

# ТУШЕНИЕ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЧЕРЕЗ РЕЗОНАНСНЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ В СМЕСИ СОПРЯЖЕННОГО ПОЛИМЕРА С НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМ АКЦЕПТОРОМ

*С. А. Запунди\*, Д. Ю. Паращук\*\**

*Физический факультет и Международный учебно-научный лазерный центр  
Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова  
119991, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 11 мая 2008 г.

Развита модель тушения фотолюминесценции (ФЛ) за счет резонансного переноса энергии в смеси сопряженного полимера и низкомолекулярного энергетического акцептора. В случае однородной смеси получена аналитическая зависимость нормированной интенсивности ФЛ от концентрации акцептора, которая может быть описана двумя подгоночными параметрами, связанными с радиусами Фёрстера для переноса энергии между сопряженными сегментами полимера и между сопряженным сегментом и энергетическим акцептором. Получены асимптотические приближения для модельной зависимости, позволяющие оценить вклад пространственной миграции экситонов на тушение ФЛ. Модель использована для анализа экспериментальных данных по тушению ФЛ в смеси растворимой производной полипарафениленвинилена (ПФВ) и тринитрофлуоренона (ТНФ) [13]; получен радиус Фёрстера  $r_F = 2.6 \pm 0.3$  нм для резонансного переноса энергии между характерным сопряженным сегментом ПФВ и энергетическим акцептором.

PACS: 78.20.Bh, 78.55.Kz, 78.66.Qn

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время ведутся активные исследования сопряженных полимеров и материалов на их основе с целью использования в различных устройствах органической оптоэлектроники, таких как органические светодиоды и солнечные фотоэлементы. Ключевую роль в работе этих органических устройств играют процессы генерации, транспорта и диссоциации нейтральных элементарных возбуждений — экситонов. В фотоэлементах экситоны образуются при поглощении света, а их последующая диссоциация приводит к появлению пар свободных носителей заряда — электронов и дырок. В органических светодиодах экситоны формируются при инжекции электронов и дырок соответственно с катода и анода, выступая источниками электролюминесценции.

Для эффективной работы фотоэлемента необхо-

димо обеспечить высокую по сравнению с другими процессами, например фотолюминесценцией (ФЛ), вероятность диссоциации экситонов на свободные электроны и дырки. Диссоциация экситонов очевидно приводит к уменьшению ФЛ, т.е. ее тушению. К тушению ФЛ могут приводить как дефекты самого полимера, так и добавление к полимеру вещества-тушителя. В современных высокоэффективных органических солнечных элементах в качестве допанта-тушителя обычно используют различные производные фуллеренов. В качестве тушителей ФЛ могут выступать и молекулы, попадающие в сопряженный полимер из окружающей среды. В этом случае эффективное тушение ФЛ в сопряженном полимере можно использовать для разработки высокочувствительных сенсоров [1].

Известен ряд механизмов тушения ФЛ в сопряженных полимерах. Их можно разделить на зависящие и не зависящие от интенсивности фотовозбуждения. К первым относятся тушение на свободных зарядах [2, 3], синглет-триплетная аннигиляция [4] и синглет-синглетная аннигиляция [5, 6]. Эти процес-

\*E-mail: zap@gmail.com

\*\*E-mail: paras@polys.phys.msu.ru

сы связаны с взаимодействием экситонов друг с другом и/или взаимодействием экситона с зарядами, появившимися в результате диссоциации другого экситона. К не зависящим от интенсивности процессам относятся следующие: тушение электрическим полем [7–10], интеркомбинационная и внутренняя конверсии [11], тушение через перенос заряда на электронный акцептор [12] и через резонансный перенос энергии на энергетический акцептор [13–15].

При интенсивностях фотовозбуждения, сравнимых с интенсивностью солнечного света ( $\sim 100$  мВт/см<sup>2</sup>), в тушении ФЛ сопряженных полимеров преобладают не зависящие от интенсивности процессы. Интеркомбинационная конверсия может приводить к заметному тушению ФЛ в чистом полимере, но дает лишь незначительный вклад в тушение ФЛ при обычно используемых в донорно-акцепторных смесях концентрациях акцептора. Например, органические солнечные батареи с высоким КПД [16, 17] основаны на смесях, где на одно звено полимера приходится порядка одной молекулы акцептора. В таких смесях к тушению ФЛ приводят в основном два процесса: резонансный перенос энергии или фотоиндуцированный перенос заряда с сопряженного сегмента полимера на энергетический или электронный акцептор.

Перенос заряда между сегментом сопряженного полимера и электронным акцептором может эффективно происходить на расстояниях в несколько ангстрем, так как необходимым условием для переноса заряда является перекрытие электронных волновых функций возбужденных состояний полимера и электронного акцептора. Вероятность резонансного переноса энергии на энергетический акцептор зависит в первую очередь от величины перекрытия спектров люминесценции полимера и поглощения тушителя (см. ниже формулу (1)). Для сильнопоглощающего энергетического акцептора при удачном согласовании спектров ФЛ донора и поглощения акцептора резонансный перенос энергии может происходить на значительные расстояния (приблизительно 2–5 нм) [18], превышающие несколько периодов полимерной цепи. При этом не существует никакого другого принципиального фактора, препятствующего переносу энергии, кроме упомянутой согласованности спектров. Такое свойство механизма резонансного переноса энергии обеспечивает его универсальность.

Сопряженный полимер принято представлять полихроматической структурой, состоящей из набора сопряженных сегментов с различной шириной оптической щели. Эксперименты с временным разреше-

нием показывают [19], что процессы переноса энергии по сопряженным сегментам могут протекать в течение примерно 1 пс, понижая энергию экситона до минимума. После 1 пс процессы переноса энергии могут идти в основном за счет тепловых флуктуаций (см. ниже формулу (3)).

Примером донорно-акцепторных смесей, где перенос энергии может играть существенную роль, являются подробно исследуемые смеси растворимых производных полипарафенилвиниленов и фуллеренов [20–22], где в качестве энергетического акцептора выступает фуллерен. Резонансный перенос энергии также может быть эффективен в случае, когда между донором и акцептором образуется комплекс с переносом заряда в основном электронном состоянии [23, 24]. Спектр поглощения такого комплекса может сильно перекрываться со спектром ФЛ полимера, обеспечивая высокую эффективность переноса энергии. Если акцептор может сильно люминесцировать [15], то эффективность переноса энергии можно определить с помощью измерения интенсивностей ФЛ донора и акцептора. С другой стороны, если квантовый выход ФЛ акцептора мал (как, например, в случае фуллеренов), процессы тушения ФЛ, связанные с акцептором, удобно исследовать, измеряя зависимость интенсивности ФЛ при непрерывном фотовозбуждении от концентрации акцептора в сопряженном полимере. Такая методика позволяет проводить измерения при низких интенсивностях фотовозбуждения и пренебрегать зависящими от интенсивности процессами тушения ФЛ. Зависимость интенсивности ФЛ от концентрации акцептора можно измерить в широком диапазоне интенсивностей ФЛ (до трех порядков величины и более), а затем аппроксимировать модельной кривой, учитывая наиболее существенные механизмы тушения ФЛ. Далее можно идентифицировать механизм тушения ФЛ и определить его характерные параметры.

Известные модели тушения ФЛ для донорно-акцепторных смесей на основе низкомолекулярных соединений [14, 25] не учитывают мультихроматической структуры сопряженных полимеров, которую обычно представляют набором сопряженных сегментов различной длины. Принято считать, что фотовозбуждение сопряженного полимера приводит к эффективному переносу энергии с коротких сопряженных сегментов на длинные, более низкоэнергетические сегменты. Количество доступных состояний для переноса энергии уменьшается по мере понижения энергии экситона, что приводит к падению скорости его пространственного движения. Нам из-

вестна единственная модель, описывающая тушение ФЛ сопряженного полимера в смесях с органическими акцепторами [13]. Авторы данной работы получили зависимость временной динамики тушения ФЛ в пленках смеси сопряженного полимера и энергетического акцептора. Получение модельной кривой тушения ФЛ в стационарном случае требует численного интегрирования, при этом модельная кривая имеет четыре параметра [13]. В настоящей работе развита двухпараметрическая аналитическая модель тушения ФЛ при непрерывном возбуждении в смеси сопряженного полимера с энергетическим акцептором. Модель использована для анализа экспериментальных данных тушения ФЛ в смеси растворимой производной полипарафениленвинилена (ПФВ) и акцептора тринитрофлуоренона (ТНФ) из работы [26].

## 2. МОДЕЛЬ

Резонансный перенос энергии основан на диполь-дипольном взаимодействии между люминофором (донором энергии) [27] и хромофором (акцептором энергии). Его вероятность зависит от их спектральных характеристик, ориентации дипольных моментов переходов и расстояния  $r$  между донором и акцептором [18]:

$$\nu(r) = \frac{9000 \ln 10 \cdot k^2 \phi}{128 \pi^6 n^4 N_A \tau r^6} \int_0^\infty p_D(f) \varepsilon_A(f) \frac{df}{f^4}, \quad (1)$$

где  $\tau$  — время затухания люминесценции одиночного люминофора (сопряженного сегмента полимера),  $\phi$  — квантовый выход одиночного люминофора,  $n$  — показатель преломления,  $N_A$  — число Авогадро,  $\varepsilon_A(f)$  — молярная экстинкция акцептора,  $p_D(f)$  — спектр люминесценции донора, выраженный в обратных сантиметрах и нормированный по площади, а  $k = \cos \varphi_{D,A} - 3 \cos \varphi_D \cos \varphi_A$  — параметр ориентации, зависящий от углов  $\varphi_{D,A}$  (между векторами дипольных моментов перехода),  $\varphi_D$  и  $\varphi_A$  — углы между дипольным моментом перехода донора и акцептора и вектором  $D \rightarrow A$ , при этом усредненное по углам значение квадрата параметра ориентации равно  $\langle k^2 \rangle = 2/3$ . Характерное расстояние, на котором перенос энергии более эффективен, чем люминесценция, задается радиусом Фёрстера:

$$r_F^6 = \frac{9000 \ln 10 \cdot k^2}{128 \pi^6 n^4 N_A} \int_0^\infty p_D(f) \varepsilon_A(f) \frac{df}{f^4}. \quad (2)$$

Этот радиус ограничивает область тех расстояний, переход на которые более вероятен, чем люминесценция.

Перенос энергии на состояния с более низкой энергией возможен всегда. Вероятность перехода на состояние с более высокой энергией подчиняется бальцмановскому распределению:

$$\nu(E_D, E_A, r, T) = \frac{1}{\tau} \left( \frac{r_F}{r} \right)^6 \times \begin{cases} 1, & E_A \leq E_D, \\ \exp\left(-\frac{E_A - E_D}{k_B T}\right), & E_A > E_D. \end{cases} \quad (3)$$

Выражение (3) определяет вероятность резонансного переноса энергии от донора  $D$  с энергией  $E_D$  к акцептору  $A$  с энергией  $E_A$  при температуре  $T$ ,  $k_B$  — константа Больцмана.

Как было отмечено выше, в смесях сопряженного полимера и акцептора возможны два вида переноса энергии: между сегментами сопряженного полимера и от сопряженного сегмента к акцептору. При этом перенос энергии от донора (сопряженного сегмента) к акцептору будет приводить к тушению ФЛ полимера, так как возбуждение, перенесенное на акцептор, не может снова попасть на донор. Перенос энергии между сопряженными сегментами полимера будет приводить к энергетической и связанной с ней пространственной миграции возбуждения. Скорость пространственной миграции экситонов зависит от их энергии и уменьшается по мере попадания экситона на более низкоэнергетические сегменты полимера.

Для описания процессов переноса энергии введем функцию распределения экситонов по энергиям и по вероятности тушения через резонансный перенос энергии на акцептор. Вероятность тушения экситона характеризует его пространственное положение по отношению к энергетическим акцепторам. Таким образом, в модели появляется различие между экситонами, находящимися на различных расстояниях от акцепторов, и становится возможным учитывать изменения положения экситона по отношению к акцепторам при переходе экситона с одного сопряженного сегмента полимера на другой.

Для описания процесса тушения ФЛ необходимо ввести некоторые приближения. Пленку смеси сопряженного полимера и акцептора будем считать тонкой настолько, чтобы не было перепоглощения фотонов ФЛ, но толстой настолько, чтобы возбуждающее излучение полностью поглощалось. Такое условие обычно удовлетворяется при характерной

толщине пленки около 100 нм для фотовозбуждения в полосе поглощения полимера. Фотовозбуждение будем считать монохроматическим, предполагая, что все сопряженные сегменты полимера обладают одинаковым сечением поглощения на частоте фотовозбуждения. Зависимым от интенсивности тушением пренебрежем. Будем считать энергию температурных флуктуаций достаточно малой, что позволит считать процесс изменения энергии экситонов однонаправленным — от больших энергий к меньшим (см. формулу (3)).

Мы примем приближение, что вероятности ФЛ и безызлучательной релаксации не зависят от энергии экситона, а релаксация колебательных состояний молекулы происходит значительно быстрее других процессов. Будем считать, что радиус Фёрстера принимает два фиксированных значения: одно — для переходов между сопряженными сегментами полимера, а второе — для переходов между сопряженным сегментом полимера и энергетическим акцептором. Доноры и акцепторы в процессах переноса энергии будем считать точечными, а эффектами делокализации экситона по области сопряжения пренебрежем. Перенос энергии не может происходить на расстояниях меньше некоторого  $r_{min}$ , задающего минимальное расстояние между молекулами, участвующими в переносе энергии.

Рассмотрим процессы, приводящие к изменению количества и свойств синглетных экситонов и запишем стационарное условие баланса для распределения экситонов по энергиям и вероятностям тушения  $N(E, \nu)$ . Нам также потребуется усредненное нормированное распределение  $P(\nu)$  произвольно расположенного в пространстве экситона по вероятностям тушения. Эта функция зависит от пространственного распределения акцепторов. Ее явный вид будет рассмотрен ниже.

### 2.1. Оптическое возбуждение и релаксация

Количество возбуждаемых полимерных сегментов за единицу времени равно количеству поглощенных фотонов за это же время. Энергия возбуждений, согласно нашим приближениям, будет определяться плотностью доступных энергетических состояний  $g(E)$ , а вероятность тушения — функцией  $P(\nu)$ :

$$\frac{\partial N(E, \nu)}{\partial t} = \frac{G}{n} g(E) P(\nu). \quad (4)$$

Здесь  $N(E, \nu)$  — количество экситонов энергии  $E$ , обладающих вероятностью тушения  $\nu$ ,  $G$  — частота

поглощения фотонов,  $g(E)$  — концентрация сопряженных сегментов с энергией возбуждения  $E$ , а

$$n = \int_0^{\infty} g(E_A) dE_A$$

— полная концентрация.

Люминесценция и безызлучательная релаксация влияют на количество экситонов следующим образом:

$$\frac{\partial N(E, \nu)}{\partial t} = -N(E, \nu) \left( \frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_R} \right), \quad (5)$$

где  $\tau_R$  — время безызлучательной релаксации сопряженного сегмента полимера.

### 2.2. Резонансный перенос энергии

Перенос энергии с одного сопряженного сегмента полимера на другой меняет у переносимого экситона энергию  $E$  и вероятность тушения  $\nu$ . Поэтому такой перенос энергии мы будем описывать как исчезновение экситона с параметрами  $(E_1, \nu_1)$  и возникновение экситона с параметрами  $(E_2, \nu_2)$ . При этом  $E_2 \leq E_1$ , что ограничивает возможные пути переноса энергии.

Скорость исчезновения экситонов с параметрами  $(E, \nu)$  зависит от вероятности переноса энергии (3), проинтегрированной по всем доступным для переходов энергиям  $[0, E]$  и координатам  $[r_{min}, \infty]$  и умноженной на количество таких экситонов:

$$\frac{\partial N(E, \nu)}{\partial t} = -N(E, \nu) \int_{r_{min}}^{\infty} 4\pi r^2 \times \times \int_0^E g(E_A) \nu(E, E_A, r, T) dE_A dr. \quad (6)$$

Воспользовавшись формулой (3), получим

$$\frac{\partial N(E, \nu)}{\partial t} = -\frac{4\pi N(E, \nu) r_i^6}{3\tau r_{min}^3} \int_0^E g(E_A) dE_A, \quad (7)$$

где  $r_i$  — радиус Фёрстера для переходов между сопряженными сегментами полимера, а  $r_{min}$  — минимальное расстояние между ними.

Теперь рассмотрим возникновение экситона за счет исчезновения более высокоэнергетического экситона. Сначала найдем количество экситонов, способных быть донором энергии для экситона с энергией  $E$  и вероятностью тушения  $\nu$ . Для этого проинтегрируем распределение экситонов  $N(E, \nu)$  по всем

энергиям больше  $E$  и по всем вероятностям тушения. Домножив результат на концентрацию сопряженных сегментов с энергией  $E$  и на вероятность перехода (3) и проинтегрировав полученное выражение по пространству, находим

$$\frac{\partial N(E)}{\partial t} = \int_{r_{min}}^{\infty} 4\pi r^2 g(E) \times \int_E^{\infty} \left( \int_0^{\infty} N(E_D, \tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \right) \nu(E_D, E, r, T) dE_D dr. \quad (8)$$

Найдем вероятность тушения  $\nu$  экситона после перехода. Воспользуемся приближением, согласно которому экситон при переносе энергии попадает в произвольную точку пространства, при этом его вероятность тушения не зависит от ее предыдущего значения и определяется только функцией  $P(\nu)$ . Это верно, если среднее расстояние, на которое происходит перенос энергии, больше, чем размер неоднородности пространственного распределения акцептора. Пользуясь формулой (3), получим

$$\frac{\partial N(E, \nu)}{\partial t} = P(\nu) \frac{\partial N(E)}{\partial t} = \frac{4\pi g(E) r_i^6 P(\nu)}{3\tau r_{min}^3} \times \int_E^{\infty} \left( \int_0^{\infty} N(E_D, \tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \right) dE_D. \quad (9)$$

Наконец, рассмотрим тушение экситонов через перенос энергии с сопряженного сегмента на тушитель. Для каждого экситона оно определяется вероятностью тушения  $\nu$  и не зависит от собственной энергии  $E$ :

$$\frac{\partial N(E, \nu)}{\partial t} = -N(E, \nu)\nu. \quad (10)$$

### 2.3. Уравнение баланса

Мы рассмотрели все процессы, влияющие в рамках сделанных приближений на количество экситонов, и можем теперь перейти к стационарному случаю, когда появление экситонов с различными энергиями и вероятностями тушения сбалансировано их исчезновением. Складывая правые части уравнений (4), (5), (7), (9), (10) и приравнивая сумму нулю, получим

$$g(E)P(\nu) \times \left( \frac{G}{n} + \frac{4\pi r_i^6}{3\tau r_{min}^3} \int_E^{\infty} \left( \int_0^{\infty} N(E_D, \tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \right) dE_D \right) = N(E, \nu) \left( \frac{\tau + \tau_R}{\tau \tau_R} + \nu + \frac{4\pi r_i^6}{3\tau r_{min}^3} \times \int_0^E g(E_A) dE_A \right). \quad (11)$$

Решение этого уравнения приведено в Приложении А. Нас интересует в первую очередь не функция  $N(E, \nu)$ , а ее интеграл по всем вероятностям тушения, дающий распределение экситонов по энергиям:

$$N(E) = \int_0^{\infty} N(E, \nu) d\nu = G \frac{g(E)}{n} \times \exp \left[ \int_0^{\infty} P(\nu) \ln \left[ \frac{T(\infty, \nu)}{T(E, \nu)} \right] d\nu \right] \int_0^{\infty} \frac{P(\nu) d\nu}{T(E, \nu)}, \quad (12)$$

где

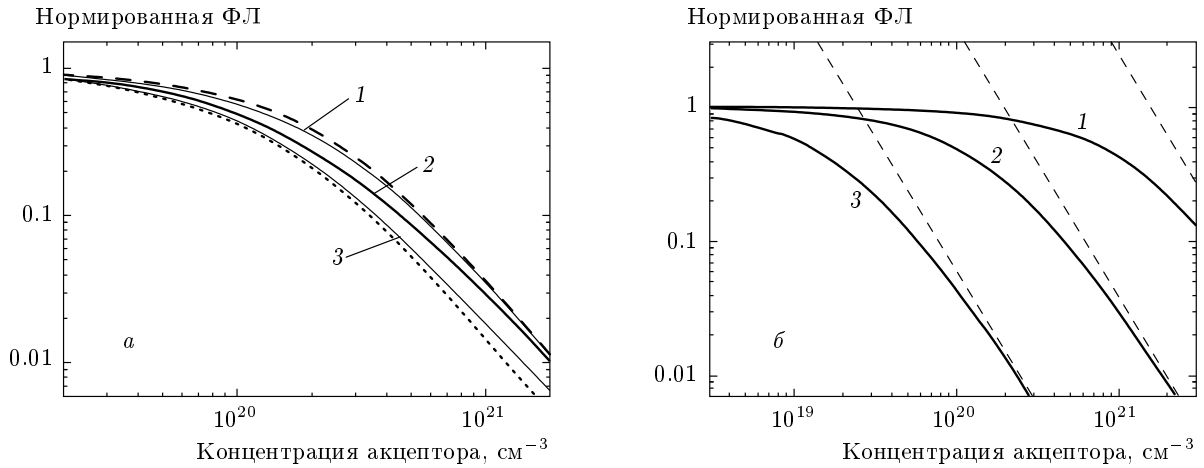
$$T(E, \nu) = \frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_R} + \nu + \frac{4\pi r_i^6}{3\tau r_{min}^3} \int_0^E g(E_A) dE_A.$$

Интенсивность фотолуминесценции пропорциональна общему количеству экситонов, которое получается интегрированием выражения (12) по энергиям:

$$N = \int_0^{\infty} N(E) dE = \frac{3G\tau r_{min}^3}{4\pi n r_i^6} \times \left\{ \exp \left[ \int_0^{\infty} P(\nu) \ln \left[ 1 + \frac{4\pi \tau r_i^6}{3r_{min}^3 (\tau + \tau_R + \tau \tau_R \nu)} \times \int_0^{\infty} g(E_A) dE_A \right] d\nu \right] - 1 \right\}. \quad (13)$$

Таким образом, формула (13) дает количество экситонов при наличии тушителей, работающих через механизм переноса энергии. Радиус Фёрстера для взаимодействия экситонов с тушителями и концентрация тушителей определяются функцией распределения по вероятностям тушения  $P(\nu)$ . В Приложении Б эта функция получена для случая равномерного распределения тушителей в пространстве:

$$P(\nu) = \frac{2\pi q r_F^3}{3\sqrt{\tau} \nu^3} \Phi \left( \nu - \frac{16\pi^2 q^2 r_F^6}{9\tau} \right), \quad (14)$$



**Рис. 1.** Нормированные кривые тушения ФЛ для различных значений радиуса Фёрстера. Использовались следующие параметры расчета  $n = 2.17 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ ,  $\tau = 200 \text{ пс}$ ,  $\tau_R = 200 \text{ пс}$ ,  $r_{min} = 0.5 \text{ нм}$ . *а)* Кривые тушения ФЛ в зависимости от радиуса  $r_i$  переноса энергии между сопряженными сегментами полимера. Кривая 1 (тонкая линия) —  $r_i = 0.5 \text{ нм}$ , кривая 2 (толстая линия) —  $r_i = 0.7 \text{ нм}$ , кривая 3 (тонкая линия) —  $r_i = 1 \text{ нм}$ . Штриховая линия — асимптотическая кривая тушения при  $r_i = 0$ , пунктирная линия — предельная асимптотическая кривая тушения при  $r_i \rightarrow \infty$ . Радиус переноса энергии с сопряженного сегмента полимера на акцептор  $r_F = 1 \text{ нм}$ . *б)* Кривые тушения ФЛ в зависимости от радиуса  $r_F$  переноса энергии между сопряженными сегментами полимера и акцепторами. Кривая 1 —  $r_F = 0.5 \text{ нм}$ , кривая 2 —  $r_F = 1 \text{ нм}$ , кривая 3 —  $r_F = 2 \text{ нм}$ . Штриховые линии — асимптотики кривых при высоких концентрациях акцептора ( $q \rightarrow \infty$ ). Радиус переноса энергии между сопряженными сегментами полимера  $r_i = 0.7 \text{ нм}$

где  $\Phi$  — функция Хевисайда,  $q$  — концентрация тушителей.

**2.4. Зависимость фотолюминесценции от концентрации тушителей**

Зависимость количества экситонов  $N$  от концентрации тушителей  $q$  при их равномерном распределении в пространстве следует из формулы (13) с учетом явного вида  $P(\nu)$  (14). Вводя обозначения

$$A = G \frac{\tau \tau_R}{\tau + \tau_R}, \quad B^2 = \frac{4\pi r_i^6 n}{3r_{min}^3} \frac{\tau_R}{\tau + \tau_R} + 1, \quad (15)$$

$$C = \frac{4\pi}{3} r_F^3 \sqrt{\frac{\tau_R}{\tau + \tau_R}},$$

можно записать результат в компактном виде:

$$N(q) = \frac{A}{B^2 - 1} \left\{ \frac{B^2 + (Cq)^2}{1 + (Cq)^2} \exp \left[ Cq\pi \left( \frac{1}{B} - 1 \right) + 2Cq \left( \arctg(Cq) - \frac{\arctg(Cq/B)}{B} \right) \right] - 1 \right\}. \quad (16)$$

Искомая интенсивность ФЛ смеси пропорциональна количеству экситонов  $N$ . Для получения обычно измеряемой в эксперименте нормированной

зависимости интенсивности ФЛ от концентрации тушителей  $q$  поделим выражение (16) на количество экситонов в чистом полимере  $N(0)$ :

$$PL(q) = \frac{N(q)}{N(0)} = \frac{1}{B^2 - 1} \left\{ \frac{B^2 + (Cq)^2}{1 + (Cq)^2} \times \exp \left[ Cq\pi \left( \frac{1}{B} - 1 \right) + 2Cq \left( \arctg(Cq) - \frac{\arctg(Cq/B)}{B} \right) \right] - 1 \right\}. \quad (17)$$

Таким образом, мы получили двухпараметрическую аналитическую формулу для зависимости нормированной ФЛ от концентрации тушителей. Полученная кривая тушения ФЛ для различных параметров  $B$  и  $C$  приведена на рис. 1. Видно, что тушение ФЛ относительно слабо зависит от параметра  $B$  (рис. 1а), связанного с радиусом Фёрстера  $r_i$ , отвечающим переносу энергии между сопряженными сегментами полимера, по сравнению с зависимостью от параметра  $C$ , связанного с переносом энергии с полимера на тушитель (рис. 1б).

Нетрудно получить асимптотику кривой тушения ФЛ при больших концентрациях тушителей. Используя формулу (16), получим

$$N(q) \xrightarrow{q \rightarrow \infty} \frac{A}{3(Cq)^2} + o\left(\frac{1}{q^2}\right). \quad (18)$$

Асимптотики (18) для некоторых значений  $C$  приведены на рис. 1б.

В случае, когда перенос энергии между сопряженными сегментами полимера отсутствует, т.е.  $r_i = 0$  ( $B = 1$ ), асимптотическое приближение выражения (16) будет иметь вид

$$N(q) \xrightarrow{B \rightarrow 1} A \left(1 - Cq \left(\frac{\pi}{2} - \arctg(Cq)\right)\right) + o(B - 1). \quad (19)$$

В случае, когда перенос энергии между сопряженными сегментами полимера идет максимально эффективно, т.е. при  $r_i \rightarrow \infty$  ( $B \rightarrow \infty$ ), асимптотическое выражение для формулы (16) будет иметь вид

$$N(q) \xrightarrow{B \rightarrow \infty} \frac{A \exp[2Cq(\arctg(Cq) - \pi/2)]}{1 + (Cq)^2}. \quad (20)$$

На рис. 1а показаны асимптотики (19) и (20). Из них можно получить предельный вклад процесса переноса энергии между сопряженными сегментами полимера в тушение ФЛ:

$$\max \left( \frac{\lim_{B \rightarrow \infty} (N(q))}{\lim_{B \rightarrow 1} (N(q))} \right) = \frac{3}{e^2} \approx 0.4. \quad (21)$$

Таким образом, эффект миграции экситонов за счет резонансного переноса энергии может приводить к дополнительному тушению ФЛ не более чем на 60%.

### 3. СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ

Разработанная модель была применена к экспериментальным данным по тушению ФЛ в смеси растворимой формы полипарафениленвинилена и тринитрофлуоренена [26]. В этой смеси акцептор может образовывать комплекс с переносом заряда с сопряженным полимером так же, как и в смеси МEG-ПФВ и ТНФ [23, 24]. Такой комплекс может служить энергетическим акцептором, на который происходит перенос энергии с сопряженных сегментов полимера. На рис. 2 приведены экспериментальные результаты и модельная кривая, построенная согласно формуле (17). Видно хорошее соответствие модели и эксперимента при параметрах  $B = 1$  и  $C = 4.5 \cdot 10^{-20}$ .

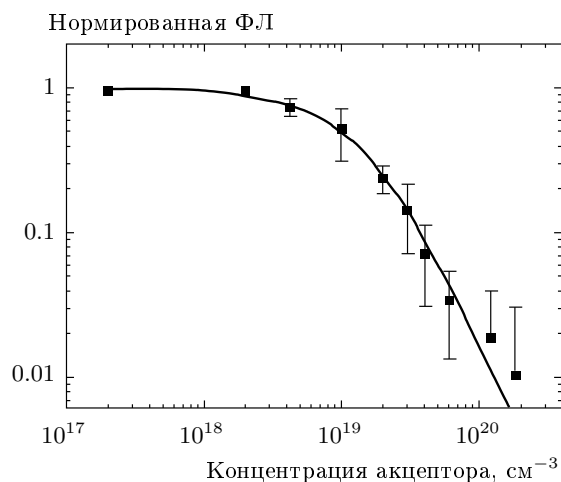


Рис. 2. Зависимость ФЛ в смеси растворимой формы ПФВ и ТНФ от концентрации акцептора: экспериментальные данные из работы [26] (точки) и аппроксимирующая модельная кривая (линия), построенная согласно формуле (17). Параметры аппроксимации:  $B = 1 \pm 0.9$ ,  $C = (4.5 \pm 0.6) \cdot 10^{-20}$

Значение параметра  $B$  означает отсутствие переноса энергии между сопряженными сегментами полимера. По параметру аппроксимации  $C$  был вычислен радиус Фёрстера для переноса энергии между сопряженным сегментом полимера и энергетическим акцептором:  $r_F = 2.6 \pm 0.3$  нм. При этом для времен ФЛ и безызлучательной релаксации использовалось соотношение  $\tau = 1.5\tau_R$ , соответствующее квантовому выходу ФЛ в пленках, равному 0.4.

### 4. ОБСУЖДЕНИЕ

Полученная нами зависимость (12) позволяет рассчитать плотность экситонных состояний в смеси сопряженного полимера с акцептором при наличии переноса энергии между донорами (сопряженными сегментами полимера) и между донорами и акцепторами. Интеграл от этой зависимости (формула (13)) не зависит от плотности энергетических состояний сопряженных сегментов полимера  $g(E)$ . Пространственное распределение акцептора в данных зависимостях описывается с помощью функции  $P(\nu)$ . Это позволяет адаптировать модель для описания смесей с различной структурой пространственного распределения акцептора. Для наиболее простого случая однородного распределения акцептора кривая тушения ФЛ записывается в элементарных функциях (формула (16)). При этом нормированная кривая тушения ФЛ (формула (17)) содержит все-

го два подгоночных параметра, связанных с радиусами переноса энергии между донорами и между донором и акцептором. Получены простые асимптотические приближения формулы (17) при больших концентрациях акцептора (формула (18)), а также при предельных значениях эффективности переноса энергии между донорами (формулы (19), (20)).

Асимптотические зависимости позволили определить максимальный вклад переноса энергии между сопряженными сегментами полимера в тушение ФЛ (см. формулу (21)), составивший приблизительно 60 %. При этом изменение радиуса Фёрстера для переноса энергии между донором и акцептором в два раза приводит к изменению интенсивности ФЛ почти на два порядка (см. рис. 1). Как видно из формулы (3), увеличение радиуса переноса энергии с сопряженного сегмента полимера на энергетический акцептор в  $n$  раз приводит к увеличению вероятности тушения в  $n^6$  раз, в то время как увеличение радиуса Фёрстера для переноса энергии между сопряженными сегментами приводит лишь к увеличению покрываемого экситоном пространства. Это может увеличить вероятность тушения только для тех экситонов, которые оказались далеко от акцепторов.

Анализ экспериментальных данных из работы [26] показал, что перенос энергии между донорами несуществен, а перенос энергии с донора на акцептор характеризуется радиусом Фёрстера  $r_F = 2.6 \pm 0.3$  нм. При этом погрешность определения параметра аппроксимации  $B$  существенно превышает погрешность определения  $C$ , что следует из слабой зависимости тушения ФЛ от радиуса переноса энергии между донорами (см. рис. 1а), вклад которой оказался меньше погрешности эксперимента. Для корректного определения параметра  $B$  необходима не только достаточная точность проведения эксперимента, но и правильный выбор концентраций акцептора. Как видно из рис. 1а, при больших радиусах междонорного переноса энергии его влияние на кривую тушения ФЛ ощутимо только в области высоких концентраций акцептора. Однако изготовление пленок с высокой концентрацией однородно распределенного акцептора может быть затруднено из-за возможной агрегации акцептора. Дополнительным ограничением в эксперименте является требование незначительности зависящего от интенсивности тушения ФЛ по сравнению с не зависящим. Нетрудно показать, что это требование выполняется при интенсивностях возбуждающего излучения меньших  $100 \text{ Вт/см}^2$ , времени жизни экситона 1 нс и среднем радиусе пространственной миграции не более 20 нм.

Важным механизмом тушения ФЛ является перенос заряда на электронный акцептор, который не рассматривается в данной работе. Как отмечено во Введении, тушение через фотоиндуцированный перенос заряда эффективно происходит на расстояниях порядка нескольких ангстрем, когда перекрываются молекулярные орбитали возбужденных состояний полимера и электронного акцептора. Тем не менее, в смесях сопряженных полимеров с фуллеренами обычно полагают, что фотоиндуцированный перенос заряда отвечает за тушение ФЛ [28].

Высокая эффективность переноса заряда в смесях сопряженных полимеров с электронными акцепторами может быть связана с двумя особенностями сопряженных полимеров. Во-первых, делокализация экситона вдоль сопряженного сегмента цепи полимера ведет к увеличению вероятности перекрытия волновых функций донора и акцептора. Во-вторых, пространственная миграция экситона через перенос энергии приводит к увеличению покрываемого экситоном пространства за время его жизни, следовательно, вероятность фотоиндуцированного переноса заряда может увеличиться. Развита в данной работе модель может быть применена и в системах, где тушением ФЛ вследствие переноса заряда пренебречь нельзя. Для этого необходимо построить специальную функцию плотности вероятности  $P(\nu)$ , которая будет учитывать как вероятность тушения через перенос энергии, так и вероятность тушения, связанную с переносом заряда.

Обсудим ограничения, накладываемые приближениями, в рамках которых развита данная модель. В нашей модели единственным механизмом перемещения экситона в пространстве был резонансный перенос энергии. Однако для экситонов возможен также перенос между сопряженными сегментами полимера по механизму Декстера [29], который происходит при перекрытии молекулярных орбиталей донора и акцептора энергии. Этот процесс приводит к дополнительной пространственной миграции экситонов, но является близкодействующим. Поэтому можно ожидать, что его вклад мал по сравнению с миграцией экситона за счет переноса энергии по механизму Фёрстера и может приводить лишь к незначительному завышению получаемого по параметрам аппроксимации радиуса переноса энергии между донорами.

На резонансный перенос энергии может также влиять делокализация экситонов. Полагают, что экситон в сопряженном полимере делокализован на несколько звеньев, тогда как мы использовали приближение о резонансном взаимодействии точечных



диполей. Возможными подходами к учету делокализации могут служить метод линейных диполей [30–32] или использование плотности дипольного момента [33]. Когда радиусы Фёрстера много больше, чем характерная длина делокализации экситона, эффектом делокализации, по-видимому, можно пренебречь. В иных случаях использование приближения точечных диполей может занижать вероятность фёрстеровского взаимодействия между ними.

Используемое в модели низкотемпературное приближение, не позволяющее экситонам увеличивать свою энергию при переносе энергии, не дает возможности правильно учесть процессы миграции экситонов после их быстрой энергетической релаксации. Тем не менее, частота переходов с повышением энергии существенно меньше частоты переходов с понижением энергии, происходящих на первых стадиях существования экситона. Это позволяет считать, что большая часть переносов энергии учитывается корректно.

В модели предполагается, что все сопряженные сегменты имеют одинаковое сечение поглощения на длине волны фотовозбуждения. С другой стороны, хорошо известно, что спектры поглощения и ФЛ сопряженных сегментов зависят от их длины. Тем не менее, за счет сильной электронно-колебательной связи, спектры поглощения и ФЛ сопряженных цепей значительно уширены, что ослабляет зависимость сечений поглощения как от длины сопряженного сегмента, так и от длины волны фотовозбуждения. Это оправдывает используемое приближение и позволяет также описывать резонансный перенос энергии с помощью усредненных радиусов Фёрстера  $r_i$  и  $r_F$ .

Подчеркнем еще раз, что универсальность фёрстеровского переноса энергии и малое количество условий для его работы делают его эффективным механизмом тушения ФЛ в донорно-акцепторных смесях. Более того, в смесях с образованием комплекса с переносом заряда в основном состоянии [23, 24] перенос энергии может быть использован как эффективный механизм для разделения зарядов. Действительно, при переносе энергии на комплекс образуется его возбужденное состояние, в котором электрон локализован в основном на молекуле акцептора, а дырка — на сопряженном сегменте (доноре).

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Развитая аналитическая модель позволяет описывать стационарное тушение ФЛ в однородной

смеси сопряженного полимера и энергетического акцептора и использует всего два подгоночных параметра. В модели учитывается мультихроматическая структура сопряженного полимера и связанная с ней пространственная и энергетическая миграция экситонов. Аппроксимация экспериментальных данных позволяет получать радиус резонансного переноса энергии на энергетический акцептор, а также, при достаточной точности эксперимента, усредненный радиус переноса энергии между сопряженными сегментами полимера. Модель применима и для более сложных случаев, когда акцептор распределен в пространстве неоднородно. Получено, что вклад пространственной миграции экситонов через резонансный перенос энергии в тушение ФЛ может достигать 60%. Показано, что модель хорошо описывает известные экспериментальные данные.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 07-02-01227-а).

## ПРИЛОЖЕНИЕ А

Решение уравнения баланса (11) можно получить с помощью перехода к новой неизвестной функции  $R(E, \nu)$ , определяемой уравнением

$$N(E, \nu) = g(E)P(\nu)R(E, \nu), \quad (\text{A.1})$$

и последующего дифференцирования уравнения (11) по  $\nu$ . В результате получим линейное дифференциальное уравнение вида

$$\frac{\partial R(E, \nu)}{\partial \nu} T(E, \nu) + R(E, \nu) = 0, \quad (\text{A.2})$$

где

$$T(E, \nu) = \frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_R} + \nu + \frac{4\pi r_i^6}{3\tau r_{min}^3} \int_0^E g(E_A) dE_A.$$

Решение этого дифференциального уравнения известно с точностью до некоторой функции  $X(E)$ :

$$R(E, \nu) = \frac{X(E)}{T(E, \nu)}. \quad (\text{A.3})$$

Подставляя полученное решение в исходное уравнение и дифференцируя его по  $E$ , снова получим линейное однородное дифференциальное уравнение (11) первого порядка вида

$$X'(E) + \frac{4\pi r_i^6}{3\tau r_{min}^3} g(E) X(E) \int_0^\infty \frac{P(\nu)}{T(E, \nu)} d\nu = 0. \quad (\text{A.4})$$

Пользуясь в решении уравнения (А.4) связью между  $N(E, \nu)$  и  $R(E, \nu)$  (А.1), а также связью между  $R(E, \nu)$  и  $X(E)$  (А.3), мы можем получить функцию  $N(E, \nu)$  с точностью до неопределенной константы  $C$ :

$$N(E, \nu) = C \frac{g(E)P(\nu)}{T(E, \nu)} \times \exp \left\{ - \int_0^\infty P(\nu) \ln \left[ \frac{T(E, \nu)}{1/\tau + 1/\tau_R + \nu} \right] d\nu \right\}. \quad (\text{А.5})$$

Константа  $C$  находится подстановкой решения (А.5) в исходное уравнение:

$$C = \frac{G}{n} \times \exp \left\{ \int_0^\infty P(\nu) \ln \left[ \frac{T(\infty, \nu)}{1/\tau + 1/\tau_R + \nu} \right] d\nu \right\}. \quad (\text{А.6})$$

Наконец, подставляя выражение (А.6) в выражение (А.5), получим окончательный вид  $N(E, \nu)$ :

$$N(E, \nu) = G \frac{g(E)}{n} \frac{P(\nu)}{T(E, \nu)} \times \exp \left[ \int_0^\infty P(\nu) \ln \left[ \frac{T(\infty, \nu)}{T(E, \nu)} \right] d\nu \right]. \quad (\text{А.7})$$

### ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Каждому экситону можно поставить в соответствие свою вероятность тушения, обусловленного переносом энергии на энергетический акцептор. Она зависит от положения экситона по отношению к акцепторам. Таким образом, для произвольного положения экситона существует распределение вероятности  $P(\nu)$ . Для нахождения этого распределения нужно для каждой вероятности  $\nu$  найти фазовый объем такого положения тушителей, при котором  $\nu$  лежит в пределах  $[\nu, \nu + d\nu]$ , разделить его на  $d\nu$ , а затем нормировать на полный фазовый объем. Наиболее простой способ расчета  $P(\nu)$  заключается в нахождении первообразной  $P(\nu)$  и последующего дифференцирования этой функции.

Рассмотрим шар радиуса  $R$ , в центре которого расположен экситон, и  $n$  акцепторов, равновероятно заполняющих шар. Концентрация акцепторов  $q$  будет равна

$$q = \frac{3}{4\pi} \frac{n}{R^3}. \quad (\text{Б.1})$$

Найти первообразную  $P(\nu)$  означает найти фазовый объем, соответствующий положению тушителей, при котором вероятность тушения меньше данного  $\nu$ . Обозначим искомую функцию как  $F_n(\nu, R)$ , тогда ее можно записать как интеграл от функции Хевисайда по всем координатам тушителей, нормированный на полный фазовый объем:

$$F_n(\nu, R) = \frac{1}{((4\pi/3)R^3)^n} \times \underbrace{\int_0^{2\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \int_0^R \dots \int_0^{2\pi} \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \int_0^R}_{n} \Phi \left( \nu - \sum_{i=1}^n \frac{r_F^6}{\tau r_i^6} \right) \times r_1^2 \sin \theta_1 dr_1 d\theta_1 d\varphi_1 \dots r_n^2 \sin \theta_n dr_n d\theta_n d\varphi_n. \quad (\text{Б.2})$$

Здесь в подынтегральном выражении стоит произведение якобианов перехода к сферическим координатам и функция Хевисайда, задающая условие принадлежности набора координат акцепторов требуемому фазовому объему. Проводя интегрирование по угловым координатам и переходя к новой переменной  $x_i = r_i^6$ , можно упростить выражение (Б.2):

$$F_n(\nu, R) = \frac{1}{(2R^3)^n} \times \underbrace{\int_0^{R^6} \dots \int_0^{R^6}}_n \Phi \left( \nu - \sum_{i=1}^n \frac{r_F^6}{\tau x_i} \right) d\sqrt{x_1} \dots d\sqrt{x_n}. \quad (\text{Б.3})$$

Теперь преобразуем функцию Хевисайда, разделив в ней переменные, относящиеся к разным тушителям. Например, выделим  $x_n$ :

$$\Phi \left( \nu - \sum_{i=1}^n \frac{r_F^6}{\tau x_i} \right) = \Phi \left( x_n - \frac{1}{\tau\nu/r_F^6 - \sum_{i=1}^{n-1} (1/x_i)} \right) \times \Phi \left( \nu - \sum_{i=1}^{n-1} \frac{r_F^6}{\tau x_i} \right). \quad (\text{Б.4})$$

Функция Хевисайда приводит всего лишь к ограничению области интегрирования. Используя тождество

$$\int_a^b \Phi(x-c)f(x) dx \equiv \Phi(b-c) \int_c^b f(x) dx, \quad (\text{Б.5})$$

$$c > a,$$

и соотношение (Б.4), можно в выражении (Б.3) вынести функцию Хевисайда из-под знака последнего интеграла:

$$F_n(\nu, R) = \frac{1}{2^n R^{3n}} \underbrace{\int_0^{R^6} \dots \int_0^{R^6}}_{n-1} \Phi \left( \nu_1 - \sum_{i=1}^{n-1} \frac{r_F^6}{\tau x_i} \right) \times \int_0^{R^6} \frac{dx_n}{\sqrt{x_n}} \frac{dx_1}{\sqrt{x_1}} \dots \frac{dx_{n-1}}{\sqrt{x_{n-1}}}, \quad (\text{Б.6})$$

$$\frac{1}{\tau \nu / r_F^6 - \sum_{i=1}^{n-1} (1/x_i)}$$

где

$$\nu_i = \nu - i \frac{r_F^6}{\tau R^6}. \quad (\text{Б.7})$$

Сравнивая исходное выражение (Б.3) и преобразованное выражение (Б.6), можно заметить, что операцию вынесения функции Хевисайда из-под знака интеграла можно повторять, модифицируя при этом пределы интегрирования. В результате получим

$$F_n(\nu, R) = \frac{\Phi(\nu_n)}{2^n R^{3n}} \times \int_0^{R^6} \frac{dx_n}{\sqrt{x_n}} \frac{dx_{n-1}}{\sqrt{x_{n-1}}} \dots \int_0^{R^6} \frac{dx_1}{\sqrt{x_1}} \dots \int_0^{R^6} \frac{dx_n}{\sqrt{x_n}}. \quad (\text{Б.8})$$

$$\frac{1}{\tau \nu_{n-1} / r_F^6 - \sum_{i=1}^{n-2} (1/x_i)} \frac{1}{\tau \nu_{n-2} / r_F^6 - \sum_{i=1}^{n-3} (1/x_i)} \dots \frac{1}{\tau \nu_1 / r_F^6 - \sum_{i=1}^{n-2} (1/x_i)} \frac{1}{\tau \nu_0 / r_F^6 - \sum_{i=1}^{n-1} (1/x_i)}$$

Предполагая  $\nu_2 \xrightarrow{R \rightarrow \infty} \nu_0$ , можно получить функцию  $F_n(\nu, R)$ :

$$F_n(\nu, R) = \left( 1 - \frac{n r_F^3}{R^3 \tau \sqrt{\nu_n}} \right) \Phi(\nu_n^2). \quad (\text{Б.9})$$

Перейдем от радиуса сферы  $R$  и количества тушителей  $n$  к концентрации  $q$  согласно формуле (Б.1) и устремим радиус сферы к бесконечности. Тогда, дифференцируя результат по  $\nu$ , получим

$$P(\nu) = \frac{\partial F(\nu)}{\partial \nu} = \frac{2\pi q r_F^3}{3\sqrt{\tau \nu^3}} \Phi \left( \nu - \frac{16\pi^2 q^2 r_F^6}{9\tau} \right). \quad (\text{Б.10})$$

### ЛИТЕРАТУРА

1. S. W. Thomas, G. D. Joly, and T. M. Swager, Chem. Rev. **107**, 1339 (2007).

2. Y. V. Romanovskii, V. I. Arkhipov, and H. Bassler, Phys. Rev. B **6403**, 3104 (2001).

3. D. D. C. Bradley and R. H. Friend, J. Phys.: Condens. Matter **1**, 3671 (1989).

4. Z. Yuri, G. J. Kim, V. Leonas et al., Phys. Rev. B: Condens. Matter and Mat. Phys. **75**, 195201 (2007).

5. T. Q. Nguyen, I. B. Martini, J. Liu et al., J. Phys. Chem. B **104**, 237 (2000).

6. I. B. Martini, A. D. Smith, and B. J. Schwartz, Phys. Rev. B **69**, 35204 (2004).

7. D. P. Zoran, J. Chem. Phys. **76**, 2714 (1982).

8. M. Deussen, M. Scheidler, and H. Bassler, Synth. Met. **73**, 123 (1995).

9. M. Deussen, P. Haring Bolivar, G. Wegmann et al., Chem. Phys. **207**, 147 (1996).

10. V. Gulbinas, Y. Zaushitsyn, V. Sundstrem et al., Phys. Rev. Lett. **89**, 107401 (2002).

11. H. D. Burrows, J. S. de Melo, C. Serpa et al., Chem. Phys. **285**, 3 (2002).

12. K. H. Lee, R. A. J. Janssen, N. S. Sariciftci et al., Phys. Rev. B **49**, 5781 (1994).

13. V. I. Arkhipov, E. V. Emelianova, and H. Bassler, Phys. Rev. B **70**, 205205 (2004).

14. J. Klafter and A. Blumen, Chem. Phys. Lett. **119**, 377 (1985).

15. U. Lemmer, A. Ochse, M. Deussen et al., Synth. Met. **78**, 289 (1996).

16. W. L. Ma, C. Y. Yang, X. Gong et al., Adv. Func. Mat. **15**, 1617 (2005).

17. S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci et al., Appl. Phys. Lett. **78**, 841 (2001).

18. Д. Лакович, *Основы флуоресцентной спектроскопии*, Мир, Москва (1986).

19. I. G. Scheblykin, A. Yartsev, T. Pullerits et al., J. Phys. Chem. B **111**, 6303 (2007).

20. R. J. Sension, A. Z. Szarka, G. R. Smith et al., Chem. Phys. Lett. **185**, 179 (1991).

21. Y. Wang and A. Suna, J. Phys. Chem. B **101**, 5627 (1997).

22. Y. X. Liu, M. A. Summers, S. R. Scully et al., J. Appl. Phys. **99**, 093521 (2006).

23. A. A. Bakulin, S. G. Elizarov, A. Khodarev et al., *Synth. Met.* **147**, 221 (2004).
24. D. Y. Paraschuk, S. G. Elizarov, A. N. Khodarev et al., *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **81**, 467 (2005).
25. А. И. Бурштейн, *УФН* **143**, 553 (1984).
26. V. I. Arkhipov and H. Bassler, *Phys. St. Sol. A* **201**, 1152 (2004).
27. T. Förster, *Disc. Faraday Soc.* **27**, 7 (1959).
28. N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger et al., *Science* **258**, 1474 (1992).
29. D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **21**, 836 (1953).
30. S. Westenhoff, C. Daniel, R. H. Friend et al., *J. Chem. Phys.* **122**, 094903 (2005).
31. M. M. L. Grage, P. W. Wood, A. Ruseckas et al., *J. Chem. Phys.* **118**, 7644 (2003).
32. W. Sebastian, J. D. B. Wichard, Y. Arkady et al., *J. Chem. Phys.* **125**, 154903 (2006).
33. W. J. D. Beenken and T. Pullerits, *J. Chem. Phys.* **120**, 2490 (2004).