

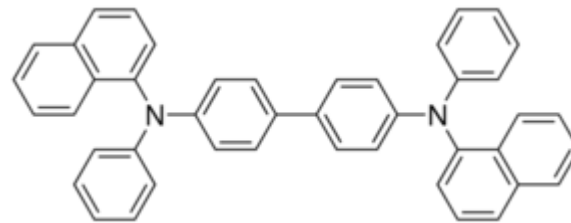
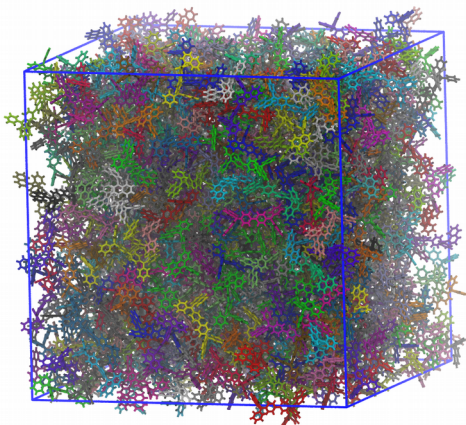
# Одномерный когерентный механизм подвижности носителей заряда в неупорядоченных органических материалах

М.В. Базилевский, С.В. Титов

Федеральное государственное учреждение  
“Федеральный научно-исследовательский центр  
“Кристаллография и фотоника” Российской академии наук”  
(ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН)



# Микроскопические характеристики проводящего материала N,N'-Di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine ( $\alpha$ -NPD) 1000 мономерных молекул

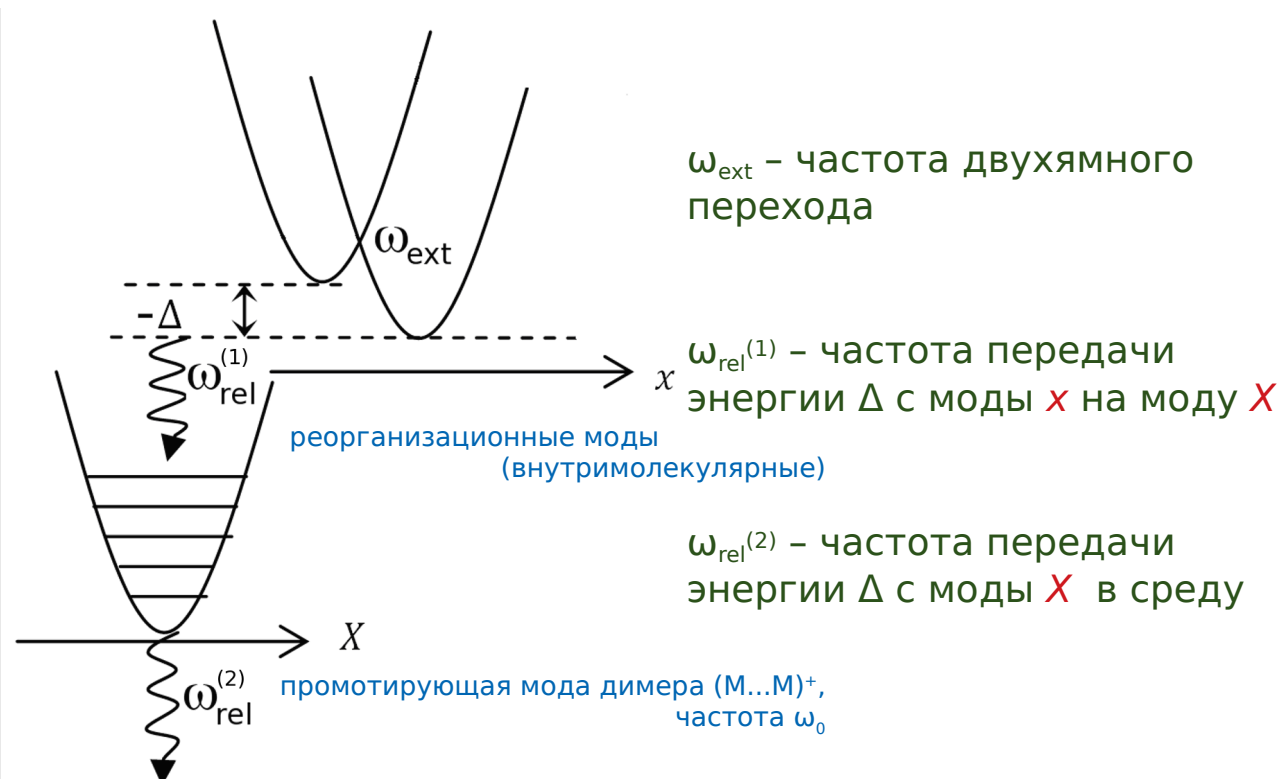
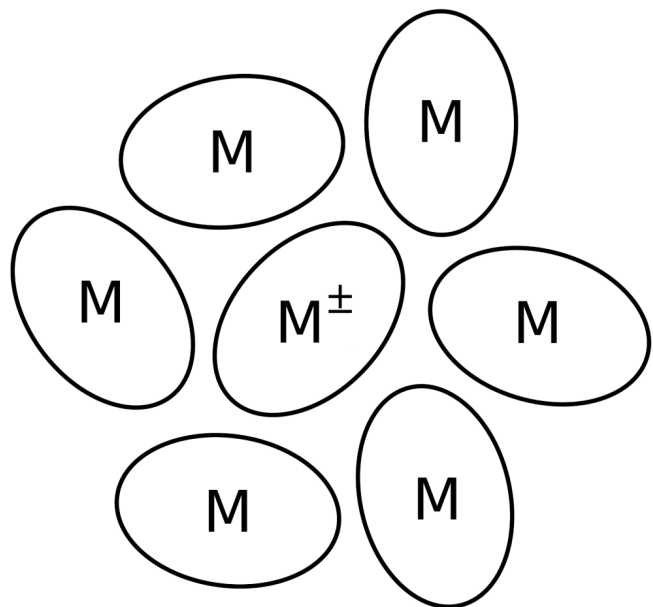


M. V. Alfimov, A. A. Bagaturyants, M. V. Bogdanova, I. A. Valuev, V. E. Velikhov, A. V. Gavrikov, A. A. Knizhnik, D. N. Krasikov, A. V. Odinokov, and B. V. Potapkin, *Russian Nanotechnologies* 10, 102 (2015).

M. V. Basilevsky, A. V. Odinokov, and K. G. Komarova, *The Journal of Physical Chemistry B* 119, 7430 (2015)

# Механизм локальной реакции $M+M \rightarrow MM^+ + \Delta$ переноса заряда (ПЗ)

$\Delta$  - свободная энергия реакции



Двойное адиабатическое приближение:  $\omega_{ext}, \omega_{rel}^{(1)} \gg \omega_{rel}^{(2)}$ . Передача энергии в среду - лимитирующая стадия ПЗ

Маркус

$$K_{ij} = \frac{2\pi}{\hbar} J_{ij}^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda kT}} \exp\left(-\frac{(\lambda + \Delta)^2}{4\lambda kT}\right)$$

$\lambda$  - энергия реорганизации

Локальная константа скорости:

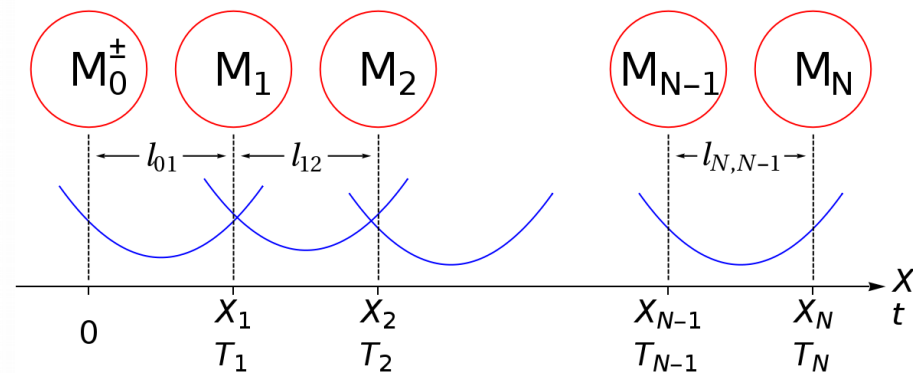
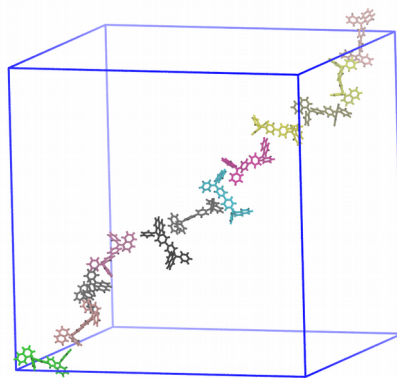
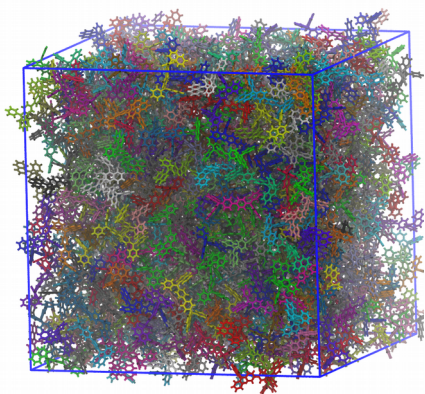
Мы

$$K_{ij} = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{J_{ij}^2}{Z} \exp\left(-\frac{\Delta}{2kT}\right) \int_0^\infty \cos\left(\frac{\Delta}{\hbar\omega_0}\right) C(t) dt$$

$C(t)$  - кор. функция реакционного потока,  $Z$  - статсумма

$J_{ij}$  - интеграл переноса

# Реализация одномерного диффузионного расчёта МД-ячейка и случайно выбранная цепочка молекул



$M_0, M_1, M_N$  – индивидуальные молекулы материала, образующие цепочку

Коллективная диффузионная координата  $X$  образована цепочкой соседних протитирующих мод

Длины прыжков  $l_i$  различны

$T_i - T_{i-1} = 1/K_i$ ;  $K_i$  – локальная константа скорости

Локальный коэффициент диффузии  $D_i = \frac{K_i l_i^2}{2}$

$K_i$  – случайные величины

## Одномерное диффузионное уравнение для координаты $X(t)$

Обобщённое ур. Ланжевена:  $\frac{\partial u}{\partial t} + \int_0^t R(t-\tau)u(\tau) d\tau = \text{GRF}(t)$

$u = \frac{\partial X}{\partial t}$  ;  $R(t)$  - релаксационное ядро (с памятью); GRF - гауссова случайная сила;

$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \int_0^t R(t-\tau)\rho(\tau) d\tau = 0$  - релаксационное уравнение

$\rho(t) = \frac{\langle u(t=0)u(t) \rangle}{\langle u^2(t=0) \rangle}$  ;  $\rho(t=0) = 1$  - корр. функция скорости

Диффузия с памятью

$R(t) = \frac{g}{2} e^{-bt}$  ;  $\rho(t) = \exp\left(-\frac{g}{2b}\left(t + \frac{e^{-bt}-1}{b}\right)\right)$  - функция Кубо (решение для  $\rho(t)$  в Марковском приближении)

Обычная диффузия:  $D = \frac{kT}{m} \frac{2b}{g}$  - коэффициент диффузии

$\dot{\rho} + \gamma\rho = 0$  ;  $\gamma = \int_0^\infty R(t) dt = \frac{g}{2b}$  - коэфф. трения (ур. Ланжевена)

## Расчёт подвижности с экспоненциальным ядром $R(t)$

Релаксационное уравнение:  $\frac{\partial \rho}{\partial t} + \int_0^t R(t-\tau) \rho(\tau) d\tau = 0$  (1)

Релаксационная функция в приближении Кубо-Маркова  $\left\{ \begin{array}{l} R(t) = \frac{g}{2} e^{-bt} \\ \rho(t) = \exp\left(-\frac{g}{2b} \left(t + \frac{e^{-bt} - 1}{b}\right)\right) \end{array} \right\}$  (2)

Преобразование Фурье-Лапласа  $\alpha(\omega) = \int_0^\infty \rho(t) e^{i\omega t} dt = \alpha_1(\omega) + i\alpha_2(\omega)$   $\tilde{R}(\omega) = \int_0^\infty e^{i\omega t} dt = \tilde{R}_1(\omega) + \tilde{R}_2(\omega)$

$\mu(\omega) = \frac{1}{m} \alpha(\omega) = \frac{1}{-i\omega + \tilde{R}(\omega)}$  - комплексная подвижность

$D = \frac{kT}{m\tilde{R}(\omega=0)}$  - коэффициент диффузии,  $\mu(\omega=0) = eD = \frac{e}{m} \frac{1}{\tilde{R}(\omega=0)} = \frac{em}{kT} \frac{2b}{g}$  для ур. (2)

Для изотропного материала трёхмерная диффузия сводится к одномерной.

Основная трудность: параметры  $D$ ,  $g$ ,  $b$  – случайные величины.

3D диффузионную задачу обычно решают методом кинетического Монте-Карло (КМК)

# Новизна

- a) Новый способ расчёта кор-функции  $\rho(t)$ .
- b) Расчёт локальных констант скорости  $K_{ij}$  с новыми  $\rho(t)$ .
- c) Новый способ извлечения параметров расчёта кор-функции  $\rho(t)$  из МД расчёта с помощью комплексной координаты-скорости ГО  $X=i\omega_0Q+dQ/dt$ .
- d) Аккуратный пересчёт интегралов электронного переноса  $J_{ij}$  НОМО-НОМО (для дырок) по известной методике.

# Диффузия заряда на цепочке

## а) Короткая память (SM)

Решение уравнения диффузии получается непрерывной сшивкой локальных решений (с общим параметром  $b$ ) с разрывом производной

$$\rho_i(t) = \exp\left[-\frac{g_i}{2b}\left(t + \frac{e^{-bt}-1}{b}\right)\right] ; \quad \rho(t) = \prod_{j=1}^{i-1} \rho_j(1/K_j) \sum_{i=1}^N \rho_i(t-T_{i-1}) \theta(t-T_{i-1}) \theta(T_i-t) ; \quad \theta(t) = \begin{cases} 0, & t < 0 \\ 1, & t \geq 0 \end{cases} \quad (1)$$

Вычисление амплитуды  $g_i$ ; случайное блуждание вдоль одномерной решётки (координата  $X$ )

$$\langle X_i^2 \rangle = 2 D_i t ; \quad D_i = \frac{K_i l_i^2}{2} \quad (2)$$

$$\text{В локальной теории } D_i = \frac{kT}{m} \frac{2b}{g_i} \quad (3)$$

$$\text{Сравним (2) и (3)} \quad \rightarrow \quad \frac{g_i}{2b} = 2 \frac{kT}{m} \frac{1}{K_i l_i^2}$$

$D_i$  – локальный коэфф. диффузии

$l_i$  – шаг на решётке

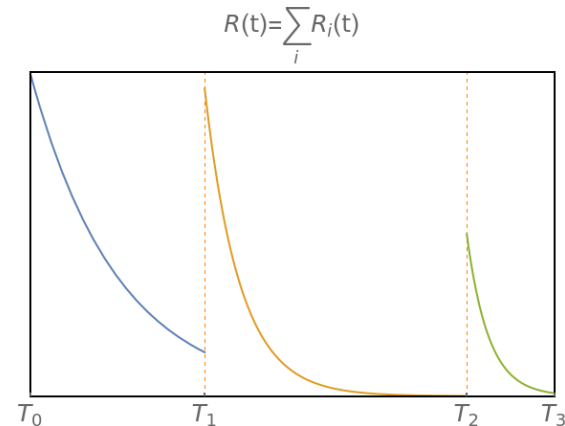
$K_i$  – локальная константа скорости

$b$  – общий параметр для всей цепочки  
(МД расчёт локальной КФС  $\rho(t)$ )

Mobility  $\mu = \frac{e}{m} \int_0^{T_N} \rho(t) dt$  из ур. (1) (короткая память)

Приближение (1) справедливо при условии  $b \gg K_i$  (короткая память)

Локальные решения  $\rho_i(t)$  сшиты непрерывно на границах интервалов  $(T_{i-1}, T_i)$

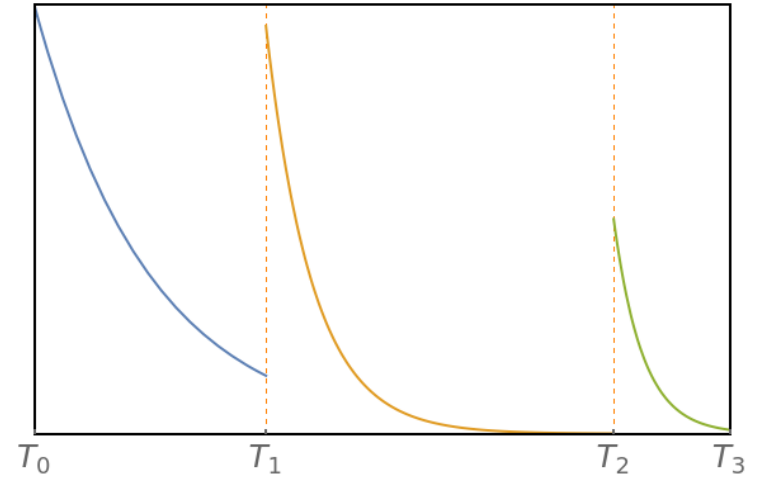




# Диффузия заряда на цепочке

$$R(t) = \sum_i R_i(t)$$

## б) Длинная память (LM)



Релаксационное уравнение:  $\frac{\partial \rho}{\partial t} + \int_0^t R(t-\tau)\rho(\tau)d\tau = 0$

$$\rho(t) = \sum_{i=1}^N \rho_i(t) \theta(t - T_{i-1}) \theta(T_i - t) \quad , \quad \rho_i(t) = \exp\left(A_i - \frac{B_i}{2b}t - \frac{g_i}{2b^2}e^{-bt}\right)$$

Mobility:  $\mu = \frac{e}{m} \int_0^{T_N} \rho(t) dt$  ;  $\tilde{\rho}(\omega=0) = \int_0^\infty \rho(t) dt = \left( \sum_{i=1}^N \frac{g_i}{2b} (1 - \exp(-b/K_i)) \exp\left(-\sum_{j=1}^{i-1} b/K_j\right) \right)^{-1}$

$$R(\tau) = \sum_{i=1}^{N-1} R_i(\tau)$$

$$\rho(\tau) = \sum_{i=1}^N \rho_i(\tau)$$

Локальные решения  $\rho_i(t)$  и их производные  $d\rho_i(t)/dt$  сшиты непрерывно на границах интервалов  $(T_{i-1}, T_i)$

# Эффект памяти

**Table 2** The contribution of active chains to the charge mobility  $\sigma$  (cm<sup>2</sup>/V s)

Method	Ensemble	Coherence%	$b/\langle K \rangle$	$\sigma$ , Eq. 15
Marcus	Total	8.4	40.4	$4.5 \times 10^{-3}$
	Active	100	18.6	$5.0 \times 10^{-2}$
GR + FC <sup>a</sup>	Total	0.1	494	$5.8 \times 10^{-4}$
	Active	4.7	157	$9.5 \times 10^{-3}$
GR <sup>b</sup>	Total	33.4	6.6	$1.6 \times 10^{-2}$
	Active	100	4.1	$1.2 \times 10^{-1}$

Computations with Eq. 15;  $b = 30$  cm<sup>-1</sup>

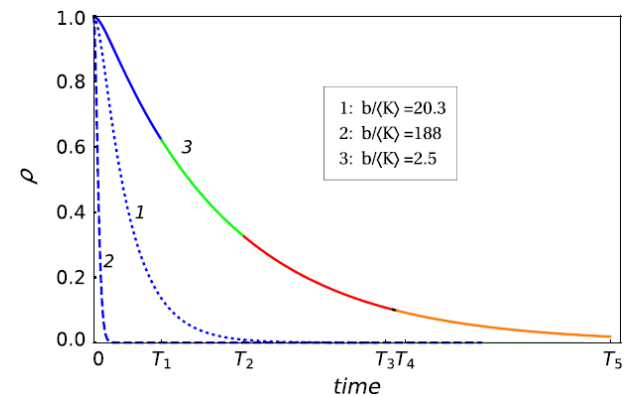
Notation:

$\sigma$ (total)—the total mobility value extracted from Table 1;

$\sigma$ (active)—the partial mobility for the ensemble of active chains.

<sup>a</sup> Includes the FC factor (Eq. 21)

<sup>b</sup> The FC factor disregarded



**Fig. 3** The spectral functions  $\rho(t)$  with the different rate models for the six-link chain. 1—Marcus rate constants ( $T_1 = 4.4 \times 10^{-11}$  s), 2—standard GR rate constants ( $T_1 = 7.9 \times 10^{-10}$  s), 3—GR rate constants without FC factors ( $T_1 = 1.1 \times 10^{-11}$  s). The values  $T_i$ ,  $i = 0, \dots, 5$  for the curve 3 are shown on the time axis. The piece of the curve related to each link is shown in different color (Color figure online)

Расчёт подвижности для различных ансамблей и отдельных цепей.

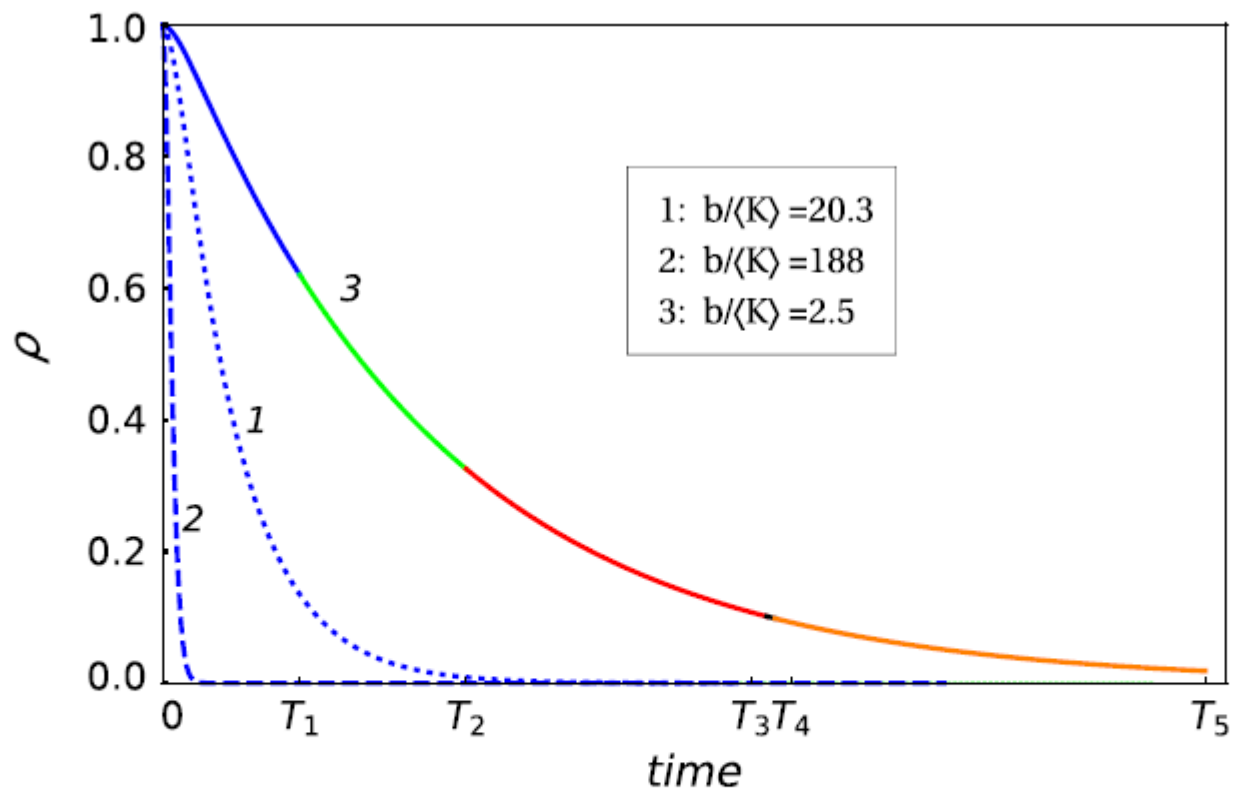
Активные траектории:  $\rho(T_1) > 0.1$

$$\% \text{когерентности} = \frac{\text{кол-во активных цепей}}{\text{полное кол-во цепей}}$$

$$T_1 = \frac{1}{K_1} \quad ; \quad T_2 = \frac{1}{K_1} + \frac{1}{K_2} \quad ; \quad \dots$$

Короткая память (прыжковый механизм):  $\frac{b}{\langle K \rangle} \gg 1$

Длинная память (когерентная диффузия):  $\frac{b}{\langle K \rangle} \lesssim 1$



**Fig. 3** The spectral functions  $\rho(t)$  with the different rate models for the six-link chain. 1—Marcus rate constants ( $T_1 = 4.4 \times 10^{-11}$  s), 2—standard GR rate constants ( $T_1 = 7.9 \times 10^{-10}$  s), 3—GR rate constants without FC factors ( $T_1 = 1.1 \times 10^{-11}$  s). The values  $T_i$ ,  $i = 0, \dots, 5$  for the curve 3 are shown on the time axis. The piece of the curve related to each link is shown in different color (Color figure online)

**Table 2** The contribution of active chains to the charge mobility  $\sigma$  ( $\text{cm}^2/\text{V s}$ )

Method	Ensemble	Coherence%	$b/\langle K \rangle$	$\sigma$ , Eq. 15
Marcus	Total	8.4	40.4	$4.5 \times 10^{-3}$
	Active	100	18.6	$5.0 \times 10^{-2}$
GR + FC <sup>a</sup>	Total	0.1	494	$5.8 \times 10^{-4}$
	Active	4.7	157	$9.5 \times 10^{-3}$
GR <sup>b</sup>	Total	33.4	6.6	$1.6 \times 10^{-2}$
	Active	100	4.1	$1.2 \times 10^{-1}$

Computations with Eq. 15;  $b = 30 \text{ cm}^{-1}$

Notation:

$\sigma$ (total)—the total mobility value extracted from Table 1;

$\sigma$ (active)—the partial mobility for the ensemble of active chains.

<sup>a</sup> Includes the FC factor (Eq. 21)

<sup>b</sup> The FC factor disregarded

# Расчёт проводимости

**Table 1** The calculated charge mobilities  $\sigma$  (cm<sup>2</sup>/V s) for  $\omega = 0$

Method	Equation	$b = 30 \text{ cm}^{-1}$		$b = 100 \text{ cm}^{-1}$	
		$b/\langle K \rangle$	$\sigma$	$b/\langle K \rangle$	$\sigma$
Marcus	15	40.4	$4.5 \times 10^{-3}$	134.5	$6.1 \times 10^{-3}$
	13		$6.4 \times 10^{-3}$		$6.7 \times 10^{-3}$
GR + FC <sup>a</sup>	15	494	$5.8 \times 10^{-4}$	1647	$5.8 \times 10^{-4}$
	13		$1.3 \times 10^{-3}$		$9.0 \times 10^{-4}$

The exact Eq. 13 for  $\omega = 0$  reads:  $\tilde{R}(\omega) = \frac{G_i}{2b} (1 - \exp(-b/K_i))$

The charge mobility for  $\alpha$ -NPD is: experimental [23,35,36]:  $10^{-5}$ ,  $3 \times 10^{-4}$  –  $1.6 \times 10^{-5}$ ; from earlier computations [13,14,37]:  $2 \times 10^{-5}$ ,  $6 \times 10^{-4}$ ,  $1.11 \times 10^{-4}$

<sup>a</sup> Includes the FC factor (Eq. 21)