Ry \mu / m \epsilon^2$$

Энергия связи экситона Ванье-Мотта ( $n=1$ ):  $E_b = Rye$

## Пример экситонов Ванье-Мотта



водородоподобная серия

$$\nu[\text{cm}^{-1}] = 17,508 - 800/n^2$$

$\mu = 0.7$  и  $\epsilon = 10$

Спектр поглощения  $\text{Cu}_2\text{O}$   
при 77 K (Baumeister 1961)

from Figure I.D.28.  
*Electronic Processes in Organic  
Crystals and Polymers* by M. Pope  
and C.E. Swenberg

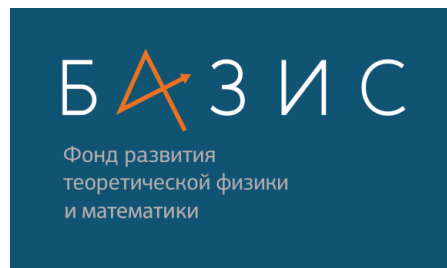
## *Лекция 8*

# **Физика органических полупроводников**

*Возбуждения в агрегатах. Экситоны  
Френкеля*

*Паращук Дмитрий Юрьевич*

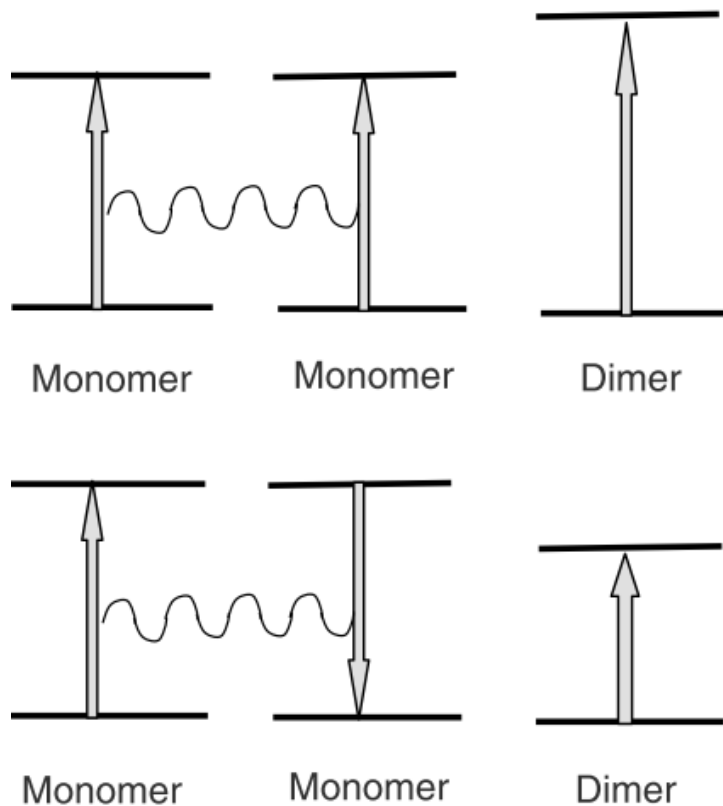
*профессор  
физический факультет МГУ*



# ЭКСИТОНЫ

- Отталкивание электронов
- Экситоны Ванье-Мотта
- **Возбужденные состояния агрегатов**
- Экситоны Френкеля

# Коллективные возбуждения («экситоны») в молекулярном димере

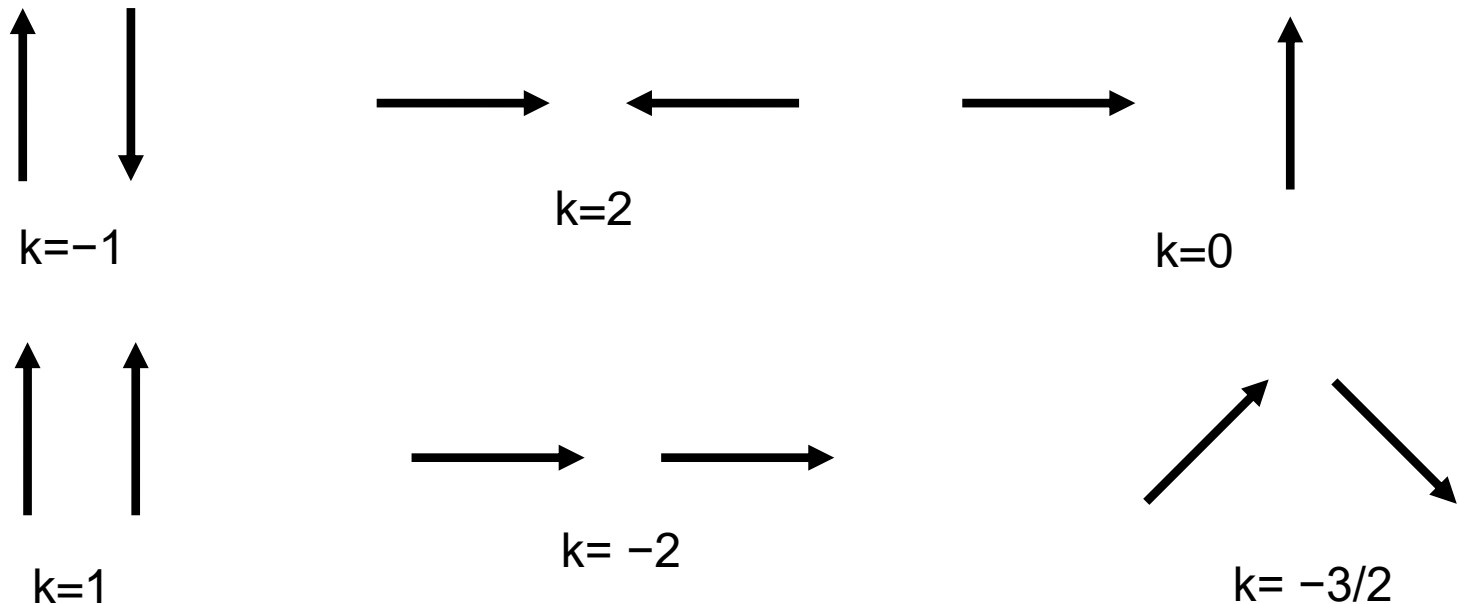


Дипольные моменты перехода мономеров движутся в фазе – отталкивание увеличение энергии димера

$$V = \frac{(\bar{\mu}_1 \cdot \bar{\mu}_2) |r_{12}|^2 - 3(\bar{\mu}_1 \cdot \bar{r}_{12})(\bar{\mu}_2 \cdot \bar{r}_{12})}{|r_{12}|^5}$$

Дипольные моменты перехода мономеров движутся в противофазе – притяжение – уменьшение энергии димера

# Ориентационный фактор для диполь-дипольного взаимодействия

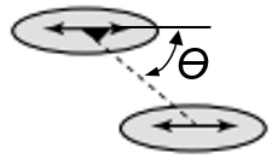


Для случайных ориентаций:

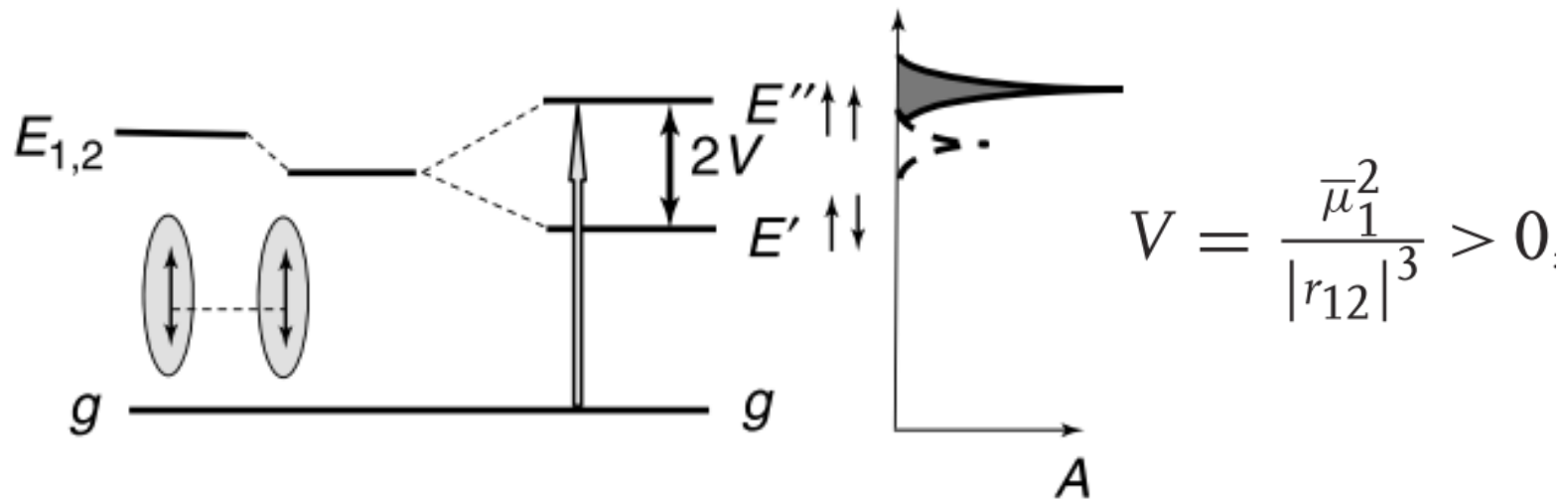
$$\langle k^2 \rangle = 2/3$$

“Магический угол” для  $\parallel$  диполей:

$$k=0: 1-3\cos^2(\theta)=0, \theta=54.7^\circ$$



# H-агрегат (димер)



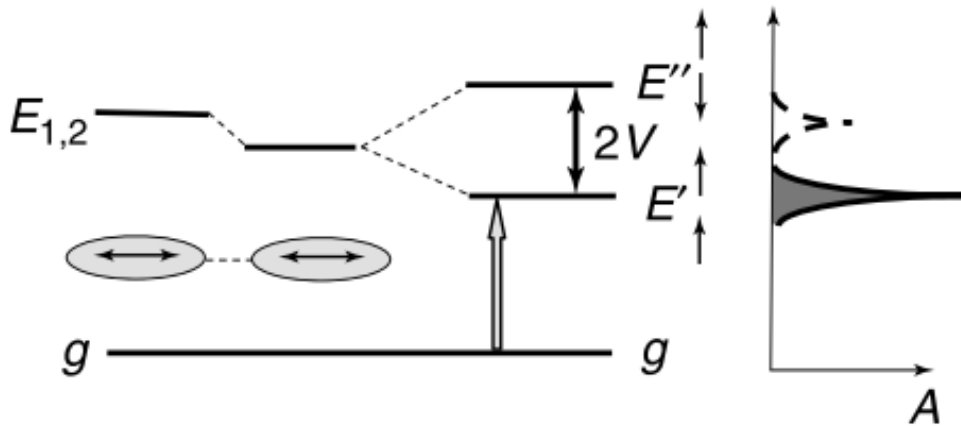
$$\bar{\mu}_D'' = \frac{1}{\sqrt{2}} (\bar{\mu}_1 + \bar{\mu}_2) = \sqrt{2}\bar{\mu}_1$$

$$\bar{\mu}_D' = \frac{1}{\sqrt{2}} (\bar{\mu}_1 - \bar{\mu}_2) = 0$$

Верхнее состояние: яркое

Нижнее состояние: темное

# J-агрегат (димер)



$$V = -2 \frac{\bar{\mu}_1^2}{|r_{12}|^3} < 0,$$

$$\bar{\mu}'_D = \frac{1}{\sqrt{2}} (\bar{\mu}_1 + \bar{\mu}_2) = \sqrt{2} \bar{\mu}_1$$

Верхнее состояние: темное

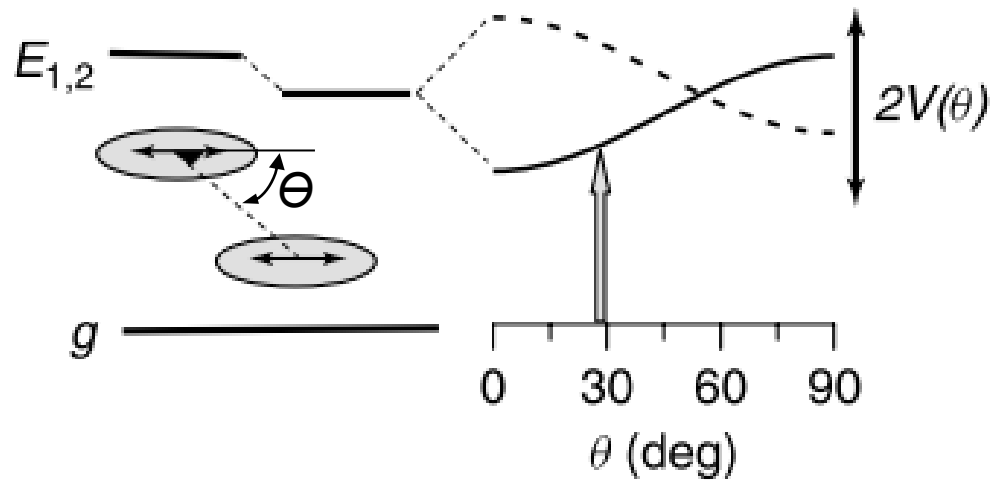
$$\bar{\mu}''_D = \frac{1}{\sqrt{2}} (\bar{\mu}_1 - \bar{\mu}_2) = 0$$

Нижнее состояние: яркое

Jelley E. E. Spectral absorption and fluorescence of dyes in the molecular state, *Nature*, v.138, 1009 (1936), (Kodak Research Lab)



# «Смещенные» диполи



$$V = \frac{\bar{\mu}_1^2}{|r_{12}|^3} (1 - 3 \cos^2 \theta)$$

# ЭКСИТОНЫ

- Отталкивание электронов
- Экситоны Ванье-Мотта
- Возбужденные состояния агрегатов
- **Экситоны Френкеля**

# 1D экситоны – разрешенные и запрещенные переходы

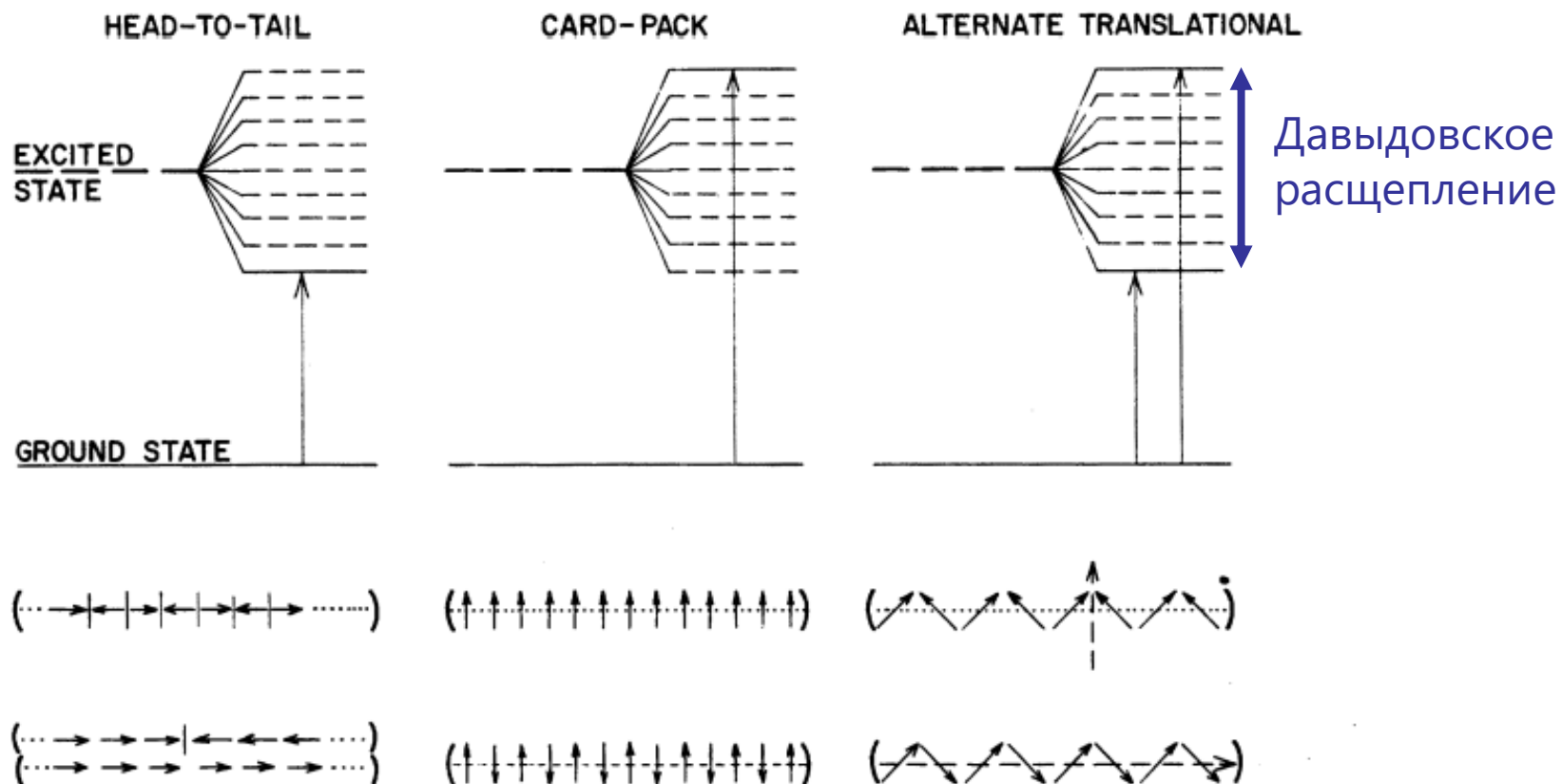


FIG. 5. Diagrams for exciton band structure in linear molecular polymers with various geometrical arrangements of transition dipoles. After McRae and Kasha (15).

# Экситоны в 1D цепочках

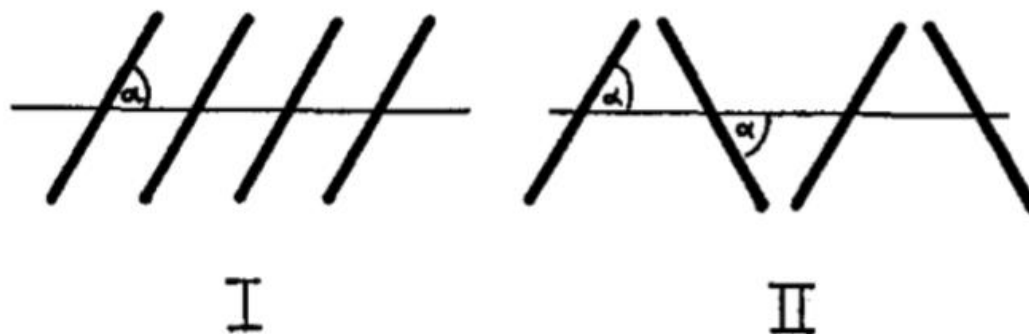


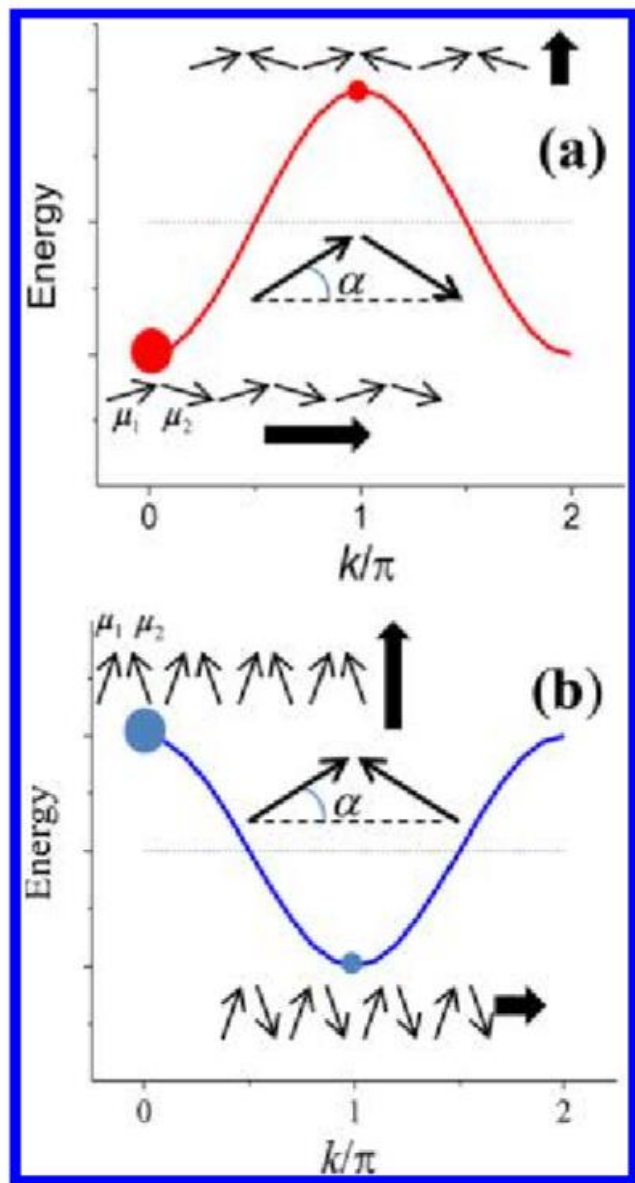
FIG. 1.

Structure	Singlet band width	$S' - S$ Transition moment integral	
		Highest level-ground	Lowest level-ground
(i) $\pi/2 \geq \alpha > \text{Arc cos}(1/\sqrt{3})$ H aggregate	$4 \left  \left( \frac{N-1}{N} \right) \left( \frac{m^2}{r^3} \right) (1 - 3 \cos^2 \alpha) \right $	(i) $(N)^{\frac{1}{2}} m$	(i) 0
(ii) $0 \leq \alpha < \text{Arc cos}(1/\sqrt{3})$ J aggregate		(ii) 0	(ii) $(N)^{\frac{1}{2}} m$
II	$4 \left( \frac{N-1}{N} \right) \left( \frac{m^2}{r^3} \right) (1 + \cos^2 \alpha)$	$(N)^{\frac{1}{2}} m \sin \alpha$	$(N)^{\frac{1}{2}} m \cos \alpha$

<sup>a</sup> Notation:  $N$  = number of molecules in aggregate,  $m$  = transition moment for monomer  $0 \rightarrow 0$  transition,  $r$  = distance between adjacent molecular centers.

<sup>b</sup> The formulas apply either to dimers or to long (strictly, infinitely long) linear polymers.

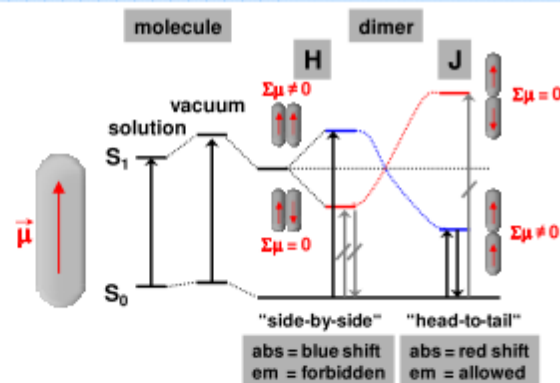
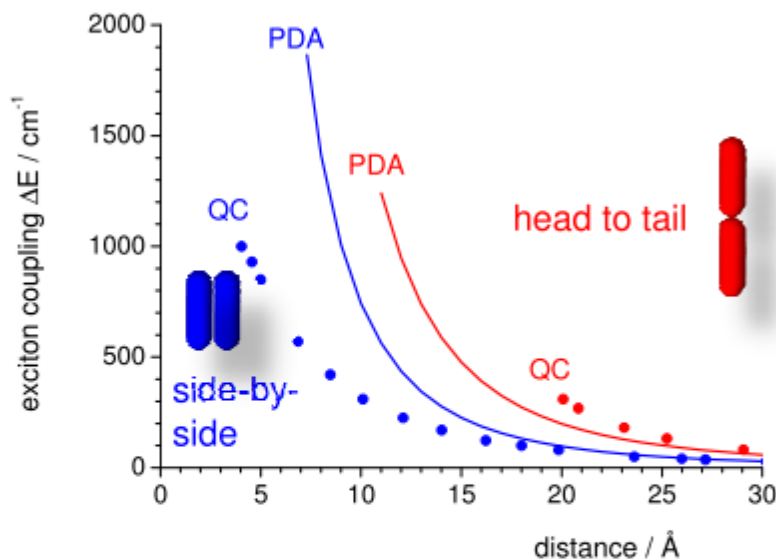
# Экситоны в 1D цепочках: J и H агрегация и ДМП



**Figure 45.** Exciton dispersion curves for J-type (a) and H-type (b) linear aggregates with two molecules in a unit cell. In J-type aggregates,  $\alpha < \pi/4$ , whereas in H-type aggregates,  $\alpha > \pi/4$ . Thick arrows indicate the polarization and approximate relative intensity of the respective transition. Note that, in both cases, the band-bottom exciton has a transition parallel to the aggregate axis. The dots indicate states with allowed transitions from  $|G\rangle$  with radii proportional to the oscillator strength. When  $\alpha = \pi/4$ , there is no difference in the aggregate photophysics for J- vs H-types (both polarized transitions have equal intensity).

# Экситоника: за пределами модели точечных диполей

PDA=point-dipole approximation

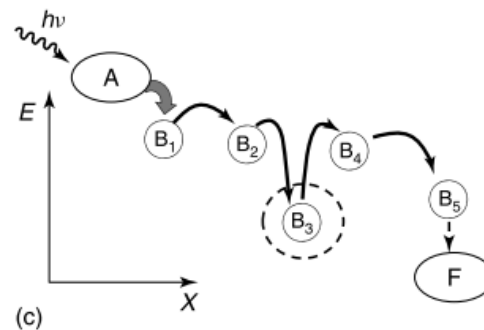
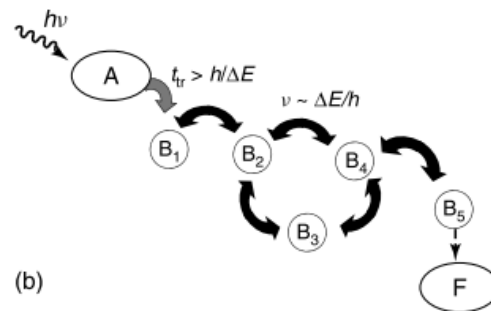
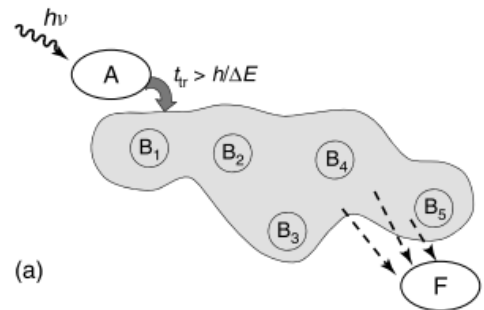


## PDA

*under-estimates coupling for head-to-tail arrangements*

*over-estimates coupling for side-by-side arrangements*

# Когерентные экситоны в фотосинтезирующих комплексах



# Квантовая когерентность?

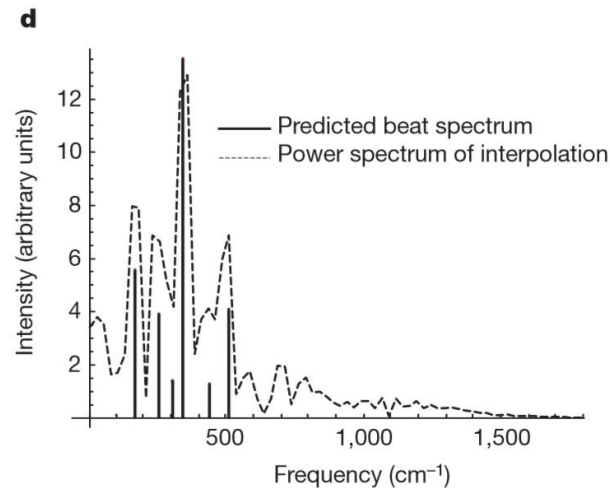
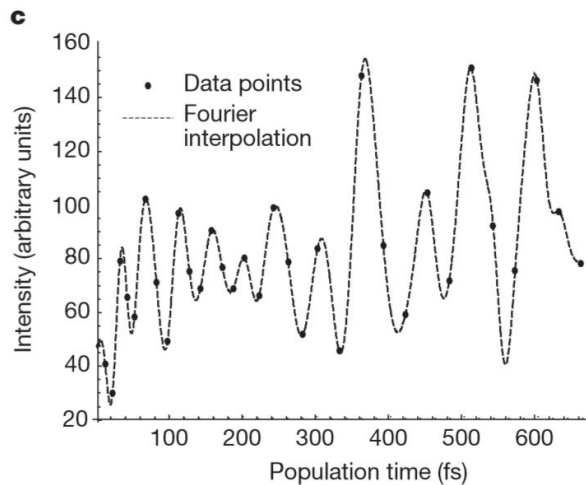
nature

Vol 446 | 12 April 2007 | doi:10.1038/nature05678

## LETTERS

### Evidence for wavelike energy transfer through quantum coherence in photosynthetic systems

Gregory S. Engel<sup>1,2</sup>, Tessa R. Calhoun<sup>1,2</sup>, Elizabeth L. Read<sup>1,2</sup>, Tae-Kyu Ahn<sup>1,2</sup>, Tomáš Mančal<sup>1,2,†</sup>, Yuan-Chung Cheng<sup>1,2</sup>, Robert E. Blankenship<sup>3,4</sup> & Graham R. Fleming<sup>1,2</sup>





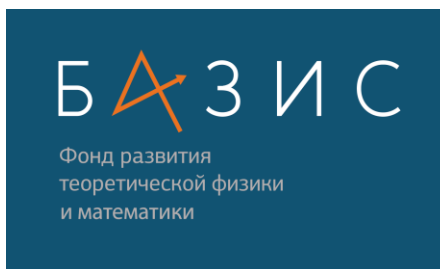
## *Лекция 9*

# **Физика органических полупроводников**

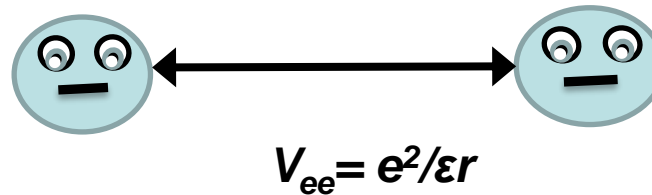
*Экситоны Френкеля. Свойства экситонов*

*Паращук Дмитрий Юрьевич*

*профессор  
физический факультет МГУ*



# Молекулярные кристаллы



**Межмолекулярные  
взаимодействия ( ~0.01 эВ) << Энергия возбуждения (~2-4 эВ)**

# Frenkel Excitons

*JANUARY 1, 1931*

*PHYSICAL REVIEW*

*VOLUME 37*

## ON THE TRANSFORMATION OF LIGHT INTO HEAT IN SOLIDS. I<sup>1</sup>

BY. J. FRENKEL

DEPARTMENT OF PHYSICS, UNIVERSITY OF MINNESOTA

(Received November 25, 1930)

ABSTRACT



Яков Френкель  
(1894-1952)

**Excitons do not carry charge but do carry excitation energy**  
**Exciton mobility is responsible for energy transfer process**

# Frenkel Excitons

JANUARY 1, 1931

PHYSICAL REVIEW

VOLUME 37

## ON THE TRANSFORMATION OF LIGHT INTO HEAT IN SOLIDS. I<sup>1</sup>

BY. J. FRENKEL

DEPARTMENT OF PHYSICS, UNIVERSITY OF MINNESOTA

(Received November 25, 1930)



Яков Френкель  
(1894-1952)

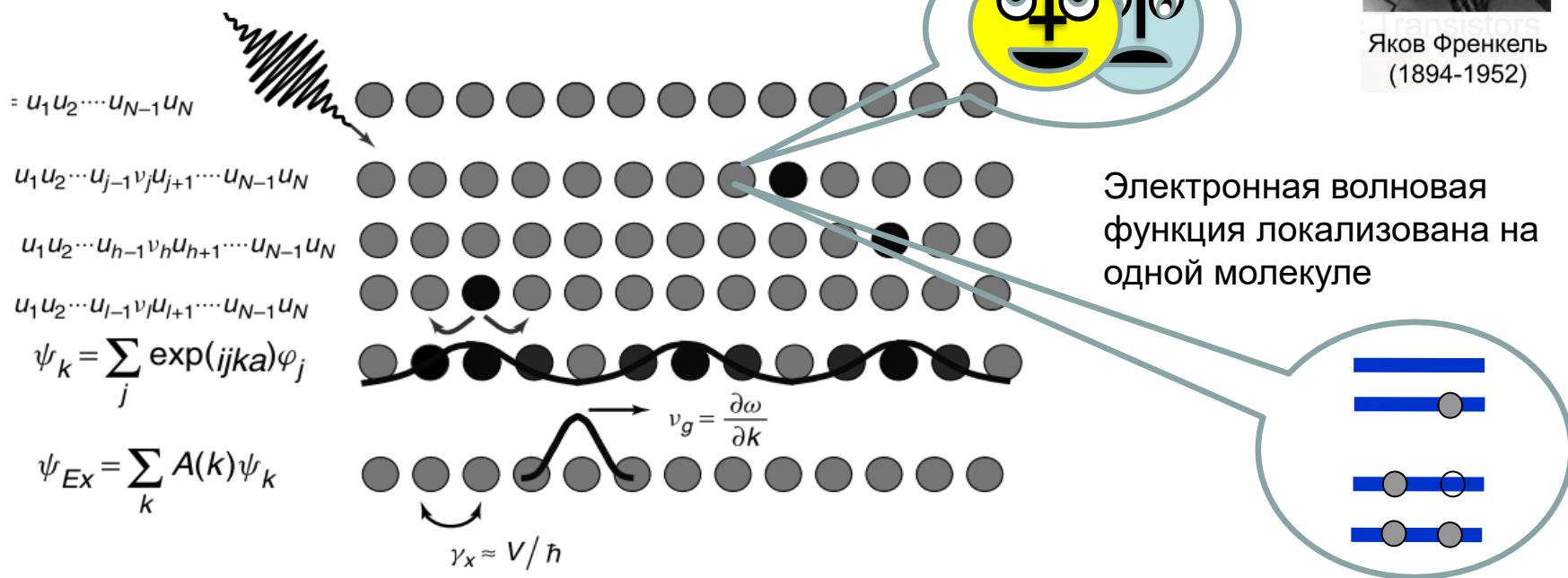
### ABSTRACT

Starting from the analogy between a crystal and molecule, it is shown that the electronic excitation, forming the first step in the process of light absorption, is not confined to a particular atom, but is diluted between all of them in the form of "excitation waves," similar to sound waves which are used to describe the heat motion in the same crystal. Owing to the interaction between the atoms the excitation state is split up into substates whose number is equal to the number of atoms  $n$  (excitation multiplet). By superposing several excitation waves "excitation packets" can be constructed representing the travelling of the excitation state from one atom to another.

# Экситоны Френкеля, 1931 г.



Яков Френкель  
(1894-1952)



**re 4.3** The construction of the Frenkel exciton wave-  
tion and its propagation by coherent motion. The  
packet has a spread  $\Delta k$  in  $k$ -space and  $\Delta x$  in real space  
 $\Delta k \Delta x \leq \hbar$ .

# Экситоны Френкеля: волновые функции

Нет взаимодействия

$$\phi_g = u_1 u_2 \cdots u_{N-1} u_N$$

$$\phi_j = u_1 u_2 \cdots u_{j-1} v_j u_{j+1} \cdots u_{N-1} u_N$$

$$\phi_h = u_1 u_2 \cdots u_{h-1} v_h u_{h+1} \cdots u_{N-1} u_N$$

$$\phi_l = u_1 u_2 \cdots u_{l-1} v_l u_{l+1} \cdots u_{N-1} u_N$$

$$H\phi_j = \varepsilon_j \phi_j$$

$$\varepsilon_j = \varepsilon \quad \forall j.$$

Включаем межмолекулярное взаимодействие:

$$H\phi_j = \varepsilon_j \phi_j + V (\phi_{j-1} + \phi_{j+1})$$

$$H\Psi_K = \sum_j e^{ijKa} [\varepsilon + V (e^{-iKa} + e^{iKa})] \phi_j = (\varepsilon + 2V \cos Ka) \Psi_K = E(K) \Psi_K$$

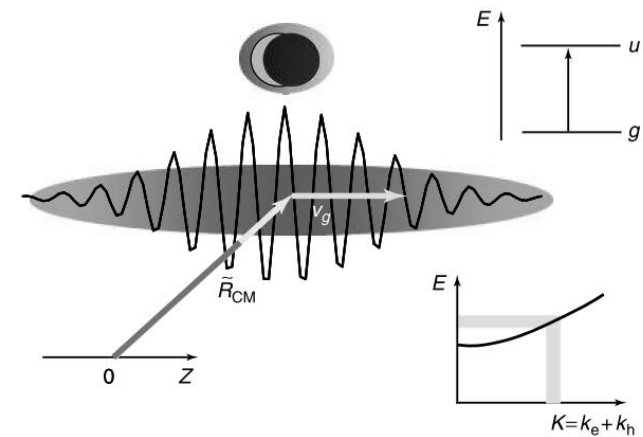
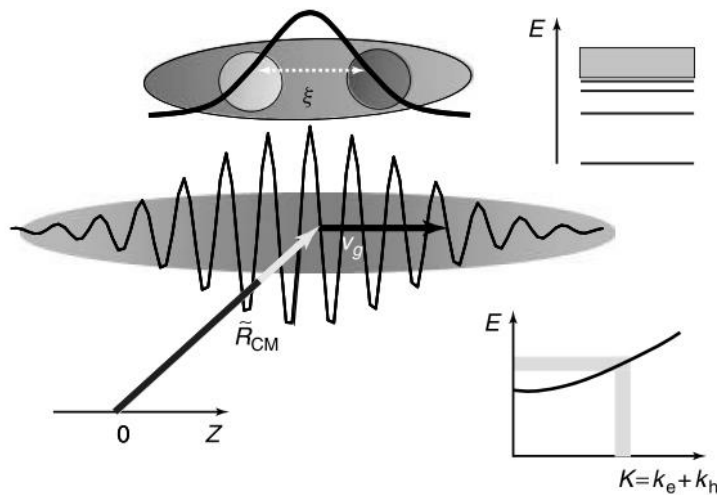
Волновая функция экситона с  $K$ :  $\Psi_K = \sum_j e^{ijKa} \phi_j$

Экситон (волновой пакет):

$$\psi_{Ex} = \sum_k A(k) \psi_k$$

$v_g = \frac{d\omega}{dk}$

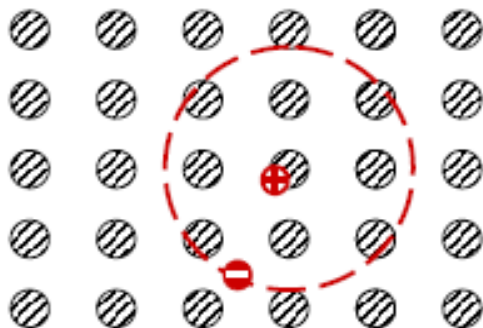
# Экситоны Ванье-Мотта и Френкеля



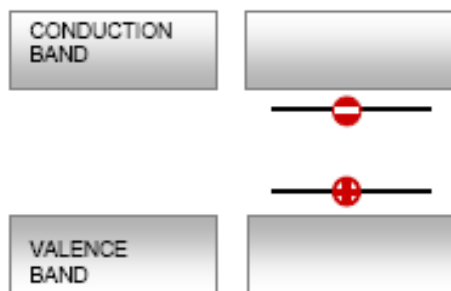
# ЭКСИТОНЫ

## Ванье-Мотта

(обычно в неорганике)



зонная картина

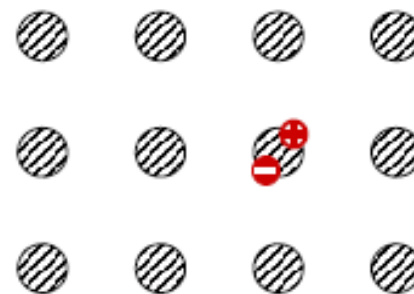


основное состояние    экситон Ванье

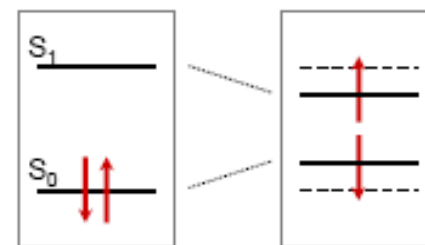
**энергия связи ~10мэВ**  
**радиус ~30-100Å**

## Френкеля

(органика)



Молекулярная картина

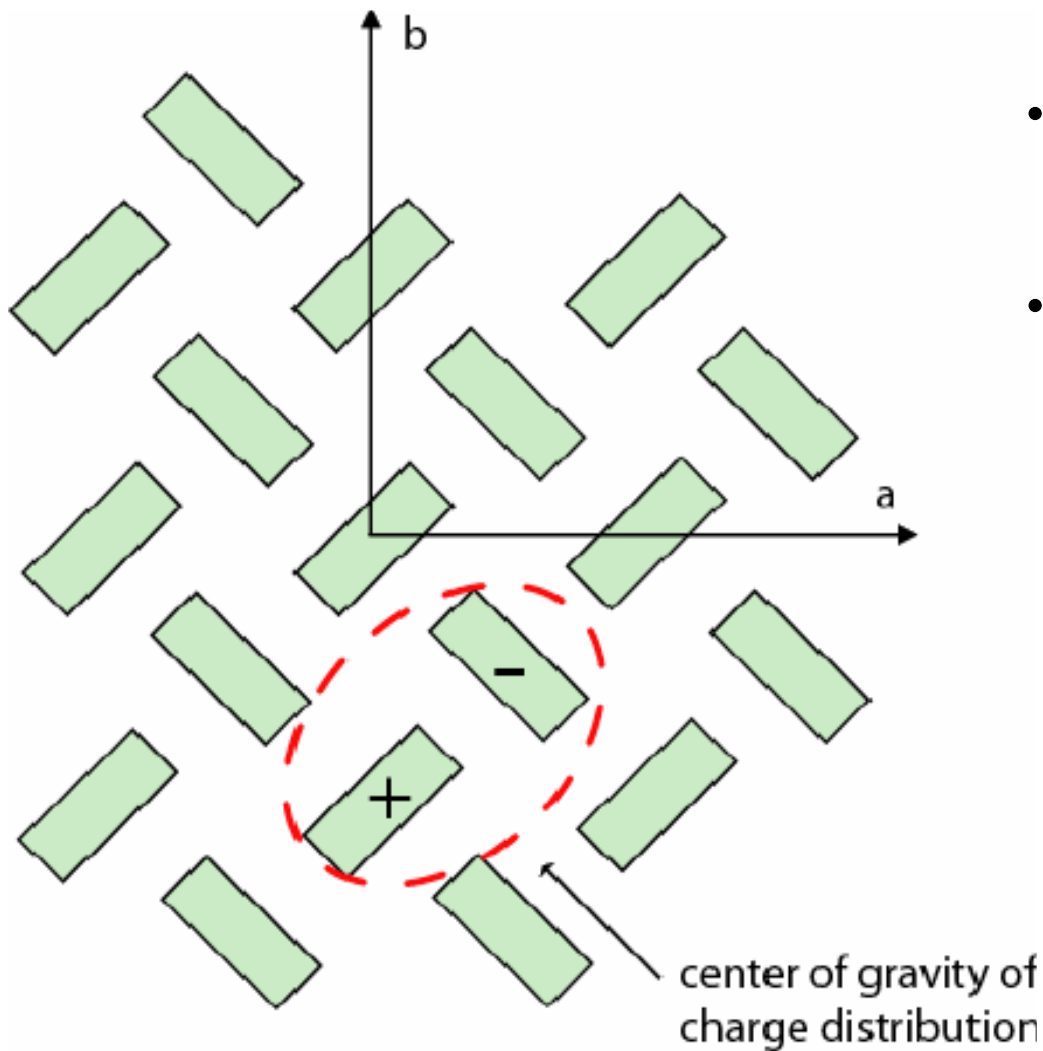


основное состояние    экситон Френкеля

**Энергия связи ~1 эВ**  
**радиус ~10Å**

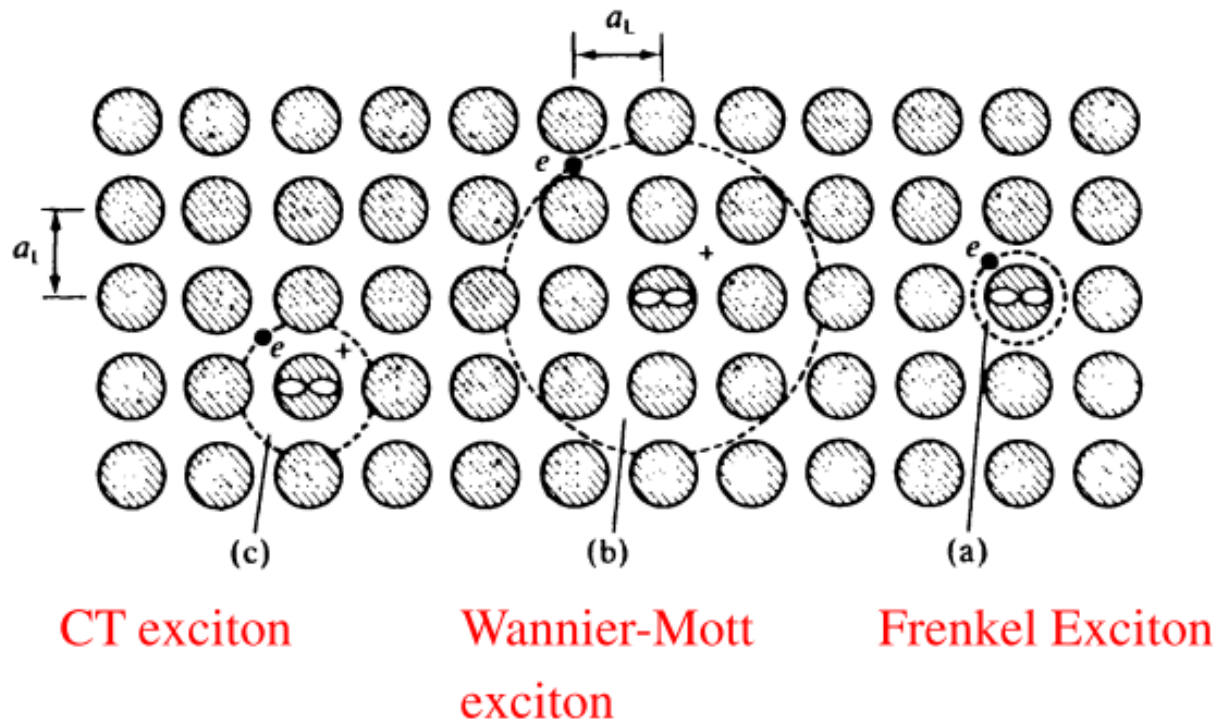


## Экситоны с переносом заряда



- Ср. с экситонов Френкеля: (+) и (-) занимают один узел
- Наиболее сложный случай для моделирования

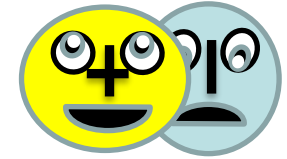
# Модели экситонов: резюме



# Контрольные вопросы

- Что такое экситон?
- Какие модели экситонов вы знаете?
- Что такое энергия связи экситона? Каковы характерные величины энергии связи экситонов в органических материалах?
- Каковы характерные энергии связи экситонов Френкеля и Ванье-Мотта?
- Что такое радиус экситона? Каковы характерные радиусы экситонов Френкеля и Ванье-Мотта?
- Что такое экситон с переносом заряда. Как он отличается от экситонов Ванье-Мотта и Френкеля?
- Как можно увидеть экситоны в оптических спектрах поглощения?
- Есть ли разница в рамках одноэлектронной модели полупроводникового материала между величинами: оптическая щель, электрохимическая щель, ширина запрещенной зоны, разница энергий HOMO-LUMO? А если модель учитывает электрон-электронные взаимодействия, будут ли отличаться эти величины?
- Что такое J и H агрегаты. Как отличаются их оптические свойства?

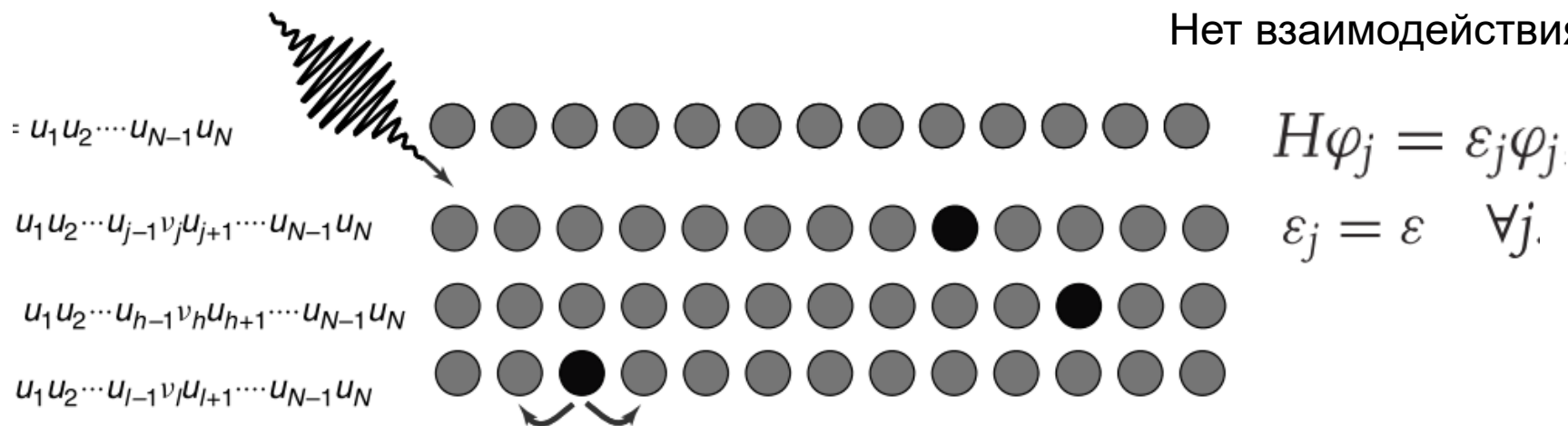
# Характеристики экситонов



- Радиус, среднее расстояние между электроном и дыркой
- Спектр состояний
  - ширина экситонной зоны для экситонов Френкеля
  - водородоподобная серия для экситонов Ванье-Мотта
- Энергия связи
- Правила отбора (оптика),  $K_{ex}=0$ ; «запрещенные» экситоны
- 1D и 2D экситоны
- Дипольный момент перехода
- Спиновое состояние: синглетные ( $S=0$ ), триплетные ( $S=1$ )
- Время жизни

# Экситоны Френкеля: волновые функции

Нет взаимодействия



Включаем межмолекулярное взаимодействие:

$$H\varphi_j = \varepsilon_j \varphi_j + V (\varphi_{j-1} + \varphi_{j+1})$$

$$H\Psi_K = \sum_j e^{ijKa} [\varepsilon + V (e^{-iKa} + e^{iKa})] \varphi_j = (\varepsilon + 2V \cos Ka) \Psi_K = E(K) \Psi_K$$

Волновая функция экситона с  $K$ :  $\Psi_K = \sum_j e^{ijKa} \varphi_j$  - собственные, базис

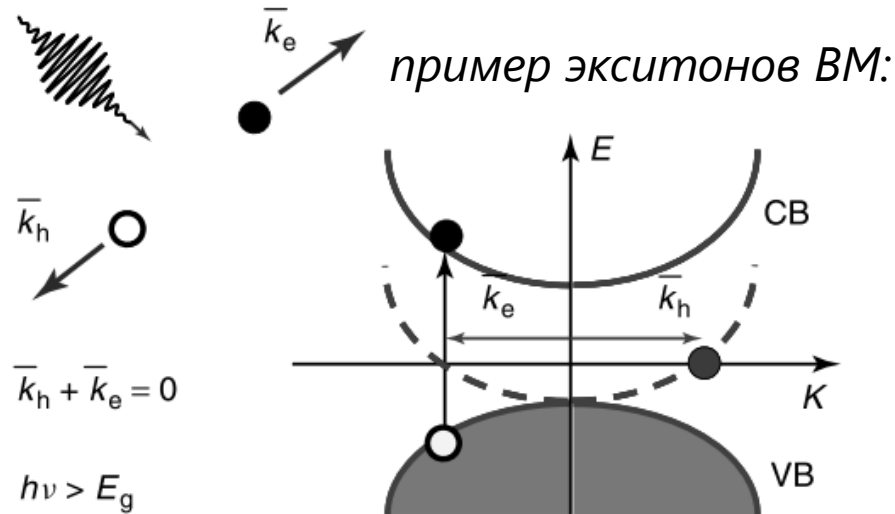
Экситон (волновой пакет):

$$\psi_{Ex} = \sum_k A(k) \psi_k$$

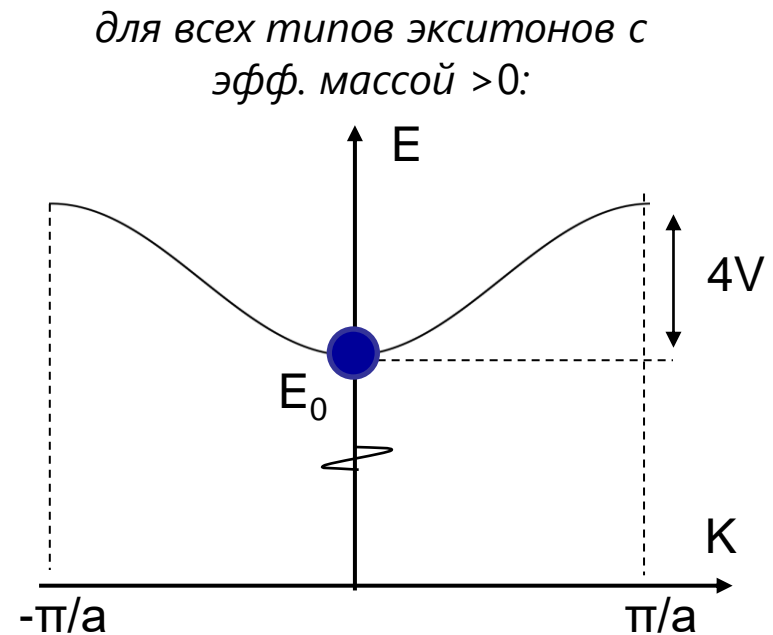
$v_g = \frac{\partial \omega}{\partial k}$

# Правила отбора для переходов в ЭКСИТОННОЕ СОСТОЯНИЕ

Lanzani G. *The Photophysics behind and Photonics (2012)*  
Photovoltaics

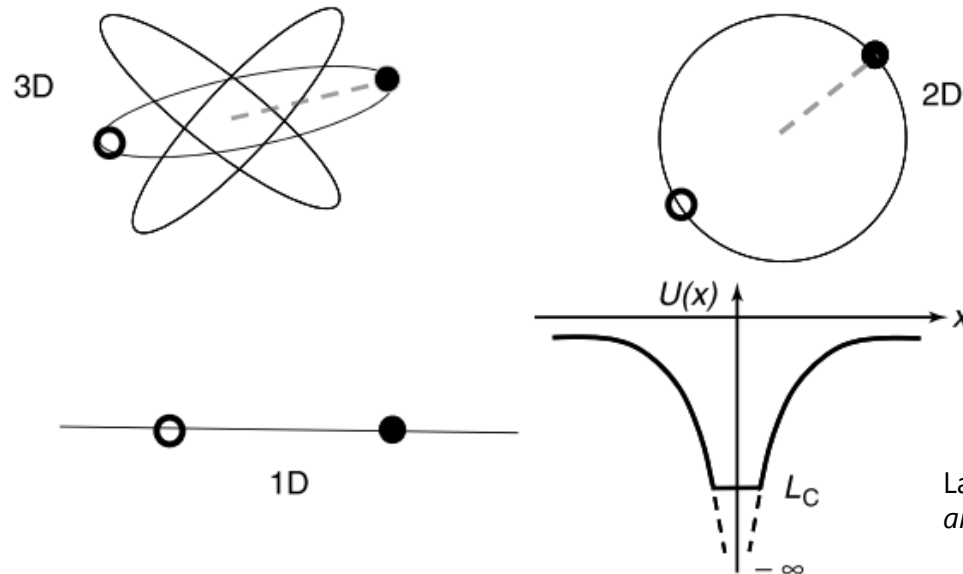


Закон сохранения квазиимпульса:  
 $\mathbf{K} = \mathbf{k}_e + \mathbf{k}_h = 0$  (с точностью до импульса фотона)



Из всей экситонной зоны оптически возбуждается только состояние  $K=0$

# 1D и 2D экситоны: особенности



Lanzani G. *The Photophysics behind and Photonics* (2012) *Photovoltaics*

- Меньше размерность – больше энергия связи экситонов
- Примеры:
  - 2D: экситоны в квантовых ямах на основе GaAs, монослоях  $\text{MoS}_2$
  - 1D: экситоны – задача о движении 3D экситонов в сильном магнитном поле [Elliott, R. J. and Loudon, R., *J.Phys. Chem.Solids* **15**, 196 (1960) ]
    - Лоудон: Энергия связи 1D молекулы водорода бесконечна

# 1D экситоны (цепь)

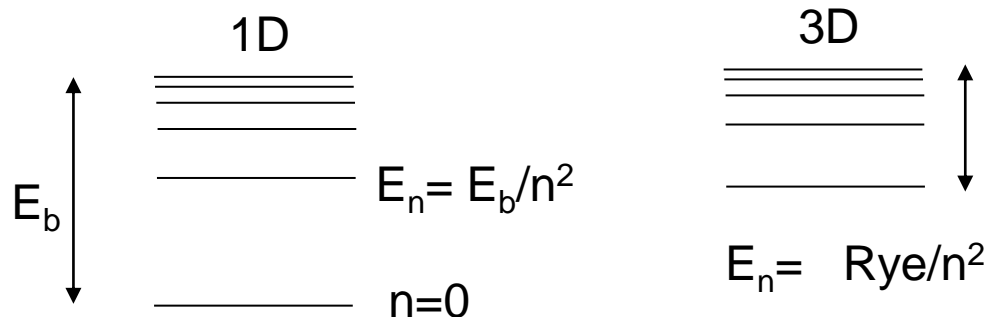
3D экситоны  
(см. прошлую лекцию)

$$E_n = R_y e / n^2$$

$$R_y e = R_y \mu / m \epsilon^2$$

$$r_{Be} = r_B \epsilon m / \mu$$

- Радиус (низшей энергии) находится из уравнения  $r = r_{Be} / \ln(r/a)$ , ( $\ln$  возникает из 1D интегр-я кулон. пот-ла  $1/x$ )
- Энергия связи в 1D:  
 $E_b = R_y e \ln^2(r/a)$ ,  $a$  – постоянная решетки  
 больше чем в 3D ( $R_y e$ )!



Elliott, R. J. and Loudon, R., *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **15** (3-4), 196 (1960).  
 Kirova, N., Brazovskii, S., and Bishop, A. R., *Synthetic Metals* **100** (1), 29 (1999).  
 Kirova, N. and Brazovskii, S., *Thin Solid Films* **403**, 419 (2002).



# 1D экситоны в нитях



Условия: нить макроскопическая, но  $r_{\text{BEx}} \gg a$ ,  $\epsilon > \epsilon_1$   
движение экситона можно считать 1D

$$E_b = \left( \frac{2\epsilon}{\epsilon_1} \right)^2 Rye \ln^2 \frac{r_{Be}}{\epsilon a / \epsilon_1}$$

$$E_n = \left( \frac{\epsilon}{n\epsilon_1} \right)^2 Rye, n = 1, 2, \dots$$

# Боровский радиус экситона ( $r_{Be}$ ) и экситонный Ридберг ( $Rye$ ): 1D ЭКСИТОНЫ В НИТЯХ

Параметры задачи:  $a$  – радиус нити,  $r_{Be}$ ,  $\epsilon$  (нити)

$$r_{Ex} = \epsilon n \hbar^2 / \mu e^2 = n r_B \epsilon m / \mu = n r_{Be} \quad r_{Be} = r_B \epsilon m / \mu$$

$n=1,2,\dots$

Уровни энергии экситона Ванье-Мотта:

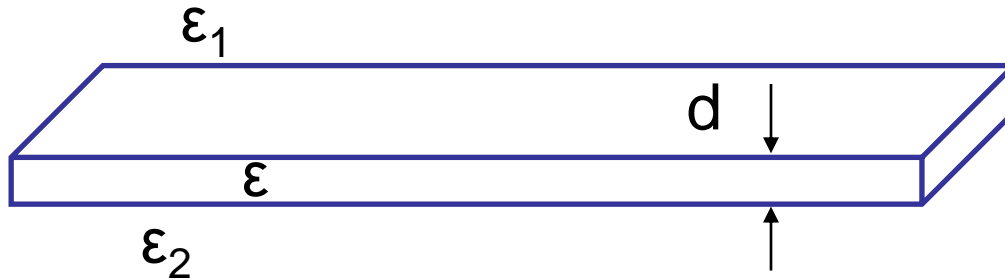
$$E_n = -e^2 / 2n \epsilon r_{Ex} = -e^2 \mu / m 2 \epsilon^2 n^2 r_B = -Rye / n^2 = -Ry \mu / m n^2 \epsilon^2, \quad Rye = Ry \mu / m \epsilon^2$$

$n=0$

Энергия связи экситона Ванье-Мотта ( $n=0$ ):  $E_b = -4 \epsilon^2 E_1 \ln^2(r_{Be} / \epsilon a)$

ср. с 3D – появляется «нулевой» уровень с большой энергией связи

# 2D экситоны



$$E_n = Rye/n^2$$

$$Rye = Ry \mu/m\epsilon^2$$

$$r_{Be} = r_B \epsilon m/\mu$$

Условия: пленка макроскопическая, но  $r_{Be} \gg d$ ,  
движение экситона можно считать 2D

$$E_n = \left( \frac{2\epsilon}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right)^2 \frac{4Rye}{(2n+1)^2}, \quad n=0,1,2,\dots \text{уровни энергии экситона ВМ}$$

$n=0$ :

ср. с 3D – появляется «нулевой» уровень с большой энергией связи, которая в 4 раза больше, чем в 3D

ср. 1D, где появляется фактор  $\ln^2(r_{Be}/\epsilon a)$  ( $>1$ ) в энергии связи

# 1D, 2D и 3D экситоны

$$Rye = Ry \mu/m \epsilon^2$$

$$r_{Be} = r_B \epsilon m/\mu$$

Энергия связи  $E_b$

3D

$$E_b = Ry_e, (n=1)$$

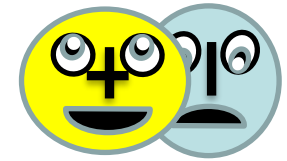
2D

$$E_b = \left( \frac{2\epsilon}{\epsilon_1 + \epsilon_2} \right)^2 4Rye, (n=0)$$

1D (нить диаметром  $a$ )

$$E_b = \left( \frac{2\epsilon}{\epsilon_1} \right)^2 Ry_e \ln^2 \frac{r_{Be}}{\epsilon a/\epsilon_1}$$

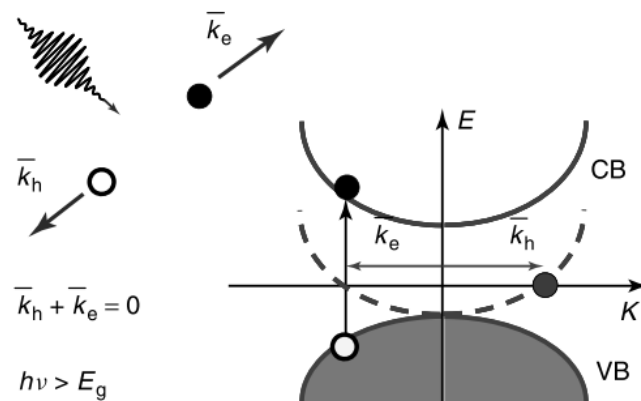
# Характеристики экситонов



- Радиус, среднее расстояние между электроном и дыркой
- Спектр состояний
  - ширина экситонной зоны для экситонов Френкеля
  - водородоподобная серия для экситонов Ванье
- Энергия связи
- Правила отбора (оптика),  $K_{ex}=0$ ; «запрещенные» экситоны
- 1D и 2D экситоны
- Дипольный момент перехода
- Спиновое состояние: синглетные ( $S=0$ ), триплетные ( $S=1$ )
- Время жизни
- Транспортная длина (обычно длина диффузии)
- Перенос энергии экситонами
  - механизм Ферстера
  - механизм Декстера
  - перенос излучением

# Дипольный момент перехода (ДМП) в экситонное состояние

- Экситон Френкеля – равен ДМП молекулы (т.к.  $e$  и  $h$  на одном узле)
- Экситон Ванье-Мотта – требуется расчет, т.к. в экситоне в состоянии с  $K=0$ , строго говоря, участвуют все состояния свободных  $e$ - $h$  пар (базис), т.е. для которых  $\mathbf{k}_e + \mathbf{k}_h = 0$

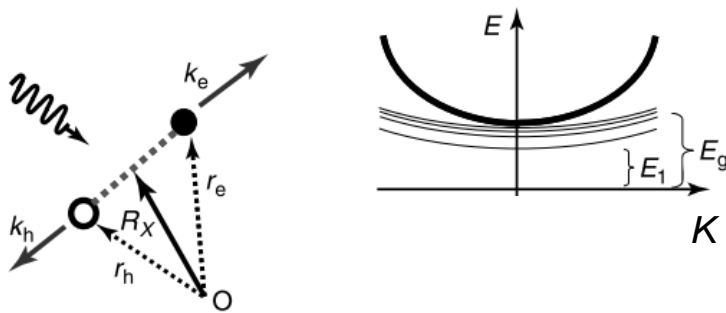


Lanzani G. *The Photophysics behind and Photonics* (2012)  
*Photovoltaics*

# Экситон Ванье-Мотта

$$\vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_h$$

$$\Psi_x^{K,n}(\vec{R}, \vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\vec{K}\vec{R}} F_n(\vec{r})$$



**Figure 4.6** (a) The coordinates in real space for electron and hole bound in the exciton state. (b) The single-particle band picture and the two-particle exciton states.

$F_n(r)$  – ВФ (решение ур-я Ш.) для водородоподобного атома, амплитуда вер-ти найти дырку на  $r$ .

$n$  – главное квантовое число

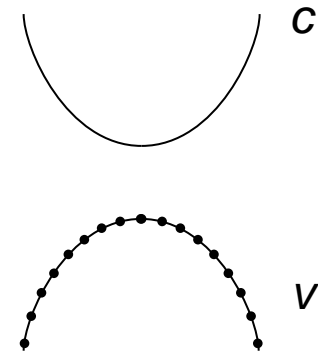
$\vec{R} / \vec{K}$  – радиус/волновой вектор, отвечающий движению центра масс ЭКСИТОНА

# Электронные состояния полупроводника для расчета состояний экситона Ванье-Мотта с импульсом $K=0$

Основное состояние полупроводника (полностью  
заполненная валентная зона, пустая зона проводимости)

$$|G\rangle = \prod_{\vec{k}} c_{v\vec{k}}^+ |0\rangle$$

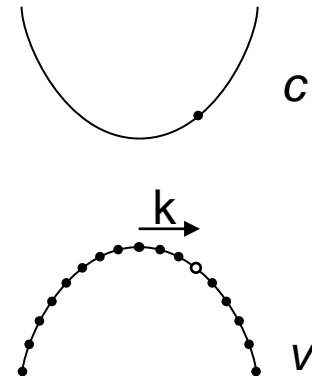
↑  
оператор рождения электрона с  
 $k$  в зоне  $v$



Электронно-дырочная пара с квазиимпульсом  $k$  (например,  
возбуждаемая фотоном)

$$|c_e(\vec{k}) v_h(\vec{k})\rangle = c_{c\vec{k}}^+ c_{v\vec{k}} |G\rangle$$

↑  
оператор уничтожения  
электрона с  $k$  в зоне  $v$

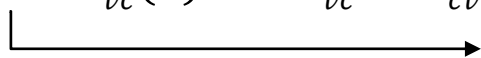




# ДМП в экситонное состояние с $K=0$

Волновая функция экситона с  $K=0$ :  $\Psi_x = \sum_{\vec{k}} A(\vec{k}) c_e(\vec{k}) v_h(\vec{k})$

$$\text{ДМП: } \vec{d}_{ex} = \langle \Psi_x | e\vec{X} | G \rangle = e \sum_{\vec{k}} A^*(\vec{k}) \langle c_e(\vec{k}) v_h(\vec{k}) | \vec{X} | G \rangle = e \sum_{\vec{k}} A^*(\vec{k}) \vec{X}_{vc}(\vec{k})$$

Межзонный ДМП:  $e\vec{X}_{vc}(\vec{k}) = e\vec{X}_{vc}(0) = e\vec{X}_{vc} = \vec{d}_{cv}$   
 полагаем, что нет зав-ти от  $k$

$$\text{ВФ экситона ВМ: } F(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{k}} A(\vec{k}) e^{i\vec{k}\vec{r}} \rightarrow F(0)\sqrt{N} = \sum_{\vec{k}} A(\vec{k})$$

$$\vec{d}_{ex} = \langle \Psi_x | e\vec{X} | G \rangle = F^*(0) \sqrt{N} e \vec{X}_{vc} = F^*(0) \sqrt{N} \vec{d}_{cv}$$

$$|d_{ex}|^2 = |F(0)|^2 N |d_{cv}|^2$$

$F(0)$  – амплитуда вероятности найти электрон и дырку на  $r=0$

# Оптические свойства экситонов ВМ ( $K=0$ )

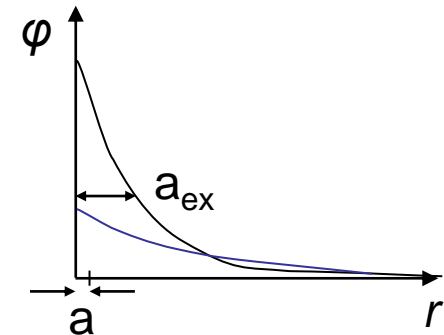
$F(0)$  – амплитуда вероятности найти электрон и дырку на  $r=0$

Для 1D экситона в s состоянии ( $n=1$ ,  $F_n(r)$ ):

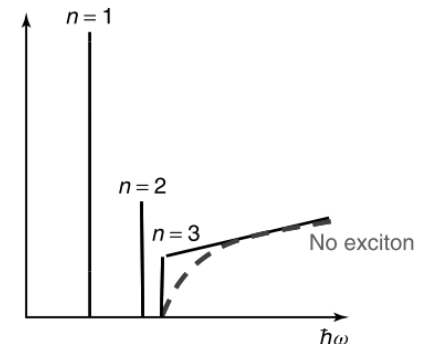
$$F(r) = \sqrt{\frac{2a}{a_{ex}}} e^{-r a/a_{ex}}$$

$a_{ex}$  – радиус экситона  
 $a$  – постоянная решетки

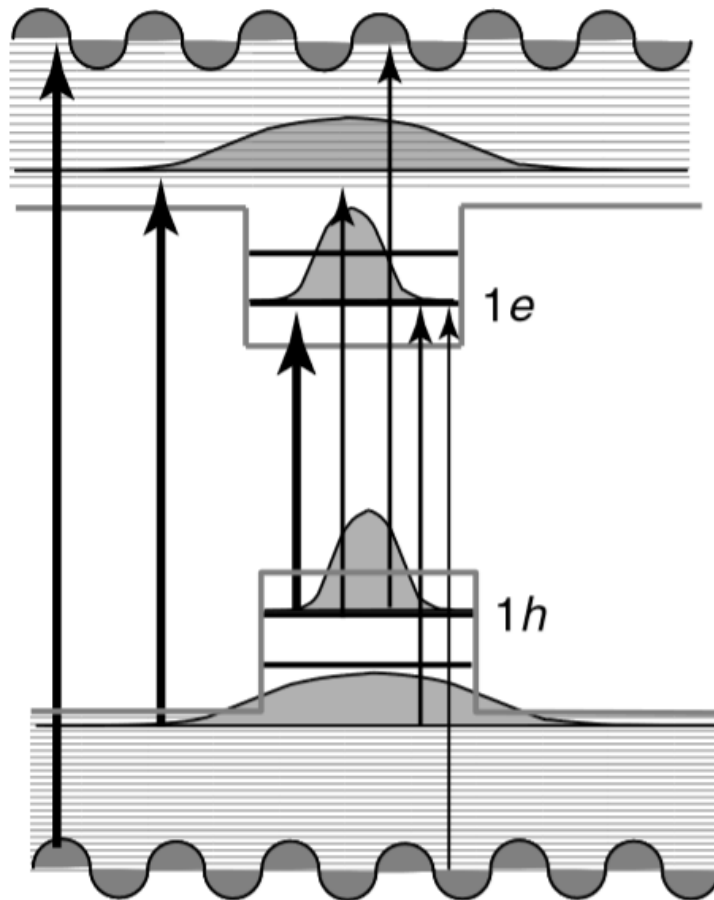
$$|d_{ex}|^2 = |F(0)|^2 N |d_{cv}|^2 = |d_{cv}|^2 N a/a_{ex}$$



- однофотонный переход возможен только в s-состояние экситона, т.к. в  $p$  состоянии:  $\varphi(0)=0$ ,  $d_{ex}=0$ , *запрещенное!*
- чем меньше экситон, тем больше ДМП в него, предел – экситон Френкеля
- чем больше  $n$ , тем больше  $a_{ex}$  – меньше ДМП, меньше интенсивность полосы экситона



# Иллюстрация зависимости ДМП между состояниями разной локализации



Волновые функции разной локализации

Толщина стрелки ~ величина ДМП (сила осц-ра)

# ДМП экситонов в модели Ванье-Мотта: резюме

- ДМП  $\sim$  амплитуде вероятности найти электрон и дырку на одном узле решетки  $F(r=0)$ , т.е., в s состоянии
- $|d_{ex}|^2 \sim |d_{cv}|^2 a/a_{ex}$
- Вывод: больше  $a_{ex}$  (делокализация), меньше ДМП экситона, т.к. в них дает вклад малая часть состояний e и h.
- ДМП в p-состояние экситона из  $|G\rangle$  равен 0. Запрещенный экситон.

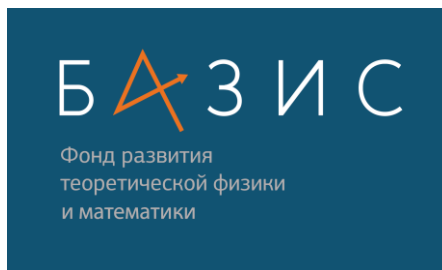
## *Лекция 10*

# **Физика органических полупроводников**

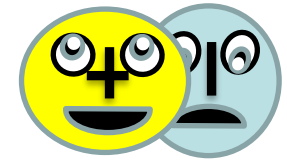
## *Свойства экситонов: спиновое состояние*

*Паращук Дмитрий Юрьевич*

*профессор  
физический факультет МГУ*



# Характеристики экситонов



- Радиус, среднее расстояние между электроном и дыркой
- Спектр состояний
  - ширина экситонной зоны для экситонов Френкеля
  - водородоподобная серия для экситонов Ванье
- Энергия связи
- Правила отбора (оптика),  $K_{ex}=0$ ; «запрещенные» экситоны
- 1D и 2D экситоны
- Дипольный момент перехода
- Спиновое состояние: синглетные ( $S=0$ ), триплетные ( $S=1$ )
- **Время жизни**
- Транспортная длина (обычно длина диффузии)
- Перенос энергии экситонами
  - механизм Ферстера
  - механизм Декстера
  - перенос излучением

# Спиновое состояние ЭКСИТОНОВ

- Модель Хаббарда
- Свойства триплетных экситонов

# Модель Хаббарда (John Hubbard, 1963)

- Раньше показали, что отталкивание электронов ( $ee$ ):
  - повышает энергию многоэлектронной системы
  - меньше в возбужденном состоянии – отсюда энергия связи экситонов
- Хаббард предложил учесть  $ee$ -отталкивание как контактное, т.е., на одном узле (параметр  $U$ )
- Простейшая модель: 1D цепь, параметры  $\beta$ ,  $U$



# 1D гамильтониан Хюккеля (модель сильно связанных электронов): формализм вторичного квантования

Запишем энергию:

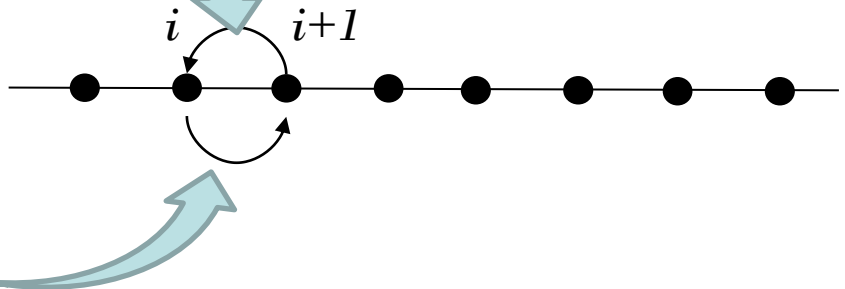
$$E = \langle \psi | H | \psi \rangle = \langle \sum_r c_r \varphi_r | H | \sum_s c_s \varphi_s \rangle = \text{диаг. член} +$$

$$+ \sum_{r,s} c_r^* c_s \beta \delta_{r,s+1} = \text{диаг. член.} + \beta \underbrace{\sum_i (c_i^* c_{i+1} + c_{i+1}^* c_i)}_{2p_{i,i+1} \text{ порядок связи}} \quad V_{rs} = \langle \varphi_r | H | \varphi_s \rangle = \beta$$

Вторичное квантование: «заменяем» коэфф-ты  $c_i$  на операторы  $\hat{c}_i$ :

недиаг. член:

$$H_{HUC} = \beta \sum_{i,\sigma} (c_{i,\sigma}^+ c_{i+1,\sigma} + c_{i+1,\sigma}^+ c_{i,\sigma})$$



✓ Можно записать  $H$  через оператор порядков связей

# 1D гамильтониан Хаббарда: учет контактного электрон-электронного отталкивания

$$H = H_{HUC} + H_{ee}$$

$$H_{ee} = U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} \quad U > 0$$

$$H = \beta \sum_{i,\sigma} (c_{i,\sigma}^+ c_{i+1,\sigma} + c_{i+1,\sigma}^+ c_{i,\sigma}) + U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow}$$

$$n_{i,\sigma} = c_{i,\sigma}^+ c_{i,\sigma} : \{0,1\}$$

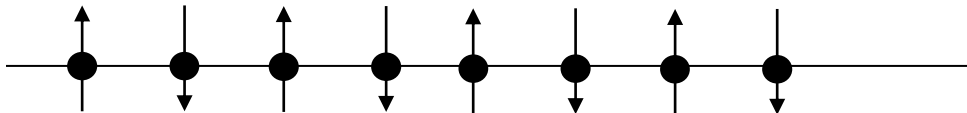
$$\sigma = \{\uparrow, \downarrow\}$$

отталкивание только,  
когда на узле 2 электрона,  $U$

Рассмотрим предельный случай: кулоновское отталкивание ( $U$ )  $\gg$  кинетическая энергия ( $\beta$ )  
электронам не выгодно быть по два на одном узле



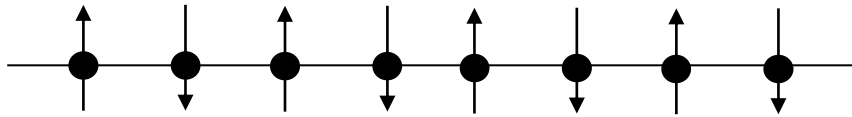
Основное состояние цепи:



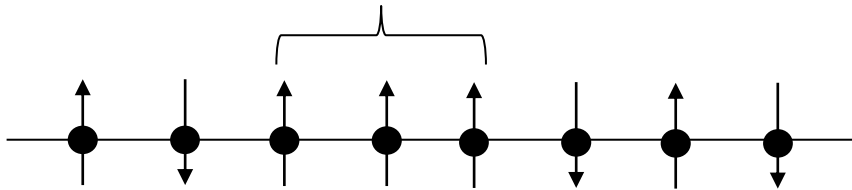
- ✓ Антиферромагнитная цепочка Гейзенберга
- ✓  $S=0$

# Антиферромагнитная цепочка Гейзенберга: низшее возбужденное состояние в пределе сильных корреляций

$$H = \beta \sum_{i,\sigma} (c_{i,\sigma}^+ c_{i+1,\sigma} + c_{i+1,\sigma}^+ c_{i,\sigma}) + U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} \quad n_{i,\sigma} = c_{i,\sigma}^+ c_{i,\sigma} : \{0,1\}$$

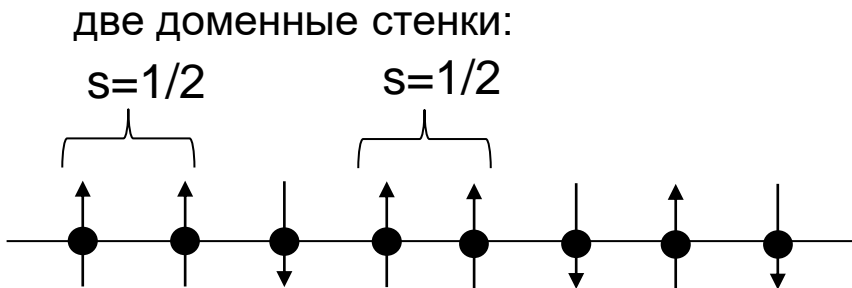


Основное состояние  $|G\rangle$ ,  $S=0$



Низшее возбуждение  $|1\rangle$ ,  $S=1$   
 энергия  $E \sim \beta(\beta/U)k \sim k_B T_N$  (температура Нееля)  
 спиновая волна – магнон (квазичастица),

Овчинников А.А. ЖЭТФ **57**, 2137 (1969)

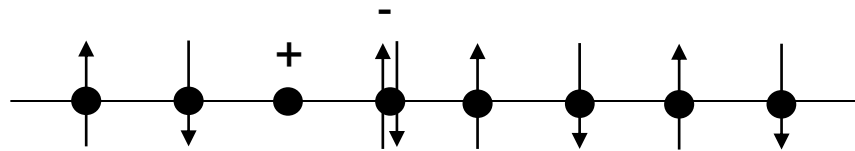


Низшее возбуждение:

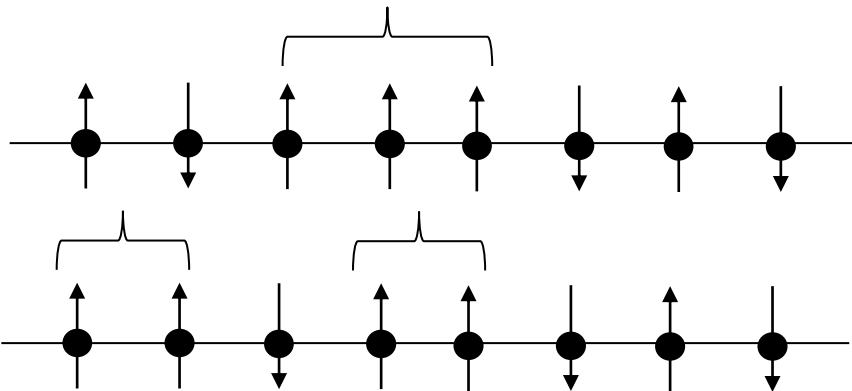
- триплет  $S=1$
- ДМП = 0

# Антиферромагнитная цепочка Гейзенберга: возбужденные состояния, $U \gg \beta$

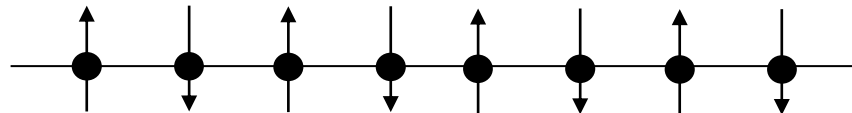
$$H = \beta \sum_{i,\sigma} (c_{i,\sigma}^+ c_{i+1,\sigma} + c_{i+1,\sigma}^+ c_{i,\sigma}) + U \sum_i n_{i,\uparrow} n_{i,\downarrow} \quad n_{i,\sigma} = c_{i,\sigma}^+ c_{i,\sigma} : \{0,1\}$$



Возбужденное состояние, аналог свободной e-h пары (вырождено), энергия  $\sim U$ ,  $S=0$ ,  $|\text{ДМП}| > 0$



$|1\rangle$ , энергия  $\beta(\beta/U) \ll U$   
 $S=1$ ,  $|\text{ДМП}|=0$ , магноны



Основное состояние  $|G\rangle$ ,  $S=0$

# Триплетные экситоны (I)

- Переход в  $|G\rangle$  запрещен по спину, в пределе сильных корреляций ДМП=0
- Триплетные экситоны должны долго жить (транспорт на большие расстояния)
- Излучательный переход: фосфоресценция

# Триплетные экситоны (II)

- Модель Хаббарда указывает, что триплетные возбужденные состояния (экситоны) ниже синглетных.
- Синглет-триплетное расщепление  $E_{ST}$  зависит от делокализации волновых функций
- Больше делокализация – меньше  $E_{ST}$
- В органике  $E_{ST} \sim 0.5\text{--}1$  эВ

# Модели: экситоны Френкеля (Ф), Ванье-Мотта (ВМ), Хаббарда (Х)

- В модели Ф и Х полагается, что кинетическая энергия электронов  $\beta \ll U$  (энергия ее взаимодействия).
- В модели Х энергия дипольно-разрешенных переходов  $\sim U$  (“экситонов” или e-h пар)
- Состояния  $S=1$ : В Ф это триплетные экситоны, в Х это магноны ( $\langle 1 | \text{ДМП} | 0 \rangle = 0$ ). В ВМ  $E_{ST} \rightarrow 0$ , в Х  $E_{ST} \sim U$ .
- В простейшей модели Ф не нужно перекрывания ВФ соседних узлов, в модели Х - нужно.

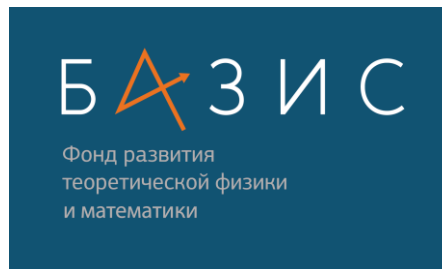
## *Лекция 10*

# **Физика органических полупроводников**

Экситоны. Симметрия состояний ( $A_g$ ,  $B_u$ )

Паращук Дмитрий Юрьевич

*профессор  
физический факультет МГУ*



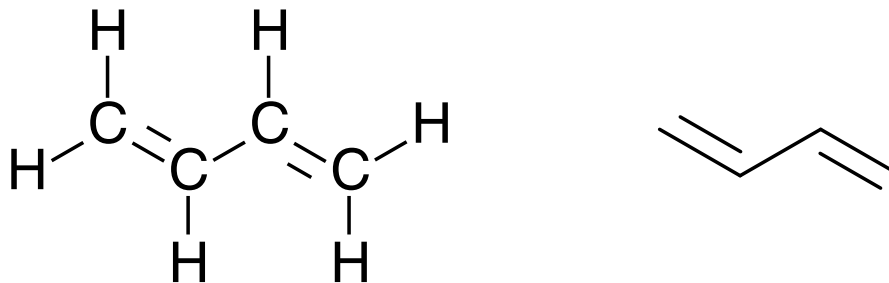


# Симметрия орбиталей и состояний (на примере 1D)

- $A_g$  – четные,  $B_u$  – нечетные состояния (ВФ)
- Последовательность состояний разной четности в одноэлектронной модели
- Электронные корреляции и спектр состояний разной четности

# Симметрия ВФ полиенов

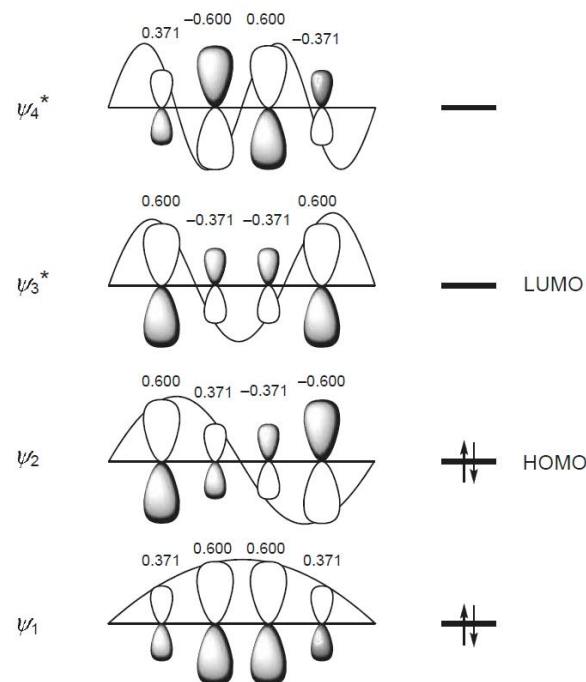
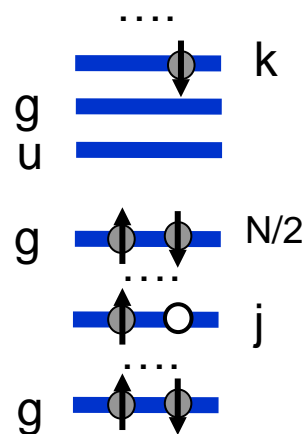
(линейных centrosимметричных молекул)



группа симметрии  $C_{2h}$ : «вертик.» ось и «горизонт.» плоскость симметрии

- $A_g$  – четные состояния, при  $r \rightarrow -r$ :  $\Psi \rightarrow \Psi$
- $B_u$  – нечетные состояния, при  $r \rightarrow -r$ :  $\Psi \rightarrow -\Psi$
- $A, B$  – индексы симметрии относительно поворота (ось 2-го порядка)
- $g, u$  – индексы симметрии относительно инверсии (от нем. gerade – четный, ungerade – нечетный)
- $A_g$  состояние называют полносимметричным
- для краткости ниже для МО используются только индексы  $g$  или  $u$  вместо  $A_g$  и  $B_u$ .

# Симметрия мол.орбиталей (линейные полиены)

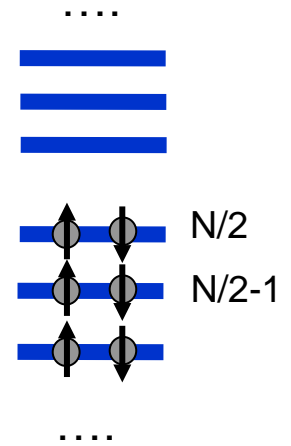


- g – четная, u – нечетная МО
- Последовательность g u g u g u... (в порядке возрастания энергии)

# ВФ в методе МО (модель Хюккеля): ОСНОВНОЕ СОСТОЯНИЕ

слейтеровский детерминант:

$$|G\rangle = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(2)\alpha(2) & \cdots & \psi_1(N)\alpha(N) \\ \psi_1(1)\beta(1) & \psi_1(2)\beta(2) & \cdots & \psi_1(N)\beta(N) \\ \psi_2(1)\alpha(1) & \psi_2(2)\alpha(2) & \cdots & \psi_2(N)\alpha(N) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \psi_{N/2}(1)\alpha(1) & \psi_{N/2}(2)\alpha(2) & \cdots & \psi_{N/2}(N)\alpha(N) \\ \psi_{N/2}(1)\beta(1) & \psi_{N/2}(2)\beta(2) & \cdots & \psi_{N/2}(N)\beta(N) \end{vmatrix}$$



строки – номера МО с учетом спина

столбец  $i$  – состояния электрона с номером  $i$

$\alpha, \beta$  – спиновые ВФ

Символическая запись:

$$|G\rangle = | \psi_1 \overline{\psi}_1 \psi_2 \overline{\psi}_2 \cdots \psi_{N/2} \overline{\psi}_{N/2} >$$

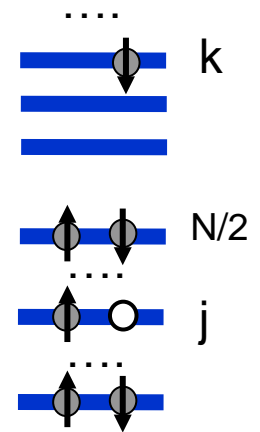
строки: 1, 2, 3, 4..... N-1, N

# ВФ в методе МО (модель Хюккеля): возбужденное состояние

слейтеровский детерминант (СД):

$$|1\rangle = |\psi_1 \bar{\psi}_1 \psi_2 \bar{\psi}_2 \dots \psi_j \bar{\psi}_k \dots \psi_{N/2} \bar{\psi}_{N/2} \rangle$$

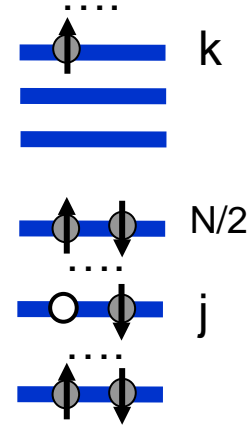
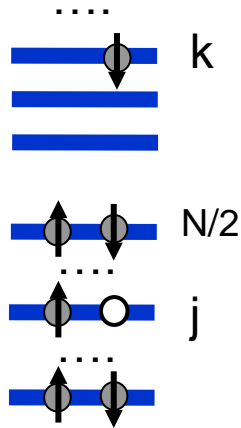
строки: 1, 2, 3, 4..... j, k... N-1, N



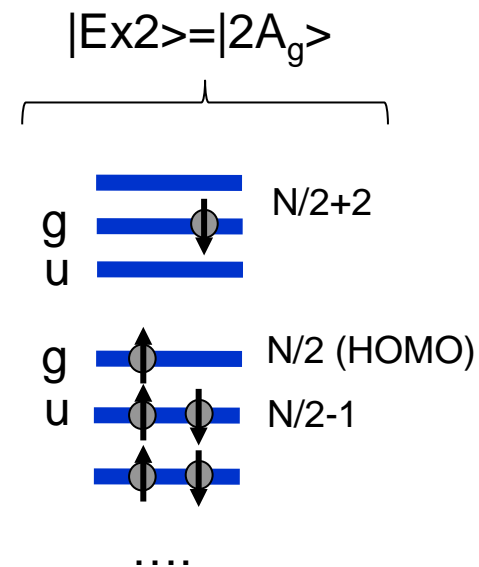
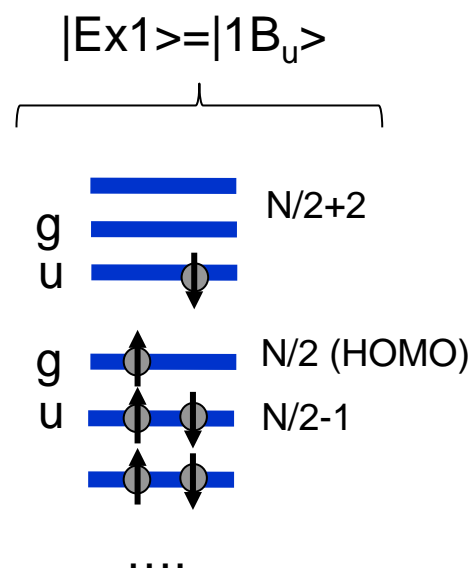
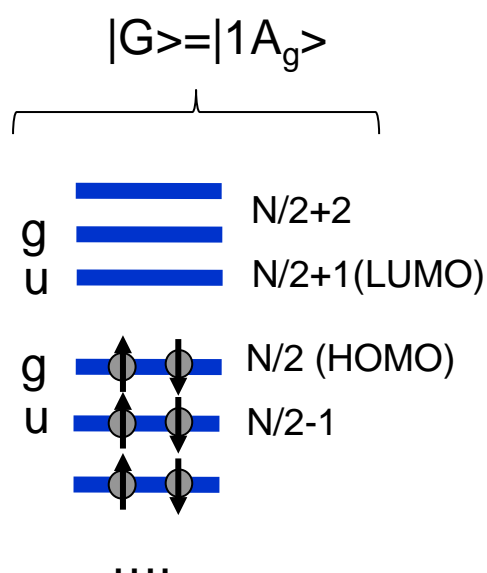
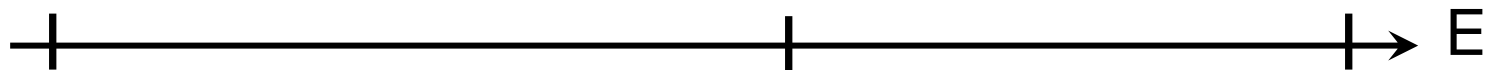
# ВФ в методе МО (модель Хюккеля): возбужденное состояние

строки: 1, 2, 3, 4..... j, k... N-1, N

$$|1\rangle = (|\psi_1\bar{\psi}_1\psi_2\bar{\psi}_2 \dots \psi_j\bar{\psi}_k \dots \psi_{N/2}\bar{\psi}_{N/2} \rangle + |\psi_1\bar{\psi}_1\psi_2\bar{\psi}_2 \dots \psi_k\bar{\psi}_j \dots \psi_{N/2}\bar{\psi}_{N/2} \rangle) / \sqrt{2}$$



# Симметрия орбиталей и состояний (модель Хюккеля)



1. Полностью заполненные состояния  $u$  дают  $A_g$  симметрию полной ВФ (слейтеровского детерминанта, СД), см  $|G\rangle$

2. Полузаполненное состояние  $u$  дает  $B_u$  симметрию СД (полной ВФ), см  $|Ex1\rangle$

3. Если полузаполнены только  $g$  состояния, то полная ВФ имеет симметрию  $A_g$ , см.  $|Ex2\rangle$

- 1, 2, 3 следуют из структуры СД, т.к. в него входят произведения МО (из-за этого произведение двух МО типа  $u$  не дает смены знака СД)

# Дипольный момент перехода (ДМП)

$$\text{ДМП} = \langle Ex | \mathbf{d} | G \rangle$$

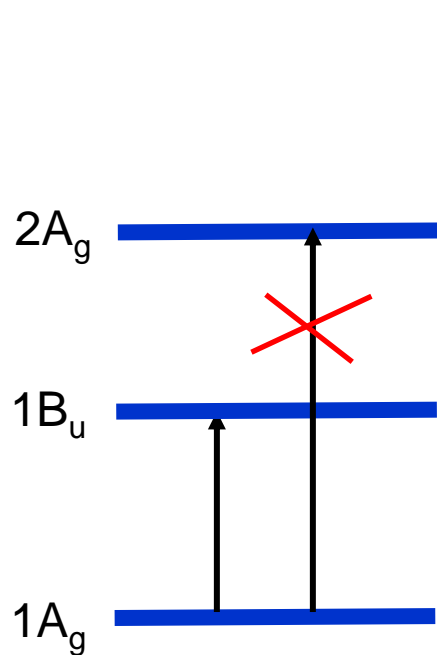
Дипольный переход может быть запрещен правилами отбора (по симметрии):

$$\langle Ex | \mathbf{d} | G \rangle = 0$$

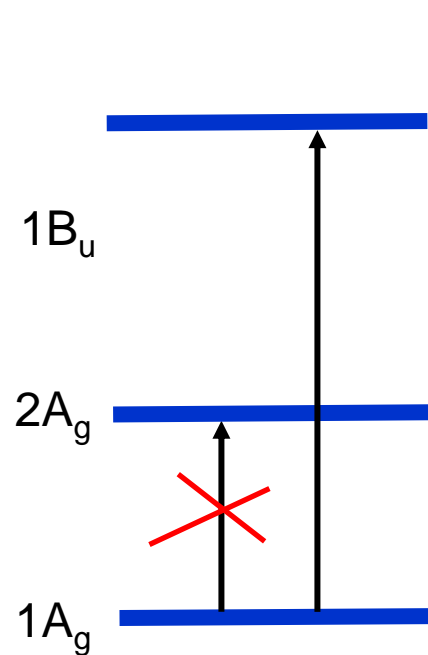
- ДМП  $\neq 0$  (точнее – нет запрета) между состояниями разной четности (правило отбора)
  - $|G\rangle$  в полиенах (и обычно в др. молекулах) полносимметрично (ВФ без узлов), т.е.  $A_g$
  - Если  $|Ex\rangle$  имеет симметрию, совпадающую с  $|G\rangle$  ( $A_g$ ), то ДМП=0
  - ДМП  $\neq 0$  (точнее нет запрета), если  $|Ex\rangle$  имеет симметрию  $B_u$
- ✓ Разделение только на  $A_g$  и  $B_u$  состояния справедливо для 1D систем с центром инверсии, например, полиенов. Для др. молекул симметрия ВФ может быть более богатой (например,  $A_g$ ,  $B_u$ ,  $A_u$ ,  $B_g$ ).



# Последовательность состояний (молекулы с центром инверсии)



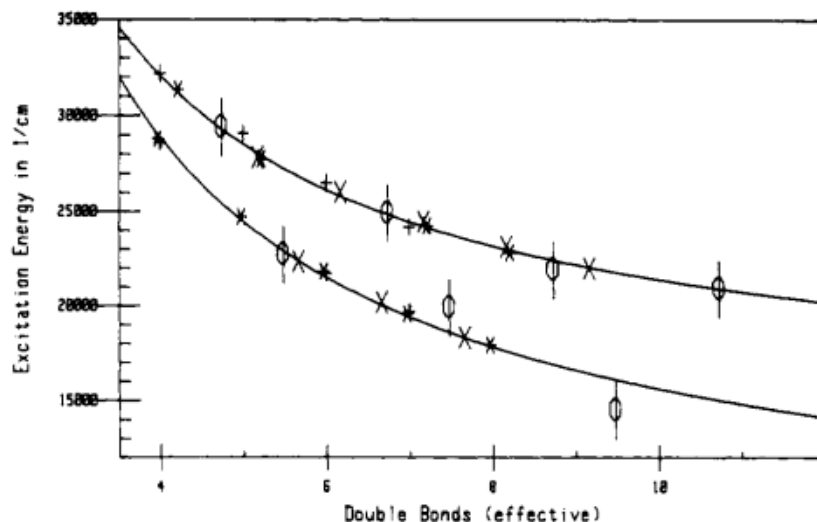
нет ее корреляций  
(модель Хюккеля)



сильные ее корреляции  
(модель Хаббарда)

# Экспериментальные данные: оптическая щель от длины цепи

Chemical Reviews, 1993, Vol. 93, No. 1 45



**Figure 7.** Universal curves for  $2^1A_g$  and  $1^1B_u$  excitation energies versus the effective number of conjugated double bonds. The line for  $1^1B_u$  energy (upper curve) is  $\bar{\nu} = 14\,250\text{ cm}^{-1} + 71\,000\text{ cm}^{-1}/n_{\text{eff}}$ ; the line for  $2^1A_g$  energy (lower curve) is  $\bar{\nu} = 6800\text{ cm}^{-1} + 88300\text{ cm}^{-1}/n_{\text{eff}}$ . There are 18 experimental points on the upper curve: 9 plotted as \* and I for unsubstituted and alkyl-substituted polyenes, respectively ( $n_{\text{eff}} = n$ ), 5 plotted as + for diphenylpolyenes ( $n_{\text{eff}} = n + 3.2$ ), and 4 plotted as  $\phi$  for  $\beta$ -carotene oligomers ( $n_{\text{eff}} = n - 0.3$ ). There are 14 experimental points on the lower curve: 8 plotted as \* and I for unsubstituted and alkyl-substituted polyenes, respectively ( $n_{\text{eff}} = n$ ), 3 plotted as + for diphenylpolyenes ( $n_{\text{eff}} = n + 1.7$ ), and 3 plotted as  $\phi$  for  $\beta$ -carotene oligomers ( $n_{\text{eff}} = n + 0.5$ ).

$$E_g = \frac{A}{N} + B$$

# Контрольные вопросы

- Как соотносятся дипольные моменты перехода (ДМП) молекулы и в состоянии экситона Френкеля (т.е. кристалла из этих молекул)
- Как зависит ДМП от радиуса экситона (ВМ)?
- Объясните почему поглощение серии экситонов ВМ  $n=1,2,\dots$  имеет спадающую интенсивность с  $n$ .
- Сформулируйте основные положения модели Хаббарда.
- Изобразите графически основное и возбужденное состояния одномерной цепочки в модели Хаббарда в пределе сильных корреляций.
- В одномерной модели Хаббарда в пределе сильных корреляций, чему равен спин основного и низшего возбужденных состояний? Чему равен дипольный момент перехода между этими состояниями?
- Что такое дипольно-запрещенный экситон?
- В чем отличие фосфоресценции и флуоресценции?

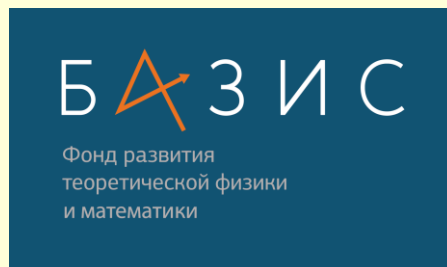
# *Лекция 11*

## **Физика органических полупроводников**

### **Движение атомных остовов**

Паращук Дмитрий Юрьевич

*профессор  
физический факультет МГУ*



# Движение атомных остовов

- Адиабатическое приближение (Борна-Оппенгеймера)
- Колебательная структура в спектрах поглощения и люминесценции. Принцип Франка-Кондона
- Примеры спектров ФЛ и поглощения
- Экситоны Ванье-Мотта в цепях ПДА

# Движение атомных остовов (АО)

- В возбужденном состоянии молекула имеет др. геометрию, силовые константы, напр., этилен
- Методы, чувствительные к движению АО:
  - прямые: ИК и КР спектроскопия
  - косвенно: оптические спектр-я
    - переходы между разными электронными состояниями: уширение, тонкая структура (steady state)
    - время разрешенные методы: кинетика (time-resolved)

# Адиабатическое приближение (Борна-Оппенгеймера)

$$\Psi_{n,v}(r, R) = \Phi_{n,v}(R) \psi_n(r, R)$$

$n/v$  –электронные/колебательные состояния

- Из-за отличия масс атомных остовов и электронов ( $M_C \gg m$ ), волновую функцию системы можно факторизовать, малый параметр  $(m/M_C)^{1/4} \approx 10^{-2}$
- Движение ядер не вызывает электронные переходы ( $W, E_g \gg \hbar\Omega$ ) или  $\partial/\partial R \rightarrow 0$
- Электронно-колебательные термы

# Неадиабатические члены

$$\Psi_{n,v}(r, R) = \Phi_{n,v}(R) \psi_n(r, R)$$

$$A_{n'n} = -\frac{\hbar^2}{M} \langle \psi_{n'} \left| \frac{\partial}{\partial R} \right| \psi_n \rangle$$

$$\text{Член в } H_{n'} = A_{n'n} \frac{\partial \Phi_n}{\partial R}$$

$$B_{n'n} = -\frac{\hbar^2}{2M} \langle \psi_{n'} \left| \frac{\partial^2}{\partial R^2} \right| \psi_n \rangle$$

$$\text{Член в } H_{n'} = B_{n'n} \Phi_n$$

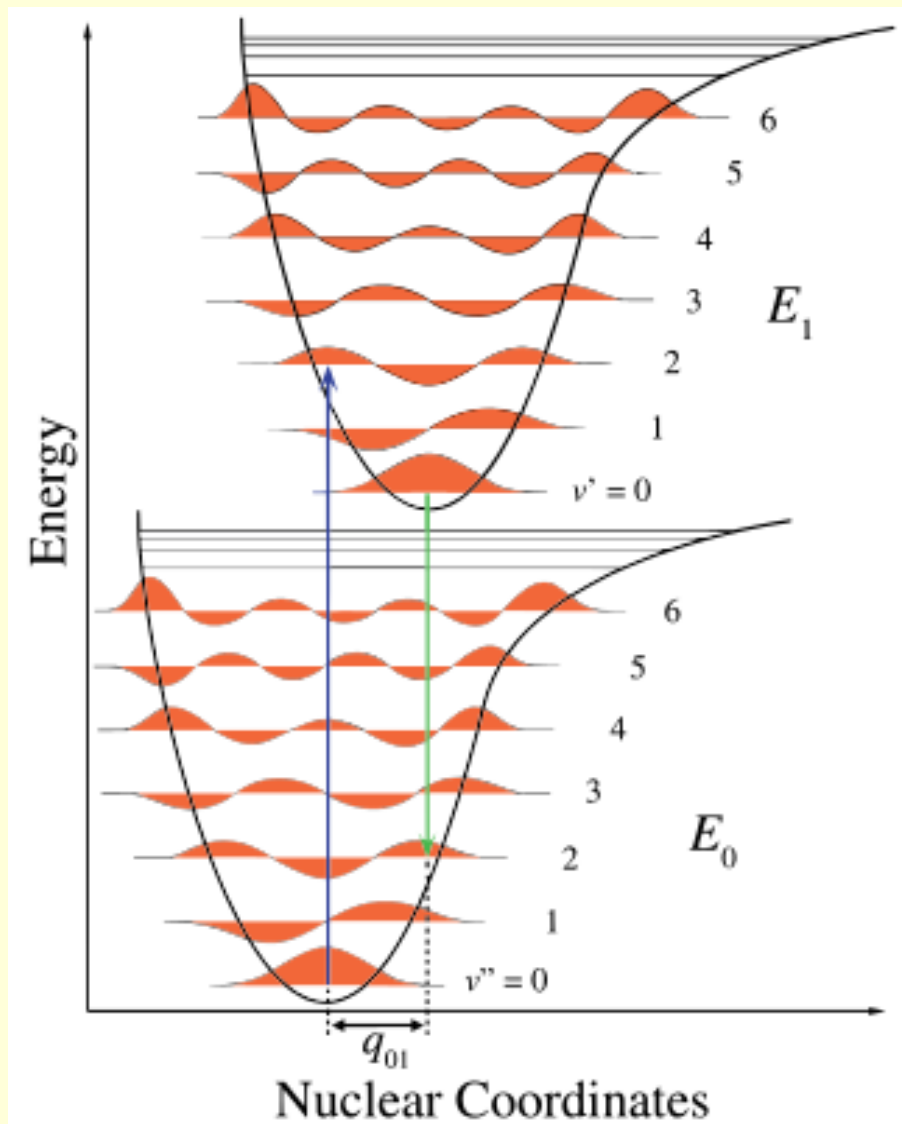
По повторяющимся индексам суммирование



# Электронно-колебательные термы

Электронное  
возбужденное  
состояние

Основное  
электронное  
состояние



# Дипольный момент перехода

$$\vec{d} = \sum_i e(\vec{r}_i - \vec{R}_i)$$

$$\begin{aligned} \langle n', v' | \vec{d} | n, v \rangle &= \\ \int \Phi_{n', v'}^*(\mathbf{R}) \psi_{n'}^*(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \vec{d}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \Phi_{n, v}(\mathbf{R}) \psi_n(\mathbf{r}, \mathbf{R}) d\mathbf{r} d\mathbf{R} &= \\ \int \Phi_{n', v'}^*(\mathbf{R}) \vec{d}_{n'n}(\mathbf{R}) \Phi_{n, v}(\mathbf{R}) d\mathbf{R} &= \vec{d}_{n'n} \underbrace{\langle n', v' | n, v \rangle}_{\text{факторы Франка-Кондона, FC}} \end{aligned}$$

приближение Кондона

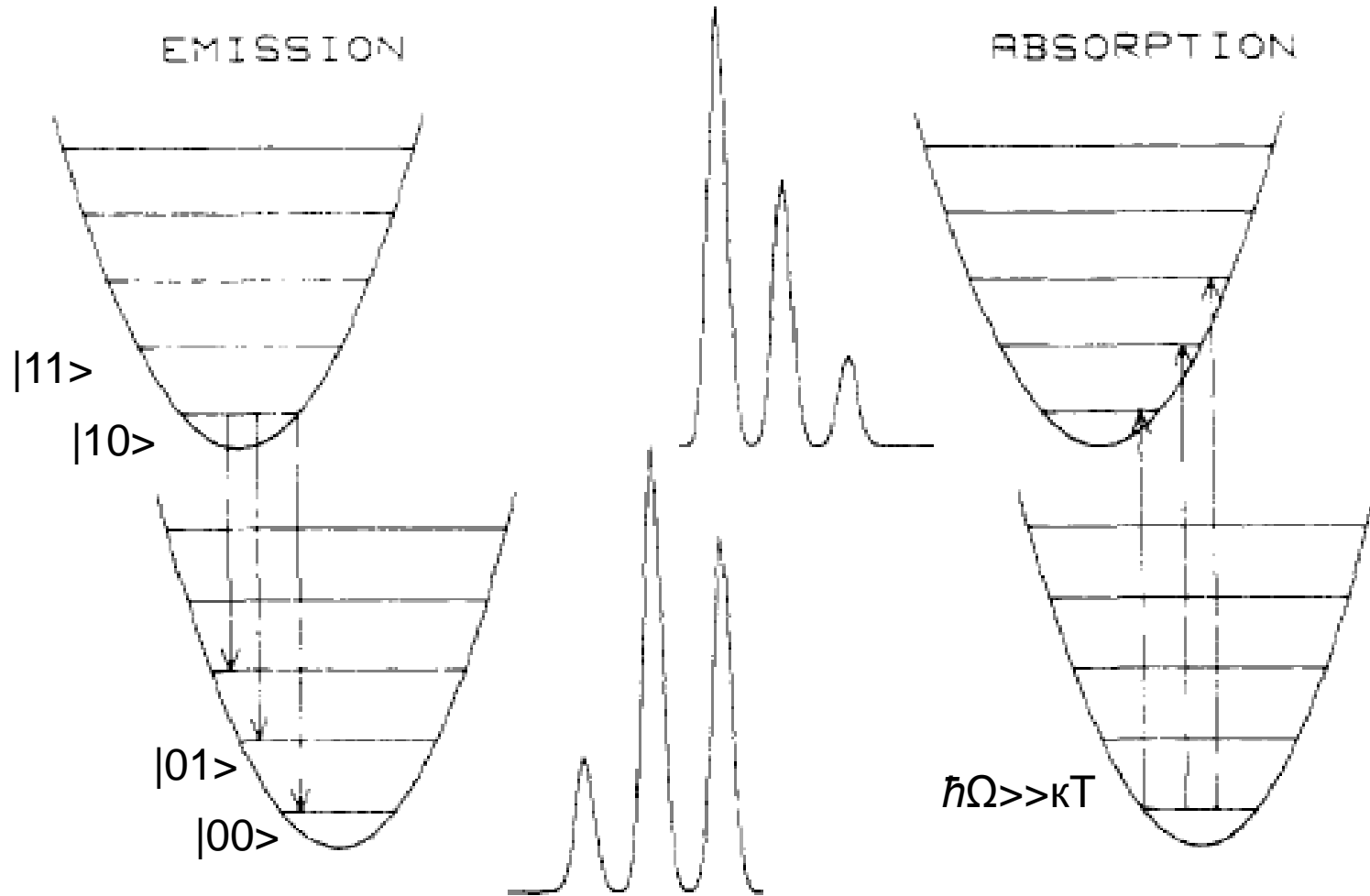
$$d_{n'n} = \text{const}$$

факторы  
Франка-Кондона, FC

Интенсивность (поглощения, ФЛ):

$$I \sim |\langle n', v' | \vec{d} | n, v \rangle|^2 = |\vec{d}_{n'n}|^2 |\langle n', v' | n, v \rangle|^2 = |\vec{d}_{n'n}|^2 |FC|^2$$

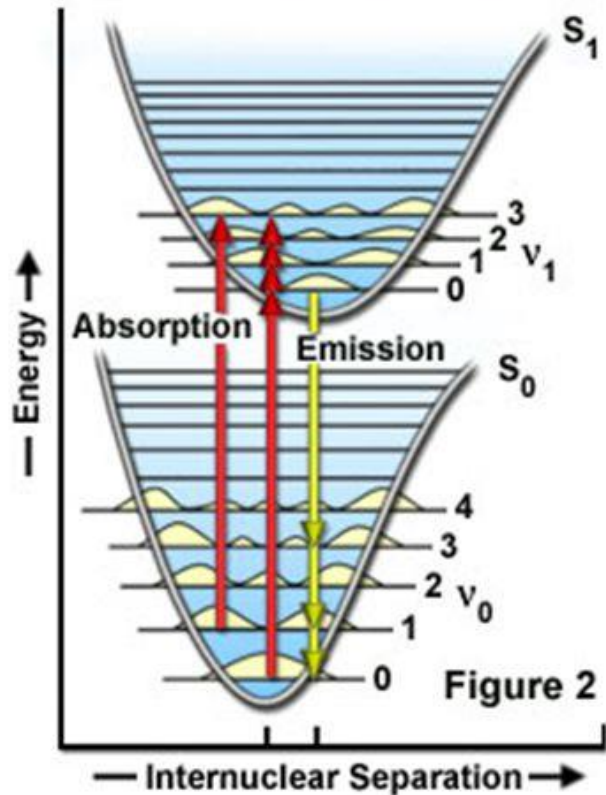
# Спектры поглощения и ФЛ молекул



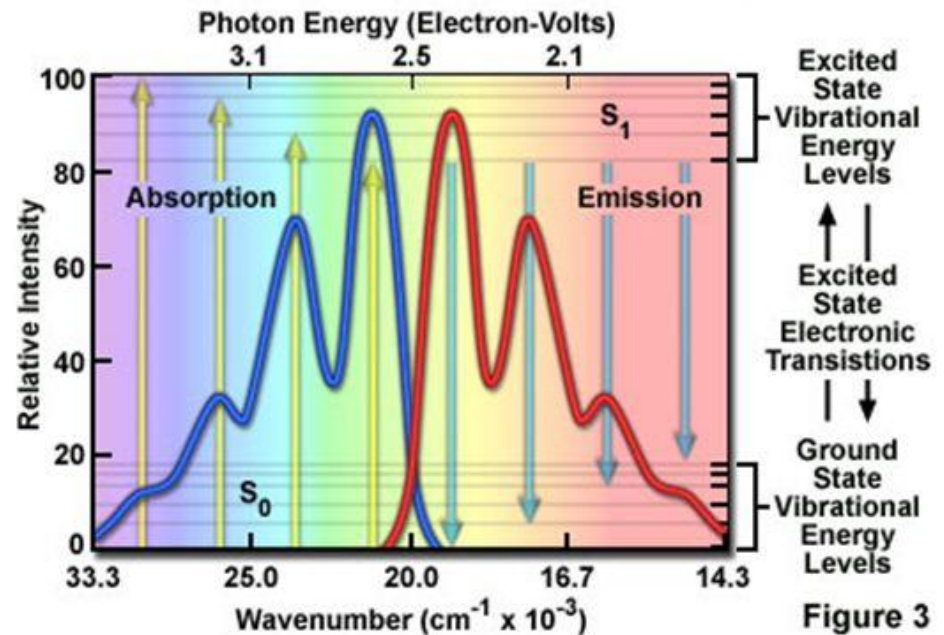
- Люминесценция идет с низшего колебательного состояния (аналог правила Каши)
- Квантовый выход люминесценции не зависит от энергии фотона (закон Вавилова)
- Зеркальная симметрия спектров поглощения и люминесценции (правило Левшина, подразумевает двойное гармоническое приближение)

# Mirror image

Franck-Condon Energy Diagram



Electronic Absorption and Emission Bands



# Дипольный момент перехода (ДМП) между электронно-колебательными состояниями

- Принцип Франка-Кондона
- Приближение Кондона (ДМП не зависит от координат ядер)
- Приближение Герцберга-Теллера ( $\sim \partial \text{ДМП} / \partial R$ )
- Двойное гармоническое приближение
- Факторы Франка-Кондона (параметр Хуанга-Риса)

# Параметр Хуанга-Риса (Huang-Rhys)

- безразмерное смещение:  $\Delta = \frac{\Delta R}{x_0} = \Delta R \sqrt{M\Omega/\hbar},$

$x_0$  — характерное смещение гарм. осц-ра массой  $M$  и частотой  $\Omega$  в основном состоянии

- параметр Хуанга-Риса:  $S = \frac{\Delta^2}{2}$

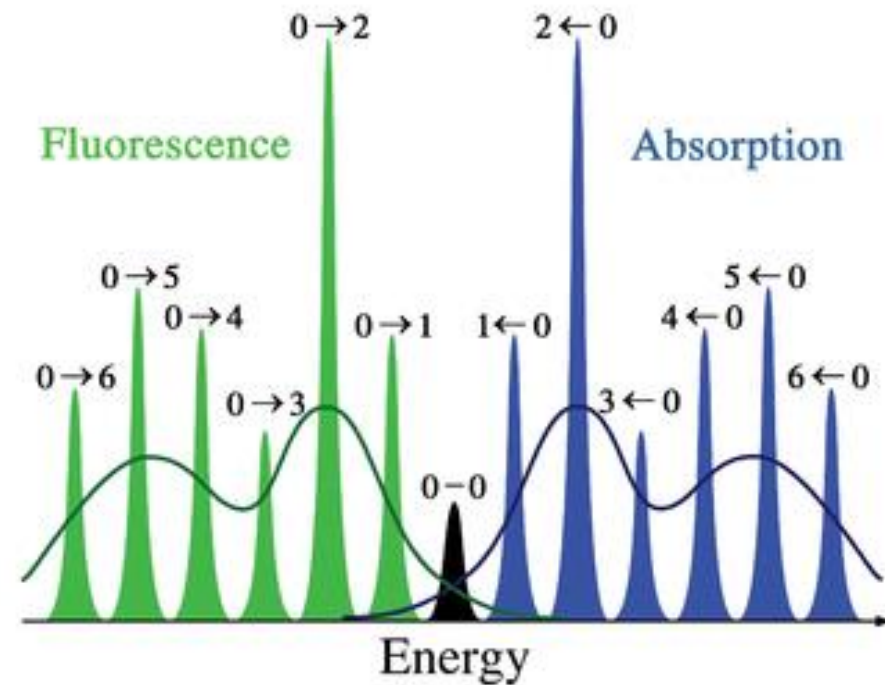
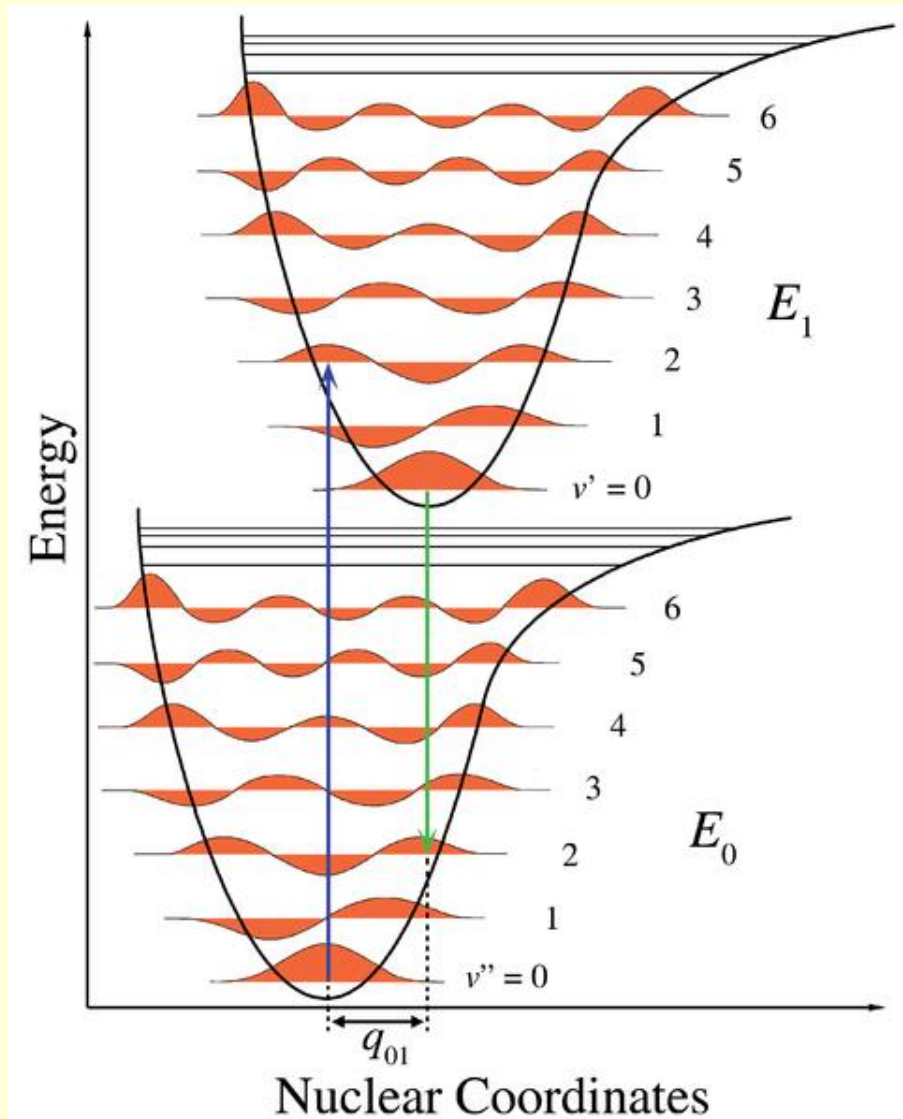
- тогда факторы ФК (двойное гармоническое приближение):

$$FC^2 = |\langle n|0\rangle|^2 = \frac{e^{-S} S^n}{n!}$$

- Один параметр  $S$  описывает все  $FC$

# ДЗ

Колебательная структура спектров поглощения и флуоресценции  
*В чем ошибка на рисунках? (рис. из википедии)*



# СТОКСОВ СДВИГ

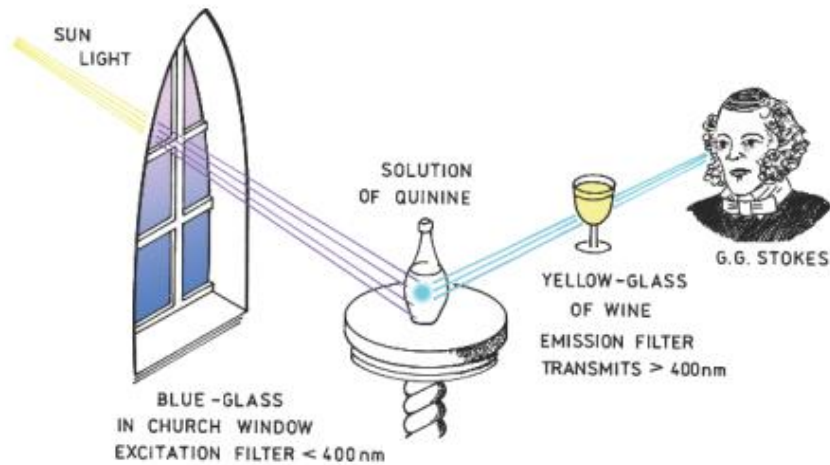
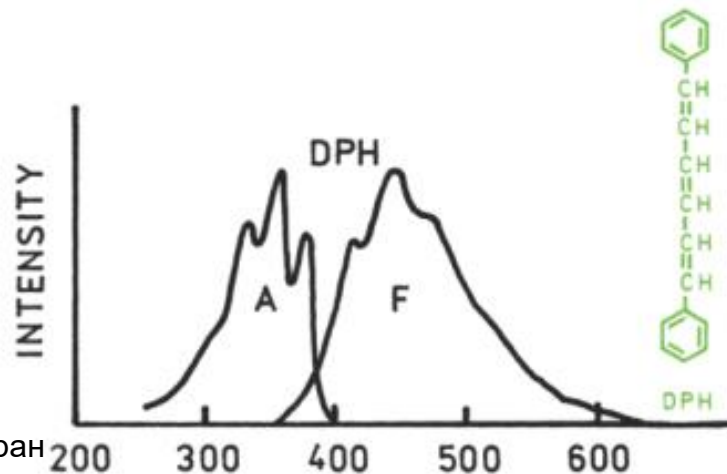
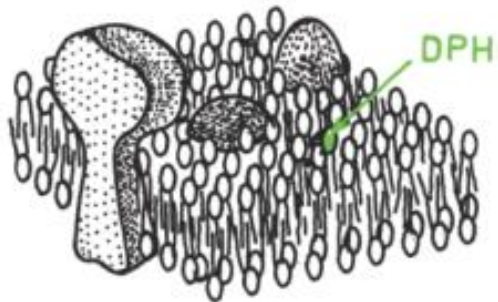


Figure 1.6. Experimental schematic for detection of the Stokes shift.

$$E_{Stokes} = (2S - 1)\hbar\Omega$$

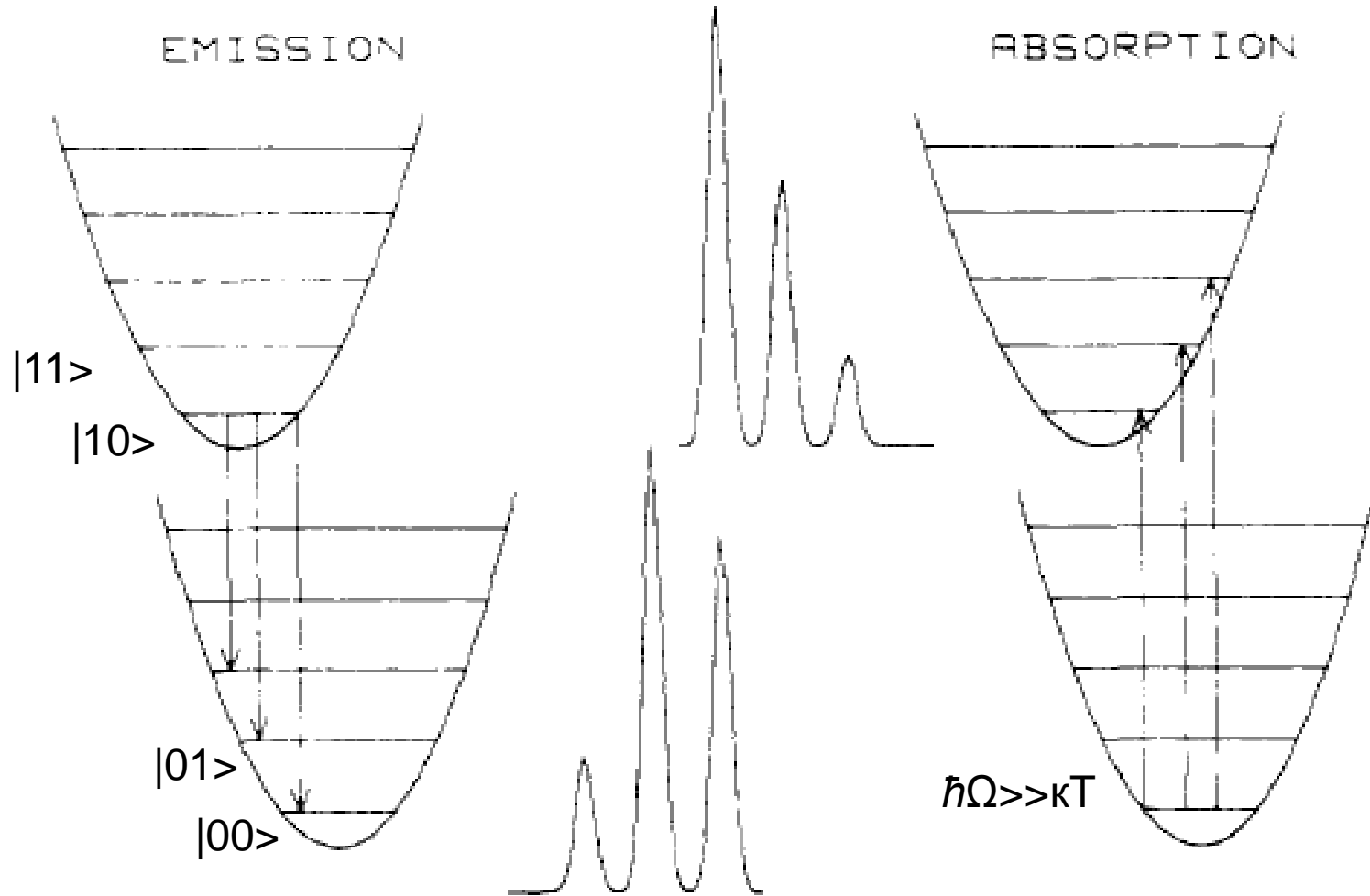
( $S > 1/2$ )



Дифенилгексатриен – зонд для клеточных мембран



# Спектры поглощения и ФЛ молекул



- Люминесценция идет с низшего колебательного состояния (аналог правила Каши)
- Квантовый выход люминесценции не зависит от энергии фотона (закон Вавилова)
- Зеркальная симметрия спектров поглощения и люминесценции (правило Левшина, подразумевает двойное гармоническое приближение)
- При  $S=1$  интенсивности 00 и 01(10) пиков равны

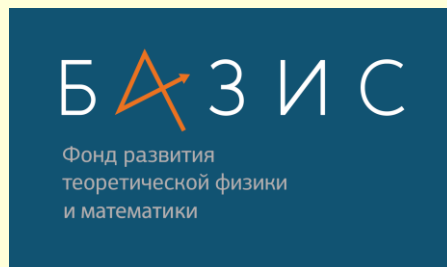
# Лекция 12

## **Физика органических полупроводников**

### **Движение атомных остовов (продолжение)**

Паращук Дмитрий Юрьевич

*профессор  
физический факультет МГУ*



# Движение атомных остовов

- Адиабатическое приближение
- Колебательная структура в спектрах поглощения и люминесценции. Принцип Франка-Кондона
- Примеры спектров ФЛ и поглощения
- Экситоны Ванье-Мотта в цепях ПДА

# Спектры поглощения и фотолюминесценции (антрацен и тетрацен)

8

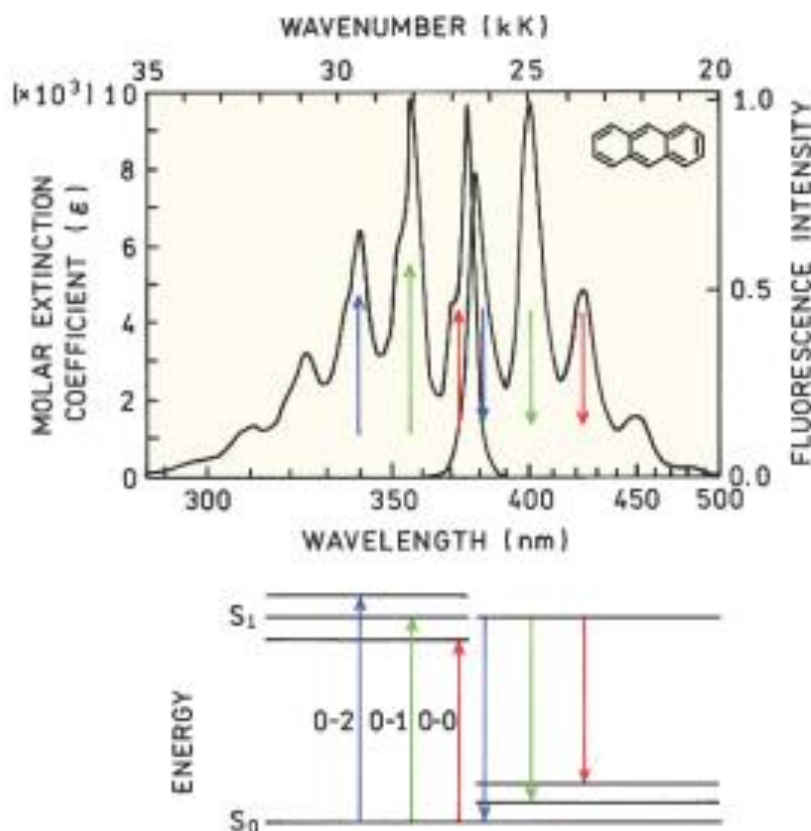
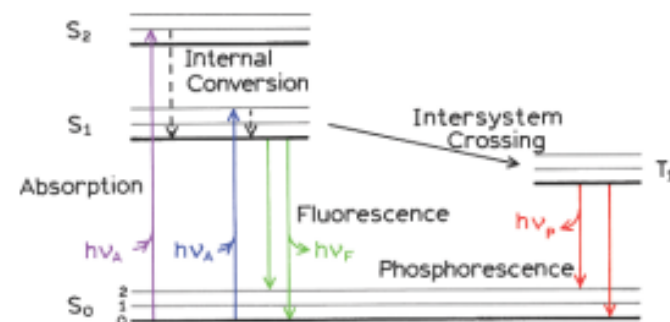


Figure 1.8. Mirror-image rule and Franck-Condon factors. The absorption and emission spectra are for anthracene. The numbers 0, 1, and 2 refer to vibrational energy levels. From [11].

5



J. Chem. Phys. 133, 144506 (2010)

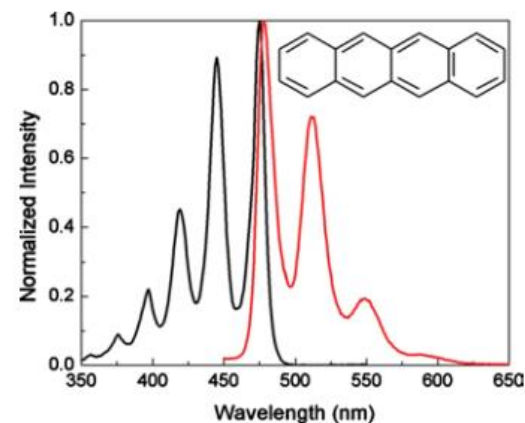


FIG. 1. Normalized steady state absorption (black) overlapped with the steady state fluorescence (red) of the tetracene monomer in toluene illustrating the vibronic structure and small Stokes shift of monomeric tetracene.

- 00 полосы ФЛ и поглощения перекрываются – резонансная ФЛ

# Расчетные спектры поглощения и ФЛ для двух колебательных мод (частоты отличаются в 10 раз)

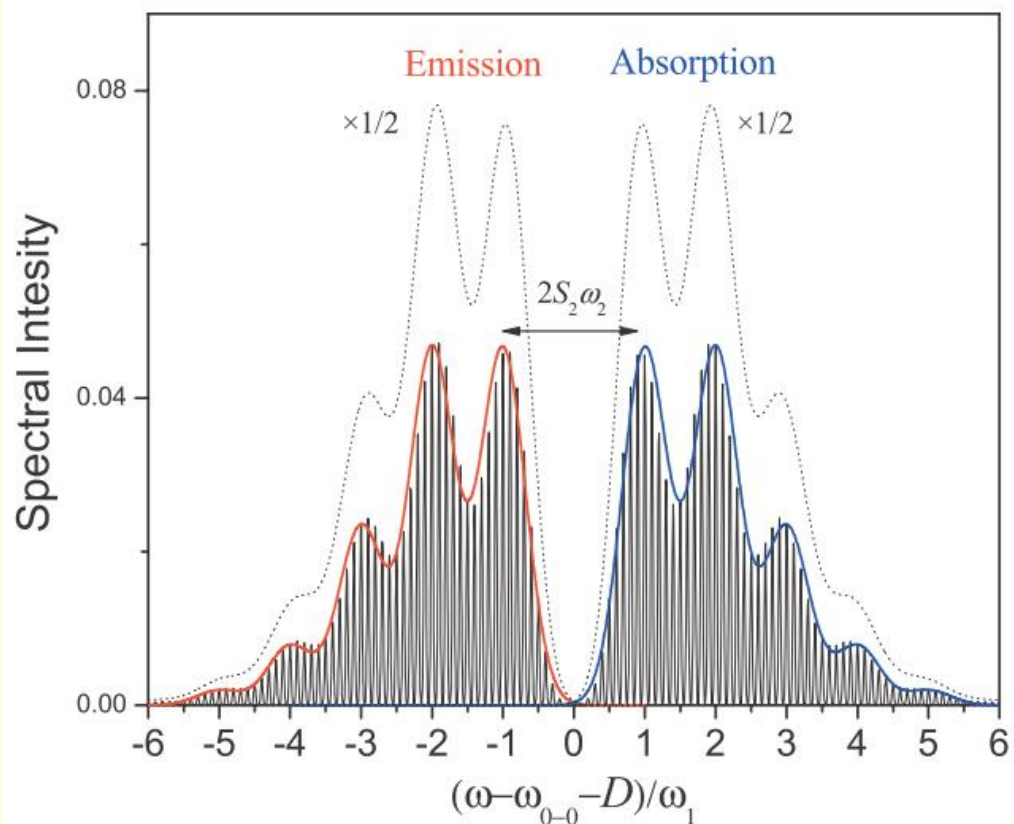
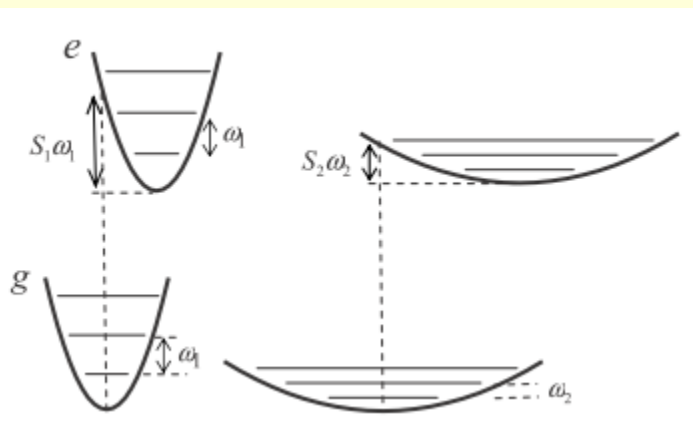
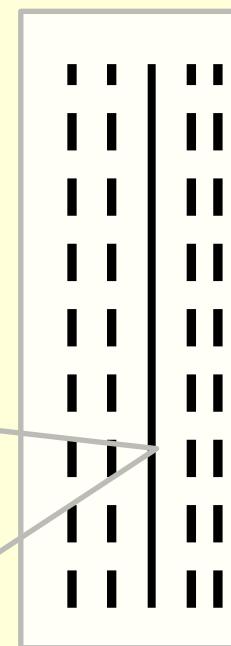
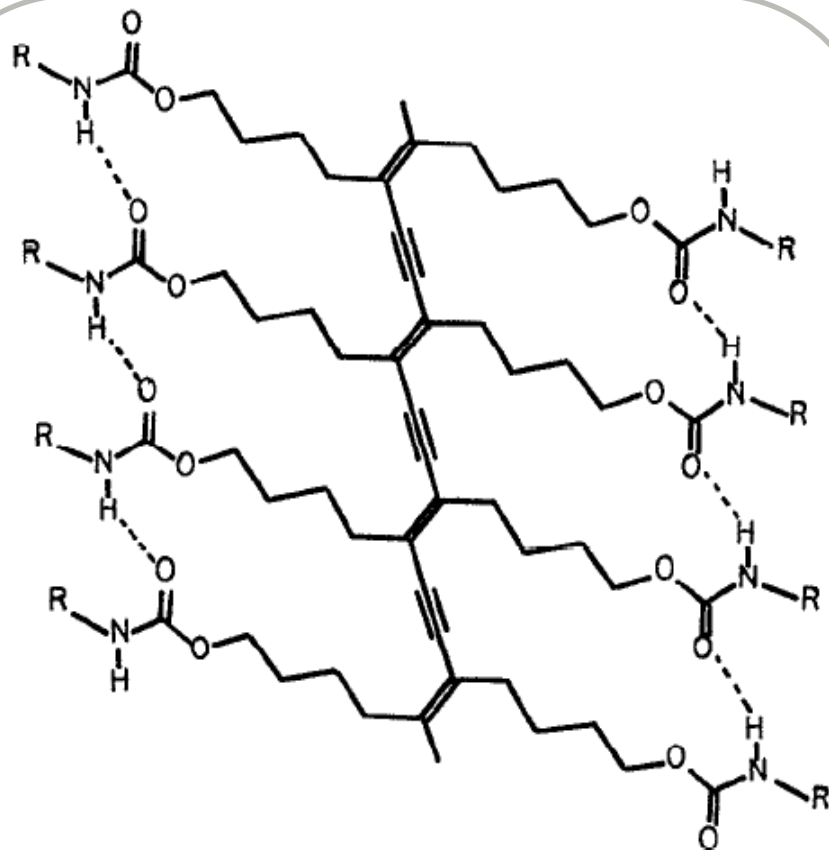


FIG. 3. Calculated absorption and emission spectra for unaggregated molecules. Two vibrational modes are present: a fast mode ( $\omega_1 = 1400 \text{ cm}^{-1}$ ,  $S_1=1$ ) and a slow mode ( $\omega_2=0.1\omega_1$ ,  $S_2=10$ ). See text for details.

# Колебательная структура спектров молекул с протяженной системой сопряжения

- Больше делокализация ВФ – меньше изменение геометрии
- В больших молекулах колебательная структура спектров поглощения слабо интенсивна ( $S \rightarrow 0$ ), интенсивность колебательных пиков  $\sim 1/N$

# Полидиацетилен 4ВСМУ: сильно разбавленные цепи ПДА в кристалле ДА



Изолированные цепи ПДА  
в монокристалле ДА  
Концентрация:  $10^{-4}$

# Поглощение «изолированных» цепей ПДА для разных температур – изменение ФФК

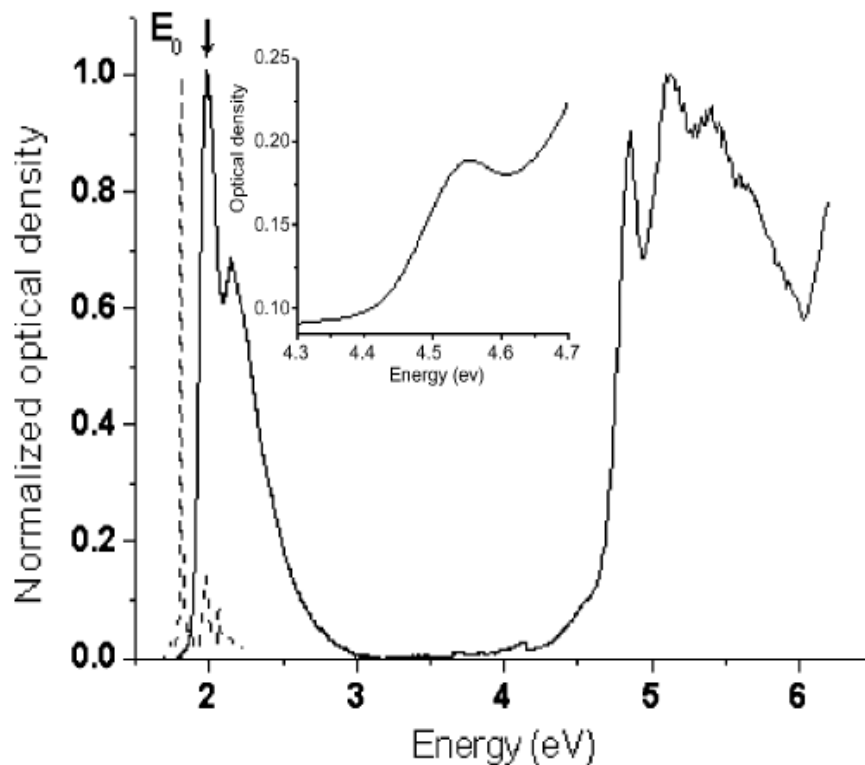


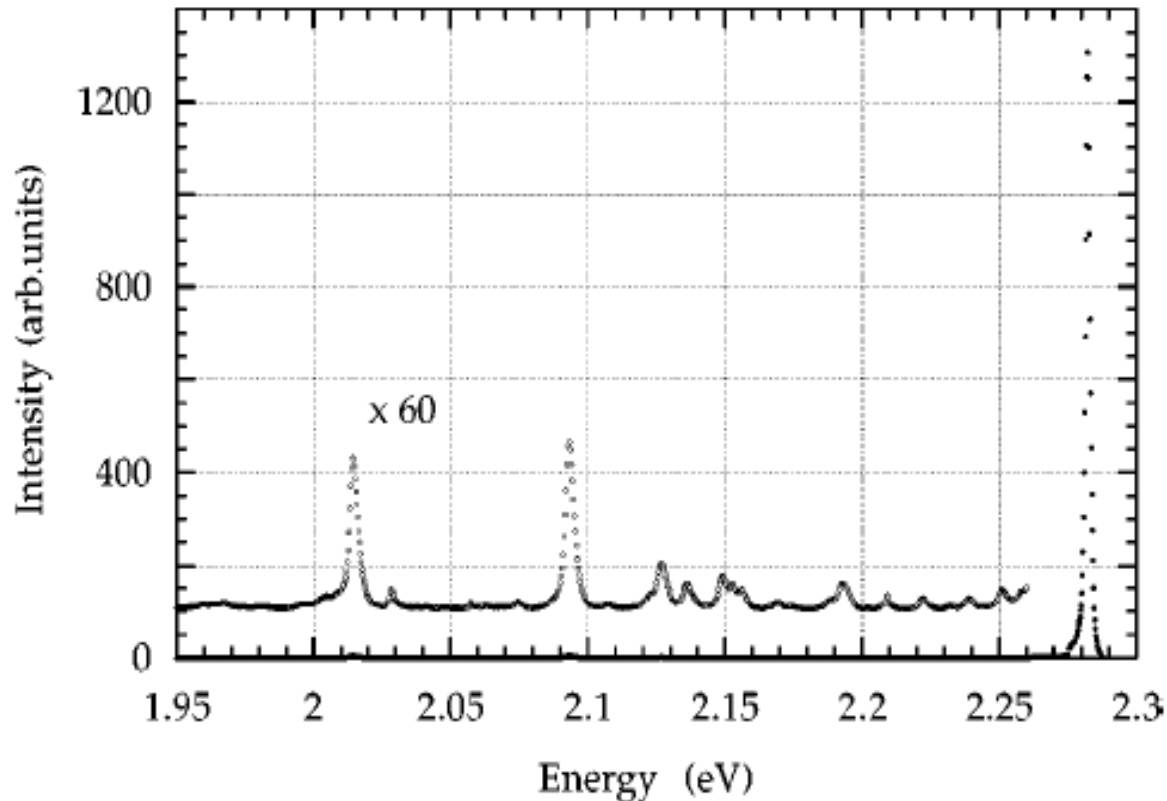
Fig. 1. Composite absorption spectrum of 4BCMU at room temperature: pure monomer spectrum for  $E > 3.5$  eV, unpolarized light; The isolated chain absorption was recorded with light polarized parallel to the chains (solid line at 300 K, dashed line at 15 K), and that of the polymer on a  $30\text{ }\mu\text{m}$  thick crystal with light polarized perpendicular to the chain direction. Spectra normalized separately.

Охлаждение:

- красный сдвиг около 0.2 эВ
- уменьшение интенсивности колебательных полос



# Спектры фотолюминесценции одиночных цепей в ПДА (ВСМУ)

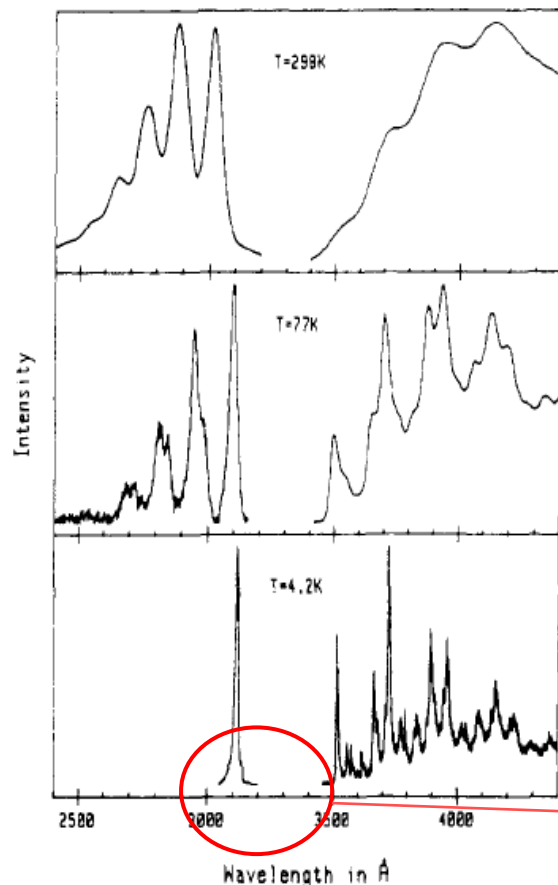


➤ Колебательные полосы очень слабые ( $S \ll 1$ )

FIG. 1. Fluorescence emission spectrum of isolated red chains excited at 502 nm at 15 K. Full circles: zero phonon line at 2.28 eV. Open circles: vibronic emission spectrum; the two most intense vibronic lines correspond to the C=C stretch (*D* line at 2.09 eV) and C≡C stretch (*T* line at 2.015 eV).

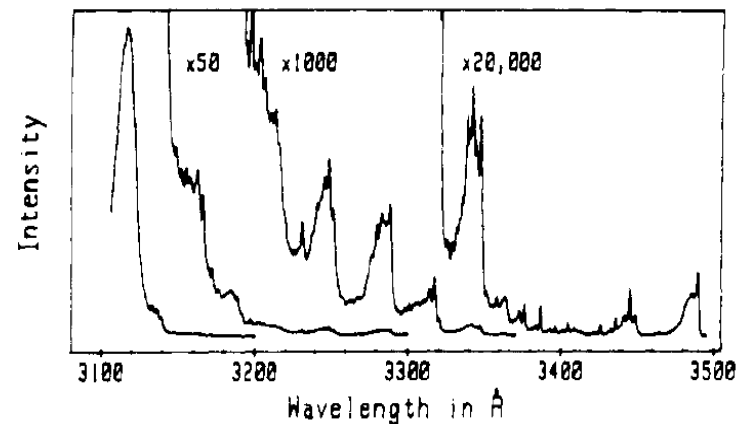
# Спектры поглощения и ФЛ октатетраена

44 Chemical Reviews, 1993, Vol. 93, No. 1



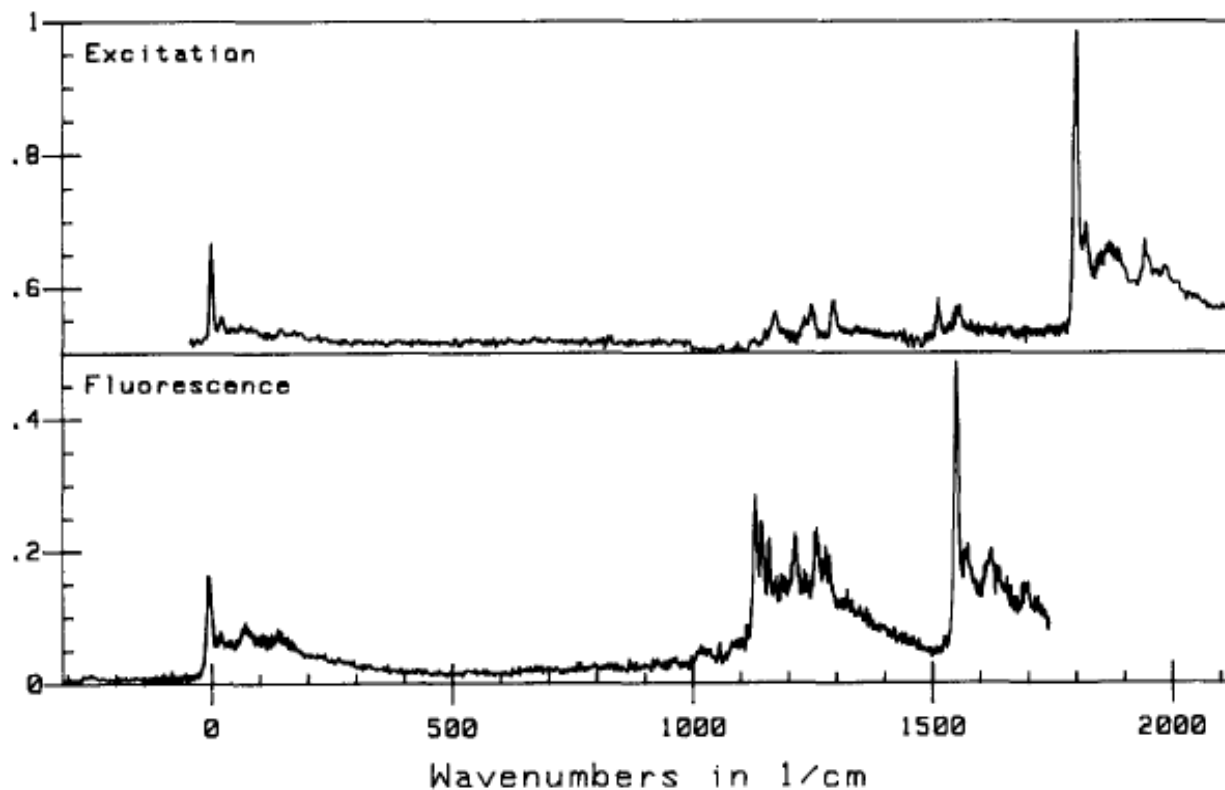
**Figure 4.** Absorption and fluorescence for an *n*-octane solution of *all-trans*-octatetraene at different temperatures (room temperature at the top, 77 K in the center, and 4.2 K at the bottom). For each pair of spectra absorption is at the left, fluorescence at the right. As resolution is increased it becomes very clear that absorption and fluorescence involve different excited states.

- В поглощении и ФЛ – разные электронные состояния ( $1B_u$ ,  $2A_g$ )
- ФЛ очень слаба, квантовый выход ФЛ (QY)  $\ll 1$



- Меньше  $T \rightarrow$  эффективнее сопряжение  $\rightarrow$  больше делокализация  $\rightarrow$  меньше выражена колебательная структура

# Спектры поглощения и ФЛ $2^1A_g$ состояния полиена



возбуждение ФЛ  
(~поглощение)

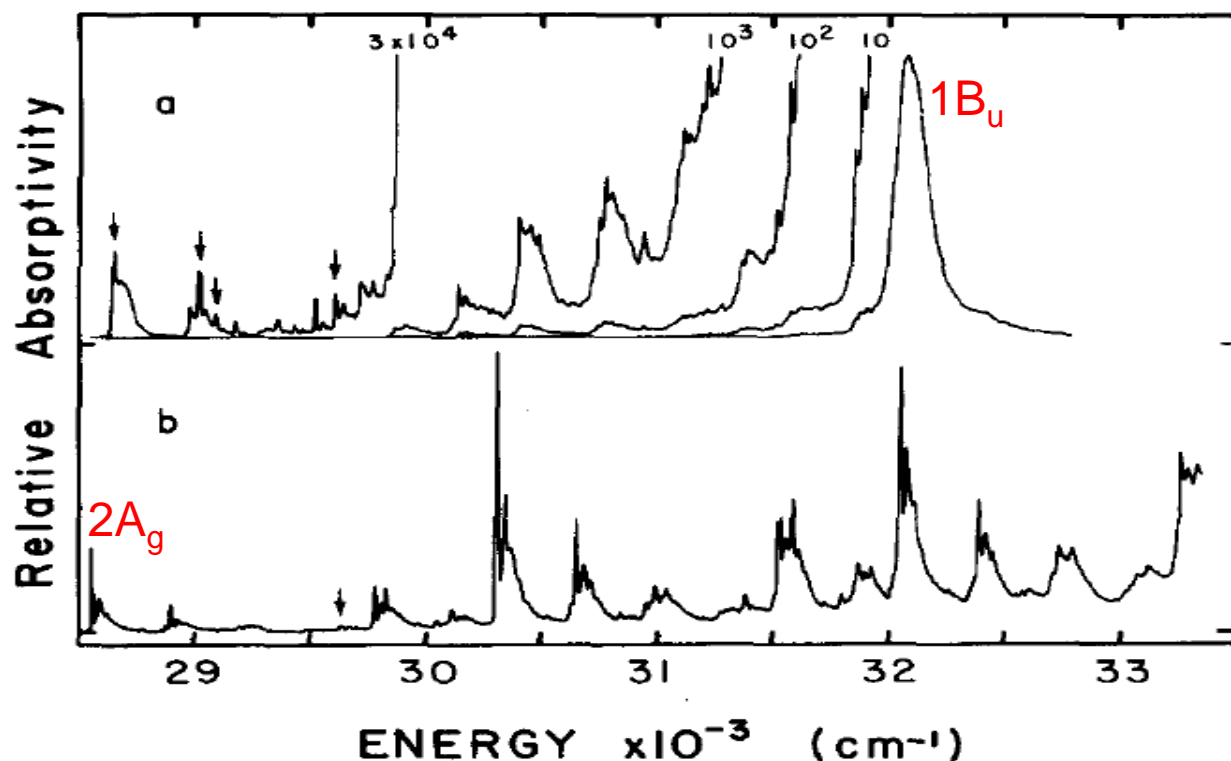
FIG. 3. Comparison of fluorescence (a) and fluorescence excitation (b) spectra of 2,4,6,8,10,12,14,16-octadecaoctaene in *n*-hexadecane. Both spectra have been plotted against the absolute value of the energy shift from the origin.

ФЛ

J. Chem. Phys., Vol. 89, No. 9, 1 November 1988

- разные колебательные частоты в  $1A_g$  и  $2A_g \leftrightarrow$  отклонение от двойного гармонического приближения

# Одно и двухфотонные спектры возбуждения ФЛ октатетраена: область $2A_g$



1-фотонное возбуждение

2-фотонное возбуждение

FIG. 2. Absorption spectra of *trans,trans*-1,3,5,7-octatetraene in *n*-octane at 4.2°K. (a) One photon excitation. Arrows indicate the four false origins of the  $2^1A_g$  state and the large peak at  $32\,100\text{ cm}^{-1}$  is the origin of the  $1^1B_u$  state. (b) Two photon excitation. The sharp peak at  $28\,561\text{ cm}^{-1}$  is the origin of the  $2^1A_g$  state and the arrow indicates the weak feature assigned as two quanta of a promoting mode ( $2P2$ ). For both spectra, the relative molar absorptivity is plotted against vacuum wavenumbers.

$$\Delta E(1B_u, 2A_g) \sim 0.48 \text{ эВ}$$

# Движение атомных остовов

- Адиабатическое приближение
- Колебательная структура в спектрах поглощения и люминесценции. Принцип Франка-Кондона
- Примеры спектров ФЛ и поглощения
- Батохромный сдвиг
- Силы осцилляторов
- 1D экситоны Ванье-Мотта в цепях ПДА

# Осцилляторная модель батохромного (bath) сдвига

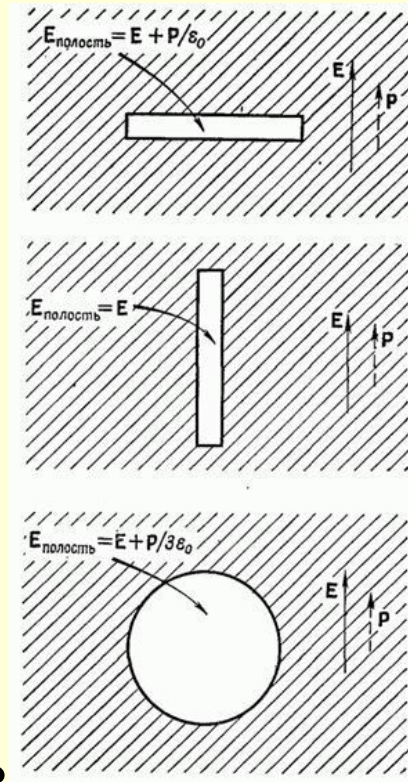
- Истинное(действующее) поле
- Осцилляторная модель

# Истинное электрическое поле в диэлектрической полости

$$E_{\text{и}} = E + \frac{4\pi P}{S}$$

$E_{\text{и}}$  - истинное (действующее) поле,  
 $E$  – поле в среде,

$S$  – фактор деполяризации  $1 < S < \infty$   
сферическая полость  $S=1/3$ ,  
щелевая полость,  $S \rightarrow 1, \infty$  (поле поперек и вдоль щели)



# Осцилляторная модель батохромного (bath) сдвига

$$\ddot{x} + \omega_0^2 x = \frac{e}{m} E_{\text{и}} = \frac{e}{m} \left( E + \frac{4\pi P}{S} \right) = \frac{e}{m} E + \frac{\omega_p^2}{S} x$$

$P = enx$  - поляризация

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi e^2 n}{m} - \text{плазменная частота}$$

$$\ddot{x} + \widetilde{\omega}_0^2 x = \frac{e}{m} E \quad \widetilde{\omega}_0^2 = \omega_0^2 - \frac{\omega_p^2}{S}$$

- Красный сдвиг зависит от формы полости (молекулы)



# Зависимость энергии $1V_u$ и $2A_g$ тетраена от поляризуемости растворителя

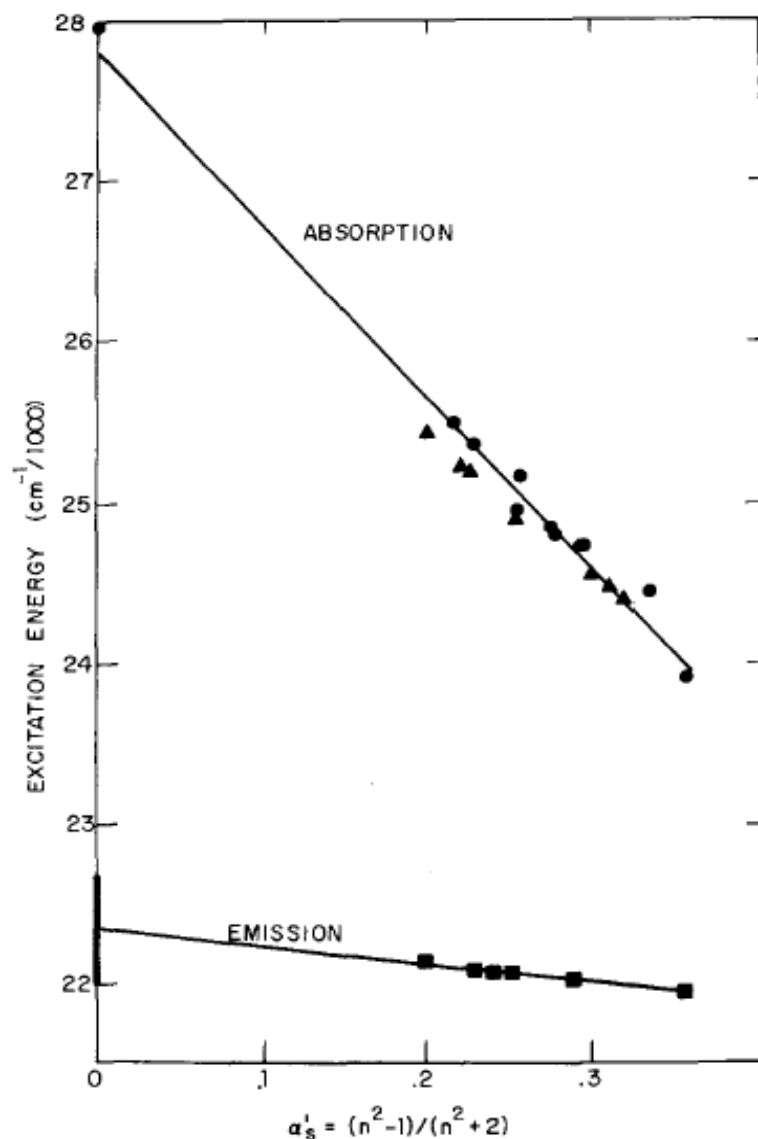
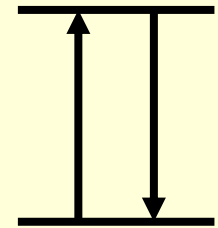


FIG. 2. The positions of the first absorption and emission peaks of diphenyloctatetraene in room temperature solvents as a function of the solvent polarizability  $\alpha'_s = (n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ . The emission data are taken from Ref. 4. Some of the absorption data are also contained in Ref. 4 but have been remeasured with the addition of other points. The gas phase absorption ( $\alpha'_s = 0$ ) is from Ref. 4 and was performed on the vapor at about 500 K. The emission spectrum under the same conditions is diffuse. The bar at  $\alpha'_s = 0$  is an estimate of the position of the origin band. The solution absorption measurements were made on a Cary 14 spectrometer with the solvent as reference. Polar solvents are indicated by triangles and nonpolar or very slightly polar solvents by circles.

# Силы осцилляторов (CO)

$$1D: f = \frac{2m\omega_0|d|^2}{\hbar e^2} \quad 3D: f = \frac{2m\omega_0|d|^2}{3\hbar e^2}$$

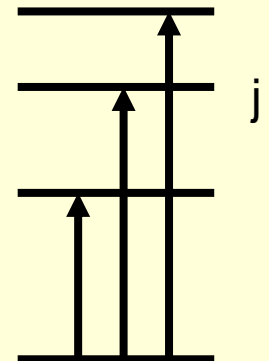


1D:  $f$  = отношение энергии перехода к энергии квантового гарм.осц-ра в основном состоянии

$$\chi(\omega) = \frac{\omega_p^2}{4\pi} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} \quad \omega_p^2 = \frac{4\pi e^2 n}{m}$$

Много уровней,  $j$ :

$$\chi(\omega) = \frac{\omega_p^2}{4\pi} \sum_j \frac{f_j}{\omega_0^2 - \omega^2}$$



Правило сумм CO:  $\sum_j f_j = 1$

каждый осц-р  $j$  ведет себя как парциальный заряд  $e\sqrt{f_j}$  ( $\sum e_j = 1$ )

# Контрольные вопросы

- Что такое адиабатическое приближение и приближение Борна-Оппенгеймера?
- Принцип Франка-Кондона.
- Факторы Франка-Кондона. Параметр Хуанга-Риса.
- Как проявляется колебания в спектрах поглощения и люминесценции? Объясните почему.
- Нарисуйте спектры поглощения и люминесценции очень «жесткой» и «мягкой» молекул.
- Как зависит интенсивность колебательных пиков (вибронной структуры) от жесткости (способности изменять геометрию при возбуждении) молекул?
- Как зависит интенсивность колебательной структуры от делокализации электронных волновых функций?

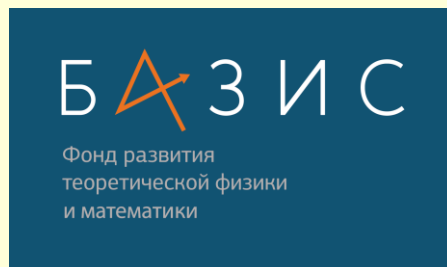
# Лекция 13

## **Физика органических полупроводников**

### **Движение атомных остовов (продолжение)**

Паращук Дмитрий Юрьевич

*профессор  
физический факультет МГУ*

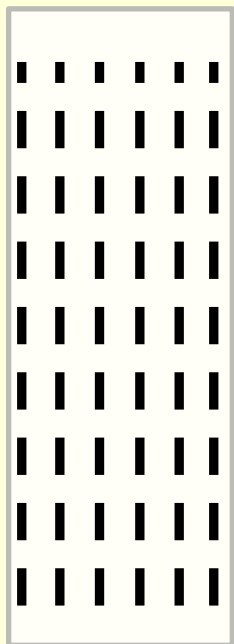


# Движение атомных остовов

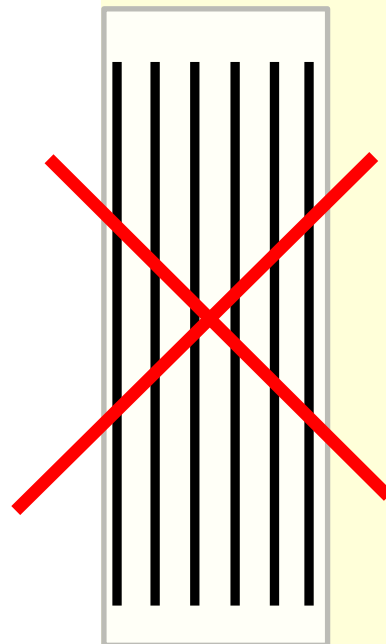
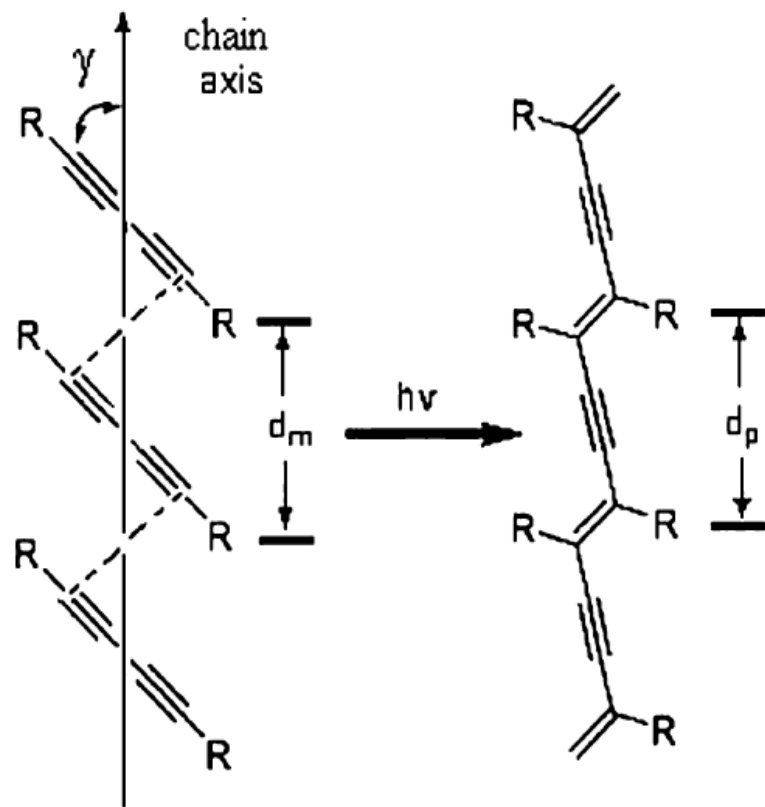
- Адиабатическое приближение
- Колебательная структура в спектрах поглощения и люминесценции. Принцип Франка-Кондона
- Примеры спектров ФЛ и поглощения
- Батохромный сдвиг
- Силы осцилляторов
- 1D экситоны Ванье-Мотта в цепях ПДА

# 1D экситоны Ванье-Мотта: экспериментальные данные в изолированных цепях полидиацетиленов

# Полидиацетилены

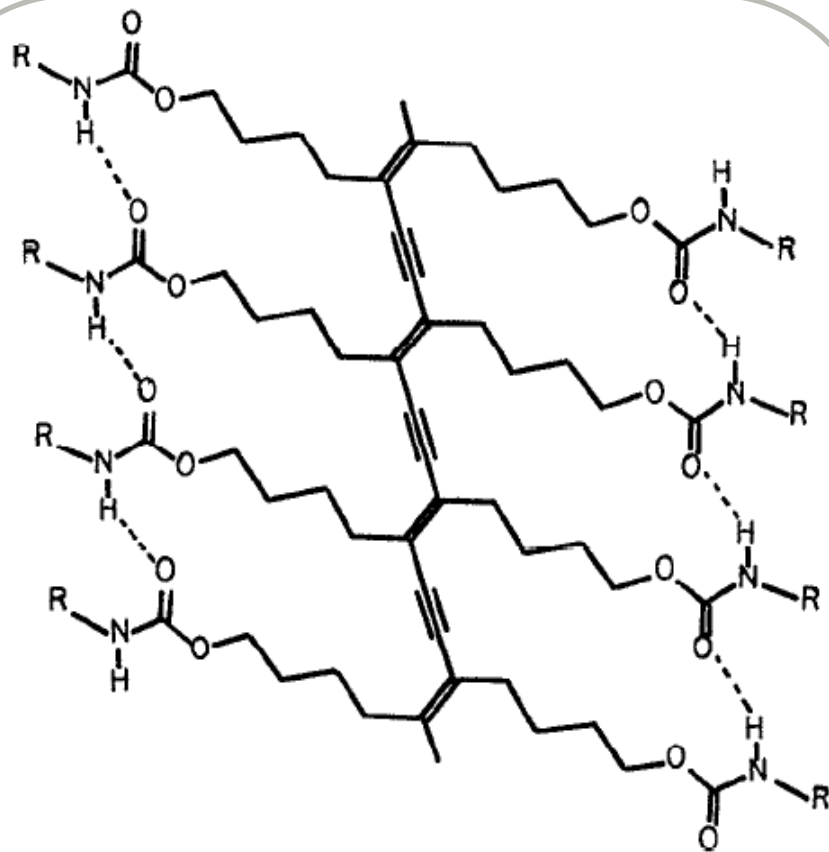


Монокристалл ДА



Гипотетический  
монокристалл  
ПДА

# Полидиацетилен 4ВСМУ: сильно разбавленные цепи ПДА в кристалле ДА



Изолированные цепи ПДА  
в монокристалле ДА  
Концентрация:  $10^{-4}$



# Поглощение «изолированных» цепей ПДА для разных температур – изменение ФФК

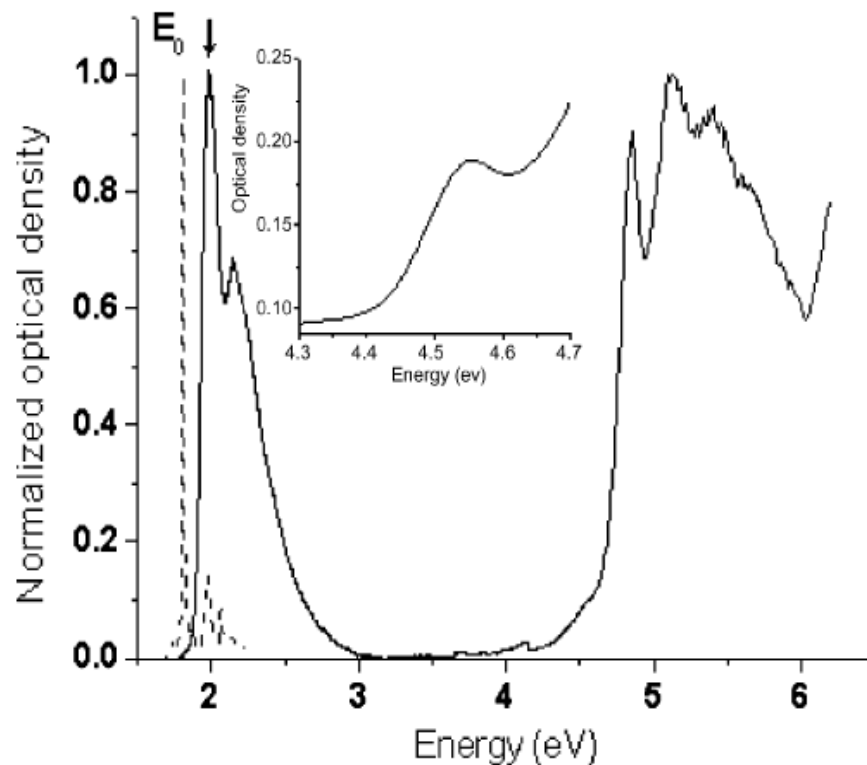


Fig. 1. Composite absorption spectrum of 4BCMU at room temperature: pure monomer spectrum for  $E > 3.5$  eV, unpolarized light; The isolated chain absorption was recorded with light polarized parallel to the chains (solid line at 300 K, dashed line at 15 K), and that of the polymer on a  $30\text{ }\mu\text{m}$  thick crystal with light polarized perpendicular to the chain direction. Spectra normalized separately.

Охлаждение:

- красный сдвиг около 0.2 эВ
- уменьшение интенсивности колебательных полос

# Спектр люминесценции одиночных цепей в ПДА (ВСМУ)

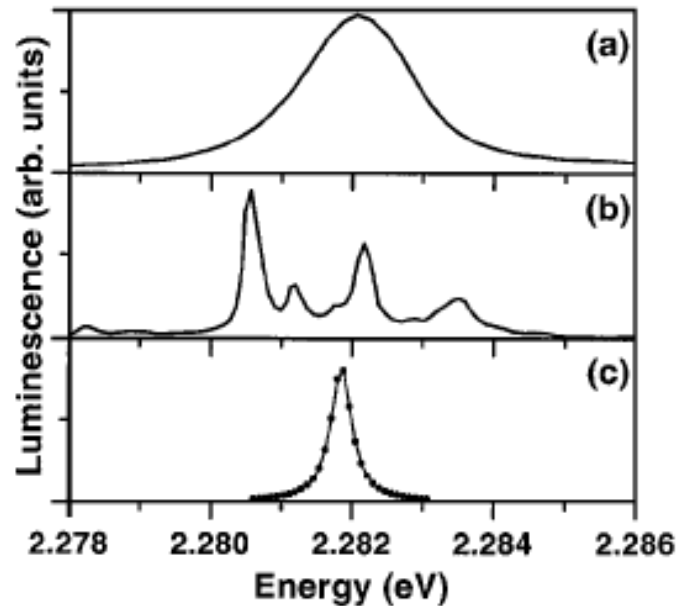


FIG. 1. (a) Macroscopic photoluminescence spectrum of red polymer chains. (b)  $\mu$ PL spectrum of red polymer chains in a dilute sample. (c)  $\mu$ PL spectrum of a very dilute sample. The dots represent the experimental curve and the solid line is the corresponding Lorentzian fit (width 350  $\mu$ eV). All spectra given at 10 K.

# Спектры флуоресценции одиночных цепей в ПДА (ВСМУ)

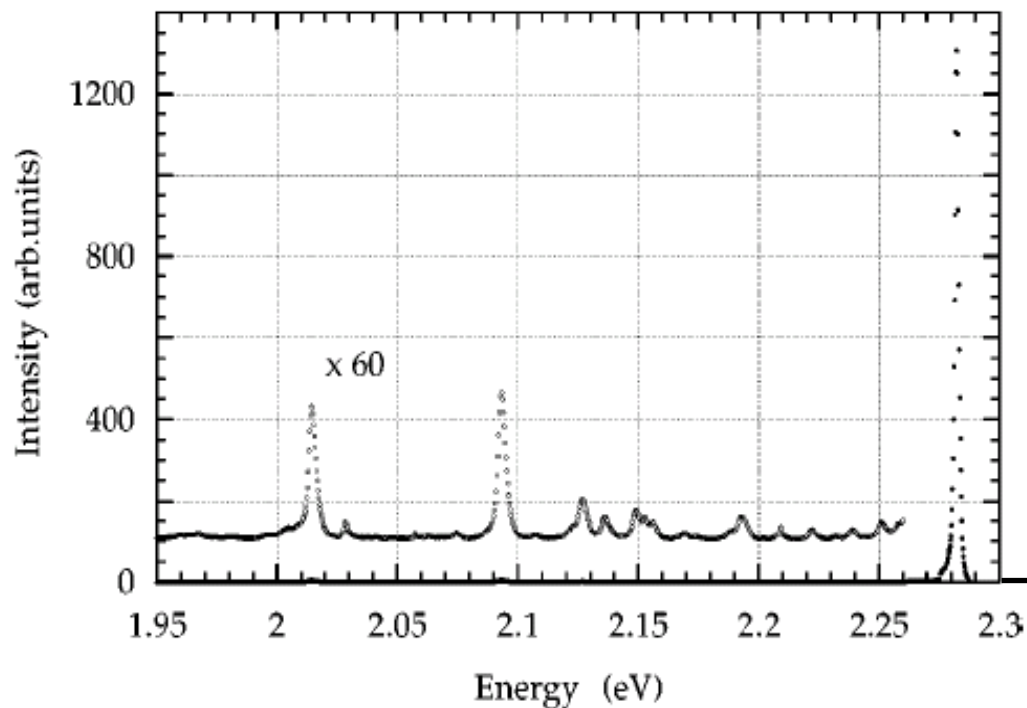


FIG. 1. Fluorescence emission spectrum of isolated red chains excited at 502 nm at 15 K. Full circles: zero phonon line at 2.28 eV. Open circles: vibronic emission spectrum; the two most intense vibronic lines correspond to the C=C stretch (*D* line at 2.09 eV) and C≡C stretch (*T* line at 2.015 eV).

Каков параметр *S* в сравнении с 1?

# Спектры поглощения и резонансной люминесценции одиночных цепей

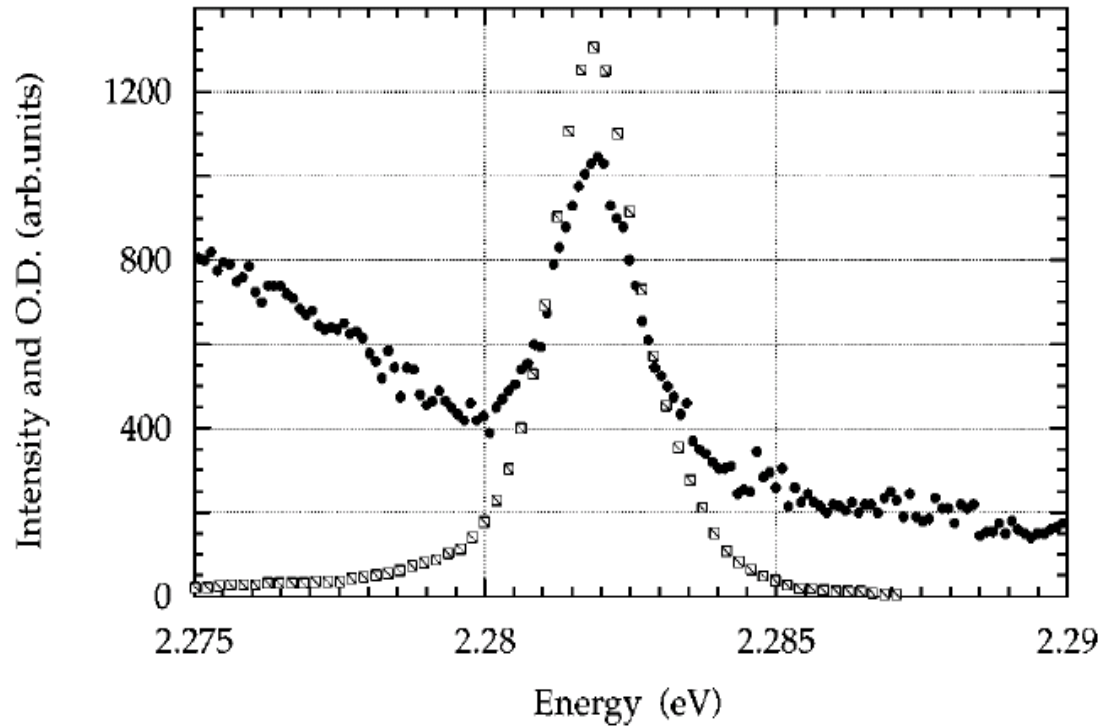


FIG. 2. Zero phonon line in emission (crossed squares) and in absorption (full circles).

# 1D плотность состояний в ФЛ ПДА

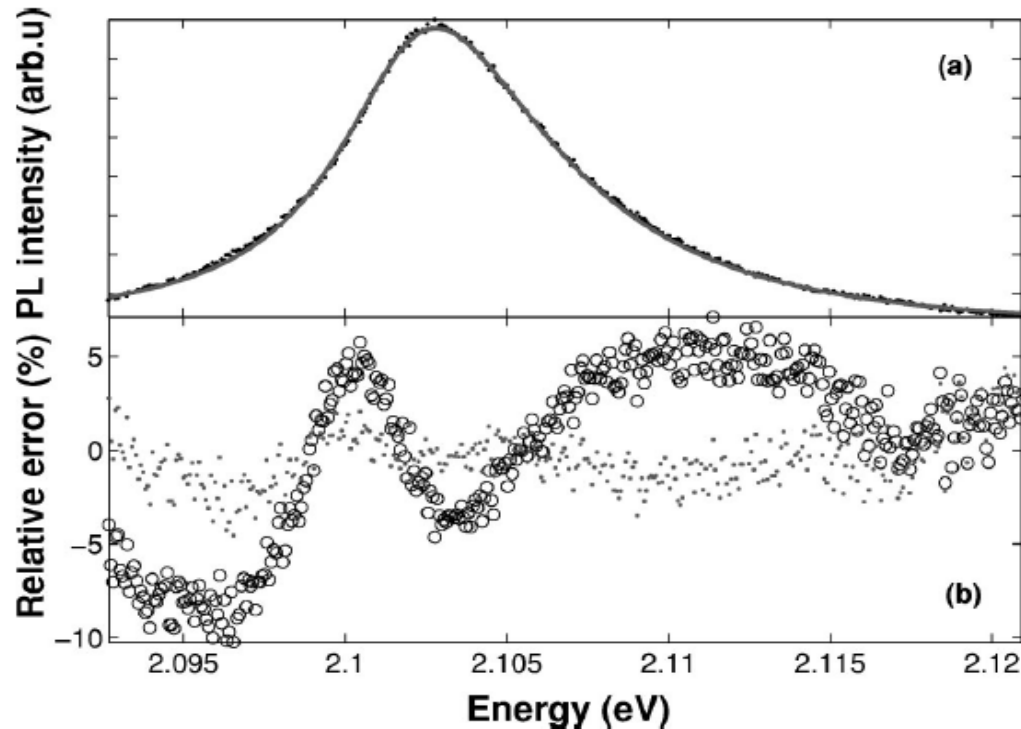


FIG. 1. (a) Data and fit using a 1D DOS of the  $D$  peak centered at 2.102 eV for  $T=43$  K. (b) Comparison of the error (relative to the maximum signal value) between the fit function and the data for the 1D model (points) and for the 2D model (open circles).

# Ширина линии ФЛ от температуры

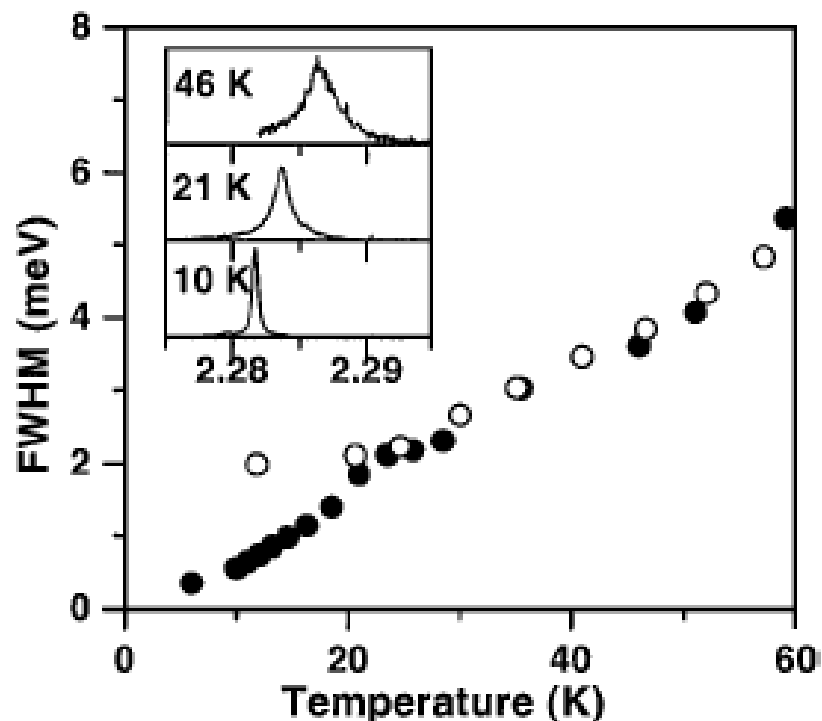
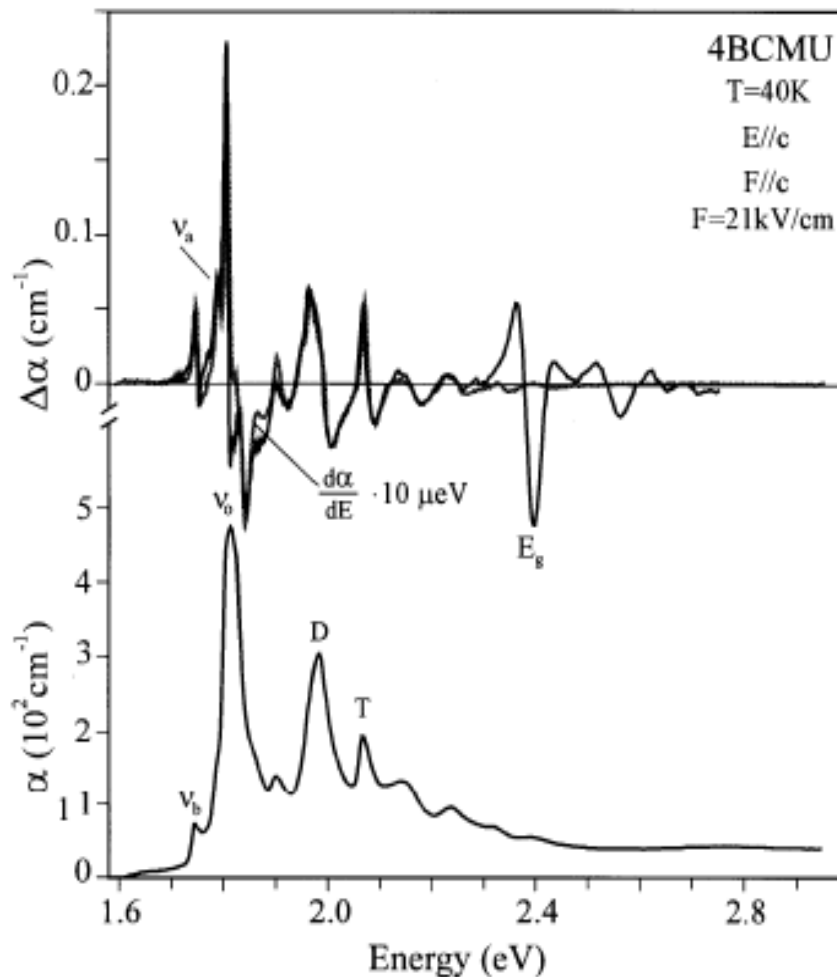


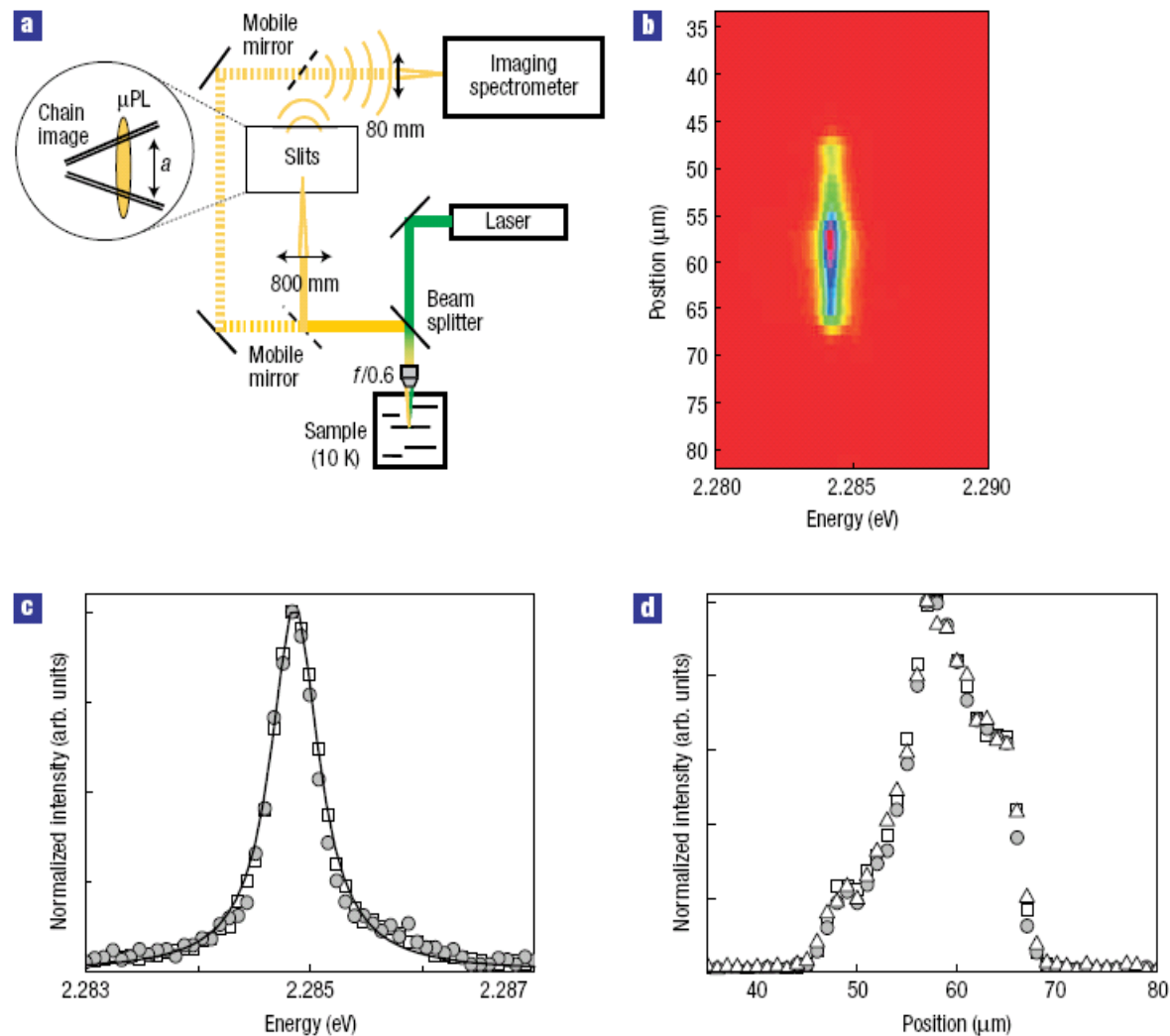
FIG. 2. PL linewidth (FWHM) versus temperature. The open circles correspond to the macroPL widths ( $\Gamma_M$ ), and the filled circles to the  $\mu$ PL widths ( $\Gamma_\mu$ ). Three  $\mu$ PL spectra at three temperatures are shown in the inset.

# Спектры электропоглощения одиночных цепей ПДА (BCMU)



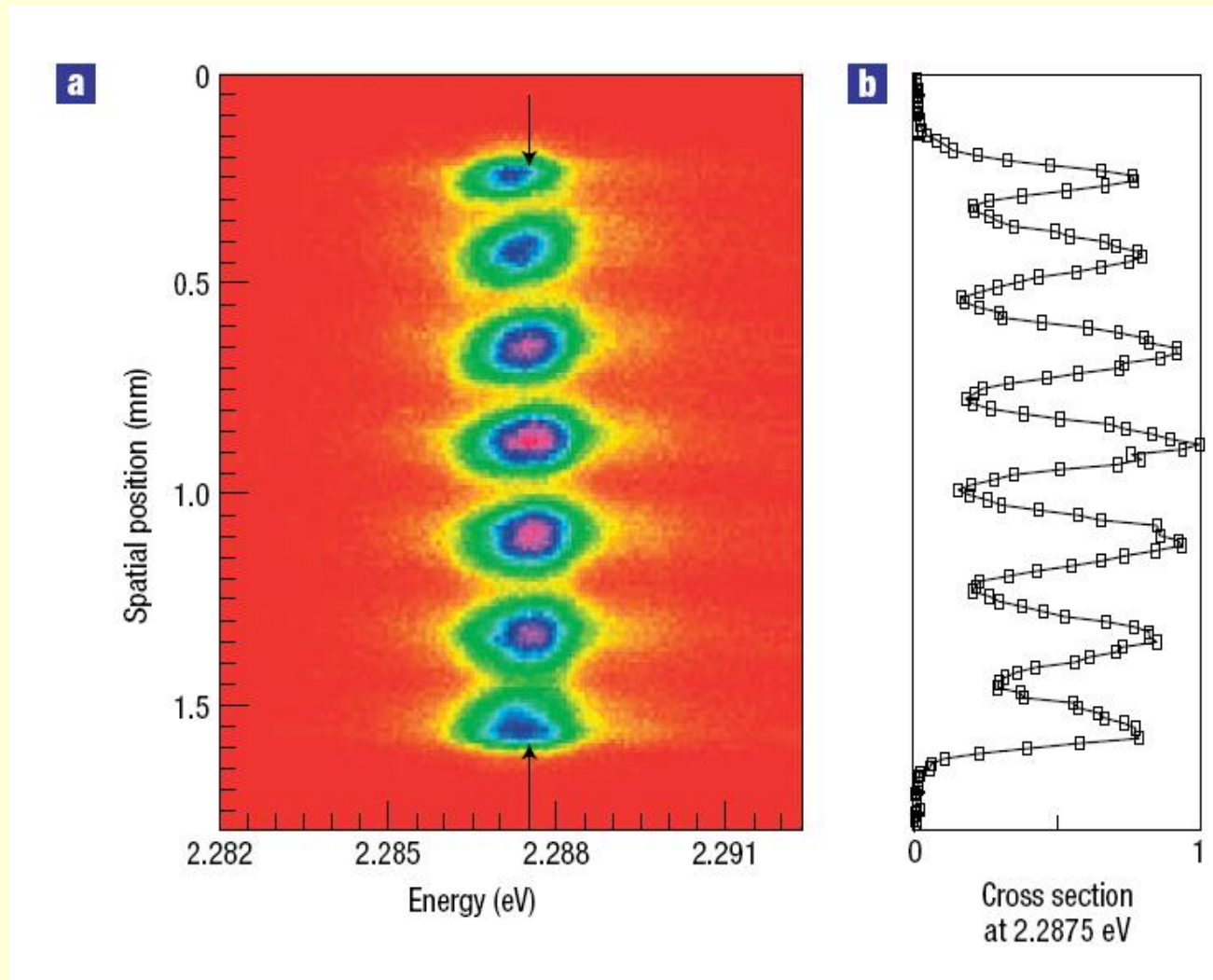
$E_b \sim 0.6 \text{ eV}$   
 $R \sim 10-15 \text{ \AA}$

# Макрокогерентность экситона в цепи ПДА





# Макрокогерентность экситона в цепи ПДА: интерференция люминесценции с разных участков цепи



# Контрольные вопросы

- Как можно получить изолированные длинные цепи полидиацетилена (ПДА)?
- Как можно объяснить красный сдвиг полосы поглощения и уменьшение интенсивности колебательных полос изолированных цепей ПДА при охлаждении?
- Какой моделью описываются экситоны в изолированных цепях ПДА? Какова энергия связи экситона и как ее можно измерить?
- Как можно измерить макрокогерентность экситонов?

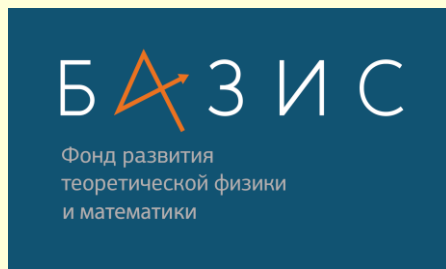
# *Лекция 14*

## **Физика органических полупроводников**

### Перенос(транспорт) энергии

Паращук Дмитрий Юрьевич

*профессор  
физический факультет МГУ*

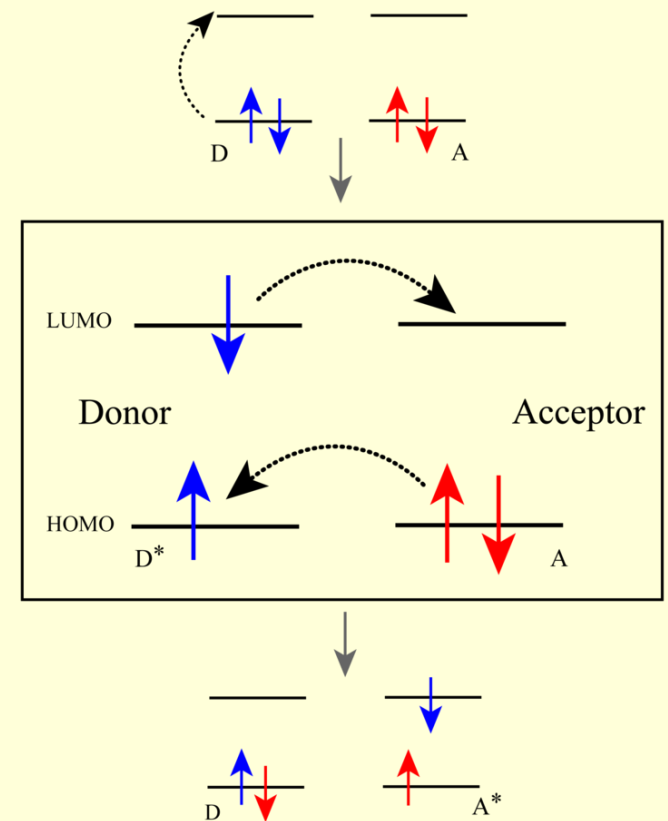


# Перенос энергии в органических полупроводниках (экситоны Френкеля)

- Фёрстеровский механизм
- **Декстеровский механизм**
- Диффузия экситонов
- Излучательный перенос

# Декстеровский (Dexter) перенос энергии

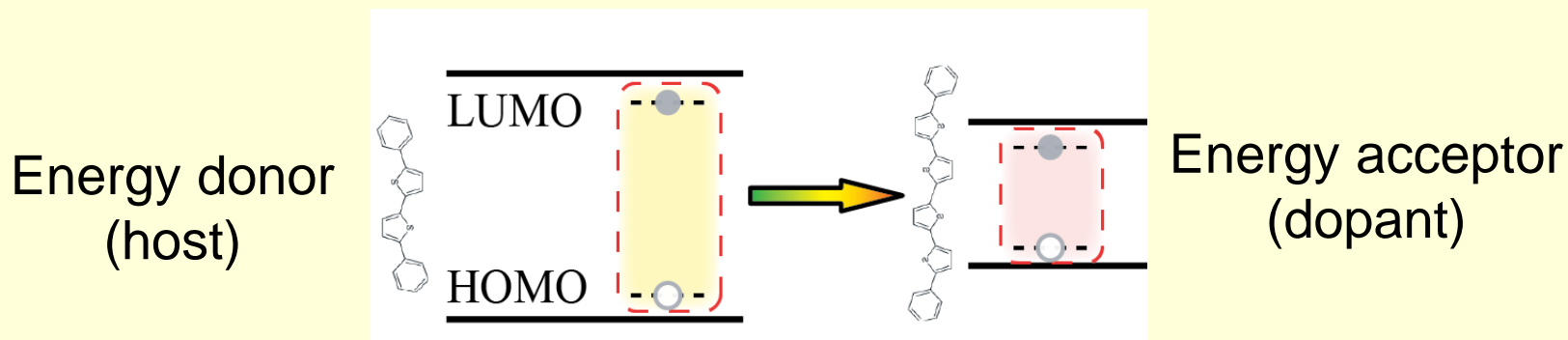
- Контактный, требует перекрытия ВФ Д и А
- Вероятность перехода  $\sim \exp(-R/R_0)$
- Работает на расстояниях до 1 нм



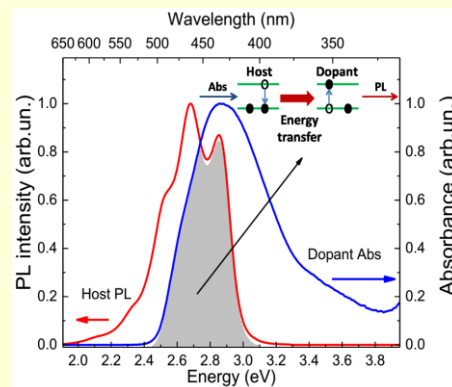
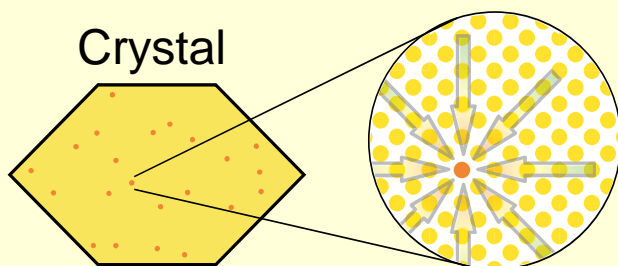
# Перенос энергии в органических полупроводниках (экситоны Френкеля)

- Фёрстеровский механизм
- Декстеровский механизм
- **Диффузия экситонов**
- Излучательный перенос

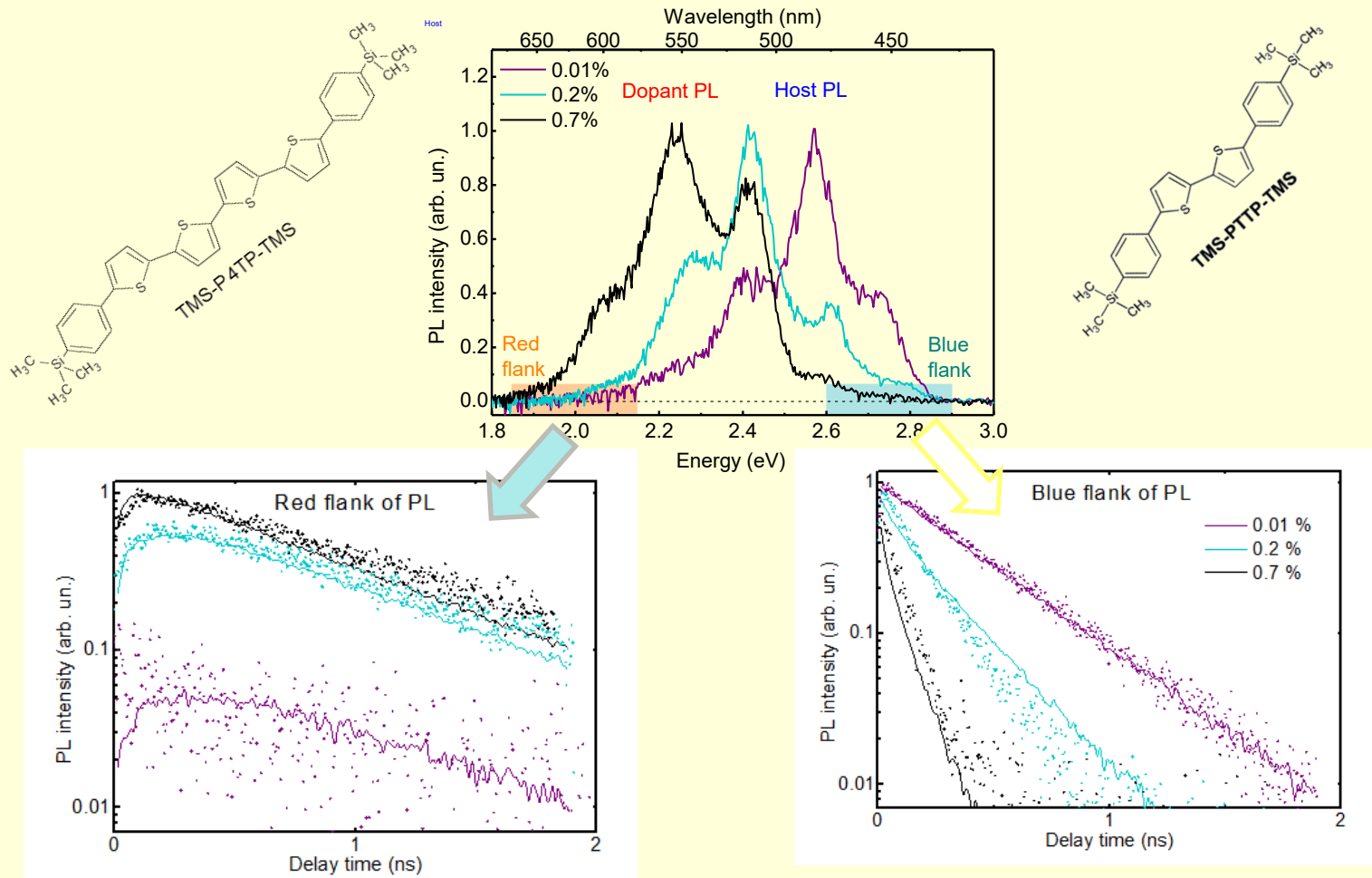
# Energy transfer in doped crystals



## Exciton diffusion + Forster Resonant Energy Transfer



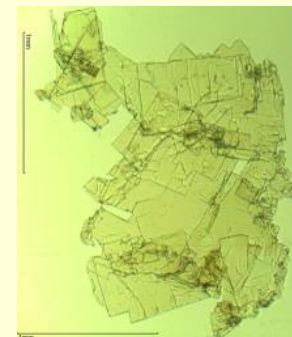
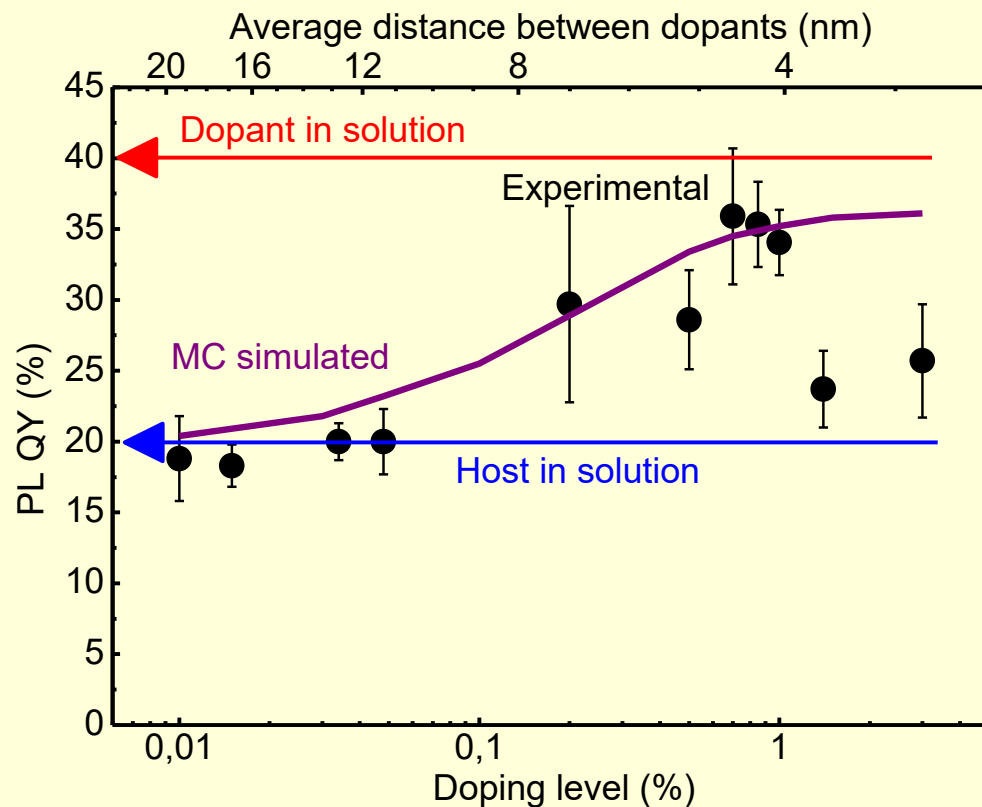
# Host-dopant energy transfer: PL in doped crystals



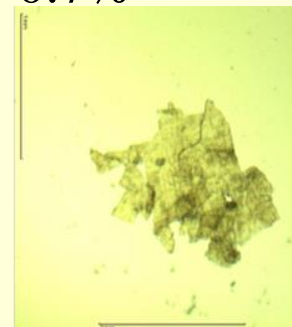
Characteristic energy transfer time ~ 100 ps



# PL quantum yield in doped TMS-PTTP-TMS crystals



0.7%

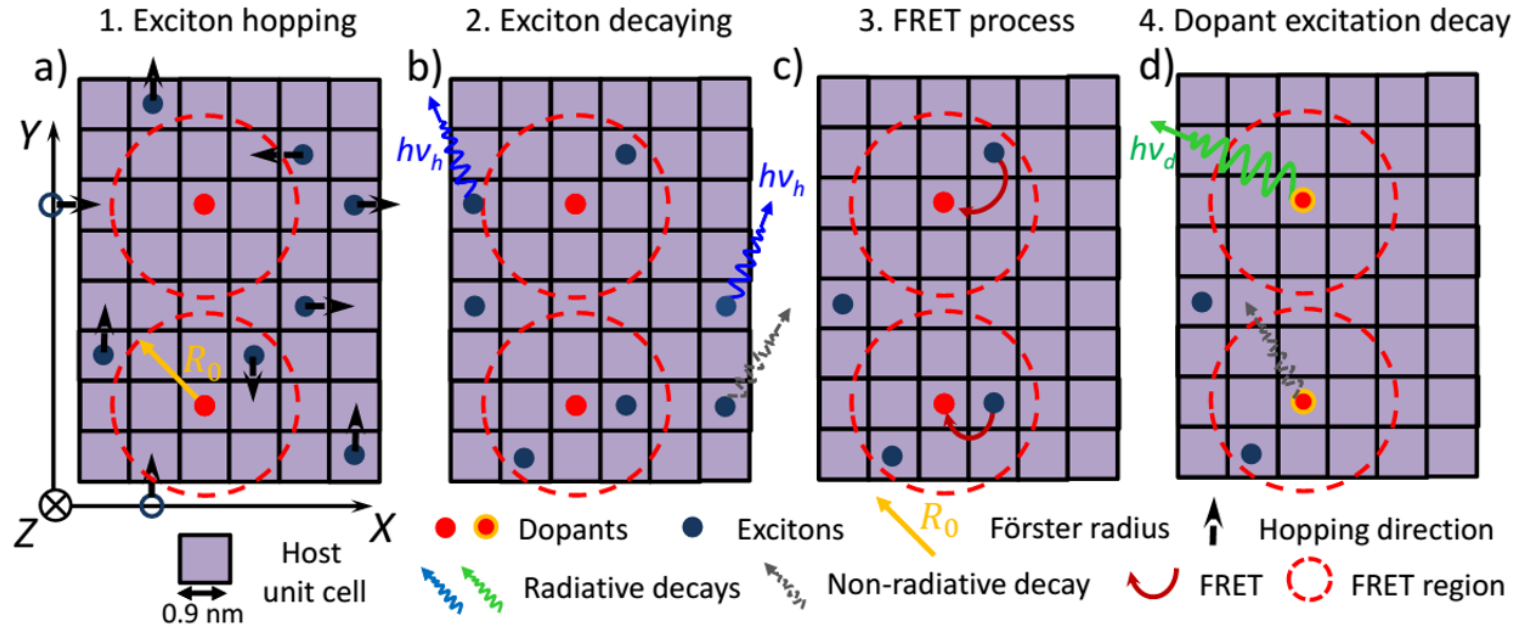


3%

- Doping doubles the PL QY from 20 to 40%
- Optimal doping level 0.7%

# Host-dopant energy transfer: exciton diffusion and Förster resonant energy transfer

Monte-Carlo simulations:

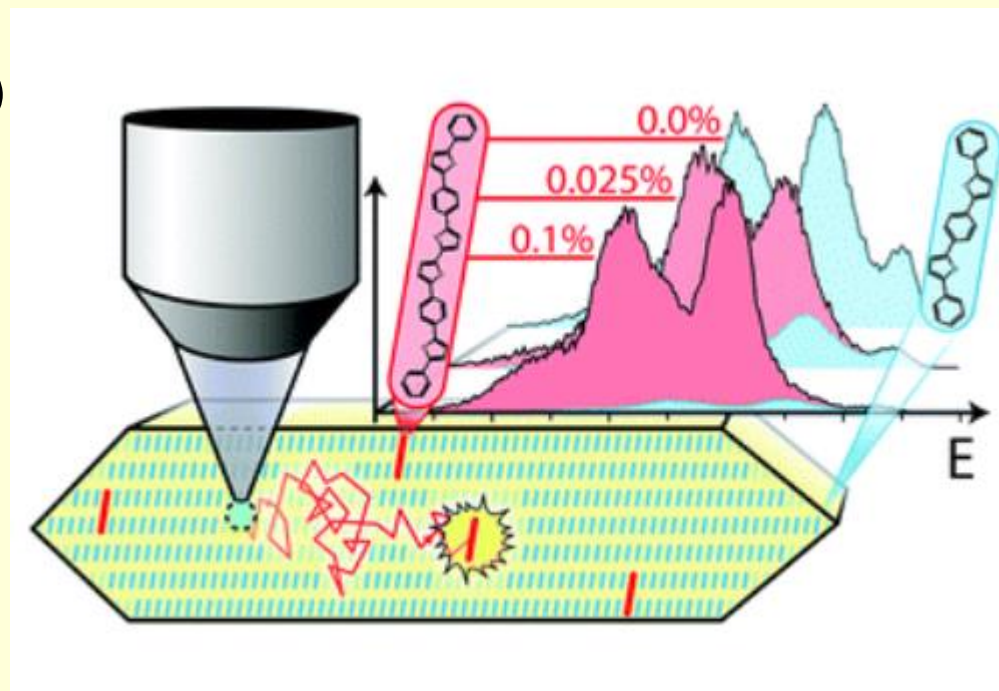
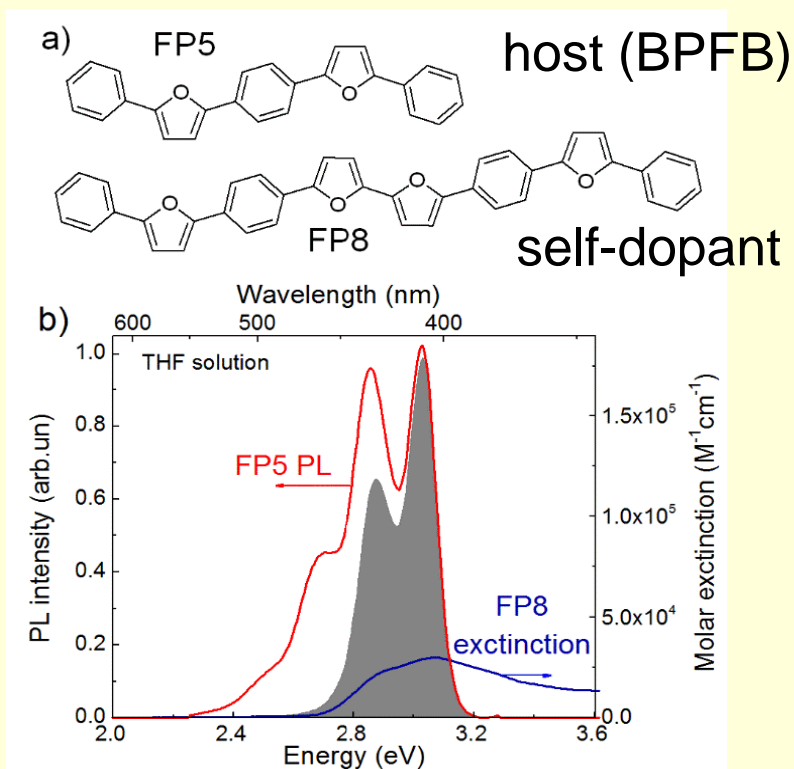


Optimal doping ( $n=0.7\%$ ):  $n^{-1/3} = 4.4$  nm

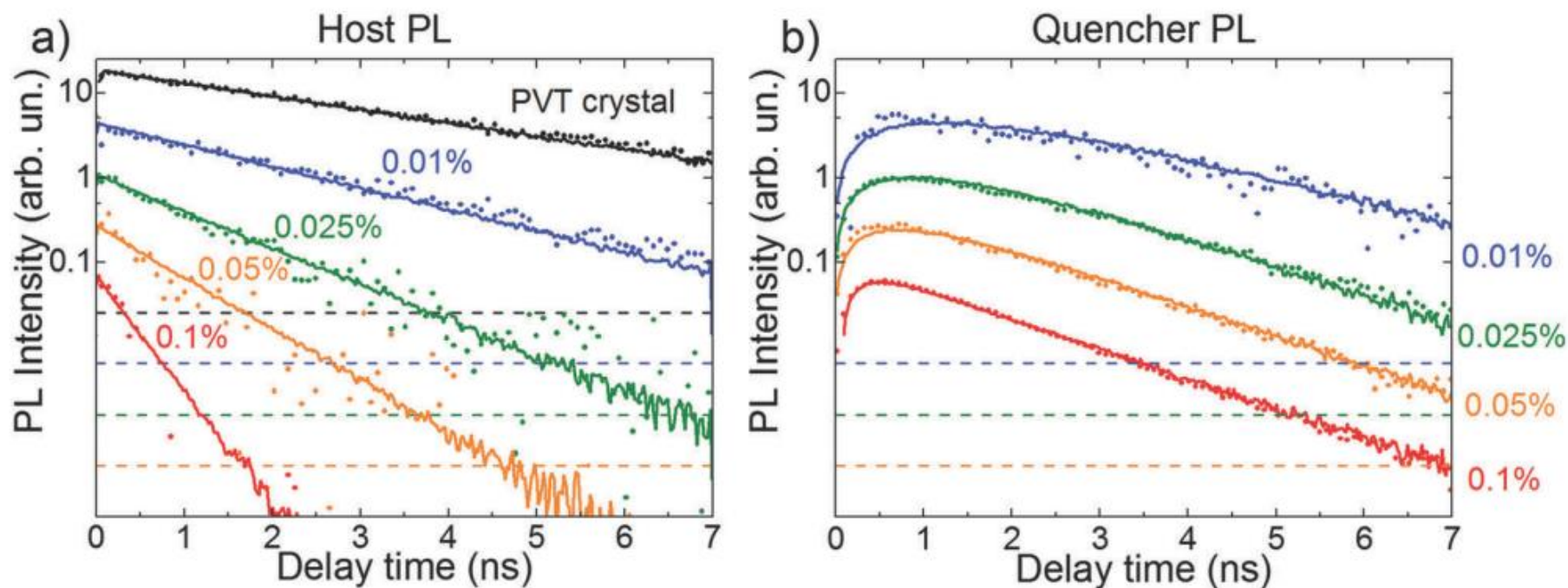
Forster radius =  $3.6 \pm 0.2$  nm

Exciton diffusion length =  $2.5 \pm 0.4$  nm

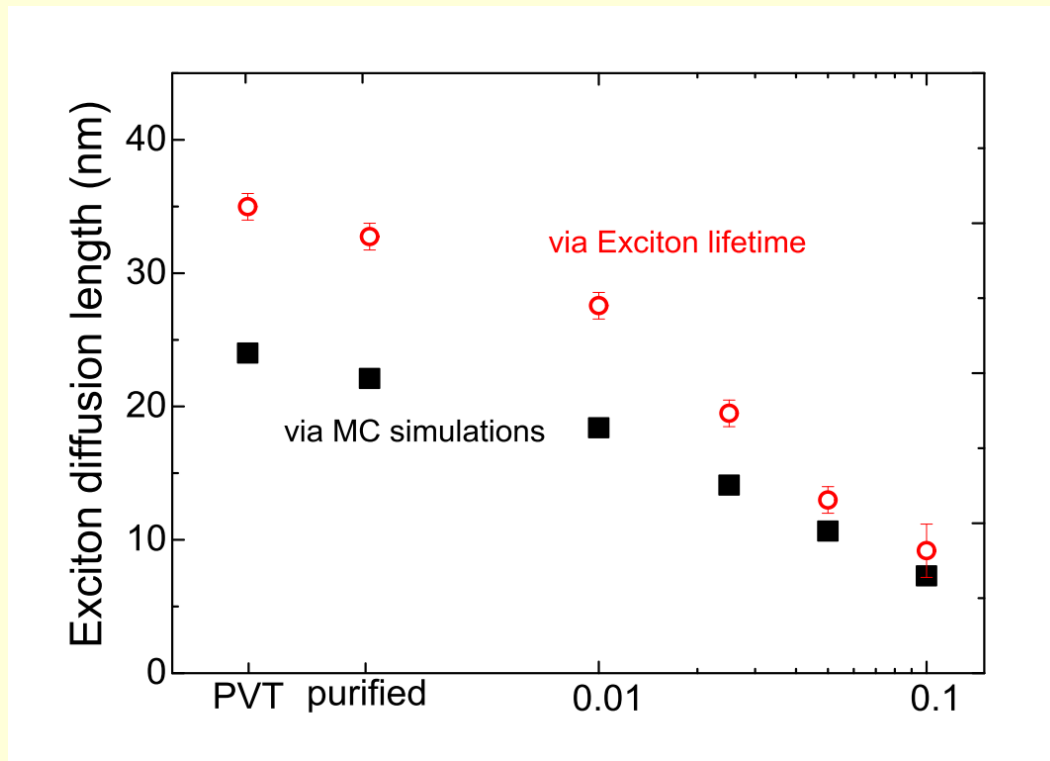
# Exciton diffusion in single crystals of furan-phenylene co-oligomer (BPFB)



# PL transients in doped BPFB



# Exciton diffusion length vs doping level



# Контрольные вопросы

- Что такое механизм Фёрстера?
- Что такое радиус Фёрстера? От каких параметров он зависит?
- Каковы характерные радиусы Фёрстера?
- Почему важны низкоэнергетические дипольно-разрешенные возбужденные состояния для миграции энергии в органических полупроводниках?
- Как можно увидеть динамику донорно-акцепторного переноса энергии?
- За счет каких процессов экситон может двигаться в органических полупроводниках?

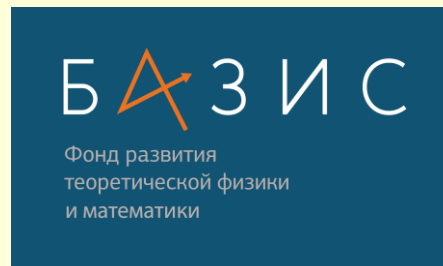
# *Лекция 14*

## **Физика органических полупроводников**

### **Транспорт зарядов**

Паращук Дмитрий Юрьевич

*профессор  
физический факультет МГУ*

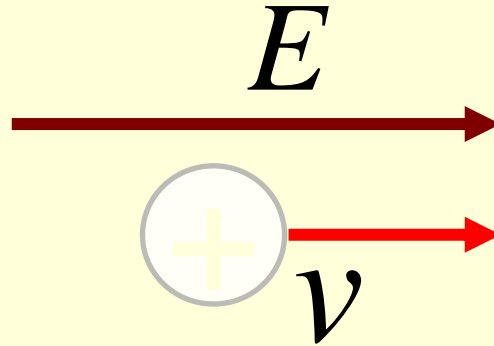


# Charge mobility ( $\mu$ )

Drift velocity

$$\mu = \frac{v_d}{E}$$

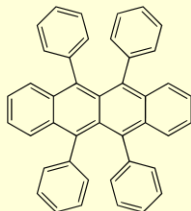
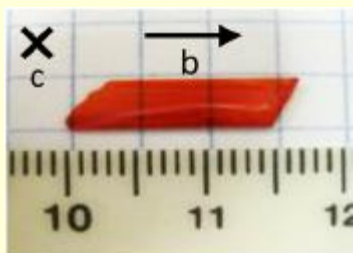
Applied electric field



High charge mobility is required for many types of organic electronic devices

Organic semiconductors

Up to  $20 \text{ cm}^2/\text{Vs}$



Crystalline silicon

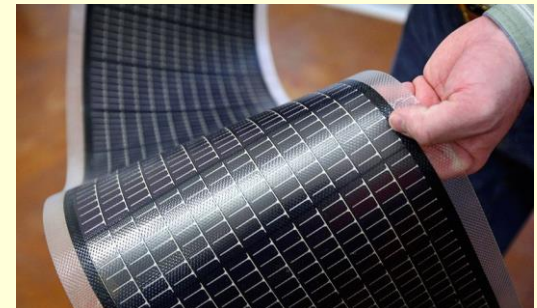
$\sim 1000$

$\text{cm}^2/\text{Vs}$



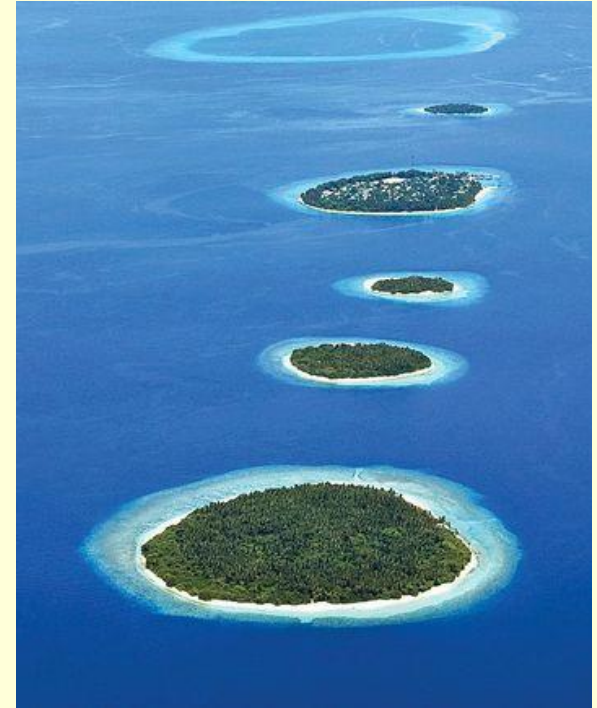
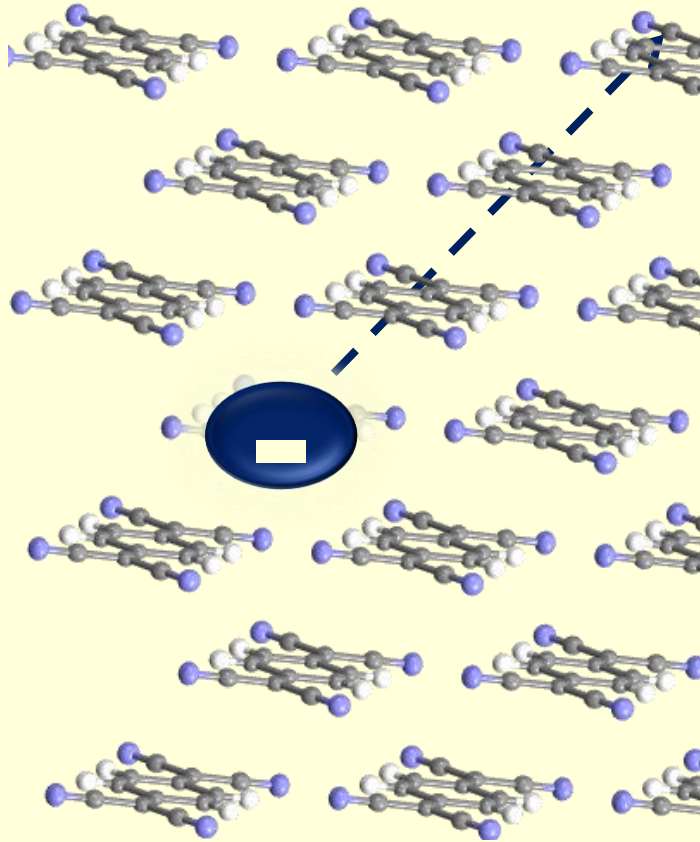
Amorphous silicon

$\sim 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$





# Organic semiconductors (OSs) – soft materials

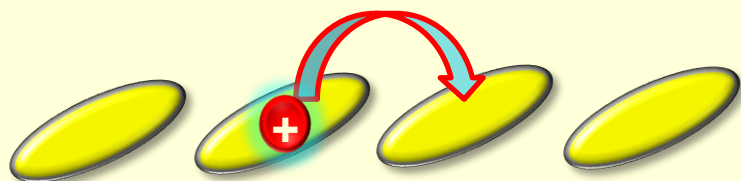


Weak intermolecular forces

weak electronic coupling

# Charge transport

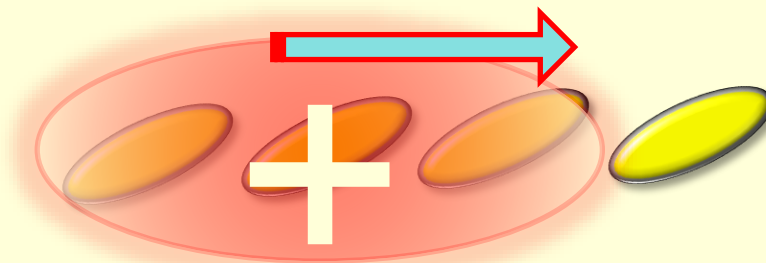
*Incoherent hopping*



$$\mu \ll 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$$

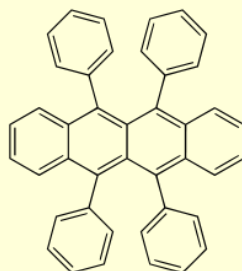
Nearly all OSs

*Coherent bandlike transport*

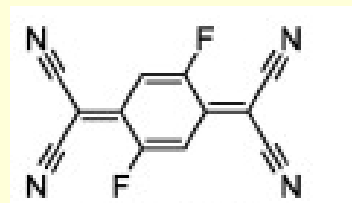


$$\mu > 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$$

Rubrene

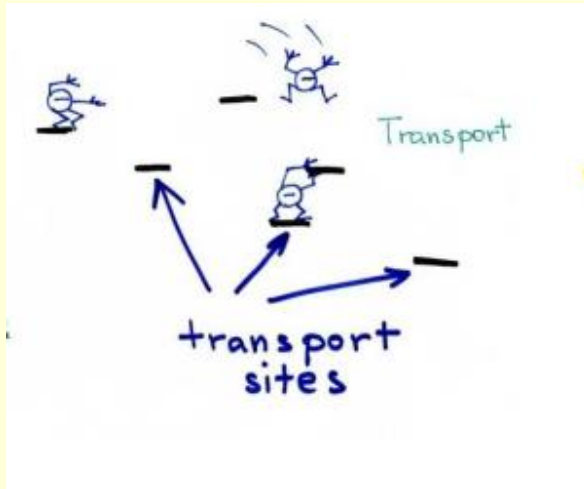


F<sub>2</sub>-TCNQ + several others

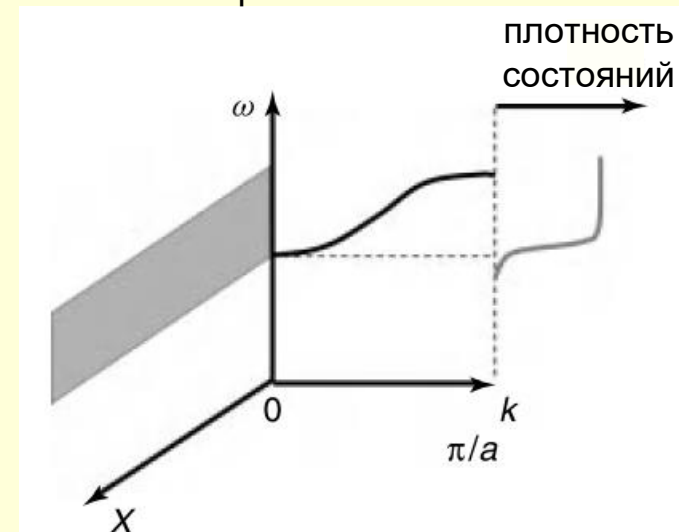
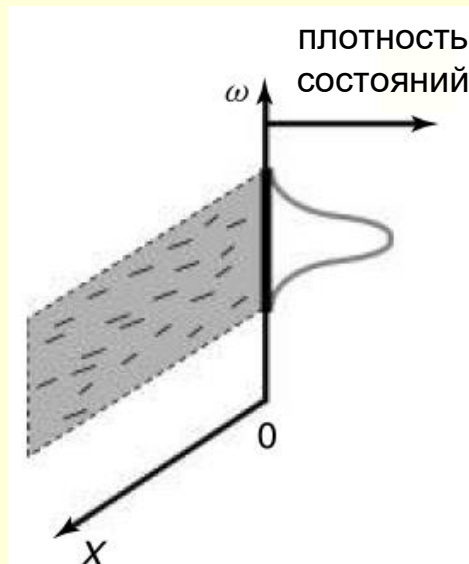
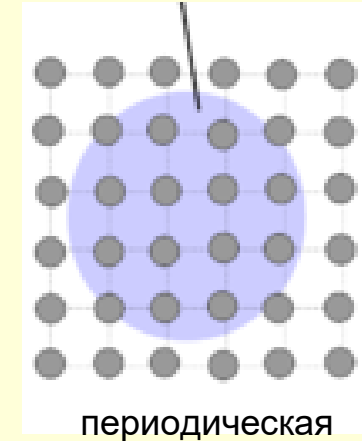


In fact: coherent + incoherent

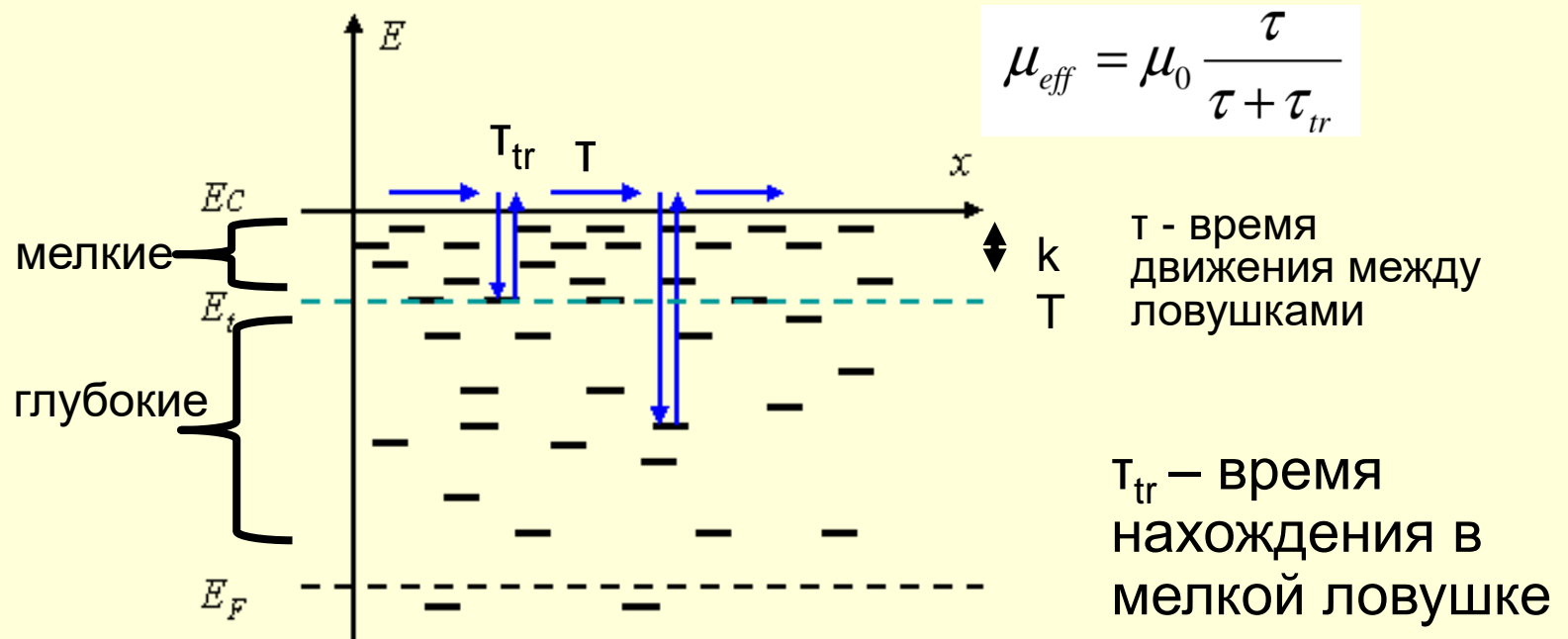
# Транспорт зарядов: прыжковая и зонная модели



делокализованный  
носитель



# Транспорт зарядов: эффект глубоких и мелких ловушек зарядов



- мелкие ловушки уменьшает подвижность
- глубокие ловушки не участвуют в транспорте

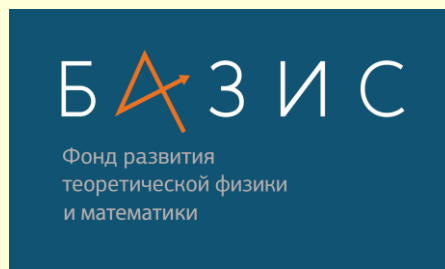
# *Лекция 15*

## **Физика органических полупроводников**

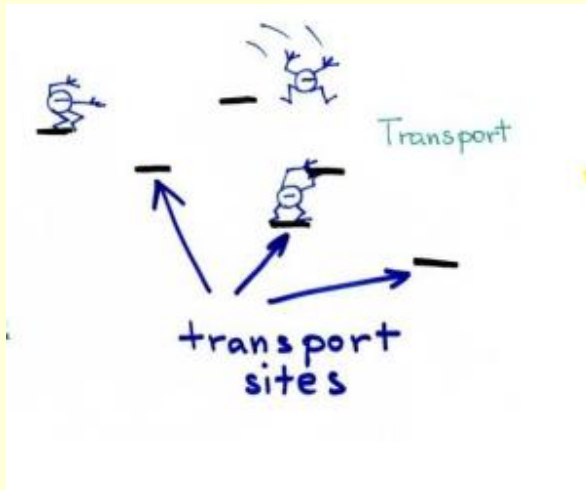
### **Транспорт зарядов**

**Паращук Дмитрий Юрьевич**

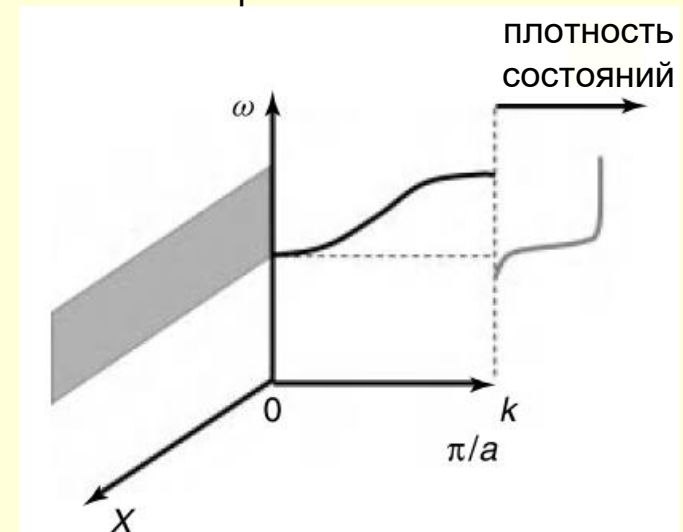
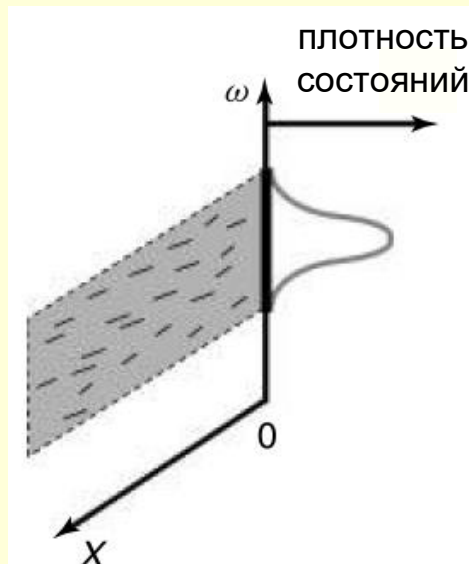
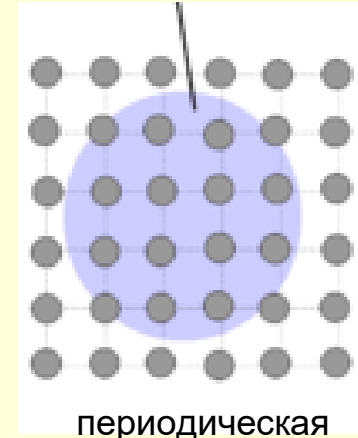
*профессор  
физический факультет МГУ*



# Транспорт зарядов: прыжковая и зонная модели

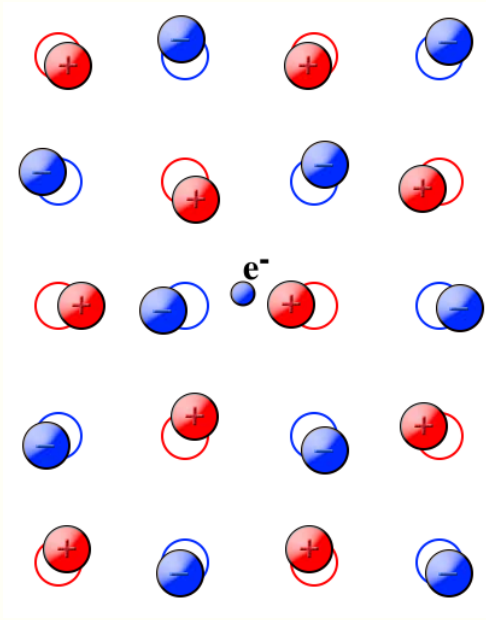


делокализованный  
носитель



Поляроны

# ПОЛЯРОНЫ



Ионный кристалл



С.И.Пекар, 1917-1985  
работы 1951 г.

- электрон в кристалл поляризует решетку
- деформация решетки движется за электроном

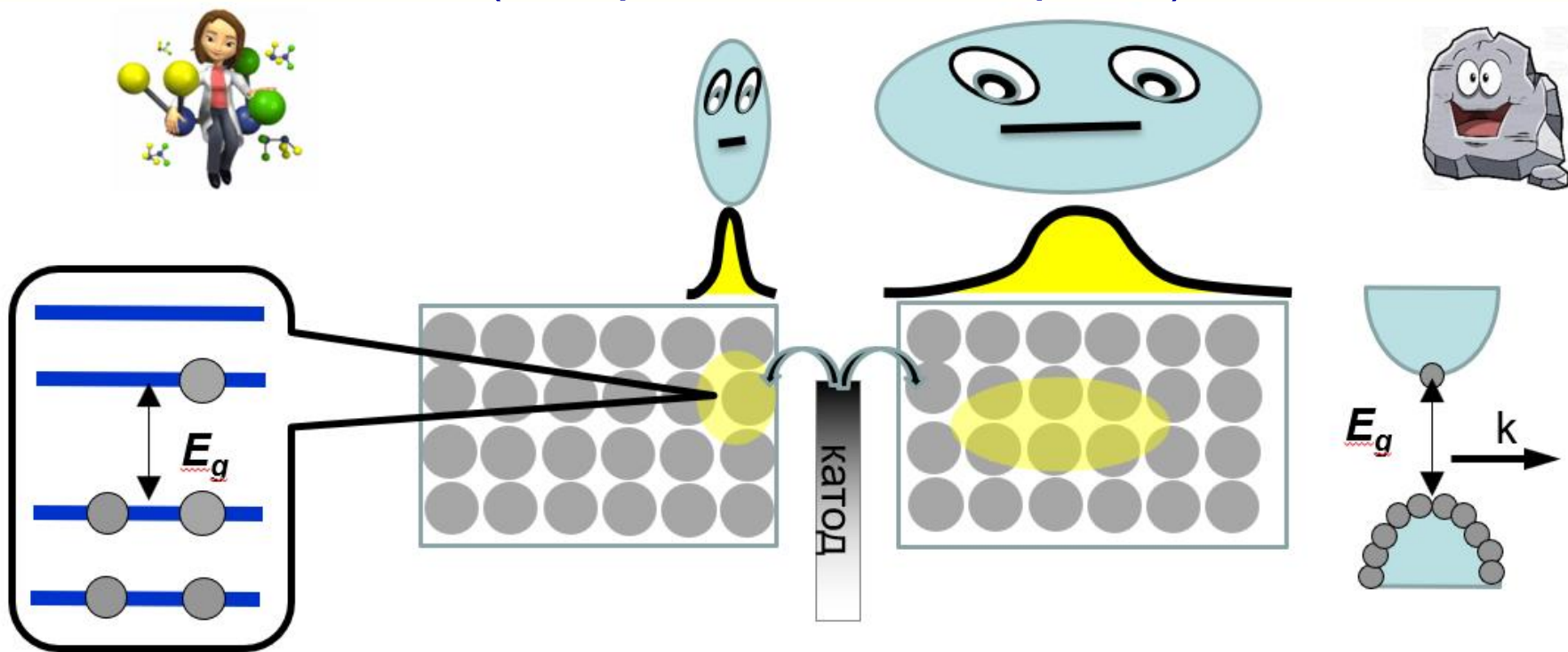
**Полярон – носитель заряда, окруженный деформацией решетки**

- эффективная масса электрона растет

- ✓ В органических (обычно неполяроных) полупроводниках тоже работает поляронный эффект, который может быть существенный из-за их «мягкости».



# Заряженные состояния в органических полупроводниках (ион-радикалы, поляроны)

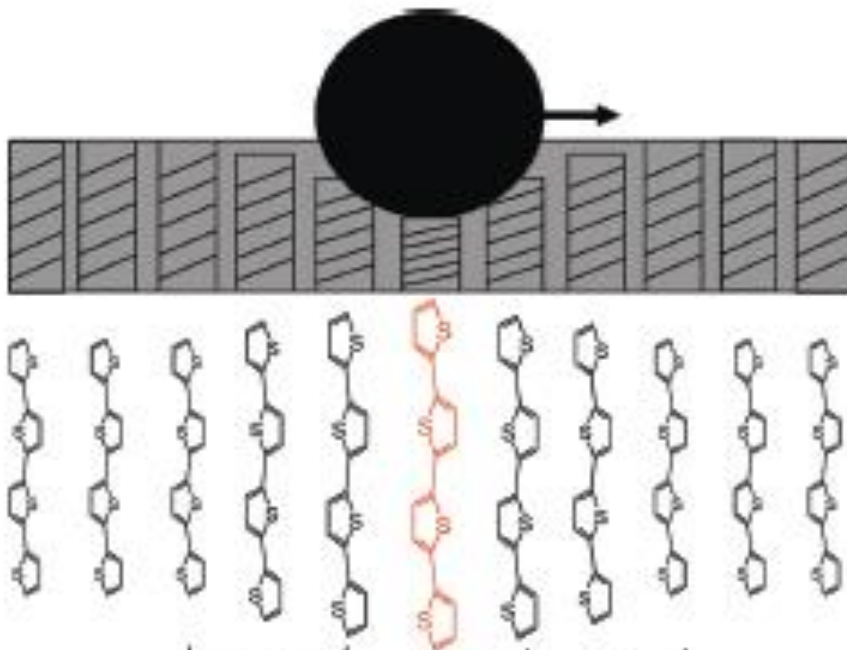


Заряженный носитель (электрон):

- прыгает в молекулярной модели
- движется как волновой пакет в твердотельной модели

# ПОЛЯРОНЫ

## в органических полупроводниках



Изменение энергии носителя при электрон-фононном взаимодействии: энергия реорганизации, энергия связи полярона

Spano F. C. *Accounts Chem. Res.*, **43**, 429 (2010)

Механизмы поляронного эффекта:

внутримолекулярный:

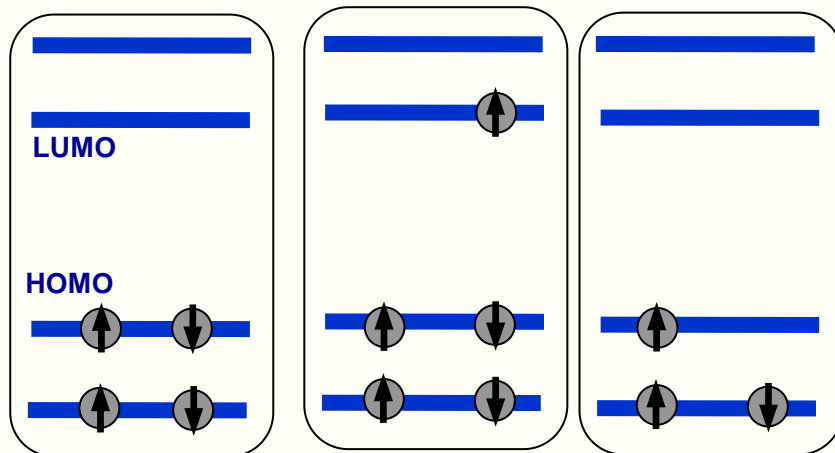
изменение длин связей в ионе (пример этилен)

межмолекулярный:

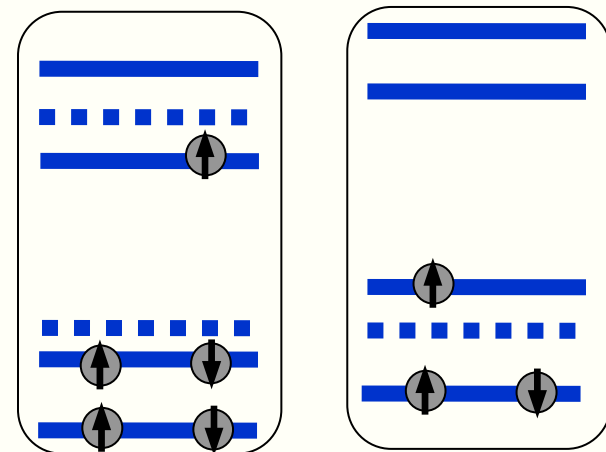
изменение энергии дип-дип  
вз-я и сопряжения

# Энергетические уровни поляронов в рамках одноэлектронной модели

Жестко-закрепленные  
атомы  
("жесткая решетка")  
*нет поляронного эффекта !*



«Мягкая решетка»



е-полярон

h-полярон

- Как увидеть поляроны оптически?

# Поляронная теория

# Гамильтониан в модели сильной связи (tight-binding)

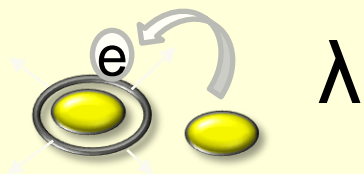
$$\begin{aligned}
 H = & \underbrace{\sum_m \varepsilon_m a_m^+ a_m}_{\text{энергия на узле}} + \underbrace{\sum_m \sum_{n \neq m} J_{nm} a_m^+ a_n}_{\text{перенос заряда}} + \underbrace{\sum_m \hbar \omega_l (b_{-l}^+ b_l + 1/2)}_{\text{Фононы (колебания)}} + \\
 & + \underbrace{\sum_i \sum_m \lambda_i a_m^+ a_m (b_{-i}^+ + b_i)}_{\text{локальное e-ph взаим. (Holstein)}} + \underbrace{\sum_i \sum_m \sum_{n \neq m} L_i a_m^+ a_n (b_{-i}^+ + b_i)}_{\text{нелокальное e-ph взаим. (Peierls)}} + \underbrace{H_d}_{\text{статич. беспорядок}}
 \end{aligned}$$

В общем случае – очень сложный расчёт из-за:

$$J \sim \lambda \sim \hbar \omega_0 \quad \text{Нечем пренебречь ☹}$$

# Электрон-фононное взаимодействие

Локальное электрон-  
фононное  
взаимодействие  
(Holstein-type)

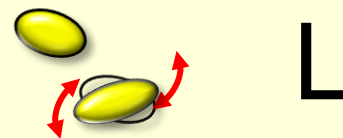


Внутримолекулярные  
колебания ( $\omega > 200 \text{ см}^{-1}$ )

$$\delta\epsilon_m$$

модулируют энергии  
молекул (site energies)

Нелокальное  
электрон-фононное  
взаимодействие  
(Peierls-type)



Межмолекулярные  
колебания ( $\omega < 200 \text{ см}^{-1}$ )

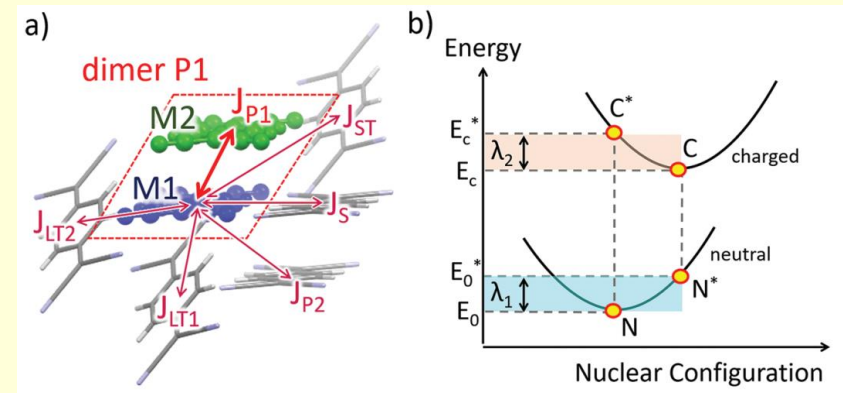
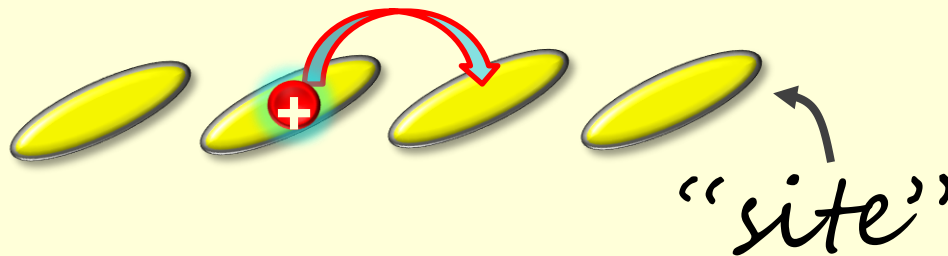
$$\delta J_{mn}$$

модулируют интегралы  
переноса (charge-transfer  
integrals)

# Прыжковый транспорт – полупроводники с низкой подвижностью

(Почти все органические полупроводники)

модель Маркуса



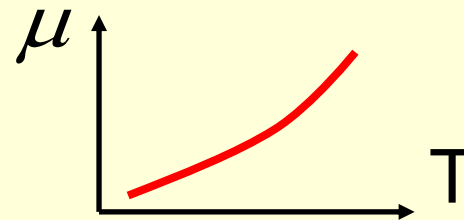
Некогерентная диффузия (случайные блуждания)

$$\mu = \frac{eD}{kT} \propto \frac{e}{kT} \sum_i a^2 \frac{J^2}{\sqrt{\lambda T}} \exp\left(-\frac{(E - \lambda)^2}{4\lambda kT}\right)$$

$$\lambda \gg J$$

$$\mu \ll 1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$$

$$\frac{d\mu}{dT} > 0$$

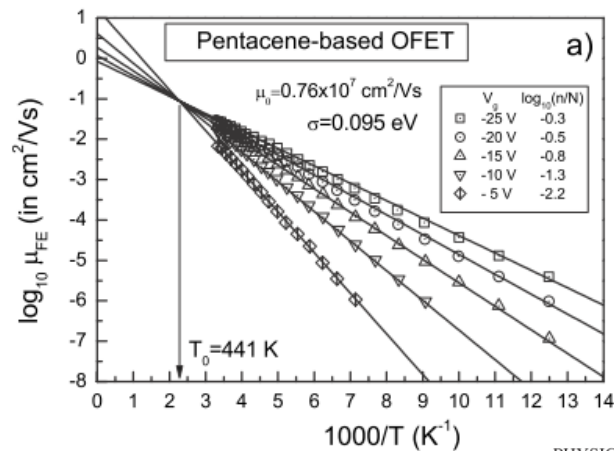


# Прыжковый транспорт зарядов (проводимость)

$$I \sim \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$$

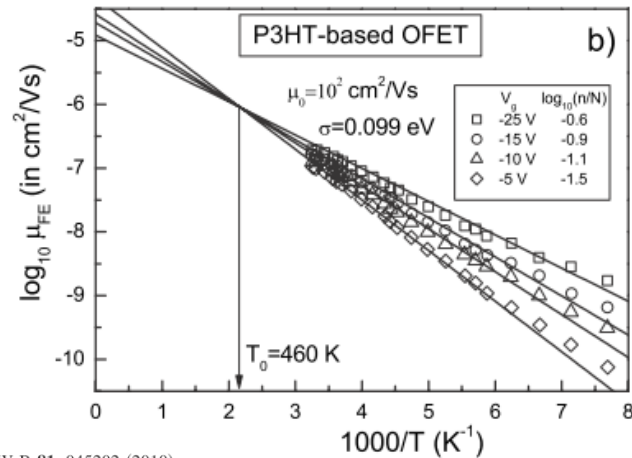
$\Delta E$  – энергия активации прыгающего заряда (электрон, дырка)

низкомолекулярный ОП



PHYSICAL REVIEW B 81, 045202 (2010)

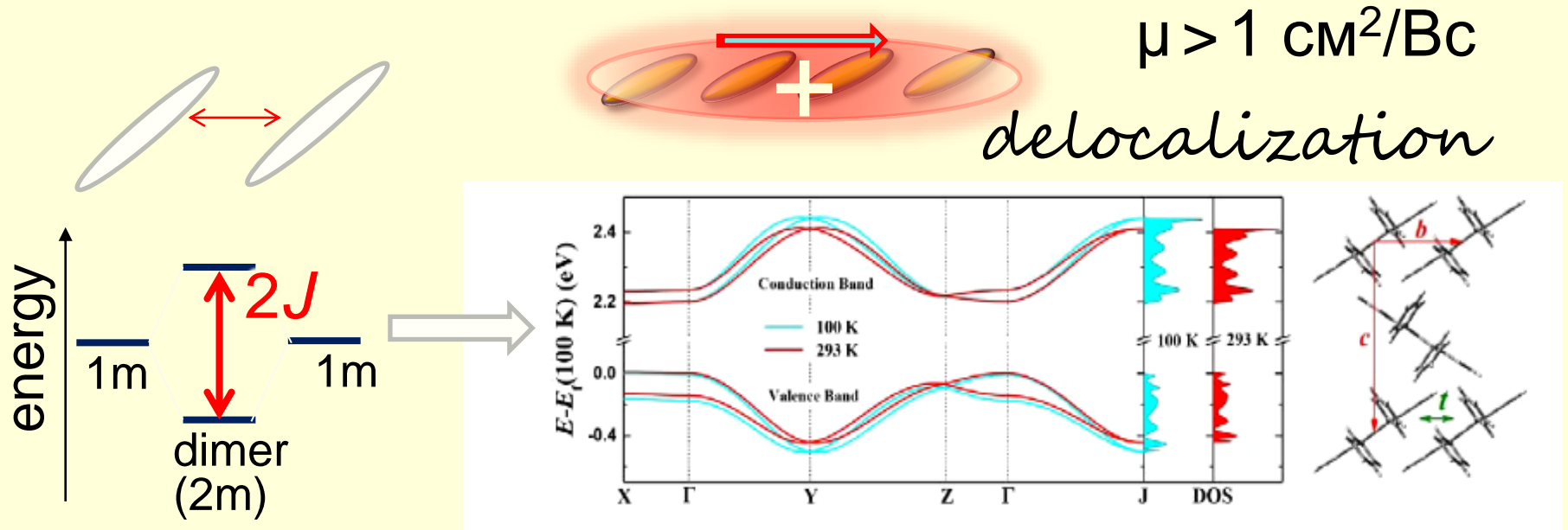
полимерный ОП



- В органических полупроводниках в большинстве случаев наблюдается прыжковый механизм проводимости

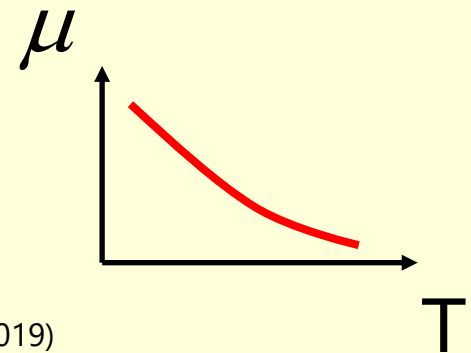


# Квазизонный транспорт: «хорошие» полупроводники



$$\mu = \frac{2ea^2}{\hbar^2} \frac{\tau}{kT} J$$

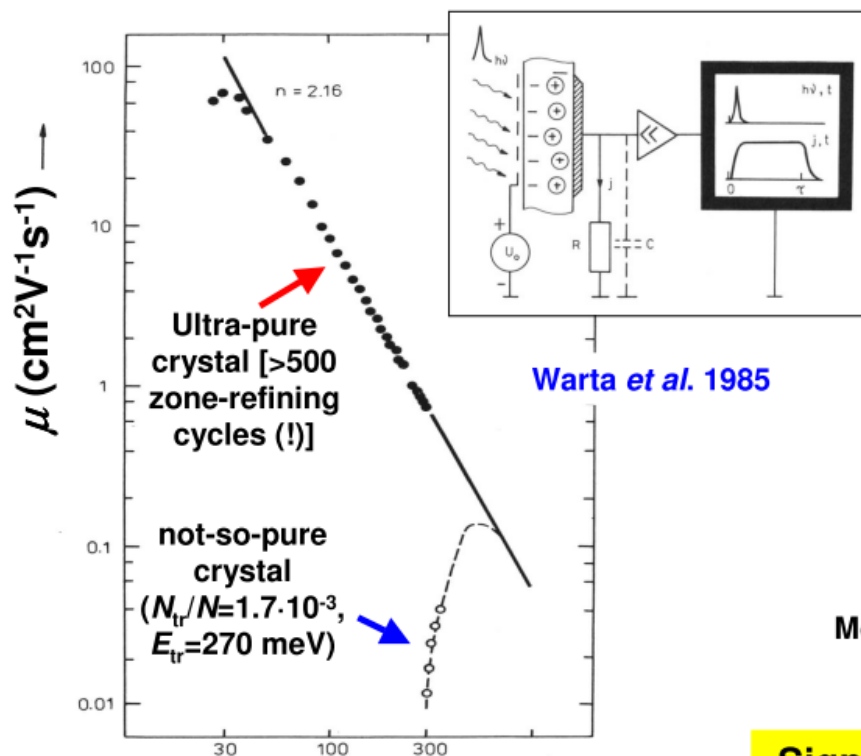
$$\frac{d\mu}{dT} < 0$$



# Свойства (признаки) зонного транспорта

- $\frac{d\mu}{dT} < 0$
- Если  $\vec{k}$  хорошее волновое число => должен быть эффект Холла
- Анизотропия подвижности
- Связь механизма транспорта со значениями подвижности:
  - $\mu > 0.1 \text{ см}^2/\text{В с}$  – транспорт не чисто прыжковый
  - $\mu > 1 \text{ см}^2/\text{В с}$  – возможен зонный транспорт

# Подвижность от $T$ в чистых кристаллах



**Theoretical treatment:**  $T(K) \rightarrow$

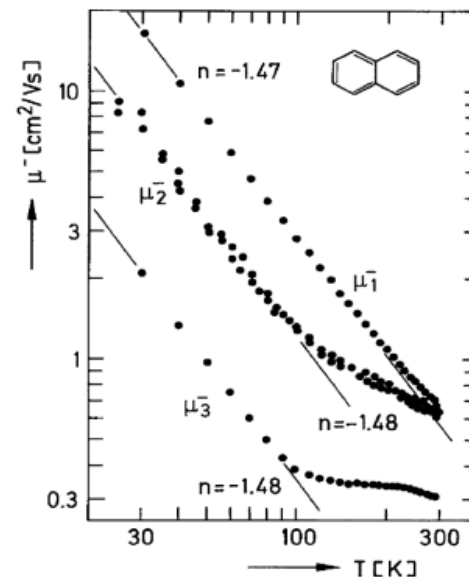
Kenkre (PRL),

Bredas *et al.* (JACS, Chem. Rev., PNAS)

Hannewald & Bobbert (PRB, APL)

Troisi & Orlandi PRL (2006), Adv. Mater. (2007)

Fratini & Ciuchi PRL (2009)

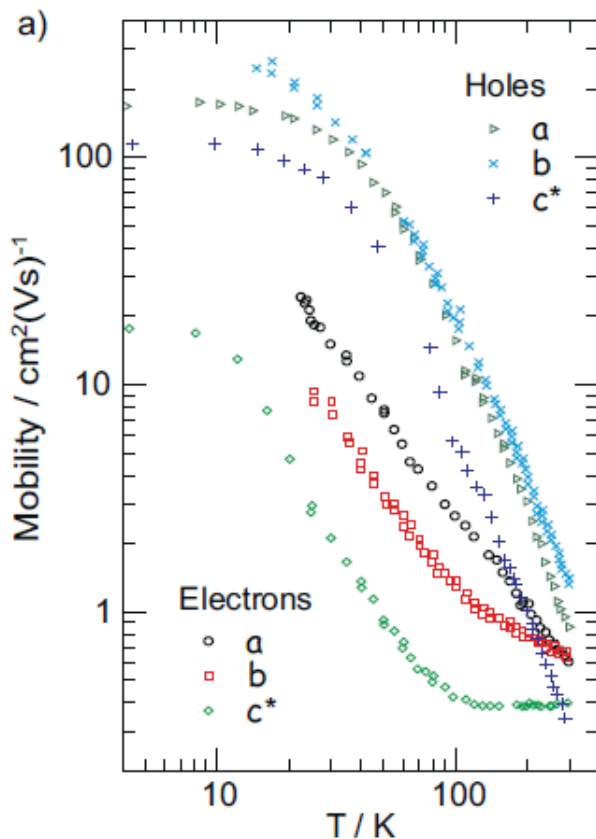


Mobility of the negative charge carriers in naphthalene (Karl *et al.*, 1985)

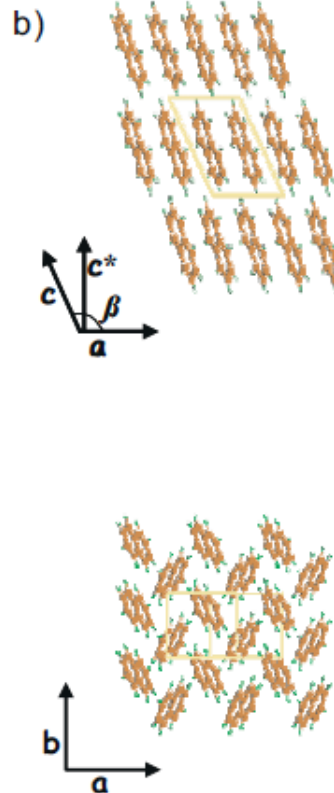
## Signatures of intrinsic transport:

- $\mu(T) = aT^{-n}$ , where  $n \sim 1.2 - 2.9$
- anisotropy of  $\mu$

# Температурная зависимость подвижности (эксперимент)



F. Ortmann, F. Bechstedt, K. Hannewald, *Phys. Status Solidi B* **248**, 511 (2011)



**Figure 2** (online colour at: [www.pss-b.com](http://www.pss-b.com)) (a) Measured temperature dependence and anisotropy of carrier mobilities for holes and electrons in naphthalene in crystallographic directions *a*, *b* and *c*\*. Adapted from Ref. [29]. (b) Naphthalene crystal structure in a top view (upper part) and side view (lower part) to the herringbone plane.

Более чем в 15 органических полупроводниках

$$\frac{d\mu}{dt} < 0$$

O. Ostroverkhova, *Chem. Rev.*, **116**, 13279 (2016)

Методы измерения подвижности носителей зарядов в ОП:

OFET

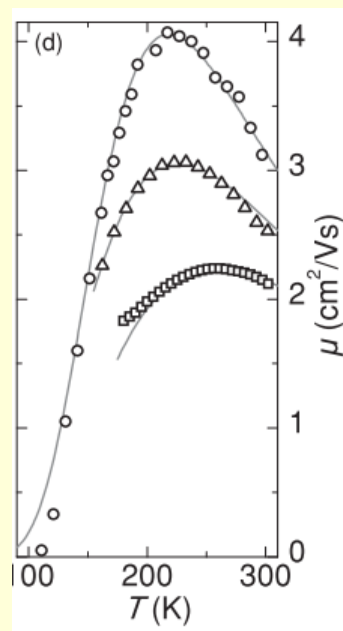
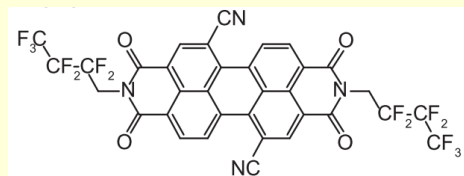
Time-of-flight

Space-charge-limited current

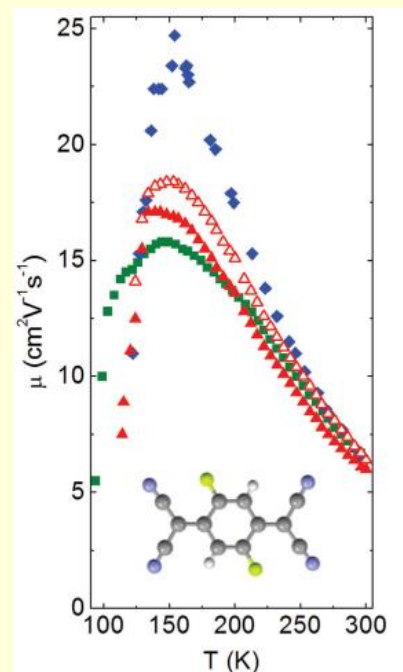
THz

Hall

# Квазизонный транспорт в органических кристаллах: падение подвижности с ростом $T$

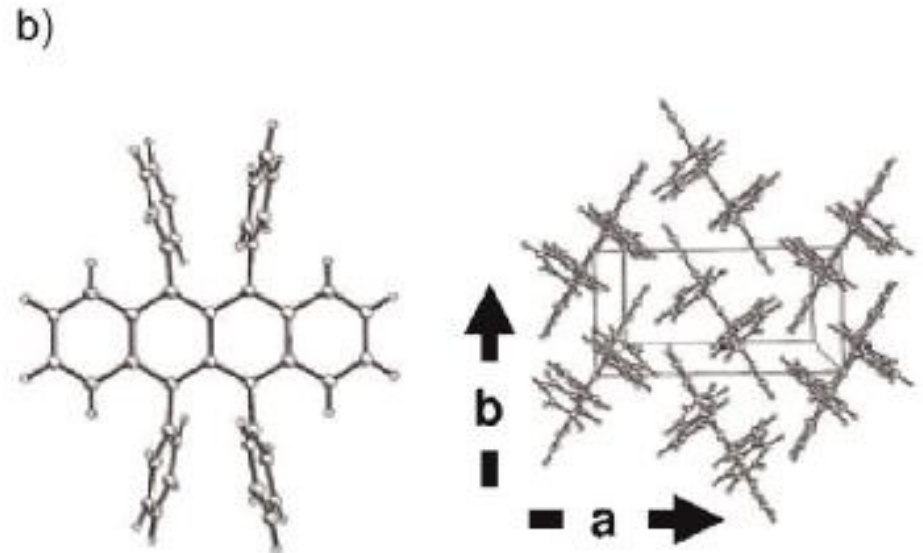
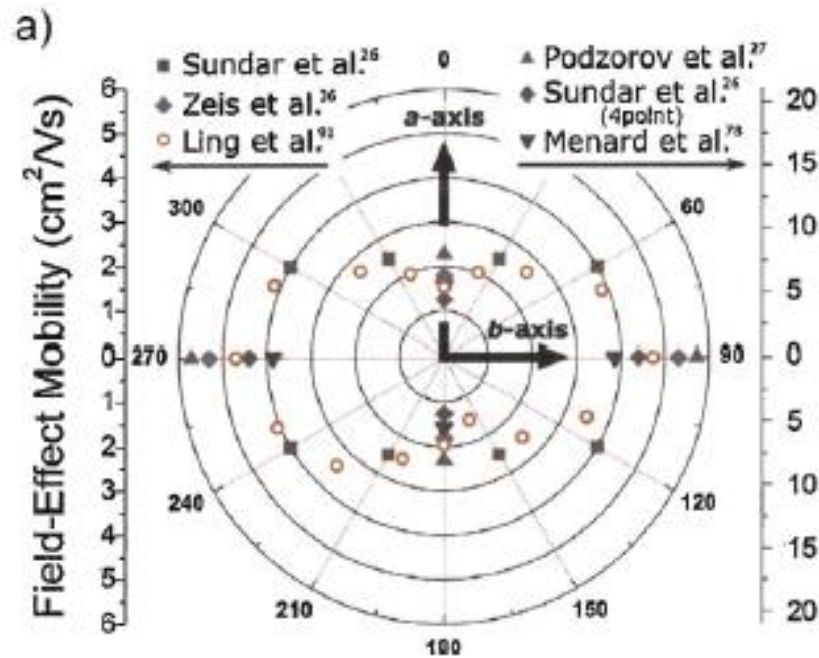


Minder N. A. et al, *Adv. Mater.*, **24**, 503 (2012)

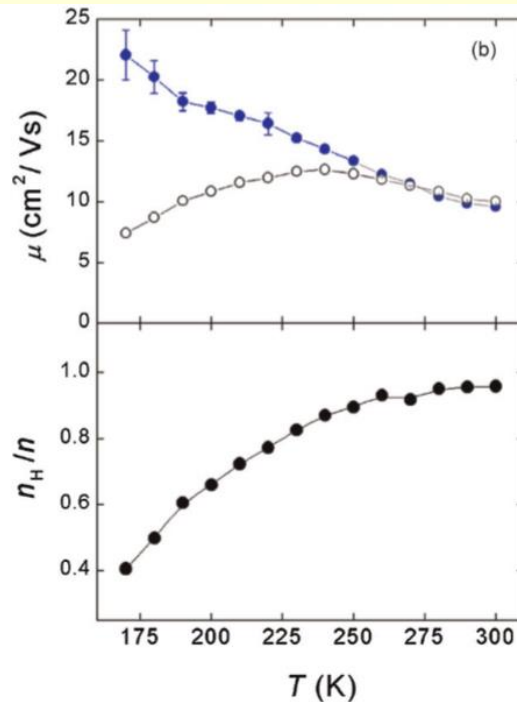
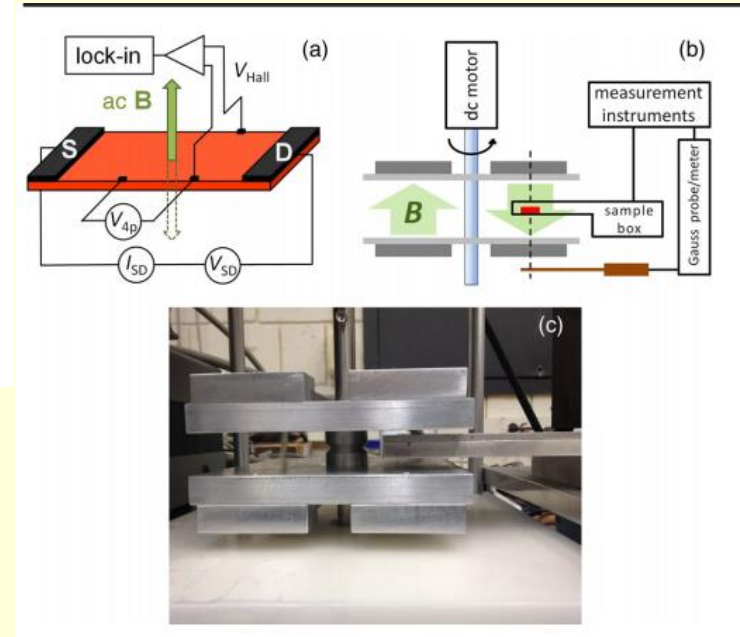
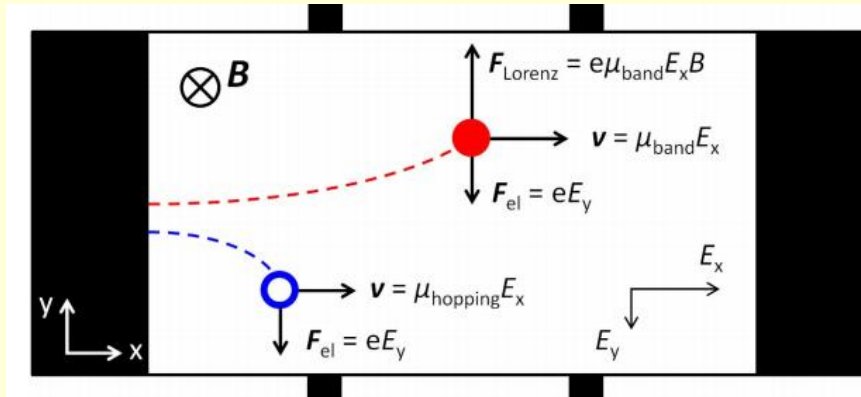


Krupskaya Y. et al. *Adv. Mater.*, **27**, 2453 (2015)

# Анизотропия подвижности в руброне



# Эффект Холла



V. Podzorov, E. Menard, J. A. Rogers, and M. E. Gershenson, Phys. Rev. Lett. **95**(22), 226601–226604 (2005).

# Контрольные вопросы

- Что такое подвижность носителей заряда? Приведите характерные цифры для органических полупроводников.
- Какие основные механизмы транспорта зарядов вы знаете?
- Каковы признаки зонного транспорта зарядов? Какие свойства полупроводника нужно измерить для ответа на этот вопрос?