



ФИЗИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА

teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

ФИЗИКА ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

ПАРАЩУК
ДМИТРИЙ ЮРЬЕВИЧ

ФИЗФАК МГУ

КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН
СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ. РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ
СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ.
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ
НА [VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).

ЕСЛИ ВЫ ОБНАРУЖИЛИ
ОШИБКИ ИЛИ ОПЕЧАТКИ,
ТО СООБЩИТЕ ОБ ЭТОМ,
НАПИСАВ СООБЩЕСТВУ
[VK.COM/TEACHINMSU](https://vk.com/teachinmsu).

Содержание

1	Лекция 1. Физика органических полупроводников. Введение	6
1.1	Введение	6
1.2	Типы новых электроники и свойства материалов для электроники . . .	6
1.3	История органических материалов с полупроводниковыми свойствами .	7
1.4	Органические кристаллы и π -сопряженные полимеры	7
1.5	Перспективы применения органических полупроводников: органиче- ская электроника	11
1.6	Программа курса	11
1.7	Физика химической связи. Метод молекулярных орбиталей	11
1.8	Метод валентных связей	14
1.9	Контрольные вопросы	15
2	Лекция 2. Химическая структура π-сопряженных материалов. Часть	
1		17
2.1	Электронная структура атомов C, N, O, F . Правило Хунда. Молекулы O_2, N_2, F_2	17
2.2	Понятие о методах квантовой химии: метод Хартри-Фока	22
2.3	Гибридизация орбиталей. Понятие сопряжения. Простейшие сопряжен- ные молекулы	23
3	Лекция 3. Химическая структура π-сопряженных материалов. Часть	
2		26
3.1	Полиены	26
3.2	Полиацетилены и полидиацетилены	28
3.3	Бензол, ароматические полупроводниковые полимеры	31
4	Лекция 4. Химическая структура π-сопряженных материалов. Часть	
3		33
4.1	Бензол, ароматические полупроводниковые полимеры	33
4.2	Тиофен	36
4.3	Конденсированные ароматические молекулы. Графен, фуллерены, на- нотрубки	38

5	Лекция 5. Межмолекулярные связи. Одноэлектронная модель электронных состояний π - сопряженных цепей (модель Хюккеля).	
	Часть 1	40
5.1	Физика химической связи. Межмолекулярные силы	40
5.2	Одноэлектронная модель электронных состояний π - сопряженных цепей (модель Хюккеля)	42
5.3	Одноэлектронная модель бесконечной цепи	43
6	Лекция 6. Межмолекулярные связи. Одноэлектронная модель электронных состояний π - сопряженных цепей (модель Хюккеля).	
	Часть 2	48
6.1	Одноэлектронная модель конечных цепей. Метод Хюккеля	48
6.2	Заряды, спины, порядки связи	51
6.3	1D бесконечная альтернированная цепь (полупроводник)	52
6.4	Ширины зон и эффективные массы	54
7	Лекция 7. Межэлектронное взаимодействие. Экситоны. Часть 1	55
7.1	Экситоны. Отталкивание электронов	55
7.2	Диаграмма Яблонского. Правило Хунда	56
7.3	Экситоны Ванье-Мотта	57
8	Лекция 8. Межэлектронное взаимодействие. Экситоны. Часть 2	59
8.1	Экситоны Ванье-Мотта	59
8.2	Возбуждения в агрегатах	61
8.3	Экситоны Френкеля	63
9	Лекция 9. Межэлектронное взаимодействие. Экситоны. Часть 3	65
9.1	Экситоны Френкеля. Межмолекулярные кристаллы	65
9.2	Контрольные вопросы	66
9.3	Характеристики экситонов	67
9.4	Свойства экситонов: спиновое состояние	72
10	Лекция 10. Свойства экситонов. Симметрия состояний	74
10.1	Спиновое состояние: синглетные, триплетные	74
10.2	Симметрия состояний (A_g, B_u)	75
10.3	Контрольные вопросы	78

11 Лекция 11. Движение атомных остовов	80
11.1 Адиабатическое приближение (Борна-Оппенгеймера)	80
11.2 Неадиабатические члены	81
11.3 Дипольный момент перехода	82
11.4 Принцип Франка-Кондона	82
11.5 Параметр Хуанга-Риса	83
11.6 Стоксов сдвиг	84
12 Лекция 12. Движение атомных остовов. Часть 2	85
12.1 Спектры поглощения и ФЛ молекул	85
12.2 Примеры спектров ФЛ и поглощения	85
12.3 Батохромный сдвиг	89
12.4 Силы осциллятора	90
13 Лекция 13. Движение атомных остовов. Часть 3	92
13.1 1D экситоны Ванье-Мотта в цепях ПДА	92
13.2 Макрокогерентность экситона в цепи ПДА	93
13.3 Контрольные вопросы	94
13.4 Перенос (транспорт) энергии. Механизм Фёрстера	95
14 Лекция 14. Перенос (транспорт) энергии. Транспорт зарядов	99
14.1 Декстеровский механизм	99
14.2 Диффузия экситонов	99
14.3 Контрольные вопросы	101
14.4 Транспорт зарядов	102
15 Лекция 15. Транспорт зарядов в органических полупроводниках.	
Поляроны	104
15.1 Транспорт зарядов: прыжковая и зонная модели	104
15.2 Поляроны	104
15.3 Эффект Холла	108
15.4 Контрольные вопросы	108

Лекция 1. Физика органических полупроводников.

Введение

Введение

Интеллектуальную упаковку можно представить в следующем виде, где есть все необходимые электронные устройства: дисплей, источник питания (солнечная батарея), устройство связи и сенсорный дисплей. Основным материалом электроники является кремний.

Технология гибкой *R2R* электроники не обязательно построена на основе органических материалов, а может быть построена и на основе иных материалов. Если это органическая электроника, то устройства можно печатать технологиями печати. Существуют несколько способов печати.

Типы новых электроник и свойства материалов для электроники

Электроника может быть:

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

Мокрые технологии предполагают нанесение краски (электронных чернил) на поверхности. Эта технология используется для печатных электроник.

Главное свойство полупроводника — подвижность носителей зарядов (коэффициент пропорциональности между приложенным полем и дрейфовой скоростью движения электрических зарядов). Если прикладывать поле напряженностью 1 Вольт на см, то дрейфовая скорость заряда будет — $1 \frac{\text{см}}{\text{с}}$. Аморфный кремний имеет подвижность такого порядка $1 \frac{\text{см}^2}{\text{В}\cdot\text{с}}$.

Для оптоэлектроники (светоизлучающее устройство) свойством материалов является ширина запрещенной зоны. Материалом солнечных батарей является кремний. Под оптоэлектроникой подразумевают светодиоды и фотодиоды. Ширина запрещенной зоны определяет длину волны испускаемого света и длину волны поглощаемого



Рис. 1.1. Мокрые технологии

света. Ширина запрещенной зоны должна быть в видимой области. Органические материалы состоят из углерода C . В органике также должен присутствовать водород H . Помимо этого органические материалы могут содержать серу S , азот N , кислород O и галогены.

История органических материалов с полупроводниковыми свойствами

Флуоресценция — нетепловое излучение, которое наблюдалось в 1852 году Стоксом. В 1906 была открыта фотопроводимость (антрацен), то есть изменение сопротивления органической пленки при освещении. При освещении поглощение кванта света дает свободные заряды (электронные дырки), которые меняют проводимость материала, соответственно, фотопроводимость (сопротивление).

Биоматериалы тоже имеют электронную проводимость. Перенос электронов внутри сложных молекул может быть важен для их функционирования. Проводимость (темновая) в фталоцианинах была открыта в 1948 году.

Органические кристаллы и π -сопряженные полимеры

Кристаллы — упорядоченные объекты. Органические кристаллы часто называют молекулярными кристаллами. Молекулы в этих кристаллах соединяются между собой относительно слабыми межмолекулярными связями. Их энергетика на порядок меньше, чем энергетика внутри молекулярных связей. Поэтому такие молекулы легко разгоняются. Одним из примеров таких молекул является нафталин. Нафталин и антрацен состоят из углерода и водорода.

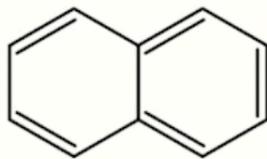


Рис. 1.2. Нафталин

Нафталин при комнатных температурах превращается в газ. На молекулярных кристаллах были открыты металлическая проводимость и сверхпроводимость в 1960-ые годы. В 1906 году была открыта фотопроводимость, а на основе антрацена была открыта электролюминесценция (в 1965 году). Прикладывается электрическое поле, идет ток. В кристалл инжектируются электроны и дырки, которые встречаются и излучают люминесценцию. Это явление очень важно для создания светоизлучающих материалов, для применения дисплеев и лазеров.

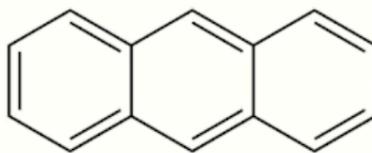


Рис. 1.3. Антрацен

Следующий важный этап в развитии области органических полупроводников случилось, когда были открыты π -сопряженные полимеры, которые могут обладать полупроводниковыми свойствами. Примером π -сопряженных полимеров является ацетилен. Когда ацетилен полимеризуют наблюдается цепочка полиацетилена. В такой цепочке углерод находится в sp^2 гибридизации. Сопряженные полимеры сочетают свойства пластиков и полупроводников.

Электронная плотность у атомных орбиталей спадает экспоненциально с расстоянием. π сопряжение, характерное свойство, порождает полупроводниковые свойства не только органических молекул, но и всех углеродных материалов. В 70-е была открыта высокая проводимость в пленках полимеров с сопряженными связями.

Химически сопряженный полупроводник — ширакавы $(CH)_x$. Фибриллы состоят из полимерных цепочек. Но эти ширакавы быстро окисляются на воздухе. Если взять кремний с большим числом дефектов, то никакое устройство не получится.

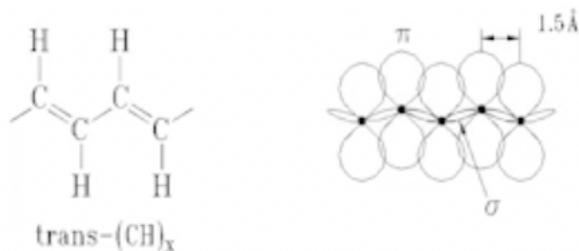


Рис. 1.4. Ацетилен

Поэтому очень важно, чтобы материал был достаточно упорядоченным с меньшим количеством дефектов. Неупорядоченный материал не стабильный.

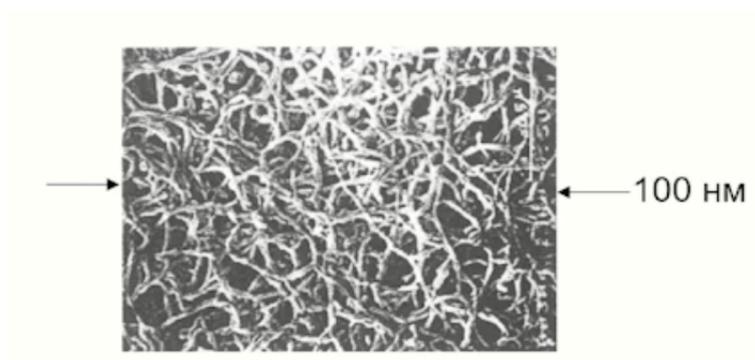


Рис. 1.5. Шираваквы: фибриллярная морфология

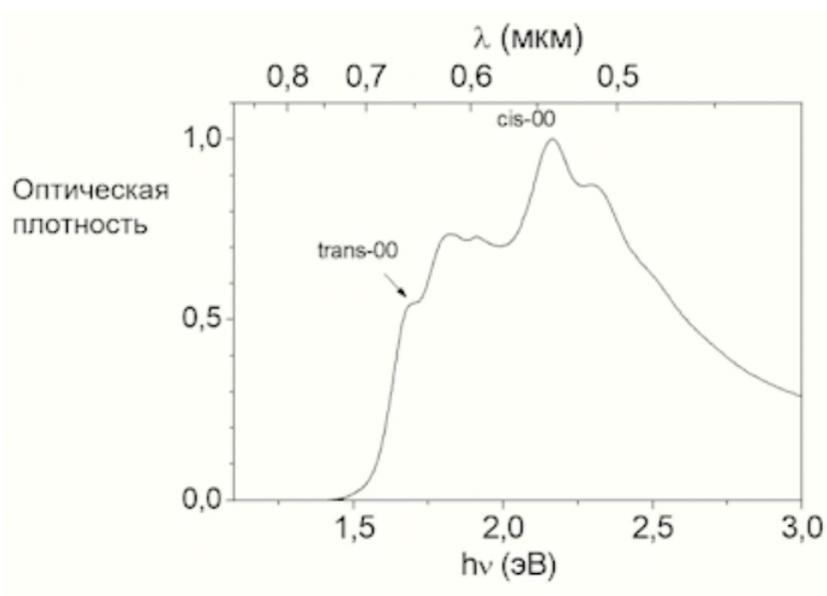


Рис. 1.6. Спектр поглощения нанополиацетилена

Нанополиацетилен — это частички, в которых цепочки полимеров упорядочены. Еще одним примером π сопряженного материала является фуллерен C_{60} , который был открыт в 1985 году. Следующим примером является графен (графитовый моно-слой).

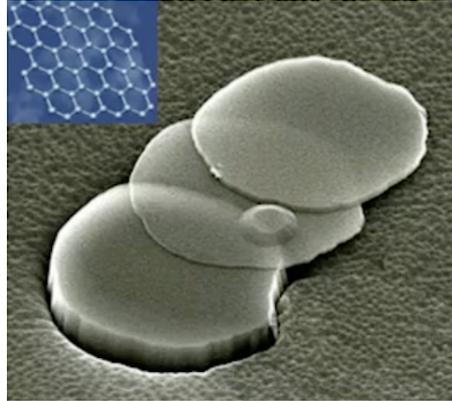


Рис. 1.7. Графен

π - сопряженные полимеры можно разделить на категории с точки зрения полупроводниковых свойств:

- Люминесцирующие: светодиоды, дисплеи, лазеры
- Не люминесцирующие: нелинейная оптика, фотоэлементы
- Проводящие: *TFT*, пластиковые чипы.

Плазменная частота металла, которая определяет его оптические свойства, лежит в инфракрасном диапазоне. Тогда материал может быть проводящим и прозрачным.

Нобелевской премией за открытие и развитие проводящих полимеров были награждены:

- Алан Хигер исследовал физические свойства.
- Алан Мак-Диармид
- Хидеки Ширакава синтезировал первый полиацетилен.

Перспективы применения органических полупроводников: органическая электроника

Органические материалы, которые могут излучать свет, могут быть использованы для создания источников освещения. Эти источники освещения могут быть гибкими, распределенными и имеют любой цвет путем изменения ширины запрещенной зоны.

Программа курса

- 1) Введение
- 2) Физика химической связи
- 3) Химическая структура органических полупроводников
- 4) Одноэлектронная модель
- 5) Меж-электронное взаимодействие и экситоны
- 6) Движение атомных остовов
- 7) транспорт энергии и заряда

Физика химической связи. Метод молекулярных орбиталей

Нобелевской премией по химии в 1966 году за фундаментальную работу по химическим связям и электронной структуре молекул, проведенную с помощью метода молекулярных орбиталей был награжден Роберт Сандерсон Малликен.

Молекулярная орбиталь — линейная комбинация атомных орбиталей. Атомная орбиталь — волновая функция атома (координатная часть). Основанием для введения молекулярной орбитали является принцип суперпозиции в квантовой физике.

Достаточно одного электрона, чтобы образовать связь. Такая связь называется одноэлектронной. Пусть есть два одинаковых атома, которые находятся на расстоянии r . За счет перекрытия и спадания волновых функций атом слева имеет вероятность оказаться на атоме справа. У атома один изолированный вырожденный уровень. При приближении между электронами нет отталкивания.

Гамильтониан для такой задачи записывается следующим образом:

$$\mathbb{H} = -\frac{1}{2}V^2 - \frac{1}{r_a} - \frac{1}{r_b} + \frac{1}{R} = H_0 + V$$

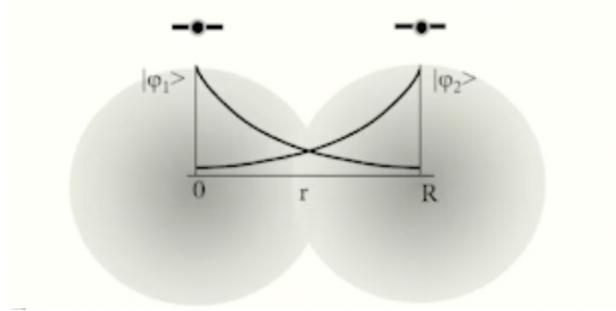


Рис. 1.8. Одноэлектронная связь

$$H_0|\varphi_1\rangle = E_0|\varphi_1\rangle$$

$$H_0|\varphi_2\rangle = E_0|\varphi_2\rangle$$

$$H = H_0 + V$$

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

Необходимо найти энергию волновых функций. Для решения этой задачи рассматривается теория возмущения для вырожденного случая:

$$|\psi\rangle = c_1|\varphi_1\rangle + c_2|\varphi_2\rangle$$

Волновые функции нормированы:

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

Интеграл перекрытия записывается следующим образом:

$$\langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle = S$$

Таким образом, получается резонансный (обменный интеграл):

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

Диагональным матричным элементом V пренебрегают:

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

Решение задачи записывается следующим образом:

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

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

$$H_0|\varphi_{1,2}\rangle = E_0|\varphi_{1,2}\rangle$$

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

$$\langle \varphi_1 | \varphi_2 \rangle = S$$

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

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

$$(E - E_0)^2 = (\beta E - SE + SE_0)^2$$

В результате взаимодействия получается расщепление уровня:

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

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

Квадратное (секулярное) уравнение имеет два решения:

$$c_1 = \pm c_2$$

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

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

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

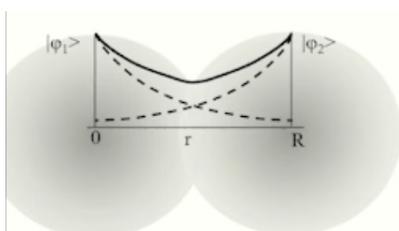


Рис. 1.9. Состояние $|\psi_+\rangle$

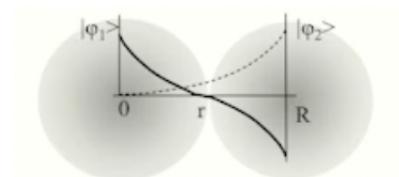


Рис. 1.10. Состояние $|\psi_-\rangle$

Энергия состояния $|\psi_+\rangle$ ниже, чем энергия состояния $|\psi_-\rangle$. Орбиталь состояния $|\psi_+\rangle$ — связывающая молекулярная орбиталь. Орбиталь состояния $|\psi_-\rangle$ — разрыхляющая или антисвязывающая молекулярная орбиталь.

$$E = E_0 - \beta, |\psi_-\rangle \sim |\varphi_1\rangle - |\varphi_2\rangle$$

$$E = E_0 + \beta, |\psi_+ \rangle \sim |\varphi_1 \rangle + |\varphi_2 \rangle$$

Антисвязывающая π - орбиталь обозначается как π^* , а связывающая π -орбиталь как π .

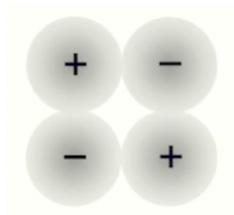


Рис. 1.11. Антисвязывающая π - орбиталь

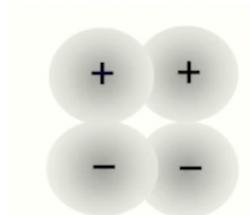


Рис. 1.12. Связывающая π -орбиталь

Многоэлектронная ВФ должны быть антисимметричная по перестановке электронов (фермионы). Связывающие молекулярные орбитали:

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

Антисвязывающие молекулярные орбитали:

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

Синглетная связь имеет низкую химическую активность.

$$S = 0$$

Радикалы имеют высокую химическую активность.

$$S = \frac{1}{2}$$

Метод валентных связей

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

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

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

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

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

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

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

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

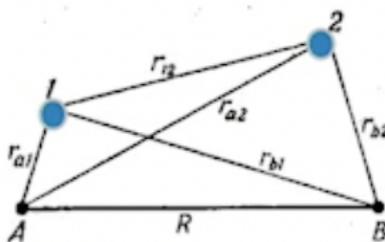


Рис. 1.13. Метод валентных связей для

Наблюдается расщепление энергетических уровней:

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

$$\begin{aligned} Q &= \langle I | V | I \rangle = \langle \varphi_a(1)\varphi_b(2) \left[-\frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r_{12}} \right] \varphi_a(1)\varphi_b(2) \rangle \approx \\ &\approx \frac{e^2}{R} - 2e^2 \int d^3r_2 \frac{\varphi_b(2)^2}{r_{a2}} + V_{ee} = 0.25 \text{ эВ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} A &= \langle I | V | I \rangle = \langle \varphi_a(1)\varphi_b(2) \left[-\frac{e^2}{r_{a2}} - \frac{e^2}{r_{b1}} + \frac{e^2}{R} + \frac{e^2}{r_{12}} \right] \varphi_a(2)\varphi_b(1) \rangle \approx \\ &\approx \frac{e^2}{R} S - 2e^2 S \int d^3r_2 \frac{\varphi_b(2)\varphi_a(2)}{r_{a2}} + V'_{ee} = 2.9 \text{ эВ} \end{aligned}$$

Контрольные вопросы

- 1) Что такое молекулярная орбиталь?
- 2) Сформулируйте приближения для простейшего метода молекулярных орбиталей.



Рис. 1.14. Метод валентных связей для H_2

- 3) Как выглядит волновая функция молекулы в методе молекулярных орбиталей?
- 4) Как выглядит волновая функция молекулы в методе валентных связей?
- 5) Как связаны спиновое состояние частицы (молекулы, атом молекулярного иона и т.д.) с химической реакционной способностью?
- 6) В чем сходства и различия методов молекулярных орбиталей и валентных связей? какие связи они описывают?

Лекция 2. Химическая структура π -сопряженных материалов. Часть 1

Электронная структура атомов C , N , O , F . Правило Хунда.

Молекулы O_2 , N_2 , F_2

Рассматривается атом углерода C . Атом углерода имеет периодический номер 6, что означает, что он имеет 6 электронов. $1s$ уровни лежат намного ниже, чем уровни $2s$ и $2p$. s и p орбитали должны иметь одинаковую энергию. Но при их рисовании энергия этих орбиталей отличается. Причина этого отличия лежит в том, что когда атом многоэлектронный, то вырождение s и p уровней снимается. Таким образом, s уровни становятся ниже, чем p уровни.

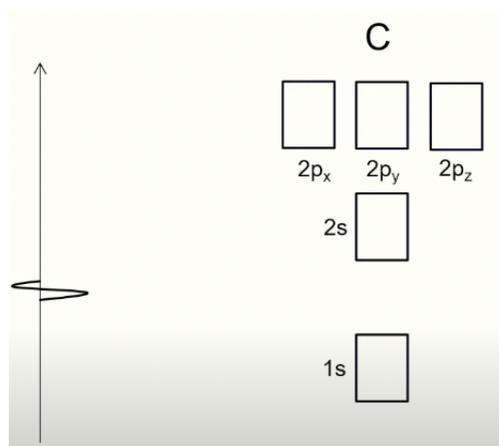


Рис. 2.1. Атом углерода

При рассматривании распределения электронной плотности в s и p состояниях атома водорода выясняется, что 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.

Атомные орбитали заполняются электронами, начиная с орбитали с наибольшей энергией связи. Таким образом, электроны размещаются на орбитали $1s$ с одним спином вниз, а с другим вверх. Следующие электроны размещаются на $2s$ состоянии. Остальные 2 электрона размещают на разных p орбиталях ($2p_x$ и $2p_y$) с одинаковым направлением спинов. Необходимо сделать спиновое состояние максимальным. Это правило называется правилом Хунда. Система стремится иметь такое состояние, где

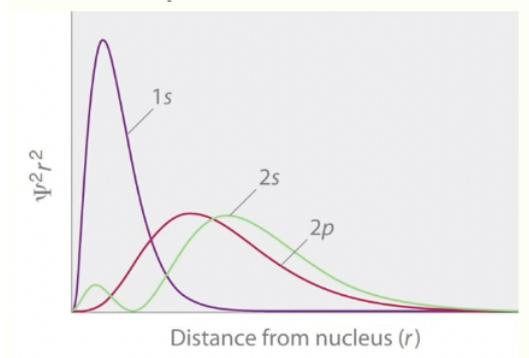


Рис. 2.2. Распределение электронной плотности в s и p состояниях атома водорода
кулоновское отталкивание электронов должно быть минимальным. Поэтому эти 2
электроны необходимо разместить на разных p орбиталях.

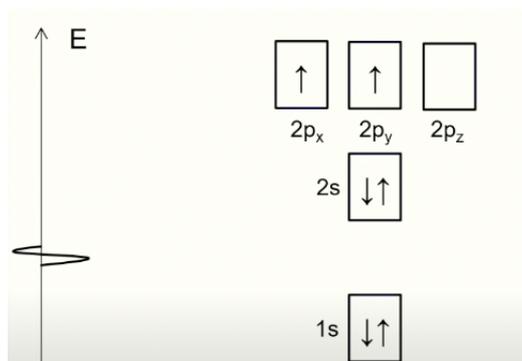


Рис. 2.3. Распределение электронов атома углерода

Рассматривается двухэлектронная плотность.

$$\psi(x_1, x_2) = \frac{1}{2} [\chi_1(x_1)\chi_2(x_2) + \chi_2(x_1)\chi_1(x_2)]$$

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

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

α — спин вверх, β — спин вниз.

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

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

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

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

Если 2 электрона находятся в состоянии синглета (один спин вниз, а второй вверх), то можно посчитать электронную плотность, которая записывается с помощью спин орбиталей:

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

При синглетном состоянии электронная волновая функция должна быть антисимметричной по перестановке координат двух электронов.

$$S = 0 \quad P(r_1, r_2) dr_1 dr_2 = \int d\omega_1 d\omega_2 |\psi|^2 dr_1 dr_2 = \\ = \frac{1}{2} [[\varphi_1(r_1)]^2 [\varphi_2(r_2)]^2 + [\varphi_1(r_2)]^2 [\varphi_2(r_1)]^2] dr_1 dr_2$$

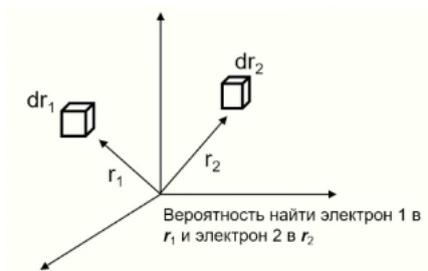


Рис. 2.4. Двухэлектронная плотность

Вероятность нахождения двух разных электронов в одной точке пространства с одинаковыми координатами отлична от 0.

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

Если пара двух электронов находится в состоянии $S = 1$, то есть спиновые волновые функции одинаковые, то вероятность нахождения электрона в одной точке пространства с одинаковыми координатами равна 0:

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

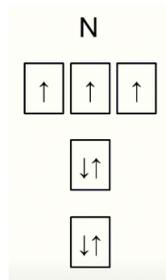


Рис. 2.5. Распределение электронов атома азота

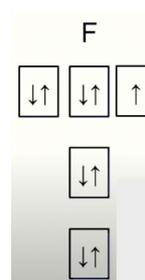
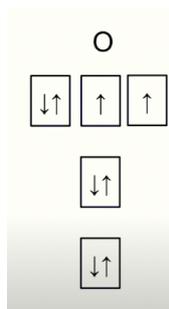


Рис. 2.6. Распределение электронов атома кислорода

Рис. 2.7. Распределение электронов атома фтора

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

Рассматривается атом азота (N). Электроотрицательность атомов растет слева направо.

Пусть есть два атома кислорода. При сближении этих атомов появляется перекрытие волновых функций и расщепление электронных уровней согласно методу молекулярных орбиталей. При расщеплении необходимо разложить электроны. s орбитали имеют сферическую симметрию. Таким образом, для молекулы кислорода имеется молекулярные орбитали σ . p_z орбитали испытывают наибольшее перекрытие, чем p_x и p_y орбитали. Если перекрытие орбиталей больше, тогда согласно методу молекулярных орбиталей расщепление будет больше. Молекула кислорода имеет спин равный 1 в основном состоянии. На не связывающей орбитали находятся 2 электрона, которые могут выступать в химической реакции. Это объясняет чрезвычайно высокую химическую активность молекулы кислорода.

$$S = 1$$

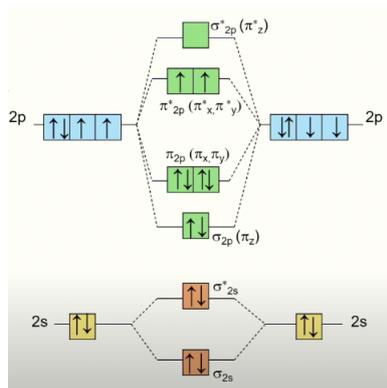


Рис. 2.8. Молекула кислорода

Рассматривается молекула азота. У молекулы азота нет электронов на не связывающей орбитали. Полностью заполненные орбитали не дают никакого вклада в химическую связь, а дают орбитали частично заполненные. Азот ведет себя инертно.

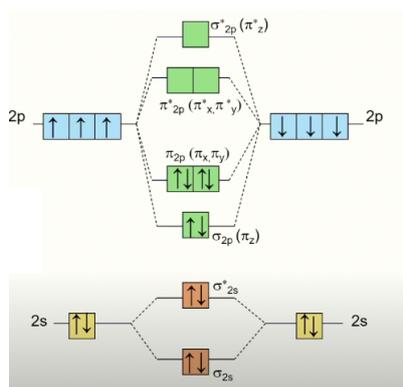


Рис. 2.9. Молекула азота

Рассматривается молекула фтора. Связывающая и не связывающая орбитали компенсируют друг друга. Поэтому связь в молекуле фтора одинарная. Спиновое состояние фтора равно 0.

Таким образом, метод молекулярных орбиталей объясняет, что спин в основном состоянии у молекулы с четным числом электронов (O_2) отличен от 0. Для молекул азота и фтора спин равен 0. Метод молекулярных орбиталей так же объясняет разницу в химической реакционной способности.

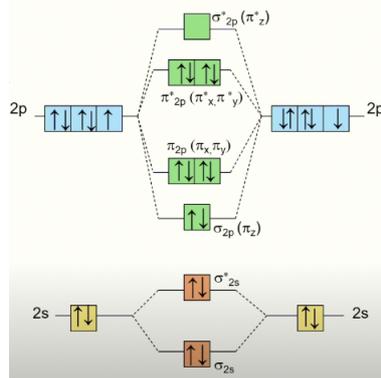


Рис. 2.10. Молекула фтора

Понятие о методах квантовой химии: метод Хартри-Фока

Необходимо найти энергию основного состояния, используя метод вариационный метод поиска минимума функционала:

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

Метод Хартри-Фока сводит многоэлектронную задачу к одноэлектронной.

$$H = \sum_{i=1}^N h(i) \quad h(i)|\psi(i)\rangle = \varepsilon_i |\psi(i)\rangle$$

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

Необходимо, чтобы $|\Psi\rangle$ была антисимметрична по перестановке любых пар электронов (слейтеровский детерминант). Уравнение Хартри - Фока учитывает отталкивания электронов методом среднего поля:

$$f(i)|\psi(i)\rangle = \varepsilon_i |\psi(i)\rangle$$

$$f(i) = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{a=1}^M \frac{z_A}{z_{ia}} + v_{HF}(i)$$

Уравнения Хартри-Фока — основа методов *ab initio* (из первых принципов). Методами вквантовой химии являются:

- Полуэмпирические (параметризованные методы МО, ВС и т.д.)
- Метод Хартри-Фока (не учитывает мгновенные координаты электронов, корреляции)б метод ССП

- Метод ХФ и корреляции (*ab initio*)
- Метод теории функционала плотности (*DFT*).

Гибридизация орбиталей. Понятие сопряжения.

Простейшие сопряженные молекулы

Лайнус Полин получил нобелевскую премию в 1954 за изучение природы химической связи и его применение к объяснению строения сложных молекул:

- гибридизация
- шкала электроотрицательности
- открытие α -спирали и β -листа белков (отец молекулярной биологии)
- витамин C и другие витамины

Валентность углерода равна 2 так-как на внешних орбиталях находятся 2 электрона. Но в соединении метана CH_4 валентность углерода равна 4. Чтобы объяснить это явление Лайнус предложил понятие гибридизации атомных орбиталей. В возбужденном состоянии углерод имеет 4 электрона на внешних орбиталях.

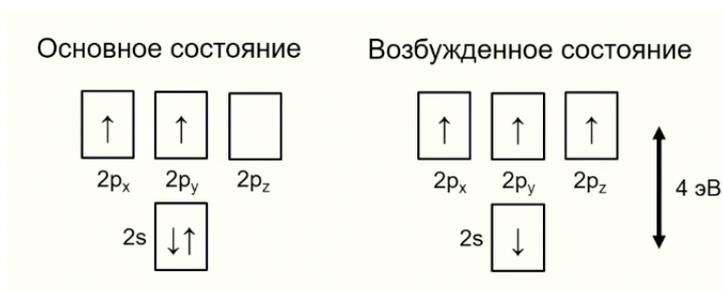


Рис. 2.11. Валентность углерода

Гибридная атомная орбиталь sp^3 — это комбинация всех четырех волновых функций:

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

Рассматривается sp^3 гибридизация молекулы этана C_2H_6 . Можно представить, что если атом водорода в метане замещен метилом, то получится молекула этана. σ -связь образована sp^3 гибридизованными орбиталями, которые перекрываются и

дают химическую связь, длина которой 1.54Å, а энергия связи — 3.6 эВ. Наблюдается почти свободное вращение вокруг σ -связи.

sp^3 гибридизация обеспечивает самые сильные химические связи в природе. Это связи в структуре алмаза.

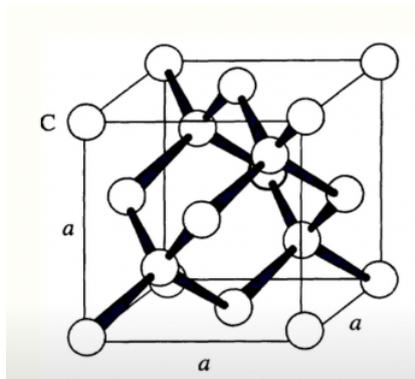


Рис. 2.12. Алмаз

Самой простой сопряженной молекулой является этилен. Рассматривается гибридизация sp^2 . Это происходит, когда гибридизуются не все 4 орбитали, а только 3 ($2p_x$, $2p_y$, $2s$). В плоскости образуются 3 направленные орбитали, угол между которыми равен 120° .

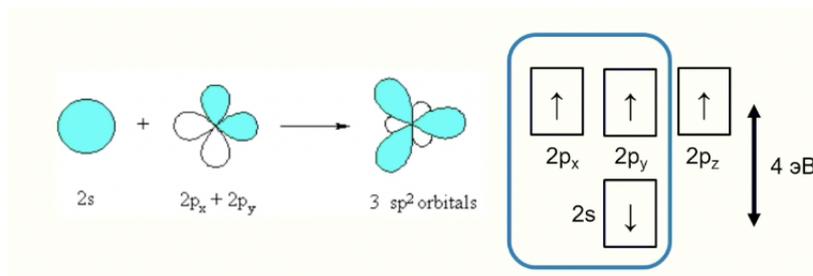


Рис. 2.13. Гибридизация sp^2

Этилен имеет формулу C_2H_4 . В возбужденном состоянии электрон с s -орбитали переходит в p -состояние. Таким образом, имеются гибридные орбитали. На каждом атоме углерода есть p электрон. Связь sp^3 sp^2 гибридных электронов локализована между двумя связями. p электроны не вовлечены в гибридизацию. Эти p электроны дают π -связи за счет перекрытия p -орбиталей соседних атомов углерода. Следовательно, электрон становится делокализованным по молекулам, чего нет для sp^2 гибридных связей, когда электронная плотность расположена строго между молекулами.

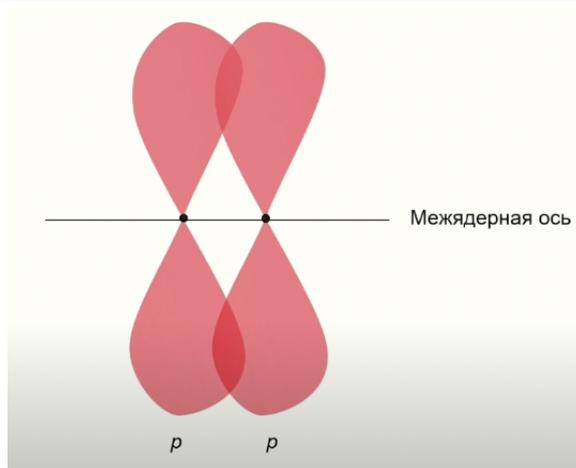


Рис. 2.14. π -связь

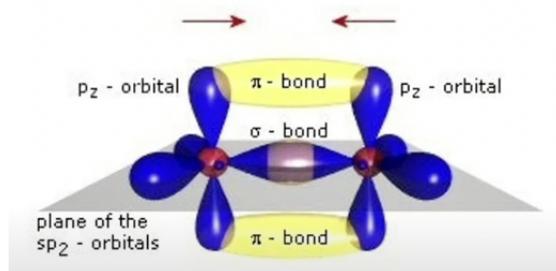


Рис. 2.15. Этилен

Длина связи для этилена — 1.34Å , а энергия связи — 6.2 эВ . Энергия низшего оптического перехода (ширина оптической щели) равна:

$$E_g = 7\text{ эВ} \sim 200\text{ нм}$$

Скрученный этилен — простейшая фотохимическая реакция.

Рассматривается гибридизация sp . Комбинация s и p орбиталей дает две эквивалентные орбитали sp , ориентированные на 180° . Этот тип гибридизации встречается в молекуле ацетилена C_2H_2 . Длина связи — 1.2Å , а энергия связи — 8.3 эВ . Длина тройной связи короче двойной и одинарной. Энергия связи тем выше, чем выше кратность связи.

Лекция 3. Химическая структура π -сопряженных материалов. Часть 2

Полиены

В полиенах (в бутадиене) 4 атома углерода, 2 двойные связи и π сопряженное облако распространяется на все 4 электрона.

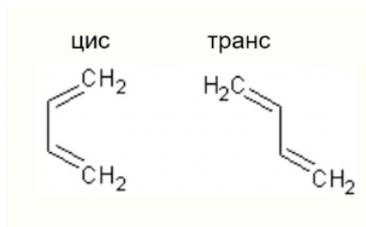
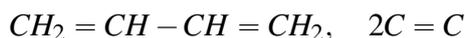


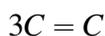
Рис. 3.1. Структурная формула бутадиена



На каждом узле цепочки, где сидит атом углерода есть p -орбиталь углерода, которые обеспечивают делокализацию в пределах двойной связи, но также есть перекрытие между p -орбиталями двух атомов углерода. За счет этого электронная плотность делокализована по всей сопряженной молекуле. Для таких сопряженных молекул возможны изомеры: цис и транс. Цис и транс изомеры отличаются по энергии. Оптическая щель — это аналог ширины запрещенной зоны составляет 5.5 эВ, меньше чем у молекулы этилена.

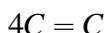
$$E_g = 5.5 \text{ эВ}$$

Гексатриен имеет 3 двойные связи. Эта молекула имеет 6 атомов углерода. Оптическая щель такой молекулы составляет 4.7 эВ.



$$E_g = 4.7 \text{ эВ}$$

Октатетраен имеет 4 двойные связи и 8 атомов углерода. Оптическая щель в газовой фазе составляет 4.1 эВ.



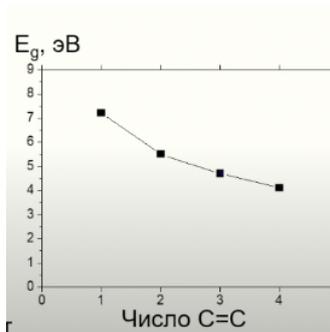


Рис. 3.2. График зависимости оптической щели от числа двойных связей между углеродами

$$E_g = 4.1 \text{ эВ}$$

Чем длиннее молекула, тем поляризуемость выше. Поляризуемость связана с восприимчивостью χ_1 . Поляризуемость пропорциональна квадрату дипольного момента перехода. Чем молекула длиннее, тем дипольный момент перехода выше. В знаменателе стоит частота перехода в квадрате. Полиены центра-симметричные. Это означает, что дипольный момент перехода в них равен 0.

Длинными полиенами являются:

- ретинол, витамин А, $5C = C$;
- ретиналь, $5C = C + 1C = O$ входит в родопсин

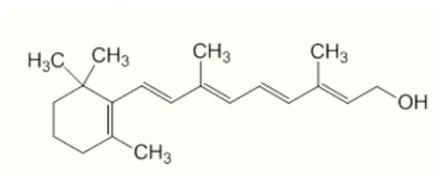


Рис. 3.3. Ретинол

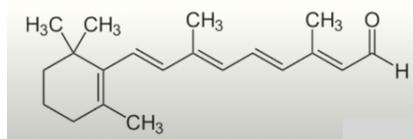


Рис. 3.4. Ретиналь

В молекуле ретинола вместо атомов водорода есть метильные группы и всего 5 двойных связей. *p*-орбитали на соседних атомах углерода перекрываются. В результате, электронная плотность делокализуется по всей молекуле. Чтобы эти молекулы не слипались, природа предусмотрела метильные группы.

Молекула ретиналя является основным фоторецептором зрения у млекопитающих. Эта молекула обеспечивает чувствительность глаза к разным длинам волн.

Основной фотореакцией, отвечающей за зрение, является *cis* – *trans* изомеризация ретиналя. Изначально ретиналь находится в *cis* состоянии. При поглощении кванта света молекула ретиналя превращается в *trans* состояние.

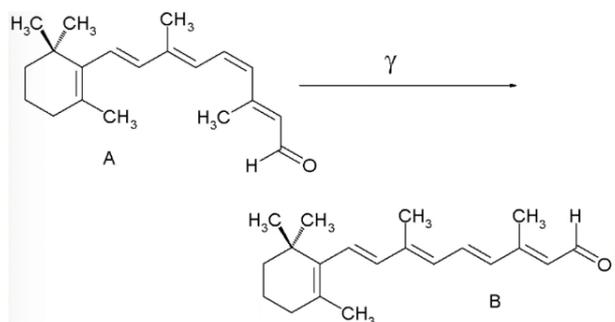


Рис. 3.5. *cis* – *trans* изомеризация ретиналя

Следующим примером длинных полиенов являются каротиноиды. Метильные группы стабилизируют плоскую структуру. Длинные сопряженные молекулы в транс-состоянии неустойчивы из-за энтропийного фактора ($F = E - TS$, F – свободная энергия).

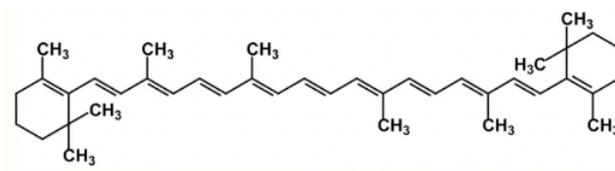


Рис. 3.6. Каротиноиды

Каротиноиды отвечают за окраску моркови. Эти молекулы довольно высоко химически активны. В двойных связях запасена довольно большая энергия.

Полиацетилены и полидиацетилены

Алан Хигер, Алан Мак-Диармид и Хидеки Ширакава получили нобелевскую премию по химии в 2000 году за открытие и развитие проводящих полимеров. В молекуле

полиацетилен двойных связей теоретически бесконечно много. На каждом углероде есть по p -электрону, которые перекрываются и обеспечивают π сопряжение. Расстояние между соседними углеродами 1.5 ангстрема.

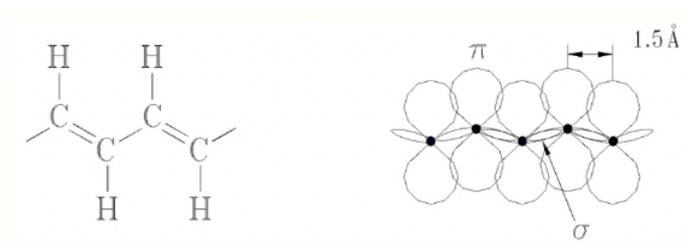


Рис. 3.7. Полиацетилен

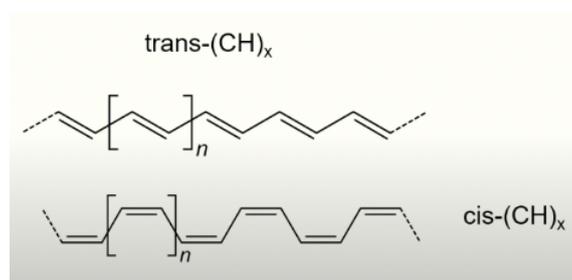


Рис. 3.8. $trans - (CH)_x$ и $cis - (CH)_x$

Полиацетилен $(CH)_x$ Ширакавы (фибрилярная морфология) имеет оптическую щель 2 эВ и плотность 0.5 г/см³. Этот полиацетилен является полупроводником.

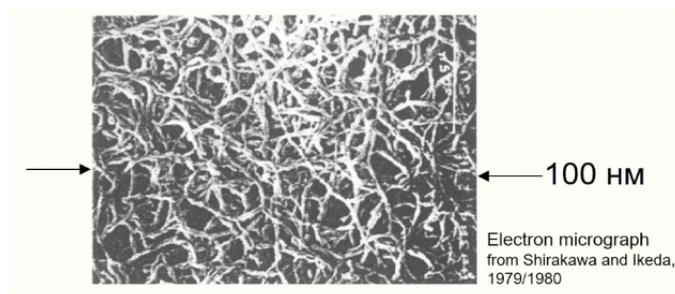


Рис. 3.9. Полиацетилен $(CH)_x$ Ширакавы

Наблюдается обратимый допинг щелочными металлами и галогенами до металлической проводимости (лучшие образцы проводимости на плотность выше серебра). С ростом температуры проводимость металла ведется определенным образом,

что позволяет отличить металл от полупроводника. Проводимость металла падает с увеличением температуры. Электроны рассеиваются на фотоны.

Если цепочке полиацетилена дать уложиться в монокристалле, то такая молекула называется нанополиацетиленом. Эта молекула стабильна. Окисление нестабильной структуры полиацетилена связано с большим числом дефектов. Кислород подсоединялся дефектам и уничтожал эту структуру.

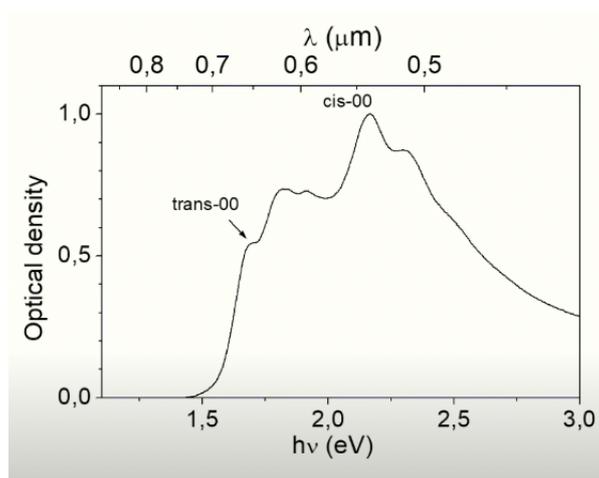


Рис. 3.10. Спектр поглощения нанополиацетилена

Пусть есть монокристалл диацетилен (2 сопряженные молекулы ацетилена) с радикалом на конце. В этом монокристалле запускается твердофазная полимеризация. Если диацетиленовые цепочки развернутся, то пройдет химическая реакция, которая приведет к формированию π -сопряженной цепочки полидиацетилена.

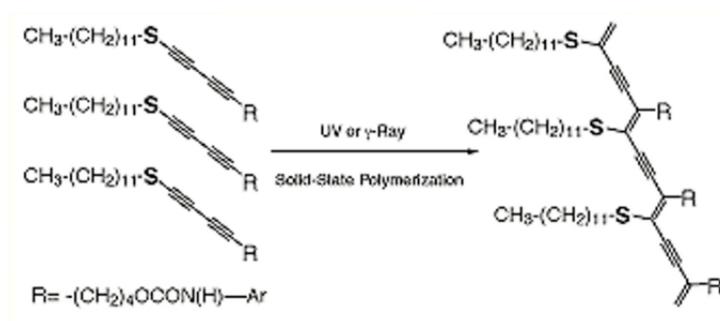


Рис. 3.11. Полидиацетилены

Бензол, ароматические полупроводниковые полимеры

Ароматические соединения основаны на молекуле бензола (C_6H_6). Молекула бензола — это замкнутое в кольцо гекса три. Угол между sp^2 гибридизациями равен 120° . Электронная плотность локализована между связями. Все электронные свойства связаны исключительной системой π -электронов. σ -связь отвечает за структуру молекулы.

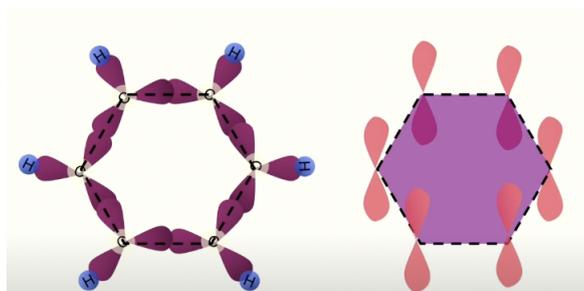


Рис. 3.12. σ -связи и π -связи

Если увеличить число молекул в кольце, то можно изобразить молекулу циклооктатетраен.

Оптическая щель бифенила меньше, чем оптическая щель бензола. Это происходит из-за того, что в молекуле бифенила сопряжение не только внутри кольца, но и между кольцами. Если $n \gg 1$, то получается молекула олиго- и полифенилен.

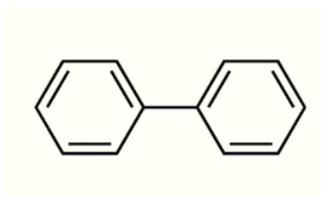


Рис. 3.13. Бифенил

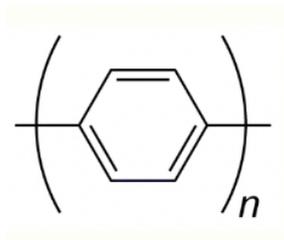


Рис. 3.14. Олиго- и полифенилен

Фенильные кольца выходят из плоскости и угол около 30° . Ограничена длина сопряжения и наблюдается люминесценция в синей области. Полиены не обладают свойством люминесценции.



Лекция 4. Химическая структура π -сопряженных материалов. Часть 3

Бензол, ароматические полупроводниковые полимеры

Две молекулы бензола, соединенные между собой мостиком, образуют молекула бифенил. Особенность этих молекул в том, что фенильные кольца за счет отталкивания водородов, принадлежащих соседним бензольным кольцам, выходят из плоскости, угол около 30° . Это ограничивает степень π -сопряжения и перекрывание p -облаков. Наблюдается люминесценция синей области. Люминесценция связана с нетепловым излучением, которое связано с квантовым переходом с уровня вверх на уровень вниз с излучением фотона.

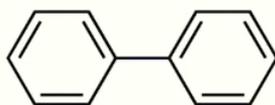


Рис. 4.1. Бифенил

Если $n \gg 1$, то получается молекула олиго- и полифенилен.

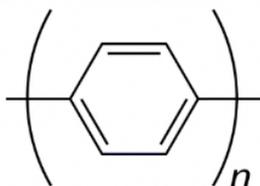


Рис. 4.2. Олиго- и полифенилен

Так-как молекула бензола жесткая, возможно ожидать высокие квантовые люминесценции. Излучения происходит в коротковолновой части.

В системе есть 2 уровня, на нижнем уровне находятся 2 электрона. В возбужденном состоянии один электрон оказывается на верхнем уровне. У этой системы есть заметная вероятность излучательной релаксации, которую можно видеть по кинетике люминесценции. Время жизни определяется двумя процессами:

$$1/\tau_F = k_F + k_{nr}$$

τ_F — время, с которой люминесценция затухает. k_F — время, отвечающее за излучательную релаксацию. k_{nr} — канал без излучательной рекомбинации, которые характеризуются своей константой. Квантовый выход записывается следующим образом:

$$\Phi_F = \frac{k_F}{k_F + k_{nr}}$$

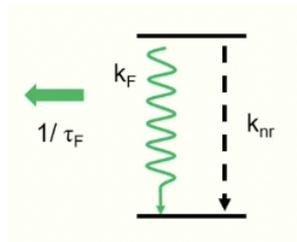


Рис. 4.3. Ключевые параметры люминесценции

Характерные цифры для бифенила:

- Квантовый выход ФЛ

$$\Phi_F = 0.17$$

- Время жизни ФЛ

$$\tau_F = 16.0 \text{ ns}$$

- Радиационное время жизни

$$k_F = 1.1 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$$

- Нерадиационное время жизни

$$k_{nr} = 5.2 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$$

Характерные цифры для флуорена:

- Квантовый выход ФЛ

$$\Phi_F = 0.72$$

- Время жизни ФЛ

$$\tau_F = 10.0 \text{ ns}$$

- Радиационное время жизни

$$k_F = 7.2 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$$

- Нерадиационное время жизни

$$k_{nr} = 2.8 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$$

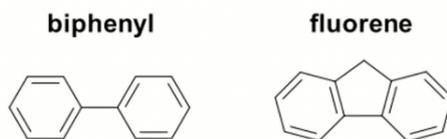


Рис. 4.4. Бифенил и флуорен

Флуорен более жесткая молекула, чем бифенил. Характерные цифры для стильбена:

- Квантовый выход ФЛ

$$\Phi_F = 0.035$$

- Время жизни ФЛ

$$\tau_F = 0.10 \text{ ns}$$

- Радиационное время жизни

$$k_F = 3.5 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$$

- Нерадиационное время жизни

$$k_{nr} = 9.7 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$$

Характерные цифры для зафиксированной версии стильбена:

- Квантовый выход ФЛ

$$\Phi_F = 0.85$$

- Время жизни ФЛ

$$\tau_F = 2.0 \text{ ns}$$

- Радиационное время жизни

$$k_F = 4.3 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$$

- Нерадиационное время жизни

$$k_{nr} = 7.5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$$

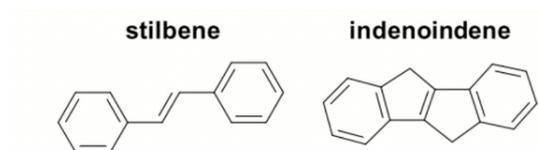


Рис. 4.5. Стильбен и его зафиксированная версия

Молекула стильбена характеризует эффективную люминесценцию. В этой молекуле присутствует цис-транс фото-изомеризация. При $n \gg 1$ получаются олиго- и полипарафениленвинилен.

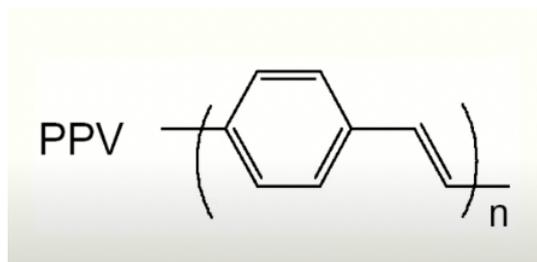


Рис. 4.6. Полипарафениленвинилен *PPV*

π -сопряженные системы характеризуются очень сильным межмолекулярным взаимодействием. Растворимыми производными полипарафениленвиниленов являются *МЕН – PPV* и *ВЕН – PPV*.

Тиофен

В молекула тиофена есть 4 атома углерода и 1 атом серы. Валентность серы такая же, как и у кислорода. Электроны локализованы по всему кольцу.

2 p -электрона S (p_x, p_y) дают 2 σ -связи, 2 p -электрона (p_z) S дают 2 электрона в π -сопряженное кольцо. Угол между σ -связями S составляет 92° .

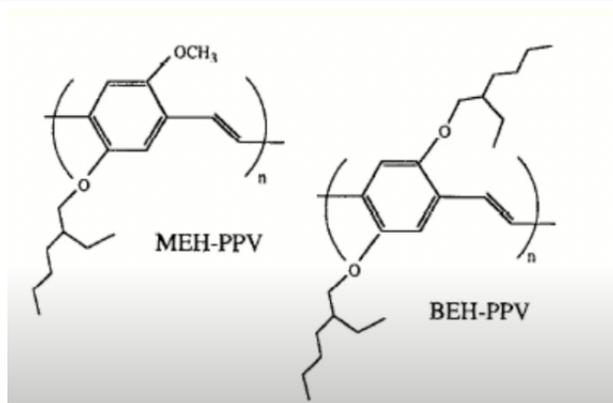


Рис. 4.7. Растворимые производные полипарафениленвиниленов

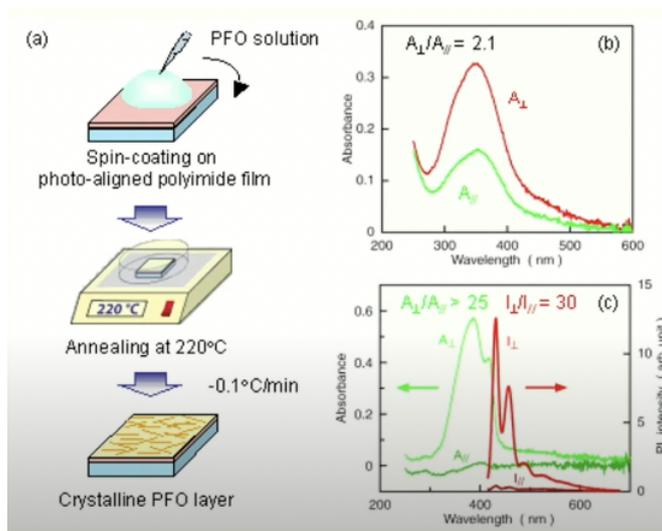


Рис. 4.8. Ориентированные полимеры: сильная анизотропия свойств

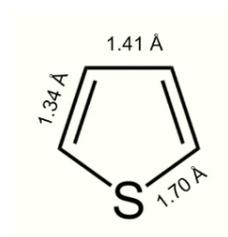


Рис. 4.9. Тиофен

Молекула воды имеет 2 связи между водородом и кислородом. Из-за отталкивания двух водород углы увеличиваются и составляют 104.5° .

Если соединить тиофены, то получатся олиготиофены. Наличие тяжелых атомов приводит к тому, что флуоресцентные свойства ослабевают. Растет вероятность

безызлучательных релаксаций.

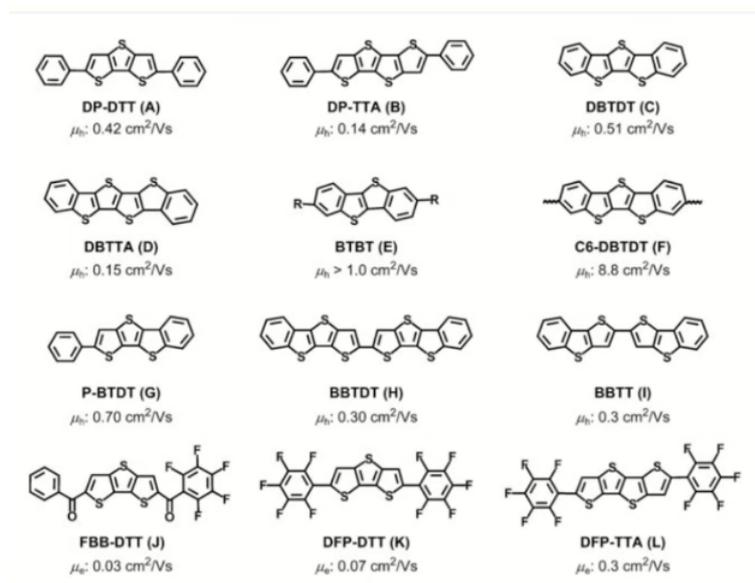


Рис. 4.10. Примеры молекул органических полупроводников на основе тиофенов

Конденсированные ароматические молекулы. Графен, фуллерены, нанотрубки

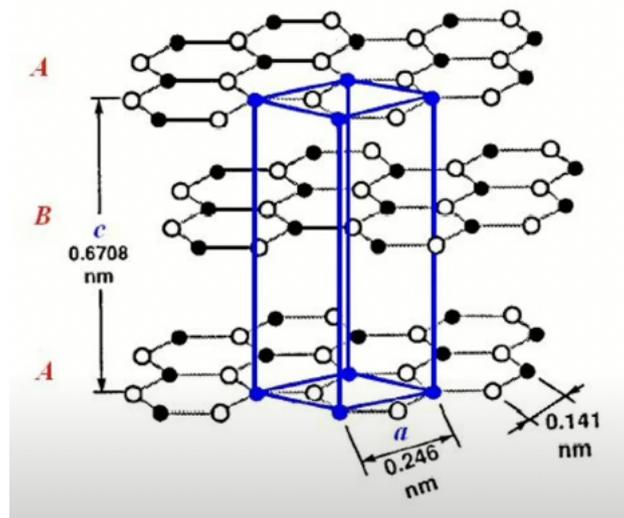


Рис. 4.11. Графит

Простейшее соединение конденсированной ароматики — нафталин. Молекула антрацена имеет 3 кольца.

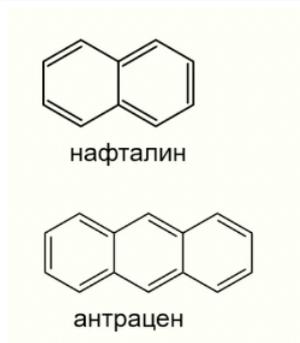


Рис. 4.12. Нафталин и антрацен

Если температура плавления растёт, то межмолекулярные связи становятся сильнее.

Лекция 5. Межмолекулярные связи.

Одноэлектронная модель электронных состояний π - сопряженных цепей (модель Хюккеля). Часть 1

Физика химической связи. Межмолекулярные силы

Межмолекулярные нековалентные связи бывают следующими:

- ван-дер-ваальсовы
- водородные
- $\pi - \pi$

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

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

Молекула является островом электронной плотности. Универсальные силы, которые всегда существуют в любой конденсированной фазе — ван-дер-ваальсовы связи. Рассматривается дисперсионный тип, когда взаимодействие идет через поляризуемость двух молекул, которые взаимодействуют друг с другом. Взаимодействуют два индуцированных диполя. Нейтральные атомы тоже обладают ван-дер-ваальсовыми силами.

$$\frac{\alpha_1 \alpha_1}{r^6} \sim 10 \text{ мЭВ} \sim kT$$

Потенциал Леннарда-Джонса определяется следующим образом:

$$U_{1,3}(r) = 4\epsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\}$$

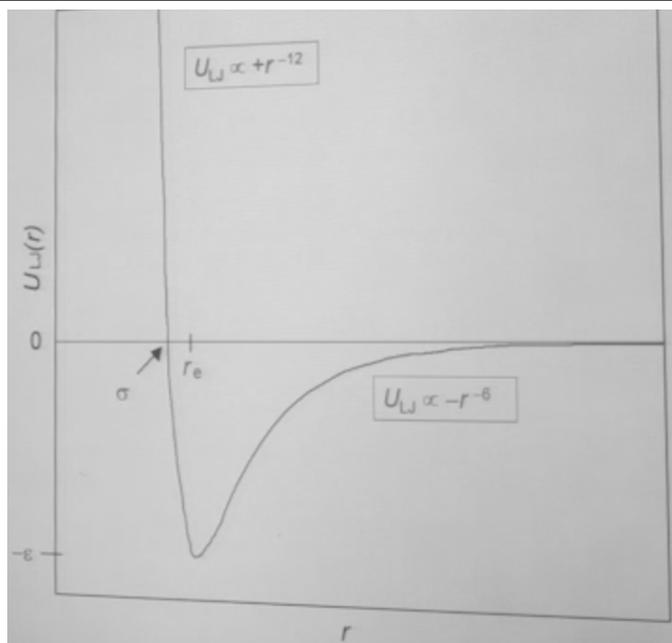


Рис. 5.1. Потенциал Леннарда-Джонса

Водородные связи важны в органических полупроводниках. Водородные связи существенны, когда в составе молекулы есть водород и электроотрицательные атомы такие, как кислород, азот и фтор.

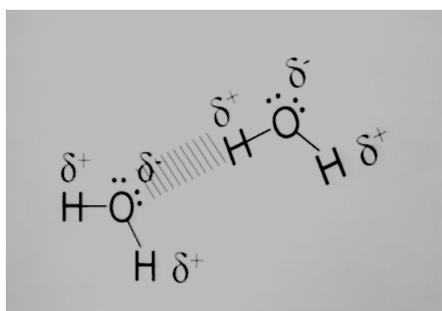


Рис. 5.2. Водородная связь в молекуле воды

$\pi - \pi$ взаимодействия связаны с перекрытием волновых функция π -орбиталей (слабая ковалентная связь).

Перекрытие π -орбиталей обеспечивает транспорт зарядов через молекулы. Энергия π - взаимодействия может быть выше ван-дер-ваальсовых сил, до 0.1 эВ. π -взаимодействия отвечают за:

- транспорт зарядов

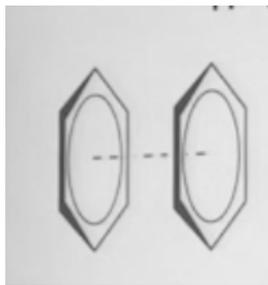


Рис. 5.3. $\pi - \pi$ взаимодействия в молекуле бензола

- падение растворимости олигомера с длиной сопряжения
- нерастворимость нанотрубок
- образование кристаллов, агрегатов и др. (вместе с др. связями)

Одноэлектронная модель электронных состояний π - сопряженных цепей (модель Хюккеля)

Первой моделью физически π сопряженных систем является Модель Куна. π электроны свободно перемещаются вдоль сопряженной цепочки на некую длину L . Количество атомов в модели Куна — N .



Рис. 5.4. Модель Куна

Модель Куна — простейший случай потенциала (ящик с бесконечными стенками). Волновая функция обращается в 0 на границе потенциала.

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

Оптическая щель записывается следующим образом:

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

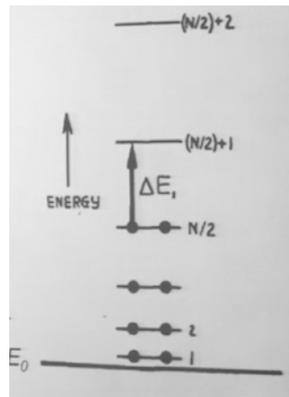


Рис. 5.5. Потенциал модели Куна

Верхнее заполненное состояние — аналог потолка валентной зоны.

Некорректность этой модели состоит в том, что связи разной длины. Фактически это модель $1D$ Ферми-газа.

Рассматривается модель Хюккеля на примере $1D$ бесконечной цепи. Интересуют спектр энергий и волновые функции. Рассматриваются приближения:

- все атомы одинаковы (C) и не двигаются (заморожены)
- σ и π электроны разделены, следят только за π электронами
- взаимодействуют только соседние атомы (приближение ближайших соседей)
- одноэлектронная модель (пренебрегается взаимодействием электронов, например, экситонными эффектами)

Используется метод молекулярных орбиталей (МО) — модель сильной связи.

Одноэлектронная модель бесконечной цепи

Узлы одномерной системы нумеруются индексом k . Период цепи — a . Невозможная задача состоит в том, что нет взаимодействия p электронов.

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

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

Гамильтониан с учетом возмущения записывается следующим образом:

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

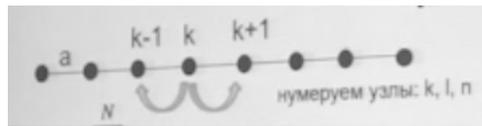


Рис. 5.6. Одноэлектронная модель бесконечной цепи

V — оператор возмущения, описывает переход электрона на ближайший узел. Недиagonalный матричный элемент записывается в следующем виде:

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

Необходимо решить уравнение Шредингера:

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

Это уравнение решается методом молекулярных уравнений:

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

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

Матрица записывается как:

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

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

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

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

Модель Хюккеля для бесконечной сопряженной цепи записывается как матрица:

$$\begin{bmatrix} E_0 - E & \beta & 0 & 0 \\ \beta & E_0 - E & \beta & 0 \\ 0 & \beta & E_0 - E & \beta \\ 0 & 0 & \beta & E_0 - E \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} c_{n-1} \\ c_n \\ c_{n+1} \\ c_{n+2} \end{bmatrix} = 0$$

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

Необходимо найти решение задачи в виде бегущей волны:

$$c_n = c(x_n) = \exp(ikx_n) \quad x_{n+1} = x_n + a$$

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

Таким образом, получается выражение для закона дисперсии электронов:

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

Волновой вектор k появляется из трансляционной симметрии (ТС). ТС подразумевает, что при $r \rightarrow r + a$ у ВФ будет множитель $\exp(i\varphi)$. Предполагается линейная зависимость от a (или разлагается в ряд, постоянная часть не важна):

$$\varphi(a) = ka$$

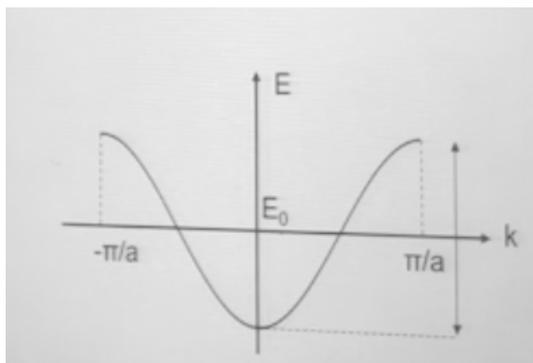


Рис. 5.7. Энергетический спектр

$f(E)$ — вероятность найти электрон в данном состоянии.

Конечные цепи бывают двух типов:

- линейные
- циклические

Необходимо найти решение на основе решения для бесконечной цепи.

Электрон не может выйти за пределы цепи:

$$C(0) = C(N + 1) = 0$$

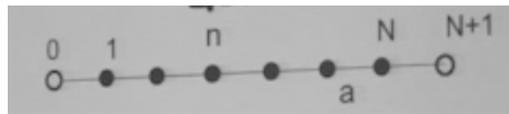


Рис. 5.8. Одноэлектронная модель конечных цепей

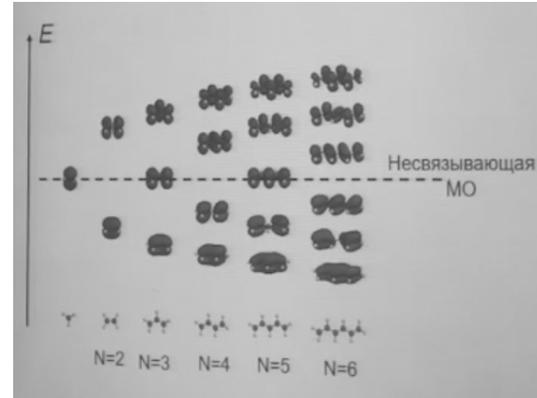
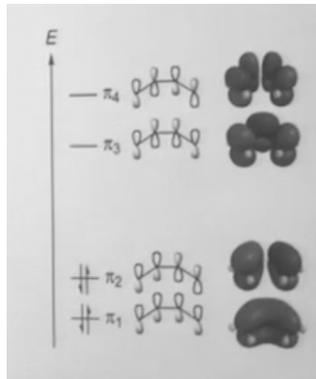


Рис. 5.9. Метод Хюккеля для полиенов:
бутадиен

Рис. 5.10. Молекулярные орбитали раз-
личных алкенов по методу Хюккеля

$$C(x_n) \sim \exp(ikx_n) - \exp(-ikx_n) = 2i \sin(kx_n) \quad C(0) = 0$$

$$C(N+1) = 0 : \sin(ka(N+1)) = 0 \rightarrow ka(N+1) = m\pi$$

$$ka = \frac{m\pi}{N+1}$$

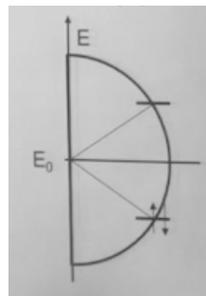


Рис. 5.11. Графическое решение

Таким образом, энергетический спектр имеет следующий вид:

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

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

m — номер молекулярной орбитали, n — номер узла. Условие нормировки записывается в следующем виде:

$$\sum_{n=1}^N |C_{mn}|^2 = 1$$

$$C_{mn} \sim \sin \left[\frac{m\pi n}{N+1} \right]$$

Лекция 6. Межмолекулярные связи.

Одноэлектронная модель электронных состояний π - сопряженных цепей (модель Хюккеля). Часть 2

Одноэлектронная модель конечных цепей. Метод Хюккеля

Из решения для бесконечных цепей можно получить решение для конечных цепей. Таким образом, энергетический спектр записывается следующим образом:

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

m — номер орбитали. n — номер узла.

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

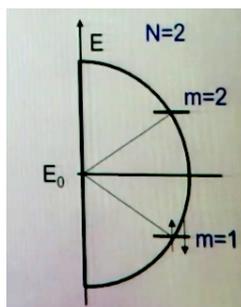


Рис. 6.1. Одноэлектронная модель конечных цепей

Метод Хюккеля для полиенов (бутадиен) записывается следующим образом:

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

Если число узлов является нечетным числом, то происходит следующее. Пусть $N = 3$. Таким образом, появляются три уровня и три электрона. Два электрона находятся на орбитали $m = 1$, а третий электрон находится на не связывающей орбитали

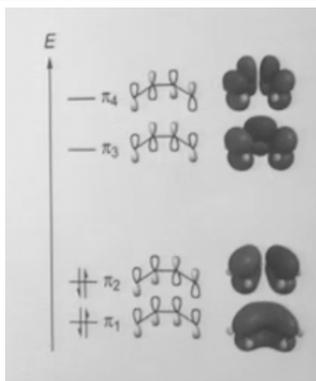


Рис. 6.2. Метод Хюккеля для полиенов: бутадиен

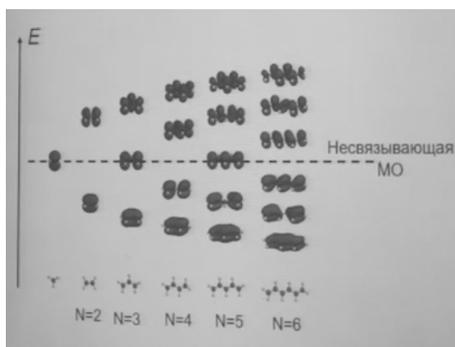


Рис. 6.3. Молекулярные орбитали различных алкенов по методу Хюккеля

$m = 2$. Орбиталь $m = 1$ — связывающая, а орбиталь $m = 3$ — антисвязывающая. Расположение электрона на не связывающей орбитали никак не влияет на энергию связи.

Из этой одноэлектронной модели можно посчитать оптическую щель, либо расстояние между *HOMO* и *LUMO*.

$$E_g = E(\text{HOMO}) - E(\text{LUMO}) = E\left(\frac{N}{2} + 1\right) - E(N) = -4\beta \sin\left(\frac{\pi}{2(N+1)}\right)$$

$$E_g \sim -2\beta \frac{\pi}{N}$$

Спектр состояния гармонического осциллятора эквидистантный.

Рассматриваются циклические цепи в рамках модели Хюккеля. Известно решение для бесконечной циклической цепи.

$$c_n = c(x_n) = \exp(ikx_n) \quad x_{n+1} = x_n + a$$

Для цикла с числом узлов N используются периодические граничные условия.

$$c(x_n + Na) = c(x_n)$$

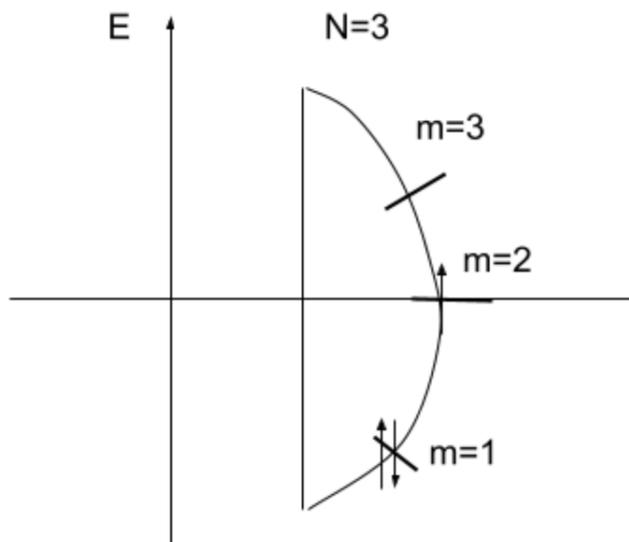


Рис. 6.4. Нечетное число узлов

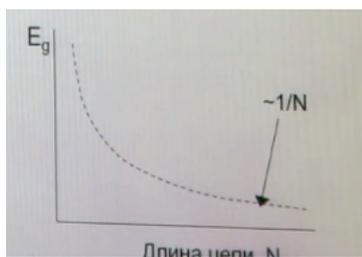


Рис. 6.5. Расчет оптической щели

$$\exp(\pm ikx_n) = \exp(\pm ik(x_n + Na))$$

$$kNa = 2\pi s \quad ka = \frac{2\pi s}{N}$$

$$s = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm \frac{N}{2}$$

\pm отвечает волнам бегущим по и против часовой стрелки. Таким образом, энергетический спектр для циклических сопряженных соединений записывается следующим образом:

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

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

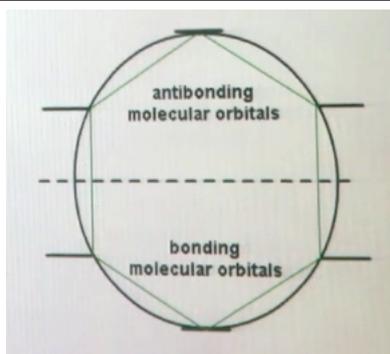


Рис. 6.6. Циклические сопряженные соединения

Пример 6.1. Рассматривается молекула бензола. У бензола есть 6 электронов, которые необходимо расположить на круге Фроста. Электроны находятся на связывающих орбиталях и все дают энергию связи. Оптическая щель определяется переходом электрона с одной орбитали на другую.

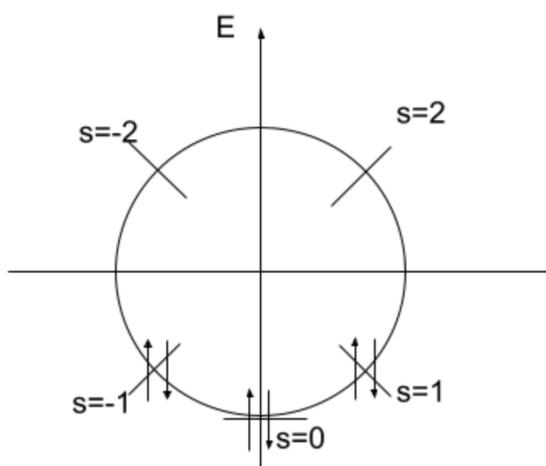


Рис. 6.7. Круг Фроста для молекулы бензола

На не связывающих орбиталях находятся по одному электрону. В этом состоянии минимизируется Кулоновское отталкивание двух электронов.

Система Хюккеля утверждает, что циклические системы стабильны, когда:

$$4n + 2 = N$$

Заряды, спины, порядки связи

Величины, рассчитываемые по методу молекулярной орбитали, следующие:

- 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 $n + 1$):

$$P_{n,n+1} = \sum m v_m P_{n,n+1}^m$$

$$P_{n,n+1}^m = C_{m,n} C_{m,n+1}$$

$P_{n,n+1}^m$ — 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 ($v_m = 1$).

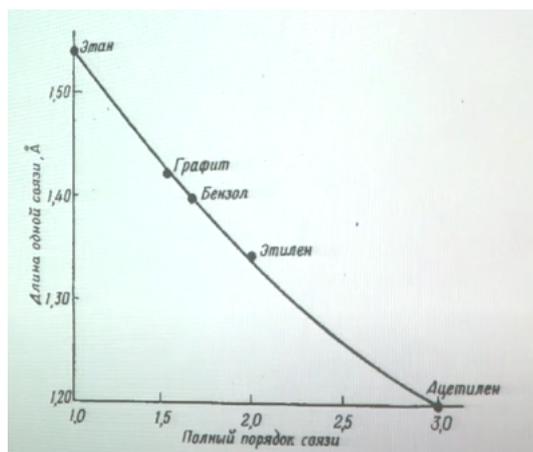


Рис. 6.8. Зависимость длины связей углерод-углерод от их порядка

Эта кривая соответствует порядкам связей, вычисленным по методу МО. Чем больше порядок связи, тем короче длина связи.

1D бесконечная альтернированная цепь (полупроводник)

Модель бесконечной альтернированной цепи имеет разные длины связи, т.е. разные β :

$$\beta \sim \exp\left(-\frac{a}{a_0}\right)$$

Двойная связь короче одинарной связи. Разность длин связи называется альтернированием.

Система с четным числом электронов будет полупроводником. n — элементарная ячейка, в которой есть базис с двумя узлами. Период удваивается. Раньше для $1D$ металлической цепи решением было:

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

$$\begin{cases} c_{1,n}E = c_{2,n-1}\beta_1 + c_{1,n}E_0 + c_{2,n}\beta_2 \\ c_{2,n}E = c_{1,n}\beta_2 + c_{2,n}E_0 + c_{1,n+1}\beta_1 \end{cases}$$

Решение необходимо найти в следующем виде:

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

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

Энергетический спектр записывается следующим образом:

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

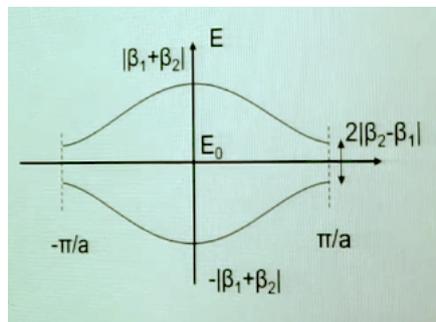


Рис. 6.9. Одноэлектронная модель бесконечной альтернированной цепи

Этот спектр является полупроводниковым, так-как имеет две запрещенные зоны. В пределе $\beta_2 \rightarrow \beta_1$ происходит удвоение периода и спектр цепи превращается в металлический спектр.

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

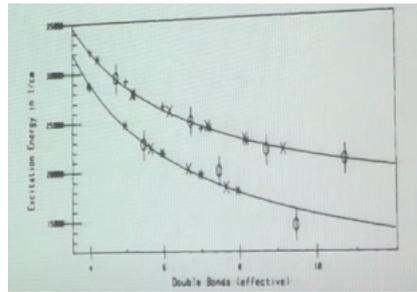


Рис. 6.10. Экспериментальные данные: оптическая щель от длины цепи

Ширины зон и эффективные массы

Эффективная масса характеризует ширину энергетической зоны, способность электрона передвигаться. Электрон в бесконечной цепи:

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

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

Свободная частица:

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

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

Эффективная масса:

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

Чем шире зона ($2D \uparrow$), тем меньше эффективная масса. В пределах узких зон ($2D \rightarrow 0$), электрон неподвижен.

Лекция 7. Межэлектронное взаимодействие.

Экситоны. Часть 1

Экситоны. Отталкивание электронов

Экситоны — это понятие, введенное советским физиком Яков Френкелем. От слова excitation, то есть это возбуждение в среде, которое нейтральное. Это нейтральное возбужденное состояние может перемещаться и вести себя как квазичастица.

В одно-электронном приближении нет $e - e$ взаимодействия и решетка жесткая. Энергетическая щель является разницей между *HOMO* и *LUMO*. Энергия экситона равна энергии электронно-дырочной пары и энергетической щели.

Электроны отталкиваются согласно следующей формуле:

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

Отталкивание электронов сопоставляется кинетической энергией электронов (~ 5 эВ).

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

Следующая распространенная система — это система пониженной размерности. Энергия взаимодействия двух электронов происходит вне плоскости. Системы высокотемпературных сверхпроводников слоистые, во многом поведение электронов двумерное и ограничения движения электронов является эффектом некой локализации. Если увеличить локализацию, то эффект кулоновского взаимодействия становится выраженным.

Отталкивание электронов ведет к появлению возбужденных состояний с меньшей энергией экситонов. Экситоны при учете $e - e$ отталкивания являются низшими возбужденными состояниями в системе.

Поскольку энергия электронов всегда положительная, то энергия связи уменьшается. Энергия основного состояния — G . Энергия возбужденного состояния — E_x . Для описания энергетического спектра строят диаграмму Яблонского. Происходит расположение всех состояний, которые есть в системе, откладывается ось энергии от малых энергий к большим. Низшее или основное состояние обозначается как S_0 . Следующие возбужденные состояния обозначаются как S_1, S_2 и т.д.

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

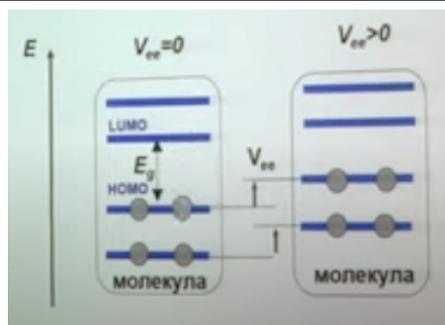


Рис. 7.1. Электронное отталкивание

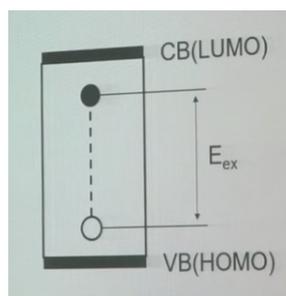


Рис. 7.2. Экситоны на одноэлектронной диаграмме (некорректно)

В возбужденном состоянии системы расстояние между электронами средне мгновенное меняется. Это значит, что $e - e$ взаимодействие тоже меняется. $e - e$ отталкивание меньше в возбужденном состоянии, чем в основном. Энергия экситона, то есть низшее возбужденное состояние при учете $e - e$ отталкивания, будет всегда меньше, чем энергия электронно-дырочной пары.

Диаграмма Яблонского. Правило Хунда

Вместо орбиталей нужно строить диаграмму Яблонского.

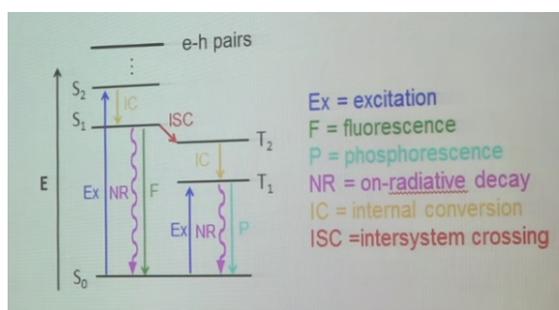


Рис. 7.3. Диаграмма Яблонского

Энергия триплетных состояний меньше, чем энергия синглетных состояний.

$$E(T_n) < E(S_n)$$

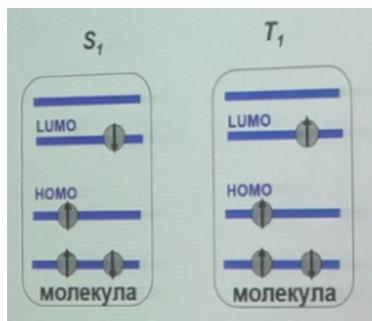


Рис. 7.4. Энергия синглетного и триплетного состояний

По правиле Хунда электроны необходимо располагать с максимальной мультиплетностью. В триплетном состоянии вероятность найти два электрона в одной точке пространства с одинаковым спином равна 0. Это значит, что в триплетном состоянии электроны избегают друг друга. В результате этого, $e - e$ отталкивание меньше, то есть средняя энергия отталкивания меньше.

$$V_{ee}(S_1) > V_{ee}(T_1) \rightarrow E(T_1) < E(S_1)$$

При возбужденном состоянии система переходит из S_0 в S_1 или в S_2 . На уровне S_2 если решетка жесткая, то единственный способ релаксации возбуждения это отдать ее обратное электромагнитное поле. Схема очень быстро может скатиться на низшее возбужденное состояние S_1 . Это происходит за счет молекулярных движений. Излучательная релаксация (флуоресценция) — переход между состояниями одинаковой спиновой четности.

При переходе с S_1 в S_0 должен меняться спин за счет взаимодействия, которые вовлекают спин, например спин-орбитальное взаимодействие.

Интер-комбинационный переход — это переход с изменением спинного состояния с синглетного в триплетное.

Экситоны Ванье-Мотта

Модель экситон Ванье-Мотта предложена для неорганических полупроводников. Применяется водородно-подобная модель для взаимодействия электронной дырки.

Масса дырки не очень отличается от массы электрона и они находятся в диэлектрической среде. В обычном атоме водорода тяжелый протон. Движением протона можно пренебречь в кинетической энергии. При поглощении квант света в полупроводнике образуется дырка в валентной зоне и электрон в зоне проводимости.

Лекция 8. Межэлектронное взаимодействие.

Экситоны. Часть 2

Экситоны Ванье-Мотта

Экситоны являются нейтральным возбуждением. Модель экситон Ванье-Мотта предложена для неорганических полупроводников. Применяется водородно-подобная модель для взаимодействия электронной дырки. Масса дырки не очень отличается от массы электрона и они находятся в диэлектрической среде. В обычном атоме водорода тяжелый протон. Движением протона можно пренебречь в кинетической энергии. При поглощении квант света в полупроводнике образуется дырка в валентной зоне и электрон в зоне проводимости. Экситон имеет импульс K_x .

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

Кулоновское взаимодействие между электроном и дыркой можно записать следующим образом:

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

Энергия экситона имеет следующую формулу:

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

E_{ION} — энергия, при которой экситон ионизуется, диссоциирует на $e-h$ пару. n — уровень энергии экситона.

$$E_{ex} = 13.6 \frac{eV\mu}{m\epsilon^2}$$

Приведенная масса:

$$\mu = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}$$

У экситона есть Боровский радиус r_B и константа Ридберга R . Боровский радиус для атома водорода берется из постулата Бора:

$$mvr = n\hbar$$

Из этого уравнения получается следующее выражение:

$$r^2 = \frac{n^2 \hbar^2}{m^2 v^2}$$

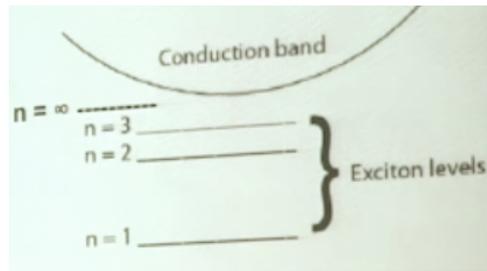


Рис. 8.1. Экситоны Ванье-Мотта

Уравнение движения электрона записывается следующим образом:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{r^2}$$

Таким образом, Боровский радиус получается следующим образом:

$$r_B = \frac{\hbar^2}{me^2}$$

$$r = nr_B$$

Средняя энергия электрона имеет следующим вид:

$$E = \frac{mv^2}{2} - \frac{e^2}{r} = -\frac{e^2}{2r} = -\frac{e^2}{2nr_B} = \frac{me^4}{2\hbar^2 n^2} = -\frac{Ry}{n^2}$$

Следовательно, константа Ридберга записывается в следующем виде:

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

Так как массы электрона и дырки сравнимы, задача разбивается на движение центра масс и относительно движение электрона и дырки, т.е. движение частицы с приведенной массой:

$$\mu = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}$$

Таким образом:

$$r_{EX}^2 = \frac{n^2 \hbar^2}{\mu^2 v^2}$$

Уравнение движения:

$$\frac{\mu v^2}{r_{EX}} = \frac{e^2}{\epsilon r_{EX}^2}$$

Следовательно, боровский радиус имеет следующее значение:

$$r_{EX} = \frac{\epsilon m \hbar^2}{\mu e^2} = \frac{n r_B \epsilon m}{\mu} = n r_{Be}$$

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

Уровни энергии экситона Ванье-Мотта:

$$E_n = -\frac{e^2}{2n\epsilon r_{EX}} = -\frac{e^2 \mu}{m 2 \epsilon^2 n^2 r_B} = -\frac{Ry\epsilon}{n^2}$$

Константа Ридберга:

$$Ry\epsilon = \frac{Ry\mu}{m\epsilon^2}$$

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

$$E_b = Ry\epsilon$$

Возбуждения в агрегатах

Рассматривается димер. Вертикальными стрелками изображены дипольные моменты перехода. Молекулы могут быть неполярными. В первом случае дипольные моменты переходов мономеров движутся в фазе. Наблюдается отталкивание и увеличение энергии димера. Энергия взаимодействия записывается следующим образом:

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

При втором случае дипольные моменты переходов мономеров движутся в противофазе. Наблюдается притяжение и уменьшение энергии димера.

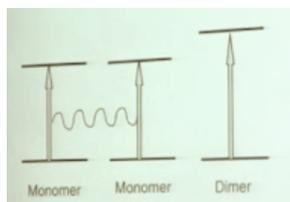


Рис. 8.2. Первый случай

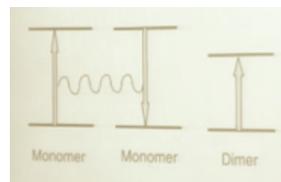


Рис. 8.3. Второй случай

Для случайных ориентаций:

$$\langle k^2 \rangle = \frac{2}{3}$$

При определенном угле для двух диполей:

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

Рассматривается димер *H*-агрегат. Верхнее состояние яркое:

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

Нижнее состояние темное:

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

Характерная энергия определяется следующим образом:

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

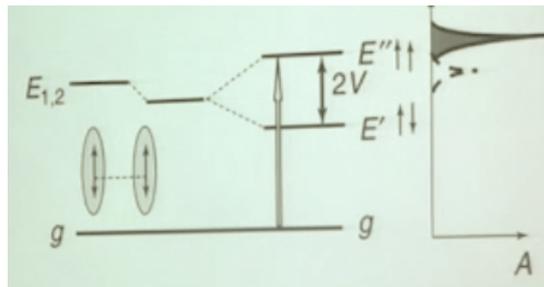


Рис. 8.4. *H*-агрегат

Рассматривается димер *J*-агрегат. Верхнее состояние темное:

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

Нижнее состояние яркое:

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

Характерная энергия определяется следующим образом:

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

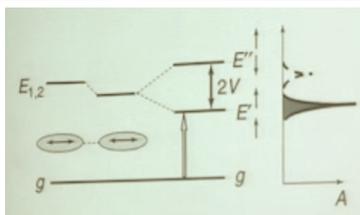


Рис. 8.5. *J*-агрегат

Рассматриваются смещенные диполи. Характерная энергия определяется следующим образом:

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

Когда $\theta > 54^\circ$, то систему называют *J*-агрегатом, а когда $\theta < 54^\circ$, то *H*-агрегатом.

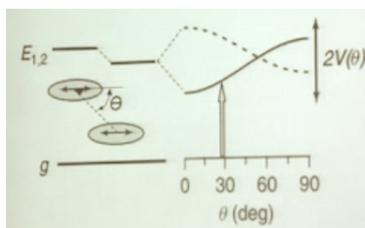


Рис. 8.6. Смещенные диполи

Экситоны Френкеля

Диполь делокализован. Приближение точных диполей при *H*-агрегации переоценивает расщепление. Это означает, что диполи не точечные. В случае *J*-агрегации приближение диполей недооценивает расщепление.

Такая модель также применяется в когерентных экситонах в фотосинтезирующих комплексах.

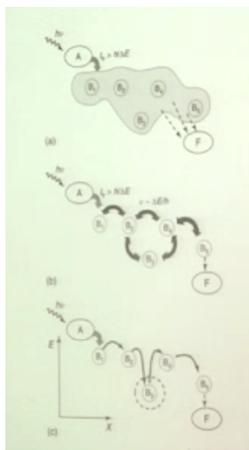


Рис. 8.7. Когерентные экситоны в фотосинтезирующих комплексах

Лекция 9. Межэлектронное взаимодействие. Экситоны. Часть 3

Экситоны Френкеля. Межмолекулярные кристаллы

Экситоны Френкеля характерны для молекулярных кристаллов, где ширины зон электронов довольно маленькие. Межмолекулярные взаимодействия — 0.01 эВ. Энергия возбуждения — 2-4 эВ.

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

У экситонов есть подвижность, которая обеспечивает перенос энергии. Электронная волновая функция локализована на одной молекуле. Энергия возбуждения ϵ отвечает за возбужденное состояние.

$$H\varphi_j = \epsilon_j\varphi_j$$

$$\epsilon_j = \epsilon \quad \forall j$$

При включении межмолекулярного взаимодействия выражение записывается следующим образом:

$$H\varphi_j = \epsilon_j\varphi_j + V(\varphi_{j-1} + \varphi_{j+1})$$
$$H\Psi_k = \sum_j e^{ijKa} [\epsilon + V(e^{-iKa} + e^{iKa})] \varphi_j = (\epsilon + 2V \cos Ka)\Psi_k = E(K)\Psi_k$$

Волновая функция экситона с K имеет следующий вид:

$$\Psi_K = \sum_j e^{ijKa} \varphi_j$$

Экситон (волновой пакет):

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

Энергия связи в модели Ванье-Мотта составляет 10 мэВ, а радиус — 30-100 Å. Энергия связи в модели Френкеля составляет 1 эВ, а радиус 10Å.

В экситонах с переносом заряда электрон и дырка могут находиться на соседних молекулах. Этот случай наиболее сложный для рассмотрения.

Есть экситоны большого радиуса, где электроны и дырки находятся на больших расстояниях. Есть экситоны Френкеля, где электроны и дырки находятся на одном узле. Есть экситоны с переносным зарядом, где электрон и дырка находятся на соседних узлах.

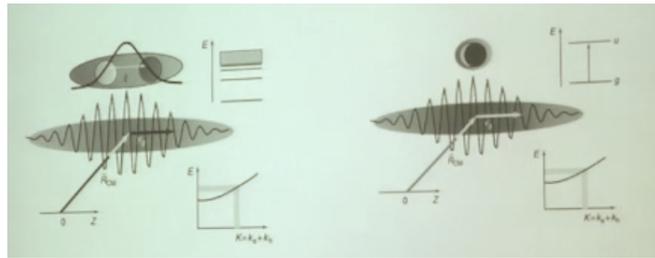


Рис. 9.1. Экситоны Ванье-Мотта и Френкеля



Рис. 9.2. Экситоны Ванье-Мотта

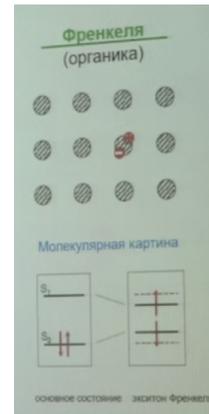


Рис. 9.3. Экситоны Френкеля

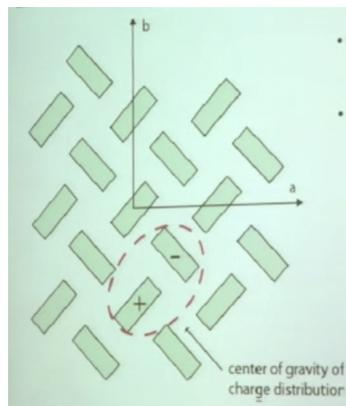


Рис. 9.4. Экситоны с переносом заряда

Контрольные вопросы

- Что такое экситон?
- Какие модели экситонов вы знаете?
- Что такое энергия связи экситона? Каковы характерные величины энергии связи экситонов в органических материалах?

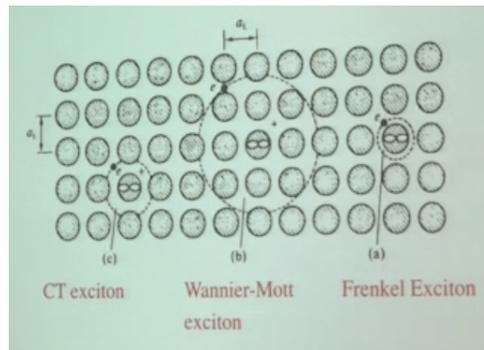


Рис. 9.5. Модели экситонов

- Каковы характерные энергии связи экситонов Френкеля и Ванье-Мотта?
- Что такое радиус экситона? Каковы характерные радиусы экситонов Френкеля и Ванье-Мотта?
- Что такое экситоны 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

Характеристиками экситонов являются:

- 1) Радиус, среднее расстояние между электроном и дыркой
- 2) Спектр состояний
 - ширина экситонной зоны для экситонов Френкеля
 - водородоподобная серия для экситонов Ванье-Мотта
- 3) Энергия связи

- 4) Правила отбора (оптика), $K_{ex} = 0$; запрещенные экситоны
- 5) $1D$ и $2D$ экситоны
- 6) Дипольный момент перехода
- 7) Спиновое состояние: синглетные ($S = 0$), триплетные ($S = 1$)
- 8) Время жизни

Энергия экситона меняется по гармоническому закону. Рассматриваются правила отбора для переходов в экситонное состояние. Импульс фотона видимого пропорционален $\frac{1}{\lambda}$. Характерный импульс электрона или дырки — $1/\text{постоянную}$ решетку. Волновым импульсом фотона можно пренебречь. Закон сохранения квазиимпульса записывается следующим образом:

$$K = k_e + k_h = 0$$

Из всей экситонной зоны оптически возбуждается только состояние:

$$K = 0$$

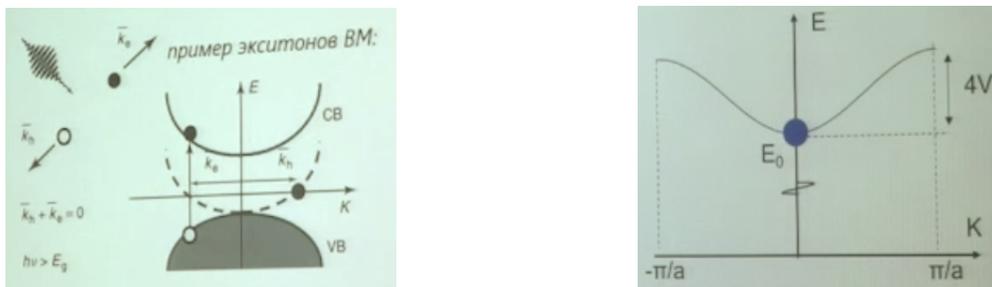


Рис. 9.6. Правила отбора для переходов в экситонное состояние

Рассматриваются $1D$ и $2D$ экситоны и их особенности. Размерность влияет на энергию связи экситонов. За счет локализации можно добиться увеличения энергии связи между электроном и дыркой. тогда энергия связи может быть больше KT . Это значит, что при комнатной температуре

При меньшей размерности энергия связи экситонов больше. Примерами являются:

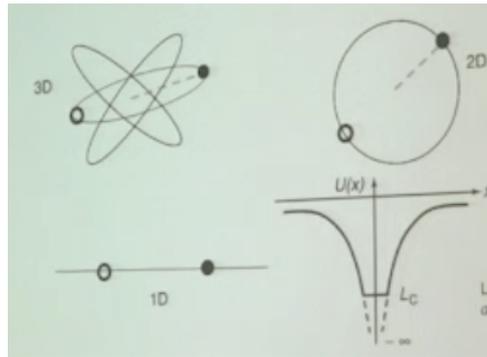


Рис. 9.7. 1D и 2D экситоны

- 2D: экситоны в квантовых ямах на основе *GaAs*, монослоях *MoS₂*
- 1D: экситоны — задача о движении 3D экситонов в сильном магнитное поле. Лоудон пришел к следующему выводу: энергия связи 1D молекулы водорода бесконечна.

Рассматриваются 1D экситоны (цепь). Радиус (низшей энергии) находится из уравнения:

$$r = \frac{r_{Be}}{\ln\left(\frac{r}{a}\right)}$$

\ln возникает из 1D интегрирования кулоновского потенциала $\frac{1}{x}$. Энергия связи в 1D:

$$E_b = Rye \ln^2\left(\frac{r}{a}\right)$$

a — постоянная решетка больше, чем в 3D (Rye).

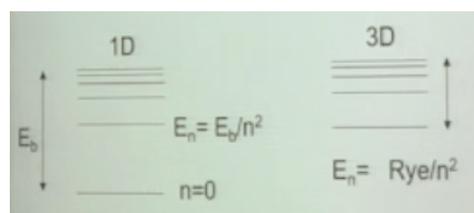


Рис. 9.8. 1D экситоны (цепь)

Рассматриваются 1D экситоны в нитях. Условия этой задачи следующие: нить макроскопическая, но:

$$r_{BE} \gg a$$

$$\epsilon > \epsilon_1$$

Движение экситона можно считать $1D$:

$$E_b = \left(\frac{2\varepsilon}{\varepsilon_1}\right)^2 Rye \ln^2 \frac{r_{Be}}{\varepsilon \frac{a}{\varepsilon_1}}$$

$$E_n = \left(\frac{\varepsilon}{n\varepsilon_1}\right)^2 Rye \quad n = 1, 2, \dots$$

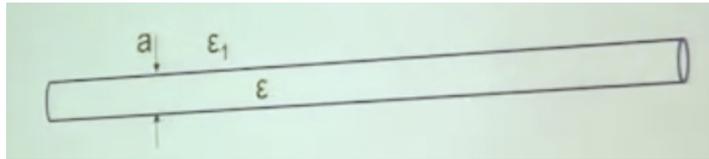


Рис. 9.9. $1D$ экситоны в нитях

$$r_{Ex} = \frac{\varepsilon n h^2}{\mu e^2} = \frac{n r_B \varepsilon m}{\mu} = n r_{Be} \quad r_{Be} = \frac{r_B \varepsilon m}{\mu}$$

Уровни энергии экситона Ванье-Мотта:

$$E_n = -\frac{e^2}{2n\varepsilon r_{Ex}} = -\frac{e^2 \mu}{m 2\varepsilon^2 n^2 r_B} = -\frac{Rye}{n^2} = -\frac{Ry\mu}{m n^2 \varepsilon^2}$$

$$Rye = \frac{Ry\mu}{m \varepsilon^2}$$

Энергия связи экситона Ванье-Мотта:

$$E_b = -4\varepsilon^2 E_1 \ln^2 \left(\frac{r_{Be}}{\varepsilon a}\right)$$

Рассматриваются $2D$ экситоны. Условия задачи следующие: пленка макроскопическая, но:

$$r_{Be} \gg d$$

Движение экситона можно считать $2D$.

$$E_n = \left(\frac{2\varepsilon}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}\right)^2 \frac{4Rye}{(2n+1)^2} \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

В сравнении с $3D$ появляется нулевой уровень с большой энергией связи, которая в 4 раза больше, чем в $3D$. В сравнении с $1D$, где появляется фактор $\ln^2\left(\frac{r_{Be}}{\varepsilon a}\right)$ (> 1) в энергии связи.

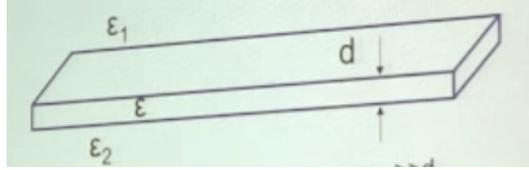


Рис. 9.10. $2D$ экситоны

Рассматривается дипольный момент перехода в экситонное состояние. Экситон Френкеля равен дипольному моменту перехода молекулы, так как e и h на одном узле. Экситон Ванье-Мотта требует расчет, так как в экситоне в состоянии с $K = 0$, строго говоря, участвуют все состояния свободных $e - h$ пар (базис), то есть для которых:

$$k_e + k_h = 0$$

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

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

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

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

Волновая функция экситона с $K = 0$ можно записать в следующем виде:

$$\Psi_x = \sum_{\vec{k}} A(\vec{k}) c_e(\vec{k}) v_h(\vec{k})$$

Дипольный момент переходов имеет следующий вид:

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

Межзонный дипольный момент перехода:

$$e\vec{X}_{ve}(\vec{k}) = e\vec{X}_{ve}(0) = e\vec{X}_{ve} = \vec{d}_{ev}$$

Полагается, что нет зависимости от k . ВФ экситона ВМ:

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

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

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

$F(0)$ — амплитуда вероятности найти электрон и дырку на $r = 0$. Для $1D$ экситона в s состоянии ($n = 1, F_n(r)$):

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

a_{ex} — радиус экситона. a — постоянная решетки.

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

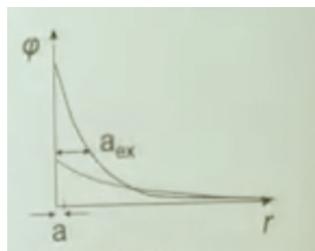


Рис. 9.11. Оптические свойства экситонов

Однофотонный переход возможен только в s -состоянии экситона, так как в p состоянии:

$$\varphi(0) = 0 \quad d_{ex} = 0$$

Чем меньше экситон, тем больше ДМП в него. Чем больше n , тем больше a_{ex} , тем меньше ДМП и интенсивность полосы экситона.

Волновые функции разной локализации. Толщина стрелки — величина ДМП (сила осциллятора).

Свойства экситонов: спиновое состояние

Согласно модели Хаббарда раньше показывали, что отталкивание электронов:

- повышает энергию многоэлектронной системы;
- меньше в возбужденном состоянии — отсюда энергия связи экситонов.

Хаббард предложил учесть ee -отталкивание как контактное, то есть на одном узле. Примером простейшей модели является $1D$ цепь, где параметрами являются β и U .

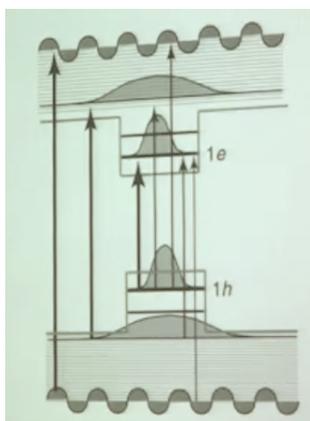


Рис. 9.12. Иллюстрация зависимости ДМП между состояниями разной локализации

Лекция 10. Свойства экситонов. Симметрия состояний

Спиновое состояние: синглетные, триплетные

Согласно модели Хаббарда раньше показывали, что отталкивание электронов:

- повышает энергию многоэлектронной системы;
- меньше в возбужденном состоянии — отсюда энергия связи экситонов.

Хаббард предложил учесть ee -отталкивание как контактное, то есть на одном узле. Примером простейшей модели является $1D$ цепь, где параметрами являются β и U .

Рассматривается $1D$ гамильтониан Хюккеля (модель сильно связанных электронов): формализм вторичного квантования. Энергия записывается следующим образом:

$$\begin{aligned}
 E &= \langle \psi | H | \psi \rangle = \langle \sum_r c_r \phi_r | H | \sum_s c_s \psi_s \rangle = \\
 &= \text{диаг. член} + \sum_{r,s} c_r^* c_s \beta \delta_{r,s+1} = \text{диаг. член} + \beta \sum_i (c_i^* c_{i+1} + c_{i+1}^* c_i) \\
 V_{rs} &= \langle \psi_r | H | \psi_s \rangle = \beta
 \end{aligned}$$

При вторичном квантовании коэффициенты c заменяются на операторы \hat{c}_i . Таким образом, гамильтониан Хюккеля можно записать в следующем виде:

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

Рассматривается $1D$ гамильтониан Хаббарда. Учет контактного электрон-электронного отталкивания происходит следующим образом:

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

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

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

$$\sigma = (\uparrow, \downarrow)$$

Когда на узле 2 электрона наблюдается только отталкивание. Таким образом, гамильтониан Хаббарда записывается как:

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

Рассматривается предельный случай. Когда кулоновское отталкивание стремится к кинетической энергии, то электронам не выгодно быть по два на одном узле.

Низшее возбужденное состояние — это перетаскивание электрона с одного узла на другое. Низшее возбужденное состояние это триплетное состояние и дипольный момент перехода равен 0.

Переход в $|G\rangle$ запрещен по спину и в пределе сильных корреляций дипольный момент перехода равен 0. Триплетные экситоны должны долго жить (транспорт на большие расстояния). Модель Хаббарда указывает, что триплетные возбужденные состояния (экситоны) ниже синглетных. Синглет-триплетное расщепление E_{ST} зависит от делокализации волновых функций. При большей делокализации, наблюдается меньше E_{ST} . В органике:

$$E_{ST} \sim 0.5 - 1 \text{ эВ}$$

Таким образом, были рассмотрены экситоны Френкеля (Φ), экситоны Ванье-Мотта (ВМ) и экситоны Хаббарда (X).

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

Симметрия состояний (A_g, B_u)

Пусть A_g — четные, а B_u — нечетные состояния (ВФ). Необходимо рассмотреть последовательность состояний разной четности в одноэлектронной модели и электронные корреляции и спектр состояний разной четности.

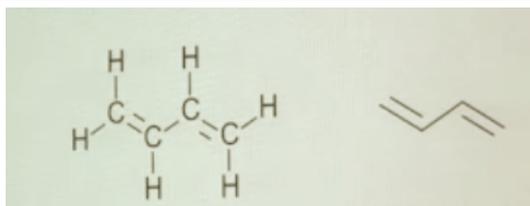


Рис. 10.1. Полиен

Рассматривается симметрия ВФ полиенов.

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 второго порядка).
- g, u — индексы симметрии относительно инверсии.
- A_g состояние называют полносимметричным.
- Для краткости ниже для МО используются только индексы g или u вместо A_g и B_u .

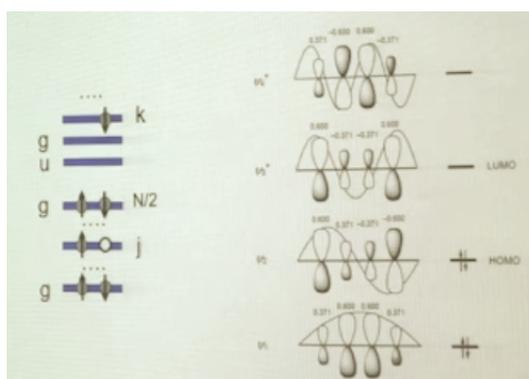


Рис. 10.2. Линейные полиены

Оптический переход возможен между g и u , но не между g и g .

слейтеровский детерминант.

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


Рис. 10.3. Основное состояние модели Хюккеля

Слейтеровский детерминант (СД) записывается в следующем виде:

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

Линейная суперпозиция записывается следующим образом:

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

Полностью заполненные состояния u дают A_g симметрию полной ВФ (слейтеровского детерминанта, СД).

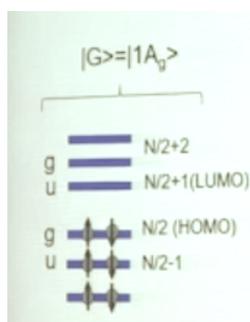


Рис. 10.4. Полностью заполненные состояния u

Полу-заполненное состояние u дает B_u симметрию СД (полной ВФ).

Если полу-заполнены только g состояния, то полная ВФ имеет симметрию A_g .

Дипольный момент перехода может быть запрещен правилами отбора (по симметрии):

$$\langle Ex | d | G \rangle = 0$$

- ДМП $\neq 0$ между состояниями разной четности (правило отбора).

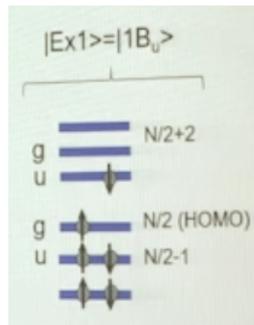


Рис. 10.5. Полу-заполненное состояние u

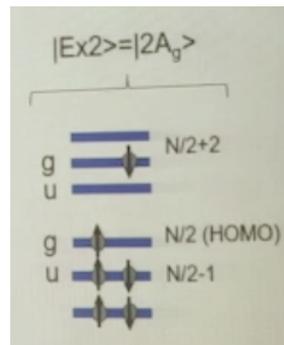


Рис. 10.6. Полу-заполненное состояние g

- $|G\rangle$ в полиенах (и обычно в других молекулах) полносимметрично (ВФ без узлов), то есть A_g .
- Если $|Ex\rangle$ имеет симметрию, совпадающую с $|G\rangle$ (A_g), то ДМП=0.
- ДМП $\neq 0$, 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 других молекул симметрии ВФ может быть более богатой.

Контрольные вопросы

- Как соотносятся дипольные моменты перехода молекулы и в состояние экситона Френкела (то есть 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?
 - В чем отличие фосфоресценции и флуоресценции?

Лекция 11. Движение атомных остовов

Адиабатическое приближение (Борна-Оппенгеймера)

Атомные остовы движутся под действием как тепловых действий так и квантовых флуктуаций. Адиабатическое приближение помогает разделить движение тяжелых элементов системы. В возбужденном состоянии молекула имеет другую геометрию, силовые константы, например, этилен. Положение электронных уровней тоже меняется. Методы, чувствительные к движению атомных остов следующие:

- 1) прямые: ИК и КР спектроскопия
- 2) косвенно: оптическая спектроскопия
 - переходы между разными электронными состояниями: уширение, тонкая структура (steady state)
 - время разрешенные методы: кинетика (time-resolved)

При изменении силы связи, ширина оптической щели тоже меняется. Адиабатическое приближение также называют приближением Борна-Оппенгеймера. Адиабатическое приближение предполагает, что есть системы медленные и быстрые.

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

n/v — электронные/колебательные состояния. Из-за отличия масс атомных остовов и электронов ($M_c \gg m$), волновую функцию системы можно факторизовать. Малый параметр имеет следующий вид:

$$\left(\frac{m}{M_c}\right)^{\frac{1}{4}} = 12$$

Движение ядер не вызывает электронные переходы:

$$W, E_g \gg \hbar\Omega$$
$$\frac{\partial}{\partial R} \rightarrow 0$$

E_g — оптическая щель. В результате можно прийти к картине, как электронные-колебательные термы. В каждом состоянии возникают колебательные уровни. Система может иметь набор колебательных частот в основном состоянии. в возбужденном состоянии электронные конфигурации меняются.

Неадиабатические члены

Неадиабатические члены следующие:

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

Член в:

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

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

Член по повторяющимся индексам суммирования в:

$$H_{n'} = B_{n'n} \Phi_n$$

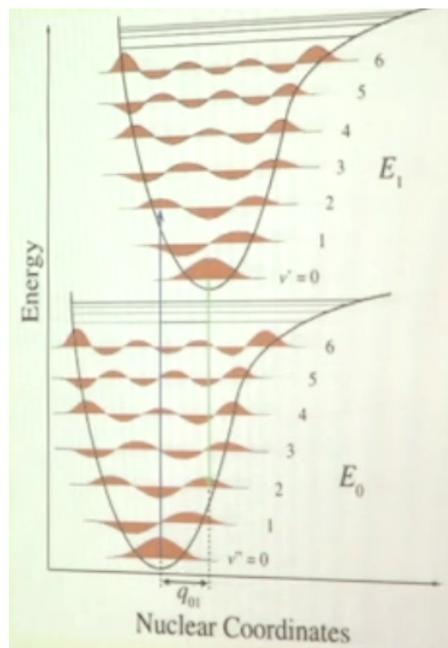


Рис. 11.1. Электронно-колебательные термы

Электроны могут переходить в разные состояния благодаря движениям ядер. Из адиабатических приближений вытекает принцип Франка-Кондона. Все электронные переходы происходят вертикально без движения ядер. Гармонический осциллятор больше всего времени находится в точке поворота.

Дипольный момент перехода

Чтобы найти спектр поглощения, либо спектр люминесценции с учетом движения ядер, необходимо найти дипольный момент перехода:

$$\begin{aligned} \vec{d} &= \sum_i e(\vec{r}_i - \vec{R}_i) \\ \langle n', v' | \vec{d} | n, v \rangle &= \\ &= \int \Phi_{n', v'}^*(R) \Psi_{n'}^*(r, R) \vec{d}(r, R) \Phi_{n, v}(R) \Psi_n(r, R) dr dR = \\ &= \int \Phi_{n', v'}^*(R) \vec{d}_{n'n}(R) \Phi_{n, v}(R) dR = \vec{d}_{n'n} \langle n', v' | n, v \rangle \end{aligned}$$

Получается скалярное произведение колебательных волновых функций, относящихся к разным электронным состояниям, которые называются факторами Франка-Кондона (FC). Если индексы n' и v' равны, то факторы Франка-Кондона равны 1. Волновые функции гармонического осциллятора ортогональны. Таким образом, приближение Кондона не зависит от R :

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

Следовательно, можно найти интенсивность (поглощения, ФЛ):

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

Люминесценция происходит из нижнего состояния. Это можно объяснить правилом Каши. Если забрасывать молекулу на какое-то возбужденное высокое колебательное состояние, то за счет ангармонизма происходит аналог внутризонной релаксации. Квантовый выход люминесценции не зависит от энергии фотона (закон Вавилова). Наблюдается зеркальная симметрия спектров поглощения и люминесценции (правило Левшина подразумевает двойное гармоническое приближение).

Принцип Франка-Кондона

Приближение Кондона не работает в случае запрещенных переходов и дипольный момент не зависит от координат ядер.

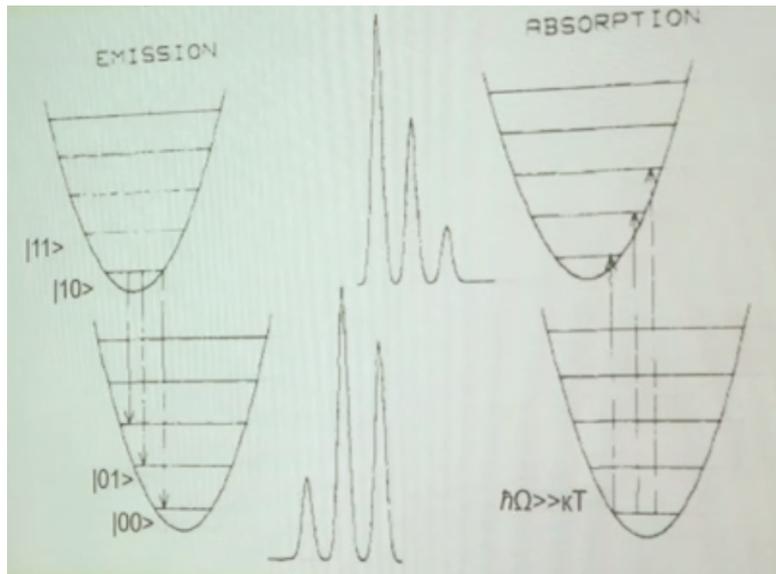


Рис. 11.2. Спектры поглощения и ФЛ молекул

Параметр Хуанга-Риса

Безразмерное смещение записывается в следующем виде:

$$\Delta = \frac{\Delta R}{x_0} = \Delta R \sqrt{\frac{M\Omega}{\hbar}}$$

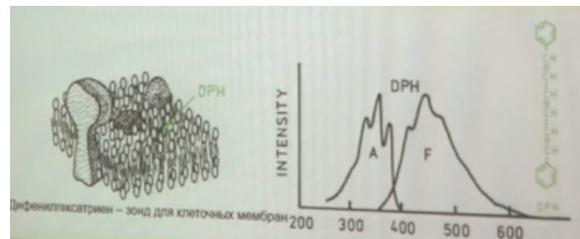
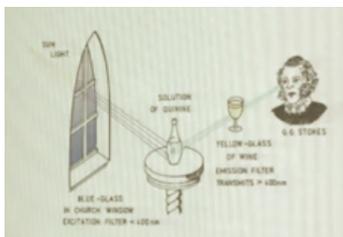


Рис. 11.3. Стоксов сдвига

x_0 — характерное смещение гармонического осциллятора массой M и частотой Ω в основном состоянии. Параметр Хуанга-Риса записывается в следующем виде:

$$S = \frac{\Delta^2}{2}$$

Тогда факторы ФК (двойное гармоническое приближение) записывается как:

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

Один параметр S описывается все FC .

Стоксов сдвиг

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

Стоксов сдвиг подразумевает сдвиг между максимума спектров поглощения и люминесценции.



Лекция 12. Движение атомных остовов. Часть 2

Спектры поглощения и ФЛ молекул

Волновую функцию можно представить в факторизованном виде, как произведение волновой функции, которая зависит только от колебательных координат, и волновой функции, которая зависит от координат электронов.

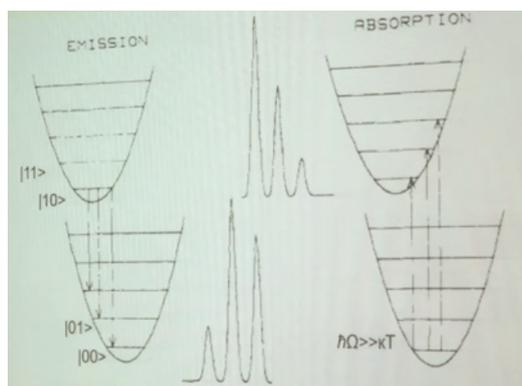


Рис. 12.1. Спектры поглощения и ФЛ молекул

Люминесценция идет с низшего колебательного состояния. Квантовый выход люминесценции не зависит от энергии фотона. Наблюдается зеркальная симметрия спектров поглощения и люминесценции.

Примеры спектров ФЛ и поглощения

Антрацен — три бензольных кольца, соединенных по ребру, а тетрацен имеет четыре бензольных кольца. На спектры поглощения видны колебательные пики и наблюдается зеркальная симметрия спектров поглощения и фотолюминесценции.

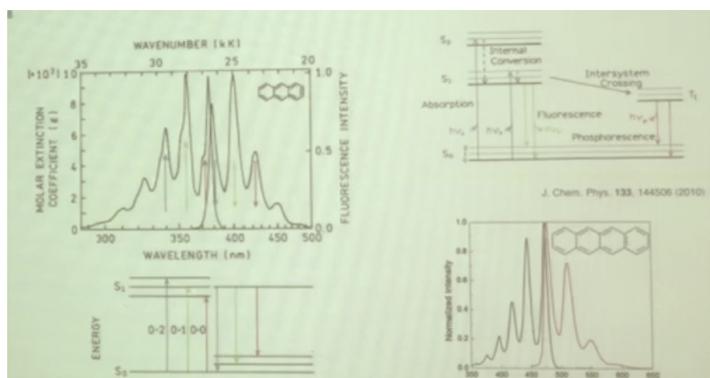


Рис. 12.2. Антрацен и тетрацен

На диаграмме Яблонского 00 полосы и поглощения перекрываются. Следовательно, наблюдается резонансная фотолуминесценция. При возбуждении на более высокое колебательное состояние происходит очень быстрая внутримолекулярная релаксация. Состояние T_1 заселяется за счет того, что на него приходит возбуждение с более высоко лежащим состоянием S . Переход ST является безызлучательным и называется интеркомбинационной конверсией.

В больших молекулах колебательная структура спектров поглощения слабо интенсивна ($S \rightarrow 0$), интенсивность колебательных пиков $\sim \frac{1}{N}$. Рассматриваются свойства оптических полимеров. Полидиацетилен — специфический полимер, который состоит из полимеризационных молекул диацетилена.

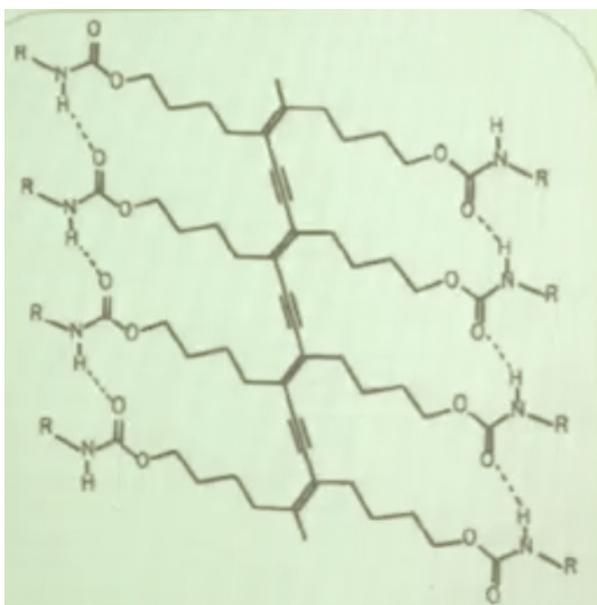


Рис. 12.3. Полидиацетилен

Были исследованы изолированные цепи полидиацетилена. Степень поляризации цепи — 10^{-4} .

При низких температурах линия поглощения становится узкой и 00 пик фактически 1, а пик 01 расслабленный. При низких температурах длина сопряжения эффективна. При люминесценции колебательные полосы очень слабые ($S \ll 1$). Это является признаком сильной делокализации.

Рассматриваются спектры поглощения и фотолуминесценции октатетраена. В поглощении и фотолуминесценции электронные состояния разные. Фотолуминес-

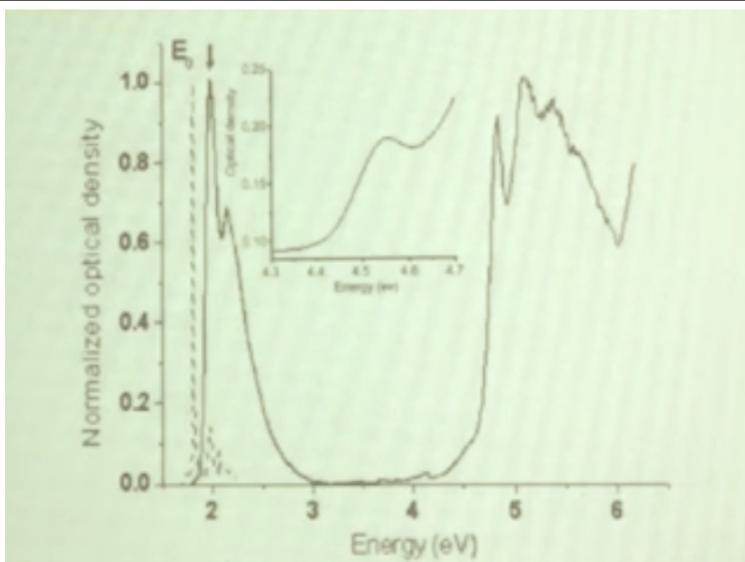


Рис. 12.4. Поглощение изолированных цепей ПДА для разных температур

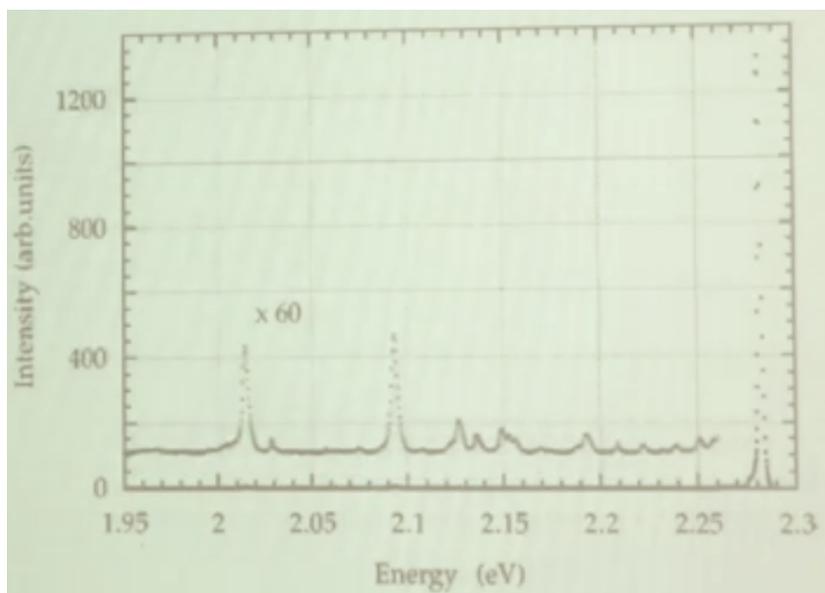


Рис. 12.5. Спектры фотолюминесценции одиночных цепей в ПДА

ценции очень слаба, а квантовый выход фотолюминесценции равен:

$$QY \ll 1$$

Спектр люминесценции имеет одну линию. Колебания могут разрушать симметрию молекулы. Наблюдаются разные колебательные частоты в $1A_g$ и $2A_g$, и происходит отклонение от двойного гармонического приближения. Интенсивность переходов

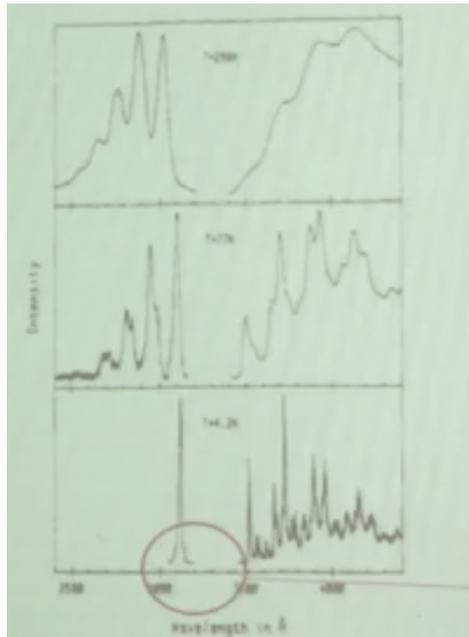


Рис. 12.6. Спектры поглощения и фотолуминесценции октатетраена

определяется не дипольным моментом перехода, а производной дипольного момента по колебательной координате — $\frac{\partial}{\partial R} \vec{d}$.

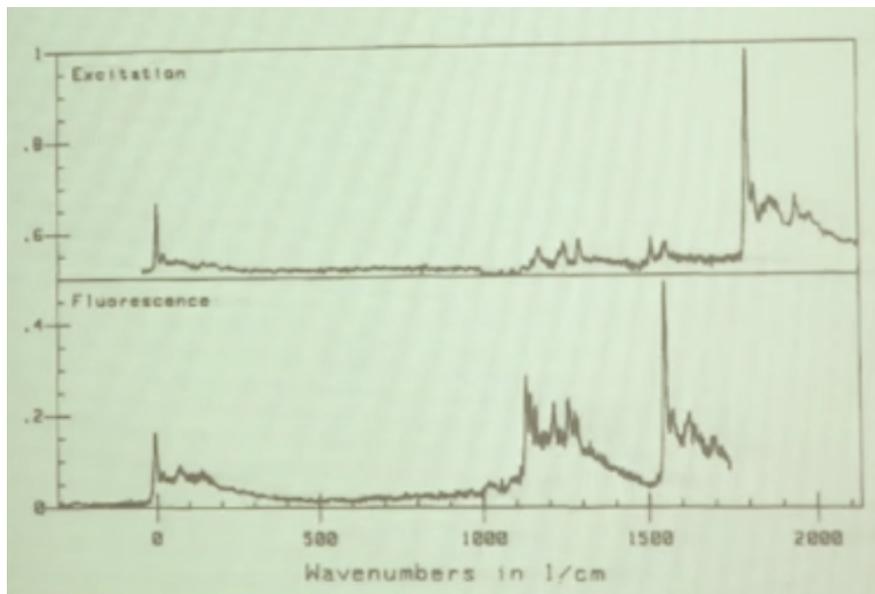


Рис. 12.7. Спектры поглощения и ФЛ 2^1A_g состояния полиена

Спектр возбуждения люминесценции определяется следующим образом: измеряется интенсивность спектра люминесценции как функция частоты возбуждения.

Спектр люминесценции несет информацию спектра поглощения. Двойное гармоническое приближение постулирует, что потенциальные кривые поверхности потенциальной энергии основного и возбужденного состояния имеют одинаковую форму и частоты одинаковы.

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

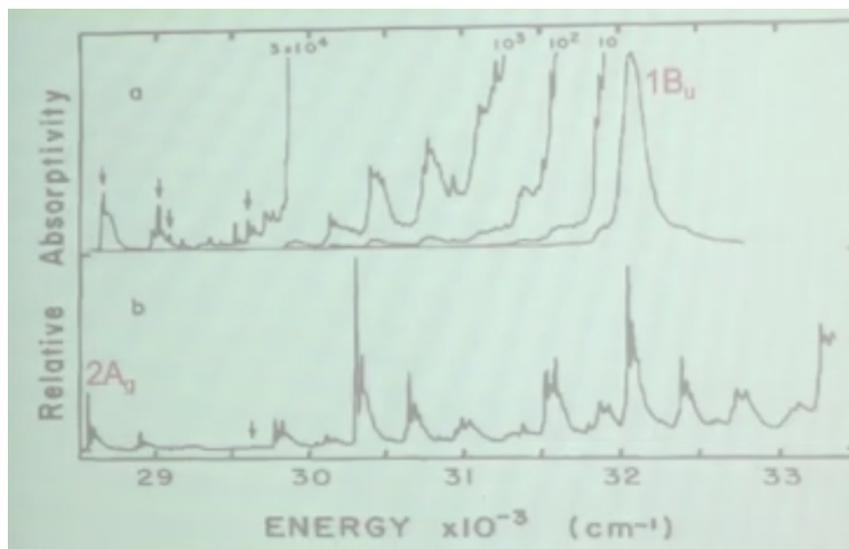


Рис. 12.8. Одно и двухфотонные спектры возбуждения ФЛ октатетраена

Батохромный сдвиг

Молекулы изучают в жидкой фазе (в растворителе). Это значит, что они находятся в диэлектрической полости. Диэлектрическое окружение — это некая сплошная среда, которую можно описать диэлектрической проницаемостью.

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

$E_{\text{и}}$ — истинное (действующее) поле. E — поле в среде. S — фактор деполяризации $1 < S < \infty$. Сферическая полость — $S = \frac{1}{3}$, целевая полость $S \rightarrow 1, \infty$.

Осцилляторная модель батохромного сдвига записывается следующим образом:

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

Поляризация имеет следующий вид:

$$P = enx$$

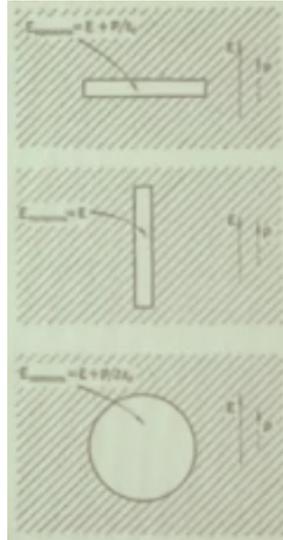


Рис. 12.9. Истинное электрическое поле в диэлектрической полости

Плазменная частота имеет следующий вид:

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi e^2 n}{m}$$

$$\ddot{x} + \tilde{\omega}_0^2 x = \frac{e}{m} E$$

$$\tilde{\omega}_0^2 = \omega_0^2 - \frac{\omega_p^2}{S}$$

Красный сдвиг зависит от формы полости молекулы.

Силы осциллятора

Сила осциллятора — безразмерная величина.

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

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

$1D: f$ — отношение энергии перехода к энергии квантового гармонического осциллятора в основном состоянии.

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

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi e^2 n}{m}$$

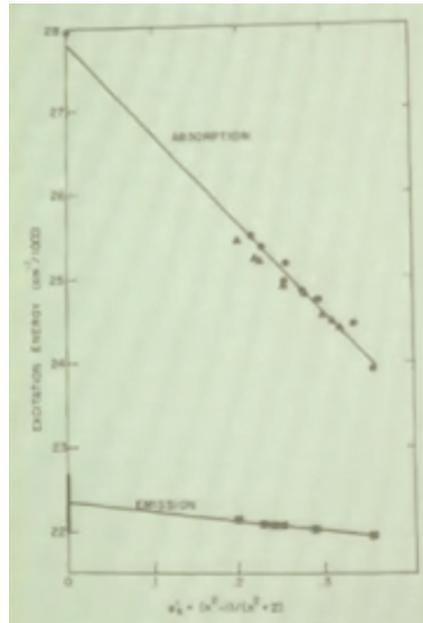


Рис. 12.10. Зависимость энергии $1B_u$ и $2A_g$ тетраена от поляризуемости растворителя

Когда много уровней j :

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

Правило сумм сил осцилляторов:

$$\sum_j f_j = 1$$

Каждый осциллятор j ведет себя как парциальный заряд $e\sqrt{f_j}$.

$$\sum r_j = f$$

Лекция 13. Движение атомных остовов. Часть 3

1D экситоны Ванье-Мотта в цепях ПДА

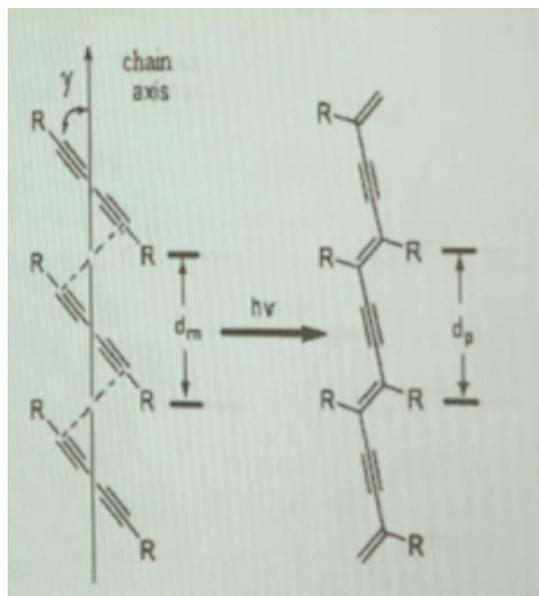


Рис. 13.1. Полидиацетилены

При поглощении изолированных цепей ПДА для разных температур наблюдается красный сдвиг около 0.2 эВ и уменьшение интенсивности колебательных полос. При низких температурах линия поглощения становится узкой и 00 пик фактически 1, а пик 01 расслабленный. При низких температурах длина сопряжения эффективна. При люминесценции колебательные полосы очень слабые ($S \ll 1$). Это является признаком сильной делокализации.

Если наложить линию люминесценции изолированной цепи, то она совпадает с контуром поглощения. Это является признаком резонансной люминесценции.

Если взять контур линии люминесценции и отфитовать его одномерной моделью, которая учитывает плотность состояний, то размерность системы сильно влияет на плотность состояний, которая описывает оптические переходы в конденсированной среде.

Спектр поглощения зависит от дипольного момента переходов. Спектр электропоглощения одиночных цепей ПДА позволяет определить энергию связи одномерного экситона. Электропоглощение — это изменение поглощения в присутствии постоянного электрического поля.

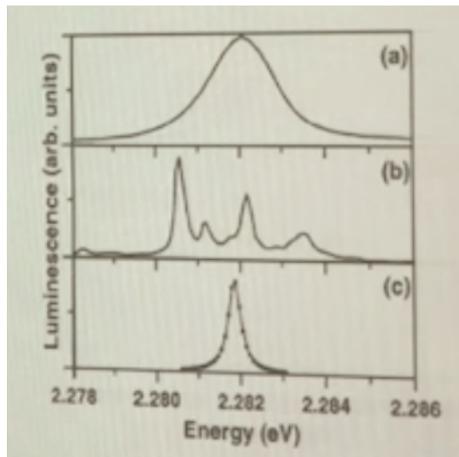


Рис. 13.2. Спектр люминесценции одиночных цепей в ПДА

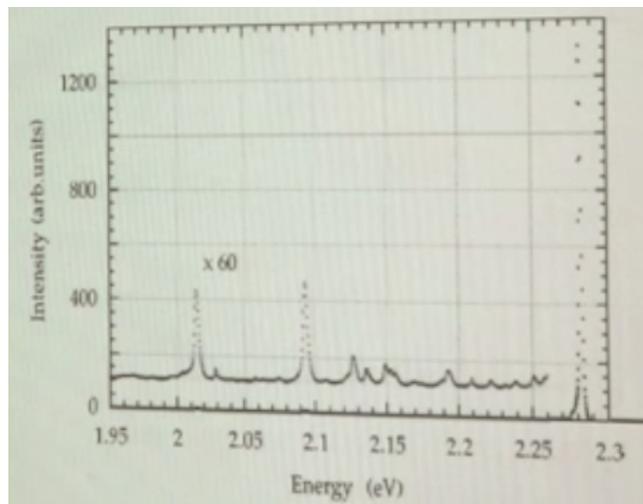


Рис. 13.3. Спектры флуоресценции одиночных цепей в ПДА

$$E_b \sim 0.6 \text{ эВ}$$

$$R \sim 10 - 15 \text{ \AA}$$

E_b показывает на край поглощения, которому отвечает свободная электронная дырка. Система одномерная. R — радиус экситона.

Макрокогерентность экситона в цепи ПДА

Пусть волновая функция сильно делокализована на макроскопическое расстояние. Чтобы проверить присутствие пространственной когерентности, необходимо поставить опыт Юнга. Излучение направляется на спектрограф. В результате опыта можно увидеть присутствие пространственной когерентности. Люминесценция долж-

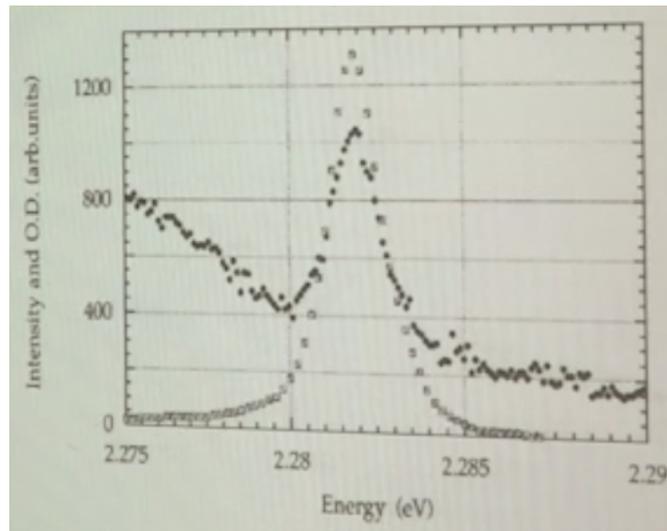


Рис. 13.4. Спектры поглощения и резонансной люминесценции одиночных цепей

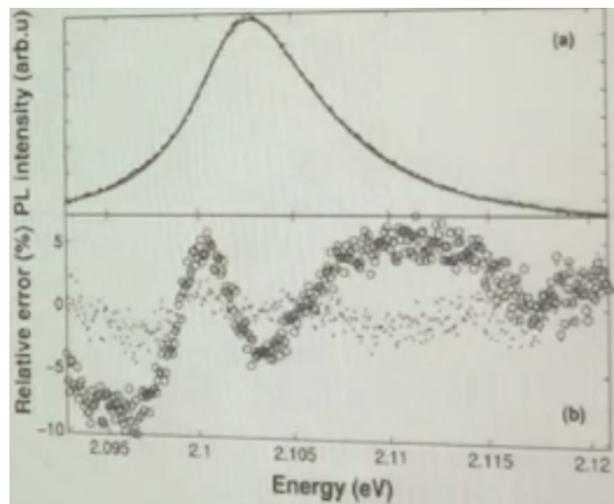


Рис. 13.5. $1D$ плотность состояний в ФЛ ПДА

на быть резонансной.

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?

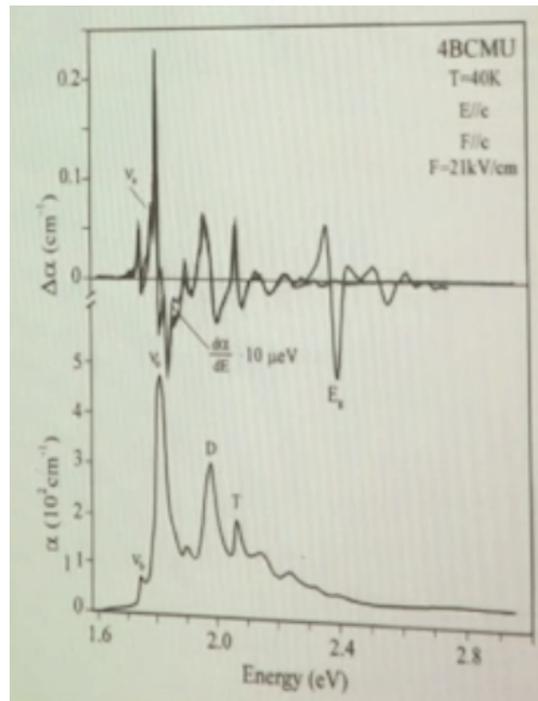


Рис. 13.6. Спектры электропоглощения одиночных цепей ПДА

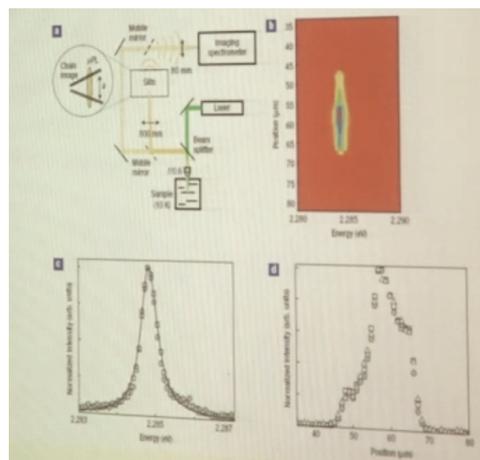


Рис. 13.7. Макрокогерентность экситона в цепи ПДА

- Как можно измерить макрокогерентность экситонов?

Перенос (транспорт) энергии. Механизм Фёрстера

Экситоны переносят энергию. Рассматриваются экситоны Френкеля и резонансный перенос энергии (механизм Фёрстера). Фёрстер рассмотрел пару молекул в растворе, которые называются донором энергии и акцептором энергии.

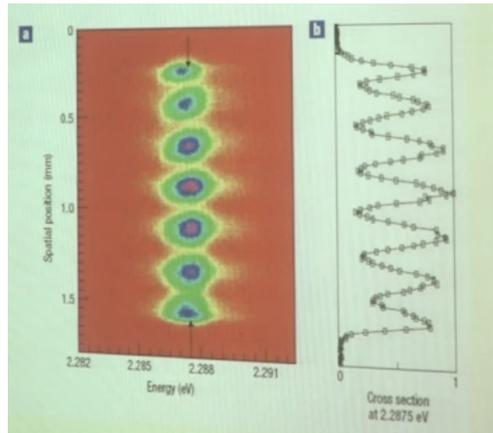


Рис. 13.8. Интерференция люминесценции с разных участков цепи

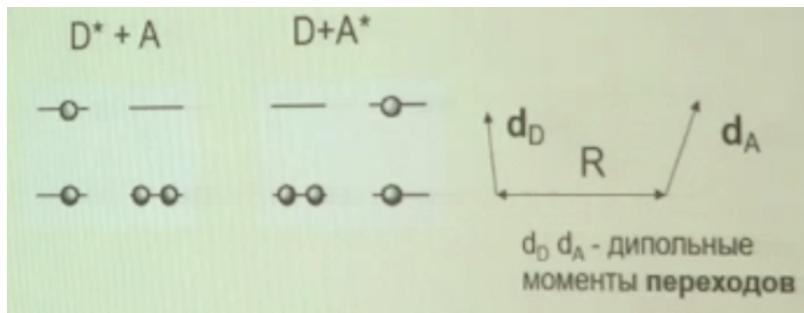


Рис. 13.9. Резонансный механизм

Скорость переходов определяется диполь-дипольным взаимодействием:

$$k_{DA}(R) \sim \left| \frac{\vec{d}_D \vec{d}_A R^2 - 3(\vec{d}_D \vec{R})(\vec{d}_A \vec{R})}{R^5} \right|^2 J = |V_{DA}|^2 J$$

J — интеграл перекрытия спектров поглощения A и люминесценции D . Перенос энергии дальнедействующий. Интеграл перекрытия в модели Фёрстера записывается в следующем виде:

$$J = \int_0^{\infty} I_D(\bar{\nu}) \epsilon_A(\bar{\nu}) d\bar{\nu}$$

$$k_{DA} = \frac{1}{\tau} = (|V_{DA}|^2 J) = \tau_0^{-1} \left(\frac{R_F}{R} \right)^6$$

τ — время жизни возбужденного D . Радиус Фёрстера указывает на то, что если расстояние между донором и акцептором равно радиусу Фёрстера, то константа скорости перехода с донора на акцептор равна скорости дезактивации возбужденного

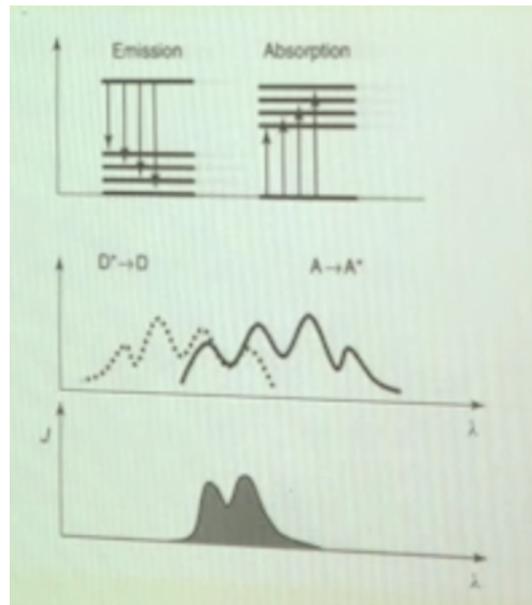


Рис. 13.10. Интеграл перекрытия

состояния донора.

$$R_f^6 = \frac{9000 \cdot \ln 10 \cdot \gamma^2 \cdot QY_D}{128 \cdot \pi^5 \cdot n^4 N_a} \int_{\tilde{\nu}} \frac{\epsilon_a(\tilde{\nu}) F_D(\tilde{\nu}) \cdot d(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}^4}$$

n^4 — показатель преломления растворителя. QY_D — квантовый выход ФЛ донора.

$$R_F \sim 20 - 70 \text{ \AA}$$

$$\tau \sim 0.1 - 1 \text{ нс}$$

$$V_{DA} \sim 100 - 1000 \text{ см}^{-1} (0.01 - 0.1 \text{ эВ})$$

$$J_{DA} \sim 1 \text{ эВ}$$

На основе механизма Фёрстера можно организовать нанопроводку. Если расстояние между донором и акцептором не мало, то работает безызлучательный механизм, который работает на основе квантовоэлектродинамического подхода.

$$k_{DA} = \frac{2\pi}{h} |M_{DA}| \rho_A \sim \frac{1}{9} |d_D|^2 |d_A|^2 \frac{2}{(4\pi\epsilon_0 R^3)^2} [4 + (kR)^2 + (kR)^4]$$

Механизм Фёрстера реализуется в светособирающих биосистемах (растения, пурпурные бактерии и др.).

Сопряженный полимер состоит из сегментов разной длины, которые отражают разные цвета. Перенос идет между сегментами различной длины.

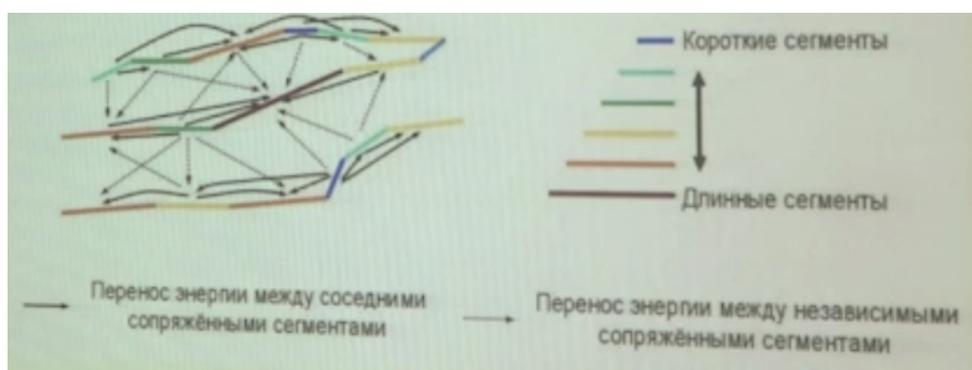


Рис. 13.11. Перенос энергии в характерном сопряженном полимере

Лекция 14. Перенос (транспорт) энергии.

Транспорт зарядов

Декстеровский механизм

Перенос энергии происходит между донором и акцептором, где донор излучает свет от той линии волны, на которой акцептор поглощает свет. В результате, если донор-акцептор находятся на маленьком расстоянии может происходить резонансный перенос энергии, когда энергия практически может перенестись без потерь. Этот перенос называется механизмом Фёрстера.

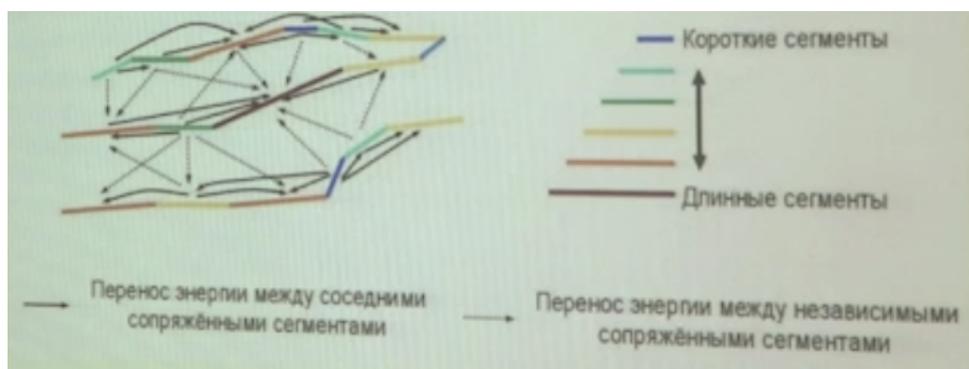


Рис. 14.1. Перенос энергии в характерном сопряженном полимере

Рассматривается Декстеровский механизм переноса энергии. Пусть есть две молекулы: донор и акцептор, которые находятся на близком расстоянии друг от друга. Если возбудить молекулу донора, то происходит контактный перенос энергии за счет перекрытия волновых функций донора и акцептора. Вероятность перехода равна $\exp\left(\frac{-R}{R_0}\right)$. Такой способ переноса энергии работает на расстояниях до 1 нм.

Диффузия экситонов

Пусть есть органический кристалл (энергетический донор) с граничными орбиталями и матрица, в которую вставляются допанты (энергетические акцепторы). Экситон может перескочить на допант только в пределах сферы порядка радиуса Фёрстера.

Этот процесс можно доказать с помощью фото-люминесцентной спектроскопии.

В зависимости от содержания допанты спектры разные. Когда допанта мало, в

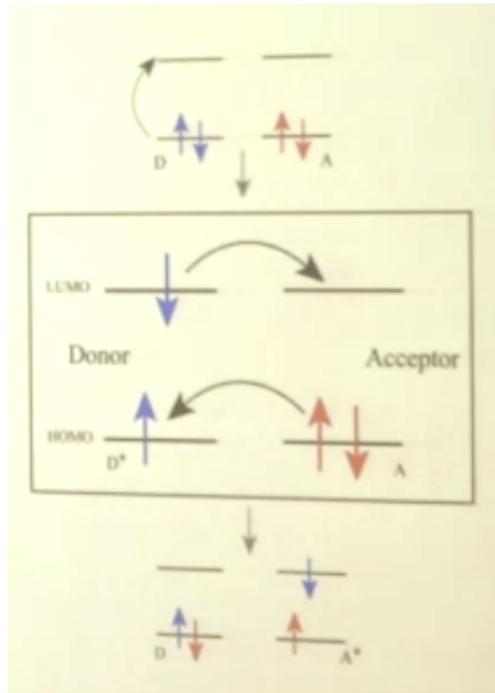


Рис. 14.2. Декстеровский перенос энергии

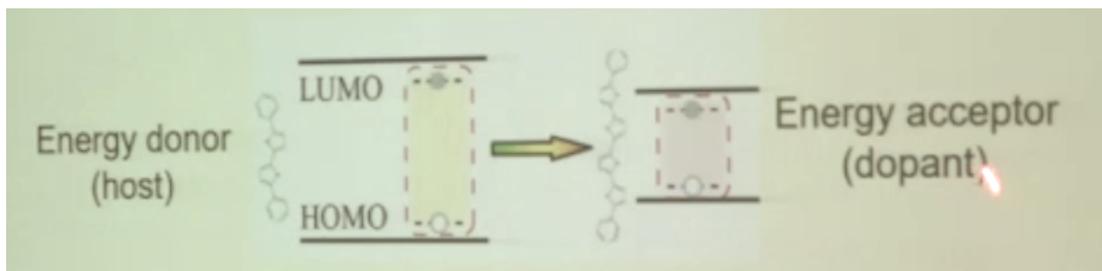


Рис. 14.3. Перенос энергии в кристалле

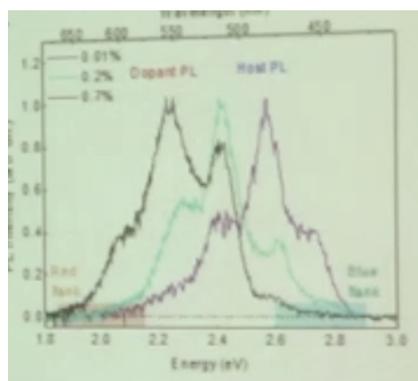


Рис. 14.4. Фотолуминесценции в кристалле

основном видна люминесценция матрицы более синего цвета. Когда допанта много, виден сильный красный сдвинутый спектр.

Если допант обладает высокой эффективностью люминесценции, то, используя этот допант, можно сильно увеличить эффективность люминесценции материала. Квантовый выход зависит от эффективности допирования. Допирование удваивает квантовый выход фотолюминесценции от 20 до 40%. Оптимальная эффективность допирования составляет 0.7%.

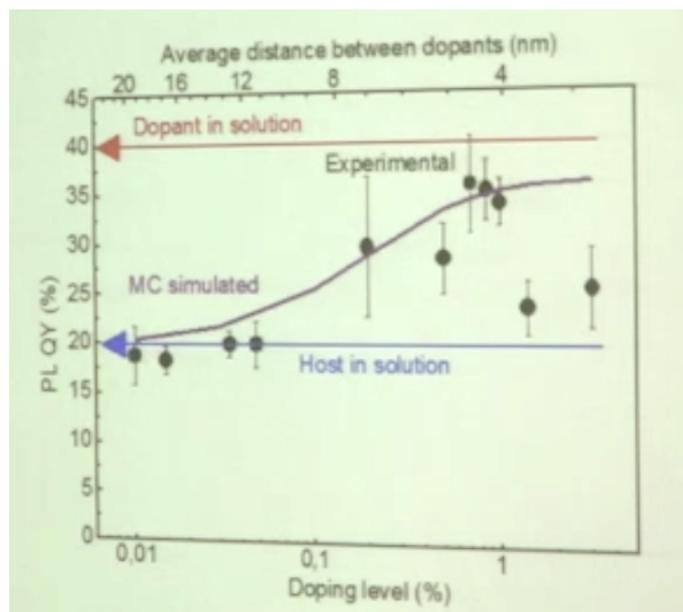


Рис. 14.5. Зависимость квантового выхода от эффективности допирования

Контрольные вопросы

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

Транспорт зарядов

Способность переносить заряды — это подвижность носителя заряда. Предполагается диффузионный процесс движения, в котором при приложении внешнего электрического поля, носитель заряда дрейфует.

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

μ — подвижность заряда, v_d — скорость дрейфа, E — приложенное внешнее электрическое поле. Механизм подвижности зависит от температуры. Органические полупроводники имеют мягкий материал. Это значит, что они составлены из молекул, между которыми связи гораздо слабее, чем внутримолекулярной связи. Это ограничивает транспорт заряда через острова. Таким образом, наблюдается слабый резонанс.

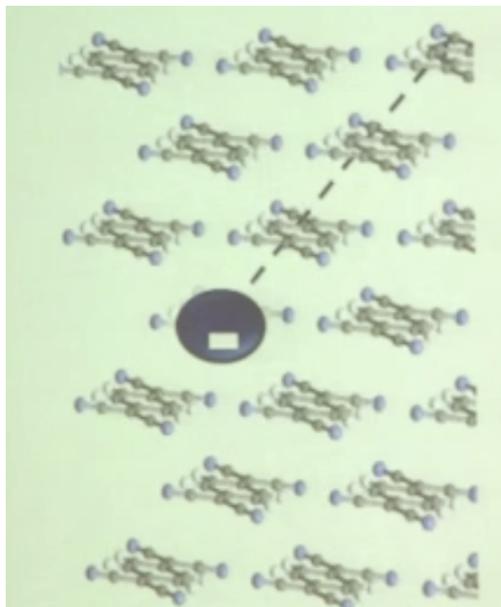


Рис. 14.6. Органические полупроводник

Различают два типа физические различных транспорта: когерентный транспорт (зоноподобный) и не когерентный транспорт. При не когерентном транспорте подвижность заряда:

$$\mu \ll 1 \frac{cm^2}{Vs}$$

При когерентном транспорте подвижность заряда:

$$\mu > 1 \frac{cm^2}{Vs}$$



Рис. 14.7. Не когерентный транспорт



Рис. 14.8. Когерентный транспорт

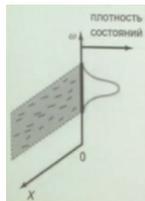


Рис. 14.9. Не когерентный транспорт

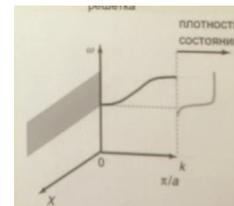


Рис. 14.10. Когерентный транспорт

Когерентный транспорт и не когерентный транспорт сосуществуют. При транспорте заряда мелкие ловушки уменьшают подвижность, а глубокие ловушки не участвуют в транспорте.

$$\mu_{eff} = \mu_0 \frac{\tau}{\tau + \tau_{tr}}$$

τ — время движения между ловушками, τ_{tr} — время нахождения в мелкой ловушке.

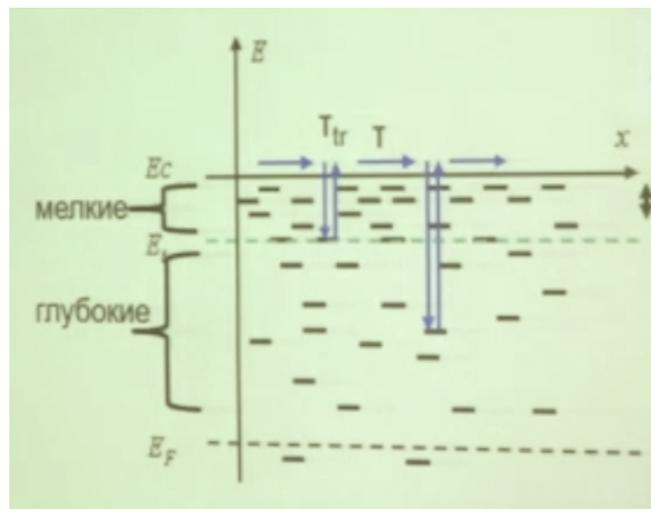


Рис. 14.11. Транспорт зарядов: эффект глубоких и мелких ловушек зарядов

Лекция 15. Транспорт зарядов в органических полупроводниках. Поляроны

Транспорт зарядов: прыжковая и зонная модели

Выделяют два предельных случая транспорта заряда: прыжковая и зонная модели. При прыжковой модели волновая функция очень сильно локализована на одной молекуле. Есть маленькое волновое перекрытие. При зонной модели наблюдается порядок, то есть кристалл. Волновой вектор описывает состояние.

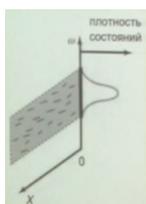


Рис. 15.1. Не когерентный транспорт

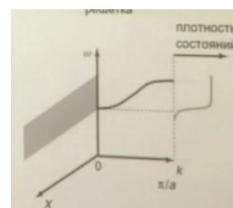


Рис. 15.2. Когерентный транспорт

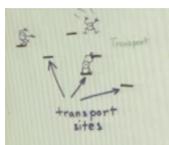


Рис. 15.3. Прыжковая модель



Рис. 15.4. Зонная модель

Поляроны

Полярон — носитель заряда, окруженный деформацией решетки. Электрон поляризует решетку в кристалл. Деформация решетки движется за электроном. При деформации эффективная масса электрона растет. В органических полупроводниках (обычно неполярных) полупроводниках тоже работает поляронный эффект, который может быть существенной из-за мягкости.

Пусть есть молекула этилена, к которому набросили электрон на антисвязывающую орбиталь. Следовательно, получился ион. Сила связи уменьшается. Изменение энергии носителя при электрон-фононном взаимодействии: энергия реорганизации, энергия связи полярона.

Механизмы поляронного эффекта:

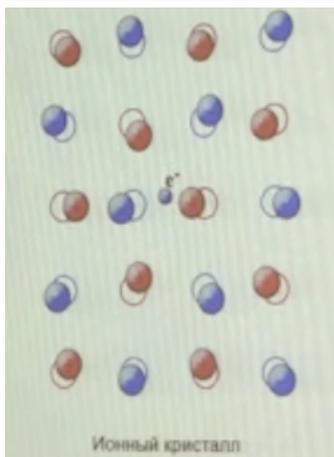


Рис. 15.5. Поляроны

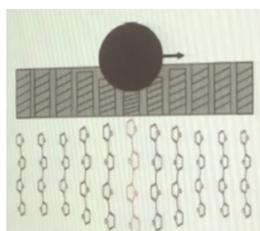


Рис. 15.6. Поляроны в органических полупроводниках

- внутримолекулярный — изменение длин связей в ионе (пример этилен)
- межмолекулярный — изменение энергии диполь-диполь взаимодействия и сопряжения

В спектрах поглощения при жестко-закрепленных атомах поляронного эффекта нет, то есть энергетические уровни при добавлении электрона не меняются. При мягкой решетке видны изменения частоты переходов.

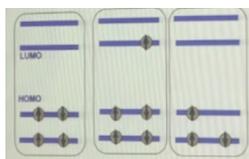


Рис. 15.7. Жестко-закрепленные атомы

Поляронная теория

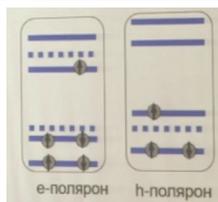


Рис. 15.8. Мягкая решетка

Гамильтониан в модели сильной связи записывается в следующем виде:

$$H = \sum_m \epsilon_m a_m^+ a_m + \sum_m \sum_{n \neq m} J_{nm} a_m^+ a_n +$$

$$+ \sum_m \hbar \omega_i \left(b_{-i}^+ b_i + \frac{1}{2} \right) + \sum_i \sum_m \lambda_i a_m^+ a_m (b_{-i}^+ + b_i) +$$

$$\sum_i \sum_m \sum_{n \neq m} L_i a_m^+ a_n (b_{-i}^+ + b_i) + H_d$$

$$J \sim \lambda \sim \hbar \omega_0$$

Локальное электрон-фононное взаимодействие модулирует энергии молекул: $\delta \epsilon_m$.
Нелокально электрон-фононное взаимодействие модулирует интегралы переноса: δJ_{mn}

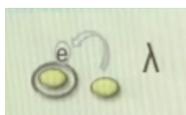


Рис. 15.9. Локально электрон-фононное взаимодействие

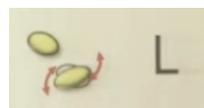


Рис. 15.10. Нелокально электрон-фононное взаимодействие

Некогерентная диффузия:

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

$$\mu \ll 1 \frac{cm^2}{Vs}$$

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

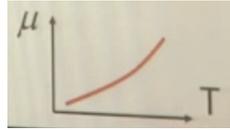


Рис. 15.11. Прыжковый транспорт

В органических полупроводниках в большинстве случаев наблюдается прыжковый механизм проводимости.

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

ΔE — энергия активации прыгающего заряда.

При квазизонном транспорте наблюдается обратное.

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

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

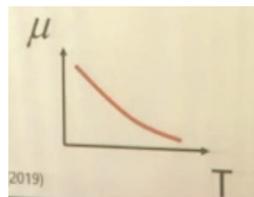


Рис. 15.12. Квазизонный транспорт

Свойства зонного транспорта следующие:

•

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

- Если \vec{k} хорошее волновое число, то наблюдается эффект Холла
- Анизотропия подвижности

Связь механизма транспорта со значениями подвижности:

- $\mu > 0.1 \frac{cm^2}{Vs}$ — транспорт не чисто прыжковый
- $\mu > 1 \frac{cm^2}{Vs}$ — возможен зонный транспорт

Эффект Холла

По напряжению можно определить знак заряда. Присутствие эффекта Холла является признаком квазизонного транспорта.

Контрольные вопросы

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



ФИЗИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА

teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ