Capitolul 4. Transferul de energie în solidele organice

4.1. Considerații generale

În funcție de gradul tăriei interacțiilor intermoleculare se pot distinge următoarele mecanisme de transfer electronic de energie în sistemele organice:

1. Interacții slabe.

A). Transferul energiei poate avea loc prin interacțiile dipol-dipol, care au fost tratate teoretic de către F"rster [1] și confirmate experimental de către Kuhn [2]. Acest mecanism care presupune o rată mică a transferului de energie în comparație cu relaxarea vibrațiilor, explică transferul de energie până la distanțe de 60 Å.

B). Transferul prin interacție de schimb. Acest mecanism este bazat pe suprapunerea orbitalilor moleculelor donoare și acceptoare aflate la distanțe mai mici de 15 Å. Acest proces a fost descoperit de Terenin și Ermolaev [3] și este foarte important în conexiune cu transferul de energie triplet-triplet $\langle D^*(T_1) + A(S_0) \rightarrow D(S_0) + A(T_1) \rangle$ [4], aici reflectându-se clar consecințele fenomenelor de schimb molecular în care electronii orbitalilor moleculari implicați par să-și schimbe locul între ei. Aceste fenomene sunt decisive în conductivitatea electrică a sistemelor organice.

2. Interacții puternice.

Transferul de energie în cazul acestora, se poate realiza: A) prin intermediul excitonilor și B) prin intermediul purtătorilor de sarcină electronici.

4.2. Excitonii.

Ipoteza excitonilor în solidele moleculare a fost introdusă și dezvoltată de către Davydov și alții [5-7], în scopul explicării despicărilor care apar în spectrele de absorbție ale solidelor organice. Transferul de energie prin intermediul excitonilor este mult mai rapid în comparație cu transferul care are loc prin intermediul relaxării vibraționale, și el joacă un rol important în explicarea conducției electrice și a fotoconducției cristalelor moleculare. Excitonii sunt cvasiparticule neutre din punct de vedere electric care pot participa la transferul de energie prin cristal și de multe ori sunt direct implicate în procesele de conducție și fotoconducție pentru că prin disocierea lor se generează purtători de sarcină de neechilibru. Principial trecerea unui electron din banda de valență în banda de conducție este echivalentă cu "ionizarea" atomului sau moleculei de bază, dar așa cum se știe acest proces necesită o energie mai mare sau cel puțin egală cu lărgimea benzii interzise. Dacă însă atomul sau molecula absoarbe o energie mai mică decât aceasta electronul va rămâne legat de atomul sau molecula respectivă care trec astfel întro stare excitată. Acestei stări excitate a atomului sau moleculei (mai exact a întregului cristal) îi corespunde un nivel energetic aflat în banda interzisă denumită de către Frenkel "exciton". Energia de excitare se poate transmite de la un atom la altul într-un cristal atomic sau de la o moleculă la alta într-un cristal molecular astfel că excitonul se comportă ca o cvasiparticulă neutră din punct de vedere electric care reprezintă de fapt mișcarea prin ctristal a unei stări excitate a atomilor sau moleculelor și nu mișcarea unui atom sau molecule excitată prin cristal. Dacă sunt posibile câteva stări excitate atunci în banda interzisă trebuie să existe câteva nivele energetice diferite. Nivelele excitonice sunt asemănătoare nivelelor unei impurități într-un semiconductor. În teoria lui Davydov și Frenkel se consideră numai excitonii în care electronul și golul sunt puternic legați adică ambele sarcini electrice sunt împrăștiate numai pe o moleculă a rețelei. Acest tip de exciton neutru este numit "exciton cu rază scurtă de acțiune" sau "exciton puternic legat". Există însă un al doilea caz limită de exciton așa numitul "exciton liber" sau "exciton cu rază lungă de acțiune" în care distanța de separare dintre electron și gol este mai mare sau egală decât constanta de rețea a cristalului. Energiile excitonilor liberi, în care electronul se mișcă în jurul golului într-o serie de stări legate seamănă cu comportarea nivelelor energetice în atomul de hidrogen și converg către o serie limita la care electronul devine independent de gol, excitonul disociindu-se în acest caz. De asemenea pe lângă mișcarea relativă a electronului și golului poate avea loc mișcarea excitonului în întregime prin cristal, proces echivalent cu difuzia unor cvasiparticule prin cristal. Această reprezentare conduce la concluzia că în izolatori spectrele energetice trebuie să aibă aproximativ aceeași formă ca și cele ale atomilor hidrogenoizi, deși în cristal ar trebui să existe benzi mai largi și mai apropiate între ele datorită faptului că permitivitatea cristalului este mai mare decât unu. În continuare se vor prezenta legile de dispersie ale energiei pentru excitonii liberi (Mott-Wannier) și excitonii legați (Frenkel).

4.2.1. Excitonii Mott-Wannier.

În tratarea structurii de benzi energetice se ia în considerare interacția dintre electroni și ionii moleculari prin înlocuirea funcțiilor de undă plane cu funcții de undă de tip Bloch, periodice care țin cont de potențialul periodic al cristalului. Dacă se analizează absorbția luminii acest model folosit pentru a interpreta spectrele de absorbție se bazează pe faptul că în urma absorbției luminii toate stările electronice din banda de valență ocupate de electroni rămân neschimbate după tranziția electronului din banda de valență (BV) în banda de conducție (BC). În realitate însă în urma tranziției unui electron din BV în BC se modifică stările electronice ocupate cu electroni din BV pentru că golul rămas aici exercită o atracție Coulombiană asupra electronilor vecini, astfel în urma absorbției fotonului, apare o perturbație care nu poate fi neglijată. Pentru a se ține seama de acest efect, formal se poate introduce o interacție efectivă între electroni expulzat și golul care se formează în BV. Ca urmare a acestei interacții dintre electroni și gol în cristal apare o

stare excitată legată care a primit denumirea de exciton Mott-Wannier. În dielectrici și semiconductori cu permitivitate dielectrică mare principalele particularități ale unor astfel de excitoni pot fi găsite pe seama unui model simplu. În acest model electronul și golul sunt considerate cvasiparticule cu sarcini egale și de semn opus interacționând Coulombian cu energia -e²/ɛr unde ɛ este permitivitatea electrică a cristalului la frecvențe joase. În cazul simplu al benzilor energetice parabolice cu extreme situate în punctul $\vec{k} = 0$, energiile electronului respectiv golului sunt date de relatiile:

$$E_{c}(\vec{k}) = E_{g} + \frac{\hbar k^{2}}{2m_{e}^{*}};$$

$$E_{v}(\vec{k}) = -\frac{\hbar k^{2}}{2m_{h}^{*}}$$
(4.1)

Hamiltonianul sistemului electron-gol în sistemul de referință al centrului de masă este:

$$H = \frac{m_{e}^{*} v_{e}^{2}}{2} + \frac{m_{h}^{*} v_{h}^{2}}{2} - \frac{e^{2}}{\epsilon r} = \frac{1}{2} \mu v^{2} - \frac{e^{2}}{\epsilon r} = \frac{p^{2}}{2\mu} - \frac{e^{2}}{\epsilon r} = \frac{\hbar^{2} k^{2}}{2\mu} - \frac{e^{2}}{\epsilon r}$$

$$\iota = \frac{m_{e}^{*} m_{h}^{*}}{m_{e}^{*} + m_{e}^{*}}$$
(4.2)

unde $\mu = \frac{\mu}{m_e^* + m_h^*}$ este masa redusă a perechii electron-gol iar, v este viteza centrului de masă. Cu acestea ecuația Schr"dinger în centrul de masă devine:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\frac{\partial^2}{\partial r^2} - \frac{e^2}{\epsilon r}\right) \varphi_{nlm}(\vec{r}) = \left[E_n(\vec{k}) - E_g - \frac{\hbar^2 k^2}{2(m_e^* + m_h^*)}\right] \varphi_{nlm}(\vec{r})$$
(4.3)

Rezolvând ecuația (4.3) se obține energia ca funcție de vectorul de undă dată de:

$$E_{n}(k) = \frac{\hbar^{2}k^{2}}{2(m_{e}^{*} + m_{h}^{*})} - \frac{\mu e^{4}}{2\hbar^{2}\varepsilon^{2}n^{2}} + E_{g}$$
(4.4)

unde: E_g este energia intervalului dintre minimul benzii de conducție și maximul benzii de valență iar $\hbar \vec{k}$ etse cvasiimpulsul excitonului. Primul termen corespunde energiei cinetice a mișcării libere a centrului de masă a perechii legate electron-gol. Pentru $\vec{k} = 0$ al doilea termen corespunde stărilor excitate discrete (n = 1,2,3....) ale atomului hidrogenoid cu masa redusă μ și care se află într-un mediu continuu cu permitivitatea dielectrică ϵ . Starea corespunzătoare lui n = 1 este starea excitată cea mai coborâtă (Fig.4.1). Deoarece vectorul de undă \vec{k} parcurge toate cele N valori din prima zonă Brillouin rezultă că fiecărui nivel energetic discret definit de termenul al doilea al ecuației 4.4 îi va corespunde pentru cristal o bandă energetică formată din N subnivele plasată însă în banda interzisă. Aceste zone energetice corespund stărilor din cristal ca un întreg și nu trebuie confundate cu benzile energetice ale stărilor unielectronice care au fost calculate în capitolul referitor la structura de benzi energetice.

Raza excitonului cu numărul cuantic n, se exprimă prin relația:

$$R_{n} = \frac{\varepsilon m n^{2}}{\mu} a_{B}$$
(4.5)

unde: m este masa electronului liber, iar $a_B = 0.5 \times 10^{-8}$ cm este raza Bohr al atomului de



Fig. 4.1 Nivele și benzi excitonice ale excitonilor Mott-Wannier într-un cristal molecular

hidrogen. În cristalul de germaniu, pentru valorile $\mu = 0,2$ m și $\varepsilon = 16$, raza primei stări excitonice (n = 1) este R₁ ~ 80a_B, deci o valoare mult mai mare decât constanta de rețea confirmând descrierea macroscopică a interacțiunii de tip Coulombian dintre electroni și goluri. Ecuația Schr"dinger (4.3) nu ține cont de stările de spin ale electronului și golului. Deoarece electronul și golul au spinul egal cu $\hbar/2$ rezultă că spinul total al excitonului este zero sau \hbar . În primul caz când electronul excitat în BC (pe un orbital π de antilegătură) are spinul opus celui rămas în BV (pe un orbital π de legătură), atunci excitonul se numește exciton singlet sau paraexciton, iar în al doilea caz, când electronul și golul au spinii paraleli excitonul corespunzător este un exciton triplet sau ortoexciton. Energia excitonului triplet este întotdeauna mai coborâtă decât cea a excitonului singlet cu o mărime egală cu dublul energiei interacției de schimb dintre electron si gol. Această energie a fost calculată de către Elliot în [8].

Prima demonstrație experimentală a existenței excitonilor Mott-Wannier a fost făcută de către Gross prin observarea spectrului hidrogenoid în vecinătatea spectrului de absorbție a cristalului de oxid de cupru (Cu₂O). Pentru a putea vorbi de prezența spectrului hidrogenoid în cristal este necesar ca cel puțin trei nivele energetice să se succeadă conform relației (4.4), exclusiv nivelul cu n = 1. În spectrul oxidului de cupru, la temperatura de 4 K, s-au observat două serii hidrogenoide:

$$E_{n} = 2,173 - \frac{0,0968}{n^{2}} \text{ eV} \qquad n = 2, 3, 4,....6$$

$$E_{n} = 2,306 - \frac{0,154}{n^{2}} \text{ eV} \qquad n = 2, 3, 4,....6$$
(4.6)

explicate de Elliot prin prezența a două benzi de valență și o singură bandă de conducție în Cu₂O. O serie de exemple similare se întâlnesc la CdS, PbI₂, etc. Există însă și confirmarea experimentală asupra mișcării excitonilor Mott-Wannier, prin cristalul de CdS [9]. Excitonii Mott-Wannier sunt utili pentru descrierea stărilor excitate cu energie mică în cristale cu ε mare. Energia de legătură a excitonului cu n = 1 este în acest caz de $\mu/m\varepsilon^2$ ori mai mică decât energia de legătură a atomului de hidrogen (13,6 eV).

În semiconductorii anorganici cu ε mare (de exemplu Ge, unde $\varepsilon = 16$ și $\mu = 0,2$ m), energia de legătură a excitonului este de 0,0106 eV deci mai mică decât kT = 0,025 eV la 300 K, ca atare nivelele excitonice nu pot fi observate experimental la temperatura camerei ci numai la temperatura azotului lichid sau a heliului lichid. În unii dielectrici însă s-au observat experimental nivele excitonice chiar la temperatura camerei. De exemplu în Cu₂O unde energia de legătură a excitonului este de 0,1-0,15 eV și în CdS unde aceasta este de ~ 0,03 eV se pot observa nivele excitonice în spectrele lor de absorbție la temperatura camerei. Excitonii hidrogenoizi însă nu se observă în cristalele cu permitivitate dielectrică mică și masă efectivă mare a purtătorilor de sarcină (cristale de halogenuri alcaline și cristale moleculare), deoarece în aceste cazuri raza stărilor excitonice este mică, aproximația masei efective nu funcționează și interacția electron-gol nu poate fi aproximată printr-un potențial Coulombian.

4.2.2 Excitonii Frenkel

In cristalele moleculare energia de legătură din interiorul moleculei este mai mare decât energia de legătură dintre molecule, datorată interacțiilor salabe de tip Van der Waals. Interesându-ne modul în care se modifică stările energetice ale moleculelor în urma formării cristalului trebuie să plecăm de la premiza că în cristal moleculele sunt dispuse unele lângă altele într-o anumită ordine. Se consideră într-o primă aproximație că moleculele sunt dispuse spațial în cristal conform modelului împachetării compacte. Dacă se neglijează interacțiile intermoleculare, se obține un gaz molecular orientat care este folosit în descrierea proprietăților spectrale ale cristalelor moleculare. Dar prezența unei interacțiuni intermoleculare fie ea cât de slabă duce la o serie de particularități ale cristalului real care îl face să se deosebească de modelul gazului molecular orientat. Aceste particularități se manifestă cu pregnanță în studiul stărilor excitate ale cristalului. În stările excitate ale cristalului apar interacțiuni noi cum sunt interacțiunile rezonante a căror energie scade cu puterea a treia a distanțelor. În cristalele moleculare un loc special îl ocupă cristalele formate din molecule anizotrope de benzen, naftalen, antracen, etc. în compoziția cărora intră unul sau mai multe inele de atomi de carbon. Cele mai coborâte stări electronice excitate sunt determinate de tranzițiile cuantice ale electronilor π din atomii de carbon care aparțin inelelor aromatice. Electronii σ sunt localizați iar electronii π sunt delocalizați în interiorul moleculei dar suprapunerea funcțiilor de undă a electronilor π aparținând diferitelor molecule este foarte mică. Considerând că vectorul de poziție al unei molecule este:

$$\mathbf{R}_{\mathbf{n}\alpha} = \vec{\mathbf{n}} + \vec{\rho}_{\alpha} \qquad \alpha = 1, 2, 3.....\sigma \tag{4.7}$$

unde n indică locul celulei elementare iar ρ indică poziția moleculei cu numărul α din celula elementară, în urma translației cu un multiplu al constantei de rețea, moleculele care au aceiași indici α , vor coincide de aceea moleculele se numesc translațional echivalente. În reprezentarea coordonatelor operatorul hamiltonian care corespunde energiei cristalului cu molecule identice fixe se poate scrie sub forma:

$$H = \sum_{n} H_{n} + \frac{1}{2} \sum_{n,m} V_{nm}$$
(4.8)

unde $\vec{n} = \{n, \alpha\}$ si $\vec{m} = \{m, \beta\}$ sunt vectorii rețelei semnul "prim" arată că din sumă lipsesc termenii cu $\vec{n} = \vec{m}$. Operatorul hamiltonian este definit în spațiul funcțiilor care

depind de parametrii interni ai tuturor moleculeor din cristal; H_n este operatorul energiei care caracterizează stările interne ale moleculei care ocupă poziția \vec{n}, α în cristal. V_{nm} este operatorul interacțiunii dintre moleculele $\vec{n}\alpha$ și $\vec{m}\beta$. Astfel spre deosebire de teoria excitonilor Mott-Wannier studiul stărilor electronice ale cristalelor moleculare se face de la început în aproximația multielectronică. Forma exactă a operatorului H_n nu se cunoaște și de aceea se consideră funcțiile lui proprii ϕ_{nf} și valorile lui proprii ε_f ca parametri ai teoriei. În particular operatorii H_n trebuie să reflecte simetria locală a moleculelor care ocupă locul n în cristal și nu simetria moleculelor libere. În acest caz operatorii V_{nm} trebuie să țină cont numai de partea reziduală a interacțiunii dintre molecule care nu poate fi inclusă în H_n . Dacă se neglijează suprapunerea funcțiilor de undă ale moleculelor vecine atunci sunt satisfacute condițiile generale de ortogonalitate:

$$\langle \phi_{\rm nf} / \phi_{\rm mg} \rangle = \delta_{\rm nm} \delta_{\rm fg} \tag{4.9}$$

Se consideră că valoarea f = 0 se referă la starea fundamentală. Tranzițiile cuantice dintre starea fundamentală φ_{n0} și starea excitată φ_{nf} a moleculei care ocupă locul n se caracterizează prin momente multipolare. Deosebit de importante sunt momentele electrice dipolare ale tranzițiilor definite prin:

$$\mathbf{d}_{\mathrm{nf}} = \mathbf{e} \langle \boldsymbol{\varphi}_{\mathrm{nf}} \, | \, \vec{\mathbf{r}} | \boldsymbol{\varphi}_{\mathrm{n0}} \, \rangle \tag{4.10}$$

ale căror direcții în cazul moleculelor anizotrope sunt determinate de orientarea moleculei n în rețea. Pentru analiza excitațiilor colective ale cristalului este mai comod să se treacă la reprezentarea cuantificării a doua [10]. În această reprezentare toți operatorii se exprimă prin operatorii B^+_{nf} și B_{nf} care caracterizează tranziția moleculei din starea fundamentală n în starea excitata f și respectiv tranziția inversă. În cuantificarea a doua operatorul hamiltonian are forma:

$$H = E_{0} + \sum_{n,f} (\Delta E_{f} + D_{f}) B_{nf}^{+} B_{nf} + \frac{1}{2} \sum_{n,m,f,g} M^{fh}{}_{nm} (B_{nf}^{+} + B_{nf}^{+}) (B_{mg}^{+} + B_{mg})$$
(4.11)

unde E_0 este energia stării fundamentale a cristalului, $\Delta E_f = E_f \cdot E_0$ este energia necesară pentru tranziția moleculei din starea fundamentala de energie E_0 în starea excitată de energie E_f . D_f reprezintă variația energiei de interacție a tuturor moleculelor din cristal când una dintre ele trece în starea excitată f, si este dată de:

$$\mathbf{D}_{f} = \sum_{m \neq n} \left(\left\langle \boldsymbol{\varphi}_{n}^{f} \boldsymbol{\varphi}_{m}^{0} \left| \mathbf{V}_{nm} \right| \boldsymbol{\varphi}_{m}^{0} \boldsymbol{\varphi}_{n}^{f} \right\rangle - \left\langle \boldsymbol{\varphi}_{n}^{0} \boldsymbol{\varphi}_{m}^{0} \left| \mathbf{V}_{nm} \right| \boldsymbol{\varphi}_{m}^{0} \boldsymbol{\varphi}_{n}^{0} \right\rangle \right)$$
(4.12)

Elementele matriciaele pentru schimbul de excitații între moleculele n și m sunt date de:

$$M_{nm}^{fg} = \left\langle \varphi_n^{\ f} \varphi_m^{\ 0} \middle| V_{nm} \middle| \varphi_m^{\ g} \varphi_n^{\ 0} \right\rangle, \quad M_{nm}^{ff} = M_{nm}^{f}$$

$$(4.13)$$

Operatorul $B^+_{nf}B_{nf}$, definește probabilitatea ca molecula n să se afle în starea excitată f. Deoarece fiecare moleculă se poate afla numai într-o singură stare excitată, iar numărul

de molecule în cristal este σ N, rezultă că operatorii B_{nf} sunt definiți pe spațiul funcțiilor pentru care sunt valabile egalitățile operatoriale:

$$\sum_{f} B_{nf}^{+} B_{nf}^{-} = 1, \ \sum_{n,f} B_{nf}^{+} B_{nf}^{-} = \sigma N$$
(4.14)

Printr-un formalism de calcul de acest fel s-au calculat energiile excitonilor Frenkel într-un cristal cu o singură moleculă pe celula elementară, și s-a găsit că stărilor excitonice le corespunde energia:

$$\mathbf{E}_{f}(\mathbf{k}) = \Delta \mathbf{E}_{f} + \mathbf{D}_{f} + \mathbf{L}_{f}(\mathbf{k})$$
(4.15)

unde:

$$L_{f}(\vec{k}) = \sum_{m \neq n} M^{f}{}_{nm} e^{i\vec{k}(\vec{n}-\vec{m})}$$
(4.16)

Astfel, stării excitate nedegenerate a moleculei libere în cristal îi corespund N stări excitate diferite, care se deosebesc prin valorile vectorilor de undă \vec{k} , din prima zonă Brillouin. În cristalele cu dimensiuni mari (în comparație cu constanta de rețea) ele formează o bandă cvasicontinuă, constituită din N subnivele. Fiecare stare excitată, care aparține unei anumite valori a vectorului de undă \vec{k} , reprezintă o excitare colectivă a întregului cristal. Cu ajutorul transformării unitare, se obține operatorul:

$$B_{f}^{+}(\vec{k}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\vec{n}} B_{nf}^{+}(\vec{k}) e^{i\vec{k}\vec{n}}$$
(4.17)

a cărei formă arată că toate moleculele cristalului joacă același rol la formarea stării excitonice, practic excitarea cuprinde cristalul în întregime.

Dependența explicită a energiei stărilor excitonice ale cristalului de vectorul de undă este dată de suma (4.16). În cristalele cu centru de simetrie în regiunea valorilor mici ale lui \vec{k} , pentru fiecare direcție caracterizată de vectorul unitar \vec{u} , energia stării excitate (4.15), depinde de pătratul modulului vectorului de undă \vec{k} , conform relației:

$$E(\vec{u}\vec{k}) = E(\vec{u}) + \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*(\vec{u})}$$
(4.18)

unde mărimea $m^*(\vec{u})$ se numește masa efectivă a excitonului . În general $E(\vec{u})$ și $m^*(\vec{u})$ depind de direcția vectorului unitar \vec{u} . De aceea pentru $\vec{k} = 0$ energia dată de ecuația (4.18), este o funcție neanalitică de vecturul de undă \vec{k} . Masa efectivă a excitonului poate fi atât pozitivă cât și negativă. În cazul masei efective pozitive energia excitonului crește o dată cu creșterea vectorului de undă \vec{k} , în cazul masei efective negative energia excitonului scade când crește vectorul de undă \vec{k} . În cazul cristalelor moleculare cu mai multe molecule în celula elementară, calculul benzilor excitonice făcut pe baza aceluiași model a condus la prezența mai multor benzi excitonice. De exemplu, la antracen care are două molecule pe celula elementară, s-a găsit că unei excitări moleculare ΔE_{p} în cristal îi

corespund două benzi excitonice. O astfel de despicare a fost analizată de către Davydov și este cunoscută sub numele de "despicare Davydov", spre a fi deosebită de despicarea nivelelor degenerate a atomilor si moleculelor în cristale sub actiunea câmpurilor electrice interne prezente în cristale, care ridică degenerarea, și care se numește "despicare Bethe". Dacă în celula elementară se găsesc σ molecule identice, atunci energia de excitare a cristalului se despică în σ benzi de stări excitate. Distanta între benzile despicate depinde de forța oscilatorului pentru tranziția intramoleculară și de geometria dispunerii moleculelor în cristal. O confirmare directă a despicării nivelelor moleculare la formarea cristalului o constituie faptul că spectrele de absorbție în soluție, studiate la benzen se despică cu atât mai mult cu cât concentrația de molecule de benzen din soluție crește (la o concentrație de 50% despicarea a fost de 20 cm⁻¹, în timp ce la o concentrație de 100% despicarea a fost de 40 cm⁻¹). Efectul despicării Davydov reprezintă confirmarea directă a prezenței excitațiilor electronice colective care sunt distribuite în tot cristalul. Studierea acestui efect oferă posibilitatea, pe de o parte de a studia stările excitate ale moleculei și pe de altă parte constituie o metodă suplimentară de investigare a structurii cristalelor și a modificării structurii lor când are loc o tranzitie de fază.

4.2.3. Stări excitonice în solidele moleculare

Deplasările și despicările din spectrele de absorbție ale multor compuși organici (monomeri, dimeri, trimeri și polimeri), sunt explicate pe baza prezenței excitonilor Frenkel. Într-un aranjament liniar format dintr-un număr mare de molecule (N > 10⁴), stările excitate de energie E_{ex} și E_{ex}^{*} , formate prin excitarea a două molecule vecine se vor extinde din aproape în aproape la toate cele N molecule formând așa numitele "benzi excitonice" ca și în cazul unui cristal unidimensional. În acest caz nivelul energetic individual de energie E_i a stării moleculare excitate se înlocuiește cu legea de dispersie:

$$E(k) = E_{i} + 2\beta_{el} \cos k\vec{a}$$
(4.19)

unde: a este distanța intermoleculară; vectorul de undă \vec{k} (= $2\pi/\lambda$) este dat de ;

$$k = (2\pi/\lambda) n/N$$
 (n=±1, ±2, ±3,...) (4.20)



Fig. 4. 2. Benzi excitonice în cristale moleculare

în intervalul

$$-\frac{\pi}{a} < \vec{k} \le +\frac{\pi}{a} \qquad (4.21)$$

n este numărul cuantic (-N/2 < n \leq N/2). Fiecărei perechi, $\vec{k} = +2\pi n/aN$, $\vec{k} = -2\pi n/aN$

 $\vec{k} = -2_{\pi}n/aN$ îi corespunde o singură valoare a energiei $E(\vec{k})$. În consecință, când există N molecule, fiecare având aceeași valoare proprie E_i a energiei, se va forma o bandă cu N/2 stări energetice, Fig. 4.2 [11] ocupate cu N electroni, în acord cu principiul de excluziune a lui Pauli.

Valoarea minimă a energiei se realizează la $\vec{k} = 0$, iar valoarea maximă la $\vec{k} = \pm \pi/a$, lărgimea benzii fiind $2|\beta_{el}|$. Termenul $\langle 2\beta_{el}\cos\vec{k}\vec{a}\rangle$ din acuația (4.19), corespunde energiei de schimb, care depinde de interacția mutuală dintre molecule β_{el} . Prin introducerea vectorilor de undă $\vec{k}_a, \vec{k}_b, \vec{k}_{c}$, în lungul celor trei direcții din cristal se vor obține benzile excitonice corespunzătoare unui cristal tridimensional.

4.2.4. Difuzia excitonilor

Așa cum se vede în Fig.4.2, pentru valori mici ale lui \vec{k} ($\vec{k}\vec{a} < 1$), după dezvoltarea în serie a lui $\cos \vec{k}\vec{a}$, dependența energiei de vectorul de undă poate fi descrisă de o funcție parabolică în acord cu ecuația:

$$E(\vec{k}) = E_i + \beta_{el} a^2 k^2$$
(4.22)

sau introducând cuasiimpulsul $\vec{p} = \hbar \vec{k}$ și energia cinetică a excitonului

$$E_{c} = \frac{p^{2}}{2m_{ex}} = \frac{\hbar^{2}k^{2}}{2m_{ex}}$$
(4.23)

relația (4.22) devine:

$$E(\vec{k}) = E_{i} + \frac{\hbar^{2}k^{2}}{2m_{ex}}$$
(4.24)

unde:

$$m_{ex} = \frac{\hbar^2}{2|\beta_{el}|a^2}$$
(4.25)

este masa efectivă a excitonului. În acord cu ecuația 4.24, energia de excitare a cristalului $E(\vec{k})$, este formată din energia internă E_i și energia cinetică a unei cvasiparticule de masă m_{ex}, care se mișcă prin cristalul unidimensional cu viteza:

$$\vec{v} = \frac{\vec{p}}{m_{ex}} = \frac{\hbar k}{m_{ex}}$$
(4.26)

Cu alte cuvinte, *excitonii* (stări excitate colective ale cristalului) pot fi considerate ca niște cvasiparticule mobile de masă m_{ex} , care posedă energia $E(\vec{k})$ și cuasiimpulsul $\vec{p} = \hbar \vec{k}$. Spre deosebire de electroni și goluri aceste cvasiparticule numite "excitoni Frenkel" sunt neutre din punct de vedere electric. Din ecuația (4.26) se vede că viteza excitonilor crește când masa lor efectivă scade, iar aceasta se întâmplă când energia de schimb β_{el} respectiv lărgimea benzii excitonice crește. Deci cu cât interacțiile intermoleculare sunt mai puternice, cu atât lărgimile benzilor excitonice sunt mai mari și respectiv excitonii sunt mai mobili. Migrarea excitonilor prin cristal explică tarnsferul unei excitații localizate de la un punct la altul prin cristal. Pentru o simplă descriere a rezultatelor experimentale se poate aplica "modelul de salt" al excitonului, conform căreia difuzia excitonilor are loc prin saltul energiei de excitare de la o moleculă la alta. Cunoscând timpul t_s, necesar saltului excitonului, de la o moleculă la alta, ca și timpul de viață al excitonului τ_{ex} (care este obținut din timpul de scădere al fluorescenței), frecvența de salt a excitonului este z $= \tau_{ex}/t_s$, și atunci lungimea de difuzie a excitonului este:

$$l_{ex} = \sqrt{za^2} \tag{4.27}$$

Determinând timpul de salt al excitonului din despicarea Davydov, w, cu ajutorul relației $t_s = h/w$, pentru antracen s-a obținut $z \sim 10^5$ și $l_{ex} \sim 1000$ •.

4.2.5 Excitonii triplet

La formarea dimerilor și polimerilor, de obicei nu se constată o modificare a stărilor de triplet existente în moleculele monomerilor de bază. Totuși fosforescența intensă observată în dimeri sau când moleculele sunt încorporate într-o matrice solidă (de exemplu naftalină în durol) arată că stările excitate singlet ale complexelor asociate sunt convertite cu randament foarte mare în stări triplet [12-15]. În cristale pure, totuși, această emisie din stările triplet lipsește de obicei. Deoarece în cristale pure randamentul formării stărilor triplet rămâne de obicei neschimbat se poate presupune că stările triplet cu timpi de viață lungi, sau excitonii triplet, sunt cei care migrează prin cristal de la locul excitației [16-19], și pot suferi procese de dezexcitare neradiativă. Această dezactivare poate avea loc pe defectele rețelei, prin conversia energiei de excitare în vibrații ale rețelei (generând fononi). Este posibil ca interacția a doi excitoni triplet să conducă la o stare excitată

singlet (procesul de anihilare triplet-triplet); aceasta manifestându-se în emisia de fluorescență întârziată [20-27].

$$T_{ex} + T_{ex} \rightarrow S_1 + S_0 + h\upsilon \tag{4.28}$$

Radiația de fluorescență întârziată care are o intensitate proporțională cu I_B^2 (I_B este intensitatea luminoasă incidentă), permite detectarea migrării excitonilor triplet. Ea este de asemenea sursa unei determinări calitative a domeniului unde are loc difuzia excitonilor triplet [27-33], având în cazul antracenului, valori de 1,5x10⁻³ cm, cu un coeficient de difuzie de 1-0,2x10⁻² cm²/s [33].

4.2.6. Influența defectelor rețelei.

Migrarea excitonului poate fi puternic influențată de defectele prezente în rețea. De exemplu dislocațiile datorate deformărilor plastice acționează ca stări de captură. Un rol esențial în difuzia excitonilor îl joacă însă impuritățile care pot capta energia excitonului și apoi o emit în continuare ca luminiscență sau o transferă rețelei prin procese neradiative. Sensibilizarea fluorescenței prin intermediul moleculelor de impuritate permite determinarea cantitativă a transferului de energie în solidele organice. De exemplu raportul dintre fluxul de fluorescență Q_z în prezența impurităților și fluxul de fluorescență a cristalului gazdă Q_w , este o măsură a eficacității transferului de energie. Deoarece acest raport depinde de concentrația de impurități ($Q_z/Q_w = zc_z$, unde c_z este concentrația de impurități per mol de substanță), este posibil să se determine pe această cale numărul de salturi z efectuate de excitoni în timpul lor de viață. În cristale mixte de antracen + tetracen s-a găsit valoarea de 10⁵ pentru acest raport [35,36]. Se pot obține informații despre difuzia excitonilor prin cristale organice din măsurarea intîrzierii luminiscenței în cristalele impurificate față de cristalele gazdă.

4.2.7 Influiența excitonilor asupra conductivității solidelor organice

Difuzia excitonilor moleculari singlet sau triplet (de tip Frenkel), descrisă mai sus nu este întotdeauna răspunzătoare de transportul purtătorilor de sarcină prin cristalele moleculare, deoarece excitonii moleculari sunt cuasiparticule neutre din punct de vedere electric. Acest lucru este valabil deasemenea și pentru excitonii Mott-Wannier, care se întâlnesc în mod dominant în cristalele ionice, prezentând acele benzi hidrogenoide în banda interzisă a cristalului și care pot migra prin cristal ca perechi electron-gol neutre [37-39]. Energia excitonilor poate fi convertită în fotoni, sau fononi, sau poate să determine anumite procese fotochimice. Totuși excitonii pot fi implicați în procesele de generare a purtătorilor de sarcină ca urmare a proceselor secundare de disociere a lor pe stările de defecte din volumul sau de la suprafața cristalului [40]. Procesele de anihilare a excitonilor triplet [41] sau procesele de fotoionizare a excitonilor [42], pot produce purtători de sarcină fiind direct implicate în procesele de fotogenerare. De aceea

măsurătorile de fotoconducție sunt adesea folosite pentru determinarea caracteristicilor excitonilor. Trebuie totuși subliniat faptul că producerea și difuzia excitonilor nu este singurul efect responsabil de prezența conducției și fotoconducției solidelor organice. Mai mult decât atât, modelul excitonic este foarte puțin folosit pentru a explica fenomenele complexe care apar în cadrul proceselor de conducție de întuneric în solidele organice. Discutând implicarea excitonilor în procesele de fotoconducție, trebuie să se ia în considerare faptul că pe lângă procesele de fotogenerare a purtătorilor de sarcină în urma disocierii excitonilor pe stările de dopant, trebuie avute în vedere și transportul purtătorilor de sarcină prin cristal și colectarea acestora la electrozii colectori. Deci deși modelul excitonic reprezintă o ipoteză foarte utilă în înțelegerea proceselor de conducție și fotoconducție care au loc în solidele organice, el nu dă o explicație completă a acestora, ca urmare de foarte multe ori este nevoie să se apeleze la modele cunoscute din fizica semiconductorilor anorganici pentru explicarea acestor fenomene complexe.

4.3. Polaronii

O altă cvasiparticulă neutră din punct de vedere electric, implicată în procesele de transport de sarcină și energie prin cristalele moleculare este polaronul. Un electron de conducție polarizează prin câmpul său mediul înconjurător inducând o sarcină pozitivă. Ca urmare electronul va interacționa cu sarcina indusă de el însuși, interacție caracterizată de o energie suplimentară negativă care se manifestă ca o groapă de potențial în care este localizat electronul. Odată cu mișcarea electronului se va mișca și câmpul de polarizare creiat de el astfel încât sistemul legat, neutru din punct de vedere electric, are caracterul unei cvasiparticule care poartă numele de polaron. În cristalele ionice polaronii au rază largă de acțiune și sunt numiți adesea "polaroni mari" în timp ce în cristalele moleculare datorită interacțiilor puternice electron-fonon polarizarea și distorsiunea rețelei se produc pe distanțe mici (de ordinul constantei de rețea) astfel încât polaronii au rază scurtă de acțiune și sunt numiți "polaroni mici". Pentru polaronii mari, Fr"hlich (1954) stabilește o lege de dispersie pentru energia polaronilor de tipul:

$$E(\vec{k}) = E_{p}(0) + \frac{\hbar^{2}k^{2}}{2m_{p}^{*}}$$
(4.29)

unde $E_p(0)$ este energia proprie a stării fundamentale a polaronului și m* este masa efectivă a polaronului.

Bibliografie

[1] A. S. Davîdov, Teoria Corpului Solid, Ed. 4t. și Enciclopedică, București1982

- [2] D. G. Thomas and J. J. Hopfield, Phys. Rev., 116, 573, (1959)
- [3] A.N. Terenin and V.L. Ermolaev, Trans. Faraday Soc., 52, 1042, (1956)
- [4] E. Jonson, Phys. Rev. Letts., 19, 352, (1967)
- [5] D. G. Thomas and J. J. Hopfield, Phys. Rev., 143, 512, (1966)
- [6] D.L. Dexter and R.S. Knox, Excitons, Interscience Publ., New York, (1965)
- [7] G.L. Levinson, W.T. Sipson and W. Curtis, J. Amer. Chem. Soc., 66, 2100, (1944)
- [8] R. J. Elliott, Phys. Rev., 124, 340, (1961)
- [9] J. G. Calvert and J.N.Pitts, Photochemistry, Wiley, New York, (1966)
- [10] J. M. Blatt, K. Boer, W. Brandt, Phys. Rev., 126, 1691, (1962)
- [11] H. Meier, Organic Semiconductors, Verlag Chemie (1974)
- [12] E. G. McRae and M. Kasha, J. Chem. Physics, 28, 721, (1958)
- [13] G. L. Levinson, W. T. Simson and W. Curtis, J.Amer. Chem. Soc., 79, 4314, (1957)
- [14] N. Hirota and C.A. Hutchison, J. Cem. Physics, 46, 1561, (1967)
- [15] C. A. Hutchinson and B. W. Mangun, J. Chem. Physics, 34, 908, (1961)
- [16] J. Jortner, S. Choi, J. Katz and S. A. Rice, Physics. Rev. Letters, 11, 323, (1963)
- [17] J. Jortner, S. a. Rice, J. Katz and S. Choi, J. Chem. Physics, 42, 309, (1965)
- [18] P. Avakian, and R. E. Merrifield, Physic. Rev. Letters 18, 541, (1964)
- [19] R. Voltz, H. Dupont and T. A. King, *Nature (London) 211, 405, (1965)*
- [20] G. C. Nieman and G. W. Robinson, J. Chem. Phys.ics, 37, 2150, (1962)
- [21] M. A. El-Sayed, M. T. Wauk and G. V. Robinson, *Molecular Physics, 5, 205, (1962)*
- [22] N. Hirota and C. A. Hutchinson, J. Chem. Phys.ics, 42, 2869, (1965)
- [23] V. G. Krishna, J. Chem. Phys. 46, 1735, (1967)
- [24] D. H. McMahon and M. Kestigian, J. Chem. Phys.ics, 46, 137, (1967)
- [25] T. N. Misra and S. P. McGlynn, J. Chem. Phys.ics, 44, 3816, (1966)
- [26] H. Sternlicht, G. C. Nieman and G. W. Robinson, J. Chem. Phys.ics, 38, 1326, (1963)

[27] S. Singh, W. J. Jones, W. Siebrand, B. P. Stoicheff and W. G. Schneider, J. Chem. Phys.ics, 42, 330, (1965)

[28] Th. Forster, Z. Electrochem., 53, 93, (1949)

[29] J. L. Hall, D. A. Jennings and R. M. McClintock, *Physic. Rev. Letters*, 11, 364, (1963)

[30] P. Avakian, E. Abramson, R. G. Kepler, and J. C. Caris, *J. Chem. Phys.ics*, 39, 1127, (1963)

- [31] V. Ern, P. Avakian and R. E. Merrifield, *Physic. Rev. 148, 862, (1966)*
- [32] M. Kinoshita, T. N. Misra and S. P. McGlynn, J. Chem. Phys. ics, 45, 817, (1966)
- [33] D. F. Williams, J. Adolph and W. Schneider, J. Chem. Phys.ics, 45, 575, (1966)
- [34] A. A. Kazzaz and A. P. Zahlan, Physic. Rev. 124, 90, (1961)
- [35] C.W. Benz and H.C. Wolf, Z. Naturforsch., 19a, 181, (1964)
- [36] C.W. Benz and H.C. Wolf, Z. Naturforsch., 19a, 177, (1964)
- [37] R. S. Knox, Solid State Phys. Suppl. 5, 7, (1963)
- [38] S. Nikitine, Helv. Physica Acta, 28, 308, (1955)
- [39] G. A. Gerhold, J. Chem. Phys.ics, 45, 1889, (1966)
- [40] J. H. Sharp and M. Smith in: Physickal Chemistry, vol. 10, Academic Press, New York, pp.435, (1970)
- [41] E. L. Frankevich and I. A. Sokolik, Fiz. Tverd. Tela, 9, 1945, (1967)

- [42] R. G. Kepler, *Physic. Rev. Letters*, 18, 951, (1967)
 [43] R. G. Kepler, *Pure Appl. Chem.*, 27, 515, (1971)