

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Оренбургский государственный университет»

Кафедра радиофизики и электроники
Центр лазерной и информационной биофизики

М.Г. Кучеренко

МЕТОДЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОСТРАНСТВЕННОЙ И СПИНОВОЙ ДИНАМИКИ МОЛЕКУЛ В НАНОСТРУКТУРАХ И ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

Методические указания

Рекомендовано к изданию редакционно-издательским советом федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Оренбургский государственный университет» для обучающихся по образовательным программам высшего образования – программам подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре 03.06.01 Физика и астрономия и 04.06.01 Химические науки.

Оренбург
2019

УДК 539.2(076.5)

ББК 22.36я7

К95

Рецензент – профессор, доктор физико-математических наук
Н.А. Манаков

Кучеренко, М. Г.

К95

Методы моделирования пространственной и спиновой динамики молекул в наноструктурах и дисперсных системах: методические указания / М.Г. Кучеренко. Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург: ОГУ, 2019. – 74 с.

Методические указания содержат общие рекомендации по решению часто встречающихся на практике задач научного исследования по таким направлениям и разделам как «Молекулярная оптика», «Кинетика молекулярных фотопроцессов», «Молекулярная электроника и фотоника», «Квантовая теория релаксации», а также выполнению учебных заданий при изучении специальных дисциплин «Оптика» и «Лазерная техника и лазерные технологии». Часть указаний составляют качественные задачи, не требующие использования численных методов для получения решений, а основанные на математическом аппарате диффузионных функций Грина и квантовой теории углового момента. Для всех задач приведены решения в аналитическом виде, в ряде случаев – с графическими иллюстрациями ключевых функциональных зависимостей.

Методические указания предназначены в первую очередь для аспирантов физико-химических направлений подготовки, обучающихся по образовательным программам высшего образования – программам подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре 03.06.01 Физика и астрономия (профили «Оптика» и «Физика конденсированного состояния») и 04.06.01 Химические науки (профиль Математическая и квантовая химия). Кроме того, они могут быть использованы обучающимися по образовательной программе высшего образования по направлению подготовки 03.04.02 Физика (магистратура).

Автор благодарен аспирантам Неясову П.П. и Пенькову С.А. за помощь в проведении расчетов ряда спектральных и временных зависимостей на основе некоторых представленных в данном издании моделей.

УДК 539.2(076.5)

ББК 22.36я7

© Кучеренко М.Г., 2019

© ОГУ, 2019

Содержание

Введение.....	4
1. Кинетика диффузионно-ускоренной аннигиляции частиц в круговой или сферической области нанометрового радиуса	7
2. Кинетика повторных контактов реагентов.....	19
Задача 1.....	19
Вероятность возврата молекулы-реагента на реакционную сферу в условиях 3d-диффузии во внешней области	19
Задача 2.....	21
Статистика повторных контактов в центральной области сферической нанопоры в сферически-симметричной модели случайных радиальных блужданий молекулы-реагента.....	21
Задача 3.....	22
Латеральные блуждания частицы по сфере до повторного контакта с адсорбированным реагентом.....	22
Задача 4.....	24
Внутриобъемные ограниченные диффузионные блуждания молекулы до повторного контакта с реагентом.....	24
3. Магнитополевое изменение скорости триплет-триплетной аннигиляции электронных возбуждений в наноструктурах с бистабильными пространственными состояниями	26
4. Спин-селективная кросс-аннигиляция электронных состояний мобильных триплетных молекул на поверхности ферромагнитной наночастицы.....	35
5. Спин-селективная кросс-аннигиляция диффузионно-подвижных квазичастиц в оболочке намагниченного нанокора	42
6. Спин-селективные реакции и спиновая динамика когерентных триплет-триплетных и триплет-дублетных пар молекул в магнитном поле	62
Список использованных источников	69

Введение

Изучение кинетики молекулярных процессов в структурированных системах различной степени организованности позволяет получать уникальную информацию о строении и свойствах этих систем, включая, подчас, и их динамические характеристики. По этой причине, удобным методом исследования пористых матриц, коллоидных растворов, молекулярных покрытий поверхностей твердых адсорбентов (гетероструктур) является регистрация выхода продуктов хорошо изученных фотореакций, специально инициированных в таких объектах. Так, времяразрешенные сигналы люминесценции молекулярных зондов, взаимодействующих между собой и с молекулами матрицы, позволяют установить детали распределения и миграции реагентов, особенности структуры среды, и, таким образом, получить важные данные для физико-химии дисперсных систем и многочисленных приложений этих наук, в первую очередь – современных субмикронных технологий – нанотехнологий. В еще большей степени это относится к модуляции указанных сигналов внешним магнитным полем. В этом отношении специальные курсы для аспирантов и магистрантов физико-химического профиля являются актуальными, как и выполняемые в этом направлении научные исследования, поскольку полученные в них результаты необходимы для успешного завершения многопрофильного комплексного исследования молекулярных систем, проводимого в различных университетах и научных центрах России. Так, в Оренбургском государственном университете в рамках межкафедрального направления «Лазероиндуцированные процессы в природных и синтезированных наноструктурах» такие исследования проводятся уже на протяжении двух десятилетий (2000-2019 г.г.). Ряд представленных в издании математических моделей был создан автором в ходе выполнения проекта № 3.7758.2017/БЧ по Госзаданию Министерства образования и науки РФ.

Особенно важной остается задача исследования проявлений коррелированного распределения реагентов в кинетике бимолекулярных спин-селективных фотореакций аннигиляционного типа для односортовых и разносортовых электронных возбуждений. После проведения натуральных экспериментов по измерению сигналов свечения, сопровождающего миграционно-ускоренные молекулярные процессы, зачастую необходимо осуществить их компьютерное моделирование, главным образом – на основе новых тео-

ретических моделей, учитывающих особенности спиновой динамики и релаксации для наноструктурированных систем, а также эффекты пространственных корреляций высокого порядка в пористых матрицах, и другие детали строения ультрадисперсных объектов. В методических указаниях на ряде примеров показано как следует осуществлять разработку специальных кинетических моделей для диффузионно - контролируемых процессов в наномасштабных полостях различной формы и в других системах с «ограниченной геометрией». Большое внимание в ходе анализа результатов моделирования уделяется обсуждению организации и проведения оптимизированных экспериментов с пористыми твердыми адсорбентами, с использованием различных современных технологий их активирования специальными молекулярными добавками.

В методическом пособии рассматривается ряд математических моделей кинетики спин-селективных аннигиляционных реакций с учетом ограниченной геометрии объектов, коррелированного пространственного распределения реагентов и особенностей их миграции в пространстве пониженной размерности, а также при наличии потенциального силового поля и внешнего магнитного поля. Обсуждается, как может быть осуществлена компьютерная реализация этих моделей с получением на выходе графиков параметрических зависимостей важнейших динамических переменных и наблюдаемых величин. Подробный анализ формы выходных сигналов, проведенный в рамках базовых моделей, обеспечивает методическую основу для обработки и интерпретации экспериментальных результатов.

В работах последних лет отмечено, что квантовое управление отдельными спинами в конденсированных системах представляет собой новую область технологий, перспективных для многочисленных приложений в спинтронике, квантовом компьютеринге и высокочувствительной магнитометрии. Недавно проведенными экспериментами была продемонстрирована возможность адресного манипулирования отдельными электронными спинами посредством оптического или электрического воздействия. Авторами этих работ было показано, что некоторые трудности управления отдельными спинами многоэлектронной системы на нанометровой шкале расстояний могут быть преодолены с помощью техники построения магниторезонансных изображений нанометрового разрешения на основе сканирования в градиентном магнитном поле.

Так, например, в одной из последних работ сообщается о детектировании пространственных корреляций фермионных атомов в ультрахолодном газе, связанных в молекулы резонансами Фешбаха. Выявление таких корреляций производилось посредством индуцированных радиочастотных переходов с изменением спина в атомных парах. Активно исследуется спиновая релаксация дырок в полупроводниковых наноструктурах «коробочка».

Таким образом, проблема магнитополевого управления когерентными электронными спиновыми состояниями, локализованными в наночастицах различной природы и строения является весьма актуальной как в отношении формирования базы квантового компьютеринга, так и при становлении спинтроники вообще, не говоря уже о задачах магнитометрии и интроскопии.

Актуальность исследований наноструктурированных систем обусловлена запросами современного материаловедения и новых технологий. Одним из способов зондирования структуры таких объектов является регистрация выхода бимолекулярных реакций с участием диффузионно-подвижных электронно-возбужденных молекул, активированных лазерным излучением. Для молекулы с ненулевым электронным спином свойственно участие в спин-селективных реакциях, чувствительных к наличию магнитного поля в системе. В ряде рассмотренных примеров источниками магнитного поля в нанореакторах служат ферромагнитные наночастицы, специально синтезированные для этой цели и внедренные в наноструктурированные материалы. Создаваемое такими частицами магнитное поле будет отличаться анизотропией и пространственной неоднородностью. Это обуславливает стереоспецифичность отклика спин-селективной реакции и требует разработки специальных математических моделей фотопроцессов, необходимых для расшифровки и обработки, регистрируемых в экспериментах сигналов (в том числе – времяразрешенных) характеристического свечения (замедленной флуоресценции и фосфоресценции), сопровождающего фото-реакцию. Успешное освоение материалов пособия позволит решать задачи зондирования различных наноструктур лазерным излучением на заранее разработанной и апробированной методической основе.

1 Кинетика диффузионно-ускоренной аннигиляции частиц в круговой или сферической области нанометрового радиуса

В данном разделе произведено построение математической модели кинетики дистанционно зависящей аннигиляции частиц двух сортов, ускоренной их диффузией в областях круговой и сферической формы нанометрового радиуса. Анализ ограничивался учетом лишь парных пространственных корреляций, в пренебрежении корреляциями более высокого порядка. Использовано приближенное представление двухчастичной функции Грина диффузионной задачи с отражающей границей, в факторизованном виде по координатам каждой из частиц, справедливое для случая малой скорости дистанционного реагирования. Получены одночастичные функции Грина для случаев наличия в круговой (шаровой) зоне слабого аксиально-симметричного силового поля, создаваемого точечным источником дипольного типа, расположенным в центре зоны, а также в отсутствие такого поля. Приведены результаты расчетов временных зависимостей средней скорости бимолекулярной аннигиляции для простейшего центрально-симметричного случая размещения частиц-реагентов. Предложенная модель может быть использована как для описания кинетики неселективной по спину аннигиляции частиц, так и для спин-селективных реакций, таких, например, как триплет-триплетная аннигиляция экситонов, или тушение триплет-возбужденных молекул дублетными ловушками в нанодисперсных системах с высокосимметричными полостями или включениями.

Ключевые слова: диффузионная кинетика, бимолекулярная аннигиляция, сферическая нанополость, функция Грина задачи Неймана

Пространственные ограничения диффузионной подвижности молекул, или квазичастиц-экситонов в областях нанометрового размера существенно изменяют кинетику реакций с их участием, по сравнению со случаем неограниченной среды [1-8]. Это представляется вполне очевидным, если учесть, что наличие границ нанореактора увеличивает вероятность сближения частиц до расстояний, на которых их взаимодействие достигает величины, обеспечивающей «включение» механизма той или иной реакции с коротким радиусом действия. Системы такого рода встречаются на прак-

тике достаточно часто, особенно когда приходится иметь дело с дисперсными материалами и коллоидами [9-13]. Другим примером может служить рекомбинация электрона и дырки в полупроводниковой квантовой точке или аннигиляция в ней экситонов Ваннье-Мотта [14-15]. В этой связи, актуальным является детальное описание кинетики реакций в таких – неоднородных – средах, с учетом размеров и форм полостей или нанотел с заключенными в них реагентами.

Модель реакции с двумерной диффузией в круговой области

Рассмотрим круговую область σ_R , нанометрового радиуса R , с двумя свободно мигрирующими в ней частицами разного сорта, с различными коэффициентами диффузии D_1 и D_2 . Для аннигиляционных реакций электронно-возбужденных молекул, или экситонов Френкеля, типичен механизм дистанционного реагирования с изотропной скоростью $U(\rho)$, зависящей от расстояния $\rho = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ между частицами 1 и 2. Дистанционные зависимости скорости $U(\rho)$ обычно аппроксимируются степенными или экспоненциальными функциями [16-17].

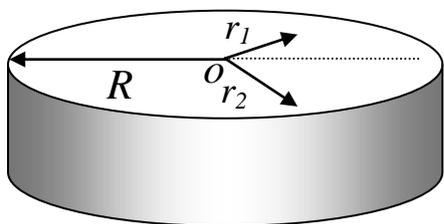


Рисунок 1.1 Круговая нанообласть σ_R диффузии - аннигиляции с отражающей границей – окружностью C_R .

Кинетическое уравнение для зависящей от времени t двухчастичной функции Грина $G_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$ ($\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \in \sigma_R$) в этом случае может быть записано в виде [7-8, 18-22]

$$\frac{\partial}{\partial t} G_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = D_1 \nabla_1^2 G_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) + D_2 \nabla_2^2 G_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) - U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) G_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t), \quad (1.1)$$

где $\nabla_{1(2)}^2$ – двумерный оператор Лапласа по координатам $\mathbf{r}_1(\mathbf{r}_2)$. Находясь у границы C_R (окружности) области σ_R частица имеет большую вероятность избежать аннигиляции с другой частицей из-за эффективного уменьшения размера прилегающей области, в которой может находиться частица – партнер по реакции. С другой стороны, наличие отражающей границы уве-

личивает поток частиц внутрь области σ_R . Таким образом, специфика кинетики реакций в наноразмерных системах заключается в проявлении влияния границ на характер протекания процесса. Если решение уравнения (1.1) для двухчастичной функции Грина $G_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$ получено, времязависящая средняя скорость $\chi(t)$ бимолекулярной реакции представляется следующим интегралом

$$\chi(t | \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) = \iint_{\sigma_R} U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) G_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t | \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) d^2 r_1 d^2 r_2. \quad (1.2)$$

Данное выражение (1.2) – точное, в рамках поставленной задачи, в которой не производится учета эффектов трехчастичных корреляций [22]-[24], а основное внимание фокусируется на проявлении влияния на кинетику границы C_R области σ_R . Радиус-векторы $\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2$ в (1.2) задают начальные положения частиц 1 и 2. Таким образом, средняя скорость $\chi(t | \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2)$ бимолекулярной реакции параметрически зависит от начальной конфигурации $\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2$ пары частиц.

В общем случае получение точного аналитического решения для функции Грина $G_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$ является сложной задачей. В случае же достаточно малых скоростей $U(\rho)$ может быть произведено построение приближенного аналитического решения, как, например, это было сделано в [8, 10]. Критерием слабой аннигиляции в рассматриваемой задаче может служить следующее неравенство для амплитуды скорости $U_0 = \max U(\rho)$: $U_0 \ll D_{1(2)} / R^2$. При его выполнении уравнение (1.2) для двухчастичной функции Грина $G_2^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$ в нулевом приближении по U_0 распадается на два независимых уравнения диффузии, в соответствии с чем, функция Грина $G_2^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$ факторизуется по координатам каждой из частиц: $G_2^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = G_1(\mathbf{r}_1, t) G_1(\mathbf{r}_2, t)$. Очевидно, что и в этом случае представление (2) для средней скорости $\chi(t | \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2)$ бимолекулярной реакции остается в силе

$$\chi(t | \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) = \iint_{\sigma_R} U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) G_1(\mathbf{r}_1, t | \mathbf{r}'_1) G_1(\mathbf{r}_2, t | \mathbf{r}'_2) d^2 r_1 d^2 r_2, \quad (1.3)$$

а учет реакции производится, в таком подходе, в первом порядке по малой скорости $U(\rho)$.

При помещении в центр круга σ_R точечной частицы с электрическим или магнитным дипольным моментом \mathbf{M} , направленным вдоль диаметра, в нанореакторе возникает соответствующее осесимметричное поле – электрическое или магнитное, а круговая симметрия системы понижается до осевой. В этих условиях одночастичная функция Грина $G_1(r, \varphi, t)$ диффузионного оператора

$$\widehat{\Lambda}(r, \varphi, t) = \frac{\partial}{\partial t} - D \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \quad (1.4)$$

с граничным условием на окружности C_R

$$\left[\frac{\partial}{\partial r} G_1(r, \varphi, t) \right]_{r=R} = 0$$

в полярной системе координат с полярной осью, ориентированной вдоль вектора дипольного момента \mathbf{M} , может быть записана в виде

$$\begin{aligned} G_1(r, \varphi, t | r', \varphi') = & \\ = \frac{1}{\pi R^2} \left\{ 1 + \sum_{k=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{D}{R^2} (\mu_k^{(0)})^2 t \right] \frac{J_0(\mu_k^{(0)} r / R) J_0(\mu_k^{(0)} r' / R)}{J_0^2(\mu_k^{(0)})} \right\} + & \\ + 2 \sum_{k,n=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{D}{R^2} (\mu_k^{(n)})^2 t \right] \frac{J_n(\mu_k^{(n)} r / R) J_n(\mu_k^{(n)} r' / R)}{\pi R^2 J_n^2(\mu_k^{(n)}) \left[1 - n^2 / (\mu_k^{(n)})^2 \right]} \cos n(\varphi - \varphi') & \end{aligned} \quad (1.5)$$

где $\mu_k^{(n)}$ – положительные корни уравнения $J'_n(\mu_k^{(n)}) = 0$; $J_n(x)$ – функции Бесселя первого рода индекса n .

В отсутствие дипольных источников аксиально-симметричного поля в полости полярную ось можно провести через точку начального расположения частицы \mathbf{r}' . Тогда $\varphi' = 0$ и вместо (1.5) получаем

$$(1.6)$$

$$\begin{aligned}
G_1(r, \varphi, t | r') &= \\
&= \frac{1}{\pi R^2} \left\{ 1 + \sum_{k=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{D}{R^2} (\mu_k^{(0)})^2 t \right] \frac{J_0(\mu_k^{(0)} r / R) J_0(\mu_k^{(0)} r' / R)}{J_0^2(\mu_k^{(0)})} \right\} + \\
&+ 2 \sum_{k,n=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{D}{R^2} (\mu_k^{(n)})^2 t \right] \frac{J_n(\mu_k^{(n)} r / R) J_n(\mu_k^{(n)} r' / R)}{\pi R^2 J_n^2(\mu_k^{(n)}) \left[1 - n^2 / (\mu_k^{(n)})^2 \right]} \cos n\varphi
\end{aligned}$$

Наконец в случае круговой симметрии, которая возникает после усреднения (1.6) по углу φ для радиальной функции Грина $G_1(r, t | r')$ можем записать

$$G_1(r, t | r') = \frac{1}{\pi R^2} \left\{ 1 + \sum_{k=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{D}{R^2} (\mu_k^{(0)})^2 t \right] \frac{J_0(\mu_k^{(0)} r / R) J_0(\mu_k^{(0)} r' / R)}{J_0^2(\mu_k^{(0)})} \right\}. \quad (1.7)$$

Расстояние $\rho = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ между частицами 1 и 2 находим через координаты этих частиц $\rho = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| = [r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2)]^{1/2}$. Для вычисления интеграла (1.3), определяющего среднюю скорость $\chi(t | \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2)$ бимолекулярной реакции, можно воспользоваться общим выражением (1.5) для функции Грина с произвольным направлением полярной оси. Именно так приходится действовать при наличии аксиально-симметричного поля в полости. Однако, в изотропных задачах гораздо проще использовать формулу (1.6), вводя угол α между полярными осями, проведенными через начальные положения частиц 1 и 2. Тогда двухчастичная функция Грина $G_2^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$, определяющая интегралы (1.2) и (1.3) может быть представлена в виде

$$G_2^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = G_1(r_1, \varphi_1, t | r'_1) G_1(r_2, \varphi_2 - \alpha, t | r'_2),$$

где одночастичные функции Грина $G_1(r_j, \varphi_j, t | r'_j)$, $j = 1, 2$ определяются выражением (1.6). При таком подходе начальные положения частиц 1 и 2 произвольны. Распределения по этим положениям могут носить коррелированный характер, а могут быть однородными. Сдвиг по углу α можно производить не в угловом аргументе функции Грина, а в выражении, определяющем расстояние $\rho = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ между частицами. Поскольку (1.6) записывается

в двух различных полярных системах координат, для межчастичного расстояния теперь следует использовать выражение

$$\rho = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| = \left[r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2 + \alpha) \right]^{1/2}.$$

Особенно простой для анализа и расчетов случай возникает при закреплении одной из частиц (например, частицы 2) в центре круга. Тогда $r_2' = 0$, $D_2 = 0$ и $\rho = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| = r_1$. Угловые зависимости в такой системе исчезают и для средней скорости $\chi(t | r_1')$ бимолекулярной реакции, в этом случае, можем записать

$$\chi(t | r') = 2\pi \int_0^R U(r) G_1(r, t | r') r dr, \quad (1.8)$$

где индекс, идентифицирующий подвижную частицу, опущен, а радиальная функция Грина $G_1(r, t | r')$ определена выражением (1.7).

В качестве примера использования модели (1.7)-(1.8) на рис. 1.2-1.3 приведены результаты расчетов временных зависимостей средней скорости $\chi(t | r')$ бимолекулярной аннигиляции для случая центрально-симметричного размещения частиц-реагентов и экспоненциальной дистанционной зависимости скорости $U(r)$, характерной для обменного взаимодействия [25]-[26]

$$U(r) = U_0 \exp[-2(r - r_0) / L],$$

где r_0, L – радиус максимального сближения реагентов и характерный масштаб перекрытия их электронных оболочек, соответственно.

Даже простейший случай закрепленной в центре круговой области частицы дает качественно верное представление о характере формируемой кинетики парной аннигиляции. Так, на рис. 1.2. представлены временные зависимости средней скорости $\chi(t)$ аннигиляции частиц в круге с отражающей границей именно для такого режима – с закрепленной в центре одной частицей и свободно блуждающей в области круга – другой, для различных значений коэффициента диффузии D подвижной частицы. Как видно из

рис. 1.2, увеличение коэффициента диффузии D приводит к достаточно предсказуемому ускорению выхода средней скорости $\chi(t)$ на асимптотическую стадию, связанную со стационарным распределением плотности вероятности $G_1(r, t \rightarrow \infty)$. Аппроксимация ряда (1.7) в выполненных расчетах осуществлялась учетом первых 15 членов суммы. Такая замена правомочна лишь на временах t , достаточно удаленных от начала процесса. Для малых значений коэффициента диффузии D на рис. 1.2 наблюдается немонотонная временная зависимость средней скорости $\chi(t)$ с максимумом в некоторый характерный момент t_m , зависящий от D .

Изменение начального расстояния r' между молекулами Т-Т-пары в круговой области также приводит к изменению средней скорости аннигиляции $\chi(t|r')$ (рис. 1.3). При достаточно малых размерах пары реагентов, наблюдается выход на максимум функции $\chi(t|r')$ со временем, а затем ее спад до асимптотического значения, одинакового для всех кривых при фиксированном коэффициенте диффузии D . При $r' \rightarrow R$ наблюдается монотонный по времени выход графиков на ту же асимптоту.

Увеличение размера круговой области приводит к монотонному снижению асимптотического значения скорости $\chi(t|r')$ (рис. 1.4). Этот факт представляется вполне логичным и не требующим дополнительных объяснений. Вместе с тем, высокие значения скорости на начальном временном отрезке не могут считаться вполне достоверными при небольшом числе членов в конечной сумме, аппроксимирующей функцию Грина (1.7). В то же время, качественные изменения хода кривых $\chi(t|r')$ на начальном этапе для различных значений радиуса R , безусловно, говорят о влиянии границ области на ход процесса.

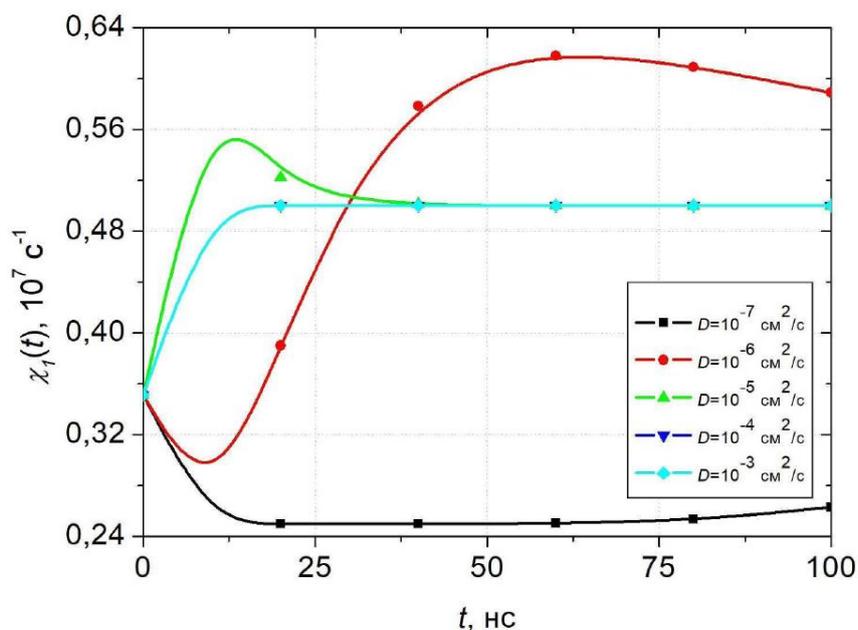


Рисунок 1.2. (Color online) Временные зависимости средней скорости $\chi(t)$ аннигиляции частиц в круговой области с закрепленной в центре одной частицей и свободно блуждающей и отражающейся от границы области – другой. Представленные кривые отвечают различным значениям коэффициента диффузии D (на врезке) подвижной частицы. Значения других параметров моделирования: $U_0 = 10^{11} \text{ c}^{-1}$; $R=10$, $r_0=0.2$, $L=0.1$, $r'=5 \text{ нм}$.

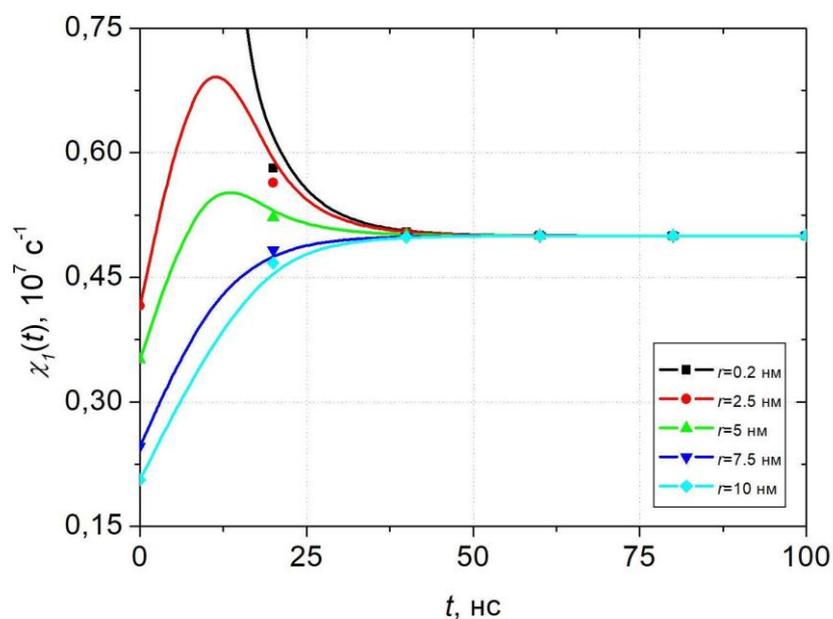


Рисунок 1.3. (Color online) Временные зависимости средней скорости $\chi(t)$ аннигиляции в круговой области, закрепленной в центре и свободно блуждающей частиц для различных начальных положений r' (на врезке) подвижной частицы. Коэффициент диффузии $D=10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$. Значения других параметров моделирования – те же, что и для рис. 1.2.

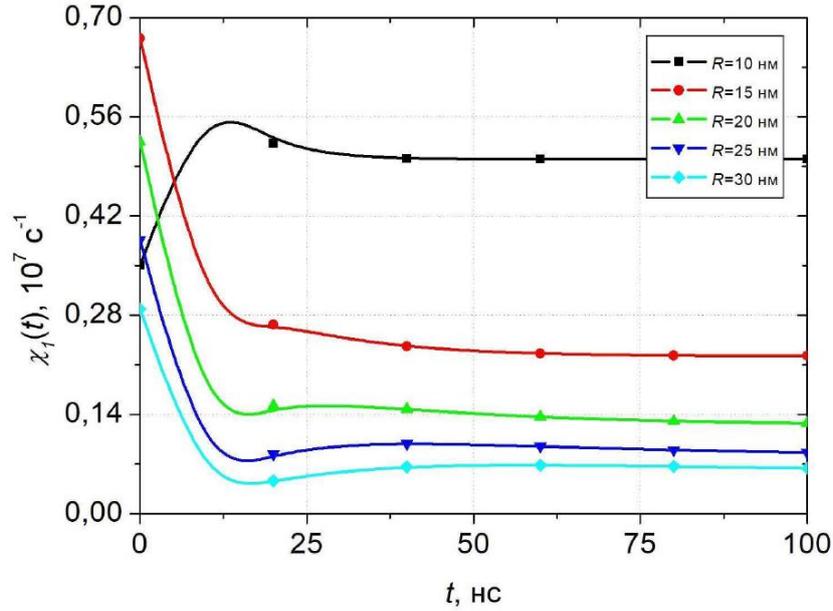


Рисунок 1.4. (Color online) Временные зависимости средней скорости $\chi(t)$ аннигиляции в круговой области, закрепленной в центре и свободно блуждающей частиц для различных значений радиуса R (на врезке) круга. Коэффициент диффузии $D=10^{-5}$ см²/с. Значения других параметров моделирования – те же, что и для рис. 1.2.

Реакции с трехмерной диффузией в шаровой области

В областях шаровой формы одночастичная функция Грина $G_1(r, \theta, \varphi; t)$ определяется диффузионным оператором

$$\hat{\Lambda}(r, \theta, \varphi; t) = \frac{\partial}{\partial t} - D \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right], \quad (1.9)$$

причем граничные условия на сфере S_R отвечают краевой задаче Неймана (нулевой поток). Тогда в сферической системе координат с осью z , ориентированной вдоль вектора дипольного момента \mathbf{M} (рис. 5), определяющего аксиальное поле в полости, функция Грина $G_1(r, \theta, \varphi, t)$ каждой из двух аннигилирующих частиц может быть записана в виде

$$(1.10)$$

$$\begin{aligned}
G_1(r, \theta, \varphi, t | r', \theta', \varphi') = & \\
= & \left\{ \frac{3}{4\pi R^3} + \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left[-\frac{D}{R^2}(\mu_n^{(0)})^2 t\right] \frac{J_{1/2}(\mu_n^{(0)} r / R) J_{1/2}(\mu_n^{(0)} r' / R)}{2\pi R^2 \sqrt{rr'} J_{1/2}^2(\mu_n^{(0)})} \right\} + \\
& + \sum_{n,l=1}^{\infty} \sum_{m=0}^l \exp\left[-\frac{D}{R^2}(\mu_n^{(l)})^2 t\right] \frac{(2l+1)(l-m)! J_{l+1/2}(\mu_n^{(l)} r / R) J_{l+1/2}(\mu_n^{(l)} r' / R)}{(1+\delta_{m0})\pi R^2 (l+m)! \sqrt{rr'} J_{l+1/2}^2(\mu_n^{(l)}) \left[1-l(l+1)/(\mu_n^{(l)})^2\right]} \times \\
& \times P_l^m(\cos \theta) \cdot P_l^m(\cos \theta') \cos m(\varphi - \varphi')
\end{aligned}$$

где $P_l^m(\cos \theta)$ – присоединенные полиномы Лежандра; $\mu_n^{(l)}$ – положительные корни уравнения $2\mu_n^{(l)} \cdot J'_{l+1/2}(\mu_n^{(l)}) - J_{l+1/2}(\mu_n^{(l)}) = 0$.

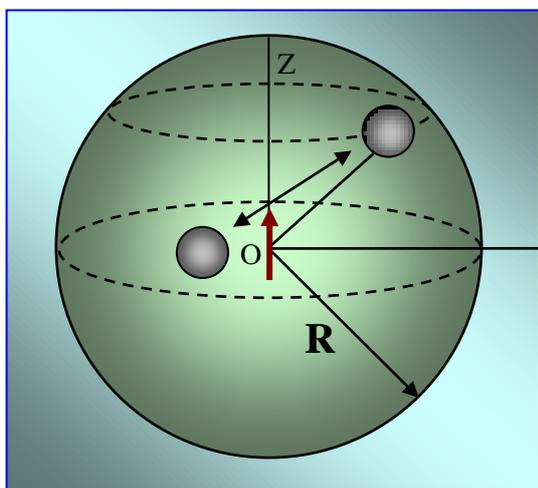


Рисунок 1.5. Шаровая нанообласть диффузии-аннигиляции частиц объемом V_R с выделенным направлением вдоль оси Z и отражающей внешней поверхностью – сферой S_R .

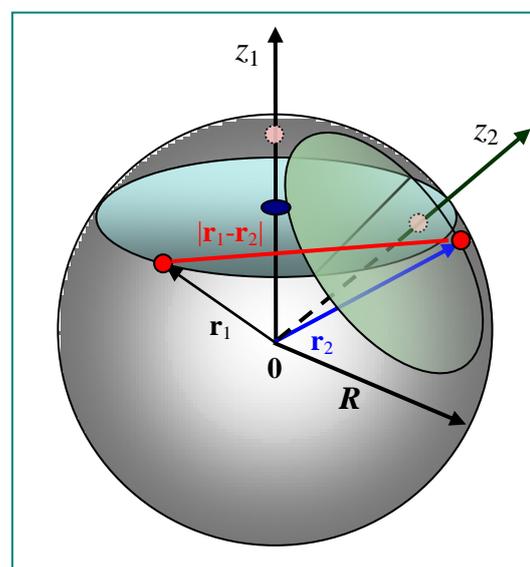


Рисунок 1.6. Две различные молекулярные системы координат (МСК) с осями z_1 и z_2 , направленными вдоль радиус-векторов $\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2$ начальных положений каждой из частиц.

Если ось Z рис. 1.5 выделена вектором \mathbf{M} дипольного момента точечного источника поля, размещенного в центре шара, то векторы \mathbf{M} и $\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2$ в общем случае уже не будут лежать в одной плоскости, а соответствующая функция Грина $G_1(r, \theta, \varphi, t)$ каждой из частиц в лабораторной системе координат будет иметь громоздкий вид (1.10). Как и в прежде рассмотренном случае круговой реакционной зоны, более удобные для расчетов выражения функций Грина получаем и теперь, если ось Z не выделена физически (т.е. полем), и для описания одночастичных функций Грина используются

две различные молекулярные системы координат (МСК) с осями z_1 и z_2 , направленными вдоль радиус-векторов $\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2$ начальных положений каждой из частиц (Рис. 1.6). В этих системах координат углы $\theta'_1, \theta'_2 = 0$ и поэтому $\cos \theta'_j = 1$, откуда следует и $P_l^m(\cos \theta'_j) = \delta_{m0}$. Тогда азимутальный угол φ'_j исчезает из (10), т.к в сумме по m остается лишь член с $m=0$. В результате из (1.10) в МСК каждой из молекул получаем

$$\begin{aligned}
 G_1(r, \theta, t | r', 0) = & \\
 = & \left\{ \frac{3}{4\pi R^3} + \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{D}{R^2} (\mu_n^{(0)})^2 t \right] \frac{J_{1/2}(\mu_n^{(0)} r / R) J_{1/2}(\mu_n^{(0)} r' / R)}{2\pi R^2 \sqrt{rr'} J_{1/2}^2(\mu_n^{(0)})} \right\} + \\
 + & \sum_{n,l=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{D}{R^2} (\mu_n^{(l)})^2 t \right] \frac{(2l+1) J_{l+1/2}(\mu_n^{(l)} r / R) J_{l+1/2}(\mu_n^{(l)} r' / R)}{2\pi R^2 \sqrt{rr'} J_{l+1/2}^2(\mu_n^{(l)}) \left[1 - l(l+1) / (\mu_n^{(l)})^2 \right]} P_l(\cos \theta)
 \end{aligned} \tag{1.11}$$

Таким образом, из (1.11) следует, что и по азимутальному углу φ имеет место симметрия в каждой из локальных МСК.

Расчеты средней скорости $\chi(t | \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2)$ бимолекулярной аннигиляции могут быть выполнены на основе интеграла – объемного аналога (1.3)

$$\chi(t | \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) = \iint_{V_R} U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) G_1(\mathbf{r}_1, t | \mathbf{r}'_1) G_1(\mathbf{r}_2, t | \mathbf{r}'_2) d^3 r_1 d^3 r_2, \tag{1.12}$$

где одночастичные функции Грина $G_1(r, \theta, t | r', 0)$ заданы выражением (1.11).

Расстояние $\rho = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ между частицами 1 и 2 в шаровой полости находим в виде $\rho = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| = \left[r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \beta(\Omega_1, \Omega_2) \right]^{1/2}$, где угол $\beta(\Omega_1, \Omega_2)$ между радиус-векторами \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 определяется направлениями Ω_1, Ω_2 так, что $\cos \beta(\Omega_1, \Omega_2) = \cos \theta_1 \cos \theta_2 + \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2)$, а все углы заданы в одной системе координат, например, в МСК(z_1). Поскольку выражение (1.11) определяет функцию Грина частицы 2 в ее собственной МСК(z_2), необходимо, теперь, записать функцию $G_1(\mathbf{r}_2, t | \mathbf{r}'_2)$ в МСК(z_1). Тогда для первой частицы функция Грина $G_1(r_1, \theta_1, t | r'_1, 0)$ будет определяться выражением (1.11), а для второй – формулой (1.10) (для функции

$G_1(r_2, \theta_2, \varphi_2, t | r_2', \theta_2' = \alpha, \varphi_2' = 0)$). К тому же результату приходим при записи формы (1.11) для второй частицы в МСК(z_1) с помощью теоремы сложения для сферических функций. Кроме такого подхода, можно использовать, также, функции Грина для обеих частиц, заданные в виде (1.11), но тогда угол $\beta(\Omega_1, \Omega_2)$ между радиус-векторами \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 придется выразить через угловые переменные МСК(z_1) и МСК(z_2).

Заметим, что рассмотренная задача в шаровой нанообласти переключается с проблемой определения энергетического спектра двухэлектронной квантовой точки, с той лишь разницей, что спектр электронного гамильтониана в сферически симметричной прямоугольной потенциальной яме будет отличаться от спектра диффузионного оператора (1.9) за счет различий в постановке граничных условий. Энергетический спектр электрона определяется из решения задачи Дирихле для волновой функции частицы в сферической квантовой точке. Спектр диффузионного оператора для непроницаемой полости находится из решения задачи Неймана. Таким образом, имеющая место аналогия между двумя физически различными задачами позволяет говорить в некотором смысле о «кинетическом двухчастичном атоме» или кинетическом образе двухчастичной квантовой точки. Именно по этой причине для обозначения индексов собственных чисел в (1.10) и (1.11) использованы символы n, l, m – по аналогии с квантовыми числами состояний атома.

Таким образом, в данном разделе приведен пример построения математической модели кинетики дистанционно зависящей аннигиляции частиц двух сортов, ускоренной их диффузией в нанообластях круговой и сферической формы. Предложенная модель может быть использована как для описания кинетики неселективной по спину аннигиляции частиц, так и для спин-селективных реакций, таких, например, как триплет-триплетная аннигиляция экситонов, или тушение триплет-возбужденных молекул дублетными ловушками в нанодисперсных системах с полостями или включениями дискообразной, а также шаровой формы. В случае описания спин-селективных реакций полученная средняя скорость бимолекулярной аннигиляции или тушения должна быть дополнена спиновым динамическим фактором, расчет которого представляет собой отдельную задачу, и может быть выполнен как, например, это было сделано в [27]-[28]. Рассмотренная модель впервые представлена в оригинальной работе [29].

2. Кинетика повторных контактов реагентов

Задача 1.

Вероятность возврата молекулы-реагента на реакционную сферу в условиях 3d-диффузии во внешней области

Определить вероятность (частоту) повторного столкновения диффундирующей молекулы с поверхностью сферы радиуса R в условиях ее радиальной миграции и сферически-симметричного повторного потока вероятности на стартовую сферу

Для решения задачи можно использовать сферическую функцию Грина $G(r, R, t - \tau)$ с граничным условием Дирихле задачи Коши для уравнения диффузии [30]. Сферическая функция Грина $G(r, R, t - \tau)$ для задачи Коши уравнения диффузии

$$\frac{\partial}{\partial t} G(r, R; t - \tau) = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} G(r, R; t - \tau) \quad (2.1)$$

$$G(r, R, 0) = \frac{\delta(r - R)}{4\pi r^2}, \quad G(r \rightarrow \infty, R, t - \tau) = 0$$

может быть записана в виде

$$\begin{aligned} G(r, R, t - \tau) &= \frac{1}{8\sqrt{\pi^3 D(t - \tau)}} \frac{1}{rR} \left\{ \exp\left[-\frac{(r - R)^2}{4D(t - \tau)}\right] - \exp\left[-\frac{(r + R)^2}{4D(t - \tau)}\right] \right\} = \\ &= \frac{1}{8\sqrt{\pi^3 D(t - \tau)}} \frac{1}{rR} \left\{ \exp\left[-\frac{(r^2 + R^2)}{4D(t - \tau)}\right] 2\text{sh}\left[\frac{rR}{2D(t - \tau)}\right] \right\} \end{aligned} \quad (2.2)$$

Как известно [30], функция Грина (2.2) имеет смысл плотности вероятности обнаружения частицы в точке r в момент времени t , при условии, что она находилась на сфере радиуса R в момент времени τ . Поэтому частота возврата частицы на стартовую сферу S_R может быть *приблизленно* отождествлена с диффузионным потоком $J(t)$ вероятности на поверхность S_R :

$$J(t) = 4\pi R^2 D \left(\frac{\partial G}{\partial r} \right)_{r=R}. \quad (2.3)$$

Вычисление радиальной производной функции Грина (20.2) приводит к следующему результату

$$-\left(\frac{\partial G}{\partial r} \right)_{r=R} = \frac{\{1 - \exp[-R^2 / (Dt)]\}}{8R^3 \sqrt{\pi^3 Dt}} + \frac{\exp[-R^2 / (Dt)]}{8RDt \sqrt{\pi^3 Dt}}.$$

При достаточно больших временах $t \gg R^2 / D$ для диффузионного потока $J(t)$ получаем

$$J(t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi^3 \tau_D t}} \left[1 - \exp\left(-\frac{\tau_D}{t}\right) \right]. \quad (2.4)$$

Решение по предлагаемому рецепту носит приближенный характер, поскольку в нем не учитывается эффект «запрещенного объема» – невозможность попадания диффундирующей частицы в пространственную область $r < R$. Более строгий результат может быть получен на основе использования сферической функции Грина «белой сферы» (граничное условие Неймана).

Для спин-селективной реакции триплет-триплетной аннигиляции результирующая вероятность слияния возбуждений зависит еще и от времязависящего синглетного матричного элемента $\langle 00 | \rho(t) | 00 \rangle$ спинового оператора $\rho(t)$ плотности триплет-триплетной пары. Тогда результирующая вероятность p_s аннигиляции спин-коррелированной пары будет определяться интегралом по времени от момента первого контакта до бесконечности.

$$p_s = \alpha \int_0^{\infty} \langle 00 | \rho(t) | 00 \rangle J(t) dt. \quad (2.5)$$

Постоянная α в (2.5) представляет собой вероятность элементарного акта слияния возбуждений, безотносительно к их спиновому состоянию. Мат-

ричный элемент $\langle 00|\rho(t)|00\rangle$ находят в результате решения квантового кинетического уравнения (уравнения Неймана) для спинового оператора $\rho(t)$ плотности триплет-триплетной пары [31]-[32].

Задача 2.

Статистика повторных контактов в центральной области сферической нанопоры в сферически-симметричной модели случайных радиальных блужданий молекулы-реагента

Найти переходную плотность вероятности $G(r_0, r_0; t)$ (радиальную, сферически-симметричную функцию Грина случайных блужданий в шаровой области радиуса R) обнаружения диффундирующей частицы в центральной части сферической нанопоры в момент времени t , если точка r_0 была стартовым положением траектории случайных блужданий в начальный момент $t = 0$.

Сферически-симметричная функция Грина для случайных блужданий с коэффициентом диффузии D в шаровой области радиуса R , при условии, что начальное положение частицы находилось на поверхности малой сферы радиуса r_0 , коаксиальной со сферой S_R может быть записана в виде

$$G(r, r_0; t) = \frac{3}{4\pi R^3} \left[1 + \frac{2}{3} \frac{R^2}{r r_0} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(1 + \lambda_k^2 R^2)}{\lambda_k^2 R^2} \sin(\lambda_k r_0) \sin(\lambda_k r) \exp(-\lambda_k^2 D t) \right], \quad (2.6)$$

где $\lambda_k > 0$ – собственные числа, являющиеся корнями уравнения $\text{tg}(\lambda_k R) = \lambda_k R$. Асимптотическая стадия релаксации определяется первым ненулевым собственным значением λ_1 :

$$G(r, r_0; t) = \frac{3}{4\pi R^3} \left[1 + \frac{2}{3} \frac{(1 + \lambda_1^2 R^2)}{\lambda_1^2 r r_0} \sin(\lambda_1 r_0) \sin(\lambda_1 r) \exp(-\lambda_1^2 D t) \right].$$

Как и должно быть, функция Грина $G(r, r_0; t)$, определяемая (21.1), в любой момент времени t (включая точки 0 и ∞) удовлетворяет условию нормировки

$$\int_0^R G(r, r_0; t) 4\pi r^2 dr = 1. \quad (2.7)$$

Искомая *переходная плотность вероятности* $G(r_0, r_0; t)$ определяется на основе (2.6)

$$G(r_0, r_0; t) = \frac{3}{4\pi R^3} \left[1 + \frac{2}{3} \left(\frac{R}{r_0} \right)^2 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(1 + \lambda_k^2 R^2)}{\lambda_k^2 R^2} \sin^2(\lambda_k r_0) \exp(-\lambda_k^2 Dt) \right]. \quad (2.8)$$

Как и в предыдущей задаче 1, решение (2.8) не является точным, поскольку допускает проникновение частицы в запрещенную область $r < r_0$. При $r_0 \rightarrow 0$ из (2.8) получаем

$$G(0, 0; t) = \frac{3}{4\pi R^3} \left[1 + \frac{2}{3} \sum_{k=1}^{\infty} (1 + \lambda_k^2 R^2) \exp(-\lambda_k^2 Dt) \right]. \quad (2.9)$$

Задача 3.

Латеральные блуждания частицы по сфере до повторного контакта с адсорбированным реагентом

Определить повторный диффузионный поток вероятности на абсолютно поглощающую границу реагирования – «черную» окружность радиуса r_0 на поверхности сферы.

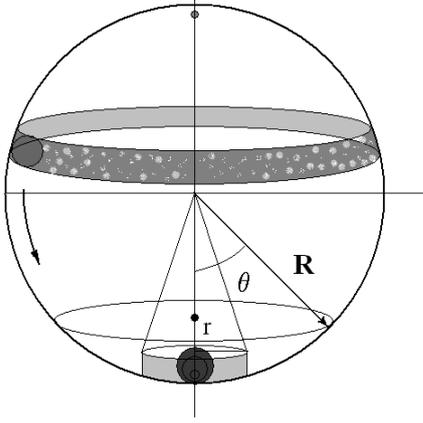


Рисунок 2.1 (к задаче 3). Латеральное перемещение мобильной квазичастицы к центру аннигиляции на поверхности нанополости

Статистика повторных контактов аннигилирующих возбуждений в модели латеральных блужданий по поверхности сферы учитывает старт мигрирующей частицы из области первого столкновения (не приведшего к реакции), латеральную диффузию по сфере и возврат к моменту времени t на «окружность реакции» r_0 .

Пусть $J(t)$ - диффузионный поток на абсолютно поглощающую границу реагирования – «черную» окружность радиуса r_0 .

$$J(t) = -D \frac{1}{R} \left(\frac{\partial G}{\partial \theta} \right)_{\theta_0} 2\pi R \sin \theta_0, \quad (2.10)$$

где $G(\theta, t | \theta', 0)$ - функция Грина уравнения диффузии на сфере; θ_0 – угловой размер «черной» окружности. Функция Грина свободной диффузии на сфере имеет вид:

$$G(\theta, t) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{4\pi} \cdot P_l(\cos \theta) P_l(\cos \theta_0) \exp \left[-\frac{Dl(l+1)t}{R^2} \right]. \quad (2.11)$$

Тогда диффузионный поток $J(t)$ для данной модели миграции частицы в нанополости представляется следующим рядом [30]:

$$J(t) = -\frac{D}{2R^2} \times \sum_{l=0}^{\infty} P_l(\cos \theta_0) [\cos \theta_0 P_l(\cos \theta_0) - P_{l+1}(\cos \theta_0)] (l+1)(2l+1) \exp \left[-\frac{Dl(l+1)t}{R^2} \right] \quad (2.12)$$

Статистика повторных контактов аннигилирующих возбуждений в модели (2.10)-(2.12) учитывает старт мигрирующей частицы из области первого столкновения (не приведшего к реакции), латеральную диффузию по сфере и возврат к моменту времени t на «окружность реакции» $r_0 = R \sin \theta_0$.

В этой модели поток вероятности (2.12) на сфере представляет собой аксиально-симметричное диффузионное движение сферического пояса – «обруча», сходящегося при контакте на предельном кольце $r_0 = R \sin \theta_0$ (рис. 2.1 к задаче 3).

Задача 4.

Внутриобъемные ограниченные диффузионные блуждания молекулы до повторного контакта с реагентом

Определить диффузионный поток вероятности на абсолютно поглощающее круглое «черное» пятно радиуса r_0 на внутренней поверхности сферы при внутриобъемной диффузии мобильной частицы в полости в результате возврата частицы до повторного контакта с «черным» пятном.

В случае внутриобъемной миграции возбуждений для сферической системы координат и аксиально-симметричного случая (Рис. 2.2 к задаче 4) получаем следующее уравнение для функции Грина $G(r, \theta, t)$

$$\frac{\partial}{\partial t} G(r, \theta, t) = D \left(\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) G(r, \theta, t), \quad (2.13)$$

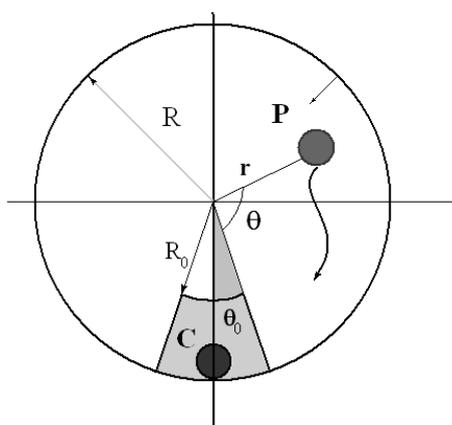


Рисунок 2.2 (к задаче 4).
Перемещение возбужденной молекулы в зону аннигиляции посредством 3d-блужданий в нанополости

с условием расположения стартовой точки блуждания на «южном полюсе»

$$G(r, \theta; t | R, 0; 0) = \frac{1}{4\pi R^2} \delta(r - R) \delta(\cos \theta - 1)$$

и граничным условием отражения от твердой стенки (поверхности полости)

$$\left[\frac{\partial G}{\partial r} \right]_{r \rightarrow R} = 0. \quad (2.14)$$

В уравнении (2.13) реакционный – аннигиляционный – член отсутствует. Это отвечает нулевому – кинематическому – приближению. Решение для функции Грина $G(r, \theta; t | R, 0; 0)$ представляется в виде двойного ряда

$$G(r, \theta; t | R, 0; 0) = \sum_{k,l=0}^{\infty} A_{k,l} \exp \left[-\frac{D}{R^2} \lambda_k^{(l)2} t \right] \frac{1}{\sqrt{r}} J_{l+1/2} \left(\lambda_k^{(l)} \frac{r}{R} \right) P_l(\cos \theta). \quad (2.15)$$

Здесь $J_{l+1/2}(\lambda_k^{(l)} r / R)$ - функция Бесселя с полуцелым индексом $l+1/2$, а собственные числа $\lambda_k^{(l)}$ представляют собой положительные корни уравнения

$$\lambda_k^{(l)} J'_{l+1/2}(\lambda_k^{(l)}) - \frac{1}{2} J_{l+1/2}(\lambda_k^{(l)}) = 0. \quad (2.16)$$

С учетом начального условия для коэффициентов $A_{k,l}$ можем записать

$$A_{k,l} = \frac{2l+1}{4\pi R^{5/2} \left[1 - l(l+1) / \lambda_l^{(l)2} \right] J_{l+1/2}(\lambda_l^{(l)})}.$$

Окончательно для функции Грина $G(r, \theta; t | R, 0; 0)$ получаем

$$G(r, \theta; t | R, 0; 0) = \frac{1}{4\pi R^{5/2} \sqrt{r}} \sum_{k,l=0}^{\infty} \exp \left[-\frac{D}{R^2} \lambda_k^{(l)2} t \right] \frac{(2l+1) J_{l+1/2} \left(\lambda_k^{(l)} r / R \right)}{\left[1 - l(l+1) / \lambda_l^{(l)2} \right] J_{l+1/2}(\lambda_l^{(l)})} P_l(\cos \theta). \quad (2.17)$$

Для дальнейшего построения модели процесса будем полагать, что реакция аннигиляции возбуждений возможна лишь в приповерхностном слое толщиной $R - R_0$, вблизи центра локализации C ($\theta \leq \theta_0$) (см. рис. 2.2 к задаче 4).

В случае пространственных блужданий возбуждений внутри полости сферической поры неселективная по спину скорость $\chi(t)$ дистанционной аннигиляции в круговом $R - R_0$ -поясе реагирования триплетов определялась следующим интегралом:

$$\chi(t) = 2\pi \int_{R-R_0}^R r^2 dr \int_0^{\theta_0} U_0 G(r, \theta; t | R, 0; 0) \sin \theta d\theta. \quad (2.18)$$

где $G(r, \theta; t | R, 0; 0)$ - функция Грина (2.17) трехмерного уравнения диффузии в сферической полости. Здесь дистанционно зависящая скорость обменной аннигиляции триплетных молекул U выбрана в виде «ступеньки»:

$$U = \begin{cases} 0 \\ U_0, R_{pore} - r_0 \leq r \leq R_{pore}, 0 \leq \theta \leq \theta_0 \end{cases}$$

3. Магнитополевое изменение скорости триплет-триплетной аннигиляции электронных возбуждений в наноструктурах с бистабильными пространственными состояниями

Протекание спин - селективных реакций к числу которых относится и аннигиляция триплетных (Т) экситонов или локализованных на молекулах Т- электронных возбуждений, осуществляется по-разному, в зависимости от того, как происходит миграция реагентов в когерентной Т-Т-паре [27-28, 30-34]. В наноструктурированных системах подвижность участвующих в реакции молекул существенно зависит от особенностей строения таких систем, а механизм пространственного перемещения частиц-реагентов отражает либо динамику конформационных перестроек структурных субъединиц (в случае «soft-systems») [33], либо особенности потенциального поля [10, 30], сформированного системой, либо и то и другое вместе.

В данном разделе (см., также, оригинальные работы [35-36]) рассматривается сферическая наноячейка-реактор радиуса R , внутри объема которой находится пара двух триплетных молекул разного сорта. Предполага-

ется, что один Т-центр когерентной Т-Т-пары локализован в центре ячейки (полости), а другой способен перемещаться внутри объема, попадая то в одну, то в другую потенциальную яму радиально-зависящего поля $V(r)$. Спиновая эволюция пары возможна лишь при размещении молекул пары в разных ямах – когда межмолекулярное обменное взаимодействие «выключено». Наоборот, акт Т-Т- слияния возбуждений возможен лишь при нахождении молекул в одной – центральной яме, при условии наличия ненулевого синглетного компонента в парном спиновом состоянии [30, 36].

Спин-гамильтониан Т-Т-пары может быть записан в виде [35-36]

$$H = g^{(1)} \mu_B B S_Z^{(1)} + g^{(2)} \mu_B B S_Z^{(2)} - 2J_{exc}(r) \mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_1 \mathbf{D}(\Omega_1) \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2 \mathbf{D}(\Omega_2) \mathbf{S}_2 \quad (3.1)$$

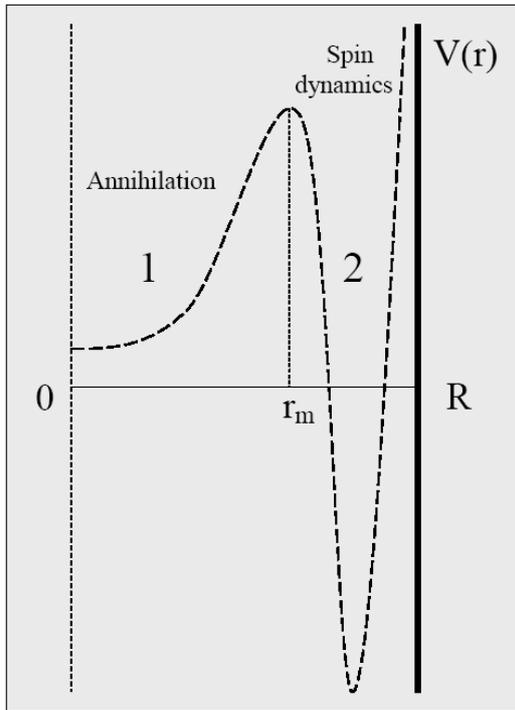


Рисунок 3.1. Двухямный потенциал радиально-симметричного поля $V(r)$ сферической нанополости

Первые два слагаемых определяют зеемановское взаимодействие одиночных триплетов (с различными g -факторами) Т-Т-пары с внешним магнитным полем индукции B , третье – межтриплетное обменное взаимодействие с обменным интегралом $J_{exc}(r)$, зависящим от расстояния r между триплетами пары, а два последних – внутритриплетное спин-спиновое взаимодействие. Операторы $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2$ – векторные операторы электронных спинов молекул 1 и 2; $\mathbf{D}(\Omega_{1(2)})$ – тензор диполь-дипольного взаимодействия. На больших межмолекулярных расстояниях r обменный интеграл $J_{exc}(r) \rightarrow 0$ зануляется.

Оператор обменного взаимодействия диагонален в парном базисе $|JM\rangle$

$$H_{exc} |JM\rangle = J_{exc} (\mathbf{S}^2 - \mathbf{S}_1^2 - \mathbf{S}_2^2) |JM\rangle = J_{exc} [J(J+1) - 4] |JM\rangle. \quad (3.2)$$

Здесь $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$ – векторный оператор суммарного электронного спина Т-Т-пары, J, M – суммарный спиновый момент и его z-проекция. Гамильтониан спин-спинового взаимодействия учитывает только магнитодипольное внутримолекулярное взаимодействие $H_{ss} = -\mathbf{S}_1 \mathbf{D}_1 \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2 \mathbf{D}_2 \mathbf{S}_2$, межтриплетное взаимодействие этого типа полагается малым.

Спиновая динамика Т-Т-пары, случайные блуждания и аннигиляция в поле с двукратным потенциалом

Описание кинетики спин-селективной реакции аннигиляции триплетных электронных возбуждений в двукратном потенциальном поле $V(r)$ может быть произведено на основе оператора плотности $\rho(\mathbf{r}, t)$, удовлетворяющего следующему уравнению со спин-гамильтонианом Т-Т-пары (3.1) и транспортным оператором Фоккера-Планка (оператором диффузии с коэффициентом D_T в потенциальном поле $V(r)$)

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t) = & -\frac{i}{\hbar} [H, \rho(\mathbf{r}, t)] + D_T \operatorname{div} \left(\nabla + \frac{1}{k_B T} \frac{dV}{dr} \right) \rho(\mathbf{r}, t) - \\ & - \frac{1}{2} U(r) \{ \rho(\mathbf{r}, t) P_s + P_s \rho(\mathbf{r}, t) \} \end{aligned} \quad (3.3)$$

Здесь функция $U(r)$ – дистанционно-зависящая скорость аннигиляции; $P_s = |00\rangle\langle 00|$ проекционный оператор на синглетное состояние Т-Т-пары.

Однако описание квантовой эволюции на основе общего уравнения (3) сопряжено со значительными сложностями, поэтому данная проблема может быть достаточно успешно исследована на основе упрощенного подхода, основанного на описании дискретных переходов (прыжков) подвижного Т-возбуждения (например, молекулы сорта 2) между ямами и квантовой эволюции Т-Т-пары при нахождении мобильного реагента в одной из потенциальных ям 1 или 2 (см. рис. на стр. 23).

Дискретные состояния в описании спиновой динамики Т-Т-пар

В зависимости от того в какой пространственной конфигурации находится Т-Т-пара (в «плотном» или «рыхлом» состоянии) введем соответ-

ствующие операторы плотности $\rho_1(t)$ и $\rho_2(t)$. Таким образом, нижний индекс будет обозначать принадлежность подвижной Т-молекулы к потенциальной яме 1 или 2. Скорости прыжков Γ_1 и Γ_2 между ямами будем полагать различными и постоянными. Тогда вместо операторного уравнения (3.3) можем записать следующую систему уравнений

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}\rho_1(t) = -\frac{i}{\hbar}[H, \rho_1(t)] - \frac{1}{2}\{\rho_1\Lambda + \Lambda\rho_1\} - K_{-1}\rho_1(t) - \Gamma_1\rho_1(t) + \Gamma_2\rho_2(t) \\ \frac{d}{dt}\rho_2(t) = -\frac{i}{\hbar}[H_0, \rho_2(t)] - K_{-2}\rho_2(t) + \Gamma_1\rho_1(t) - \Gamma_2\rho_2(t) \end{cases}, \quad (3.4)$$

где спин-гамильтониан H_0 «рыхлой» Т-Т-пары не содержит обменного взаимодействия

$$H_0 = g^{(1)}\mu_B BS_Z^{(1)} + g^{(2)}\mu_B BS_Z^{(2)} - \mathbf{S}_1 \mathbf{D}(\Omega_1) \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2 \mathbf{D}(\Omega_2) \mathbf{S}_2. \quad (3.5)$$

Аннигиляционный оператор Λ в (4) определяется через проектор на синглетное состояние Т-Т-пары и фиксированную скорость $U(r_{ann}) = K_S$: $\Lambda = K_S |00\rangle\langle 00|$.

Раскрывая коммутатор и перегруппировав члены в уравнениях (3.4) получаем

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}\rho_1(t) = K\rho_1(t) + \rho_1(t)K^* - K_{-1}\rho_1(t) - \Gamma_1\rho_1(t) + \Gamma_2\rho_2(t) \\ \frac{d}{dt}\rho_2(t) = -\frac{i}{\hbar}H_0\rho_2(t) + \frac{i}{\hbar}\rho_2(t)H_0 - K_{-2}\rho_2(t) + \Gamma_1\rho_1(t) - \Gamma_2\rho_2(t) \end{cases}, \quad (3.6)$$

где неэрмитов оператор K определен соотношениями

$$K = -\frac{i}{\hbar}\left(H - i\frac{\hbar}{2}\Lambda\right), \quad K^* = \frac{i}{\hbar}\left(H + i\frac{\hbar}{2}\Lambda\right). \quad (3.7)$$

Если переходы между ямами не имеют места, скорости прыжков Γ_1 и $\Gamma_2 \rightarrow 0$ и тогда уравнения системы (3.6) становятся независимыми, а их решения могут быть записаны в виде

$$\rho_1(t) = \exp(-K_{-1}t) \exp(Kt) \rho_1(0) \exp(K^*t), \quad (3.8)$$

$$\rho_2(t) = \exp(-K_{-2}t) \exp(-iH_0t/\hbar) \rho_2(0) \exp(iH_0t/\hbar). \quad (3.9)$$

Для построения решения уравнений (3.6) в общем случае ненулевых скоростей Γ_1 и Γ_2 введем новые операторы $\rho_I(t)$ и $\rho_{II}(t)$ соотношениями

$$\rho_I(t) = \exp[-\alpha_1 t] \exp(Kt) \rho_I(t) \exp(K^*t), \quad \alpha_1 = K_{-1} + \Gamma_1, \quad (3.10)$$

$$\rho_2(t) = \exp(-\alpha_2 t) \exp(-iH_0t/\hbar) \rho_{II}(t) \exp(iH_0t/\hbar), \quad \alpha_2 = K_{-2} + \Gamma_2. \quad (3.11)$$

Дифференцируя (3.10) по времени получаем

$$\frac{d}{dt} \rho_I(t) = -\alpha_1 \rho_I(t) + \hat{K} \rho_I(t) + \rho_I(t) \hat{K}^* + \exp(-\alpha_1 t) U(t) \left(\frac{d}{dt} \rho_I(t) \right) U^*(t),$$

где $U(t) = \exp(Kt)$, $U^*(t) = \exp(K^*t)$.

Подставляя это выражение в первое уравнение системы (3.6) получаем операторное равенство

$$U(t) \left(\frac{d}{dt} \rho_I(t) \right) U^*(t) = \Gamma_2 \rho_2(t) \exp(\alpha_1 t).$$

Домножая его слева и справа на соответствующие экспоненциальные операторы $\exp(-Kt)$ и $\exp(-K^*t)$, получаем уравнение для оператора $\rho_I(t)$

$$\frac{d}{dt} \rho_I(t) = \Gamma_2 \exp(\alpha_1 t) U(-t) \rho_2(t) U^*(-t). \quad (3.12)$$

Интегрируя (3.12) с учетом начального условия $\rho_1(0) = \rho_I(0)$ приходим к выражению

$$\rho_I(t) = \rho_I(0) + \Gamma_2 \int_0^t \exp(\alpha_1 t') U(-t') \rho_2(t') U^*(-t') dt'. \quad (3.13)$$

Возвращаясь к исходному оператору плотности $\rho_1(t)$ на основе (3.10) и из (3.13) получаем

$$\rho_1(t) = \exp(-\alpha_1 t) U(t) \left[\rho_1(0) + \Gamma_2 \left(\int_0^t \exp(-\alpha_1 t') U(-t') \rho_2(t') U^*(-t') dt' \right) \right] U^*(t). \quad (3.14)$$

Такие же преобразования позволяют получить аналогичное уравнение для оператора плотности $\rho_2(t)$

$$\rho_2(t) = \exp(-\alpha_2 t) U_0(t) \left[\rho_2(0) + \Gamma_1 \left(\int_0^t \exp(-\alpha_2 t') U_0^+(t') \rho_1(t') U_0(t') dt' \right) \right] U_0^+(t). \quad (3.15)$$

Введенные в (3.15) унитарные операторы $U_0(t) = \exp(-iH_0 t / \hbar)$ и $U_0^+(t) = \exp(iH_0 t / \hbar)$ связаны с гамильтонианом H_0 , определяющим эволюцию Т-Т-пары в «рыхлой» ее конфигурации (когерентные Т-возбуждения разнесены по разным ямам 1 и 2).

Подставляя (3.15) в (3.14) получаем точное интегральное уравнение для оператора плотности $\rho_1(t)$ ($\Delta\alpha = \alpha_1 - \alpha_2$)

$$\quad (3.16)$$

$$U(-t) \rho_1(t) U^*(-t) = \exp(-\alpha_1 t) \left[\rho_1(0) + \Gamma_2 \left(\int_0^t \exp(\Delta\alpha t') U(-t') U_0(t') \rho_2(0) U_0^+(t') U^*(-t') dt' \right) + \Gamma_1 \Gamma_2 \left(\int_0^t \exp(\Delta\alpha t') U(-t') U_0(t') \left(\int_0^{t'} \exp(\alpha_2 t'') U_0^+(t'') \rho_1(t'') U_0(t'') dt'' \right) U_0^+(t') U^*(-t') dt' \right) \right]$$

Для построения приближений решений базового интегрального уравнения (3.16) можно организовать итерационную процедуру следуя по одному из двух путей:

- 1) Для интегрального члена в качестве оператора $\rho_1^{(0)}(t)$ нулевого приближения можно использовать первое слагаемое правой части (3.16)

$$\rho_1^{(0)}(t) = \exp(-\alpha_1 t) U(t) \rho_1(0) U^*(t). \quad (3.17)$$

2) В качестве оператора $\rho_1^{(0)}(t)$ нулевого приближения можно использовать сумму двух первых слагаемых правой части (3.16)

$$\rho_1^{(0)}(t) = \exp(-\alpha_1 t) \times U(t) \left[\rho_1(0) + \Gamma_2 \left(\int_0^t \exp(\Delta \alpha t') U(-t') U_0(t') \rho_2(0) U_0^+(t') U^*(-t') dt' \right) \right] U^*(t). \quad (3.18)$$

Представляется, что второй путь может обеспечить более быструю сходимость итерационного процесса, поэтому на первом итерационном шаге заменяем $\rho_1(t)$ под интегралом в правой части (3.16) двумя первыми членами правой части. Тогда решение первого приближения принимает вид

$$U(-t) \rho_1(t) U^*(-t) = \exp(-\alpha_1 t) \left[\rho_1(0) + \Gamma_2 \left(\int_0^t \exp(\Delta \alpha t') U(-t') U_0(t') \rho_2(0) U_0^+(t') U^*(-t') dt' \right) + \Gamma_1 \Gamma_2 \left(\int_0^t \exp(\Delta \alpha t') U(-t') U_0(t') \left(\int_0^{t'} \exp(\alpha_2 t'') U_0^+(t'') \rho_1^{(0)}(t'') U_0(t'') dt'' \right) U_0^+(t') U^*(-t') dt' \right) \right] \quad (3.19)$$

где функция $\rho_1^{(0)}(t)$ нулевого приближения определена формулой (3.18).

Каждое из слагаемых выражения (3.19) допускает простую интерпретацию:

- (i) Первый интегральный член правой части с множителем Γ_2 учитывает переход $1 \leftarrow 2$.
- (ii) Второй член с множителем $\Gamma_1 \Gamma_2$ учитывает уход из ямы 1 в результате череды переходов $1 \leftarrow 2 \leftarrow 1$.
- (iii) Наконец, скрытый третий член с множителем $\Gamma_1 (\Gamma_2)^2$ учитывает возврат в яму 1 в результате цепочки переходов $1 \leftarrow 2 \leftarrow 1 \leftarrow 2$.

Выражение для матричного элемента $\rho_{ss}(t) = \langle 00 | \rho_1(t) | 00 \rangle$, определяющего динамику населенности парного синглетного состояния в первой яме, можно записать, также, в виде

$$\langle 00 | \rho_1(t) | 00 \rangle = \exp(-\alpha_1 t) \sum_{JJ'} \langle 0 | \exp(Kt) | J \rangle \langle J | (\rho_1(0) + \dots) | J' \rangle \langle J' | \exp(K^* t) | 0 \rangle. \quad (3.20)$$

В другом типичном варианте начального условия $\rho_2(0) = 0$ из (3.19), в приближении однократных возвратов в яму 1, получаем решение в виде

$$\rho_1(t) = \rho_1^{(0)}(t) + \Gamma_1 \Gamma_2 \exp(-\alpha_1 t) \times \\ U(t) \left(\int_0^t e^{\Delta \alpha t'} U(-t') U_0(t') \left(\int_0^{t'} e^{\alpha_2 t''} U_0^+(t'') \rho_1^{(0)}(t'') U_0(t'') dt'' \right) U_0^+(t') U^*(-t') dt' \right) U^*(t), \quad (3.21)$$

где $\rho_1^{(0)}(t)$ определено формулой (3.17).

Второе слагаемое в (3.21) учитывает квантовую эволюцию системы в период ее нахождения в яме 2 с выключенным обменным взаимодействием и заблокированным каналом аннигиляционного распада Т-Т-пары. При отсутствии возврата из 2 в 1 второе слагаемое в (3.21) исчезает и динамика системы определяется ранее исследованным в [28], [33]-[34] решением $\rho_1^{(0)}(t)$, определяемым (3.17).

Проведем, далее, анализ совместной пространственно-спиновой динамики системы в приближение сильного магнитного поля, когда три спиновых состояния $|J0\rangle$ в рыхлой паре квазивырождены, а состояния с ненулевой проекцией спина выведены из резонанса в результате зеемановского взаимодействия. Внешнее магнитное поле эффективно влияет на спиновую динамику лишь «рыхлой» пары, поскольку в «тесной» паре обменное взаимодействие велико. Будем учитывать различия g-факторов различных триплетов, а также внутримолекулярное спин-спиновое взаимодействие то есть все виды магнитных взаимодействий определяющих тонкую структуру энергетического спектра. На больших межмолекулярных расстояниях, когда обменное взаимодействие мало, энергии состояний $|00\rangle, |10\rangle$ и $|20\rangle$ совпадают, то есть уровень трехкратно вырожден. В качестве начальных условий для операторов плотности принимаем ($|J0\rangle = |J\rangle$)

$$\rho_1(0) = \frac{1}{9} [|1\rangle\langle 1| + |2\rangle\langle 2|], \quad \rho_2(0) = \frac{1}{9} [|0\rangle\langle 0| + |1\rangle\langle 1| + |2\rangle\langle 2|]. \quad (3.22)$$

Заметим, что в квадратных скобках правой части второго выражения (3.22) записан единичный оператор, что означает некоррелированность спиновых состояний пары, если в начальный момент времени молекулы находились в разных ямах 1 и 2. Матричного элемент $\rho_{ss}(t) = \langle 00 | \rho_1(t) | 00 \rangle$, определяющий динамику населенности парного синглетного состояния, можно вычислить на основе (3.19)-(3.20) и теоремы Сильвестра для матричных экспонент [28], [34].

Матричные элементы оператора K , заданного формулами (3.7) в базисе $|J0\rangle = |J\rangle$ принимают вид

$$\langle J|K|J'\rangle = \begin{pmatrix} i4\omega_{exc} - K_S / 2 & -i\sqrt{\frac{2}{3}}\Delta\omega & -i\frac{\sqrt{2}}{3\hbar}[D^{(1)} + D^{(2)}] \\ -i\sqrt{\frac{2}{3}}\Delta\omega & i2\omega_{exc} - \frac{i}{3\hbar}[D^{(1)} + D^{(2)}] & \frac{i}{\sqrt{3}}\Delta\omega \\ -i\frac{\sqrt{2}}{3\hbar}[D^{(1)} + D^{(2)}] & \frac{i}{\sqrt{3}}\Delta\omega & -i2\omega_{exc} + \frac{i}{3\hbar}[D^{(1)} + D^{(2)}] \end{pmatrix} \quad (3.23)$$

Здесь $\Delta\omega = \Delta g\mu_B B / \hbar$ - разница частот ларморовской прецессии; K_S - константа скорости элементарного акта Т-Т-слияния, проходящего через состояние $|00\rangle$; обменная частота $\omega_{exc} = J_{exc} / \hbar$; константы $D^{(1)}$ и $D^{(2)}$ описывают тонкую структуру энергетического спектра отдельной триплетной молекулы. Из матрицы $\langle J|K|J'\rangle$ (3.23) видно следующее: смесь спиновых состояний $|00\rangle$ и $|10\rangle$ является следствием различия g -факторов возбуждений и, кроме того, связь между спиновыми состояниями $|00\rangle$ и $|20\rangle$ появляется как результат внутримолекулярного спин-спинового взаимодействия. Конфигурационные углы Ω_1 и Ω_2 выбраны в (3.1) и (3.5) для простейшего случая идентичной ориентации главных осей тензора тонкой структуры. Переход к матричным элементам гамильтониана H_0 осуществляется на основе (3.23) с помощью преобразования $H_0 = i\hbar K$, кроме того, положив $K_S = 0, J_{exc} = 0$.

Расчет величины γ магнитного эффекта T-T-аннигиляции может быть произведен на основе следующего выражения

$$\gamma \sim \int_0^{\infty} [\rho_{ss}(t|B) - \rho_{ss}(t|0)] dt,$$

поскольку кинематика встреч-расхождений партнеров по аннигиляции уже учтена в ходе построения решений для оператора плотности $\rho_1(t)$.

В случае высокого барьера $\Delta E_i \gg k_B T$ и режима сильного трения частоты переходов Γ_1 и Γ_2 между ямами определяются формулой Крамерса

$$\Gamma_i = \frac{\omega_i \omega_b m D_i}{2\pi k_B T} \exp\left[-\frac{\Delta E_i}{k_B T}\right], \quad i = 1, 2$$

где m – масса молекулы; D_i – коэффициент ее диффузии в i -й яме; ΔE_i – высота потенциального барьера относительно дна i -й ямы; ω_i – частота гармонических колебаний молекулы в i -й яме; ω_b – частота гармонических колебаний молекулы «на дне перевернутого барьера».

4. Спин-селективная кросс-аннигиляция электронных состояний мобильных триплетных молекул на поверхности ферромагнитной наночастицы

Ключевые слова: магнитное поле, триплет-триплетная аннигиляция, поверхностная диффузия

Использование нанореакторных комплексов создает необходимые условия для концентрирования парамагнитных молекул-реагентов вблизи частиц-источников магнитного поля [37]-[39]. В недавней работе [40] исследована возможность магнитного управления скоростью спин-селективной реакции посредством внедрения в наноструктурированную систему ферромагнитных частиц, например, оксидов железа: магнетита Fe_3O_4 [41], или маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, обладающих остаточной намагниченностью,

или приобретающих такую в результате включения внешнего магнитного поля.

В данном разделе рассматриваются особенности спин-селективной кросс-аннигиляции возбужденных электронных состояний двух разнородных триплетных (Т) молекул на поверхности сферической ферромагнитной частицы нанометрового радиуса. Для простоты будем считать, что одна из Т-молекул иммобилизована, а другая способна диффузионно перемещаться по поверхности частицы, ощущая, при этом, изменения индукции \mathbf{B} ее магнитного поля. Описание спиновой динамики системы в анизотропном магнитном поле $\mathbf{B}(\mathbf{r})$ наночастицы может быть произведено в рамках формализма спин-гамильтониана $\hat{H}(\Omega_1, \Omega_2)$ Т-Т-пары молекул [42]-[43]

(4.1)

$$\begin{aligned} \hat{H}(\Omega_1, \Omega_2) = \\ = g_1 \mu_B B(\Omega_1) \hat{S}_{1Z} + g_2 \mu_B B(\Omega_2) \hat{S}_{2Z} - 2J_{exc}(r_{12}) \hat{\mathbf{S}}_1 \hat{\mathbf{S}}_2 - \hat{\mathbf{S}}_1 \hat{\mathbf{D}}(\omega_1) \hat{\mathbf{S}}_1 - \hat{\mathbf{S}}_2 \hat{\mathbf{D}}(\omega_2) \hat{\mathbf{S}}_2 \end{aligned}$$

Первые два слагаемых в (4.1) определяют зеемановское взаимодействие одиночных триплетов (с различными g-факторами g_1 и g_2) Т-Т-пары с локальным магнитным полем индукции $B(\Omega_j)$ на сферической поверхности с угловыми координатами $\Omega_j = (\theta_j, \varphi_j)$ (вектор \mathbf{B} направлен вдоль оси Z), создаваемым ферромагнитной наночастицей в точках размещения молекул 1 и 2, третье – межмолекулярное обменное взаимодействие с обменным интегралом $J_{exc}(r_{12})$, зависящим от расстояния r_{12} между триплетами пары, а два последних – внутритриплетное спин-спиновое взаимодействие. Операторы $\hat{\mathbf{S}}_1, \hat{\mathbf{S}}_2$ – векторные операторы электронных спинов молекул 1 и 2; $\hat{\mathbf{D}}(\omega_j)$ – тензор магнитного диполь-дипольного взаимодействия; ω_j – угловые параметры, задающие ориентацию молекулы 1 или 2; μ_B – магнетон Бора. Гамильтониан спин-спинового взаимодействия $\hat{V}_{SS} = -\hat{\mathbf{S}}_1 \hat{\mathbf{D}}_1 \hat{\mathbf{S}}_1 - \hat{\mathbf{S}}_2 \hat{\mathbf{D}}_2 \hat{\mathbf{S}}_2$ учитывает только магнитодипольное внутримолекулярное взаимодействие, межтриплетное спин-спиновое взаимодействие предполагается малым из-за относительно большого радиуса молекулярной пары. Оператор обменного взаимодействия диагонален в парном базисе $|JM\rangle$ состояний суммарного электронного спина $\hat{\mathbf{J}} = \hat{\mathbf{S}} = \hat{\mathbf{S}}_1 + \hat{\mathbf{S}}_2$ Т-Т-пары реагентов (J, M – квантовые числа суммарного спинового момента и его Z-проекции). На больших меж-

молекулярных расстояниях r_{12} величина обменного интеграла быстро падает $J_{exc}(r_{12}) \rightarrow 0$.

Наличие молекул двух сортов в системе актуализирует специфический механизм смешивания спиновых состояний $|JM\rangle$ друг с другом в магнитном поле, известный как дельта g-механизм: $\Delta g = g_1 - g_2$. Этот механизм, играющий большую роль в магниточувствительности радикальных реакций, был рассмотрен ранее применительно к процессу ТТА в ряде работ [40]. Однако для реакций с участием триплетных молекул более типичным является другой механизм, основанный на проявлении внутримолекулярного спин-спинового взаимодействия [42]-[44]. В работе [45] был произведен одновременный учет действия обоих механизмов. Для этого использовалась теория возмущений второго порядка по взаимодействию тонкой структуры триплета вкупе с той частью зеемановского взаимодействия, которая связана с разностью $\Delta g = g_1 - g_2$ и неоднородностью $\text{grad} B(\mathbf{r})$ магнитного поля наночастицы.

Теория возмущений второго порядка для спиновой динамики

Введем обозначения $g_1 = g$, $g_2 = g + \Delta g$, $B_1 = B$, $B_2 = B + \Delta B$. Тогда гамильтониан (4.1) можно переписать в виде

$$\hat{H} = g\mu_B B (\hat{S}_{1Z} + \hat{S}_{2Z}) + [g\Delta B + \Delta g(B + \Delta B)]\mu_B \hat{S}_{2Z} - J_{exc}(r_{12})(\hat{\mathbf{S}}^2 - 4) + \hat{V}_{SS}, \quad (4.2)$$

или

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}_0 + V_{SS}, \quad \hat{H}_0 = \hat{H}_0^{(1)} + \hat{H}_0^{(2)}, \\ \hat{H}_0^{(1)} &= g\mu_B B \hat{S}_Z - J_{exc}(\hat{\mathbf{S}}^2 - 4), \quad \hat{H}_0^{(2)} = [g\Delta B + \Delta g(B + \Delta B)]\mu_B \hat{S}_{2Z}. \end{aligned}$$

Члены гамильтониана (4.2) целесообразно сгруппировать следующим образом: $\hat{H} = \hat{H}_0^{(1)} + [\hat{H}_0^{(2)} + \hat{V}_{SS}] = \hat{H}_0^{(1)} + \hat{V}$. Нетрудно заметить, что состояния парного базиса $|JM\rangle$ являются собственными для гамильтониана $\hat{H}_0^{(1)}$, а для $\hat{H}_0^{(2)}$ – нет. Таким образом,

$$\hat{H}_0^{(1)}|JM\rangle = [g\mu_B BM - J_{exc}(J(J+1) - 4)]|JM\rangle, \quad M = m_1 + m_2, \quad (4.3)$$

в то время как операторы $\widehat{H}_0^{(2)}$, \widehat{V}_{SS} будут индуцировать переходы между состояниями парного базиса $|JM\rangle$. Ниже будем использовать гамильтониан $\widehat{H}_0^{(1)}$ в представлении взаимодействия, а оператор $\widehat{V} = \widehat{H}_0^{(2)} + \widehat{V}_{SS}$ рассматривать как возмущение.

Спиновой оператор плотности $\widehat{\rho}(t)$ Т-Т-пары в представлении взаимодействия

$$\widehat{\rho}_I(t) = \exp\left[i\hbar^{-1}\widehat{H}_0^{(1)}t\right]\widehat{\rho}(t)\exp\left[-i\hbar^{-1}\widehat{H}_0^{(1)}t\right] \quad (4.4)$$

удовлетворяет уравнению с нелинейностью второго порядка по возмущению $\widehat{V} = \widehat{H}_0^{(2)} + \widehat{V}_{SS}$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\widehat{\rho}_I(t) &= -\frac{1}{\hbar^2}\int_0^t[V_I(t),[V_I(t'),\widehat{\rho}_I(t')]]dt', \\ \widehat{V}_I(t) &= \exp\left[i\hbar^{-1}\widehat{H}_0^{(1)}t\right]\widehat{V}\exp\left[-i\hbar^{-1}\widehat{H}_0^{(1)}t\right]. \end{aligned} \quad (4.5)$$

Тогда приближенное решение уравнения (4.5) можно представить в виде

$$\widehat{\rho}_I(t) = -\frac{1}{\hbar^2}\int_0^t\int_0^{t'}[V_I(t'),[V_I(t''),\widehat{\rho}_I(0)]]dt''dt'. \quad (4.6)$$

Начальная матрица плотности $\langle JM|\widehat{\rho}(0)|J'M'\rangle$ может быть выбрана в диагональной форме $\langle JM|\widehat{\rho}(0)|J'M'\rangle = \delta_{JJ'}\delta_{MM'}(1-\delta_{J0})/9$, с опустошенной населенностью синглетного состояния $|00\rangle$. Тогда для синглетного матричного элемента $\langle 00|\widehat{\rho}(t)|00\rangle = \rho_{00}(t)$ из (4.6) получаем

$$\rho_{00}(t) = \frac{2}{9}\sum_{J\neq 0,M}\left|\langle 00|V|JM\rangle\right|^2\frac{\left[1-\cos\left((E_{JM}-E_{00})t/\hbar\right)\right]}{(E_{JM}-E_{00})^2}, \quad (4.7)$$

где энергия нулевого приближения состояний $|JM\rangle$ определяется из (4.3):

$$E_{JM} = g\mu_B BM - J_{exc}(J(J+1) - 4), \quad (4.8)$$

а матричные элементы оператора возмущения

$$\left| \langle 00 | \widehat{V} | JM \rangle \right|^2 = \left| \langle 00 | \widehat{H}_0^{(2)} | JM \rangle \right|^2 + \left| \langle 00 | \widehat{V}_{SS} | JM \rangle \right|^2 + 2\text{Re} \langle 00 | \widehat{H}_0^{(2)} | JM \rangle \langle 00 | \widehat{V}_{SS} | JM \rangle \quad (4.9)$$

Входящие в (4.9) ненулевые матричные элементы это $\langle 00 | \widehat{V}_{SS} | 2M \rangle$ с $M = 0, \pm 2$ и $\langle 00 | \widehat{H}_0^{(2)} | 10 \rangle = -6^{-1/2} 2\mu_B [\Delta g B + (g + \Delta g) \Delta B]$. Таким образом, во втором порядке по возмущению $\widehat{V} = \widehat{H}_0^{(2)} + \widehat{V}_{SS}$ вклад от третьего – интерференционного слагаемого с удвоенной реальной частью отсутствует. Перемешивание спин-спинового и Δg -механизмов будет иметь место в теории возмущений более высокого порядка, или в общей теории, не предполагающей малости рассматриваемых типов магнитных взаимодействий по сравнению друг с другом. Следует отметить, что возмущение $\widehat{H}_0^{(2)}$ перемешивает между собой и состояния $|10\rangle$ и $|20\rangle$ так, что $\langle 10 | \widehat{H}_0^{(2)} | 20 \rangle = -(3^{-1/2} / 6) \mu_B [\Delta g B + (g + \Delta g) \Delta B]$, однако в рамках принятой модели прямого вклада в (4.9) это не дает, но может играть роль при включении дополнительного взаимодействия между состояниями $|JM\rangle$. В общем случае оператор $\widehat{H}_0^{(2)}$ перемешивает лишь состояния с одинаковой проекцией спина M , но различными J, J' :

$$\langle JM | \widehat{H}_0^{(2)} | JM \rangle = -\hbar \delta \omega \sum_m \left[C_{1m,11}^{JM} C_{1m,11}^{JM} - C_{1m,1-1}^{JM} C_{1m,1-1}^{JM} \right],$$

где $C_{j_1 m_1, j_2 m_2}^{JM}$ – коэффициенты Клебша-Гордона, а сдвиг частоты обусловлен двумя «дельта-механизмами»: $\delta \omega = \mu_B [g \Delta B + \Delta g (B + \Delta B)] / \hbar$.

Общее решение спиновой задачи в операторной форме известно даже в случае явного учета [40] актов аннигиляции в спиновой динамике

$$\widehat{\rho}(t) = \exp(-K_{-1} t) \exp(\widehat{K} t) \widehat{\rho}(0) \exp(\widehat{K}^* t), \quad (3.10)$$

где неэрмитовы операторы \widehat{K} и \widehat{K}^* определены выражениями

$$\hat{K} = -\frac{i}{\hbar} \left(\hat{H} - i \frac{\hbar}{2} \hat{\Lambda} \right), \quad \hat{K}^* = \frac{i}{\hbar} \left(\hat{H} + i \frac{\hbar}{2} \hat{\Lambda} \right),$$

а $\hat{\Lambda} = K_s |00\rangle\langle 00|$ – оператор Т-Т-аннигиляции, K_s – скорость ее элементарного акта, K_{-1} – скорость неаннигиляционного распада когерентной Т-Т-пары. Скорость распада K_{-1} может быть отождествлена со скоростью десорбции Т-молекулы в объем вне наночастицы, либо со скоростью ее спиновой релаксации – в зависимости от того, какая из этих двух скоростей больше. Однако практическая реализация операторной формы (3.10) в полном базисе $|JM\rangle$ спиновых состояний Т-Т-пары может быть осуществлена, в отличие от [40], лишь численными методами, по причине большого размера матрицы $\langle JM' | \rho | JM \rangle$. Использование теории возмущений различного порядка по взаимодействию $\hat{V} = \hat{H}_0^{(2)} + \hat{V}_{ss}$ удобно еще и потому, что позволяет представить в явном виде и проследить вклад различных механизмов в общую спиновую динамику Т-Т-пары, а также выявить эффекты интерференции между ними, как, например, это было сделано на основе выражения (9). Последовательный переход от (3.10) к (3.7), по-видимому, возможен, и может быть осуществлен, например, в результате частичного разложения операторных экспонент (10) с учетом всех коммутационных соотношений между операторами.

Кросс-аннигиляция с двумерной диффузией на сферической поверхности

Одночастичная функция Грина $G(\theta, \varphi, t | \theta', \varphi', \tau)$ уравнения диффузии на поверхности сферы радиуса R с коэффициентом диффузии $D_\Omega = D_R / R^2$ в угловом пространстве $\Omega = (\theta, \varphi)$ и начальным условием в момент τ

$$G(\theta, \varphi, \tau | \theta', \varphi', \tau) = (1 / 2\pi) \delta(\cos \theta - \cos \theta') \delta(\varphi - \varphi'). \quad (3.11)$$

имеет вид [45]

$$G(\theta, \varphi, t | \theta', \varphi', \tau) = \frac{1}{4\pi R^2} \sum_l (2l+1) \exp[-D_\Omega l(l+1)(t-\tau)] P_l(\cos \beta_1), \quad (3.12)$$

где $\cos \beta_1 = \cos \theta \cos \theta' + \sin \theta \sin \theta' \cos(\varphi - \varphi')$, а $P_l(\cos \beta_1)$ – полином Лежандра степени l .

В условиях диффузии обеих Т-молекул на сфере S_R для аддитивной магниточувствительной части $K(\Omega'_1, \Omega'_2)$ константы скорости бимолекулярной реакции Т-Т-аннигиляции можем записать [45]

$$K(\Omega'_1, \Omega'_2) = \int_0^\infty dt \iint_{S_R} U(l(\Omega_1, \Omega_2)) \rho_{00}(\Omega_1, \Omega_2, t) G(\Omega_1, t | \Omega'_1) G(\Omega_2, t | \Omega'_2) \exp[-(K_s + K_{-1})t] R^4 d^2\Omega_1 d^2\Omega_2, \quad (3.13)$$

где $d^2\Omega_j = \sin \theta_j d\theta_j d\varphi_j$, $l(\Omega_1, \Omega_2) = R\sqrt{2(1 - \cos \beta_2)}$ – расстояние между двумя точками на сфере радиуса R ; $\cos \beta_2 = \cos \theta_1 \cos \theta_2 + \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2)$; $U(l) = U_0 \exp(-2l/l_0)$ – скорость элементарного акта ТТА.

В случае, когда одна из Т-молекул неподвижна (локализована на магнитном полюсе наночастицы, например), угол $\beta_2 = \theta$, а выражение (3.13) значительно упрощается

$$K(B(0) | \Omega') = \int_0^\infty dt \int_{4\pi} U(l(\Omega)) \rho_{00}(B(\Omega), t) G(\Omega, t | \Omega') \exp[-(K_s + K_{-1})t] R^2 d^2\Omega. \quad (3.14)$$

На рис. 4.1-4.2 представлены результаты расчетов относительных изменений $\gamma = [K(B(0)) - K(0)] / K(0)$ магнитозависимой части $K(B(0) | \Omega')$ константы скорости Т-Т-аннигиляции, выполненных на основе (12), (14) для различных значений коэффициента диффузии мобильной триплетной молекулы (рис.1) и радиусов ферромагнитной наночастицы (рис. 2). Предполагалось, что g -факторы Т-молекул имели близкие значения, но неоднородность магнитного поля на поверхности наночастицы учитывалась в явном виде посредством выражения: $\mathbf{B}(\theta) = \mathbf{B}(0)(3\cos^2 \theta - 1)$, где $\mathbf{B}(0) = \mu_B / R^3$. Таким образом, во внимание принимались как взаимодей-

ствия тонкой энергетической структуры триплетов, связанные с оператором спин-спинового взаимодействия $\widehat{V}_{SS} = -\widehat{S}_1 \widehat{D}_1 \widehat{S}_1 - \widehat{S}_2 \widehat{D}_2 \widehat{S}_2$, так и своеобразный дельта В-механизм (или $\text{grad} B(\mathbf{r})$ -механизм) влияния полевой неоднородности на спиновую динамику молекулярной Т-Т-пары.

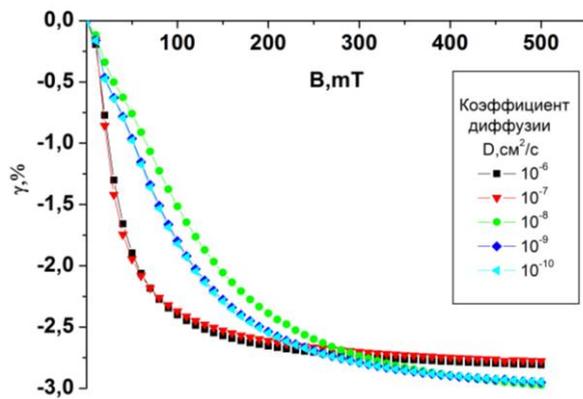


Рисунок 4.1. Относительные изменения магнитозависимой части константы скорости аннигиляции Т-состояний молекул на поверхности ферромагнитной наночастицы радиуса $R=10$ нм для различных значений коэффициента поверхностной диффузии D (на врезке). Расчеты на основе формул (4.12) и (4.14). Значение частоты обменного взаимодействия $\omega_{exc} = |J_{exc}(J(J+1)-4)|/\hbar = 3.5$ ГГц.

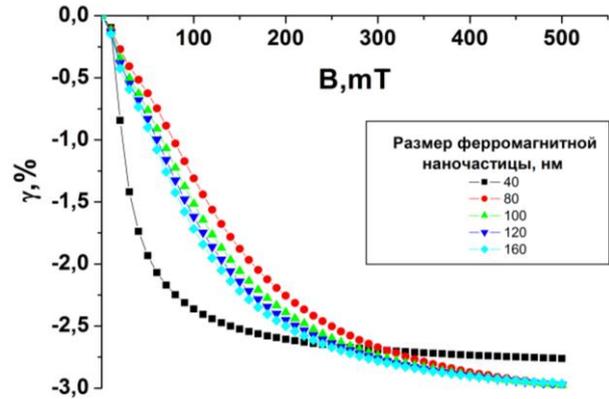


Рисунок 4.2. Относительные изменения магнитозависимой части константы скорости аннигиляции Т-состояний молекул на поверхности ферромагнитной наночастицы для различных значений ее радиуса R (на врезке). Коэффициент поверхностной диффузии мобильной молекулы $D=10^{-6}$ см²/с. Расчеты на основе выражений (4.12) и (4.14). Значение частоты обменного взаимодействия $\omega_{exc} = 3.5$ ГГц.

При значениях обменной частоты $\omega_{exc} = |J_{exc}(J(J+1)-4)|/\hbar > 5$ ГГц и коэффициенте поверхностной диффузии мобильной молекулы $D=10^{-6}$ см²/с в области малых значений индукции $B(0)$ магнитного поля наблюдался положительный эффект – рост константы K (около 1%) с увеличением поля $B(0)$ на полюсе наночастицы.

5. Спин-селективная кросс-аннигиляция диффузионно-подвижных квазичастиц в оболочке намагниченного нанокора

В данном разделе приведен пример построения математической модели кинетики спин-селективной аннигиляции частиц двух сортов с дистанцион-

но зависящей скоростью реагирования, активированного их диффузией в цилиндрическом или шаровом слое, окружающем намагниченный кор нанометрового радиуса. Использовано приближенное представление двух-частичной матрицы плотности в виде произведения спиновой части и функции Грина диффузионной задачи с отражающими границами. Получены одностичные функции Грина в цилиндрическом и шаровом слое в системе координат, связанной с аксиально-симметричным полем однородно намагниченного кора. Предложенная модель может быть использована для описания кинетики спин-селективных реакций, таких, например, как триплет-триплетная аннигиляция экситонов, или тушение триплет-возбужденных молекул дублетными ловушками в слоистых нанодисперсных системах с намагниченными включениями цилиндрической или шаровой формы.

Ключевые слова: диффузионная кинетика, аннигиляция электронных возбуждений, цилиндрический нанослой, сферическая оболочка, функция Грина задачи Неймана для уравнения диффузии

Кинетика реакций с участием диффузионно-подвижных молекул, или квазичастиц-экситонов в пространственных областях нанометрового размера существенно зависит от формы поверхности, ограничивающей реакционный объем [1]-[10]. В разделе 1 и работе [29] было показано, как наличие границы нанореактора простейшей формы (диск и шар) увеличивает вероятность сближения частиц до расстояний, на которых обеспечивается «включение» механизма той или иной реакции аннигиляции/рекомбинации с коротким радиусом действия. Описание кинетики реакций в дисперсных структурах и коллоидных растворах [11]-[13], [21], [23]-[24] с учетом размеров и форм полостей или нановключений [1], [11]-[13], [24] может быть произведено с использованием итоговых выражений работы [29]. Особый случай возникает, когда реакционная зона представляет собой тонкую оболочку, охватывающую непроницаемый для молекул цилиндр или шар. В отличие от геометрии, рассмотренной в [29], в таких оболочечных системах проявляют себя две граничные несвязанные поверхности малых (нанометровых) радиусов. Кроме того, при намагничивании ферромагнитного цилиндрического корда или шарового кора, возникающее в оболочке магнитное поле влияет на развитие спин-селективных реакций с участием парамагнитных молекул или триплетных экситонов. В этой связи, актуальным

является детальное описание кинетики реакций в оболочечных системах с нарушенной осевой или сферической симметрией в результате наличия в них поля намагниченной сердцевины.

В данном разделе рассматриваются слоистые цилиндр и шар, в оболочках которых могут свободно перемещаться частицы двух сортов (молекулы или квазичастицы-экситоны), с различными коэффициентами диффузии D_1 и D_2 , взаимно аннигилирующие при их сближении на радиус взаимодействия.

Поляризованный кор наноструктуры создает в пространстве вокруг себя неоднородное поле, нарушающее (понижающее) симметрию системы. В том случае, когда речь идет о магнитной поляризации (намагниченном коре), то есть кор образован из ферромагнитного материала, возникающее в оболочке магнитное поле не влияет на характер движения частиц в слое существенным образом. В то же время, спиновая динамика молекул с ненулевым электронным или ядерным магнитным моментом, зависит от величины индукции \mathbf{V} магнитного поля, в общем случае – пространственно неоднородного. В ряде случаев пространственная и спиновая динамика частиц могут рассматриваться независимо друг от друга. Однако выход реакции спин-селективной аннигиляции будет определяться обоими факторами – и спиновым и пространственным. В рассматриваемом ниже случае скорость реакции будет зависеть от расположения \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 реагентов в тех или иных частях слоя в момент времени t , «помеченных» векторами $\mathbf{V}(\mathbf{r}_1)$ и $\mathbf{V}(\mathbf{r}_2)$ индукции магнитного поля. Вводя координатно-спиновой оператор плотности $\hat{\rho}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t | \mathbf{V}(\mathbf{r}_1), \mathbf{V}(\mathbf{r}_2))$, определяющий скорость пополнения населенности благоприятного для реакции спинового состояния $|JM\rangle$ пары реагентов (J , M – квантовые числа суммарного спинового момента и его z-проекции), для константы скорости $K(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2)$ спин-селективной аннигиляции триплетных (Т) состояний можем записать

$$K(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) = \int_0^t dt \iint_{\Delta V_R} U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \frac{1}{2} \text{Tr} \left\{ \hat{P}_S, \hat{\rho}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t | \mathbf{V}(\mathbf{r}_1), \mathbf{V}(\mathbf{r}_2)) \right\}_+ d^3 r_1 d^3 r_2, \quad (5.1)$$

где $\text{Tr}\{\widehat{P}_s, \widehat{\rho}\}_+ = \sum_{J,M} \langle JM | (\widehat{P}_s \widehat{\rho} + \widehat{\rho} \widehat{P}_s) | JM \rangle = \langle 00 | \widehat{\rho} | 00 \rangle$, а $\widehat{P}_s = |00\rangle\langle 00|$ – оператор проектирования на синглетное спиновое состояние Т-Т-пары реагентов; $\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2$ – начальные положения мобильных частиц.

Описание кинетики спин-селективной аннигиляции триплетных электронных возбуждений в потенциальном поле $V(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ может быть произведено на основе оператора плотности $\widehat{\rho}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$ (явную зависимость оператора от индукции поля \mathbf{B} здесь не выделяем), удовлетворяющего следующему уравнению со спин-гамильтонианом $\widehat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ Т-Т-пары и транспортным оператором Фоккера-Планка (оператором диффузии в пространстве слоя с коэффициентом D_j) [36]

(5.2)

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \widehat{\rho}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = & -\frac{i}{\hbar} \left[\widehat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \widehat{\rho}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) \right] - \Gamma \widehat{\rho}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) + \\ & + \sum_{j=1}^2 D_j \text{div} \left(\nabla_j + \frac{1}{k_B T} \nabla_j V \right) \widehat{\rho}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) - \frac{1}{2} U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \left\{ \widehat{\rho}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) \widehat{P}_s + \widehat{P}_s \widehat{\rho}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) \right\}. \end{aligned}$$

Здесь функция $U(r)$ – дистанционно-зависящая скорость элементарного акта аннигиляции. Спин-гамильтониан Т-Т-пары $\widehat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ имеет вид [28], [36]

$$H = g_1 \mu_B B(\mathbf{r}_1) S_{1Z} + g_2 \mu_B B(\mathbf{r}_2) S_{2Z} - 2J_{exc}(r_{12}) \mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_1 \mathbf{D}(\Omega_1) \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2 \mathbf{D}(\Omega_2) \mathbf{S}_2. \quad (5.3)$$

Первые два слагаемых определяют зеемановское взаимодействие одиночных триплетов (с различными g-факторами g_1 и g_2) Т-Т-пары с локальным магнитным полем индукции $B(\mathbf{r}_j)$, создаваемым ферромагнитной наночастицей в точках размещения молекул 1 и 2, третье – межмолекулярное обменное взаимодействие с обменным интегралом $J_{exc}(r_{12})$, зависящим от расстояния r_{12} между триплетными парами, а два последних – внутритриплетное спин-спиновое взаимодействие. Операторы $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2$ – векторные операторы электронных спинов молекул 1 и 2; $\mathbf{D}(\Omega_{1(2)})$ – тензор магнитного диполь-дипольного взаимодействия; $\Omega_{1(2)}$ – угловые параметры; μ_B – магнетон Бора. Гамильтониан $H_{ss} = -\mathbf{S}_1 \mathbf{D}_1 \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2 \mathbf{D}_2 \mathbf{S}_2$ спин-спинового взаимодействия учитывает только магнитодипольное внутримолекулярное взаимодействие, межтриплетное спин-спиновое взаимодействие полагается ма-

лым из-за относительно большого радиуса молекулярной пары. Оператор обменного взаимодействия диагонален в парном базисе $|JM\rangle$ состояний суммарного электронного спина $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$ Т-Т-пары. На больших межмолекулярных расстояниях r величина обменного интеграла быстро падает, устремляясь к нулю в пределе: $J_{exc}(r) \rightarrow 0$.

В приближении тонкого слоя диффузионное движение частиц может рассматриваться в аксиально-симметричном потенциальном поле $V(\theta)$ с одной угловой переменной θ и фиксированным радиусом R [40]. В случае, когда диффузионные потоки определяются градиентами плотности начального распределения, а не градиентами, сформированными дистанционной аннигиляцией, можно полагать – при достаточно малой скорости аннигиляции, – что диффузия происходит практически независимо от реакции. Тогда оператор плотности $\hat{\rho}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$ можно представить в факторизованном виде $\hat{\rho}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = \hat{\rho}_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)G_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$, где $G_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$ – двухчастичная функция Грина уравнения Фоккера-Планка для бесспиновых частиц, не вступающих в реакцию друг с другом.

*Модель реакции с диффузией в цилиндрическом слое
кругового сечения*

Рассмотрим кольцевое сечение $\sigma_{R_1 R_2}$, с нанометровыми радиусами R_1 и R_2 (рис. 5.1), оболочки бесконечного кругового цилиндра (анализ случая цилиндра конечной длины не связан с существенными усложнениями рассматриваемой задачи), с двумя свободно мигрирующими в ней частицами разного сорта, с различными коэффициентами диффузии D_1 и D_2 . Для аннигиляционных реакций электронно-возбужденных молекул, или экситонов Френкеля, типичен механизм дистанционного реагирования с изотропной скоростью $U(r_{12})$, зависящей от расстояния $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ между частицами 1 и 2. Дистанционные зависимости скорости $U(r_{12})$ обычно аппроксимируются степенными или экспоненциальными функциями [16]-[26]. В последнем случае экспоненциальной дистанционной зависимости скорости $U(r)$, характерной для обменного взаимодействия частиц-реагентов [19]-[20], [25]-[26] можно записать

$$U(r) = U_0 \exp[-2(r - r_0) / L],$$

где r_0, L – радиус максимального сближения реагентов и характерный масштаб перекрытия их электронных оболочек, соответственно.

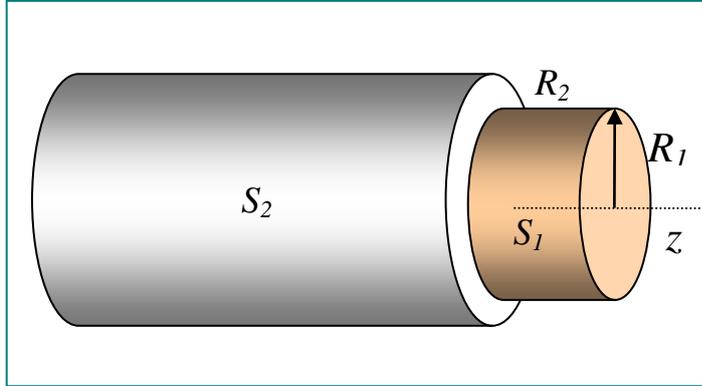


Рисунок 5.1. Цилиндрическая нанооболочка кругового сечения σ_{R_1, R_2} с диффундирующими и аннигилирующими частицами и отражающими границами – поверхностями S_1 и S_2 .

Кинетическое уравнение для зависящей от времени t двухчастичной функции Грина $G_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$ ($\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 \in \sigma_{R_1, R_2} \times z_\infty$) уравнения свободной диффузии в слое в этом случае может быть записано в виде [29]

$$\frac{\partial}{\partial t} G_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = D_1 \nabla_1^2 G_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) + D_2 \nabla_2^2 G_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t), \quad (5.4)$$

где $\nabla_{1(2)}^2$ – трехмерный оператор Лапласа по координатам $\mathbf{r}_1(\mathbf{r}_2)$. Находясь вблизи одной из границ (цилиндрической поверхности) $S(R_1)$ или $S(R_2)$ области $\sigma_{R_1, R_2} \times z_\infty$ частица попадает в иные условия для ее аннигиляции с другой частицей, по сравнению со случаем области без границ.

Подставим оператор $\hat{\rho}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = \hat{\rho}_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) G_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$ в (5.2) и будем полагать выполненным приближенное равенство

$$\sum_{j=1}^2 D_j \nabla_j^2 \hat{\rho}_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) G_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) \approx \hat{\rho}_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) \sum_{j=1}^2 D_j \nabla_j^2 G_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t),$$

справедливость которого вытекает из малости градиентов $\nabla_j \hat{\rho}_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$, обеспечивающих выполнение неравенств

$$\sum_{j=1}^2 D_j \nabla_j \hat{\rho}_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) \nabla_j G_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) \ll \hat{\rho}_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) \sum_{j=1}^2 D_j \nabla_j^2 G_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t),$$

и

$$G_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) \sum_{j=1}^2 D_j \nabla_j^2 \hat{\rho}_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) \ll \hat{\rho}_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) \sum_{j=1}^2 D_j \nabla_j^2 G_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t).$$

Тогда, с учетом уравнения (5.2), получаем следующее уравнение для спинового оператора плотности $\hat{\rho}_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$, не содержащее ни лапласиана, ни других производных по координатам $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = & -\frac{i}{\hbar} \left[\hat{H}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2), \hat{\rho}_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) \right] - \\ & -\Gamma \hat{\rho}_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) - \frac{1}{2} U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \left\{ \hat{\rho}_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) \hat{P}_S + \hat{P}_S \hat{\rho}_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) \right\}. \end{aligned} \quad (5.5)$$

Таким образом, пространственные переменные $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2$ в операторе $\hat{\rho}_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$ становятся параметрами. Решение операторного уравнения (2.5) может быть произведено методами, изложенными в работах [36], [28], [40]. В частности, в случае реакции аннигиляции триплетных (Т) возбуждений по синглетному каналу получаем

$$\hat{\rho}_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = \exp[-\Gamma t] \exp(\hat{K}t) \hat{\rho}_0(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, 0) \exp(\hat{K}^*t), \quad (5.6)$$

где неэрмитовы эволюционные операторы

$$\begin{aligned} \hat{K}(\mathbf{B}(\mathbf{r}_1), \mathbf{B}(\mathbf{r}_2)) = & -\frac{i}{\hbar} \left(\hat{H}(\mathbf{B}(\mathbf{r}_1), \mathbf{B}(\mathbf{r}_2)) - i \frac{\hbar}{2} \hat{\Lambda}(r_{12}) \right), \\ \hat{K}^*(\mathbf{B}(\mathbf{r}_1), \mathbf{B}(\mathbf{r}_2)) = & \frac{i}{\hbar} \left(\hat{H}(\mathbf{B}(\mathbf{r}_1), \mathbf{B}(\mathbf{r}_2)) + i \frac{\hbar}{2} \hat{\Lambda}(r_{12}) \right). \end{aligned}$$

учитывают в явном виде влияние аннигиляции на спиновую динамику Т-Т-пары через оператор

$$\hat{\Lambda}(r_{12}) = \frac{1}{2} U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \hat{P}_S.$$

На рис. 5.2-5.3 в качестве примера представлена временная зависимость матричного элемента $\langle 00 | \hat{\rho}_0(t) | 00 \rangle$ определяющего населенность син-

глетного состояния Т-Т пары при различных индукциях магнитного поля В в приближении малой скорости аннигиляции и слабого взаимодействия тонкой структуры [27]. На рис. 5.4 отражены аналогичные зависимости, но уже в случае дельта g механизма спиновой динамики и явного учета аннигиляции в уравнении (2.5) [36], [28], [40].

Специфика кинетики реакций в наноразмерных системах заключается в проявлении влияния границ на характер протекания процесса. Если решение уравнения (5.3) для двухчастичной функции Грина $G_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$ получено, константа скорости $K(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2)$ спин-селективной бимолекулярной реакции представляется следующим интегралом

$$K(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) = \int_0^\infty dt \iint_{\Delta V_R} U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \frac{1}{2} \text{Tr} \left\{ \hat{P}_S, \hat{\rho}_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t | \mathbf{B}(\mathbf{r}_1), \mathbf{B}(\mathbf{r}_2)) \right\}_+ G_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t | \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) d^3 r_1 d^3 r_2 \quad (5.7)$$

Данное выражение (5.7) – точное, в рамках поставленной задачи, в которой основное внимание фокусируется на проявлении влияния на кинетику границ S_1, S_2 области ΔV_R . Радиус-векторы $\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2$ в (5.7) задают начальные положения частиц 1 и 2. Таким образом, удельная скорость $K(t | \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2)$ бимолекулярной реакции параметрически зависит от начальной конфигурации $\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2$ пары частиц. Включение в (5.4) аннигиляционного слагаемого $-U(r_{12})G_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$ позволило бы рассматривать и случай однородного начального распределения реагентов, при котором зависимость от начальных параметров $\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2$ в (5.6) не имела бы места. Однако получение точного аналитического решения для функции Грина $G_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$ в таком случае являлось бы сложной задачей. Критерием слабой аннигиляции в рассматриваемой задаче может служить следующее неравенство для амплитуды скорости $U_0 = \max U(r_{12})$: $U_0 \ll D_{1(2)} / R_{1(2)}^2$. При его выполнении уравнение для двухчастичной функции Грина $G_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$ распадается на два независимых уравнения диффузии для каждой из частиц, в соответствии с чем, функция Грина $G_2^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$ факторизуется по координатам этих частиц: $G_2^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = G_1(\mathbf{r}_1, t)G_1(\mathbf{r}_2, t)$. Тогда представление (5.7) для константы скорости $K(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2)$ бимолекулярной реакции принимает вид

(5.8)

$$K(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) = \int_0^\infty dt \iint_{\Delta V_R} U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \frac{1}{2} \text{Tr} \{ \hat{P}_S, \hat{\rho}_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) \}_+ G_1(\mathbf{r}_1, t | \mathbf{r}'_1) G_1(\mathbf{r}_2, t | \mathbf{r}'_2) d^3 r_1 d^3 r_2,$$

а учет реакции в таком подходе производится через функцию скорости $U(r_{12})$, которая присутствует как фактор в подинтегральном выражении (5.8) и, помимо этого, входит в оператор $\hat{\rho}_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$ – как это следует из уравнения (5.5).

В приближенных вариантах модели можно считать что оператор

$$\hat{\Lambda}(r_{12}) = U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \hat{P}_S / 2$$

не зависит от расстояния между частицами r_{12} : $2\hat{\Lambda} = \langle U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \rangle \hat{P}_S$, где средняя по расстояниям скорость аннигиляции $\langle U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) \rangle = K_S = \text{const}$, или в другом – времязависящем случае $\langle U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) G_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2 | t) \rangle = \chi(t)$. Если вместо двух значений индукции магнитного поля $\mathbf{B}(\mathbf{r}_1)$ и $\mathbf{B}(\mathbf{r}_2)$ использовать их среднее $\langle \mathbf{B}(\mathbf{r}_j) \rangle = \mathbf{B}$, спиновой оператор плотности $\hat{\rho}_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$ утрачивает какую бы то ни было зависимость от координат частиц: $\hat{\rho}_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = \hat{\rho}_0(t | \mathbf{B})$. Это дает возможность перейти к ранее развиваемому в [27]-[28], [36], [40] формализму не зависящей от спина удельной скорости $\chi(t | \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2)$ бимолекулярной реакции

$$\chi(t | \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) = \iint_{\Delta V_R} U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) G_1(\mathbf{r}_1, t | \mathbf{r}'_1) G_1(\mathbf{r}_2, t | \mathbf{r}'_2) d^3 r_1 d^3 r_2$$

и записать выражение (5.8) для константы скорости аннигиляции в виде

$$K(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) = \int_0^\infty \frac{1}{2} \text{Tr} \{ \hat{P}_S, \hat{\rho}_0(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) \}_+ \chi(t | \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) dt. \quad (5.8')$$

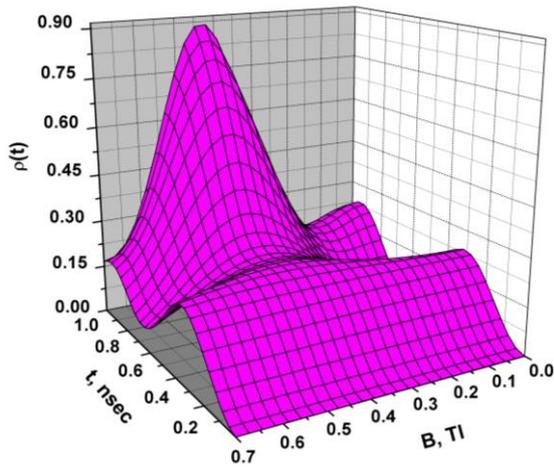


Рисунок 5.2. Эволюция населенности $\langle 00 | \hat{\rho}_0(t) | 00 \rangle$ синглетного состояния Т-Т-пары, рассчитанная в рамках модели регулярной спиновой динамики, во втором порядке теории возмущений по внутримолекулярным спин-спиновому и обменному взаимодействию, в пределе малой скорости аннигиляции в зависимости от индукции B магнитного поля [27]. Частота обменного расщепления $\omega_j = 10^{10} \text{ c}^{-1}$.

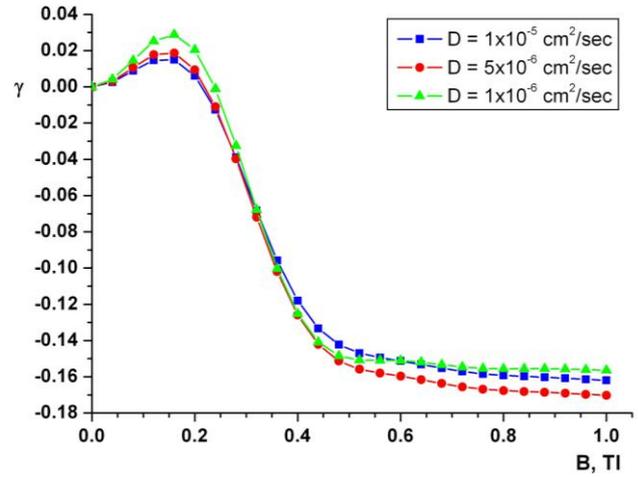


Рисунок 5.3. Относительные изменения константы скорости триплет-триплетной аннигиляции в магнитном поле индукции B для различных значений коэффициента диффузии D от 10^{-6} до $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{c}$ в цилиндрической поре радиуса $R_2 = 6 \text{ nm}$. Расчет спиновой динамики произведен во втором порядке по спин-спиновому взаимодействию [27]. $\gamma = (K(B) - K(0)) / K(0)$. $L = 1 \text{ A}$, $U_0 = 10^{11} \text{ c}^{-1}$, $\varphi_0 = \pi/9$, $r_0 = 2 \text{ nm}$, $z_0 = 2 \text{ nm}$.

На рис. 5.2 представлена типичная временная зависимость населенности $\langle 00 | \hat{\rho}_0(t) | 00 \rangle$ синглетного состояния Т-Т-пары в магнитном поле индукции B , рассчитанная в рамках модели спиновой динамики, определяемой внутримолекулярным спин-спиновым и обменным взаимодействием во втором порядке теории возмущений и в пределе малой скорости аннигиляции [27]. На рис. 5.3 показаны относительные изменения $\gamma = (K(B) - K(0)) / K(0)$ константы скорости триплет-триплетной аннигиляции в магнитном поле индукции B для различных значений коэффициента диффузии D – от 10^{-6} до $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{c}$ в цилиндрической поре, в той же модели спиновой динамики, что и для рис. 2 [27]. Картина для магнитного эффекта $\gamma(B)$ на рис. 5.3 типична для экситоногенной кристаллической среды и не отражает явным образом специфику пространственной границы наноцилиндра.

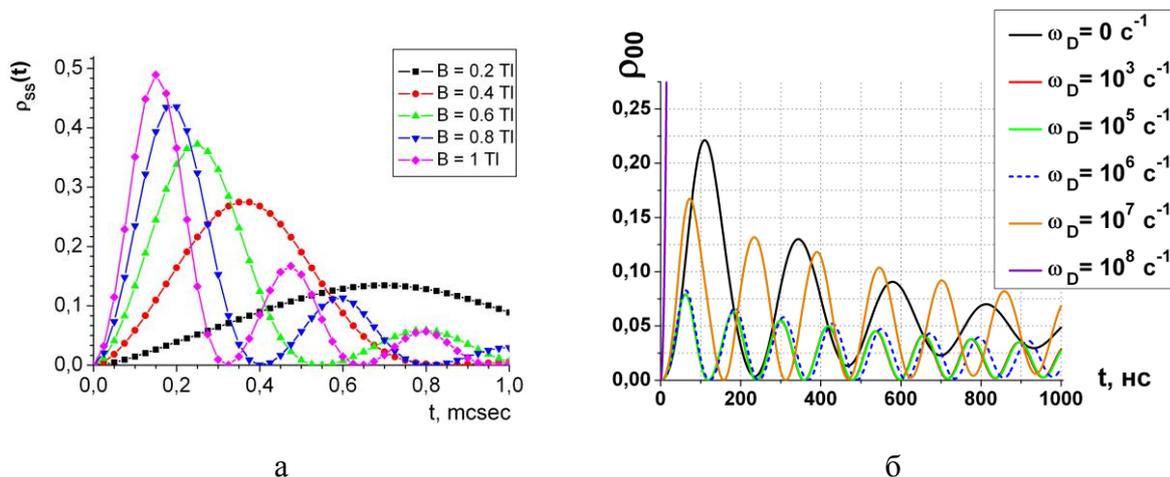
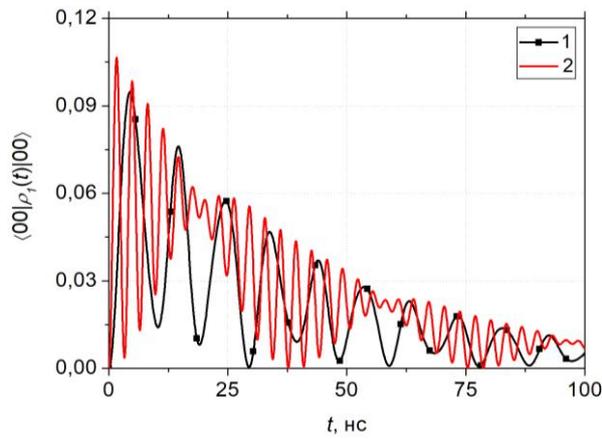


Рисунок 5.4. Дельта g механизм спиновой динамики [18]. Временные зависимости населенности $\rho_{ss} = \rho_{00}(t)$ синглетного состояния ТТ-пары в магнитном поле (а) различной индукции B без учета спин-спинового взаимодействия $\omega_{ss} = \omega_D = 0$ и (б) в поле с индукцией $B=0.8$ Тл и различных частотах $\omega_{ss} = \omega_D$ для резонансной смеси трех квазивырожденных состояний $|00\rangle$ и $|10\rangle, |20\rangle$. $\omega_{exc} = 2 \cdot 10^7 \text{ c}^{-1}$

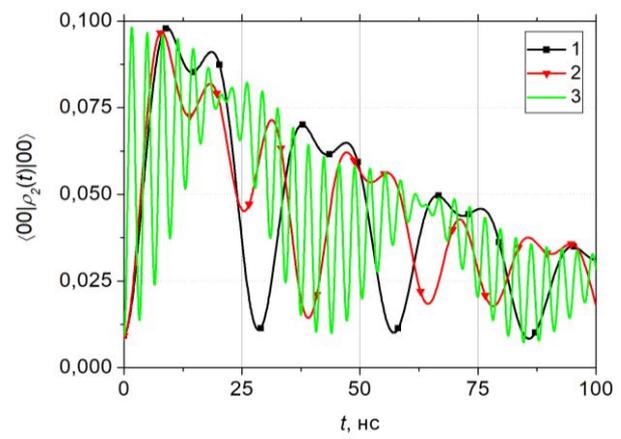
При реализации дельта g механизма спиновой динамики (рис. 5.4) [28] осцилляции населенности синглетного состояния Т-Т-пары происходят на более низких частотах порядка десятков МГц – в противоположность высокочастотным колебаниям рис. 5.2. Это связано с малыми различиями g-факторов взаимодействующих молекул двух сортов, проявляющимися лишь в третьей значащей цифре.

На рис. 5.5 показаны различия временных зависимостей $\langle 00 | \hat{\rho}_{1(2)}(t) | 00 \rangle$ при развитии спиновой динамики Т-Т-пары в пространственных областях различной геометрии [40]: 1) в круговой области малого радиуса (рис. 5.5а) и 2) в кольце большого радиуса (рис. 5.5б) – когда обменным взаимодействием молекул можно пренебречь.

При однородной поперечной намагниченности \mathbf{M} корда, в слое-нанореакторе возникает соответствующее магнитное поле, симметричное относительно диаметра сечения, а круговая симметрия такой системы понижается. В этих условиях одночастичная функция Грина $G_1(r, \varphi, z, t)$ диффузионного оператора



а
 $\omega_{SS} : 10^7$ (1) и 10^9 (2) с^{-1}



б
 $\omega_{SS} : 10^5$ (1), 10^8 (2) и 10^9 (3) с^{-1} .

Рисунок 5.5 Кинетика населенности синглетного спинового состояния молекулярной Г-Г-пары в круговой области с учетом межмолекулярного обменного взаимодействия $\omega_{exc}=10^8 \text{ с}^{-1}$ (а), а также в кольцевой зоне нанореактора (б), при различных g -факторах молекул и различных частотах внутритриплетного спин-спинового взаимодействия ω_{SS} . Значения других параметров: $\Delta g = 0.005$, $B_1=1$, $B_2=0,5$ Тл, $\omega_{SS}^{(1)} = \omega_{SS}^{(2)} = \omega_{SS}$, $\Gamma_1=10^7 \text{ с}^{-1}$, $K_{1S}=10^7 \text{ с}^{-1}$, $K_{-1}=10^7 \text{ с}^{-1}$, $\Delta\varphi = \pi/6$ [40].

$$\hat{\Lambda}(r, \varphi, t) = \frac{\partial}{\partial t} - D \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right], \quad (5.9)$$

с граничными условиями на поверхностях $S(R_1)$, $S(R_2)$

$$\left[\frac{\partial}{\partial r} G_1(r, \varphi, z, t) \right]_{r=R_1, R_2} = 0$$

в цилиндрической системе координат с полярной осью, ориентированной вдоль вектора магнитного момента \mathbf{M} , может быть записана в виде

(5.10)

$$\begin{aligned} G_1(r, \varphi, z, t | r', \varphi', z') &= G_1(r, \varphi, t | r', \varphi') G_1^\infty(z, t | z') = \\ &= \left\{ \frac{1}{\pi(R_2^2 - R_1^2)} + \sum_{k=1}^{\infty} \exp \left[-D \cdot (\lambda_k^{(0)})^2 t \right] \frac{Z_0(\lambda_k^{(0)} r) Z_0(\lambda_k^{(0)} r')}{\pi \left[R_2^2 Z_0^2(\lambda_k^{(0)} R_2) - R_1^2 Z_0^2(\lambda_k^{(0)} R_1) \right]} \right\} G_1^\infty(z, t | z') + \\ &+ 2 \sum_{k,n=1}^{\infty} \frac{\exp \left[-D \cdot (\lambda_k^{(n)})^2 t \right] Z_n(\lambda_k^{(n)} r) Z_n(\lambda_k^{(n)} r') \cos n(\varphi - \varphi')}{\pi \left[\left(R_2^2 - n^2 / (\lambda_k^{(n)})^2 \right) Z_n^2(\lambda_k^{(n)} R_2) - \left(R_1^2 - n^2 / (\lambda_k^{(n)})^2 \right) Z_n^2(\lambda_k^{(n)} R_1) \right]} G_1^\infty(z, t | z') \end{aligned}$$

где цилиндрические функции

$$Z_n(\lambda_k^{(n)} r) = \lambda_k^{(n)} \left[J'_n(\lambda_k^{(n)} r) N_n(\lambda_k^{(n)} r) - N'_n(\lambda_k^{(n)} r) J_n(\lambda_k^{(n)} r) \right],$$

$\lambda_k^{(n)}$ – положительные корни уравнения

$$J'_n(\lambda_k^{(n)} R_1) N'_n(\lambda_k^{(n)} R_2) - J'_n(\lambda_k^{(n)} R_2) N'_n(\lambda_k^{(n)} R_1) = 0,$$

$J_n(x)$, $N_n(x)$ – функции Бесселя первого и второго рода индекса n .

Функция Грина $G_1^\infty(z, t | z')$ одномерного движения вдоль оси бесконечного цилиндра определяется выражением

$$G_1^\infty(z, t | z') = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left[-\frac{(z - z')^2}{4Dt}\right].$$

В отсутствие поперечной намагниченности цилиндра, т.е. в аксиально-симметричном случае, полярную ось цилиндрической системы координат можно провести через точку начального расположения частицы \mathbf{r}' . Тогда $\varphi' = 0$, $z' = 0$ и вместо (5.10) получаем

(5.11)

$$\begin{aligned} G_1(r, \varphi, z, t | r') &= G_1(r, \varphi, t | r') G_1^\infty(z, t | 0) = \\ &\left\{ \frac{1}{\pi(R_2^2 - R_1^2)} + \sum_{k=1}^{\infty} \exp\left[-D \cdot (\lambda_k^{(0)})^2 t\right] \frac{Z_0(\lambda_k^{(0)} r) Z_0(\lambda_k^{(0)} r')}{\pi \left[R_2^2 Z_0^2(\lambda_k^{(0)} R_2) - R_1^2 Z_0^2(\lambda_k^{(0)} R_1) \right]} \right\} G_1^\infty(z, t | 0) + \\ &+ 2 \sum_{k,n=1}^{\infty} \frac{\exp\left[-D \cdot (\lambda_k^{(n)})^2 t\right] Z_n(\lambda_k^{(n)} r) Z_n(\lambda_k^{(n)} r') \cos n\varphi}{\pi \left[\left(R_2^2 - n^2 / (\lambda_k^{(n)})^2 \right) Z_n^2(\lambda_k^{(n)} R_2) - \left(R_1^2 - n^2 / (\lambda_k^{(n)})^2 \right) Z_n^2(\lambda_k^{(n)} R_1) \right]} G_1^\infty(z, t | 0) \end{aligned}$$

Наконец после усреднения (5.11) по углу φ для радиально-симметричной функции Грина $G_1(r, z, t | r')$ можем записать

(5.12)

$$G_1(r, z, t | r') = G_1(r, t | r') G_1^\infty(z, t | 0) =$$

$$= \left\{ \frac{1}{\pi(R_2^2 - R_1^2)} + \sum_{k=1}^{\infty} \exp\left[-D \cdot (\lambda_k^{(0)})^2 t\right] \frac{Z_0(\lambda_k^{(0)} r) Z_0(\lambda_k^{(0)} r')}{\pi \left[R_2^2 Z_0^2(\lambda_k^{(0)} R_2) - R_1^2 Z_0^2(\lambda_k^{(0)} R_1) \right]} \right\} G_1^\infty(z, t | z').$$

В общем случае необходимо использовать функцию Грина (5.10).

Расстояние $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ между частицами 1 и 2 находим через координаты этих частиц $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| = \left[r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2) + (z_2 - z_1)^2 \right]^{1/2}$.

В работе [17] рассмотрена задача квазидвумерной резонансной безызлучательной передачи энергии возбуждения в донор-акцепторной паре адсорбированных молекул в результате генерации поверхностного экситона. Уже в этой работе отмечалось, что если радиус R_a зоны окружения акцептора не может считаться малым по сравнению с характерной диффузионной длиной $L = \sqrt{D\tau}$ (τ – время жизни экситона), а внешний радиус зоны блуждания экситона $R_b \sim R_a$, важен учет отражения мигрирующей квазичастицы от границ с радиусами R_a и R_b . Этот случай может быть физически реализован при появлении области притяжения $R_a \leq r \leq R_b$ поверхностного экситона к молекуле-адсорбату. При такого рода условиях *surface*-экситон блуждает в образовавшейся потенциальной яме кольцевой формы до тех пор, пока не произойдет его дистанционного поглощения адсорбированным молекулярным центром акцепторного типа, либо он не дезактивируется спонтанно (со скоростью $1/\tau$). Для функции Грина $G_1(r, t | r')$ в этом случае было использовано выражение вида (5.12).

Для вычисления интеграла (5.8), определяющего скорость $K(t | \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2)$ бимолекулярной реакции, можно воспользоваться общим выражением (5.10) для функции Грина с произвольным направлением полярной оси, проходящей через диаметр кругового сечения. Именно так приходится действовать при наличии поперечного поля в кольцевом слое. Однако, в осесимметричном случае гораздо проще использовать функцию Грина в форме (5.11), вводя угол α между полярными осями, проведенными через начальные положения частиц 1 и 2. Тогда двухчастичная функция Грина $G_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$ может быть представлена в виде

$$G_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = G_1(r_1, \varphi_1, t | r'_1) G_1^\infty(z_1, t | z'_1) G_1(r_2, \varphi_2 - \alpha, t | r'_2) G_1^\infty(z_2, t | z'_2),$$

где одночастичные функции Грина $G_1(r_j, \varphi_j, t | r'_j)$, $j=1,2$ определяются выражением (5.11). Сдвиг по углу α можно производить не в угловом аргументе функции Грина, а в выражении, определяющем расстояние $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ между частицами. Поскольку (5.8) записывается в двух различных цилиндрических системах координат, для межчастичного расстояния теперь следует использовать выражение

$$r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| = \left[r_1^2 + r_2^2 - 2r_1r_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2 + \alpha) + (z_2 - z_1)^2 \right]^{1/2}.$$

Реакции с трехмерной диффузией в шаровом слое

Для областей в виде шаровых оболочек одночастичная функция Грина $G_1(r, \theta, \varphi; t)$, как и в случае однородного шара, определяется диффузионным оператором

$$\hat{\Lambda}(r, \theta, \varphi; t) = \frac{\partial}{\partial t} - D \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right], \quad (5.13)$$

однако теперь, граничные условия отвечающие краевой задаче Неймана (нулевой поток) приходится рассматривать на двух концентрических сферах $S(R_1), S(R_2)$. Тогда в сферической системе координат с осью z , ориентированной вдоль вектора магнитного момента \mathbf{M} (рис. 6), определяющего аксиальное поле в оболочке, функция Грина $G_1(r, \theta, \varphi, t)$ каждой из двух аннигилирующих частиц может быть записана в виде

$$\begin{aligned} G_1(r, \theta, \varphi, t | r', \theta', \varphi') = & \\ = & \left\{ \frac{3}{4\pi(R_2^3 - R_1^3)} + \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left[-D(\lambda_n^{(0)})^2 t\right] \frac{Z_{1/2}(\lambda_n^{(0)} r) Z_{1/2}(\lambda_n^{(0)} r')}{4\pi \sqrt{rr'} \int_{R_1}^{R_2} r Z_{1/2}^2(\lambda_n^{(0)} r) dr} \right\} + \\ & + \sum_{n,l=1}^{\infty} \sum_{m=0}^l \exp\left[-D(\lambda_n^{(l)})^2 t\right] \frac{(2l+1)(l-m)!}{2\pi(l+m)!} \frac{Z_{l+1/2}(\lambda_n^{(l)} r) Z_{l+1/2}(\lambda_n^{(l)} r')}{\sqrt{rr'} \int_{R_1}^{R_2} r Z_{l+1/2}^2(\lambda_n^{(l)} r) dr} \times \\ & \times P_l^m(\cos \theta) \cdot P_l^m(\cos \theta') \cos m(\varphi - \varphi') \end{aligned} \quad (5.14)$$

где $Z_{l+1/2}(\lambda_n^{(l)} r)$ – комбинация функций Бесселя полуцелого индекса

$$Z_{l+1/2}(\lambda_n^{(l)} r) = \left[\lambda_n^{(l)} J'_{l+1/2}(\lambda_n^{(l)} R_1) - J_{l+1/2}(\lambda_n^{(l)} R_1) / (2R_1) \right] N_{l+1/2}(\lambda_n^{(l)} r) - \left[\lambda_n^{(l)} N'_{l+1/2}(\lambda_n^{(l)} R_1) - N_{l+1/2}(\lambda_n^{(l)} R_1) / (2R_1) \right] J_{l+1/2}(\lambda_n^{(l)} r).$$

$P_l^m(\cos \theta)$ – присоединенные полиномы Лежандра; $\lambda_n^{(l)}$ – положительные корни уравнения $\lambda_n^{(l)} \cdot Z'_{l+1/2}(\lambda_n^{(l)} R_2) - Z_{l+1/2}(\lambda_n^{(l)} R_2) / (2R_2) = 0$.

$$\int_{R_1}^{R_2} r Z_{l+1/2}^2(\lambda_n^{(l)} r) dr = \left[\frac{1}{2} R_2^2 \left(2 - (l + 1/2)^2 / (\lambda_n^{(l)} R_2)^2 \right) Z_{l+1/2}^2(\lambda_n^{(l)} R_2) \right] - \left[\frac{1}{2} R_1^2 \left(2 - (l + 1/2)^2 / (\lambda_n^{(l)} R_1)^2 \right) Z_{l+1/2}^2(\lambda_n^{(l)} R_1) \right]$$

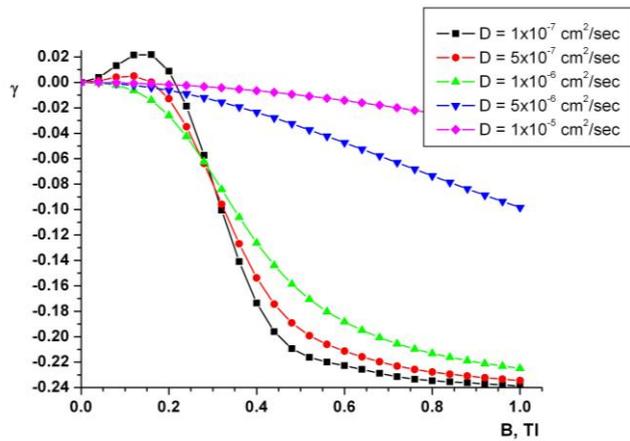
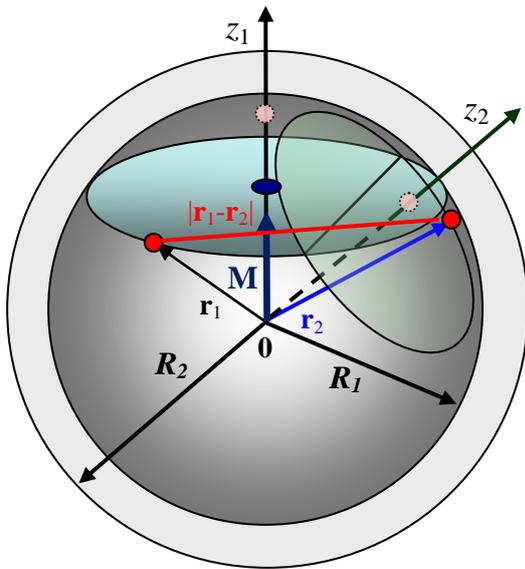


Рисунок 5.6. Сферическая наноболочка, сопряженная с шаровым намагниченным кором и диффундирующими в ней аннигилирующими частицами. Сферические поверхности служат отражающими границами для частиц.

Рисунок 5.7. Относительные изменения константы скорости триплет-триплетной аннигиляции в магнитном поле индукции B для различных значений коэффициента D латеральной диффузии в сферическом слое. Расчет спиновой динамики во втором порядке по спин-спиновому взаимодействию [27]. $R_1 = 4$ нм, $L = 1$ А, $U_0 = 10^{11} \text{ c}^{-1}$, $\theta_0 = \pi$.

Если ось Z рис. 5.6 выделена вектором \mathbf{M} магнитного дипольного момента, размещенного в центре шара, – точечного источника поля, то векторы \mathbf{M} и $\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2$ в общем случае уже не будут лежать в одной плоскости, а соответствующая функция Грина $G_1(r, \theta, \varphi, t)$ каждой из частиц в лабораторной системе координат будет иметь громоздкий вид (5.14). Как и в прежде рассмотренном случае круговой реакционной зоны, более удобные для расчетов скорости выражения функций Грина получаем и теперь, когда ось Z не выделена физически (т.е. полем). Тогда для описания одночастичных функций Грина используются две различные молекулярные системы координат (МСК) с осями z_1 и z_2 , направленными вдоль радиус-векторов $\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2$ начальных положений каждой из частиц (рис. 5.6). В этих системах координат углы $\theta'_1, \theta'_2 = 0$ и поэтому $\cos \theta'_j = 1$, откуда следует и $P_l^m(\cos \theta'_j) = \delta_{m0}$. Тогда азимутальный угол φ'_j исчезает из (5.14), т.к в сумме по m остается лишь член с $m=0$. В результате из (5.14) в МСК каждой из молекул получаем

$$\begin{aligned}
 G_1(r, \theta, t | r', 0, 0) = & \frac{3}{4\pi(R_2^3 - R_1^3)} + \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left[-D(\lambda_n^{(0)})^2 t\right] \frac{Z_{1/2}(\lambda_n^{(0)} r) Z_{1/2}(\lambda_n^{(0)} r')}{4\pi\sqrt{rr'} \int_{R_1}^{R_2} r Z_{1/2}^2(\lambda_n^{(0)} r) dr} + \\
 & + \sum_{n,l=1}^{\infty} \exp\left[-D(\lambda_n^{(l)})^2 t\right] \frac{(2l+1) Z_{l+1/2}(\lambda_n^{(l)} r) Z_{l+1/2}(\lambda_n^{(l)} r')}{2\pi\sqrt{rr'} \int_{R_1}^{R_2} r Z_{l+1/2}^2(\lambda_n^{(l)} r) dr} P_l(\cos \theta)
 \end{aligned} \tag{5.15}$$

Таким образом, из (5.15) следует, что и по азимутальному углу φ имеет место симметрия в каждой из локальных МСК.

Расчеты скорости $K(t | \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2)$ спин-селективной бимолекулярной аннигиляции по-прежнему могут быть выполнены на основе интеграла (5.8) в сферической системе координат, где одночастичные функции Грина $G_1(r, \theta, \varphi, t | r', \theta', \varphi', 0)$ заданы выражением (5.14), а в аксиально-симметричном случае – формулой (5.15).

Расстояние $\rho = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ между частицами 1 и 2 в шаровой полости находим в виде $\rho = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| = \left[r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos \beta(\Omega_1, \Omega_2) \right]^{1/2}$, где угол $\beta(\Omega_1, \Omega_2)$

между радиус-векторами \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 определяется направлениями Ω_1, Ω_2 так, что выполняется $\cos \beta(\Omega_1, \Omega_2) = \cos \theta_1 \cos \theta_2 + \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2)$, а все углы заданы в одной системе координат, например, в МСК(z_1). Поскольку выражение (5.11) определяет функцию Грина частицы 2 в ее собственной МСК(z_2), необходимо, теперь, записать функцию $G_1(\mathbf{r}_2, t | \mathbf{r}'_2)$ в МСК(z_1). Тогда для первой частицы функция Грина $G_1(r_1, \theta_1, t | r'_1, 0)$ будет определяться выражением (5.11), а для второй – формулой (5.10) (для функции $G_1(r_2, \theta_2, \varphi_2, t | r'_2, \theta'_2 = \alpha, \varphi'_2 = 0)$). К тому же результату приходим при записи формы (5.11) для второй частицы в МСК(z_1) с помощью теоремы сложения для сферических функций. Кроме такого подхода, можно использовать, также, функции Грина для обеих частиц, заданные в виде (5.11), но тогда угол $\beta(\Omega_1, \Omega_2)$ между радиус-векторами \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 придется выразить через угловые переменные МСК(z_1) и МСК(z_2).

Отметим, как это уже сделано в разделе 1, а также в [29], что рассмотренная задача в шаровом слое аналогична спектральной проблеме определения электронной энергии слоистой квантовой точки. Имеющая место аналогия между двумя этими физически различными задачами позволяет, в некотором смысле, говорить о диффузионном аналоге энергетической спектральной задачи для частицы в шаровом слое. По этой причине для обозначения индексов собственных чисел в (5.14) и (5.15) использованы символы n, l, m – по аналогии с квантовыми числами состояний электронов в атомах или полупроводниковых сферических оболочках.

*Реакции с двумерной диффузией в тонком шаровом слое
или на поверхности сферы*

В предельно тонком шаровом слое или на поверхности сферы радиальная степень свободы диффундирующих молекул исчезает [40]. В отсутствие аксиальной симметрии, как это следует из (5.14), одночастичная функция Грина $G(\theta, \varphi, t | \theta', \varphi', \tau)$ представляется суммой по индексу m с функциями $\cos m(\varphi - \varphi')$. Одночастичная функция Грина $G(\theta, \varphi, t | \theta', \varphi', \tau)$ удовлетворяет уравнению диффузии с коэффициентом $D_\Omega = D_R / R^2$

$$\frac{\partial G}{\partial t} = D_\Omega \nabla_{\theta, \varphi}^2 G(\theta, \varphi, t | \theta', \varphi', \tau). \quad (5.16)$$

Для начального условия в момент τ используем выражение

$$G(\theta, \varphi, \tau | \theta', \varphi', \tau) = (1/2\pi)\delta(\cos\theta - \cos\theta')\delta(\varphi - \varphi'). \quad (5.17)$$

Тогда функция Грина $G(\theta, \varphi, t | \theta', \varphi', \tau)$, найденная как решение краевой задачи (5.16)-(5.17) принимает вид

$$G(\theta, \varphi, t | \theta', \varphi', \tau) = \frac{1}{4\pi} \sum_{l,m} (2l+1) \exp[-D_{\Omega} l(l+1)(t-\tau)] Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta', \varphi'), \quad (5.18)$$

или учитывая теорему сложения для сферических функций $Y_{lm}(\theta, \varphi)$

$$\sum_m Y_{lm}^*(\theta, \varphi) Y_{lm}(\theta', \varphi') = P_l(\cos\beta),$$

где $\cos\beta = \cos\theta\cos\theta' + \sin\theta\sin\theta'\cos(\varphi - \varphi')$, а $P_l(\cos\theta)$ – полином Лежандра степени l . Очевидно, что функция Грина $G(\Omega, t)$, определенная выражением (5.18), отвечает функции общего вида (5.14) для слоя конечной толщины при выполнении предельного перехода $R_2 \rightarrow R_1 = R$.

В условиях диффузии частиц по сфере S_R выражение (5.8) для константы скорости $K(\Omega'_1, \Omega'_2)$ бимолекулярной реакции принимает вид

$$K(\Omega'_1, \Omega'_2) = \int_0^{\infty} dt \iint_{S_R} U(l(\Omega_1, \Omega_2)) \frac{1}{2} \text{Tr} \{ \hat{P}_S, \hat{\rho}_0(\Omega_1, \Omega_2, t) \}_+ G_1(\Omega_1, t | \Omega'_1) G_1(\Omega_2, t | \Omega'_2) R^4 d^2\Omega_1 d^2\Omega_2, \quad (5.19)$$

где $d^2\Omega_j = \sin\theta_j d\theta_j d\varphi_j$, $l(\Omega_1, \Omega_2) = R\sqrt{2(1 - \cos\beta)}$ – расстояние между двумя точками на сфере радиуса R ; $\cos\beta(\Omega_1, \Omega_2) = \cos\theta_1 \cos\theta_2 + \sin\theta_1 \sin\theta_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2)$.

На рис. 5.7. представлены относительные изменения константы скорости триплет-триплетной аннигиляции в магнитном поле индукции B для различных значений коэффициента D латеральной диффузии молекул или Т-экситонов в сферическом слое. Расчет спиновой динамики производился во втором порядке теории возмущений по спин-спиновому взаимодействию

триплета [27], при параметрах модели $R_1 = 4$ нм, $L = 1$ А, $U_0 = 10^{11} \text{с}^{-1}$, $\theta_0 = \pi$. Наблюдается более высокая чувствительность амплитуды и полевой зависимости величины $\gamma(B)$ к изменениям коэффициента латеральной диффузии по сравнению со случаем нанополости цилиндрической формы (Рис. 5.3).

Таким образом, в данном разделе построена математическая модель кинетики дистанционно зависящей спин-селективной аннигиляции частиц двух сортов, ускоренной их диффузией в слоистых нанообластях, граничащих с намагниченным цилиндром или шаром. Кроме того, предложенная модель может быть использована для описания кинетики таких спин-селективных реакций как тушение триplet-возбужденных молекул дублетными ловушками в нанодисперсных магнитных системах со слоистой структурой. Диффузионные функции Грина для областей с двумя отражающими поверхностями должны дополняться в этом случае соответствующими спиновыми динамическими факторами, расчет которых был выполнен, например, в [40] и [49].

SPIN-SELECTIVE CROSS-ANNIHILATION OF DIFFUSION-MOBILE QUASIPARTICLES IN A LAYER OVER THE MAGNETIC NANOCORE

A mathematical model of the spin-selective annihilation kinetics of particles of two sorts with a remotely dependent response rate, activated by their diffusion in a cylindrical or spherical layer surrounding the magnetized core of the nanometer radius is constructed. An approximate representation of the two-particle density matrix in the form of a product of the spin part and the Green's function of the diffusion problem with reflecting boundaries is used. One-particle Green's functions in a cylindrical and spherical layer in the coordinate system associated with an axially symmetric field of a uniformly magnetized core are obtained. The proposed model can be used to describe the kinetics of spin-selective reactions, such as, for example, triplet-triplet annihilation of excitons, or quenching of triplet-excited molecules by doublet traps in layered nanodispersed systems with magnetized inclusions of a cylindrical or spherical shape.

Keywords: diffusion kinetics, annihilation of electronic excitations, cylindrical nanolayer, spherical shell, Green's function of the Neumann problem for the diffusion equation

6. Спин-селективные реакции и спиновая динамика когерентных триплет-триплетных и триплет-дублетных пар молекул в магнитном поле

В данном разделе приведен пример исследования влияния внешнего магнитного поля на спин-селективное тушение триплетного (Т) возбужденного состояния молекулы невозбужденной молекулой с электронным спином $S=1/2$ (спиновым дублетом D) в условиях параллельного протекания реакции аннигиляции между Т-молекулами. Анализ магниточувствительной кинетики населенности Т-состояния проведен на основе решения уравнений для спиновых матриц плотности Т-Т- и Т-D-пар, с учетом обменного взаимодействия между молекулами, внутритриплетного спин-спинового взаимодействия и зеемановского взаимодействия, а также в предположении о несущественности процессов спиновой релаксации. Получены зависимости величины магнитного эффекта Т-D-тушения фосфоресценции от характерных частотных параметров системы и константы скорости реакции, хорошо согласующиеся с экспериментальными. В магнитном поле с индукцией B больше 0,1 Тл наблюдалось увеличение интенсивности свечения (замедленной флуоресценции) на 4-6 %.

Ключевые слова: Магнитное поле, триплетное электронно-возбужденное состояние, триплет-триплетная аннигиляция, спин-гамильтониан, триплет-дублетное тушение фосфоресценции

В системах с молекулами, имеющими ненулевой электронный спин ($S=1$ - триплет (Т), или $S=1/2$ - дублет (D)), могут получить развитие спин-селективные реакции триплет-триплетной аннигиляции (ТТА) [44], и/или триплет-дублетного (Т-D) тушения [46]-[48], протекающие по схеме $T + T \rightarrow S_1 + S_0$, $T + D \rightarrow S_0 + D$.

Спин-гамильтониан Т-Т-пары разносортных молекул 1 и 2 может быть записан в виде [42]

$$H_{TT} = g^{(1)} \mu_B B S_Z^{(1)} + g^{(2)} \mu_B B S_Z^{(2)} - 2J_{exc}(r) \mathbf{S}_1 \mathbf{S}_2 - \mathbf{S}_1 \vec{\mathbf{D}}(\Omega_1) \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2 \vec{\mathbf{D}}(\Omega_2) \mathbf{S}_2. \quad (6.1)$$

Как и ранее, первые два слагаемых определяют зеемановское взаимодействие одиночных триплетов (с различными g -факторами) Т-Т-пары с внешним магнитным полем индукции B , третье – межтриплетное обменное взаимодействие с обменным интегралом $J_{exc}(r)$, зависящим от расстояния r между триплетами пары, а два последних – внутритриплетное спин-спиновое взаимодействие H_{SS} . Операторы $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2$ – векторные операторы электронных спинов молекул 1 и 2; $\vec{\mathbf{D}}(\Omega_{1(2)})$ – тензор магнитного диполь-дипольного взаимодействия. На больших межмолекулярных расстояниях r обменный интеграл мал, и можно считать $J_{exc}(r) \rightarrow 0$.

Спиновая динамика когерентной Т-Т-пары реагирующих Т-молекул определяется временной эволюцией соответствующего спинового оператора плотности $\rho_{TT}(t)$, который удовлетворяет феноменологическому уравнению Джонсона-Меррифилда [44]

$$\frac{d}{dt} \rho_{TT}(t) = -\frac{i}{\hbar} [H_{TT}, \rho_{TT}(t)] - \frac{1}{2} (\rho_{TT} \Lambda + \Lambda \rho_{TT}) - K_{-1} \rho_{TT}(t), \quad (6.2)$$

где $\Lambda = K_s |00\rangle\langle 00| = K_s \hat{P}_s$ – аннигиляционный оператор; K_s – константа скорости элементарного акта ТТА, проходящего через состояние $|00\rangle$; $P_s = |00\rangle\langle 00|$ – проектор на синглетное состояние Т-Т-пары. Константа K_{-1} определяет скорость распада когерентной Т-Т-пары. Населенность синглетного состояния $|00\rangle$ Т-Т-пары определяется соответствующим элементом $\langle 00 | \rho_{TT}(t) | 00 \rangle$ матрицы плотности.

В работах [28], [36] и [49] произведен анализ совокупного действия Δg -механизма и спин-спинового механизма влияния магнитного поля на ТТА возбуждений для различных значений обменного интеграла и индукции магнитного поля B .

Для случая трех квазивыврожденных спиновых состояний $|J0\rangle$ в качестве оператора, задающего начальное состояние Т-Т-пары, рассмотрен оператор $\rho(0) = (1/9)|10\rangle\langle 10| + (1/9)|20\rangle\langle 20|$. Тогда временная зависимость населенности спинового состояния $|J0\rangle$ может быть записано в виде [28]:

$$\rho_{TT}^{JJ}(t) = \sum_{J'} \langle J | \exp(\hat{K}t) | J' \rangle \langle J' | \rho(0) | J' \rangle \langle J' | \exp(\hat{K}^*t) | J \rangle. \quad (6.3)$$

Матричные элементы $\langle J|\widehat{K}|J'\rangle$ неэрмитова «кинетического» оператора $\widehat{K} = -(i/\hbar)H_{TT} - \Lambda/2$ в базисе $|J0\rangle = |J\rangle$ принимают вид

$$\langle J|\widehat{K}|J'\rangle = \begin{pmatrix} i4\omega_{exc} - K_S/2 & -i\sqrt{\frac{2}{3}}\Delta\omega & -i\frac{\sqrt{2}}{3\hbar}[D^{(1)} + D^{(2)}] \\ -i\sqrt{\frac{2}{3}}\Delta\omega & i2\omega_{exc} - \frac{i}{3\hbar}[D^{(1)} + D^{(2)}] & \frac{i}{\sqrt{3}}\Delta\omega \\ -i\frac{\sqrt{2}}{3\hbar}[D^{(1)} + D^{(2)}] & \frac{i}{\sqrt{3}}\Delta\omega & -i2\omega_{exc} + \frac{i}{3\hbar}[D^{(1)} + D^{(2)}] \end{pmatrix} \quad (6.4)$$

Здесь $\Delta\omega = \Delta g\mu_B B/\hbar$ - разница частот ларморовской прецессии; обменная частота $\omega_{exc} = J_{exc}/\hbar$; константы $D^{(1)}$ и $D^{(2)}$ описывают тонкую структуру триплетов 1 и 2. Из матрицы $\langle J|\widehat{K}|J'\rangle$ (6.4) видно следующее: смесь спиновых состояний $|00\rangle$ и $|10\rangle$ является следствием различия g -факторов возбуждений и, кроме того, связь между спиновыми состояниями $|00\rangle$ и $|20\rangle$ появляется в результате внутримолекулярного спин-спинового взаимодействия.

Для идентичных Т-молекул, а также в случае, когда Δg -механизм неэффективен (относительно велико взаимодействие тонкой структуры) и вращения молекул заморожены, выражение для синглетного матричного элемента $\rho_{TT}^{00}(t)$ спиновой матрицы плотности триплетной Т-Т-пары принимает вид [27, 32]:

$$\rho_{TT}^{00}(t) = \frac{2}{5\hbar^2} \sum_{M=-2}^2 |\langle 00|H_{SS}|2M\rangle|^2 \left[\frac{1 - \cos[\omega_{exc} - M(g\mu_B B/\hbar)]t}{[\omega_{exc} - M(g\mu_B B/\hbar)]^2} \right]. \quad (6.5)$$

При таком механизме спиновой динамики имеет место резонанс между обменной и зеемановскими частотами (см. раздел 4), типичный для Т-экситонов в молекулярных кристаллах, при некотором характерном значении индукции B магнитного поля.

Для описания спиновой динамики Т-D-пары может быть реализована модель, свободная от ограничений приближения сильного поля, то есть с

явным учетом спин селективного Т-D-реагирования с константой скорости, находящейся в произвольном соотношении с характерными частотами задачи, в магнитном поле произвольной величины индукции В [46],[49]. Даже в такой общей постановке задача для нахождения оператора плотности $\rho_{TD}(t)$ на основе уравнения, аналогичного уравнению (6.2), имеет аналитическое решение, несмотря на то, что размер исходной спиновой матрица плотности Т-D-пары равен 6х6.

Спин-гамильтониан Т-D-пары может быть записан в виде [42, 46, 49]:

$$H_{TD} = g_T \mu_B B S_{Tz} + g_D \mu_B B S_{Dz} - 2J_{exc} \mathbf{S}_D \mathbf{S}_T - \mathbf{S}_T \vec{\mathbf{D}} \mathbf{S}_T, \quad (6.6)$$

где два первых слагаемых правой части определяют энергию зеемановского взаимодействия триплетной и дублетной молекул с магнитным полем индукции В; третье слагаемое определяет межмолекулярное обменное Т-D-взаимодействие, а четвертое – внутритриплетное спин-спиновое взаимодействие. Операторы $\mathbf{S}_T, \mathbf{S}_D$ – векторные операторы электронных спинов молекул Т и D; $\vec{\mathbf{D}}$ – тензор внутритриплетного диполь-дипольного взаимодействия.

Как и в случае равенства (6.3), все элементы $\langle JM | \rho_{TD} | JM' \rangle$ матрицы плотности Т-D-пары можно выразить через матричные элементы $\langle JM | \hat{K}_{TD} | JM' \rangle$ кинетического оператора \hat{K}_{TD} , отвечающего гамильтониану (6.6) [46], [49]:

$$\langle JM | \hat{K}_{TD} | JM' \rangle = \begin{pmatrix} \Omega_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \Omega_2 & 0 & \Omega_{24} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \Omega_3 & 0 & \Omega_{35} & 0 \\ 0 & \Omega_{24} & 0 & \Omega_4 - \frac{iK_D}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \Omega_{35} & 0 & \Omega_5 - \frac{iK_D}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \Omega_6 \end{pmatrix}, \quad (6.7)$$

где характерные частоты Ω_j и Ω_{jk} определяются выражениями

$$(\omega_{SS} = D / \hbar)$$

(6.8)

$$\Omega_1 = \frac{\omega_{SS}}{3} + \omega_{exc} + \frac{\omega_D}{2} + \omega_T, \quad \Omega_6 = \frac{\omega_{SS}}{3} + \omega_{exc} - \frac{\omega_D}{2} - \omega_T, \quad \omega_Q = g_Q \mu_B B S_{Qz} / \hbar,$$

$$\Omega_2 = -\frac{\omega_{SS}}{3} + \omega_{exc} + \frac{1}{3} \left(\frac{\omega_D}{2} + \omega_T \right), \quad \Omega_3 = -\frac{\omega_{SS}}{3} + \omega_{exc} - \frac{1}{3} \left(\frac{\omega_D}{2} + \omega_T \right),$$

$$\Omega_4 = -2\omega_{exc} + \frac{1}{3} \left(-\frac{\omega_D}{2} + 2\omega_T \right), \quad \Omega_5 = -2\omega_{exc} + \frac{1}{3} \left(\frac{\omega_D}{2} - 2\omega_T \right),$$

$$\Omega_{24} = \frac{\sqrt{2}}{3} \omega_{SS} + \frac{\sqrt{2}}{3} (-\omega_D + \omega_T), \quad \Omega_{35} = \frac{\sqrt{2}}{3} \omega_{SS} + \frac{\sqrt{2}}{3} (\omega_D - \omega_T).$$

Особенности структуры матрицы (6.7) кинетического оператора $\hat{K}_{TD} = -(i/\hbar)H_{TD} - \Lambda_D/2$ таковы (в столбцах и строках с частотами Ω_1 и Ω_6 не содержатся другие ненулевые элементы), что позволяют свести задачу на собственные значения к уравнению с определителем 4-го порядка. По этой причине собственные значения матрицы (6.7) найдены в аналитическом виде, и записаны через характерные частоты (6.8).

В работе [46] был рассмотрен случай низких плотностей Т-возбуждений в системе и выполнен указанный расчет спектра частот. Здесь же, как и в работе [49], будем полагать, что плотность Т-возбуждений не мала, и их аннигиляция вносит заметный вклад в кинетику населенности, а также формирует особый отклик системы на внешнее магнитное поле, связанный с магниточувствительностью ТТА.

Для магниточувствительной константы скорости аннигиляции Т-центров можем записать

$$K_{TT}(B) = \alpha_T K_{Sm} \left[\frac{1}{9} + \left(1 - \frac{1}{9} \alpha_T \right) \int_0^\infty \langle 00 | \rho_{TT}(t) | 00 \rangle K_T \exp[-K_{-1}t] dt \right], \quad (6.9)$$

где α_T - вероятность Т-Т-аннигиляции в единичном «контакте», при условии реализации синглетного спинового состояния Т-Т-пары, K_{Sm} - константа скорости диффузионных (некоррелированных) встреч Т-возбуждений по Смолуховскому [1], K_T - неселективная по спину скорость дистанционной аннигиляции [27].

Константу $K_{TD}(B)$ скорости Т-D-тушения можно определить, как и скорость ТТА (6.9), в виде

(6.10)

$$K_{TD}(B) = \alpha_D K_{Sm} \left[\frac{1}{3} + \left(1 - \frac{1}{3} \alpha_D \right) \sum_{M=\pm 1/2}^{\infty} \int_0^{\infty} \langle 1/2, M | \rho_{TD}(t) | 1/2, M \rangle K_D \exp(-K_{-1}t) dt \right],$$

где $\alpha_D = K_D / (K_D + K_{-1})$ – вероятность тушения в отдельном акте диффузионной встречи молекул реагентов.

Кинетика $n_T(t)$ населенности возбужденных Т-состояний молекул люминофора в магнитном поле индукции В определяется уравнением [30]-[31]

$$\frac{d}{dt} n_T(t) = Q_T - \frac{1}{\tau_T} n_T(t) - K_{TD}(B) C_D n_T(t) - K_{TT}(B) n_T^2(t), \quad (6.11)$$

где $K_{TD}(B)$ и $K_{TT}(B)$ – магнитозависимые бимолекулярные константы скорости Т-D-тушения и Т-Т-аннигиляции, определенные выражениями (6.10) и (6.9), соответственно; Q_T – постоянная плотность скорости генерации Т-состояний; τ_T – время жизни Т-состояния; C_D – концентрация дублетных молекул-тушителей. В стационарных условиях для концентрации $n_T^{\infty}(B)$ Т-молекул из (6.11) получаем

$$n_T^{\infty}(B) = \frac{[1 + K_{TD}(B) C_D \tau_T]}{2 K_{TT}(B) \tau_T} \left[\sqrt{1 + \frac{4 Q_T K_{TT}(B) \tau_T^2}{[1 + K_{TD}(B) C_D \tau_T]^2}} - 1 \right]. \quad (6.12)$$

Если величина магнитного эффекта оценивается по отношению интенсивностей $I_{DF}(B)$ замедленной флуоресценции, сопровождающей реакцию ТТА, то

$$\gamma_{DF}(B) = \frac{I_{DF}(B)}{I_{DF}(0)} = \frac{K_{TT}(B) [n_T^{\infty}(B)]^2}{K_{TT}(0) [n_T^{\infty}(0)]^2}, \quad (6.13)$$

где $n_T^{\infty}(B)$ определено выражением (6.12) и (6.10), а $K_{TT}(B)$ – формулой (6.9).

Величина $\gamma_{ph}(B)$ магнитного эффекта тушения фосфоресценции дублетными молекулами в условиях стационарного возбуждения системы и

произвольно высокого уровня накачки, требующего учета вклада в населенность $n_T^\infty(B)$ реакции Т-Т-аннигиляции, может быть определена на основе (6.12) как зависящая от мощности внешнего источника Q_T величина:

$$\gamma_{Ph}(B) = \frac{n_T^\infty(B | Q_T)}{n_T^\infty(0 | Q_T)}. \quad (6.14)$$

Лишь в условиях низкого уровня накачки, когда выполняется неравенство $K_{TT}(B)n_T^2 \ll K_{TD}(B)C_D n_T$, реакцию Т-Т-аннигиляции можно исключить из рассмотрения, и тогда $\gamma_{Ph}(B)$ становится величиной, утрачивающей зависимость от мощности внешнего источника Q_T :

$$\gamma_{Ph}^{(0)}(B) = \left. \frac{n_T^\infty(B)}{n_T^\infty(0)} \right|_{K_{TT} \rightarrow 0} \rightarrow \frac{1 + K_{TD}(0)C_D \tau_T}{1 + K_{TD}(B)C_D \tau_T}. \quad (6.15)$$

Рассчитанные на основе выражений (6.9)-(6.15) магнитопольные зависимости отклика $\gamma_{Ph}(B)$ для выхода реакции Т-D-тушения хорошо согласуются с экспериментальными результатами Фолкнера и Барда [48], [50] для жидких растворов антрацена с катионом «голубой Вюрстера» в качестве дублетного тушителя, а также с результатами Тачикавы и Барда [51]. С ростом индукции магнитного поля происходит подавление величины $K_{TD}(B)$ скорости Т-D-тушения. В сильном поле $\gamma_{Ph}(B)$ превышает единицу на несколько процентов, а в предельных случаях – на 10%.

В случаях, когда магнитное поле B создается локальными источниками, и по этой причине оно является существенно неоднородным, к рассмотренному Δg -механизму добавляется ΔB -механизм перемешивания спиновых состояний Т-Т или Т-D молекулярных пар, рассмотренный в разделе 4. Тогда приведенные здесь выражения, отражающие магниточувствительность выхода Т-Т и Т-D-реакций, очевидным образом могут быть модифицированы посредством учета полевых градиентов.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Овчинников, А.А. Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов / А.А. Овчинников, С.Ф. Тимашев, А.А. Белый. М.: Химия. 1986. – 287 с.
2. Бурлацкий, С.Ф. Кинетика гибели на ловушках в допороговых перколяционных системах / С.Ф. Бурлацкий, И.Ф. Иванов // ЖЭТФ. 1988. -Т. 94. – С. 331.
Burlatskii S. F., Ivanov O. F. Trapping kinetics in subthreshold percolation systems Institute of Chemical Physics, Academy of Sciences of the USSR (Submitted 14 January 1988) Zh. Eksp. Teor. Fiz. 1988. – 94. 33. 1-350.
3. Khairutdinov, R.F. Photochemical reactions on the surface of a circular disk: a theoretical approach to kinetics in restricted two-dimensional space / R.F. Khairutdinov, K.Ya. Burshtein, N. Serpone // J. Photochem. and Photobiol. A: Chemistry. 1996. –V.98. –P. 1-14.
4. Konkoli, Z. Diffusion controlled reactions, fluctuation dominated kinetics, and living cell biochemistry / Z. Konkoli // S. Barry Cooper & Vincent Danos (eds.): Fifth Workshop on Developments in Computational Models—Computational Models From Nature EPTCS 9, 2009, pp. 98–107, doi:10.4204/EPTCS.9.11 с
5. Gehlen, M.H. Stochastic model for fluorescence quenching in monodisperse micelles with probe migration / M.H. Gehlen, M. Van der Auweraer, S. Reekmans, M.G. Neumann, F.C. De Schryver // J. Phys. Chem. 1991. -V.95. - N14. -P. 5684-5689.
6. Barzykin, A.V. Luminescence quenching in micellar clusters as a random walk problem / A.V. Barzykin, M.Tachiya // Phys. Rev. Let. 1994. -V.73. - N25. -P. 3479-3482.
7. Onipko, A.I. Kinetics of incoherent exciton annihilation in nonideal one-dimensional structures / A.I.Onipko, I.V. Zozulenko // J. Luminescence. 1989. –V. 43. –P. 173-184.
8. Кучеренко, М.Г. Асимптотическая стадия кинетики экситонных процессов в полимерных цепях с регулярной и нарушенной структурой / М.Г. Кучеренко, В.Н. Степанов, Т.М. Чмерева // Вестник ОГУ. 2004.- №9. –С. 127-139.
9. Chevalier, Y. The structure of micelles and microemulsion / Y. Chevalier, T. Zemb // Rep. Prog. Phys., 1990. -V.53. -N3. -P. 279-371.

10. Кучеренко, М.Г. Процессы с участием электронно-возбужденных молекул на поверхностях твердых адсорбентов / М.Г. Кучеренко, Т.М. Чмерева. Оренбург: Оренбургский гос. университет. Монография. 2010. -346 с.
11. Кучеренко, М.Г. Флуктуационная кинетика фотореакций в системе перколяционно - связанных наноячеек / М.Г. Кучеренко // Вестник Оренбург. гос. ун-та. 2001, №2(8), С. 89-95.
12. Кучеренко, М.Г. Динамика флуктуаций числа молекул в наноячейках и кинетика реакций в дисперсных средах / М.Г. Кучеренко // Вестник Оренбург. гос. ун-та. 2000. -№2. -С. 57-64.
13. Juzeliunas, G. Fluorescence depolarization due to exciton annihilation in molecular domains / G. Juzeliunas // Journal of Luminescence. 1990. –V.46. –P. 201-207.
14. Basko, D. M., Energy transfer from a semiconductor quantum dot to an organic matrix / D.M. Basko, V.M. Agranovich, F. Bassani, G.C. La Rocca // Eur. Phys. J. – 2000. – V.13. - iss.4. – P. 653-659.
15. Агранович, В.М., Резонансный перенос энергии от полупроводниковой квантовой точки к органической матрице / В.М. Агранович, Д.М. Баско // Письма в ЖЭТФ. 1999. – Т.69. - вып.3. – С. 232-235.
16. Агранович, В.М. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах / В.М. Агранович, М.Д. Галанин – М.: Наука. 1978.
17. Кучеренко, М.Г. Экситонная передача энергии между адсорбатами / М.Г. Кучеренко, Т.М. Чмерева // Физика твердого тела. 2008. -Т.50. -№3. - С. 512-518.
18. Туницкий, Н.Н. О резонансном межмолекулярном переносе возбуждения при учете диффузии / Н.Н. Туницкий, Х.С. Багдасарьян // Опт. и спектр. 1963. -Т.15. -N1. - С. 100-106.
19. Берлин, А.А. Учет диффузии и подбарьерных переходов при описании туннельного механизма реакции захвата электрона молекулой акцептора / А.А. Берлин // Доклады АН СССР. 1975. –Т. 223. -№3. – С. 625-628.
20. Докторов, А.Б. Квантовая теория дистанционного переноса, ускоренного диффузией / А.Б. Докторов, А.И. Бурштейн // ЖЭТФ. 1975. –Т. 68. -№4. – С. 1349-1362
21. Кучеренко, М.Г. Аннигиляционная деполяризация люминесценции центрально-выстроенных молекулярных зондов в микро- и нанопорах с жидкокристаллическим наполнителем / М.Г. Кучеренко, А.А. Палем // Вестник ОГУ. 2008. -№9. С. 210-216.

22. Suna, A. Kinematics of exciton-exciton annihilation in molecular crystals / A. Suna // *Phys. Rev. B*. 1970. -V.1. -№4. -P. 1716-1739.
23. Кучеренко, М.Г. Кинетика статического нелинейного самогашения люминесценции в коллоидных системах / М.Г. Кучеренко // *Коллоидный журнал*. 1998. -Т.60. -№3. -С. 398-406;
Kucherenko M.G. Kinetics of the static nonlinear self-quenching of luminescence in colloidal systems // *Coll. J.* 1998, V.60, №3, P. 347-355.
24. Кучеренко, М.Г. Кинетика статической аннигиляции квазичастиц в полидисперсной наноструктуре / М.Г. Кучеренко, А.В. Сидоров // *Вестник Оренбургск. гос. ун-та*. 2003. -№2(12). – С. 51-57.
25. Dexter, D.L. A theory of sensitized luminescence in solids / D.L. Dexter // *J. Chem. Phys.* 1953. -V.21. -#5. -P. 836-850.
26. Pilling, M.J. Theoretical Model for Diffusion Controlled Reactions of Solvated Electrons Incorporating a Tunneling Mechanism / M.J. Pilling, S.A. Rice // *J. Chem. Soc. Farad. Trans. 2*. 1975. –V.71. #9. – P. 1563-1571.
27. Кучеренко, М.Г. Зависимость скорости спин-селективной аннигиляции электронных возбуждений от внешнего магнитного поля в наноструктурированных системах / М.Г. Кучеренко, Р.Н. Дюсембаев // *Химическая физика и мезоскопия*. 2010. Том 12. -№1. –С. 112-119.
28. Kucherenko, M.G. Positive magnetic field effect on mutual triplet triplet annihilation of mixed molecular pairs: Magnetosensitive geterofusion induced by difference of g-factors / M.G. Kucherenko, R.N. Dusembaev // *Chem. Phys. Lett.* 2010. –V. 487. P. 58-61.
29. Кучеренко, М.Г. Кинетика диффузионно-ускоренной аннигиляции частиц в круговой или сферической области нанометрового радиуса / М.Г. Кучеренко // *Вестник ОГУ*. 2017. №7 (207). С. 97-104.
30. Кучеренко, М.Г. Кинетика молекулярных фотопроцессов. Постановка и решение задач / М.Г. Кучеренко. Оренбург: ОГУ. 2012. -190 с.
31. Кучеренко, М.Г. Кинетика нелинейных фотопроцессов в конденсированных молекулярных системах / М.Г. Кучеренко. Оренбург: ОГУ. 1997. – 386 с.
32. Кучеренко, М.Г. Влияние магнитного поля на аннигиляцию триплетных электронных возбуждений, мигрирующих в сферических нанопорах. Объемные и поверхностные блуждания / М.Г. Кучеренко, Р.Н. Дюсембаев, С.В. Измоденова // *Вестник ОГУ*. – Оренбург: РИК ОГУ, 2009. -№9. – С. 125-131.

33. Kucherenko, M.G. Spin dynamics and kinematics peculiarities of triplet excitations annihilation in solid adsorbent nanopores and soft nanostructures / M.G. Kucherenko, R.N. Duseмбаев // Proc. IV Russian-Japanese Seminar "Molecular and Biophysical Magnetoscience". Orenburg: OSU. 2009. P. 89-91.
34. Кучеренко, М.Г. Магнитные эффекты в наноструктурированных молекулярных системах / М.Г. Кучеренко, Р.Н. Дюсембаев // Сборник материалов международной научной конференции: «Наука и образование: фундаментальные основы, технологии, инновации». Часть 5. Оренбург: ОГУ. 2010. – 369 с. – С. 303-307.
35. Кучеренко, М.Г. Магнитное поле и изменение скорости триплет-триплетной аннигиляции электронных возбуждений в наноструктурах с бистабильными пространственными состояниями / М.Г. Кучеренко // Матер. Всеросс. научно-метод. конфер. «Университет. комплекс как регион. центр образования, науки и культуры». Оренб. гос. ун-т. – Оренбург, 2014. - 4014 с. Секц. 6 «Вопросы фундам. прикл. физики и физ. образования». - С. 1403 -1411.
36. Кучеренко, М.Г. Влияние внешнего магнитного поля на скорость взаимной аннигиляции триплетных электронных возбуждений в наноструктурах с бистабильными пространственными состояниями / М.Г. Кучеренко, С.А. Пеньков // Химическая физика и мезоскопия. 2014. -Том 16. -№4. – С. 574-587.
37. Krishnan, K. M. Nanomagnetism and spin electronics: materials, microstructure and novel properties / K. M. Krishnan, A. B. Pakhomov, Y. Bao, P. Blomqvist, Y. Chun, M. Gonzales, K. Griffin, X. Ji, B. K. Roberts // J. Mater. Sci. - 2006. - V. 41. - P. 793–815.
38. Roca, A. G. Magnetite nanoparticles with no surface spin canting / A. G. Roca, D. Niznansky, J. Poltiero-Vejpravova, B. Bittova, M.A. Gonzalez-Fernandez, C.J. Serna, M. P. Morales // J. Appl. Phys. - 2009. - V. 105. - P. 114-309.
39. Губин, С.П. Магнитные наночастицы: метод получения, строения и свойства / С.П. Губин, Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов, Г.Ю. Юрков // Успехи химии. - 2005. - Т. 74. - С. 539-574.
40. Кучеренко, М. Г. Особенности спиновой динамики и аннигиляции триплетных молекулярных возбуждений в нанореакторах с ферромагнитными

- ми частицами / М. Г. Кучеренко, П. П. Неясов // Химическая физика и мезоскопия. 2018. Т. 20, № 1. С. 33-48.
41. Неясов, П.П. Синтез и стабилизация магнитных наночастиц магнетита для нанореакторов на основе Al_2O_3 и силохрома С-80 / П.П. Неясов, И.Р. Алимбеков // Матер. Всеросс. научно-метод. конфер. «Универ-й комплекс как регион. центр образов. науки и культуры. Оренб. гос. ун-т. 2018. – С. 2585-2593.
42. Atkins, P.W. Magnetic field effects on chemiluminescent fluid solutions / P.W. Atkins, G. T. Evans // Molecular Physics. – 1975. - Vol. 29. -№ 3. P. 921-935.
43. Кучеренко, М.Г. RYDMR спектры когерентных пар триплетных молекул, участвующих в аннигиляции электронных возбуждений / М.Г. Кучеренко, В.М. Налбандян // Матер. Всеросс. научно-метод. конфер. «Универ-й комплекс как регион. центр образования, науки и культуры». Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург: ООО ИПК «Университет», 2014. - С. 1431-1438.
44. Johnson, R.C. Effects of magnetic fields on the mutual annihilation of triplet excitons in anthracene crystals / R.C. Johnson, R.E. Merrifield // Phys. Rev. B. 1970. -V.1. -N2. -P. 896-902.
45. Кучеренко, М. Г. Спин-селективная кросс-аннигиляция электронных состояний мобильных триплетных молекул на поверхности ферромагнитной наночастицы / М. Г. Кучеренко, И.Р. Алимбеков, П.П. Неясов // Всеросс. научно-метод. конфер. Университет. комплекс как регион. центр образования, науки и культуры. Оренбург: ОГУ. 2019. – С. 2896-2902.
46. Кучеренко, М.Г. Спиновая динамика когерентных триплет-дублетных пар селективно реагирующих молекул во внешнем магнитном поле / М.Г. Кучеренко, С. А. Пеньков // Химич. физика и мезоскопия. 2015. - Том 17. -№3. – С. 437-448.
47. Зельдович, Я.Б. Магнитно-спиновые эффекты в химии и молекулярной физике / Я.Б. Зельдович, А.Л. Бучаченко, Е.Л. Франкевич // Успехи физ. наук. 1988. Т.155. №1.-С. 3-45.
48. Faulkner, L.R. Wurster's Blue Cation as an Anthracene Triplet Quencher in Fluid Solution and the Effect of Magnetic Field on This Interaction / L.R. Faulkner, A. J. Bard // J. Amer. Chem. Soc. 1969. –V. 91. –N 23. -P. 6497.
49. Кучеренко, М.Г.. Спин-селективные реакции и спиновая динамика когерентных триплет-триплетных и триплет-дублетных пар молекул в маг-

нитном поле / М.Г. Кучеренко, С.А. Пеньков // Матер. междунар. научной конфер. «Наука и образование: фундамент. основы, технологии, инновации», посв. 60-летию ОГУ. 15-17 сентября 2015 г. Часть 4. – С. 161-167.

50. Faulkner, L.R. Magnetic field effects on anthracene triplet- triplet annihilation in fluid solutions / L.R. Faulkner, A. J. Bard // J. Amer. Chem. Soc. 1969. - V.91. –N 23. -P. 6495-6496.

51. Tachikawa, H. Effect of concentration and magnetic field on radical ion (Wurster's Blue Cation and benzoquinone anion) Quenching of anthracene triplets in fluid solutions / H. Tachikawa, A.J. Bard. // Chem.Phys. Lett. 1974. – V. 26. –N 1. –P. 10-15.