

УДК 538.935

КИНЕТИКА РАСПАДА ВОЗБУЖДЕННОГО СИНГЛЕТНОГО СОСТОЯНИЯ В ПЛЕНКАХ РУБРЕНА С ОБРАЗОВАНИЕМ ПАР Т-ЭКСИТОНОВ. МЕХАНИЗМ И ПРОЯВЛЕНИЕ МИГРАЦИИ ЭКСИТОНОВ

© 2023 г. А. И. Шушин^{1*}, С. Я. Уманский¹, Ю. А. Чайкина¹¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова, Российской академии наук, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 01.09.2022;

после доработки 13.10.2022;

принята в печать 20.10.2022

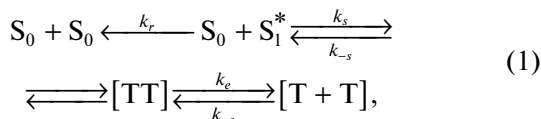
Проведен анализ кинетики распада (расщепления) синглетного возбужденного состояния S_1^* молекул рубрена на пару триплетных (Т) экситонов в его пленках. В анализе кинетика описывалась в терминах кинетики спада флуоресценции (КСФ) из S_1^* -состояния — $p_s(t)$. Последняя, как известно, существенно контролируется процессами диффузионной миграции и аннигиляции Т-экситонов. Рассмотрены две модели миграции: модель двух состояний (МДС), трактующая эффект миграции как результат переходов между [ТТ]-состоянием связанных экситонов (на малых Т–Т-расстояниях r) и [Т+Т]-состоянием мигрирующих экситонов (на больших r), а также модель свободной миграции (МСМ), пренебрегающая эффектом [ТТ]-состояния. В рамках МДС и МСМ получены выражения для $p_s(t)$, использованные далее при описании КСФ $p_s^{exp}(t)$, измеренной в аморфных пленках рубрена. Показано, что в исследованном диапазоне времен: 0.4–200 нс, МДС воспроизводит поведение $p_s^{exp}(t)$ заметно точнее, чем МСМ. При больших $t \geq 10^3$ нс предсказывается заметное различие ($\approx 25\%$) между $p_s^{exp}(t)$ и МСМ-вариантом $p_s(t)$, лежащее за пределами ошибки измерения $p_s^{exp}(t)$ ($\leq 3\%$).

Ключевые слова: распад синглета, триплет-триплетная аннигиляция.**DOI:** 10.31857/S0207401X23120105, **EDN:** XTMPPU

1. ВВЕДЕНИЕ

Распад возбужденного синглетного состояния на пару триплетных (Т) экситонов (ТТ-пару) является важным фотофизическим процессом, оказывающим серьезное влияние на фотоэлектрические и спинтронные свойства органических полупроводников, в частности на спад быстрой флуоресценции [1–3]. Эксперименты по изучению этого процесса активно проводятся в течение многих лет [1–3]. Интенсивные экспериментальные исследования обуславливают большой интерес к развитию теории для их описания [3–10].

Теоретический анализ характерных свойств кинетики распада синглетного состояния обычно проводится в рамках общей кинетической схемы:



в которой все стадии традиционно трактуются как реакции первого порядка. Первичная стадия распада представляет собой переход (с константой скорости k_{-s}) из возбужденного состояния

($S_0 + S_1^*$) в промежуточное [ТТ]-состояние (далее называемое c -состоянием) пары взаимодействующих Т-экситонов в синглетном состоянии. Эволюция [ТТ]-состояния определяется ТТ-аннигиляцией, диссоциацией в состояние свободных Т-экситонов, обозначаемое [Т+Т]-состоянием (а также e -состоянием), и обратным захватом в [ТТ]-состояние со скоростями k_s , k_e и k_{-e} соответственно. Распад S_1^* -состояния сопровождается также дезактивацией состояния со скоростью k_r .

Помимо общей схемы часто обсуждается также ее упрощенный вариант, в котором [ТТ]-состояние отсутствует, т.е. предполагается, что распад ($S_0 + S_1^*$)-состояния осуществляется напря-

мую в состояние $[T + T]$ и обратно со скоростями k_{-s} и k_s соответственно. Анализ распада в рамках этой упрощенной схемы, показанной ниже (см. схему (11)), будет представлена ниже в п. 2.2.

Наблюдаемой традиционно является кинетическая зависимость $I_{S_1}(t)$ спада флуоресценции (КСФ) из S_1^* -состояния. В нашей работе мы будем анализировать нормированную (экспериментально измеренную) КСФ $p_s^{exp}(t) = I_{S_1}(t)/I_{S_1}(0)$, которая целиком определяется временной зависимостью заселенности $p_s(t)$ S_1^* -состояния (для которой $p_s(0) = 1$), поскольку $I_{S_1}(t) = k_r p_s(t)$, и, следовательно $p_s^{exp}(t) = p_s(t)$. В соответствии с этой формулой особенности кинетики S_1^* -распада будут в дальнейшем анализироваться путем сравнения экспериментальной КСФ $p_s^{exp}(t)$ с рассчитанной функцией $p_s(t)$, которая в дальнейшем будет называться теоретической КСФ.

Детальные теоретические исследования кинетики S_1^* -распада (1) проведены в большом количестве работ [1–5]. Следует заметить, однако, что большинство экспериментальных результатов интерпретировалось с использованием вышеупомянутой упрощенной экспоненциальной модели (1) [3, 4, 11–13].

В данной работе в рамках более корректных моделей двух состояний (МДС) [14–16] (см. п. 2.1), а также в рамках традиционной модели свободной Т-миграции (МСМ) (см. п. 2.2) мы проведем сравнительный анализ кинетики S_1^* -распада и КСФ, экспериментально измеренной в аморфных пленках рубрена [11], в широком диапазоне исследованных времен.

2. МОДЕЛИ РАСПАДА СИНГЛЕТНОГО СОСТОЯНИЯ

2.1. Модель двух состояний

В обобщенной МДС (для процесса (1)) первая стадия, $(S_0 + S_1^*) \leftrightarrow [TT]$, трактуется как реакция первого порядка. Вторая же стадия, $[TT] \leftrightarrow [T + T]$, интерпретируется в приближении двух состояний, развитом ранее для описания диффузионного выхода частицы из потенциальной ямы [14–16]. В этом приближении пространственная эволюция ТТ-пар моделируется переходами между двумя состояниями: промежуточным $[TT]$ -состоянием (в области потенциальной ямы) взаимодействующих экситонов и $[T + T]$ -состоянием свободно диффундирующих Т-экситонов.

В МДС зависящая от времени заселенность $p_s(t)$ состояния S_1^* контролируется пространственно-временной эволюцией ТТ-пар в $[TT]$ - и $[T + T]$ -состояниях, описываемой заселенностями $\sigma(t)$ и $\rho(r, t)$ этих двух состояний соответственно (r – межэкситонное расстояние). Рассматриваемые заселенности удовлетворяют стохастическому уравнению Лиувилля [17], которое в МДС записывается в форме трех связанных уравнений [14–16]:

$$\dot{p}_s = -(k_r + k_{-s})p_s + k_s\sigma, \quad (2)$$

$$\dot{\sigma} = -(k_s + K_-)\sigma + S_l(K_+l)\rho_l + k_{-s}p_s, \quad (3)$$

$$\dot{\rho} = -\hat{L}_r\rho + [S_l^{-1}K_- \sigma - (K_+l)\rho_l]\delta(r-l), \quad (4)$$

где $S_l = 4\pi l^2$, $\hat{L}_r = -D_r r^{-2} \partial_r (r^2 \partial_r)$ – радиальная часть оператора диффузии (с коэффициентом относительной диффузии D_r) и $\rho_l(t) = \rho(l, t)$.

Члены, пропорциональные скоростям $K_{\pm}$, представляют вышеупомянутые переходы между $[TT]$ -состоянием внутри ямы радиусом l и $[T + T]$ -состоянием свободной Т-диффузии вне ямы. В используемой МДС мы рассмотрим реалистичный предел быстрых переходов, т.е. больших $K_{\pm}$, в котором

$$K_{\pm} \rightarrow \infty, \quad K_-/K_+ = K_{eq} = l^3/Z_w \sim \exp(-\epsilon_c/(k_B T)). \quad (5)$$

Здесь

$$Z_w = \int_{r=l}^{\infty} dr r^2 \exp(-U(r)/k_B T) \sim l^2 \lambda \exp(\epsilon_c/k_B T)$$

– статистическая сумма состояний в яме потенциала ТТ-взаимодействия $U(r)$ глубиной ϵ_c , радиусом l (радиусом дна ямы) и шириной $\lambda \leq l$, определяемой соотношением $U(l \pm \lambda/2) - U(l) \approx k_B T$ [15, 16]. Выражение (5) представляет собой формулировку принципа детального равновесия [16], в котором константа равновесия K_{eq} будет рассматриваться как подгоночный параметр.

Схема (1) подразумевает для уравнений (2)–(4) начальные условия в виде

$$p_s(t=0) = 1, \quad \sigma(t=0) = \rho(r, t=0) = 0. \quad (6)$$

Уравнение (4) необходимо решать с граничным условием полного отражения для $\rho(r, t)$ при $r = l$: $\partial_r \rho|_{r=l} = 0$.

Решение уравнений может быть получено путем преобразования Лапласа, определяемого для произвольной функции $\phi(t)$ как

$$\tilde{\phi}(\epsilon) = \int_0^{\infty} dt \phi(t) e^{-\epsilon t} \quad \text{и} \quad \phi(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{-i\infty}^{i\infty} d\epsilon \tilde{\phi}(\epsilon) e^{\epsilon t}.$$

В частности, для $\tilde{p}_s(\epsilon)$ получаем

$$\tilde{p}_s(\epsilon) = \tilde{p}_s^c(\epsilon) = [\epsilon + k_{rs} - (k_{-s}k_s)G_c(\epsilon)]^{-1}. \quad (7)$$

В этой формуле $k_{rs} = k_r + k_{-s}$ и

$$G_c(\epsilon) = [\epsilon + k_s + K_e(\epsilon)]^{-1} \quad (8)$$

— образ Лапласа функции эволюции для [ТТ]-состояния (т.е. c -состояния), распадающегося с эффективной скоростью

$$K_e(\epsilon) = k_e + \mathfrak{x}_e(\epsilon), \quad (9)$$

где $\mathfrak{x}_e(\epsilon) = \xi_e(k_e\epsilon)^{1/2}$.

Поведение $K_e(\epsilon)$ определяется величиной двух параметров

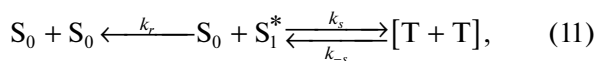
$$k_e = k_D(l^3/Z_w), \quad \xi_e = (k_e/k_D)^{1/2}, \quad (10)$$

где $k_D = D_r/l^2$.

Скорость $K_e(\epsilon)$ существенно определяет кинетику диффузионно-ассистированной ТТ-аннигиляции [12] и, следовательно, КСФ $p_s(t) = p_s^c(t)$. Стоит обратить внимание на функцию $\mathfrak{x}_e(\epsilon)$ (см. (9)), которая обуславливает обратностепенное ($p_s^c(t) \sim t^{-3/2}$) поведение КСФ на больших временах. Заметим также, что $\mathfrak{x}_e(\epsilon)$ растет с увеличением ξ_e , приводя к большой величине эффекта Т-миграции в КСФ в случае $\xi_e > 1$, реализующемся в пределе малой глубины потенциальной ямы ТТ-взаимодействия в [ТТ]-состоянии [14–16].

2.2. Модель свободной миграции Т-экситонов

Модель свободной миграции Т-экситонов, часто используемая для качественного описания КСФ [1–3], представляет собой упрощенный вариант общей модели (1) (рассмотренной в п.2.1), в которой пренебрегается влиянием связанного [ТТ]-состояния на КСФ. В этом случае процесс формирования КСФ представляется кинетической схемой



и описывается парой кинетических уравнений, схожих с уравнениями (3) и (4):

$$\dot{p}_s = -(\bar{k}_r + \bar{k}_{-s})p_s + (\bar{k}_s l)S_l \rho_l, \quad (12)$$

$$\dot{\rho} = -\hat{L}_r \rho + [S_l^{-1} \bar{k}_{-s} p_s - (\bar{k}_s l) \rho_l] \delta(r - l), \quad (13)$$

в которых $\bar{k}_{-s}$ и $\bar{k}_s$ — эффективные константы скорости процессов генерации ТТ-пар и их аннигиляции соответственно. Решение этих уравнений

приводит к выражению для образа Лапласа КСФ, аналогичному формуле (7):

$$\tilde{p}_s(\epsilon) = \tilde{p}_s^d(\epsilon) = [\epsilon + \bar{k}_{rs} - (\bar{k}_{-s} \bar{k}_s) G_d(\epsilon)]^{-1}, \quad (14)$$

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

$$G_d(\epsilon) = [\epsilon + K_d(\epsilon)]^{-1}. \quad (15)$$

В выражении (15) $K_d(\epsilon)$ определяется как

$$K_d(\epsilon) = k_D [1 + (\epsilon/k_D)^{1/2}], \quad (16)$$

где $k_D = D_r/l^2$.

Формулы (14)–(16) предсказывают КСФ $p_s(t) = p_s^d(t)$, отличающуюся от функции $p_s(t) = p_s^c(t)$, получаемой с использованием выражений (7)–(9), хотя на малых временах $t \lesssim k_{rs}^{-1}$, $\bar{k}_{rs}^{-1}$ (напомним, что $k_{rs} = k_r + k_{-s}$) и при асимптотически больших $t \gg k_{rs}^{-1}$, $\bar{k}_{rs}^{-1}$ поведение зависимостей $p_s(t)$, найденных в рамках обеих моделей, оказывается схожим: экспоненциальным на малых временах и обратностепенным: $p_s(t) \sim t^{-3/2}$, на больших. Важное отличие МСМ от МДС, однако, наблюдается на относительно малых временах перехода от экспоненциальной стадии КСФ к обратностепенной, что будет предметом обсуждения в разд. 3.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выражения, полученные в рамках двух моделей, МДС и МСМ, представляют большой интерес для описания кинетики спада флуоресценции из S_1^* -состояния в процессе распада (с образованием ТТ-пар), представленном на схеме (1). В дальнейшем обсуждении МДС и МСМ будут использованы для анализа КСФ в аморфных пленках рубрена, недавно измеренной с высокой точностью [11]. Сравнение экспериментальной КСФ с теоретическими МДС- и МСМ-зависимостями $p_s(t)$ даст возможность сделать вывод о реальном механизме эффекта относительной миграции Т-экситонов в формировании КСФ.

В рамках вышерассмотренных моделей (МДС и МСМ) выражения для КСФ $\tilde{p}_s(\epsilon)$ представляются следующими формулами:

$$\tilde{p}_s(\epsilon) = \tilde{p}_s^c(\epsilon) = \left[\epsilon + k_{rs} - \frac{k_{-s}k_s}{\epsilon + k_s + k_e + \xi_e(k_e\epsilon)^{1/2}} \right]^{-1} \quad (17)$$

— в МДС, причем $k_{rs} = k_r + k_{-s}$ (см. также (9) и (10));

$$\tilde{p}_s(\epsilon) = \tilde{p}_s^d(\epsilon) = \left[\epsilon + \bar{k}_{rs} - \frac{\bar{k}_{-s}\bar{k}_s}{\bar{k}_s + k_D + (k_D\epsilon)^{1/2}} \right]^{-1} \quad (18)$$

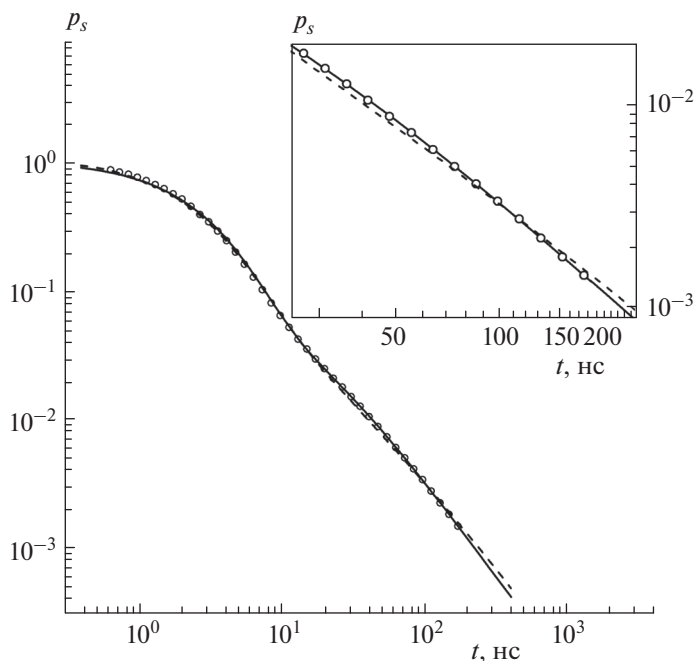


Рис. 1. Подгонка экспериментальной КСФ $p_s^{exp}(t)$, измеренной в аморфной пленке рубрена [11] (кружки), к теоретическим КСФ $p_s(t) = p_s^v(t)$, рассчитанным в рамках МДС ($v = c$) — сплошная линия и МСМ ($v = d$) — штриховая линия с использованием формул (17), (18) и значений: $k_{rs} = 0.37 \text{ нс}^{-1}$ и $\bar{k}_{rs} = 0.48 \text{ нс}^{-1}$, а также $\mathbf{Z} = (0.80; 0.16; 0.14; 1.7)$ и $\bar{\mathbf{Z}} = (0.96; 0.060; 0.046)$ — см. (19) и (20). На вставке представлены те же результаты в ограниченном диапазоне времен ($25 \leq t \leq 200 \text{ нс}$), но в крупном масштабе, для более отчетливой демонстрации точности подгонки.

— в МСМ где $\bar{k}_{rs} = \bar{k}_r + \bar{k}_{-s}$. Остальные параметры определены в формулах (13) и (16).

Обратное преобразование Лапласа функций $\tilde{p}_s^v(\epsilon)$, где $v = c, d$, дает КСФ $p_s^v(t)$, которые демонстрируют существенный эффект свободной Т-миграции (в [Т + Т]-состоянии). Этот эффект проявляется, в частности, в медленной долговременной зависимости $p_s^v(t) \sim t^{-3/2}$ [15, 16].

Расчет и анализ кинетических функций $p_s^c(t)$ и $p_s^d(t)$ проводился с использованием ряда параметров, которые трактовались как подгоночные: констант скоростей k_{rs} и $\bar{k}_{rs}$ (в МДС и МСМ соответственно), а также ряда безразмерных параметров, для удобства представленных в виде векторов $\mathbf{Z}$ и $\bar{\mathbf{Z}}$ в двух упомянутых выше моделях:

$$\mathbf{Z} = (z_{-s}, z_s, z_e, \xi_e) \quad (19)$$

— в МДС с параметрами $z_q = k_q/k_{rs}$, где $q = -s, s, e$;

$$\bar{\mathbf{Z}} = (\bar{z}_{-s}, \bar{z}_s, \bar{z}_D) \quad (20)$$

— в МСМ, причем $\bar{z}_q = \bar{k}_q/\bar{k}_{rs}$ ($q = -s, s, e$). В МДС и МСМ введем также параметры $z_r = 1 - z_{-s}$ и $\bar{z}_r = 1 - \bar{z}_{-s}$.

На рис. 1 приведены теоретические зависимости $p_s^c(t)$ и $p_s^d(t)$, наиболее точно воспроизводящие КСФ

$$p_s^{exp}(t) = I_{s1}(t)/I_{s1}(0), \quad (21)$$

измеренную в аморфной пленке рубрена в широком диапазоне времен: $0.4 \leq t \leq 200 \text{ нс}$ [11] (см. разд. 1). И использованные значения констант скоростей k_{rs} и $\bar{k}_{rs}$, а также параметров $\mathbf{Z}$ и $\bar{\mathbf{Z}}$ приведены в подписях к рис. 1. В дальнейшем мы не будем обсуждать конкретные значения параметров, сосредоточившись на анализе возможности однозначного выбора наиболее адекватной модели миграции Т-экситонов (МДС или МСМ) из сравнения расчетных КСФ-зависимостей $p_s^c(t)$ и $p_s^d(t)$ с экспериментальной КСФ $p_s^{exp}(t)$, определенной в (21).

На первый взгляд, обе функции, $p_s^c(t)$ и $p_s^d(t)$, вполне удовлетворительно согласуются с $p_s^{exp}(t)$. Однако, как показывает детальный анализ, КСФ $p_s^{exp}(t)$, измеренной с высокой точностью ($\delta_{exp} \lesssim 3\%$, см. вставку на рис. 1), функция $p_s^c(t)$

заметно точнее воспроизводит поведение $p_s^{exp}(t)$, особенно в области достаточно больших времен $t \gtrsim 30$ нс перехода от экспоненциального к обратнo-степенному поведению КСФ $p_s^{exp}(t)$. Это означает, что модель двух состояний (17), учитывающую эффект промежуточного [ТТ]-состояния (см. схему (1)), следует считать наиболее точной и реалистичной.

Убедительно продемонстрировать этот факт можно, используя функцию

$$\Delta_s(t) = \Delta_s^v(t) = p_s^v(t)/p_s^{exp}(t) - 1, \quad v = c, d, \quad (22)$$

характеризующую относительное отклонение $p_s^v(t) - p_s^{exp}(t) = \Delta_s^v(t) p_s^{exp}(t)$. На рис. 2 приведены графики функций $\Delta_s^c(t)$ и $\Delta_s^d(t)$ в области времен $30 \leq t \leq 200$ нс. Вертикальными отрезками на этих графиках указана ошибка δ_Δ рассчитанных функций $\Delta_s^v(t)$ ($\delta_\Delta \sim \delta_{exp} \lesssim 3\%$), обусловленная вышеупомянутой ошибкой (δ_{exp}) измерения КСФ $p_s^{exp}(t)$ [11].

В терминах параметров $\Delta_s^v(t)$ хорошее согласие теоретической и экспериментальной КСФ проявляется в малой абсолютной величине $\Delta_s^v(t)$. Сравнение рассчитанных отклонений $\Delta_s^c(t)$ и $\Delta_s^d(t)$ отчетливо демонстрирует, что в диапазоне времен $30 \leq t \leq 200$ нс МДС-функция $p_s^c(t)$ позволяет воспроизвести поведение измеренной КСФ $p_s^{exp}(t)$ с заметно большей точностью, чем функция $p_s^d(t)$, предсказываемая МСМ, что выражается соотношением $|\Delta_s^c(t)| \ll |\Delta_s^d(t)|$. Это соотношение надежно соблюдается даже с учетом ошибки δ_Δ в оценке величин $\Delta_s^c(t)$ и $\Delta_s^d(t)$, указанной на рис. 2.

С еще большей надежностью справедливость соотношения $|\Delta_s^c(t)| \ll |\Delta_s^d(t)|$, гарантирующего более высокую точность описания процесса (1) в рамках МДС (с использованием формулы (17)), могла бы быть зафиксирована при временах $t > 200$ нс. В подтверждение этого заключения на рис. 2 дополнительно приведена вспомогательная функция

$$\Delta_s(t) = \Delta_s^{dc}(t) = p_s^d(t)/p_s^c(t) - 1 \approx \Delta_s^d(t),$$

рассчитанная в более широком диапазоне времен: $30 \leq t < 10^3$ нс. Соотношение $\Delta_s^{dc}(t) \approx \Delta_s^d(t)$ легко понять, принимая во внимание, что на этих временах с хорошей точностью $p_s^c(t) \approx p_s^{exp}(t)$. Предпола-

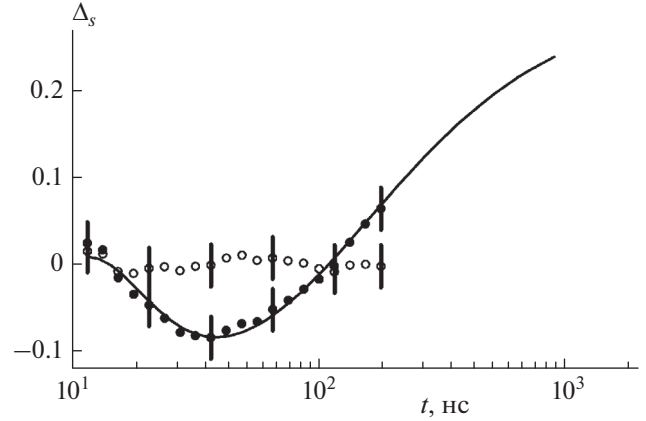


Рис. 2. Относительные отклонения $\Delta_s(t) = \Delta_s^v(t)$ теоретических КСФ $p_s^v(t)$, $v = c, d$, от экспериментальной КСФ $p_s^{exp}(t)$ (см. (22)), рассчитанные с использованием результатов, представленных на рис. 1. Отклонения $\Delta_s^c(t)$ и $\Delta_s^d(t)$ изображены светлыми и черными кружками соответственно. На графиках функций $\Delta_s^c(t)$ и $\Delta_s^d(t)$ короткие вертикальные линии обозначают ошибку рассчитанных отклонений (обусловленных ошибкой измерения $p_s^{exp}(t)$ [11]). Сплошная линия — поведение относительного отклонения $\Delta_s(t) = \Delta_s^{dc}(t) = p_s^d(t)/p_s^c(t) - 1$ теоретических КСФ $p_s^c(t)$ и $p_s^d(t)$ в диапазоне времен $30 \leq t < 10^3$ нс (см. разд. 3).

гая справедливость соотношения $p_s^c(t) \approx p_s^{exp}(t)$ во всем диапазоне $30 \leq t < 10^3$ нс, получаем приведенную на рис. 2 зависимость $\Delta_s^{dc}(t) \approx \Delta_s^d(t)$, демонстрирующую весьма существенное относительное отклонение $p_s^d(t)$ от предполагаемой КСФ $p_s^{exp}(t)$ при $t \sim 10^3$ нс ($\approx 25\%$), достигающее $\sim 50\%$ при $t \gtrsim 10^3$ нс. Наблюдение подобных отклонений могло бы послужить однозначным доказательством применимости МДС для описания процесса (1) в аморфных молекулярных полупроводниках.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе проанализированы две модели для описания кинетики расщепления возбужденного S_1^* -состояния на пару Т-экситонов (которая ассоциируется с кинетикой (1) спада S_1^* -флуоресценции $p_s(t)$) в аморфных пленках молекулярных полупроводников: модель двух состояний и модель свободной миграции Т-экситонов,

подробно описанные в разд. 2. Существенным этапом анализа стала подгонка теоретических зависимостей (в рамках упомянутых двух моделей) к кинетической зависимости $S_1^* \rightarrow [T + T]$ -расщепления $p_s^{exp}(t)$, измеренной в аморфных пленках рубрена в широком диапазоне времен: $0.4 \leq t \leq 200$ нс [11]. Результаты такой подгонки показали, что МДС позволяет описать экспериментальную кинетику с заметно лучшей точностью, чем МСМ.

Высокая точность аппроксимации свидетельствует, что МДС, основанная на предположении о наличии квазистационарного [ТТ]-состояния в реакции S_1^* -расщепления $S_1^* \rightarrow [T + T]$, является наиболее реалистичной моделью исследуемого процесса (1). Показано также, что более высокая точность МДС особенно заметно проявляется на больших временах $t \geq 10^3$ нс, на которых отклонение КСФ, предсказываемой МСМ, от экспериментально полученной может превышать 25% (см. рис. 2), в отличие от МДС-варианта КСФ.

В заключение кратко обсудим возможную природу слабого ТТ-взаимодействия (ТТВ), наличие которого может привести к образованию промежуточного квазистационарного [ТТ]-состояния. Одной из причин возникновения эффективного ТТВ могут быть структурные особенности аморфной пленки рубрена в области локализации ТТ-пары. Дополнительный существенный вклад в ТТВ может обуславливаться ван-дер-ваальсовым взаимодействием молекул в возбужденном Т-состоянии (образующих ТТ-пары), которое, как ожидается, сравнимо с тепловой энергией вследствие высокой поляризуемости молекул рубрена (особенно в Т-состоянии) [2].

Необходимо также добавить, что при анализе кинетики процесса (1) мы пренебрегли спиновыми эффектами на стадии ТТ-аннигиляции, которые могут весьма существенно проявляться в КСФ [6, 10, 17–20]. В действительности, однако, в процессах в аморфных пленках эти эффекты во многих случаях пренебрежимо слабы вследствие быстрой спин-решеточной релаксации в Т-экситонах, приводящей к сильному уменьшению амплитуды спиновых эффектов. Соответствующие оценки для пленок рубрена приведены в работах [12, 20].

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках госзадания (тема № АААА-А19-119012890064-7).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Smith M.B., Michl J.* // Annu. Rev. Phys. Chem. 2013. V. 64. P. 361;

<https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-040412-110130>

2. *Casanova D.* // Chem. Rev. 2018. V. 118. P. 7164; <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00601>
3. *Miyata K., Conrad-Burton F.S., Geyer F.L. et al.* // Chem. Rev. 2019. V. 84. P. 4261; <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00572>
4. *Merrifield R.E.* // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. P. 4318; <https://doi.org/10.1063/1.1669777>
5. *Suna A.* // Phys. Rev. B. 1970. V. 1. P. 1716; <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.1.1716>
6. *Konyaev S.N., Shushin A.I., Kolesnikova L.I. et al.* // Phys. Stat. Sol. B. 1987. V. 142. P. 461.
7. *Tarasov V.V., Zorinants G.E., Shushin A.I. et al.* // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 267. P. 58; [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(97\)00056-0](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(97)00056-0)
8. *Ветчинкин А.С., Уманский С.Я., Чайкина Ю.А. и др.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 9. С. 72; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22090102>
9. *Ryansnyanskiy A., Biaggio I.* // Phys. Rev. B. 2011. V. 84. P. 193203; <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.193203>
10. *Shushin A.I.* // J. Chem. Phys. 2022. V. 156. P. 074703; <https://doi.org/10.1063/5.0078158>
11. *Piland G.B., Burdett J.J., Kurunthu D. et al.* // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 1224; <https://doi.org/10.1021/jp309286v>
12. *Шушин А.И.* // Хим. физика. 2017. Т. 36. № 11. С. 17; <https://doi.org/10.7868/S0207401X17110085>
13. *Piland G.B., Burdett J.J., Dillon R.J. et al.* // J. Phys. Chem. Lett. 2014. V. 5. P. 2312; <https://doi.org/10.1021/jz500676c>
14. *Shushin A.I.* // Chem. Phys. Lett. 1985. V. 118. P. 197; [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(85\)85297-0](https://doi.org/10.1016/0009-2614(85)85297-0)
15. *Shushin A.I.* // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. P. 3657; <https://doi.org/10.1063/1.460817>
16. *Shushin A.I.* // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. P. 1954; <https://doi.org/10.1063/1.463132>
17. *Buchachenko A.L.* // Rus. J. Phys. Chem. B. 2022. V. 16. P. 9; <https://doi.org/10.1134/S1990793122010031>
18. *Buchachenko A.L., Kuznetsov D.A.* // Rus. J. Phys. Chem. B. 2021. V. 15. P. 1; <https://doi.org/10.1134/S1990793121010024>
19. *Лундин А.А., Зобов В.Е.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 9. С. 41; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21090077>
20. *Shushin A.I.* // Chem. Phys. Lett. 2017. V. 678. P. 283; <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.04.068>