

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Оренбургский государственный университет»

На правах рукописи

Пеньков Сергей Александрович

**МАГНИТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ
ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ ТРИПЛЕТНЫХ МОЛЕКУЛ
И ЭКСИТОНОВ В НАНОСТРУКТУРАХ**

Специальность 1.3.6 – Оптика

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук, профессор
Кучеренко Михаил Геннадьевич

Оренбург – 2024

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Спин-селективные фотопроцессы с участием возбужденных триплетных состояний	
1.1 Триплетные состояния. Расщепление энергетических уровней.....	12
1.2 Виды спин-селективных фотопроцессов с участием возбужденных триплетных состояний, экспериментальные данные и теоретические аспекты.....	17
1.2.1 Триплет-триплетная аннигиляция молекул и экситонов.....	19
1.2.2 Триплет-дублетное тушение триплетных молекул и экситонов	24
1.2.3 Тушение возбужденных триплетных состояний молекулой O ₂	26
1.3 Современные исследования в области спин-селективных фотопроцессов с участием возбужденных триплетных состояний....	28
Глава 2. Экспериментальные методы и материалы	
2.1 Оптическая абсорбционная спектроскопия.....	42
2.2 Флуоресцентная спектроскопия.....	43
2.3 Время-разрешённая фотолюминесцентная спектроскопия.....	45
2.4 Метод динамического рассеяния света.....	46
2.5 Установка для магнитопольных измерений фотолюминесценции.....	46
2.6 Материалы.....	48
Глава 3. Магнито­зависимая люминесценция МЕН-PPV. Фотолюминесцентные свойства наночастиц Антрацен/ПММА	
3.1 Магнито­зависимая люминесценция органического полупроводника МЕН-PPV в условиях низкого вакуума.....	52
3.2 Магнитный отклик фотолюминесценции наночастиц МЕН-PPV.....	72
3.3 Синтез и фотолюминесцентные свойства органических гибридных наночастиц Антрацен/ПММА.....	79

Глава 4. Спин-селективные реакции в наноструктурах в постоянном магнитном поле	
4.1 Взаимная аннигиляция триплетных электронных возбуждений в наноструктурах с бистабильными пространственными состояниями в магнитном поле.....	84
4.2 Спиновая динамика когерентных триплет-дублетных пар селективно реагирующих молекул во внешнем магнитном поле.....	100
4.3 Тушение триплетных экситонов дублетными центрами в нанореакторе при наличии внешнего магнитного поля.....	113
Глава 5. Спин-селективные реакции в наноструктурах в постоянном и переменном магнитных полях	
5.1 Спектры RYDMR тушения возбужденных триплетных состояний молекул спин-дублетными акцепторами в наноструктурах.....	124
5.2 Особенности детектирования магнитного резонанса реакций триплетных молекул по аннигиляционной замедленной флуоресценции в наноструктурированных средах.....	130
Заключение.....	143
Благодарности.....	146
Список использованных источников.....	147

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы исследования в области спин-селективных фотореакций с участием триплетных возбуждений получили новое развитие. В целом всплеск интереса к этой теме обусловлен двумя факторами. С одной стороны – это большое количество исследований и активное внедрение органических полупроводниковых полимеров, с другой – тот факт, что тенденцией последних лет является исследование наноразмерных систем. Изучение механизмов возникновения и эволюции электронно-возбужденных состояний и электрических зарядов в этих системах под действием света является важным не только с точки зрения понимания самой физики спин-селективных процессов, но и для развития таких прикладных областей, как органическая электроника, нанофотоника, сенсорики и биосенсорики, спинтроники и т.д.

Как и в случае с органическими молекулами-хромофорами и молекулярными кристаллами, фотоактивные полупроводниковые полимеры обладают способностью поглощать и излучать свет в видимой и ближней инфракрасной областях спектра. В связи с этим наиболее часто используются методы оптической спектроскопии. С помощью оптических методов была получена значительная информация об особенностях возбуждения, распространения и обмена электронных возбуждений, переноса носителей заряда. В 1960-х годах начали появляться первые успешные гибридные методы, объединяющие методы оптической спектроскопии и спектроскопии ЭПР. После открытия магниточувствительной фотопроводимости кристаллов антрацена и тетрацена [1], начали формироваться новые методы исследования, дающие более полную информацию о вышеупомянутых процессах.

Практически одновременно проводились исследования по влиянию магнитного поля на химические реакции. Исследования, посвященные обнаружению закономерностей между каталитической активностью и магнетизмом начали проводиться гораздо раньше, сразу же после обнаружения Фарадеем магнитооптического эффекта. Преобладающее количество таких исследований было посвящено неорганическим реакциям. Однако качественный скачок в этой области произошел лишь только после открытия в 1944 г. Е.К. Завойским ЭПР и его понимания, а

так же открытий магнитного поля в молекулярных кристаллах, и явлений ядерной (ХПЯ или CIDNP) и электронной спиновой поляризации (ХПЭ или CIDEP) в химических реакциях в конце 1960-х годов [2-4]. Механизмы, ответственные за магнитные эффекты, позднее были классифицированы в зависимости от мультиплетности реагентов участвующих в реакциях. Механизм радикальных пар оказался наиболее востребованным для анализа химических реакций с участием радикалов в жидкостях и газах. Тогда как другие механизмы, такие как «механизм триплетных-триплетных пар», «механизм триплет-дублет пар» и «триплетный механизм» изначально разрабатывались исключительно для объяснения магнитных явлений люминесценции в органических кристаллах. Эти механизмы могут проявляться в таких разных системах, как граница раздела фаз и микрогетерогенные системы, а также в биологических системах, изучению которых посвящено большинство современных исследований в этой области. Сегодня, методы, применяемые для изучения явлений со спиновой селекцией, охватывают большое разнообразие, начиная от оптического обнаружения магнитного резонанса и магнитно-резонансного обнаружения спиновой поляризации одновременным воздействием постоянного и переменного (СВЧ) магнитных полей (RYDMR (Reaction Yield Detected Magnetic Resonance), ОДМР или ODMR (Optically Detected Magnetic Resonance), FDMR (Fluorescence Detected Magnetic Resonance), ADMR (Absorption Detected Magnetic Resonance), CIDNP, CIDEP (Chemically Induced Dynamic Electron Polarization) и т.п. и заканчивая «простым» оптическим детектированием или регистрацией продуктов реакции по выходу реакции, обнаружением зависимых от выходов реакции, использующих лишь постоянное магнитное поле (MPL (Magneto PhotoLuminescence), MARY (Magnetically Affected Reaction Yield), MIE (Magnetic Isotope Effects) и т.п.). Разделение данных физико-химических явлений и методов на «истинно» химические или «чисто» физические, строго говоря, невозможно, поскольку обычно всегда присутствует химическая стадия, тесно связанная с конкретным физическим процессом. А в подавляющем большинстве методов регистрации магнитных явлений используются физические методы, из которых наиболее часто используемым и удобным оказались оптические. Среди них - люминесценция, как процесс излучения света из

возбужденных состояний молекул, который дает прямую и обширную информацию о фотофизике и фотохимии различных молекулярных систем, о природе возбужденных молекул, о их структуре, размерах и формах, о их ориентации и времени жизни. Несмотря на многолетнюю историю, данная область является все еще обширно меняющейся и быстро развивающейся.

В истории развития магнитопольевых эффектов и таких методов как RYDMR ODMR, FDMR, ADMR, CIDNP, CIDEP и т.д. важное место занимают такие объекты как молекулярные кристаллы антрацена и тетрацена, роль которых можно сравнить с ролью кремния и германия в неорганических полупроводниках. Современные фотофизические исследования материалов, содержащих молекулы антрацена и тетрацена, сосредоточились на понимании различных экситонных свойствах этого материала. Также нельзя не отметить, что эти фотофизические явления тесно связаны с различными фотохимическими процессами, которые могут происходить после облучения светом, т.е. фотоокислением и фотодимеризацией.

Традиционные (неорганические) полупроводники имеют относительно меньшую ширину запрещенной зоны. Например, для кремния этот параметр равен $E_g = 1,1$ эВ, для германия $E_g = 0,67$ эВ, а для GaAs $E_g = 1,4$ эВ. Для таких полупроводников концентрация свободных носителей заряда в зоне проводимости заметно отлична от нуля при комнатной температуре. А типичные значения удельной проводимости для этих полупроводников колеблется в пределах $10^{-8} - 10^{-2}$ Ом⁻¹ см⁻¹. Кроме того, кулоновские силы между электронами и дырками в таких полупроводниках несущественны, и поглощение света при комнатной температуре создает свободные электроны и дырки.

Напротив, кулоновские силы между электронами и дырками в органических полупроводниках достигают значений до 1 эВ. Следствием этого является появление существенного обменного взаимодействия и синглет-триплетного расщепления энергетических термов. Ширина запрещенной зоны для большинства из них лежит в диапазоне 2–3 эВ (около 600–400 нм). Это в свою очередь практически исключает возможность заселения зоны проводимости путем термического возбуждения при комнатной температуре. Проводимость органических полупроводников происходит за счет инъекции носителей зарядов из

электрода, легирования и диссоциации фотогенерированных электронно-дырочных пар. Это результат двух характерных особенностей органических материалов.

В органических полупроводниках, также как и в неорганических, фотоны света вызывают переход электрона в зону проводимости. Однако волновая функция возбужденного электрона, в отличие от неорганических полупроводников, локализована в области молекулы-узла кристаллической решетки (или элементарного звена) - экситоны Френкеля (молекулярные), либо в пределах соседнего узла – экситоны с переносом заряда. Аналогично экситонам в классических полупроводниках, в органических экситоны так же способны перемещаться в объеме.

Продолжая аналогию, можно отметить, что если квантово-механическое поведение «неорганических» экситонов сходно с атомом водорода, то квантово-механическое поведение «органических» экситонов сходно с квантово-механическим поведением молекул. Такие экситоны, имея энергетический спектр состояний схожий с молекулой и будучи в синглетном состоянии, могут излучить квант света (флуоресценция), совершить переход в триплетное состояние путем интеркомбинации, передать энергию электронного возбуждения на примеси и на пару триплетных экситонов. В свою очередь триплетные экситоны аналогично молекулам могут излучить квант (фосфоресценция) или безызлучательно погибнуть при тушении примесью. Важным механизмом для триплетных «органических» экситонов является триплет-триплетная аннигиляция. Характерной особенностью экситонов в триплетном состоянии является их продолжительное, по сравнению с синглетными, время жизни, так как правила отбора запрещают переход $T-S_0$. Данная особенность делает их привлекательными для решения задач миграции и передачи энергии.

Следует отметить, что зависящие от магнитного поля явления в неорганических полупроводниках являются прямым следствием или тесно связаны с эффектом Холла, т.е. влиянием магнитного поля на движение зарядов [5]. Для органических полупроводников аналогичные магнитные эффекты основаны на совершенно других физических принципах, таких как закон сохранения спинового квантового числа, спиновое взаимодействие, спиновая динамика и т.д. [6,7].

Данное краткое описание различий между органическими и неорганическими полупроводниками может быть полезно, так как дают общие представления об электронной структуре, фотофизических свойствах и т.д. Обычно различают следующие разновидности органических полупроводников: аморфные пленки, основанные на низкомолекулярных соединениях; молекулярные кристаллы; полимерные пленки.

Цель диссертационной работы

Установление особенностей отклика спин-селективных фотопроцессов и сопутствующей им люминесценции на воздействие постоянного и переменного магнитного поля в наночастицах коллоидных систем различной структуры и степени дисперсности.

Защищаемые положения

- Понижение концентрации молекулярного кислорода, вследствие уменьшения давления воздуха с 10^5 Па до 10^2 Па над пленкой органического полупроводника poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] МЕН-PPV, приводит к обращению знака эффекта магнитозависимой люминесценции МЕН-PPV в области значений давления вблизи 49,8 кПа.
- Предложенная модель спиновой динамики триплетных электронных возбуждений в магнитном поле индукции $B_0 = 0,5$ Тл при их взаимной аннигиляции в наноструктурах с бистабильными пространственными состояниями основана на точном решении системы уравнений для матриц плотности «тесной» и «рыхлой» Т-Т-пар и предсказывает 2-х кратное увеличение магнитного эффекта ТТА.
- Установлено влияние геометрических, конфигурационных, кинетических и силовых параметров системы на абсолютную величину относительного изменения скорости реакции Т-D-тушения. Степень такого влияния и характер магнитополевых зависимостей определяется через отношение интенсивностей экситонной фосфоресценции при наличии магнитного поля и в его отсутствие. Получена нелинейно спадающая зависимость абсолютной величины относительного изменения скорости реакции

триplet-дублетного тушения в сферической наноструктуре от ее размера в диапазоне 30 – 100 нм.

- Предложенная теоретическая модель взаимной диффузионной миграции реагентов – триплетных молекул и экситонов в наноструктурах с различной формой субъединиц – ячеек или кластеров определяет амплитуду стационарного магнитополевого эффекта аннигиляции (до 12-14%), а также предсказывает экспоненциальную зависимость ширины линий спектров оптически детектируемого магнитного резонанса этих реакций в зависимости от начального радиуса ($r' \sim 45 - 90$ нм) триplet-триpletной пары.

Научная новизна

- Экспериментально обнаружен отрицательный магнитолевой эффект фотолюминесценции органического полупроводника МЕН-PPV, вызванный уменьшением концентрации молекулярного кислорода, вследствие снижения давления воздуха с 10^5 Па до 10^2 Па в полимерном образце. На основе специально созданной кинетической модели впервые продемонстрирована возможность обращения знака эффекта поля при характерных значениях параметров модели в области значений давления вблизи 49,8 кПа, соответствующих условиям эксперимента.
- В задачах прецизионных расчетов спектров оптически детектируемого магнитного резонанса и стационарного магнитополевого эффекта (МПЭ) впервые применен метод двухчастичных диффузионных функций Грина в областях с заданными отражающими границами.
- Предложена и исследована на предмет влияния на спин-зависимую кинетику особенностей в виде потенциальных ям гибридная математическая модель диффузионных процессов в наноструктурах, содержащих триplet-триpletные и триplet-дублетные пары, и базирующаяся на методе диффузионных функций Грина и непосредственном решении уравнений для матриц плотности спин-коррелированных пар с прыжковым механизмом миграции.
- Впервые рассчитаны спектры ОДМР и МПЭ на основе новой гибридной математической модели, специально созданной для наночастиц различной формы с потенциальными барьерами для молекул-реагентов.

- Впервые предложена математическая модель триплет-триплетной аннигиляции с механизмом миграции прыжкового типа, проходящей в сферических реакторах нанометрового радиуса в потенциальном поле двукратного типа.

Практическая значимость

Основной результат работы, состоящий в возможности регулирования миграции триплетных экситонов путем изменения размеров наноструктур органических полупроводников, позволяет применять в уже существующих наноструктурированных органических светоизлучающих диодах. Вопросы движения триплетных экситонов и свободных зарядов в таких устройствах чрезвычайно важны, и напрямую влияют на такие параметры как яркость, потребляемая мощность, КПД и т.д.

Наблюдаемый за счет варьирования концентрации молекулярного кислорода эффект переключения знака магнитного отклика может быть использован как для идентификации протекания экситонных реакций в системах различной структурной организации, так и для определения концентрации молекулярного кислорода в основном и возбужденном синглетном состоянии в растворах, полимерных пленках и пористых адсорбентах – при разработке измерителей плотности O_2 в этих системах.

Апробация результатов работы

Полученные в работе результаты докладывались и обсуждались на следующих конференциях: XI Международная конференция по фотонике и информационной оптике (Москва 2022), International Symposium “Emerging materials and devices” (Нур-Султан, 2021), 5th International Symposium on Molecular Photonics dedicated to the memory of Academician A. N. Terenin (1896-1967) (2021, St. Petersburg), IX Международная конференция по фотонике и информационной оптике (Москва, 2020), «Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры» (Оренбург 2012, 2013, 2017–2021), 3-й Международный симпозиум «Молекулярная фотоника», посвященный академику А.Н. Теренину (Санкт-Петербург, 2012), «Химическая физика молекул и полифункциональных материалов» (Оренбург, 2014, 2018, 2020), Современная химическая физика (г. Туапсе, 2016), Современная

химическая физика (г. Туапсе, 2015), «Наука и образование: фундаментальные основы, технологии, инновации», посвященной 60-летию Оренбургского государственного университета (Оренбург 2015). Основные результаты диссертации опубликованы в 25 работах, из них 8 статей в реферируемых журналах, входящих в международные наукометрические базы Scopus и Web of Science: Журнал прикладной спектроскопии, Journal of Macromolecular Science - Physics, Оптика и спектроскопия, Химическая физика и мезоскопия, а также 17 работ в сборниках трудов научных конференций различного уровня. Список этих публикаций приведен в конце автореферата.

1 СПИН-СЕЛЕКТИВНЫЕ ФОТОПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ ВОЗБУЖДЕННЫХ ТРИПЛЕТНЫХ СОСТОЯНИЙ

1.1 Триплетные состояния. Расщепление энергетических уровней.

Если рассмотреть случай двух невзаимодействующих электронов, то для них можно написать четыре конфигурации парной спиновой волновой функции путем факторизации односпиновых состояний $\alpha(n)$ и $\beta(n')$:

$$\alpha(1)\alpha(2) \quad \alpha(1)\beta(2) \quad \alpha(2)\beta(1) \quad \beta(1)\beta(2) \quad (1)$$

В молекулах и экситонах, где электроны взаимодействуют, спиновые волновые функции можно разделить по принципу симметричности или антисимметричности относительно перестановок электронов местами:

$$\begin{array}{ccc} & & \alpha(1)\alpha(2) \\ & & \\ \frac{1}{\sqrt{2}}\{\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\} & & \frac{1}{\sqrt{2}}\{\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)\} \quad (2) \\ & & \\ & & \beta(1)\beta(2) \end{array}$$

Антисимметричное состояние

Симметричные состояния

Для антисимметричного состояния квантовое число суммарного спина $S = 0$, с мультиплетностью равной 1, поэтому состояние называется синглетным. Тогда как для симметричного состояния мультиплетность равна 3, и это состояние называется триплетным (рис. 1.1).

Спин-гамильтониан двухэлектронной системы в магнитном поле в дипольном приближении может быть записан в виде:

$$\hat{H} = g_s \beta \mathbf{B} \hat{S}_z + g_l \beta \mathbf{B} \hat{I}_z + \hat{S} \tilde{D} \hat{S} + \hat{S} \tilde{D} \hat{I} \quad (3)$$

Здесь $g_s\beta\mathbf{B}\hat{S}_z$ - электронное зеемановское взаимодействие; $g_I\beta\mathbf{B}\hat{I}_z$ - ядерное зеемановское взаимодействие; $\hat{S}\vec{D}\hat{S}$ - электронное спин-спиновое взаимодействие; $\hat{S}\vec{D}\hat{I}$ - сверхтонкое взаимодействие.

Энергии взаимодействия с участием ядра (второе и последнее слагаемые) на несколько порядков меньше чем для электронных спинов. По этой причине, при отсутствии специальных условий, данными видами взаимодействий часто пренебрегают.

Таким образом, спин-гамильтониан для $S=I$ можно представить в виде:

$$\hat{H} = g_s\beta\mathbf{B}\hat{S}_z + \hat{S}\vec{D}\hat{S} \quad (4)$$

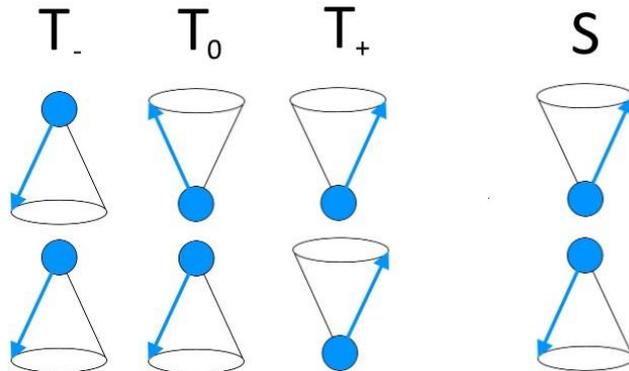


Рис. 1.1 Векторное представление триплетного состояния.

Рассмотрим каждое из слагаемых в (4) по отдельности. Первое слагаемое отвечает за взаимодействие электронного спина с внешним магнитным полем. Собственные значения оператора проекции спина \hat{S}_z на z-ось внешнего магнитного поля \mathbf{B} равны: +1, 0, -1. Константами g_s и β обозначены соответственно g-фактор и магнетон Бора. Схематически данная ситуация проиллюстрирована на рис.1.2:

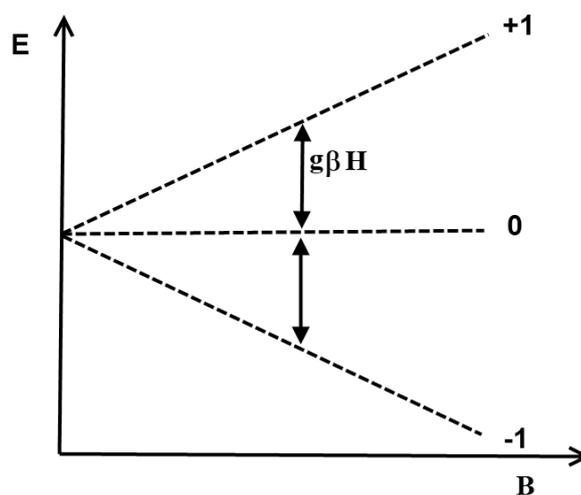


Рис. 1.2 Схема энергетических уровней в отсутствие расщепления нулевого поля.

Второе слагаемое в (3) представляет собой спин-спиновое (тонкое) взаимодействие электронов в триплетной молекуле, где \mathbf{S} – операторы полного спина, а \vec{D} – тензор второго ранга с нулевым следом. Подробный вывод оператора спин-спинового взаимодействия в тензорном виде представлен в [8].

Тензор взаимодействия \vec{D} удобнее рассматривать, если представить в диагональном виде. Тогда спин-гамильтониан спин-спинового взаимодействия примет вид [8]:

$$\hat{H}_{SS} = -X \hat{S}_X^2 - Y \hat{S}_Y^2 - Z \hat{S}_Z^2 \quad (5)$$

Так как след тензора \mathbf{D} равен нулю, то $Z = -(X+Y)$, а X , Y и Z – соответствующие энергии системы в отсутствие внешнего магнитного поля. Следует отметить, что кроме спин-спинового дипольного взаимодействия электронов существует также и спин-орбитальное взаимодействие (СОВ), приводящее к появлению слагаемого аналогичного вида в гамильтониане (3) вследствие взаимодействия орбитального и спинового моментов электрона.

Однако, поскольку след матрицы D равен нулю, требуется только два независимых параметра для обозначения энергий. Обычно их обозначают буквами D и E и определяют в форме:

$$D = -\frac{3}{2}Z \text{ и } E = -\frac{1}{2}(X - Y) \quad (6)$$

Учет СОВ приводит к соответствующей поправке параметров D и E тонкой структуры [8, 8a]

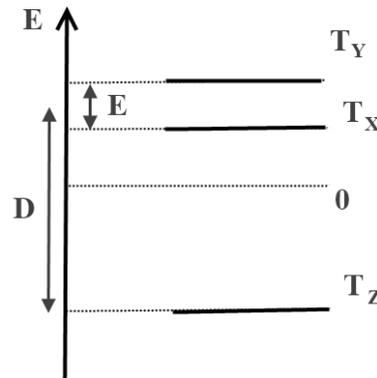


Рис. 1.3 Схема энергетических уровней в нулевом магнитном поле.

Таким образом, уровни триплетного состояния расщеплены даже в нулевом магнитном поле, а спин-гамильтониан (3) запишется в виде:

$$\hat{H} = g_S \beta H * \hat{S}_Z + D \left(\hat{S}_Z^2 - \frac{1}{3} \hat{S}^2 \right) + E (\hat{S}_X^2 - \hat{S}_Y^2) \quad (7)$$

Значения и знаки параметров D и E можно определить из соотношения интенсивностей и позиций линий в спектре ЭПР.

В пределе при $H \rightarrow 0$ собственные функции для оператора спин-спинового взаимодействия будут следующими [9]:

$$\begin{aligned} |T_X\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \{ |-1\rangle - |+1\rangle \} \\ |T_Y\rangle &= \frac{i}{\sqrt{2}} \{ |-1\rangle + |+1\rangle \} \\ |T_Z\rangle &= |0\rangle \end{aligned} \quad (8)$$

Таким образом, снятие вырождения для подуровней триплетного состояния обеспечивается спин-спиновым взаимодействием в малых полях и зеемановским в больших. Характер изменения энергий триплетного состояния можно продемонстрировать на примере молекулы нафталина на рис. 1.4.

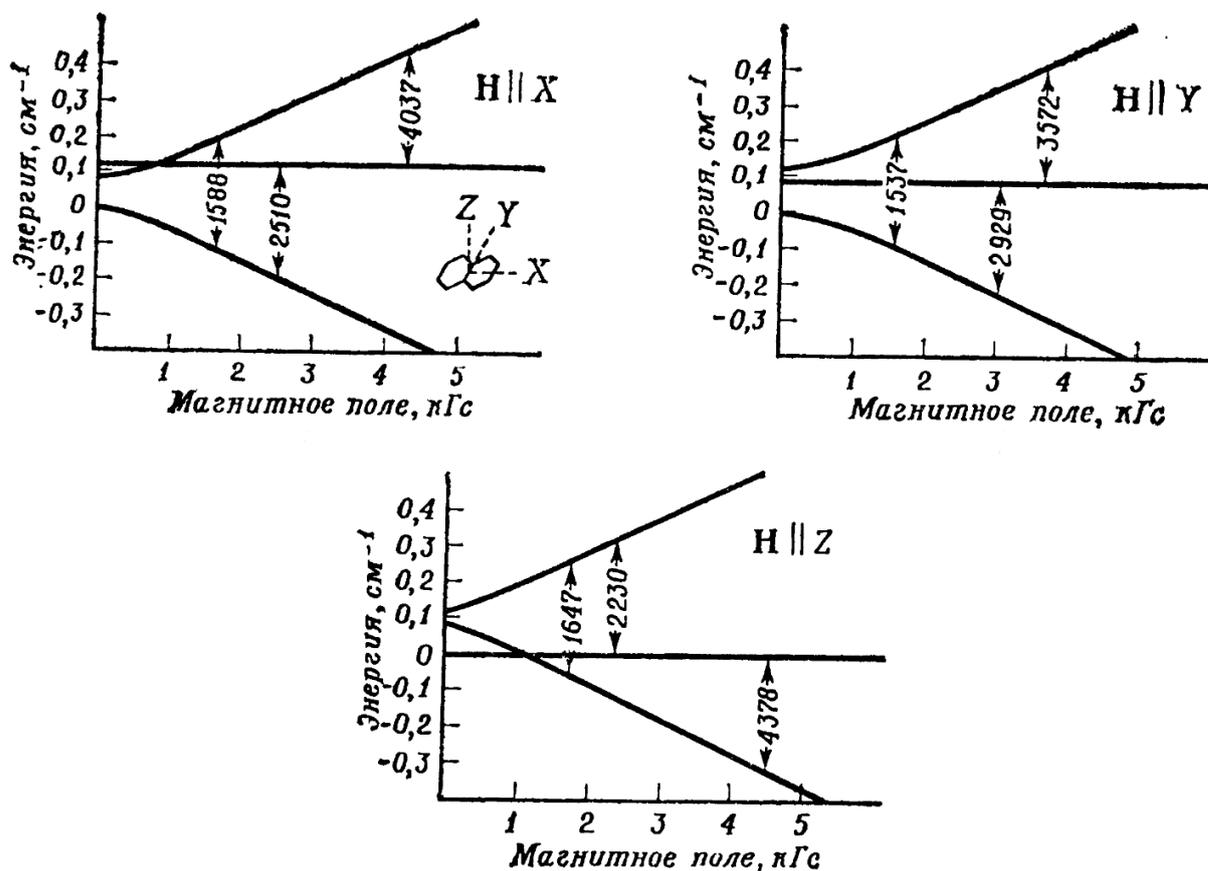


Рис. 1.4 Зависимость энергий состояний от магнитного поля для молекулы нафталина в низшем триплетном состоянии. [8, 10]

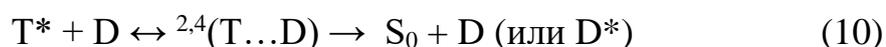
1.2 Виды спин-селективных фотопроцессов с участием возбужденных триплетных состояний, экспериментальные данные и теоретические аспекты

Интересные свойства электронно-возбужденных состояний молекул появляются тогда, когда они меняют свою мультиплетность и становятся триплетными, то есть они состоят из трех, как правило, разнесенных даже в нулевом магнитном поле уровней, а энергии и волновые функции которых могут быть изменены приложением магнитного поля. К тому же, время жизни триплетного состояния может на несколько порядков превышать время жизни синглетного состояния. Например, триплетные экситоны в органических кристаллах могут иметь диффузионные длины до нескольких микрон, что полностью охватывает весь диапазон размеров исследуемых нанометровых объектов и имеет важное значение в контексте данной работы.

Известны три наиболее часто встречающиеся в органических полупроводниках и жидких растворах спин-селективные процессы, происходящие с участием возбужденного триплетного состояния:

- 1) при столкновении двух триплетов возможна спин-селективная передача энергии с последующим высвечиванием фотона (триплет-триплетная аннигиляция, ТТА)
- 2) при столкновении триплетного состояния с радикалом, процесс тушения является спин-селективным (триплет-дублетное тушение, TD-тушение)
- 3) тушение триплетного состояния молекулярным кислородом (O_2 -тушение) связанная с изменением парной мультиплетности

Таким образом, эти три процесса можно представить в виде соответствующих схем реакций



Все три механизма впервые наблюдались на молекулярных кристаллах аценов. Так, зависимость замедленной флуоресценции от магнитного поля была впервые обнаружена для кристаллов антрацена, и обусловлена магниточувствительностью константы скорости триплет-триплетной аннигиляции (ТТА) [11]. Джонсон и Меррифилд, позднее, разработали теорию данного явления на основе экспериментальных работ [12,13]. Так же, для кристаллов антрацена [14] была обнаружена магниточувствительность и предложена модель этого явления. Авторы предположили, что магнитополевая зависимость интенсивности люминесценции заключается в магнито зависящей константе скорости тушения триплетных молекулярных экситонов парамагнитными дублетными центрами. При этом столкновение триплетного экситона с дублетным тушителем может и не приводить к тушению вследствие рассеяния триплетного экситона. Такое явление не будет зависеть от магнитного поля по причине выполнения закона сохранения полного спина. Особенным видом спин-селективных реакций является тушение триплетов молекулярным кислородом в основном состоянии. Теоретический анализ такого тушения и возникающей при этом магнитополевой зависимости проводился в работе [15]. Впервые экспериментальное наблюдение эффекта влияния магнитного поля на скорость фотоокисления тетрацена было проведено отечественными учеными Е.Л. Франкевичем и И.А. Соколикком [16], а позже была разработана теоретическая модель этого явления [17]. Она основана на магнито зависимости константы скорости передачи энергии от триплетного возбуждения к молекуле кислорода. Стоит отметить, что выделение процесса (11), как отдельного механизма, связано не только с редким триплетным основным состоянием акцептора, но и с большой распространенностью кислорода, а следовательно, и такого рода реакций, в природе.

Рассмотрим каждый из механизмов подробнее.

1.2.1 Триplet-триpletная аннигиляция молекул и экситонов

Столкновение триpletных возбужденных состояний, приводящее к испусканию кванта, также известное как триplet-триpletная аннигиляция, является одним из фундаментальных реакций обмена электронов между двумя молекулами в низшем возбужденном триpletном (T_1) состоянии. Такой процесс может произойти, когда полная энергия реагентов ($2T_1$) выше, чем у синглетно-возбужденных продуктов (S_1). В последние годы, в связи с развитием производительности органических электронных компонентов, триplet-триpletной аннигиляции уделяется большое внимание, так как теоретически, они могут помочь в решении таких сложных вопросов, удвоение частоты через ТТА «темных» триpletных экситонов (энергия которых лежит в ИК области) в светоизлучающих диодах [18] и использование областей красного и ближнего инфракрасного излучения солнечного спектра для фотоэлектрических элементов [19–21]. Фотосенсибилизированная триplet-триpletной аннигиляция также применяется для повышения частоты света малых интенсивностей [22] и микроскопии биологических объектов с низкой инвазивностью [23,24]. Таким образом, выяснение факторов, которые определяют эффективность триpletного синтеза способствует к широкой области применения.

Исследования по влиянию магнитного поля на люминесценцию в конце 1960-х и 1970-х годов, или магнитолюминесценцию (МЛ), детектируемую через S_1 - S_0 переход в кристаллах полиацена, показал адекватность приближения триplet-триpletной пары (ТТ), которая, как мы сегодня знаем, является промежуточным состоянием в бимолекулярном триpletном столкновении [11-13,25,26]. После первых исследований эффектов магнитолюминесценции в органических молекулярных кристаллах, начали исследоваться различные магнитопольные эффекты триplet-триpletной аннигиляции, связанные диффузией триpletных молекул в жидком растворе [27-30]. В работах показано, что взаимная ориентация и вращательное движение молекул вызывает отличную спиновую динамику триplet-триpletной пары в жидкости, нежели в твердом теле (рис. 1.5). В более поздних работах детально исследовано, как вращательная диффузия, а также поступательная диффузия влияют на динамику в паре триplet-триplet, которая определяет эффективность

аннигиляции посредством измерения времени жизни замедленной флуоресценция в различных растворителях.

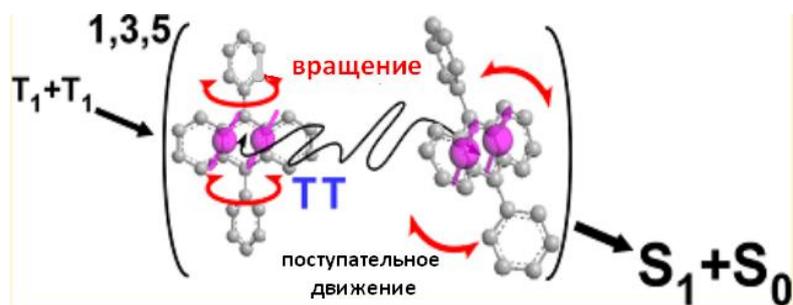


Рис. 1.5 Триplet-триpletная аннигиляция молекул в жидкости.

Следуя спиновой статистики, аннигиляция восьми спиновых состояний триplet-триpletной пары из девяти запрещена по спину, однако быстрая интеркомбинационная конверсия, обеспечивает возможность аннигиляции триplet-триpletных пар, изначально заселенных в восьми запрещенных спиновых состояниях, что приводит к повышению общей эффективности ТТА.

Во многих отношениях наиболее интересным взаимодействием триpletного экситона является его взаимодействие с идентичным триpletным экситоном. На рис. 1.6 показаны все возможные пути передачи энергии между парой триpletов. Видно, что есть несколько электронных уровней энергии пары, которые лежат ниже состояния $2T$, одно из которых состояние S_1+S_0 , приводящее к последующему высвечиванию кванта (замедленная флуоресценция). Такая замедленная флуоресценция, возникает в результате гомофузии триpletных экситонов, и является магнито зависящей. Типичные экспериментальные результаты магнитолевых эффектов для кристалла антрацена показаны на рис. 1.7 и 1.8.

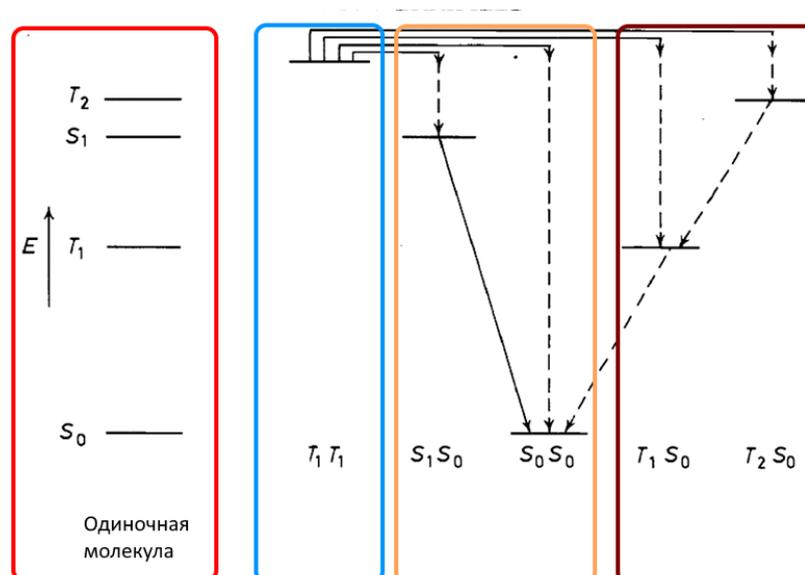
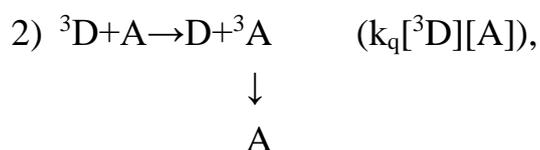
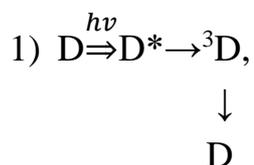
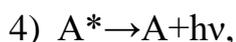


Рис. 1.6 Диаграммы Яблонского для одиночной молекулы, для различных парных состояний и вероятные электронные переходы между ними.

Замедленная флуоресценция растворов ароматических углеводородов была объяснена механизмом триплет-триплетной аннигиляции (другое название - замедленная флуоресценция Р-типа)[31]. Интенсивность такой замедленной флуоресценции пропорциональна квадрату интенсивности возбуждающего света, и экспериментально может быть отделена от замедленной флуоресценции, обусловленной термически активированной интеркомбинационной конверсией, такой как у эозина (другое название Е-типа)[32].

В этих же работах была предложена модель такой сенсibilизированной флуоресценции, согласно которому, ТТА начинается с образования триплетно-возбужденного донора:





где A и D соответственно донор и акцептор, а k_q и k_{TTA} – скорости передачи энергии соответственно для реакций 2) и 3).

Аннигиляционная или Р-типа замедленная флуоресценция происходит когда две молекулы, будучи в триплетном состоянии, сталкиваются, результатом которого становится передача энергии одного триплетта другому с образованием одного состояния в первом возбужденном синглетном состоянии и одного в основном синглетном состоянии по следующей схеме: $T + T \rightarrow S^* + S_0$. Как известно, возбужденный синглет может с большой вероятностью перейти в основное состояние с испусканием фотона. Этот механизм также известен под названием триплет-триплетная аннигиляция (ТТА). Кинетика триплет-триплетной аннигиляции является бимолекулярной, а интенсивность ТТА имеет квадратичную зависимость от концентрации триплетных экситонов в образце: $I_d \sim \gamma n_T^2$, которая в свою очередь зависит от интенсивности возбуждающего излучения. В зависимости от степени интенсивности возбуждающего излучения выделяют два предельных случая. При низких мощностях возбуждения наблюдается квадратичная зависимость, когда вклад триплет-триплетной аннигиляции на время жизни триплетов мал. При высоких мощностях время жизни триплетных возбуждений напрямую зависит от процесса триплет-триплетной аннигиляции, а интенсивность флуоресценции линейно зависит от мощности возбуждения. Триплетные экситоны так же образуются при пропускании электрического тока через органический полупроводник. При этом так же наблюдается флуоресценция, длительность которой сравнима с фосфоресценцией, как и в случае фотовозбуждения.

Для заселения триплетных уровней используют различные механизмы, и в соответствии с ними различают несколько методик приготовления триплетных возбужденных состояний. Так, ненулевую населенность триплетного состояния можно получить путем прямого возбуждения светом в синглетное состояние (S_1), с последующей интеркомбинационной конверсией, или в триплетное состояние (T_1). Либо

сенсibilизированно заселяется от донора энергии. Так же стоит отметить, что в молекулярных кристаллах возможно образование экситонов в триплетном состоянии при инъекции в образец электронов или дырок [33,34].

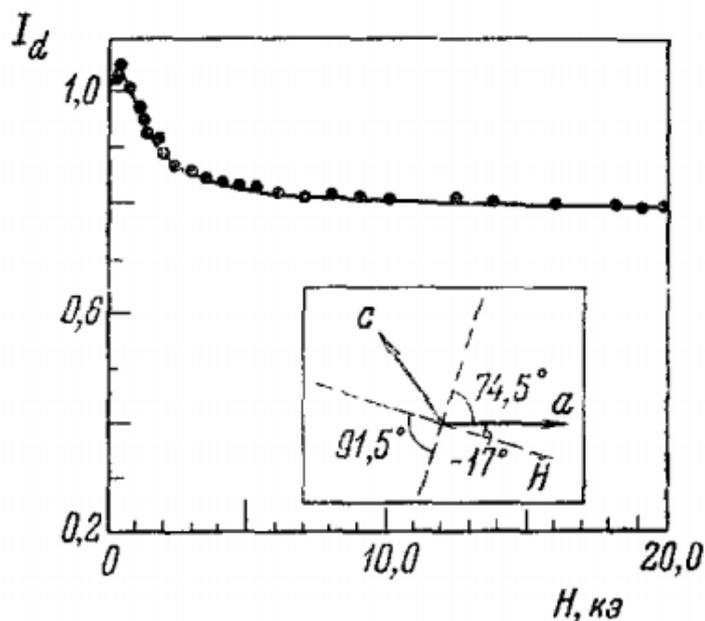


Рис. 1.7 График замедленной флуоресценции монокристалла антрацена в зависимости от напряженности магнитного поля (кЭ).

Одно из первых наблюдений магнито-полевого эффекта на замедленную флуоресценцию было сделано Джонсоном и Меррифилдом [13] в 1967 г. Они заметили, что воздействие внешнего магнитного поля на интенсивность замедленной флуоресценции (ЗФ) кристалла антрацена вызывает сначала увеличение интенсивности ЗФ в полях до 350 Э, а затем нелинейное уменьшение интенсивности ЗФ с выходом на насыщение при 3000 Э (рис. 1.7). Наблюдалась также чувствительность к ориентации кристаллов (рис. 1.8) [13, 35-37]. Наибольшее наблюдаемое изменение DF составило -20%.

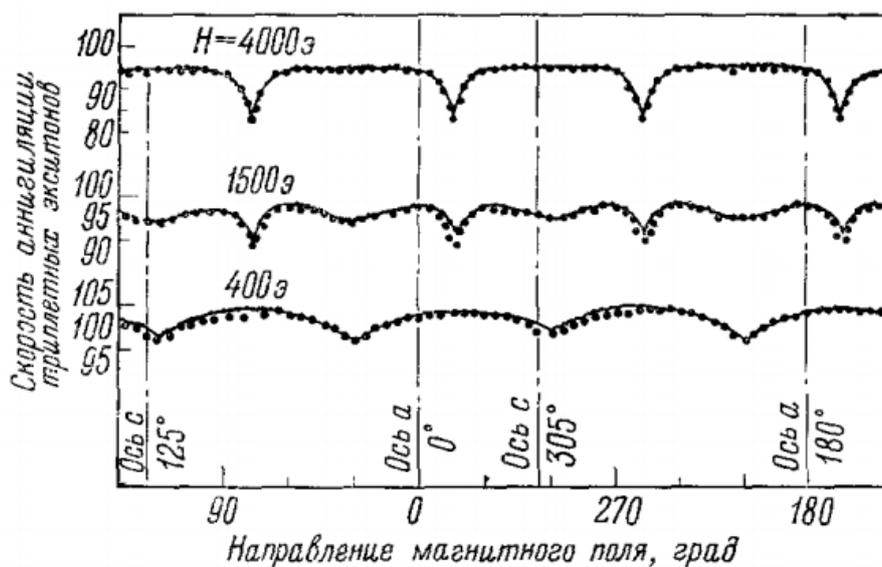


Рис. 1.8 Угловые резонансы замедленной флуоресценции монокристалла антрацена для плоскости (ac) при различных значениях напряженности магнитного поля. Точками обозначены экспериментальные данные, сплошными линиями — расчетные кривые.

1.2.2 Триplet-дублетное тушение триплетных молекул и экситонов

Тушение триплетных возбужденных состояний в молекулярных кристаллах и жидких средах так же является спин-селективным процессом. Как и в случае с обнаружением магнитного эффекта реакции триплет-триплетной аннигиляции, реакция тушения триплетных экситонов дублетными центрами была обнаружена сначала в кристаллах антрацена. Стоит отметить, что так же обнаружено увеличение времен жизни триплетных молекулярных экситонов в магнитном поле для кристаллов антрацена с внедренными дублетными примесями (рис. 1.9). В ходе реакции, в процессе контакта триплетных (спин $S = 1$) молекулярных экситонов с дублетными (спин $S = 1/2$) примесями образуется триплет-дублетная (T-D) пара. При этом, возможны две принципиально различные пути продолжения реакции: передача энергии на дублет без сохранения полного спина, и следовательно появления магнитозависимости, либо рассеяние без реакции.

При этом процесс передачи энергии на дублет (тушение) проходит вследствие эволюции спинового состояния, приводящего (T-D) пару в реакционноспособное дублетное спиновое состояние:



Полная скорость триплет-дублетного тушения определяется выражением:

$$\gamma_D = \frac{k_1}{6} \sum_{n=1}^6 \frac{k_D |S_n|^2}{k_{-1} - k_D |S_n|^2}, \quad (13)$$

где k_1 - полная скорость столкновений триплетных экситонов с дублетными примесями, k_D - скорость T-D тушения, k_{-1} - скорость распада спин-коррелированной триплет-дублетной пары.

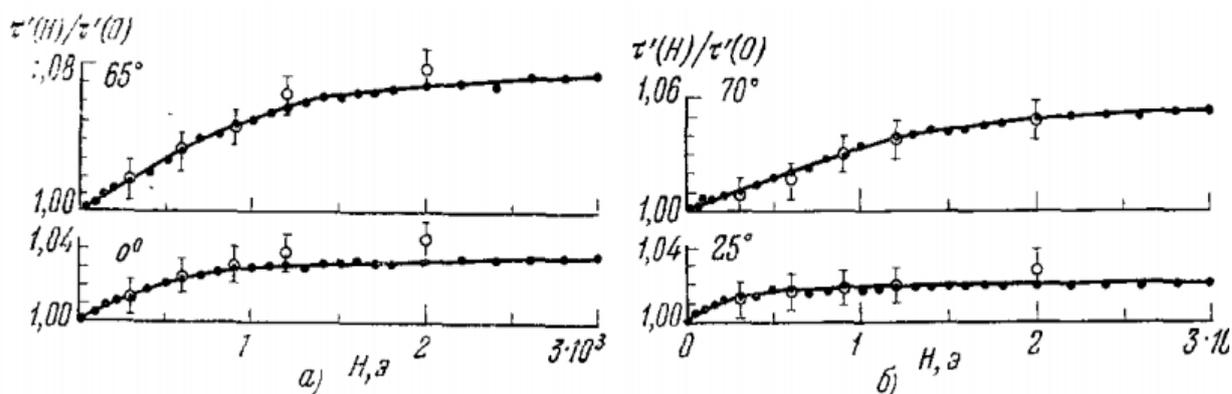


Рис. 1.9 Магнитополевые зависимости, времен жизни триплетных экситонов в кристалле антрацена, облученном рентгеновскими лучами. Магнитное поле направлено параллельно а) плоскости **ab**, причем $\mathbf{a} \wedge \mathbf{B} = 65^\circ$ (верхний рисунок) и $\mathbf{a} \wedge \mathbf{B} = 0^\circ$ (нижний рисунок), б) плоскости **ac**, в направлениях $\mathbf{a} \wedge \mathbf{B} = 70^\circ$ (верхний рисунок) и $\mathbf{a} \wedge \mathbf{B} = 25^\circ$ (нижний рисунок) [14].

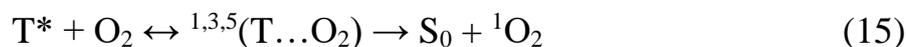
Как и в случае с триплет-триплетной аннигиляцией, расщепление зеемановских уровней при малых полях зависит от направления вектора индукции магнитного поля относительно осей тензора расщепления в нулевом поле (рис. 1.8):

$$\Delta E = \frac{1}{2} D_{ZFS} (1 - 3 \cos^2 \gamma) + E_{ZFS} (\cos^2 \beta - \cos^2 \alpha) \quad (14)$$

Из выражения (14) видно, что величина расщепления нулевого поля зависит от взаимной ориентации осей тензора расщепления в нулевом поле (Zero-Field Splitting) и вектора индукции внешнего магнитного поля, которая задается углами α , β , γ .

1.2.3 Тушение возбужденных триплетных состояний молекулой O₂

Еще одной реакцией, где не сохраняется суммарный спин реагирующей пары, является реакция тушения триплетных состояний молекулой кислорода в основном состоянии. Стоит отметить, что к числу таких реакций относятся также реакции тушения другими молекулами, чьи основные состояния являются триплетными, например как молекула NO. Однако, ввиду значительного преобладания содержания молекулярного кислорода над другими молекулами такого рода, этот факт отражается в названии типа реакции. Реакция триплет-триплетного тушения (другое название) была исследована в работе [15], где теоретически рассмотрено влияние внешнего магнитного поля на тушение возбужденного триплетного состояния молекул молекулой O₂ в основном состоянии с учетом спин-спинового взаимодействия. Авторы применили метод, аналогичный использованному ранее Меррифилдом для реакции триплет-триплетной аннигиляции. Авторы продемонстрировали, что можно также ожидать изменения констант скоростей процессов тушения триплетных экситонов ароматических молекул в конденсированной фазе кислородом и NO в магнитном поле. В 1971 году, отечественные ученые Е.Л. Франкевич, И.А. Соколик экспериментально обнаружили эффект магниточувствительности скорости фотоокисления кристалла тетрацена [16], позднее была предложена теоретическая модель данного явления в работе [17]. Предложенная модель включала в себя константу скорости γ магниточувствительного тушения молекул антрацена молекулой кислорода в основном состоянии на начальном этапе окисления:



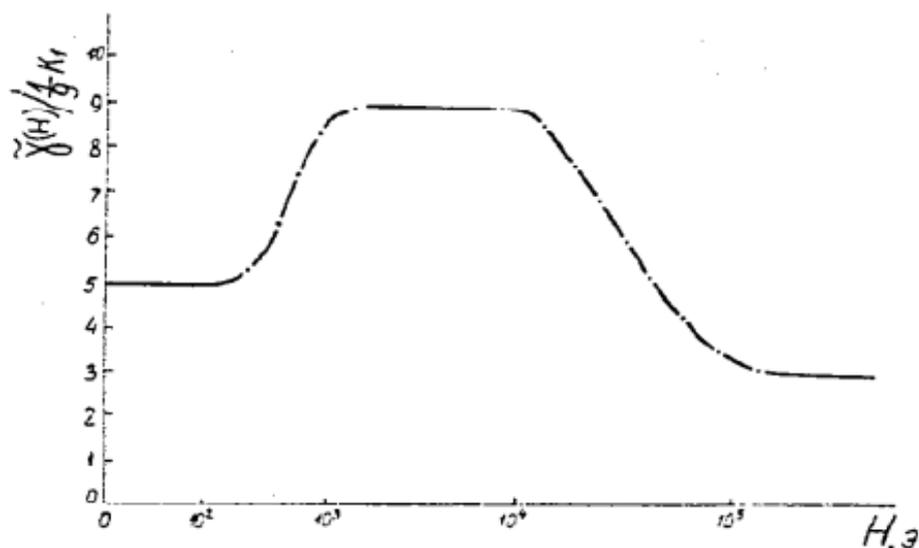


Рис. 1.10 Магнитополевая зависимость константы скорости ТТ-тушения молекулой кислорода [17].

Особенностью работы является большое различие параметров тонкой структуры. Так, типичная величина РНП для ароматических углеводородов ~ 30 мТл, тогда как для кислорода ~ 3 Тл.

Как видно из графика на рисунке 6, магнитополевую зависимость можно разделить на три области:

1) Область малых полей - до 100 Э. Величина магнитополевого эффекта медленно растет с ростом напряженности магнитного поля из-за снятия вырождения.

2) Средние поля: 1 кЭ – 10 кЭ. Магнитополевой эффект остается постоянным при увеличении магнитного поля. Появляется анизотропия, которая главным образом зависит от положения молекулы кислорода в кристалле. В работе [17] приведена анизотропия магнитного эффекта для ориентации оси молекулы кислорода параллельно короткой оси молекулы антрацена.

3) Область больших полей: > 100 кЭ. Зеемановская энергия взаимодействия много больше энергии расщепления нулевого поля как в молекуле кислорода, так и в молекуле ароматического углеводорода. Величина магнитного эффекта уменьшается, и становится меньше чем для области малых магнитных полей.

Данная кривая удовлетворительно согласуется с имеющимися экспериментальными данными [16,38].

1.3 Современные исследования в области спин-селективных фотопроцессов с участием возбужденных триплетных состояний

Проявление влияния внешнего магнитного поля на процессы с участием триплет-возбужденных органических молекул (антрацен) и ион-радикалов (катион «голубой Вюрстера») наблюдали Л. Фолкнер и А. Бард в [39]. В [40] эти результаты были обобщены с привлечением ион-радикалов других соединений, а также показано, что магнитный эффект, регистрируемый по изменению интенсивности замедленной флуоресценции антрацена, изменяет свой знак на противоположный (с «плюса» на «минус») при уменьшении концентрации тушителей триплетных возбуждений до нулевых значений. Для интерпретации наблюдаемых в [39, 40] и им подобных явлений успешно используются представления о спиновой селективности реакций в системах парамагнитных молекул [27, 28, 41, 42, 43-48]. Так, в работе [47] исследовался эффект магнитного поля сенсibilизированной замедленной флуоресценции металлопорфиринов в растворах при комнатной температуре, обусловленный реакцией триплет-триплетной аннигиляции (ТТА). Как и в других подобных случаях [27, 28, 41-44], наблюдалось подавление интенсивности аннигиляционной замедленной флуоресценции порфирина в магнитном поле, тогда как свечение в ближней инфракрасной области спектра, обусловленное фосфоресценцией сенсibilизатора, становилось более интенсивным при наложении внешнего магнитного поля. По мнению авторов [47], излучение в ближней ИК области от сенсibilизатора возникало в результате обратного триплет-триплетного переноса энергии, в силу чего оно было названо «замедленной фосфоресценцией». В работе [48] исследован эффект магнитного поля в модуляции интенсивности замедленной флуоресценции TMPD (катион «голубой Вюрстера») в спиртовых смесях при комнатной температуре. Проведенными экспериментами было показано, что в зависимости от концентрации TMPD, замедленная флуоресценция раствора на различных временных стадиях обуславливается преимущественно одним из трех механизмов: радикальной пары, T-D- (триплет-дублетой) пары, и триплет-триплетной пары. Химические реакции между триплетным атомом позитрония и внутритрековыми радиолитическими продуктами приводят к

сокращению времени жизни долгоживущей составляющей сигнала позитронной аннигиляции в воде с ростом температуры. В [49] результатам экспериментов по температурным изменениям времени жизни атомов позитрония в воде и внешнем магнитном поле (до 2 Тл) была дана интерпретация на основе специальной модели «пузырей», с включением в нее эффекта магнитного тушения. Предполагалось, что радиолитические продукты могли окислять атомы позитрония или идуцировать в них орто-пара- конверсию. Проводящие свойства кремниевых квантовых точек, допированных фосфором, были исследованы в импульсных магнитных полях вплоть до 48 Тл [50]. При относительно малых значениях индукции поля $B < 7$ Тл, наблюдались заметные изменения проводимости в результате распада слабой локализации, тогда как в сильных полях, когда характерная магнитная длина становилась сравнимой с эффективным боровским радиусом фосфора в кремнии, имело место существенное подавление проводимости. Эти два обнаруженных режима, сравниваемые с краем кулоновской блокады магнитоиндуцированного тушения отдельных доноров в квантовых точках, достигаются при индукциях поля около 40 Тл.

Таким образом, как показывают исследования последних лет, с помощью внешних магнитных полей можно осуществлять эффективное управление кинетическими режимами процессов, в которых участвуют спин-дублетные состояния нейтральных атомов, молекул и их ионов. В [51] методом времязрешенного ЭПР исследован спин-селективный перенос электрона и зарядовая рекомбинация в самоорганизующихся металлопорфирин - пиридилсвязанных нафталиндиимидных диадах в нематических жидких кристаллах. Все изученные комплексы демонстрировали узкий антифазный дублет, возникающий вслед за лазерными импульсами возбуждения. Это указывало на триплетное состояние радикальной пары «металлопорфирин-нафталиндиимид». На начальном этапе антифазная пара дублетов проявляла некоторые характерные эмиссионно-абсорбционные признаки поляризации синглетного электронного переноса. Затем, на более поздних временах, имела место инверсия поляризации по типу «абсорбция-эмиссия». Интенсивность запаздывающего сигнала очень сильно зависела от природы металла в порфирине. Было сделано предположение о том, что

имеют место оба типа электронного переноса в диадах: и синглетный и триплетный, и что различия в поляризационных интенсивностях являются результатами различий в спин-селективной интеркомбинационной конверсии для порфиринов с различными атомами металлов. В [52] исследована кинетика спин селективной реакции, протекающей с участием каротиноид-порфирин-фуллереновых триад, которая ранее рассматривалась в качестве фотохимической реакции, на основе которой мог бы действовать магнитный «сенсорный компас» миграции птиц. Было показано, что магниточувствительность процесса может быть понята без обращения к известному квантовому эффекту Зенона. Авторы в [53] предложили обобщение модели рекомбинации радикальных пар, предложенной D. E. Manolopoulos и P. J. Hore (J. Chem. Phys. 139, 124106 (2013)), посредством введения различных скоростей рекомбинации – синглетной и триплетной. Такое обобщение они считают нетривиальным, поскольку в случае, когда скорости рекомбинации различаются, процесс рекомбинации прямо связан со спиновой динамикой электронов когерентной пары радикалов. Кроме того, поскольку оператор рекомбинации является двухэлектронным, это приводит к необходимости рассмотрения полного набора из 16 двухэлектронных спиновых операторов в качестве независимых переменных. На основе обобщенной модели [53] было обнаружено специфическое «двуфазное» проявление эффекта магнитного поля Земли во времязависящей вероятности выживания фотовозбужденной радикальной пары, обусловленное тонким балансом между асимметричной рекомбинацией и электронной спиновой релаксацией каротиноидного радикала. Появление работ [51-53], и связанных с ними публикаций, свидетельствует о возродившемся интересе к проблеме магнитных эффектов в радикальных реакциях после периода их интенсивных исследований в 70-х годах XX века [41].

В работе [72] на основе специально созданной математической модели исследовано влияние внешнего магнитного поля на реакцию спин-селективного тушения триплетных (T) возбужденных состояний органических молекул ион-радикалами (спиновыми дублетами D), подобными катиону «голубой Вюрстера» [39, 40, 48]. Особенностью использованной модели является детальный учет всех взаимодействий магнитного типа: зеемановского, спин-спинового, спин-орбитального –

проявляющегося в различии g -факторов молекул, а также обменных сил, действующих между молекулами-реагентами. Кроме того, при описании спиновой динамики когерентной T-D-пары, спин-селективная реакция тушения T-возбуждений учитывается непосредственно введением в динамическое уравнение соответствующего проекционного оператора. Таким образом, в данной модели производится прямой учет влияния реакции на спиновую эволюцию пары, причем вклад этого фактора в процесс не предполагается малым. В этом заключается важное отличие предлагаемой модели от ранее исследованных вариантов [43, 44], опирающихся на теорию возмущений второго порядка по взаимодействию тонкой структуры, и игнорирующих влияние реакции на спиновую динамику (т.е. предполагающих это влияние малым). Важным является и то обстоятельство, что несмотря столь общую постановку проблемы удалось получить точное аналитическое решение уравнения для спиновой матрицы плотности T-D-пары. Это дало возможность провести исследование спиновой динамики и изучить формирование величины магнитного эффекта в широком диапазоне изменения параметров задачи, не предполагая малости их значений. В то же время, для простоты анализа, в модель не были включены процессы спиновой релаксации, а особенности миграции реагентов и ее влияния на распад когерентной пары учитывались введением характерного времени жизни ее когерентного состояния.

В работе [45] (см., также, [42]) получено аналитическое решение задачи о спиновой динамике двух разнородных триплетных молекул в сильном магнитном поле с явным учетом спин-селективного реагирования их друг с другом, причем с константой скорости произвольной величины. Заметим, что работе [44] такой учет влияния аннигиляции T-возбуждений на спиновую динамику триплетов произведен не был. Другими словами, в работах [44] и [42] неявно предполагалась малость константы скорости аннигиляции по сравнению с другими характерными частотами задачи. Ограничением моделей [42, 45] являлось приближение сильного магнитного поля, которое позволяло перейти от спиновой матрицы плотности T-T-пары размера 9×9 к редуцированной матрице 3×3 , отвечающей рассмотрению актуальных для задачи спиновых состояний T-T пары $|J0\rangle$ с нулевой проекцией суммарного спина.

В работах последних лет отмечено [54], 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 [54] 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. Такой метод позволяет достичь не только высокого пространственного разрешения, но и манипулировать когерентными спиновыми состояниями электронов. Улучшение по разрешению достигает 2-х порядков величины по сравнению с оптическими методами, с присущими им дифракционными ограничениями. По мнению авторов [54], при использовании новой наноскопии станут возможными измерения ранее недоступных характеристик различных материалов, спинового перепутывания и магнитометрических параметров. В [55] сообщалось 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. Удалось наблюдать процесс в режиме сильно взаимодействия для случая притяжения, а также для атом-атомных отталкивательных взаимодействий в режиме высокого и низкого квантового вырождения. Результаты измерений интерпретировались в духе двухчастичной модели, предсказывающей наблюдаемые величины скоростей радиочастотных переходов. В [56] проведен теоретический анализ особенностей перестраиваемого спин-селективного транспорта через однородную poly(G)-poly(C) цепь молекулы ДНК, а также исследовано влияния на этот процесс нарушений соответствия пар оснований макроцепи. Оказалось, что спиновая поляризация электрического тока через ДНК весьма чувствительна к

наличию распариваний в ДНК с менее чем 20 пар оснований. Замещая канонические G-C пары оснований нарушенными G-A парами в однородной ДНК можно существенно уменьшить или увеличить по порядку величины, или даже изменить знак спиновой поляризации электрического тока. Было установлено, что индуцированный нарушением спаренности оснований спин-селективный ток через ДНК зависит, также, и от места локализации нарушений внутри макромолекулярной цепи.

Спиновая релаксация дырок в полупроводниковых наноструктурах «кор-оболочка» исследовалась авторами [57]. В этой работе отмечается, что управление декогеренцией спиновых состояний в наносистемах представляет собой сложнейшую проблему при создании устройств квантовой информатики. Отдельные электронные спины GaAs, рассматриваемые как возможные твердотельные квантовые биты, имеют сильную связь с ядерными спинами, что является причиной высокой скорости декогеренции. Полупроводники IV группы характеризуются низкой плотностью ядерных спинов и, в свою очередь, могут быть использованы в качестве основы для кубитов. В [57] представлены результаты приготовления состояний дырочных спинов в Ge-Si композитных нанопроволоках «кор-оболочка», управления импульсным пропусканием и зарядочувствительного спинового считывания. Было измерено время продольной спиновой релаксации в связанных квантовых точках в нулевом магнитном поле, которое составляло 0,6 ns. Отмечается, что с уменьшением напряженности магнитного поля время спиновой релаксации растет.

В полупроводниках время T_2 когерентности заключенных в наноячейках отдельных электронных спинов определяется либо флуктуирующим магнитным окружением (через сверхтонкое взаимодействие), либо флуктуациями заряда (через спин-орбитальное взаимодействие) [58]. Было показано, что ограничения на T_2 , обусловленные обоими механизмами могут быть преодолены при использовании двух обменно-связанных электронных спинов, которые реализуют отдельный, защищенный от декогеренции кубит. Посредством когерентного связывания населенности была создана когерентная суперпозиция синглетного и триплетного состояний оптически активной «молекулы» из двух квантовых точек, и показано, что соответствующее

время T_2 в такой системе может превышать 200 нс. Таким образом, проблема магнитополевого управления когерентными электронными спиновыми состояниями, локализованными в наночайках 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.

Ранее отмечалось [44, 41, 59, 60], что в качестве одного из новых методов зондирования структуры наносистем и регистрации кинетики перестройки – как самих систем, так и их отдельных компонентов, может служить метод зондирования надмолекулярной структуры по отклику спин-селективных фотопроцессов на внешнее магнитополевое воздействие. Такой способ мониторинга морфологических свойств дисперсий, пористых материалов и коллоидов, а также изучения динамических характеристик микрогетерогенных сред может дать дополнительную информацию к набору характеристик, полученных традиционными методами.

Изменение суммарного спинового состояния когерентной пары двух триплет-возбужденных молекул в ходе реакции происходит при их достаточно большом удалении друг от друга – для того чтобы межмолекулярное обменное взаимодействие было малым. Именно на этой стадии управление спиновой динамикой T-T-пар внешним магнитным полем будет существенным для выхода продуктов взаимной T-T-аннигиляции [44, 41, 59, 60]. Вероятность повторной встречи реагентов зависит от пространственной размерности системы, эффективности миграции частиц, наличия потенциального поля, посредством которого происходит дистанционное влияние партнеров по реакции друг на друга.

Все эти особенности случайных блужданий и столкновений молекул или квазичастиц-экситонов в системах с «ограниченной геометрией» (restricted geometry) изучены недостаточно полно из-за большого числа структурных разновидностей строения наносистем. Дисперсные системы с инородными включениями нанометрового масштаба обеспечивают нетривиальные кинетические режимы развивающихся в них процессов, поэтому и статистика последовательных сближений - расхождений молекул-реагентов, в таких системах тоже достаточно специфична [61-70].

В случае, когда реакции получающие развитие в наносистемах являются еще и спин-селективными, возникают дополнительные особенности, связанные с взаимным влиянием пространственных перемещений молекул и спиновой динамики их электронной подсистемы.

В работе [60] предлагалось использовать методы магнитолевой модуляции скорости реакций в качестве инструмента для зондирования особенностей строения наноструктур – опосредованно через анализ специфической картины последовательных сближений и удалений реагентов, формирующих аннигиляционный отклик системы на внешнее магнитолевое воздействие. Для этого было необходимо установить зависимость скорости аннигиляции триплетных электронных возбуждений в наноструктурированных системах класса твердых пористых сорбентов от индукции внешнего постоянного магнитного поля. Изменение режима аннигиляции при наложении поля регистрировалось по изменению интенсивности замедленной флуоресценции, возникающей в ходе реакции слияния возбуждений.

В работе [42] исследован положительный эффект магнитного поля во взаимной триплет-триплетной аннигиляции электронных возбуждений в смешанных парах молекул разного сорта, обусловленный спиновой динамикой, индуцированной разницей g -факторов различных T-молекул пары. В [42] в приближении сильного магнитного поля разработана квантовомеханическая модель влияния магнитного поля на взаимную гетероаннигиляцию триплетных экситонов. В результате реализации этой модели вместо обычно наблюдающегося уменьшения скорости ТТ-аннигиляции с ростом поля и являющегося следствием внутримолекулярного спин-спинового взаимодействия, различие g -факторов разносортных T-экситонов приводит к увеличению скорости реакции ТТА.

В статье [73] осуществлено расширение теории [42] на случай, когда разносортные T-возбуждения системы не находятся в режиме свободного диффузионного блуждания, а заключены в структурную ячейку нанометрового размера, с двумя различными пространственными состояниями, характеризуемыми разными радиусами удаленности T-молекул друг от друга. В отличие от ранее развитых моделей [41, 59, 60, 71] в новой теории описание квантовой динамики спинов и кинетики

прыжков молекулы между двумя бистабильными пространственными состояниями в наночастице будет производиться во взаимосвязи, а не обособлено, как в [41, 59, 60, 71].

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 [41, 59, 60, 71]. 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») [60, 64, 65], либо особенности потенциального поля [60-64], сформированного системой, либо и то и другое вместе.

Реакция тушения электронно-возбужденного триплетного донорного состояния дублетным акцептором (Т-Д тушение) является одним из трех известных видов спин-селективных процессов, наряду с триплет-триплетной аннигиляцией (ТТА) и химической реакцией, протекающей по механизму радикальных пар. Еще недавно, подавляющее большинство исследований таких процессов было посвящено ТТА и радикальным реакциям [74-76]. Однако, в связи с развитием индустрии свето- и фотодиодов, а также транзисторов на органических полупроводниках, где триплетные молекулярные экситоны взаимодействуют с электронами и дырками, инициирующими Т-Д тушение, этот процесс рассматривается в современных исследованиях все чаще [77-85]. Он нередко возникает при работе функциональных устройств современной электроники, поэтому и привлекает к себе столь пристальное внимание. В то же время, в соответствии с общей тенденцией миниатюризации элементной базы, сегодня активно ведутся разработки устройств органической электроники и фотоники, включающих в себя специально сформированные наноструктуры органических полупроводников [86]. Важным является тот факт, что именно триплетные экситоны в молекулярных кристаллах могут иметь значительную длину диффузионного пробега [2] из-за больших времен жизни, при этом находясь в условиях «конфайнмента» в пределах наночастицы, служащей для них нанореактором. Фотохимические

процессы в наночастицах органических полупроводников активно изучаются экспериментальными методами, но требуют, безусловно, и соответствующего корректного теоретического сопровождения.

Известно, что описание спин-селективных процессов в полной мере позволяет осуществить подход, основанный на решении дифференциального уравнения для матрицы плотности [88,89], который включает в себя как учет особенностей спиновой эволюции, так и специфики диффузионных блужданий реагентов. В работе [90], например, получено строгое аналитическое решение стохастического уравнения Лиувилля для радикальной пары в мицелле, потенциал «клетки» которой моделировался сферической ступенчатой потенциальной ямой. Однако получение точных аналитических решений связанных задач диффузии и спиновой динамики в таких системах осложняется их структурированностью на нанометровом масштабном уровне. Альтернативный упрощенный подход основывается на математической технике разделения спиновых и координатных степеней свободы. Практика его использования показала, что он хорошо согласовывается с имеющимися экспериментальными результатами, но в то же время – существенно упрощает рассмотрение спин-селективных процессов в наноструктурах. Данная методика была успешно применена при расчетах спектров RYDMR ряда спин-зависимых реакций [91]. Другой эффективный подход – использование численных методов в решении такого рода задач, обладает известными преимуществами и все чаще используется в последнее время [92,93]. Вместе с тем, имеет место использование и гибридных методик. Так, например, в работе [94] диффузия в двуюмном потенциале моделировалась на основе численного решения уравнения Ланжевена. Недавняя работа [95], где были рассмотрены задачи диффузии в нанотелах, ограниченных поверхностями различной геометрии, может быть применена и для исследования спин-селективных реакций в наноструктурах [96].

Со времен первых теоретических [97-100] и экспериментальных работ [101-103], посвященных детектированию магнитного резонанса по выходу реакции (RYDMR), было проведено большое количество исследований, посвященных развитию данного направления спектроскопии. Впоследствии появились оптические методы регистрации

магнитного резонанса (ODMR) – такие как FDMR [104, 105] (детектирование магнитного резонанса по флуоресценции), PhDMR [106, 107] (детектирование магнитного резонанса по фосфоресценции), DFDMR [108] (детектирование магнитного резонанса по замедленной флуоресценции) и др.

Сегодня, методы регистрации магнитного резонанса через оптический канал (ODMR) востребованы во многих областях науки, и в особенности там, где требуется избирательный контроль и получение информации от небольшого числа электронных спинов с высоким пространственным разрешением. С развитием спинтроники, нанофотоники и смежных с ними направлений стали особенно востребованными методы оптически детектируемого магнитного резонанса, которые позволяют не только изучать промежуточные состояния пар реагентов, но и дают информацию о характере взаимодействия в них, движения спиновых центров и временах жизни, а также распада когерентности этих промежуточных состояний.

ODMR является высокочувствительным методом, с помощью которого можно обнаружить небольшое количество парамагнитных частиц, или даже одиночных спинов [109]. В последние годы наносенсоры, основанные на азотно-вакантных центрах (NV-центры) в наноалмазах, привлекают большое внимание как сверхстабильные, чувствительные, точные и универсальные физические датчики для количественных измерений [110-112]. Например, интересные результаты были получены с помощью ODMR азотно-вакантных центров в алмазах [113]. А в работе [114] показано, что при использовании флуоресцентной спектроскопии сверхвысокого разрешения в ODMR NV-центров алмаза можно достичь разрешения до 6 нм для двумерных изображений. Активно используется данная методика для исследования и визуализации биологических объектов [115, 116].

Следует отметить, что теоретические основы DFDMR естественным образом вытекают из теории магнитополевого эффекта Т-Т-аннигиляции, если учесть терм взаимодействия электронных спинов с СВЧ полем в спин-гамильтониане Т-Т-пары. Однако, так называемая координатная часть общего выражения для расчета населенности реакционноспособного состояния, в обоих случаях одинакова [99]. В работе [73] была исследована

эволюция синглетного спинового состояния пары двух триплетных молекул, локализованных в области наноячейки с двуямным потенциалом, в условиях надбарьерных прыжков одной из молекул, при различных величинах индукции внешнего магнитного поля. Установлен характер влияния параметров двуямого потенциала на скорость межъямных прыжков и результирующую населенность реакционноспособного состояния триплет-триплетной пары. Определены условия, при которых может быть осуществлено регулирование выходом триплет-триплетной аннигиляции посредством внешнего магнитного поля. Таким образом, работы [41, 73] могут служить основой для изучения особенностей формирования спектров DFDMR триплетных молекул в наноструктурированных системах различной организации.

Электролюминесцирующий полимер поли [2-метокси, 5- (2'-этилгексокси) -1,4-фениленвинилен] (МЕН-PPV) стал рассматриваться как базовый компонент в производстве OLED. Столь широкая популярность этого полимера объясняется сочетанием таких его характеристик как растворимость и относительно высокий квантовый выход люминесценции [116]. В отличие от исходного соединения – PPV, МЕН-PPV способен растворяться в обычных органических растворителях, что облегчает приготовление пленок. Однако известно, что наряду с широким перечнем полезных свойств и качеств данного сопряженного полимера, этому материалу свойственна относительно быстрая деградация. Причем одним из основных механизмов деградации является фотоокисление. Важной особенностью данного процесса является участие в нем синглетного кислорода $^1\Delta_g(O_2)$, механизмы генерации и взаимодействия которого с отдельными молекулами наиболее широко изучены для жидких растворов [117-120]. Так, например, в работах [120-122] обнаружена высокая чувствительность интенсивности люминесценции и фотопроводимости к присутствию O_2 . Явления с участием молекулярного кислорода играют важную роль в надежности устройств, основанных на органических сопряженных полимерах. Данные устройства выходят из строя быстрее, когда работают в присутствии кислорода [123,124]. Фотоокисление полимера приводит к образованию дефектов, которые действуют как центры диссоциации экситонов, что приводит к тушению фотолюминесценции и увеличению фотопроводимости. Несмотря на то,

что фотоокисление, как правило, ухудшает свойства электролюминесцентного устройства, в некоторых случаях умеренное фотоокисление способно улучшить характеристики фотоэлектрических устройств [125]. Таким образом, детальное понимание механизмов влияния молекулярного кислорода на структуру и свойства полимеров с π -сопряженными связями является необходимым условием для улучшения работы устройств на основе данных полимеров. Большинство исследователей отмечают важность образования синглетного кислорода (электронное состояние $^1\Delta_g(O_2)$) в подобных полимерах [126-130]. Например, возможность образования синглетного кислорода при фотоиндуцированной деградации была предложена для полиацетилена [127], для поли (3-алкилтиофена)[128,129], а также для поли (2,5-бис (5,6-дигидрохолестанокси) -1,4-фениленвинилена) [BCNA-PPV] [130]. Сама кинетика фотореакций с участием молекул кислорода в полимерах с триплетными (T) электронными возбуждениями является достаточно сложным процессом. Например, в работе [131] была предложена теория кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции окрашенных, кислородопроницаемых полимеров, учитывающая динамику пространственных корреляций T- $^1\Delta_g(O_2)$ и T-T пар, в которой было показано, что подход в духе теории среднего поля концентраций реагентов не может быть применен к описанию кинетики реакций в полимерах. В работе [132] экспериментально исследована замедленная флуоресценция эозина и эритрозина, внедренных в пленку поливинилбутираля (ПВБ), и предложен люминесцентный метод прецизионного измерения концентрации молекулярного кислорода в интервале давлений воздуха над образцом от 0,05 до 1 атм.

Вместе с тем, процессы с участием молекулярного кислорода в органических полупроводниках часто оказываются спин-селективными, а потому и чувствительными к магнитному полю [42, 133-136]. Такая особенность позволяет исследовать участие молекулярного кислорода в различных процессах еще и с точки зрения их спиновой селективности. Ранние работы по исследованию влияния внешнего магнитного поля на спин-селективные процессы с участием молекулярного кислорода проводились, большей частью, в жидких растворах [40,137]. О положительном эффекте влияния магнитного поля, т.е. приводящего к

росту выходного сигнала, на фотолюминесценцию близких по свойствам π -сопряженных полимеров PPP (poly(p-phenylene)) и LPPP (laddertype poly(p-phenylene)) в присутствии молекулярного кислорода, и противоположенном по знаку эффекте в вакууме, сообщалось в разное время в отдельных работах [134,135]. Обращение знака магнитного эффекта фотолюминесценции обнаружено также в наночастицах МЕН-PPV, внедренных в матрицу поливинилбутираля (ПВБ), и описанное в работе [138]. Такое изменение влияния магнитного поля было объяснено преобладанием процесса триплет-триплетной аннигиляции (ТТА) над делением синглетного экситона (SEF) в наночастицах.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ

2.1 Оптическая абсорбционная спектроскопия

Оптическая абсорбционная спектроскопия - это вид спектроскопии, целью которой является измерение показателя поглощения электромагнитного излучения веществом в диапазоне 1100 – 200 нм. В первую очередь данный метод позволяет определять наиболее подходящий источник возбуждения для каждого исследуемого образца. Так же, данная техника позволяет настроить детекторы света на требуемый диапазон в каждом конкретном случае. Все проведенные в данной работе измерения оптического поглощения проводились исключительно на спектрофотометре Т70. Данный спектрофотометр позволяет получать зависимость показателя поглощения вещества обусловленного переходом из основного состояния на вышележащие синглетные уровни от длины волны. Прибор работает по однолучевой схеме, и адаптирован для жидкостей. Требуется использования оптических кювет размером 10 × 10 × 50 мм. Снятие спектров поглощения производится в два этапа: производится снятие «базовой линии», т.е. снятие спектра поглощения растворителя и сохранение в памяти прибора; затем производится снятие спектра поглощения образца, при этом вычет «базовой линии» производится программой прибора автоматически.

В работе использовались вещества, такие как антрацен, пирен, полосы которых лежат в ближней УФ области. С учетом этого, все измерения проводились с использованием кювет из кварцевого стекла, так как такое стекло имеет показатель поглощения близкий к нулевому в диапазоне 280 – 2000 нм. Отдельные спектры, лежащие длиннее 500 нм, снимались кюветами из стандартного оптического стекла или полистерола.

2.2 Флуоресцентная спектроскопия

Флуоресцентная спектроскопия представляет собой вид оптической спектроскопии, предназначенной для получения фотолюминесцентных спектральных характеристик флуоресцирующих материалов. Спектрофлуориметры — приборы, которые позволяют измерять частотный отклик флуоресценции на воздействие иницирующего излучения, в идеале - монохроматического. Работа приборов основана на регистрации амплитудно-частотной зависимости излучения вещества за счет разрешённого по спину перехода с первого синглетного уровня S_1 возбуждённых молекул в основное состояние S_0 (флуоресценции). Типичные времена жизни синглетного возбуждённого состояния S_1 составляют порядка $\sim 10^{-9}$ с.

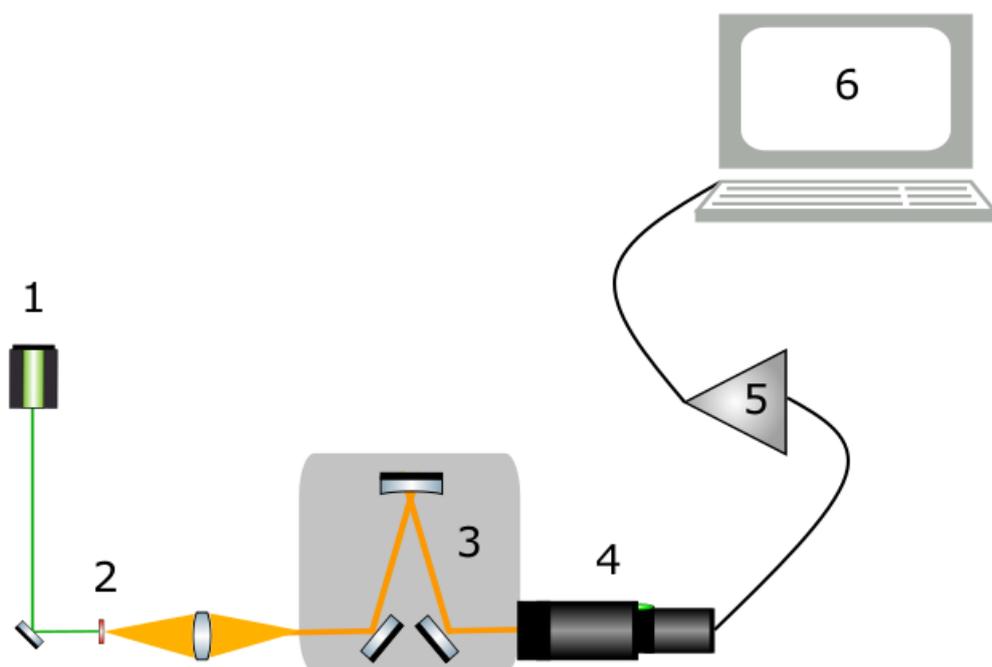


Рис. 2.1 Схема спектрофлуориметрической установки. 1 - лазер с диодной накачкой АТС-53-250, 2 – образец, 3 - монохроматор МДР-204, 4 - ФЭУ-100, 5 - АЦП, 6 - компьютер.

В работе использовалась спектрофлуориметрическая установка на базе монохроматора МДР-204 совместно с ФЭУ-100, принципиальная схема которой изображена на (рис. 2.1). Источник возбуждения выбирался в зависимости от исследуемого образца, а целью являлось попадание возбуждающего излучения в максимум полосы поглощения молекул образца. Для возбуждения флуоресценции молекул красителей из ксантенового ряда использовалась твердотельный лазер с диодной накачкой АТС-53-250 с длиной волны излучения 532 нм. Для исследования спектров флуоресценции хромофоров ароматического ряда использовался ультрафиолетовый светодиод, спектр излучения которого представлен на рис. 2.2. В ходе экспериментов, флуоресценция образца собиралась системой линз, либо подводилась к щели монохроматора посредством световода. Программа управления производила автоматическое сканирование по шкале длин волн и измерение интенсивности флуоресценции.

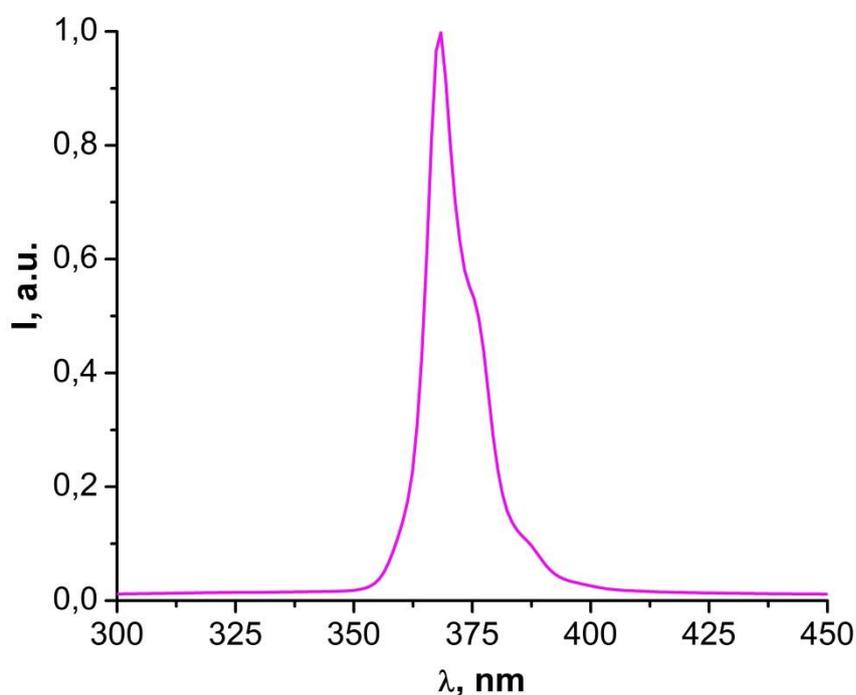


Рис. 2.2 Спектр излучения ультрафиолетового светодиода.

2.3 Время-разрешённая фотолюминесцентная спектроскопия

Время-разрешённая спектроскопия служит для измерения времён жизни электронных возбужденных состояний в исследуемом материале. В данной работе возбуждение образца производилось лазерными импульсами 10 нс с частотой следования 6 Гц. Регистрация фотолюминесценции, пропущенной через монохроматор, производилась с помощью ФЭУ, а сам сигнал измерялся с помощью осциллографа. Система регистрации предусматривала возможность запираания ФЭУ, позволяющего избавиться от высокоинтенсивной составляющей зарегистрированного сигнала (отраженный лазерный луч, быстрая флуоресценция) и усилить таким образом фосфоресценцию и замедленную флуоресценцию.

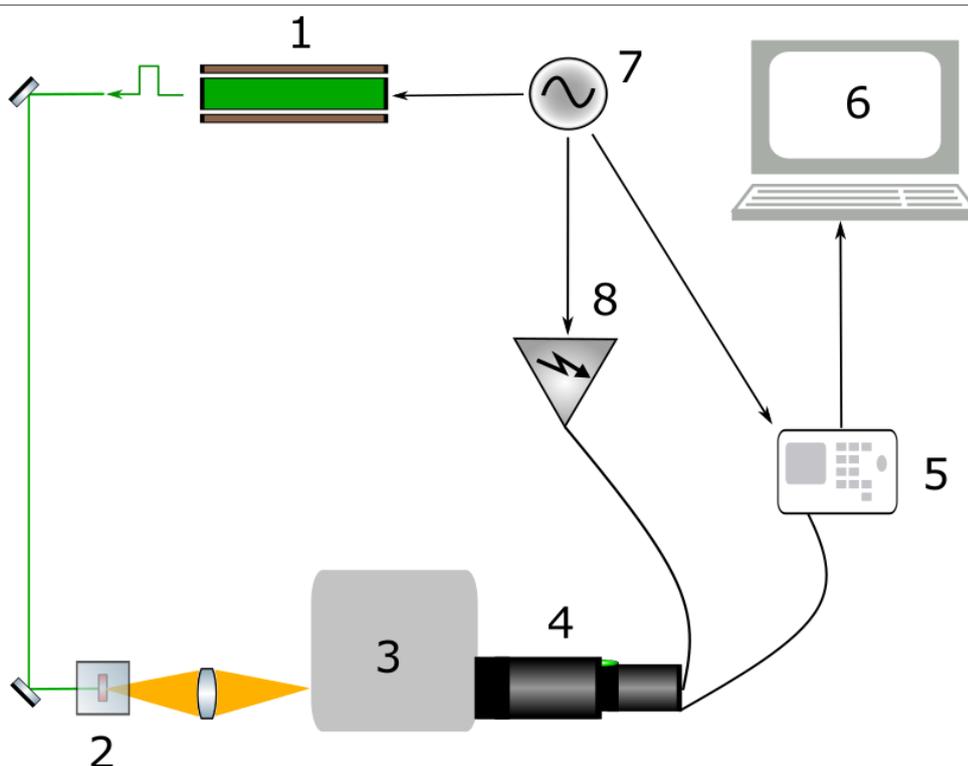


Рис. 2.3 Схема установки для измерения время-разрешенной люминесценции. 1 - импульсный лазер LQ529B, 2 - образец в оптической с возможностью откачки, 3 - монохроматор МДР-206, 4 - ФЭУ-74, 5 - осциллограф, 6 - компьютер, 7 - генератор запускающих импульсов, 8 - генератор запираания ФЭУ.

Основу установки время-разрешенной спектроскопии составляет импульсный лазер LQ529B (рис 2.3). Данный лазер работает на кристалле $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$, и способен генерировать излучение на 4-х длинах волн: 1064 нм, 532 нм, 355 нм, 266 нм. Номинальная длительность импульса лазера составляет 10 нс.

2.4 Метод динамического рассеяния света

Согласно теории Ми, микрочастицы рассеивают свет особым образом, и тем самым дают нам информацию о своей подвижности. Таким образом, анализируя флуктуацию света рассеянного от наночастиц, можно говорить о их коэффициенте диффузии, и, соответственно, о их размерах. Измеряя флуктуации интенсивности рассеянного света, и вычисляя корреляционную функцию можно получить коэффициент диффузии наночастиц. Как известно, связь коэффициента диффузии с радиусом R наночастиц дается уравнением Стокса-Эйнштейна: $D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}$, где k_B — постоянная Больцмана, T — температура, а η — вязкость.

Описанный метод является одним из самых популярных методов определения размеров наночастиц, и носит название динамического рассеяния света (DLS), и позволяет определять размер микрочастиц от 1 нм до 10 мкм. Типичными объектами исследования DLS являются наночастицы разного вида, эмульсии, мицеллярные растворы, растворы полимеров, белков и т.д..

В ходе данной работы применялся спектрометр динамического рассеяния света Photocor Compact-Z.

2.5 Установка для магнитопольных измерений фотолюминесценции

Для осуществления магнитопольных измерений фотолюминесценции была собрана установка (рис. 2.4), позволяющая управляемо воздействовать на исследуемые образцы. При проведении

экспериментов по наблюдению магнитопольных измерений фотолюминесценции, установка сопрягается с спектрофлуориметрической установкой. Данная установка позволяет выполнять развертку магнитного поля в диапазоне 0 – 600 мТл, а также измерять и выводить значение магнитного поля на экране компьютера в режиме реального времени. Для питания катушек электромагнита использовались управляемые по USB каналу источники тока АТН-1351, которые позволяют изменять напряжение в диапазоне 0 – 400 В, или ток в диапазоне 0 – 400 мА.

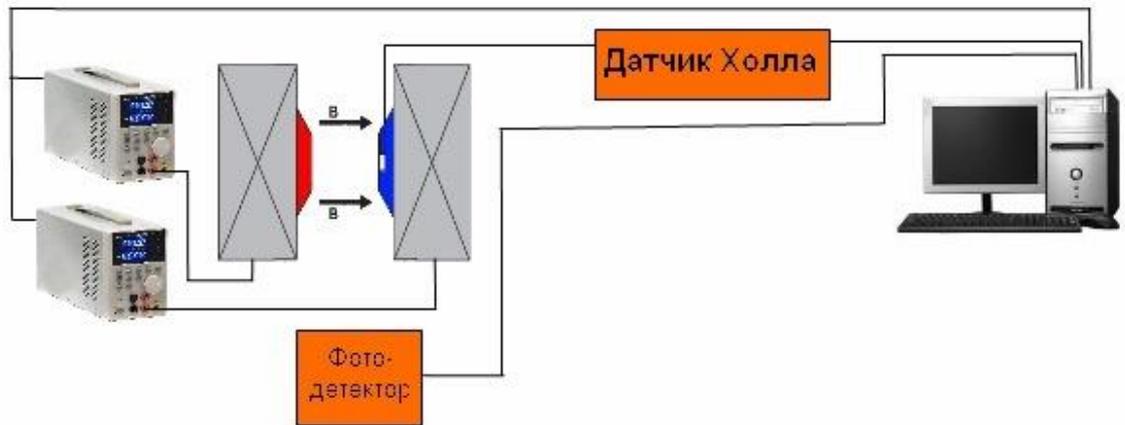


Рис. 2.4 – Экспериментальная установка для магнитозависимых измерений.

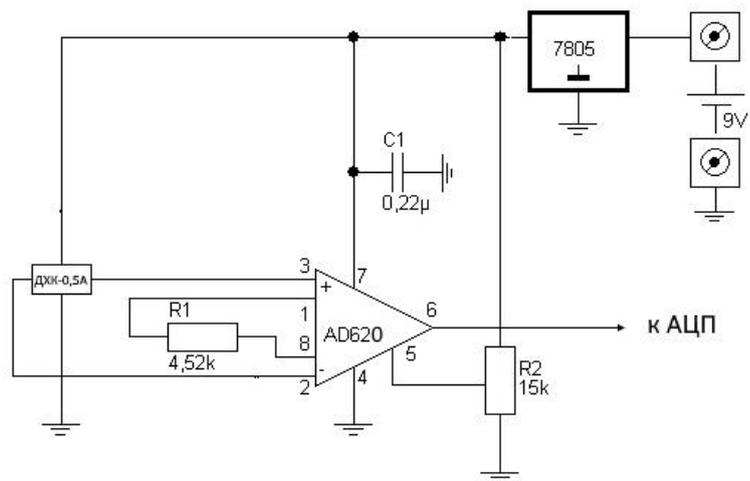


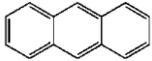
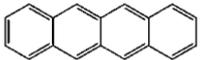
Рис. 2.5 Электрическая принципиальная схема измерителя индукции магнитного поля на датчике Холла ДХК-0.5А.

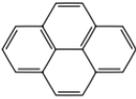
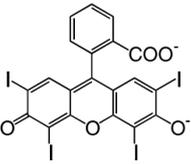
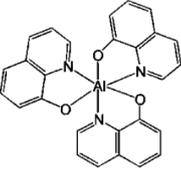
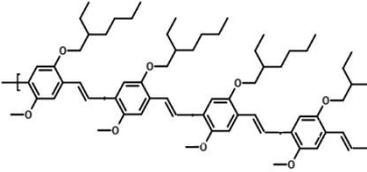
Ключевым элементом в измерителе индукции магнитного поля является датчик Холла ДХК-0.5А (рис. 2.5). Напряжение, снимаемое с датчика Холла усиливалось инструментальным усилителем AD620 и подавалось на вход АЦП, который, в свою очередь производил оцифровку и отправку значения индукции магнитного поля в персональный компьютер.

2.6 Материалы

В ходе выполнения экспериментальной части работы требовалось создание нанореакторов с мигрирующими триплетными возбужденными состояниями, т.е. наночастиц на основе триплетно-экситоногенных материалов, либо молекул в возбужденном триплетном состоянии, в качестве которых использовались хромофоры с большим квантовым выходом в триплетное состояние. Основные хромофоры, использованные в работе представлены в табл. 2.1

Таблица 2.1 - Уровни энергии возбужденного синглетного и триплетного состояний, а также параметры тонкой структуры и квантовые выходы в триплетное состояние хромофоров, использованных в работе.

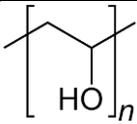
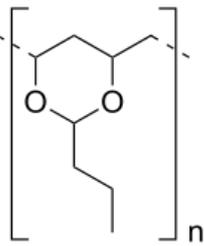
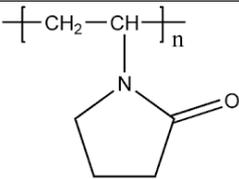
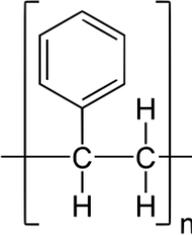
	S_1 , эВ	T_1 , эВ	Φ_{ISC}	$ D / E $, cm^{-1}
 Антрацен	3.3	1.84	0.68	0.071 / 0.008
 Тетрацен	2.5	1.27	0.64	0.057 / 0.004

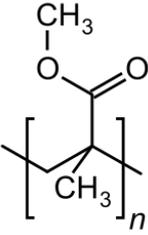
 <p>Пирен</p>	3.34	2.1	0.38	0.066 / 0.0316
 <p>Эритрозин В</p>	2.2	1.84	0.9	0.133 / 0.0056
 <p>Alq₃</p>	2.4	2.1	0.24	0.0630 / 0.0114
 <p>MEH-PPV</p>	2.3	1.3	0.02	0.029 / 0.004

Существенная часть работ была посвящена исследованию образцов наночастиц, внедренных в пленки на основе химически инертных и оптически прозрачных полимеров-матриц. В таблице 2.2 представлены основные вещества-полимеры использованные в работе. Некоторые

полимеры, такие например, как ПВС, имели двойное назначение, и служили для образования барьера для молекул кислорода, другие полимеры служили как стабилизаторы коллоидных растворов вдобавок к их функции матрицы. Кроме этого исследовались коллоидные растворы-жидкости наночастиц на основе органических молекулярных кристаллов.

Таблица 2.2 - Полимеры, используемые в качестве матриц для пленок, и в качестве стабилизаторов коллоидных растворов наночастиц.

Структурная формула	Название	Плотность, г/см ³	Проницаемость кислорода	Растворители
	Поливиниловый спирт (ПВС)	1.19 – 1.31	низкая	вода
	Поливинилбутираль (ПВБ)	1.11 – 1.14	высокая	этиловый спирт
	Поливинилпирролидон (ПВП)	1.2	высокая	вода, этиловый спирт
	Полистирол (ПС)	1.069 – 1.125	высокая	бензол, толуол, хлороформ

	Полиметилметакрилат (ПММА)	1.19	высокая	этиловый спирт, ацетон, бензол
---	----------------------------	------	---------	--------------------------------

Значение роли присутствия молекулярного кислорода играло важную роль в исследованиях. В большинстве случаев наличие молекулярного кислорода, входящего в состав атмосферного воздуха, играет негативную роль, так как молекула кислорода является одним из редких видов молекул, основное состояние которого – триплетное. Это свойство, а также его наличие газообразном виде – следовательно, имея большой коэффициент диффузии молекул, делает его эффективным тушителем возбужденных триплетных состояний. Кроме того, это же свойство делает его парамагнитным «релаксатором» для триплетных возбужденных состояний.

В связи с этим, актуальным является избавление образцов от присутствия молекулярного кислорода, т.е. деаэрация. В данной работе деаэрация образцов проводилась тремя различными методами, в зависимости от выполняемой задачи. Деаэрация твердых образцов и пленок производилась путем покрытия кислородонепроницаемого барьера-пленки, либо вакуумированием образца, или барботированием, т.е. замещением атмосферного воздуха химически чистым газообразным азотом. Деаэрация жидкостей производилась барботированием, или вакуумированием образца, адсорбированного пористым материалом (порошок силохрома и оксида алюминия).

3 МАГНИТОЗАВИСИМАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МЕН-PPV. ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ АНТРАЦЕН/ПММА

3.1 Магнито­зависимая лю­ми­нес­цен­ция ор­га­ни­че­ско­го по­лу­про­вод­ни­ка МЕН-PPV в ус­ло­виях низ­ко­го ва­ку­ума

В данной работе исследована магнито­зависимая фотолюминесценция МЕН-PPV в условиях стационарного возбуждения при изменяющемся парциальном давлении кислорода в пленке полимера. При пониженном давлении воздуха обнаружен отрицательный магнитный отклик фотолюминесценции, тогда как при атмосферном давлении магнитный отклик положителен. Также, в ходе экспериментов зарегистрирована длительная кинетика фотолюминесценции полимера, обусловленная необратимым влиянием молекулярного кислорода на МЕН-PPV. Для объяснения обнаруженного переключения знака эффекта магнитного поля предложена математическая модель, включающая основные конкурирующие бимолекулярные процессы экситон-инициированных реакций с участием молекулярного кислорода. Результаты расчетов, проведенных на основе этой модели, хорошо согласуются с экспериментальными результатами, что позволяет оценить такие важные кинетические параметры как соотношения времен жизни триплетного экситона МЕН-PPV и синглетного кислорода, а также бимолекулярных скоростей реакций ТТА и Т-О₂ тушения.

В качестве исследуемого образца использовалась полимерная пленка органического полупроводника, производного полифениленвинилена, poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (МЕН-PPV) с молекулярной массой $M_r \sim 150000-250000$ и шириной запрещенной зоны $E_g \sim 2,3$ эВ. Полимер использовался без очистки и дополнительной обработки. Приготовление пленки осуществлялось путем капельного нанесения на стеклянные подложки размером 10x25 мм. Для получения пленок волокна полимера МЕН-PPV растворялись в бензоле до получения раствора с массовой долей полимера 0,1 %. После нанесения образцы подвергались сушке в течение 24 ч. на открытом воздухе при комнатной температуре.

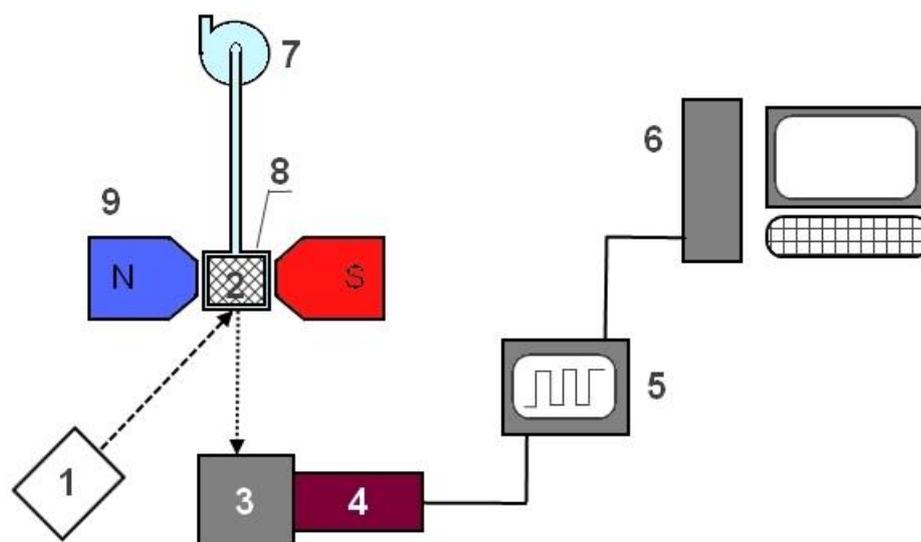


Рис. 3.1 Схема экспериментальной установки. 1 – лазер (длина волны излучения 532 нм), 2 – образец, 3 – монохроматор, 4 – ФЭУ, 5 – осциллограф, 6 – компьютер, 7 – вакуумный насос, 8 – вакуумная оптическая кювета, 9 – электромагнит.

Для измерения параметров, отражающих степень влияния магнитного поля на фотолюминесценцию полимерных растворов и пленок, использовалась установка, принципиальная схема которой представлена на рис. 3.1.

Фотолюминесценция образца вызывалась излучением непрерывного Nd:YAG лазера АТС 53-250, с длиной волны излучения 532 нм. Образец помещался в вакуумную оптическую кювету (8) между полюсами электромагнита (9). Использование форвакуумного насоса (7) позволяло изменять давление газа (воздуха) в кювете (8) в пределах $10^5 - 10^2$ Па. Электромагнит ЭМ-1 (9) позволял регулировать магнитное поле между полюсами в диапазоне 0-400 мТл. В ходе эксперимента, образец 2 облучался непрерывным излучением лазера (1), вызывая фотолюминесценцию полимера. Регистрация сигнала фотолюминесценции производилась с помощью монохроматора МДР-204 (3) на длине волны 605 нм, ФЭУ-79 с предусилителем, и далее сигнал усиливался дифференциальным усилителем (коэффициент усиления $k = 39$). Осциллограф (5) в режиме самописца регистрировал сигнал с ФЭУ. Деаэрация образца производилась с помощью форвакуумного насоса (7), помещенного в прозрачную вакуумную кювету (8). При этом давление в

кювете понижалось до значения 100 Па. Те же образцы МЕН-PPV в виде пленок использовались для измерения кинетики фотоокисления. Возбуждение фотолюминесценции пленки МЕН-PPV в этом случае осуществлялось полупроводниковым лазером с длиной волны излучения 405 нм, при мощности 20 мВт.

Известное из ранних работ, и основанное на фотоокислении полимера, влияние молекулярного кислорода на оптические характеристики и фотопроводимость происходит за характерные времена порядка 1-10 мин. [139, 140]. В нашей работе была зарегистрирована кинетика фотолюминесценции в минутном диапазоне (Рис. 3.2 а). Мы затрагиваем в этой работе химический механизм, т.к. он может оказывать существенное влияние на механизм процессов с переносом энергии. Например, при окислении винильных групп уменьшается эффективная длина распространения в полимерной цепи триплетного экситона (Рис. 3.2 b и c). Временные сигналы изменения фотолюминесценции в минутном диапазоне дают информацию о фотоокислительных процессах, происходящих в полимере. Согласно ряду исследований, фотоокислению подвергаются участки молекулы со связями С–Н винильной группы, С=C и С–С связей в фенильной группе и С–О–С группы [139, 140].

Аппроксимация кинетической кривой фотолюминесценции (Рис. 3.2 а) экспоненциальной зависимостью дает характерное время затухания интенсивности $\tau = 31,6$ мин. Данное значение хорошо согласуется с аналогичными временами релаксации, приведенными в работах [139, 140].

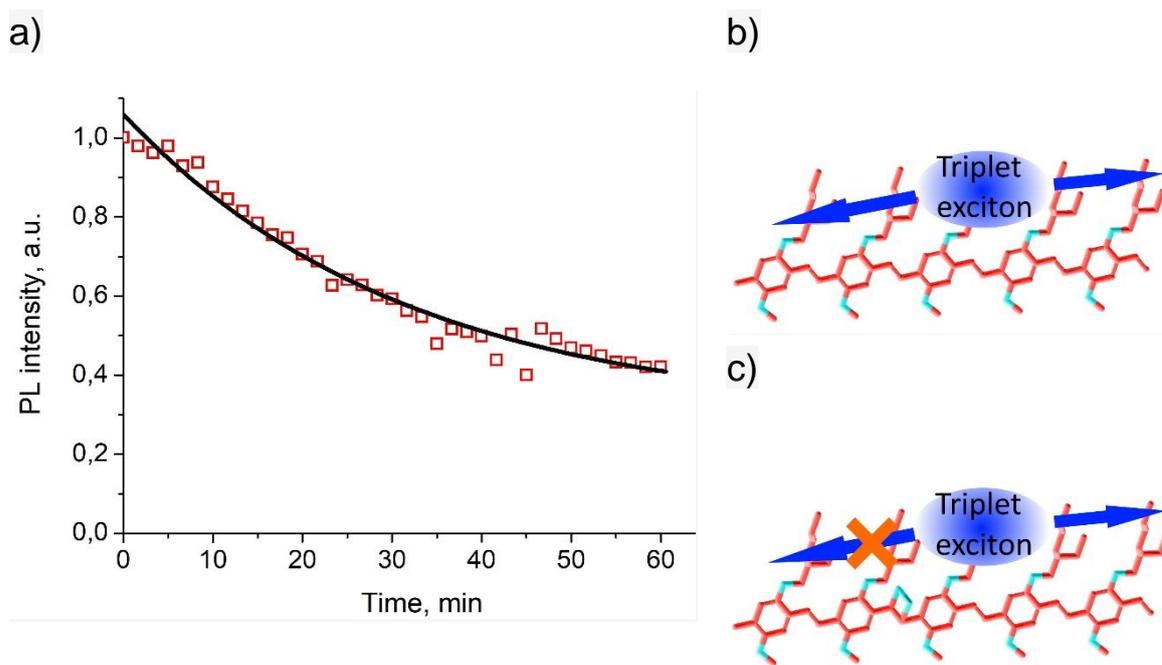


Рис. 3.2 а) Временная зависимость интенсивности фотолюминесценции пленок МЕН-PPV в минутном временном диапазоне, обусловленной фотоокислением полимера. б) Схема, иллюстрирующая движение триплетного экситона в цепи молекулы МЕН-PPV (с) появление барьера, препятствующего движению экситона при окислении цепи молекулы МЕН-PPV. Красным цветом на рис. б) и с) в структурной формуле МЕН-PPV обозначены атомы кислорода – О.

Для исследования отклика фотолюминесценции на импульсное воздействие магнитным полем производилась модуляция магнитного поля импульсами длительностью около $\sim 1-2$ сек., с регистрацией и усилением постоянного сигнала свечения. Данный способ позволял регистрировать сигналы магнитного отклика (эффекта) для значений $> 1\%$, которые достигались в магнитных полях более 200 мТл.

Известно, что люминесценция полимера обуславливается в том числе и Т-Т аннигиляцией (ТТА) экситонов [155, 156]. Если вклад ТТА в люминесценцию соизмерим с вкладом от других процессов, таких как радиационный распад экситонов, рекомбинация электронов и дырок и т.д., то можно ожидать отрицательный по знаку эффект магнитного поля, т.е. при увеличении индукции магнитного поля интенсивность люминесценции будет уменьшаться как, например, в работе [27].

На рис. 3.3 представлен график зависимости люминесценции деаэрированного полимера от времени, при ступенчатом воздействии магнитного поля.

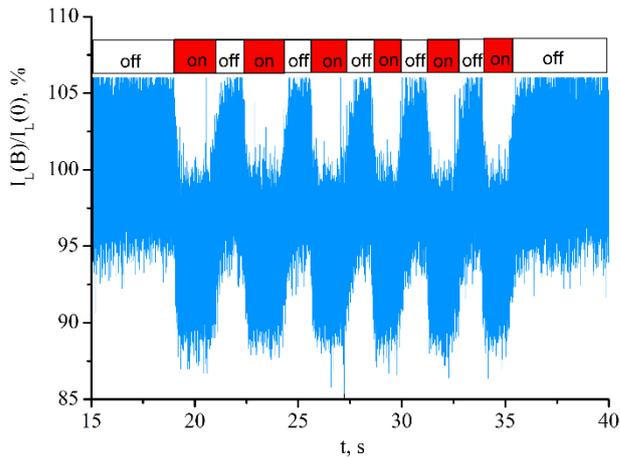


Рис. 3.3 Осциллограмма люминесценции полимера МЕН-PPV, промодулированной действием импульсного магнитного поля с индукцией 340 мТл при давлении воздуха $P=100$ Па.

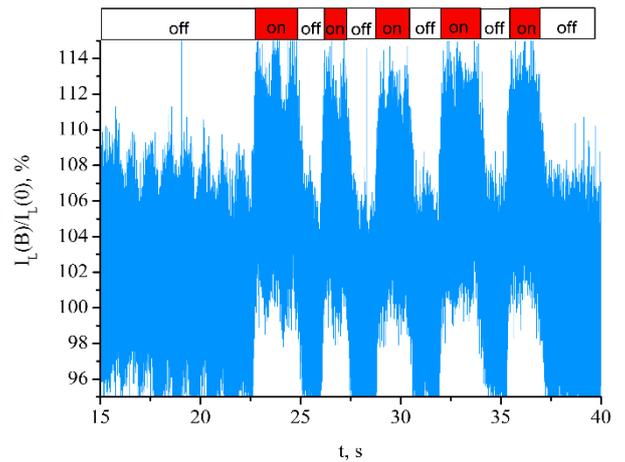


Рис. 3.4 Осциллограмма люминесценции полимера МЕН-PPV, промодулированной действием импульсного магнитного поля с индукцией 340 мТл при атмосферном давлении.

Из графика видно, что во время включения магнитного поля (интервалы времени выделены красными окнами с надписью “on”) интенсивность люминесценции полимера падала до 5%. Данный факт свидетельствует о значительном вкладе ТГА в регистрируемую люминесценцию.

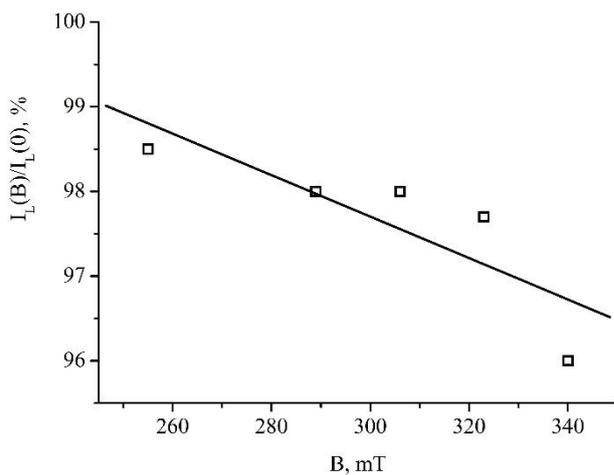


Рис. 3.5 Эффект магнитного поля в люминесценции полимера МЕН-PPV при давлении воздуха $P=100$ Па. Прямоугольными маркерами обозначены экспериментальные данные, сплошная линия — аппроксимирующая кривая.

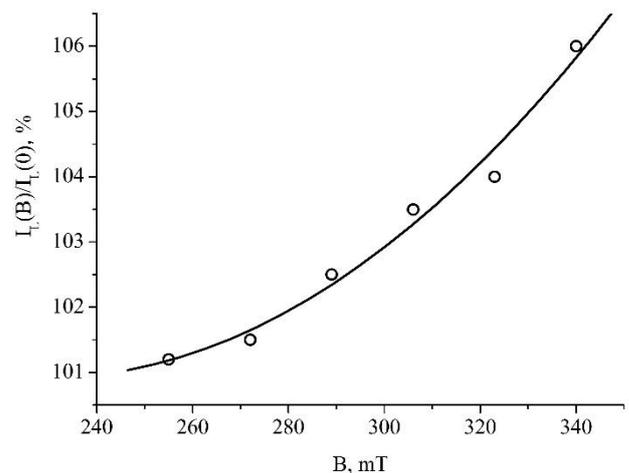


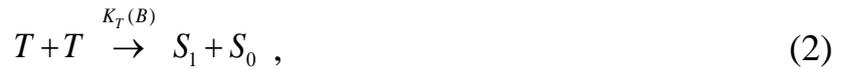
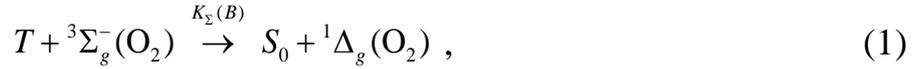
Рис. 3.6 Эффект магнитного поля в люминесценции полимера МЕН-PPV при атмосферном давлении. Круглыми маркерами обозначены экспериментальные данные, сплошная линия — аппроксимирующая кривая.

На рисунках 3.5 и 3.6 представлены экспериментальные данные и аппроксимирующие зависимости интенсивности люминесценции полимера МЕН-PPV от индукции магнитного поля для случаев с откачкой воздуха (рис. 3.5) и при атмосферном давлении воздуха над образцом (рис. 3.6). Результаты измерения интенсивности свечения в диапазоне индукции магнитного поля 0 - 200 мТл не представлены по причине малой величины полезного сигнала на фоне шума.

Для анализа наблюдаемых зависимостей выходных сигналов свечения от магнитного поля в рассмотрение возможных механизмов влияния были включены и такие, которые подразумевали участие в реакциях молекулярного кислорода, поскольку исследованные полимерные пленки ПВБ были кислородопроницаемыми.

Известно, что молекулы кислорода являются эффективными тушителями триплетных электронных состояний люминофоров [40,137,75]. В случае повышения давления воздуха в кювете с образцом увеличивается концентрация молекулярного кислорода, проникающего и растворяемого в полимере. В этом случае, возбужденные триплетные состояния органического полупроводника, каковым является пленочный образец МЕН-PPV, преимущественно будут тушиться молекулярным кислородом, находящимся в невозбужденном состоянии $^3\Sigma_g(O_2)$. Наряду с процессом ТТА в полимере возможен процесс T- $^3\Sigma_g(O_2)$ - тушения T-возбуждений органики мигрирующими молекулами кислорода [121,125]. Как показано в экспериментальной работе Франкевича, Трибеля и Соколика [120], а также в модельных схемах Кубарева, Пшеничного, Шустова [141], зависимость скорости данного процесса от магнитного поля должна быть аналогичной зависимости скорости ТТА от магнитного поля, установленной Джонсоном, Авакяном, Меррифилдом и Флиппеном [11]. Однако при преобладании T- $^3\Sigma_g(O_2)$ - тушения над ТТА, можно ожидать, что суммарный эффект магнитного поля будет положительным. Из осциллограммы рис. 3.4 видно, что при высокой концентрации молекул кислорода в периоды действия магнитного поля наблюдается положительный эффект этого поля в фотолюминесценции пленок МЕН-PPV.

Как известно, часть подвергнутых облучению молекул, возбуждаемых в синглетное состояние, переходят, затем, в метастабильное триплетное состояние. В общем случае, молекулы в триплетном состоянии могут быть дезактивированы молекулярным кислородом, находящимся в своем основном состоянии (1), а также за счет триплет-триплетной аннигиляции (ТТА) по схеме (2):



Реакция T- ${}^1\Delta_g(O_2)$ -аннигиляции (3) сопровождается замедленной флуоресценцией, поскольку ее продуктом является локального сингет-возбужденного состояния люминофора. Здесь, в реакциях (1)-(3) использованы следующие обозначения: S_0 , S_1 , T – основное синглетное, первое возбужденное синглетное и триплетное состояния люминофора, соответственно, а $K_\Sigma(B)$ и $K_T(B)$ – магнито-зависимые бимолекулярные константы скорости T- ${}^3\Sigma_g^-(O_2)$ -тушения и ТТА, K_Δ – константа скорости T- ${}^1\Delta_g(O_2)$ -кросс-аннигиляции, как было ранее показано в [137], не зависящая от магнитного поля. Вклад в результирующую интенсивность люминесценции будут давать ТТА (2), кросс-аннигиляция (3) и быстрая флуоресценция молекул из состояния S_1 , избежавших переход в T-состояние сразу после фотовозбуждения. Однако мы не будем рассматривать здесь последний источник люминесценции именно по причине отсутствия в его механизме триплетного состояния.

Спин-гамильтонианы различных триплет-триплетных пар, T- ${}^3\Sigma_g^-(O_2)$ и T-T, могут быть записаны в виде [13,74]:

$$\hat{H} = g_1 \mu_B B \hat{S}_{1z} + g_2 \mu_B B \hat{S}_{2z} - 2J_{exc}(r) \hat{S}_1 \hat{S}_2 - \hat{S}_1 \vec{D} \hat{S}_1 - \hat{S}_2 \vec{D} \hat{S}_2 \quad (4)$$

где два первых слагаемых правой части определяют энергию зеемановского взаимодействия триплетного экситона или молекулярного

кислорода в основном состоянии (${}^3\Sigma_g(\text{O}_2)$) с внешним магнитным полем индукции \mathbf{B} ; третье слагаемое отражает межмолекулярное обменное взаимодействие, а четвертое и пятое – внутритриплетное спин-спиновое взаимодействие. Операторы $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2$ – векторные операторы электронных спинов; \mathbf{D} – тензор внутритриплетного спинового диполь-дипольного взаимодействия; $J_{exc}(r)$ – межмолекулярный обменный интеграл; g_1, g_2 – g-факторы реагентов; μ_B – магнетон Бора.

Описание кинетики данных спин-селективных реакций (1) и (2) может быть произведено на основе парного оператора плотности $\hat{\rho}_{TT}(t)$, удовлетворяющего уравнению Неймана-Лиувилля со спин-гамильтонианом (4):

$$\frac{d}{dt}\hat{\rho}_{TT}(t) = -\frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \hat{\rho}_{TT}(t)]. \quad (5)$$

Магнитозависящие скорости $K_\Sigma(B)$ и $K_T(B)$ тушения можно записать через вероятность обнаружения T-T пары в синглетном состоянии [141]:

$$K_{T(\Sigma)}(B) = k_{TTA(TTQ)} \int_0^\infty \text{Tr}\{\hat{P}_S, \hat{\rho}_{TT}(t|B)\} \chi(t) dt \Big/ \int_0^\infty \text{Tr}\{\hat{P}_S, \hat{\rho}_{TT}(t|0)\} \chi(t) dt, \quad (6)$$

$\chi(t)$ – времязависящая средняя скорость бимолекулярной аннигиляции или тушения без учета спина реагентов, \hat{P}_S – оператор проектирования на синглетное состояние T-T- или T- ${}^3\Sigma_g(\text{O}_2)$ - пары. $k_{TTA(TTQ)}$ – константа скорости TTA (или T- ${}^3\Sigma_g(\text{O}_2)$ -тушения).

Расчеты времязависящей средней скорости $\chi(t)$ дистанционно протекающей бимолекулярной аннигиляции (тушения) могут быть выполнены на основе интеграла [143]:

$$\chi(t|r') = \int_0^R U(r)G(r,t|r')d^3r, \quad (7)$$

включающего в себя экспоненциальную дистанционную зависимость скорости $U(r)$ элементарного акта, характерную для обменного взаимодействия [36]

$$U(r) = U_0 \exp[-2(r - r_0) / L], \quad (8)$$

где r_0, L – радиус максимального сближения реагентов и характерный масштаб перекрытия их электронных оболочек, соответственно. Одночастичная диффузионная функция Грина $G(r, t | r', 0)$ для шаровой области имеет вид [143]:

$$G(r, t | r', 0) = \frac{3}{4\pi R^3} + \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left[-\frac{D_{diff}}{R^2} (\mu_n^{(0)})^2 t\right] \frac{J_{1/2}(\mu_n^{(0)} r / R) J_{1/2}(\mu_n^{(0)} r' / R)}{2\pi R^2 \sqrt{rr'} J_{1/2}^2(\mu_n^{(0)})}. \quad (9)$$

$\mu_n^{(l)}$ – положительные корни уравнения $2\mu_n^{(l)} \cdot J'_{l+1/2}(\mu_n^{(l)}) - J_{l+1/2}(\mu_n^{(l)}) = 0$; $J_{l+1/2}(\mu_n^{(l)})$ – функция Бесселя. D_{diff} – коэффициент диффузии молекулы или экситона, R – радиус шаровой области [142,143].

Расчеты магнитопольных зависимостей на основе (6) дают для скоростей $K_T(B)$ и $K_{\Sigma}(B)$ характерные кривые, изображенные на рис. 3.7 и 3.8 [27]:

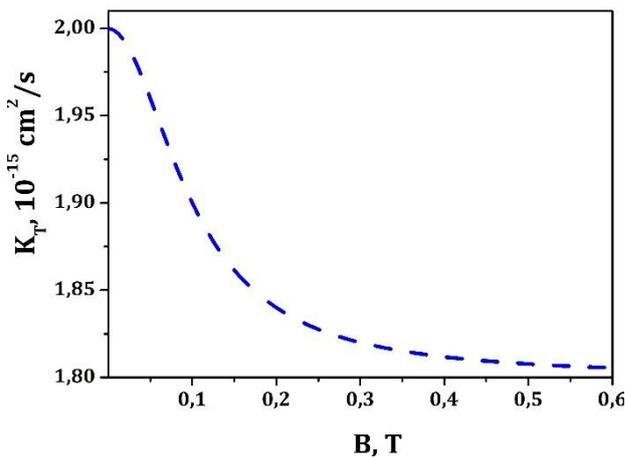


Рис. 3.7 Магнитопольные зависимости скорости ТТА, рассчитанные согласно (6).

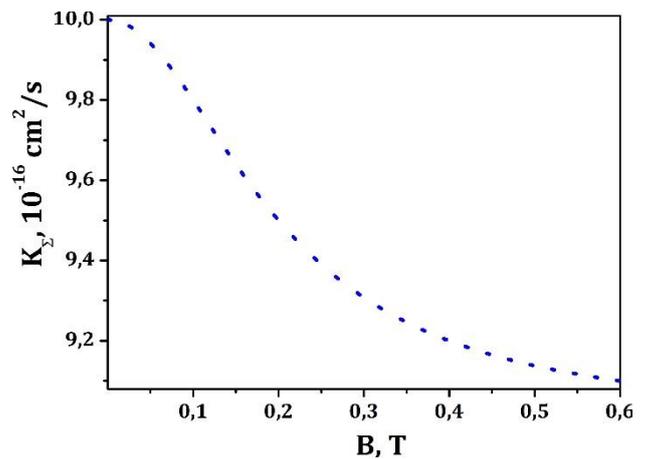


Рис. 3.8 Магнитопольные зависимости скорости $T^{-3}\Sigma_g(O_2)$ -тушения, рассчитанные согласно (6).

Кинетика населенности $n_T(t)$ Т-экситонов люминофора и $n_\Delta(t)$ $^1\Delta_g(O_2)$ синглетных возбужденных состояний кислорода в магнитном поле индукции B определяется нелинейными дифференциальными уравнениями первого порядка

$$\frac{d}{dt}n_T(t) = Q_T - \frac{1}{\tau_T}n_T(t) - [K_\Sigma(B)n_{ox}n_T(t) - (K_\Sigma(B) - K_\Delta)n_\Delta(t)n_T(t)] - K_T(B)n_T^2(t), \quad (10)$$

$$\frac{d}{dt}n_\Delta(t) = -\frac{1}{\tau_\Delta}n_\Delta(t) - [K_\Sigma(B) + K_\Delta]n_T(t)n_\Delta(t) + K_\Sigma(B)n_{ox}n_T(t), \quad (11)$$

$$n_\Sigma(t) + n_\Delta(t) = n_{ox},$$

где $K_\Sigma(B)$ и $K_T(B)$ – магнитозависимые бимолекулярные константы скорости Т- $^3\Sigma_g(O_2)$ - тушения и Т-Т-аннигиляции, определенные выражением (6); Q_T – постоянная плотность скорости генерации Т-состояний; τ_T – время жизни Т-состояния; n_{ox} – суммарная концентрация молекул O_2 в пленке – тушителей Т-экситонов; τ_Δ – время жизни возбужденных синглетных состояний молекул кислорода. В (10) и (11) подчеркивается, что константа скорости K_Δ кросс-аннигиляции не зависит от магнитного поля, поскольку процесс Т- $^1\Delta_g(O_2)$ - кросс-аннигиляции не является спин-селективным, а отсутствие указанной зависимости было подтверждено экспериментально в работе [137].

В стационарном случае, при $Q = const$, производные по времени

$$\frac{d}{dt}n_T = 0, \quad \frac{d}{dt}n_\Delta = 0 \quad \text{и из (10)-(11) получаем:}$$

$$Q_T - \frac{1}{\tau_T}n_T - [K_\Sigma(B)n_{ox}n_T - (K_\Sigma(B) - K_\Delta)n_\Delta n_T] - K_T(B)n_T^2 = 0, \quad (12)$$

$$-\frac{1}{\tau_\Delta}n_\Delta - [K_\Sigma(B) + K_\Delta]n_T n_\Delta + K_\Sigma(B)n_{ox}n_T = 0. \quad (13)$$

Из (13) сразу следует

$$n_{\Delta}(B) = \frac{K_{\Sigma}(B)n_T(B)n_{ox}\tau_{\Delta}}{1 + (K_{\Sigma}(B) + K_{\Delta})n_T(B)\tau_{\Delta}}. \quad (14)$$

Подставляя (14) в (12) получаем алгебраическое уравнение 3-ей степени для стационарной населенности n_T :

$$Q_T - \frac{1}{\tau_T}n_T - \left[K_{\Sigma}(B)n_{ox} - \frac{(K_{\Sigma}(B) - K_{\Delta})K_{\Sigma}(B)n_{ox}\tau_{\Delta}}{1 + (K_{\Sigma}(B) + K_{\Delta})n_T(B)\tau_{\Delta}}n_T \right] n_T(B) - K_T(B)n_T^2 = 0. \quad (15)$$

Единственный действительный положительный корень уравнения (15), т.е. имеющий физический смысл приведен в Приложении.

Кубическое уравнение (15) для плотности n_T сводится к квадратному в 3-х простых случаях:

1) $K_{\Sigma}(B)n_{ox}n_T \gg (K_{\Sigma}(B) - K_{\Delta})n_{\Delta}n_T$. Это неравенство хорошо выполняется либо при слабой накачке, и тогда $n_{ox} \gg n_{\Delta}$, либо при $K_{\Sigma}(B) \approx K_{\Delta}$. Приближенное равенство констант тушения и кросс-аннигиляции не лишено смысла, и в ряде случаев может иметь место, но в то же время оно является очень грубым приближением, и по его принятию могут быть утрачены тонкие зависимости магнитного эффекта от концентрации кислорода в системе и накачке. При выполнении условий приближения второе слагаемое в квадратных скобках уравнения (15) становится пренебрежимо малым и для населенности n_T Т-экситонов получаем

$$n_T(B) = \frac{[1 + K_{\Sigma}(B)n_{ox}\tau_T]}{2K_T(B)\tau_T} \left[\sqrt{1 + \frac{4Q_T K_T(B)\tau_T^2}{[1 + K_{\Sigma}(B)n_{ox}\tau_T]^2}} - 1 \right]. \quad (16)$$

Подставляя (16) → (14) находим стационарную населенность синглетного кислорода в принятом приближении. При слабой накачке

$$\frac{4Q_T K_T(B)\tau_T^2}{[1 + K_{\Sigma}(B)n_{ox}\tau_T]^2} \ll 1$$

из (16) получаем $n_T(B) = \frac{Q_T \tau_T}{[1 + K_\Sigma(B)n_{ox}\tau_T]}$, а для концентрации синглетного кислорода из (14)

$$n_\Delta(B) = \frac{Q_T \tau_T K_\Sigma(B)n_{ox}\tau_\Delta}{[1 + K_\Sigma(B)n_{ox}\tau_T + (K_\Sigma(B) + K_\Delta)Q_T \tau_\Delta \tau_T]}. \quad (17)$$

2) В другом предельном случае понижение степени уравнения (15) происходит при условии короткого времени жизни τ_Δ возбужденных синглетных состояний молекул кислорода, и/или слабой накачки так, что выполняется неравенство $(K_\Sigma(B) + K_\Delta)n_T(B)\tau_\Delta \ll 1$

Тогда вместо уравнения (15) получаем

$$Q_T - \left(\frac{1}{\tau_T} + K_\Sigma(B)n_{ox} \right) n_T(B) - [K_T(B) - (K_\Sigma(B) - K_\Delta)K_\Sigma(B)n_{ox}\tau_\Delta] n_T^2(B) = 0. \quad (18)$$

Из анализа выражения в квадратных скобках (18) следует появление режима конкуренции между магнитоиндуцированными бимолекулярными реакциями (1) и (2).

3) Третий случай, приводящий к квадратному уравнению для населенности n_T из кубического уравнения (15) получаем при относительно сильной накачке, или большом времени жизни τ_Δ синглетных возбуждений кислорода, когда $(K_\Sigma(B) + K_\Delta)n_T(B)\tau_\Delta \gg 1$

$$Q_T - \left[\frac{1}{\tau_T} + K_\Sigma(B)n_{ox} \left(1 - \frac{(K_\Sigma(B) - K_\Delta)}{(K_\Sigma(B) + K_\Delta)} \right) \right] n_T(B) - K_T(B)n_T^2 = 0. \quad (19)$$

$$Q_T - \left[\frac{1}{\tau_T} + 2n_{ox} \left(\frac{K_\Sigma(B)K_\Delta}{K_\Sigma(B) + K_\Delta} \right) \right] n_T(B) - K_T(B)n_T^2 = 0. \quad (19')$$

В этом варианте кинетического режима исчезает зависимость от времени жизни τ_Δ синглетного кислорода.

Если величина магнитного эффекта оценивается по отношению интенсивностей $I_{DF}(B)$ замедленной флуоресценции, сопровождающей реакции ТТА и $T^{-1}\Delta_g(O_2)$ кросс-аннигиляции, то

$$\gamma_{DF}(B) = \frac{I_{DF}(B)}{I_{DF}(0)} = \frac{\frac{1}{2} p_S K_T(B) [n_T(B)]^2 + p_{T\Delta} K_{\Delta} n_T(B) n_{\Delta}(B)}{\frac{1}{2} p_S K_T(0) [n_T(0)]^2 + p_{T\Delta} K_{\Delta} n_T(0) n_{\Delta}(0)}, \quad (20)$$

где p_S и $p_{T\Delta}$ – вероятности образования локального синглетного возбуждения в отдельном акте ТТА или $T^{-1}\Delta_g(O_2)$ кросс-аннигиляции, соответственно; $n_T(B)$ и $n_{\Delta}(B)$ определены выражениями (16) и (14) (либо (17)), а $K_T(B)$ – формулой (6).

Таким образом, из анализа полученных выражений (6), (14) и (16) заключаем, что магнитная зависимость интенсивности аннигиляционной ЗФ представляет собой сложную функцию от индукции магнитного поля B . Бимолекулярные константы скорости $K_T(B)$ и $K_{\Sigma}(B)$, определенные на основе (6) при учете внутритриплетного спин-спинового взаимодействия, в области достаточно больших значений индукции поля B монотонно убывают с ростом поля. Плотность Т-экситонов, определенная формулой (16), в кислородсодержащей пленке растет, а концентрация синглетного кислорода в соответствии с выражением (14) падает. Какая из этих тенденций будет определяющей в формировании наблюдаемой полевой зависимости сигнала свечения $I_{DF}(B)$ – зависит от концентрации кислорода в системе и накачки Q_T . В следующем разделе полевые зависимости магнитного эффекта ЗФ $\gamma_{DF}(B)$ будут рассчитаны на основе выражения (20).

Оценка величин магнитного эффекта в реакциях (1)-(2) может быть произведена и на основе относительной величины интенсивности $I_{ph}(B)$ фосфоресценции люминофора. Очевидно, что эта величина пропорциональна стационарной концентрации Т-экситонов, т.е. $I_{ph}(B) \sim n_T(B)$. Тогда магнитополевая зависимость относительной интенсивности свечения полимера $\gamma_{ph}(B)$ в условиях тушения его

фосфоресценции молекулами кислорода при стационарном возбуждении системы и произвольно высоком уровне накачки, может быть определена на основе формулы (16), как зависящая от мощности внешнего источника Q_T величина:

$$\gamma_{ph}(B) = \frac{I_{DF}(B)}{I_{DF}(0)} = \frac{n_T(B|Q_T)}{n_T(0|Q_T)}. \quad (21)$$

В условиях высокого уровня накачки требуется учет вклада в формирование стационарной населенности $n_T(B)$ реакции Т-Т-аннигиляции (1) и Т- $^1\Delta_g(O_2)$ кросс-аннигиляции (3). Лишь при низком уровне накачки, когда выполняется неравенство $K_T(B)n_T(B) \ll K_\Sigma(B)n_{ox}$, реакцию Т-Т-аннигиляции можно исключить из рассмотрения ($K_T \rightarrow 0$), и тогда $\gamma_{ph}(B)$ становится величиной, утрачивающей зависимость от мощности внешнего источника Q_T :

$$\gamma_{ph}^{(0)}(B) = \frac{I_{DF}(B)}{I_{DF}(0)} \Big|_{K_T \rightarrow 0} = \frac{n_T(B|Q_T)}{n_T(0|Q_T)} \Big|_{K_T \rightarrow 0} \rightarrow \frac{1 + [K_\Sigma(0) + K_\Delta]n_{ox}\tau_T}{1 + [K_\Sigma(B) + K_\Delta]n_{ox}\tau_T}. \quad (22)$$

Если накачка Q_T низка настолько, что $Q_T\tau_\Delta \ll n_{ox}$, тогда для концентрации синглетного кислорода из (17) следует прямая пропорциональность концентраций Т- и $^1\Delta_g(O_2)$ – возбуждений

$$n_\Delta(B) \approx \frac{Q_T\tau_T K_\Sigma(B)n_{ox}\tau_\Delta}{[1 + K_\Sigma(B)n_{ox}\tau_T]} = n_T(B)K_\Sigma(B)n_{ox}\tau_\Delta. \quad (23)$$

Учитывая, что константа $K_\Sigma(B)$ скорости второго порядка имеет такую же зависимость от индукции магнитного поля B , что и константа скорости $K_T(B)$, из формулы для населенности Т-экситонов $n_T(B) = \frac{Q_T\tau_T}{[1 + K_\Sigma(B)n_{ox}\tau_T]}$ при слабой накачке получаем, что концентрация $n_T(B)$ проявляет

монотонно возрастающую зависимость от поля. Тогда для интенсивностей $I_{DF}(B)$ замедленной флуоресценции определенной как

$$I_{DF}(B) = \frac{1}{2} p_S K_T(B) [n_T(B)]^2 + p_{T\Delta} K_\Delta n_T(B) n_\Delta(B), \quad (24)$$

получаем более простое, чем (20) и, таким образом, более удобное для анализа выражение

$$I_{DF}(B) = Q_T^2 \tau_T^2 \frac{\left[\frac{1}{2} p_S K_T(B) + p_{T\Delta} K_\Delta K_\Sigma(B) n_{ox} \tau_\Delta \right]}{[1 + K_\Sigma(B) n_{ox} \tau_T]^2}. \quad (25)$$

Тем не менее, и из (25) и из более общего выражения (20), следует, что магнитная зависимость интенсивности аннигиляционной ЗФ представляет собой сложную функцию от индукции магнитного поля B . Бимолекулярные константы скорости $K_\Sigma(B)$ и $K_T(B)$ в области достаточно больших значений индукции поля убывают с ростом поля. Вследствие этого плотность Т-экситонов в кислородсодержащей пленке растет, а концентрация синглетного кислорода изменяется по сложному закону (23). Какая из этих тенденций будет определяющей в формировании наблюдаемой полевой зависимости итогового сигнала свечения – зависит от концентрации кислорода в системе. Явление переключения знака эффекта поля возникает при определенном критическом значении концентрации O_2 . Зависимость каждого из двух слагаемых в числителе правой части (25), т.е. $\sim K_T(B)$ и $\sim K_\Sigma(B)$ является монотонно возрастающей с увеличением индукции поля B . Переключение знака эффекта поля возникает, когда с ростом концентрации кислорода в пленке начинает выполняться неравенство $1 \ll K_\Sigma(B) n_{ox} \tau_T$. Тогда характер результирующей полевой зависимости определяет убывающий с ростом индукции B поля знаменатель формулы (25). В итоге отрицательный эффект магнитного поля при малых концентрациях кислорода сменяется положительным эффектом при возросшей плотности молекул O_2 в системе.

Фактор $\frac{1}{2} p_S K_T(B) + p_{T\Delta} K_\Delta K_\Sigma(B) n_{ox} \tau_\Delta$ в (25) является монотонно убывающим с ростом поля, в то время как фактор $[1 + K_\Sigma(B) n_{ox} \tau_T]^2$ монотонно возрастает, вступая в конкуренцию с первым фактором при $1 \ll K_\Sigma(B) n_{ox} \tau_T$. Перемножение этих факторов приводит к результирующей зависимости знака эффекта поля. Если превалирует рост второго фактора – эффект поля становится положительным. При обнулении концентрации кислорода в системе, при действии механизма тонкого расщепления в триплете, эффект поля всегда будет отрицательным

$$I_{DF}(B) = \frac{1}{2} p_S K_T(B) Q_T^2 \tau_T^2. \quad (26)$$

В данной работе были проведены расчеты магнитопольных зависимостей интенсивности свечения пленок МЕН-PPV в присутствии молекулярного кислорода. Согласно модели, представленной в этой работе, магнитозависимая часть люминесценции формируется напрямую за счет реакции ТТА и опосредованно за счет Т- $^3\Sigma_g(O_2)$ -тушения через Т- $^1\Delta_g(O_2)$ кросс-аннигиляцию возбуждений. Расчеты магнитного эффекта $\gamma_{DF}(B)$ с учетом реакций ТТА и Т- $^1\Delta_g(O_2)$ кросс-аннигиляции на основе выражения (20) подтверждают возможность обращения знака эффекта.

Дальнейший анализ состоял в использовании сечений магнитопольных эффектов при фиксированных значениях индукции B для получения зависимостей γ_{DF} от важнейших параметров, таких как бимолекулярные константы скорости Т- $^3\Sigma_g(O_2)$ -тушения K_Σ , Т-Т-аннигиляции K_T , Т- $^1\Delta_g(O_2)$ кросс-аннигиляции K_Δ , времени жизни триплетного экситона τ_T , концентрации молекулярного кислорода n_{ox} , время жизни возбужденного синглетного состояния молекулы кислорода τ_Δ и других. Согласно экспериментальным работам [117-119], характерные значения этих параметров, определенные через прямую регистрацию люминесценции синглетного кислорода составляют $\tau_\Delta=35$ мкс и $K_\Delta=2.2 \cdot 10^{-14}$ см³/с, $K_\Sigma=5.5 \cdot 10^{-14}$ в полистироле, и $\tau_\Delta=56$ мкс и $K_\Delta=3.1 \cdot 10^{-14}$ см³/с, K_Σ

$=6.5 \cdot 10^{-14}$ в поликарбонате. В расчетах использовались следующие характерные значения параметров: $K_{\Delta}=10^{-14}$ см³/с; $K_{\Sigma}=1.3 \cdot 10^{-12}$ см³/с, $n_{ox}=5 \cdot 10^{17}$ см³; $\tau_T=1$ мкс; $\tau_{\Delta}=30$ мкс.

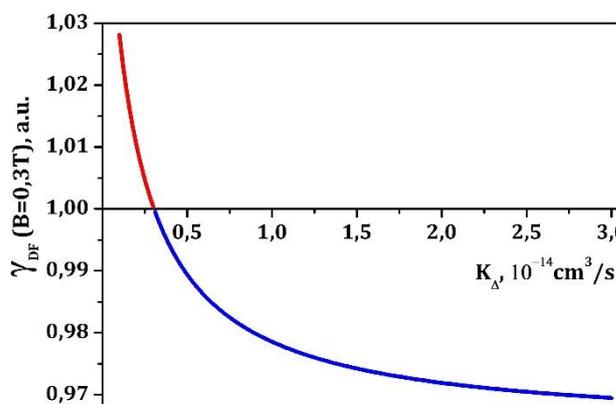
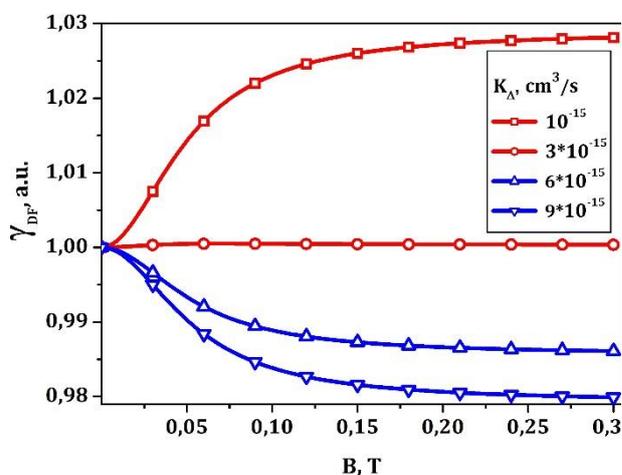


Рис. 3.9. Магнитополевые эффекты $\gamma_{DF}(B)$, рассчитанные для различных значений константы скорости кросс-аннигиляции K_{Δ} .

Рис. 3.10. Зависимость величины магнитополевого эффекта γ_{DF} от константы скорости K_{Δ} кросс-аннигиляции для индукции $B=0.3$ Тл.

На рис. 3.9 представлены графики магнитополевых зависимостей $\gamma_{DF}(B)$, рассчитанных согласно (20), для четырех значений константы скорости K_{Δ} кросс-аннигиляции $T^{-1}\Delta_g(O_2)$. Из рисунка видно, что при увеличении K_{Δ} от 10^{-15} до $9 \cdot 10^{-15}$ см³/с происходит обращение знака эффекта с положительного на отрицательный, т.е. увеличение интенсивности замедленной флуоресценции с ростом поля сменяется понижением интенсивности при критическом значении константы скорости K_{Δ} около $3 \cdot 10^{-15}$ см³/с. Чтобы получить точку переключения знака магнитополевого эффекта, на рис. 3.10 представлен «срез» данных зависимостей в точке $B = 0.3$ Т. Построенный таким образом график дает нам зависимость магнитополевого эффекта от бимолекулярной константы скорости кросс-аннигиляции K_{Δ} . Согласно данной зависимости, представленной на рис. 3.10, функция имеет нелинейный характер с точкой перемены магнитополевого эффекта K_{Δ} (при $\gamma_{DF}=1$) = $3.05 \cdot 10^{-15}$ см³/с. На рис. 3.11 представлены графики магнитополевых зависимостей $\gamma_{DF}(B)$ при различных значениях концентрации n_{ox} молекулярного кислорода. Из

рисунка видно, что при увеличении n_{ox} от 10^{14} до $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ происходит обращение знака эффекта с отрицательного на положительный.

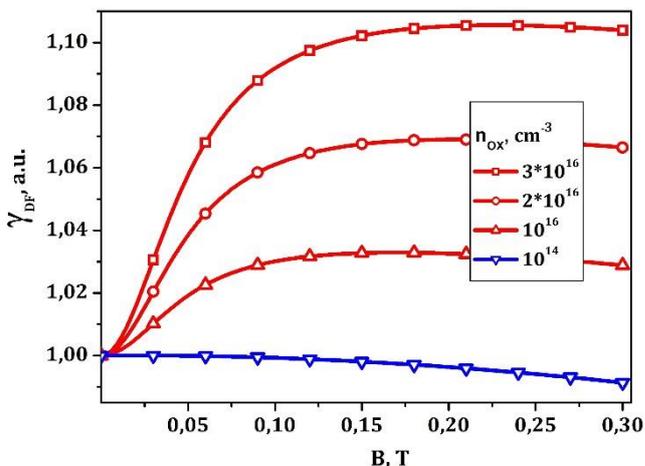


Рис. 3.11. Магнитополевые эффекты $\gamma_{DF}(B)$, рассчитанные для различных значений общей концентрации n_{ox} молекул кислорода.

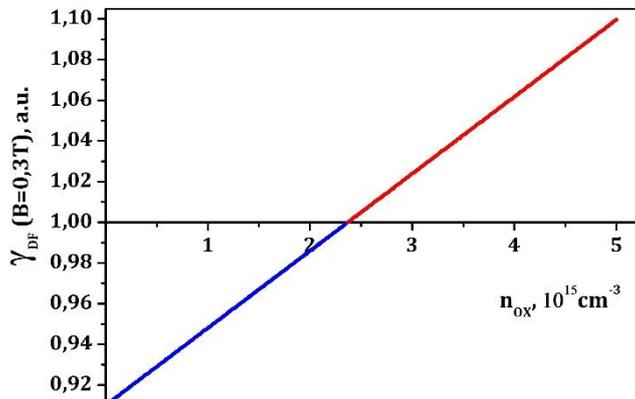


Рис. 3.12. Зависимость величины магнитополевого эффекта γ_{DF} (при $B=0.3 \text{ Тл}$) от общей концентрации n_{ox} молекул кислорода в триплетном и синглетном состоянии.

Кроме этого рис. 3.12 демонстрирует изменение формы линии магнитополевых зависимостей. «Срез» данных зависимостей в точке индукции $B = 0.3 \text{ Т}$, представленный на рис. 3.12, дает значение точки баланса n_{ox} (при $\gamma_{DF}=1$) $=2.4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$. В рассматриваемом случае зависимость γ_{DF} от n_{ox} имеет линейный характер.

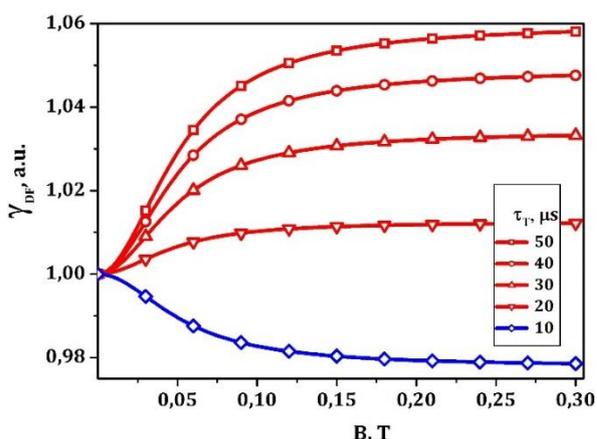


Рис. 3.13. Магнитополевые эффекты $\gamma_{DF}(B)$, рассчитанные для различных значений времен жизни триплетных экситонов.

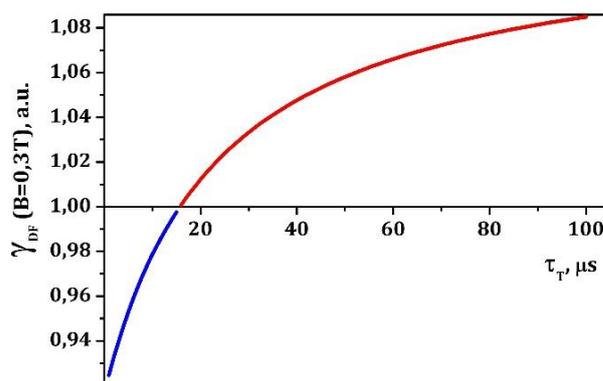


Рис. 3.14. Зависимость величины магнитополевого эффекта γ_{DF} (при $B=0.3 \text{ Тл}$) от времени жизни триплетных экситонов.

Графики магнитопольевых зависимостей относительной интенсивности $\gamma_{DF}(B)$ замедленной флуоресценции при различных значениях времени жизни триплетных экситонов представлены на рис. 3.13.

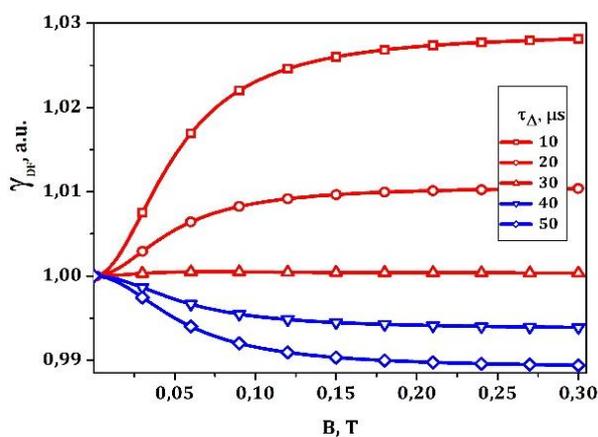


Рис. 3.15. Магнитопольевые эффекты $\gamma_{DF}(B)$, рассчитанные для различных значений времен жизни синглетного кислорода.

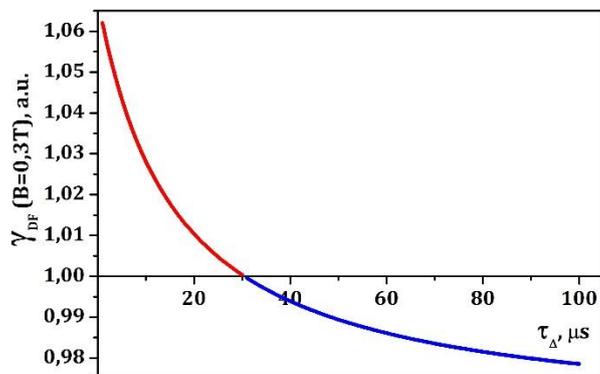


Рис. 3.16. Зависимость величины магнитопольевого эффекта γ_{DF} от времени жизни синглетного кислорода при $B=0.3$ Тл.

Из рисунка видно, что при достаточно коротких временах жизни триплетного экситона магнитный эффект отрицателен и имеет небольшую величину около 2%, а при $\tau_T > 10$ мкс эффект становится положительным. «Срез» данных зависимостей, представленный на рис. 3.14 в точке $B = 0.3$ Т дает нелинейную зависимость и значение точки переключения знака эффекта составляет величину τ_T (при $\gamma_{DF}=1$) = 16 мкс. Графики магнитопольевых зависимостей относительной интенсивности $\gamma_{DF}(B)$ замедленной флуоресценции при различных значениях времени жизни τ_{Δ} синглетного кислорода представлены на рис. 3.15. Из рисунка видно, что при достаточно коротких временах жизни синглетного кислорода магнитный эффект положителен, а при $\tau_{\Delta} > 30$ мкс эффект становится отрицательным. «Срез» данных зависимостей, представленный на рис. 3.16, при значении индукции поля $B = 0.3$ Т, дает нелинейную зависимость, схожую с аналогичной зависимостью для константы скорости K_{Δ} , а

критическое значение этого параметра в точке переключения знака эффекта поля составляет величину τ_{Δ} (при $\gamma_{DF}=1$) = 30 мкс.

Аппроксимация экспериментальных данных на основе представленной теоретической модели показаны на рисунках 3.17 и 3.18. В качестве основного аппроксимирующего параметра была выбрана концентрация общего количества кислорода n_{ox} ,

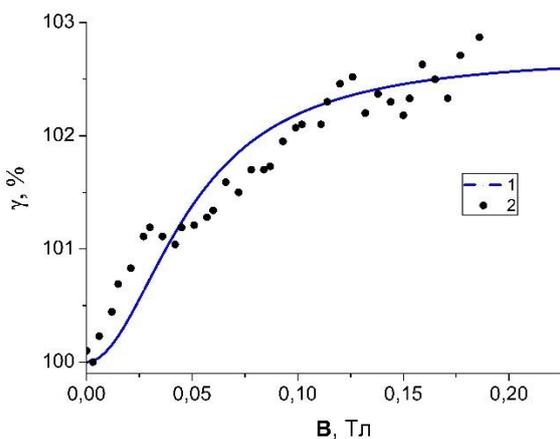


Рис. 3.17 Магнитополевые зависимости относительной интенсивности люминесценции: 1 – аппроксимация согласно выражению (20) при $n_{ox} = 1.8 * 10^{17} \text{ см}^{-3}$, 2 – экспериментальная зависимость для пленок МЕН-PPV.

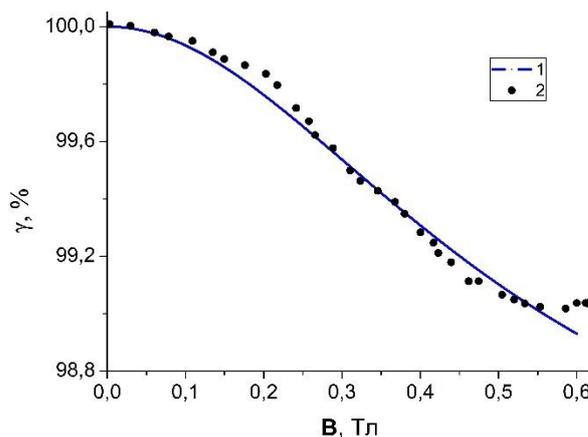


Рис. 3.18 Магнитополевые зависимости относительной интенсивности люминесценции: 1 – аппроксимация согласно выражению (20) при $n_{ox} = 1.2 * 10^{16} \text{ см}^{-3}$, 2 – экспериментальная зависимость для наночастиц МЕН-PPV в матрице ПВБ (поливинилбутираль).

Исходя из данных рисунков можно сделать вывод, что эффект обращения знака магнитополевой зависимости относительной интенсивности люминесценции МЕН-PPV происходит, приблизительно, при десятикратном уменьшении концентрации молекулярного кислорода в образцах.

Таким образом, в результате проведенных экспериментов в работе зарегистрировано обращение знака эффекта влияния магнитного поля на интенсивность люминесценции (аннигиляционной замедленной флуоресценции) пленки МЕН-PPV при поэтапном деаэрировании (вакуумировании) ячеек с подвергаемыми облучению светом образцами. Предложена теоретическая модель на основе балансных кинетических уравнений, учитывающая формирование квазистационарных населенностей триплетных экситонов полимера и синглетного кислорода в

ходе процессов триплет-триплетной аннигиляции экситонов, а также $T-^3\Sigma_g(O_2)$ -тушения и $T-^1\Delta_g(O_2)$ – кросс-аннигиляции электронных возбуждений. В модели учитывалось, что лишь некоторые из бимолекулярных реакций с участием T -экситонов являлись спин-селективными и, по этой причине, зависящими от внешнего магнитного поля. Предполагалось, что основным механизмом, определяющим спиновую динамику в реакциях ТТА и $T-^3\Sigma_g(O_2)$ -тушения, являлось внутритриплетное электронное спин-спиновое взаимодействие, приводящее к подавлению выхода этих реакций с ростом индукции магнитного поля. Константа скорости $T-^1\Delta_g(O_2)$ – кросс-аннигиляции от магнитного поля не зависела. Рассчитанные согласно предложенной теоретической модели кислородозависящие магнитополевые эффекты замедленной флуоресценции пленок МЕН-PPV хорошо согласуются с полученными в работе экспериментальными результатами. Наблюдаемый эффект переключения знака магнитного отклика может быть использован как для идентификации протекания экситонных реакций в системах различной структурной организации, так и для определения концентрации молекулярного кислорода в основном и возбужденном синглетном состоянии в растворах, полимерных пленках и пористых адсорбентах.

3.2 Магнитный отклик фотолюминесценции наночастиц МЕН-PPV

В последние годы наночастицам сопряженных полимеров уделяется значительное внимание в области визуализации и зондирования биологических объектов [152]. Такие частицы интересны из-за их малого размера, в то время как их флуоресцентные свойства можно варьировать путем изменения их размера и состава. Наночастицы, состоящие преимущественно из сопряженных полимеров появились как новый тип флуоресцентных наночастиц с множеством потенциально полезных оптических свойств. Такие наночастицы обладают высоким квантовым выходом флуоресценции по сравнению с другими флуоресцентными наночастицами аналогичного размера [153]. Кроме того, наночастицы сопряженных полимеров имеют чрезвычайно высокие значения сечения двухфотонного поглощения, и являются перспективным объектом для

применения в двухфотонной микроскопии [154]. Так как такие наночастицы являются органическими полупроводниками, в них протекают такие фотофизические процессы, как диффузия экситонов и поляронов, экситон-экситонные, экситон-поляронные и полярон-поляронные столкновения с образованием соответствующих пар [133].

Поли [2-метокси, 5- (2'-этилгексокси) -1,4- фениленвинилен] (МЕН-PPV), часто используемый как активный элемент в органических светодиодах и солнечных батареях, является типичным полимером с сопряженными двойными связями. Кроме этого, данный класс полимеров интересен целым спектром спин-селективных реакций, присущих этой системе и являющихся причиной таких процессов как фото- и электролюминесценция, фотопроводимость. Эти фотофизические процессы могут быть исследованы с помощью простого метода, который называется эффект магнитного поля (MFE) или эффект магнитного поля на фотолуминесценцию (MPL) [133, 134].

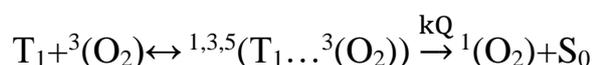
Вместе с тем детальное описание вышеперечисленных магнито зависящих процессов невозможно без учета наличия молекулярного кислорода, присутствующего в разных количествах в экспериментальных образцах и устройствах оптоэлектроники на основе электропроводящих полимеров. Известно, что молекулярный кислород в основном триплетном состоянии является эффективным тушителем возбужденных триплетных состояний органических молекул [40], а молекула МЕН-PPV характеризующаяся первым возбужденным синглетным состоянием с энергией $\sim 2,5$ эВ и триплетным состоянием с энергией $\sim 1,3$ эВ [155, 156], является донором энергии в системе МЕН-PPV-O₂.

Спин-зависимые фотофизические процессы в макроскопических сопряженных полимерах, такие как рекомбинация поляронных пар (PPR) и триплет-триплетная аннигиляция (ТТА) экситонов, были широко исследованы [133, 134, 158]. Люминесцентные характеристики [157] и фотопроводимость [120, 122] сплошных пленок органических полимеров были тщательно изучены в присутствии молекулярного кислорода. В этих работах обнаружена высокая чувствительность интенсивности люминесценции и фотопроводимости к присутствию O₂.

Как и для макроразмерных, для наноразмерных сопряженных полимеров важное значение имеет присутствие молекулярного кислорода. В частности, в работах [158, 159] были использованы специально полученные пространственные распределения плотности звеньев полимерной цепи, адсорбированных поверхностью наноразмерной сферической или цилиндрической полости для описания кинетики бимолекулярной реакции кросс аннигиляции. Исследована кинетика такого рода реакций в регулярной пористой наноструктуре, объем которой заполнен линейными макромолекулами. Предложена математическая модель процесса, которая учитывает неоднородное распределение звеньев полимерной цепи в нанопоре. Так же рассмотрены кинетические закономерности процесса передачи энергии электронного возбуждения от органических молекул, адсорбированных на поверхности твердого диэлектрика, к молекулам кислорода [160]. В работах [161] исследовано влияние внешнего магнитного поля на аннигиляцию триплетных электронных возбуждений органических молекул (антрацен, эритрозин), внедренных в пористые сорбенты. Предложена математическая модель магниточувствительного процесса аннигиляции в нанопорах, принимающая во внимание особенности блужданий реагентов в твердых сорбентах с нанопорами различной формы. В работе [73] исследована эволюция синглетного спинового состояния пары двух триплетных молекул, локализованных в области наноячейки с двухямным потенциалом, в условиях надбарьерных прыжков одной из молекул, при различных величинах индукции внешнего магнитного поля. Проведен анализ магниточувствительной кинетики населенности T-состояния проведен на основе решения уравнения для спиновой матрицы плотности T-D-пары, учитывающего обменное взаимодействие между молекулами, внутритриплетное спин-спиновое взаимодействие и зеемановское взаимодействие, а также в предположении об отсутствии процессов спиновой релаксации. При больших значениях величины индукции внешнего магнитного поля (больше 0,1 Т) наблюдался положительный эффект (4-6 %) [72].

В литературе освещены различные механизмы, ответственные за магнитозависимые эффекты в органических светоизлучающих диодах. Некоторые модели подчеркивают влияние магнитного поля на

подвижность носителей заряда в устройстве [162], в то время как другие – учитывают влияние магнитного поля на плотность носителей заряда, участвующих в спин-зависимых микроскопических поляронных и экситонных процессах. [163]. В этих моделях предлагаются различные механизмы, приводящие к перемешиванию спиновых состояний. Были предложены, например, такие, которые включают в себя сверхтонкое взаимодействие (СТВ) [162], дельта-g механизм и спин-орбитальную связь (СОВ) в малых молекулах, содержащих тяжелые атомы [145, 148, 149]. Таким образом, совокупность спин-селективных процессов, происходящих в органическом полупроводнике, можно описать следующими реакциями:



где T_1 – первое возбужденное триплетное состояние экситона, S_1, S_0 – соответственно первое возбужденное и основное состояния экситона. k_{TT}, k_Q – скорости распада (для ТТА и тушения молекулярным кислородом соответственно) триплет-триплетной пары через синглетный канал.

В данной работе были получены магнитополевые зависимости фотолюминесценции сплошных пленок и наночастиц органического полупроводника МЕН-PPV в матрице ПВБ, произведено их сравнение.

В качестве образца использовалась полимерная пленка органического полупроводника, производного полифениленвинилена, poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (МЕН-PPV) с молекулярной массой $M_r \sim 150000-250000$ и шириной запрещенной зоны $E_g \sim 2,3$ эВ. Полимер использовался без очистки и дополнительной обработки. Для получения пленок приготавливался раствор полимера МЕН-PPV, с массовой долей 0,1 %, в бензоле. Полученный раствор наносился на стеклянные подложки размером 10x25 мм. Образцы подвергались сушке.

Экспериментальная установка представлена на рис. 3.19. В ходе эксперимента, образец помещался между полюсами электромагнита. Электромагнит ЭМ-1 позволяет регулировать магнитное поле в пределах 0-600 мТл. Фотолюминесценция образца вызывалась излучением

ультрафиолетового светоизлучающего диода, с максимумом интенсивности излучения 380 нм и полушириной ~ 50 нм. В ходе эксперимента, образец облучался непрерывным излучением светодиода, вызывая фотолюминесценцию полимера. Сигнал люминесценции доставлялся до монохроматора через многомодовое оптическое волокно, и затем пропускаться через монохроматор, что позволяло спектрально избавляться от отраженного излучения светодиода. Далее сигнал на длине волны 600 нм поступал на ФЭУ. Оцифровка сигналов производилась с помощью цифрового вольтметра GDM-8246. Далее, оцифрованные сигналы поступали на персональный компьютер.

Компьютерная программа, специально разработанная для измерений магнитопольных зависимостей, может осуществлять параллельную запись сигналов с ФЭУ и датчика Холла с минимальным шагом по времени 30 мс. Таким образом, параметрически зависящие от времени интенсивность люминесценции $I(t)$ и индукция магнитного поля $B(t)$ формируют на выходе искомую зависимость интенсивности люминесценции от индукции магнитного поля $I(B)$.

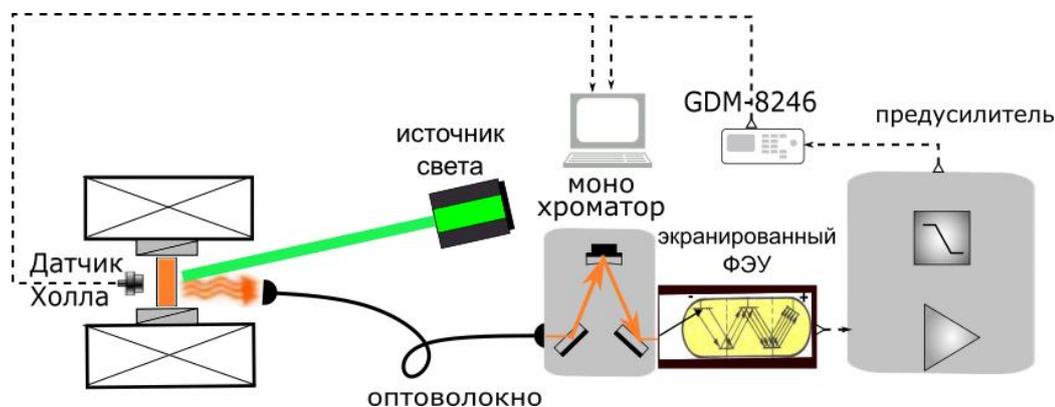


Рис. 3.19 Экспериментальная установка по наблюдению магнитопольного эффекта фотолюминесценции.

Наночастицы МЕН-PPV создавали с использованием методики, описанной в литературе [163]. Приготавливали 0.001 % раствор МЕН-PPV в бензоле и 20 мл спиртовой раствор ПВБ (поливинилбутираль). В спиртовой раствор добавляли по каплям раствор МЕН-PPV при постоянном перемешивании. Полученная коллоидная смесь наносилась на стеклянные подложки размером 10x25 мм. Образцы подвергались сушке.

Магнитолевой эффект определялся выражением $MFE = I(B)/I(0)$, где $I(B)$ и $I(0)$ интенсивности фотолюминесценции образцов в максимуме спектра (600 нм) в магнитном поле и без магнитного поля соответственно.

На рис. 3.20 и 3.21 представлены магнитолевые зависимости относительной интенсивности люминесценции однородных пленок МЕН-PPV и внедренных в матрицу на основе ПВБ. В случае однородных пленок МЕН-PPV график магнитолевого эффекта характеризуется половинной полушириной $\Delta B^{0.5} \sim 65$ мТл и максимальным значением эффекта +2,8% при индукции магнитного поля 200 мТл. График магнитолевого эффекта для наночастиц МЕН-PPV (рис. 3) показывает заметное уширение с половинной полушириной $\Delta B^{0.5} \sim 280$ мТл, тогда как амплитуда эффекта меньше, и составляет около -1%.

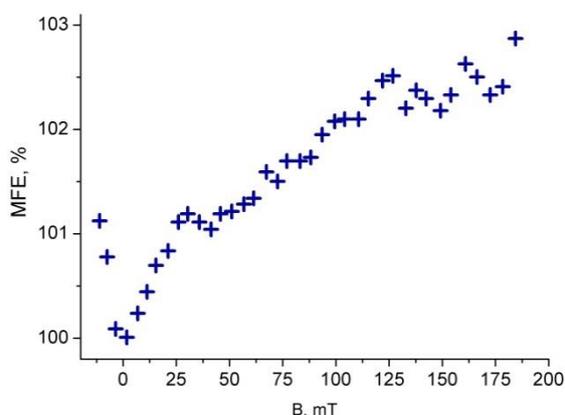


Рис. 3.20 Магнитолевая зависимость относительной интенсивности люминесценции пленок МЕН-PPV.

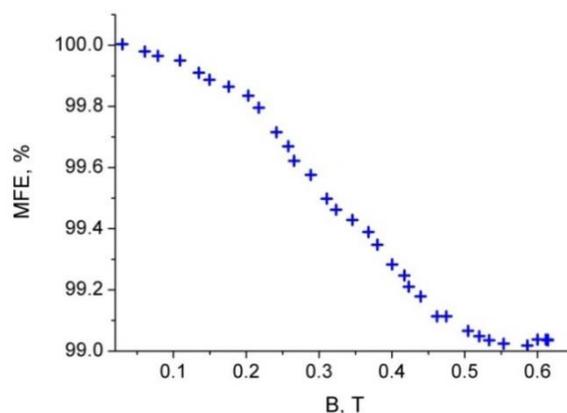


Рис. 3.21 Магнитолевая зависимость относительной интенсивности люминесценции наночастиц МЕН-PPV, в матрице ПВБ (поливинилбутираль).

Из рисунков видно, что знак эффекта меняется с положительного в случае неограниченной среды, на отрицательный в случае пленки с наночастицами. Предполагается, что отрицательный эффект магнитного поля для наночастиц органического полимерного полупроводника происходит за счет возврата парамагнитных возбужденных состояний в реакционную зону, которые будучи в сплошной пленке, разбегаются с последующей дезактивацией, формируя положительный эффект. Данная ситуация схематически проиллюстрирована на рис. 3.22 и 3.23.

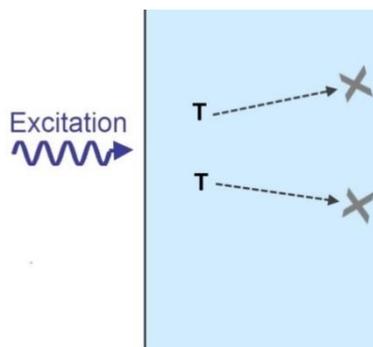


Рис. 3.22 Дезактивация триплетных экситонов в неограниченной среде.

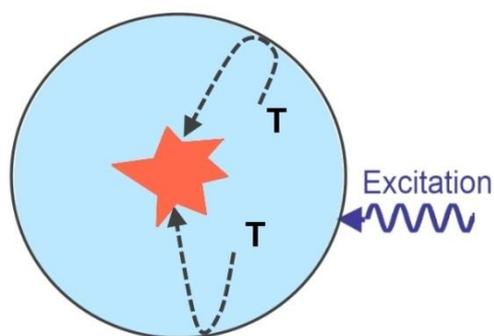


Рис. 3.23 Возврат триплетных экситонов в наново́леме.

В данной работе были получены магнитополевые зависимости фотолюминесценции сплошных пленок и наночастиц органического полупроводника МЕН-PPV, произведено их сравнение. Для однородных пленок МЕН-PPV график магнитополевого эффекта характеризуется половинной полушириной $\Delta B^{0.5} \sim 65$ мТл и максимальным значением эффекта +2,8% при индукции магнитного поля 200 мТл. График магнитополевого эффекта для наночастиц МЕН-PPV показывает заметное уширение с половинной полушириной $\Delta B^{0.5} \sim 280$ мТл, со значением эффекта около -1%. Предложен механизм формирования отрицательного магнитного эффекта фотолюминесценции в случае наночастиц. Проведена оценка времен жизни парных состояний триплетный экситон-триплетный экситон в наночастице и триплетный экситон-молекулярный кислород в сплошной пленке.

Таким образом, магнитополевой отклик фотолюминесценции показывает повышение эффективности ТГА в наночастицах π -сопряженного полимера. Об этом свидетельствует и тот факт, что среднее время жизни пар, определяемое шириной линии магнитополевого эффекта, меньше чем для непрерывных пленок. Отрицательный эффект и уширенная линия говорят о преобладании скорости распада триплет-триплетной пары через синглетный канал над скоростью тушения молекулярным кислородом $k_{TT} > k_Q$, тогда как для непрерывных пленок МЕН-PPV имеет место противоположенная ситуация с соотношением $k_{TT} < k_Q$.

3.3 Синтез и фотолюминесцентные свойства органических гибридных наночастиц Антрацен/ПММА

За последние годы, такая область науки как нанотехнологии получила большое развитие. В начале, большое количество исследований было посвящено наноразмерным объектам и наночастицам из неорганических полупроводников. Последние, благодаря трехмерному конфайнменту волновой функции электронов (дырок) в них, получили специальное название – «квантовые точки». В дальнейшем, внимание исследователей привлекли металлические наночастицы с высокой электрической проводимостью, обладающие, зависящим от размеров и формы наночастиц, плазмонным резонансом. На основе этих наночастиц были разработаны новые устройства [182-184]. Вместе с тем, количество исследований органических наночастиц, и в особенности наночастиц органических полупроводников на основе π -сопряженных полимеров, в последние годы растет [185-187]. Из-за большого разнообразия органических молекул, имеет место потенциальная возможность существенного увеличения работ, посвященных синтезу и исследованию различных свойств таких наночастиц. Кроме того, при сочетании неорганических полупроводников и металлов при синтезе органических наночастиц, появляется возможность получения гибридных наночастиц с новыми свойствами [188, 189]. Еще одним направлением в синтезе является гибридизация наночастиц с ферромагнитными материалами [190]. Среди органических материалов для создания наночастиц, особый интерес представляют органические полупроводники с их электронными и оптическими свойствами, принципиально отличающимися от свойств неорганических полупроводников и металлов. В свою очередь наиболее исследуемыми материалами среди органических полупроводников являются π -сопряженные полимеры [191-194]. Вместе с тем, классическими представителями органических полупроводников являются молекулярные кристаллы, наночастицы которых все еще полностью не исследованы.

В данной работе получены гибридные наночастицы Антрацен/ПММА и исследованы их люминесцентные свойства.

Наночастицы Антрацен/ПММА синтезировались методом переосаждения, описанном ранее в работах [186, 187, 195]. В ходе синтеза были приготовлены по десять образцов коллоидных растворов и пленок наночастиц Антрацен/ПММА с различными отношениями концентраций. С целью получения различных отношений концентраций Антрацен/ПММА в наночастицах, были приготовлены иницирующие растворы ПММА 0,1% в ацетоне. Размеры композитных наночастиц Антрацен/ПММА в коллоидных растворах исследовались методом динамического рассеяния света с помощью анализатора размеров частиц Photocor Compact-Z. Исследования образцов показало довольно узкое распределение по размерам. При малых отношениях количеств веществ Антрацен/ПММА в наночастицах максимум распределения приходится на отметку около 80 нм. Массовые доли компонентов в иницирующем растворе представлены в табл. 3.1:

Таблица 3.1 - Массовые доли компонентов в иницирующем растворе.

Образец №	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Антрацен, wt%	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	0.004	0.008	0.023	0.07	0.2	0.6	0.9
ПММА, wt%	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1

При увеличении концентрации антрацена в исходном растворе, размер наночастиц, в среднем, остается около прежнего значения. При максимальных концентрациях антрацена в исходном растворе, появляется фракция микрочастиц. Вместе с тем, проведенные ранее исследования [195] показывают, что размеры наночастиц антрацена при схожей методике синтеза имеют фиксированное значение около 200 нм. Таким образом, мы предполагаем, что фракции микрометрового размера являются коагулированными агрегатами, состоящими из агломераций наночастиц. Типичный спектр распределения размеров наночастиц в коллоидных растворах в виде гистограммы показан на рисунке 3.24.

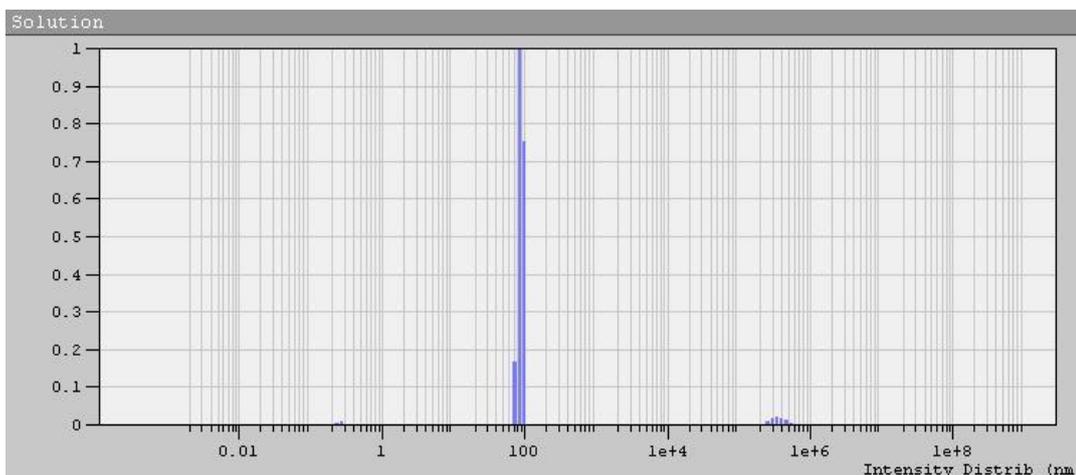


Рис. 3.24 Распределение размеров наночастиц Антрацен/ПММА.

В работе были исследованы спектры люминесценции образцов наночастиц Антрацен/ПММА в виде пленок на стеклянной подложке. Возбуждение образцов проводилось излучением ртутной лампы вкупе со светофильтром УФС-2. В положениях полос люминесценции, характерных для антрацена, не было выявлено заметного изменения. Также как и для кристаллического антрацена, спектры люминесценции пленок Антрацен/ПММА оказались смещеными в красную сторону спектра. Более интересные результаты показал амплитудный анализ спектров люминесценции. Данная зависимость имеет нелинейный характер по концентрации при облучении образцов широкополосным УФ излучением малой интенсивности.

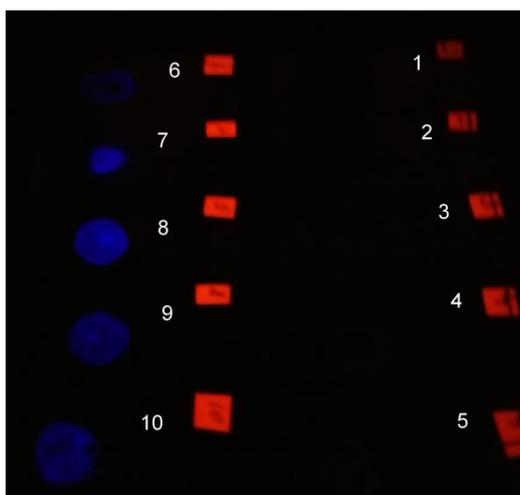


Рис. 3.25 Образцы наночастиц Антрацен/ПММА на стеклянной подложке при облучении широкополосным УФ излучением малой интенсивности.

Известно, что в наиболее простом случае интенсивность люминесценции пропорциональна интенсивности возбуждающего света I_0 и концентрации люминофора c :

$$I \sim I_0 \cdot c \quad (1)$$

Такая линейная зависимость будет сохраняться до критических (пороговых) значений концентраций, при которых начинает сказываться явление концентрационного тушения. Концентрационное тушение в наиболее простом виде описывается уравнением [15]:

$$I = I_0 \exp[-k(c - c_0)] \quad (2)$$

где I и I_0 – интенсивности люминесценции при концентрациях c и $c_0 \rightarrow 0$ соответственно. c_0 – пороговая концентрация, k – коэффициент пропорциональности.

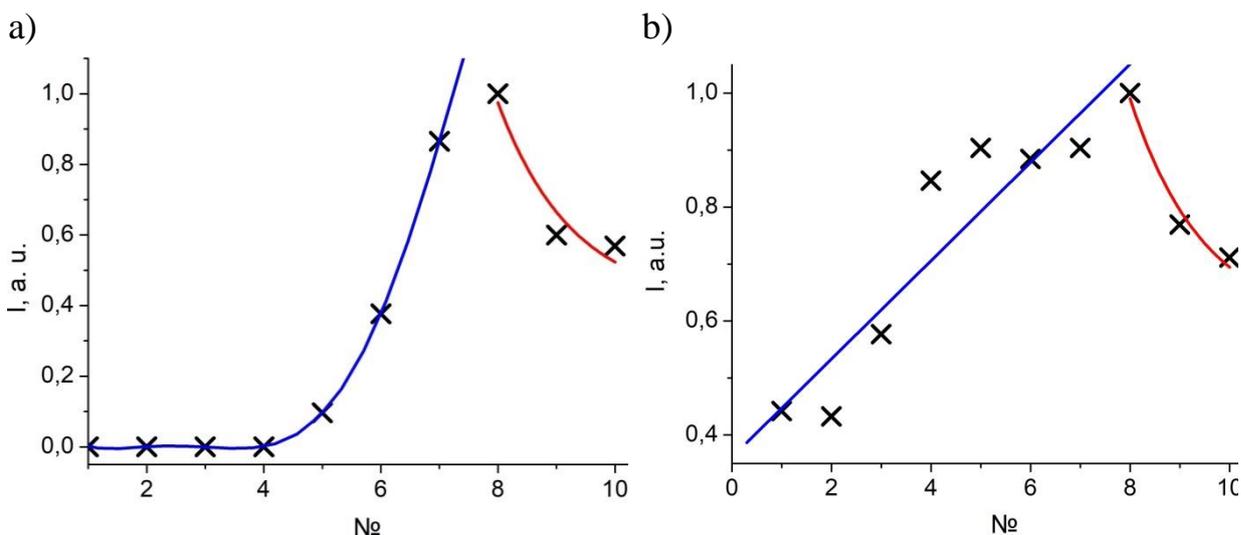


Рис. 3.26 Зависимости интенсивности фотолюминесценции наночастиц Антрацен/ПММА на стеклянной подложке от порядкового номера образцов а) при облучении широкополосным УФ излучением малой интенсивности, б) при облучении УФ СД с максимумом 370 нм. Синие кривые – аппроксимации допороговых зависимостей. Красные кривые – аппроксимации областей концентрационного тушения.

На рис. 3.26а и 3.26б приведены зависимости интенсивности фотолюминесценции наночастиц Антрацен/ПММА на стеклянной подложке от порядкового номера образцов рис. 3.25. Данные зависимости

также являются концентрационными зависимостями. Из рис. 3.26а хорошо видно, что допороговая зависимость интенсивности фотолюминесценции (№1 - №7) имеет нелинейный характер. Данную зависимость удалось аппроксимировать степенной функцией вида $f(c) \sim c^5$ (синяя кривая). Область зависимости №8 - №10 представляет собой область концентрационного тушения и хорошо описывается теоретической экспоненциальной зависимостью вида (2). При облучении ультрафиолетовым светодиодом с максимумом интенсивности 370 нм, допороговая зависимость (синяя кривая) описывается теоретически ожидаемой линейной зависимостью, а зависимость интенсивности в области №8 - №10 также хорошо аппроксимируется теоретической экспоненциальной зависимостью вида (2).

Таким образом, в данной работе были получены композитные наночастицы Антрацен/ПММА и определены их характерные размеры. Проведены исследования фотолюминесцентных свойств данных наночастиц. Обнаружен нелинейный характер допороговых концентрационных зависимостей интенсивности люминесценции при воздействии УФ излучением малой интенсивности. Определены пороговые концентрации самотушения фотолюминесценции.

4 СПИН-СЕЛЕКТИВНЫЕ РЕАКЦИИ В НАНОСТРУКТУРАХ В ПОСТОЯННОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

4.1 Взаимная аннигиляция триплетных электронных возбуждений в наноструктурах с бистабильными пространственными состояниями в магнитном поле

В данной работе рассматривается сферическая наноячейка-реактор радиуса R (рис. 4.1), внутри объема которой находится пара двух триплетных молекул разного сорта. Предполагается, 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 [44, 59, 60].

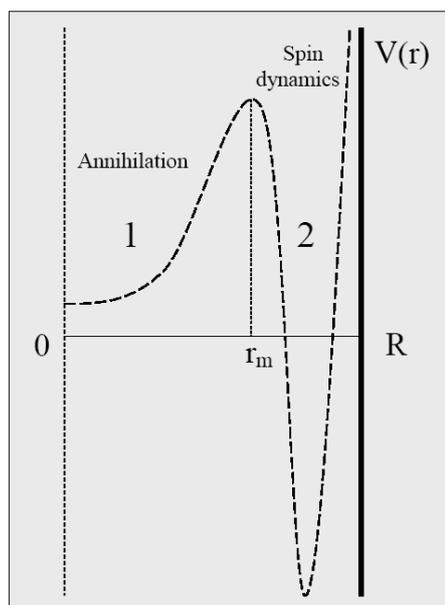


Рис. 4.1. Двухямный потенциал сферической поры радиуса R . Один из молекулярных Т-центров закреплен в точке 0. Другой – стохастически перемещается из ямы 1 в яму 2 и обратно.

Спин-гамильтониан Т-Т-пары может быть записан в виде [42]

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

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 $|JM\rangle$

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

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 двумерным потенциалом

Описание кинетики спин-селективной реакции аннигиляции триплетных электронных возбуждений в двумерном потенциальном поле $V(r)$ может быть произведено на основе оператора плотности $\rho(\mathbf{r}, t)$, удовлетворяющего следующему уравнению со спин-гамильтонианом Т-Т-пары (1) и транспортным оператором Фоккера-Планка (оператором диффузии с коэффициентом D_T в потенциальном поле $V(r)$)

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}, t) = & -\frac{i}{\hbar} [H, \rho(\mathbf{r}, t)] + D_T \operatorname{div} \left(\nabla + \frac{1}{k_B T} \frac{dV}{dr} \right) \rho(\mathbf{r}, t) \\ & - \frac{1}{2} U(r) \{ \rho(\mathbf{r}, t) P_S + P_S \rho(\mathbf{r}, t) \} \end{aligned} \quad (3)$$

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 (рис. 4.1).

Прыжковые межъямные переходы и спиновая динамика Т-Т-пар

В зависимости от того в какой пространственной конфигурации находится Т-Т-пара (в «плотном» или «рыхлом» состоянии) введем соответствующие операторы плотности $\rho_1(t)$ и $\rho_2(t)$ [165]. 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) можем записать следующую систему уравнений

$$\begin{cases} \frac{d}{dt} \rho_1(t) = -\frac{i}{\hbar} [H, \rho_1(t)] - \frac{1}{2} \{ \rho_1 \Lambda + \Lambda \rho_1 \} - K_{-1} \rho_1(t) - \Gamma_1 \rho_1(t) + \Gamma_2 \rho_2(t) \\ \frac{d}{dt} \rho_2(t) = -\frac{i}{\hbar} [H_0, \rho_2(t)] - K_{-2} \rho_2(t) + \Gamma_1 \rho_1(t) - \Gamma_2 \rho_2(t) \end{cases}, \quad (4)$$

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

$$H_0 = g^{(1)} \mu_B B S_Z^{(1)} + g^{(2)} \mu_B B S_Z^{(2)} - \mathbf{S}_1 \mathbf{D}(\Omega_1) \mathbf{S}_1 - \mathbf{S}_2 \mathbf{D}(\Omega_2) \mathbf{S}_2. \quad (5)$$

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

Раскрывая коммутатор и перегруппировав члены в уравнениях (4) получаем

$$\begin{cases} \frac{d}{dt}\rho_1(t) = K\rho_1(t) + \rho_1(t)K^* - K_{-1}\rho_1(t) - \Gamma_1\rho_1(t) + \Gamma_2\rho_2(t) \\ \frac{d}{dt}\rho_2(t) = -\frac{i}{\hbar}H_0\rho_2(t) + \frac{i}{\hbar}\rho_2(t)H_0 - K_{-2}\rho_2(t) + \Gamma_1\rho_1(t) - \Gamma_2\rho_2(t) \end{cases}, \quad (6)$$

где неэрмитов оператор K определен соотношениями

$$K = -\frac{i}{\hbar}\left(H - i\frac{\hbar}{2}\Lambda\right), \quad K^* = \frac{i}{\hbar}\left(H + i\frac{\hbar}{2}\Lambda\right). \quad (7)$$

Если переходы между ямами не имеют места, скорости прыжков Γ_1 и $\Gamma_2 \rightarrow 0$ и тогда уравнения системы (6) становятся независимыми, а их решения могут быть записаны в виде

$$\rho_1(t) = \exp(-K_{-1}t)\exp(Kt)\rho_1(0)\exp(K^*t), \quad (8)$$

$$\rho_2(t) = \exp(-K_{-2}t)\exp(-iH_0t/\hbar)\rho_2(0)\exp(iH_0t/\hbar). \quad (9)$$

Для построения решения уравнений (6) в общем случае ненулевых скоростей Γ_1 и Γ_2 введем новые операторы $\rho_I(t)$ и $\rho_{II}(t)$ соотношениями

$$\rho_I(t) = \exp[-\alpha_1 t]\exp(Kt)\rho_I(t)\exp(K^*t), \quad \alpha_1 = K_{-1} + \Gamma_1, \quad (10)$$

$$\rho_2(t) = \exp(-\alpha_2 t)\exp(-iH_0t/\hbar)\rho_{II}(t)\exp(iH_0t/\hbar), \quad \alpha_2 = K_{-2} + \Gamma_2. \quad (11)$$

Для оператора $\rho_1(t)$ получаем уравнение

$$\frac{d}{dt}\rho_1(t) = \Gamma_2 \exp(\alpha_1 t) U(-t) \rho_2(t) U^*(-t), \quad (12)$$

где $U(t) = \exp(Kt)$, $U^*(t) = \exp(K^*t)$. Интегрируя (12) с учетом начального условия $\rho_1(0) = \rho_1(0)$ приходим к выражению

$$\rho_1(t) = \rho_1(0) + \Gamma_2 \int_0^t \exp(\alpha_1 t') U(-t') \rho_2(t') U^*(-t') dt'. \quad (13)$$

Возвращаясь к исходному оператору плотности $\rho_1(t)$ на основе (10) и из (13) получаем

$$\rho_1(t) = \exp(-\alpha_1 t) U(t) \left[\rho_1(0) + \Gamma_2 \left(\int_0^t \exp(-\alpha_1 t') U(-t') \rho_2(t') U^*(-t') dt' \right) \right] U^*(t). \quad (14)$$

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

$$\rho_2(t) = \exp(-\alpha_2 t) U_0(t) \left[\rho_2(0) + \Gamma_1 \left(\int_0^t \exp(-\alpha_2 t') U_0^+(t') \rho_1(t') U_0(t') dt' \right) \right] U_0^+(t). \quad (15)$$

Введенные в (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 (15) в (14) получаем точное интегральное уравнение [21] для оператора плотности $\rho_1(t)$ ($\Delta\alpha = \alpha_1 - \alpha_2$)

$$\begin{aligned} \rho_1(t) = \exp(-\alpha_1 t) U(t) & \left[\rho_1(0) + \Gamma_2 \left(\int_0^t \exp(\Delta \alpha t') U(-t') U_0(t') \rho_2(0) U_0^+(t') U^*(-t') dt' \right) + \right. \\ & \left. + \Gamma_1 \Gamma_2 \left(\int_0^t \exp(\Delta \alpha t') U(-t') U_0(t') \left(\int_0^{t'} \exp(\alpha_2 t'') U_0^+(t'') \rho_1(t'') U_0(t'') dt'' \right) U_0^+(t') U^*(-t') dt' \right) \right] U^*(t) \end{aligned} \quad (16)$$

Для построения приближенных решений базового интегрального уравнения (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 (16)

$$\rho_1^{(0)}(t) = \exp(-\alpha_1 t) U(t) \rho_1(0) U^*(t). \quad (17)$$

- 2) В качестве оператора $\rho_1^{(0)}(t)$ нулевого приближения можно использовать сумму двух первых слагаемых правой части (16)

$$\rho_1^{(0)}(t) = \exp(-\alpha_1 t) U(t) \left[\rho_1(0) + \Gamma_2 \left(\int_0^t \exp(\Delta \alpha t') U(-t') U_0(t') \rho_2(0) U_0^+(t') U^*(-t') dt' \right) \right] U^*(t) \quad (18)$$

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 (16) двумя первыми членами правой части. Тогда решение первого приближения принимает вид

$$\begin{aligned} \rho_1(t) = \exp(-\alpha_1 t) & \left[U(t) \rho_1(0) U^*(t) + \Gamma_2 U(t) \left(\int_0^t \exp(\Delta \alpha t') U(-t') U_0(t') \rho_2(0) U_0^+(t') U^*(-t') dt' \right) U^*(t) + \right. \\ & \left. + \Gamma_1 \Gamma_2 U(t) \left(\int_0^t \exp(\Delta \alpha t') U(-t') U_0(t') \left(\int_0^{t'} \exp(\alpha_2 t'') U_0^+(t'') \rho_1^{(0)}(t'') U_0(t'') dt'' \right) U_0^+(t') U^*(-t') dt' \right) U^*(t) \right] \end{aligned} \quad (19)$$

где функция $\rho_1^{(0)}(t)$ нулевого приближения определена формулой (18).

Каждое из слагаемых выражения (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 молекулы из ямы 1 и последующий возврат в нее 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

$$\langle 00 | \rho_1(t) | 00 \rangle = \exp(-\alpha_1 t) \sum_{JJ'} \langle 0 | \exp(Kt) | J \rangle \langle J | (\rho_1(0) + \dots) | J' \rangle \langle J' | \exp(K^* t) | 0 \rangle. \quad (20)$$

В другом типичном варианте начального условия $\rho_2(0) = 0$ из (19), в приближении однократных возвратов в яму 1, получаем решение в виде

$$\rho_1(t) = \rho_1^{(0)}(t) + \Gamma_1\Gamma_2 \exp(-\alpha_1 t) U(t) \left(\int_0^t e^{\Delta \alpha t'} U(-t') U_0(t') \left(\int_0^{t'} e^{\alpha_2 t''} U_0^+(t'') \rho_1^{(0)}(t'') U_0(t'') dt'' \right) U_0^+(t') U^*(-t') dt' \right) U^*(t) \quad (21)$$

где $\rho_1^{(0)}(t)$ определено формулой (17).

Второе слагаемое в (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 (21) исчезает и динамика системы определяется ранее исследованным в [57-58] решением $\rho_1^{(0)}(t)$, определяемым (17).

Проведем, далее, анализ совместной пространственно-спиновой динамики системы в приближении 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 начального условия для оператора плотности $\rho_1(0)$ принимаем ($|J0\rangle = |J\rangle$)

$$\rho_1(0) = \frac{1}{9} [|1\rangle\langle 1| + |2\rangle\langle 2|]. \quad (22)$$

Заметим, что в квадратных скобках правой части выражения (22) записан единичный оператор за вычетом проектора на состояние $|00\rangle\langle 00|$, что означает отсутствие синглетной части в коррелированных после акта аннигиляции парах в начальный момент времени. Матричный элемент $\rho_{ss}(t) = \langle 00 | \rho_1(t) | 00 \rangle$, определяющий динамику населенности парного синглетного состояния, можно вычислить на основе (19)-(20) и теоремы Сильвестра для матричных экспонент [42].

Матричные элементы оператора K , заданного формулами (7), в базисе $|J0\rangle = |J\rangle$ принимают вид

$$\langle J | K | J' \rangle = \begin{pmatrix} i4\omega_{exc} - K_s / 2 & -i\sqrt{\frac{2}{3}}\Delta\omega & -i\frac{\sqrt{2}}{3\hbar} [D^{(1)} + D^{(2)}] \\ -i\sqrt{\frac{2}{3}}\Delta\omega & i2\omega_{exc} - \frac{i}{3\hbar} [D^{(1)} + D^{(2)}] & \frac{i}{\sqrt{3}}\Delta\omega \\ -i\frac{\sqrt{2}}{3\hbar} [D^{(1)} + D^{(2)}] & \frac{i}{\sqrt{3}}\Delta\omega & -i2\omega_{exc} + \frac{i}{3\hbar} [D^{(1)} + D^{(2)}] \end{pmatrix} \quad (23)$$

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 $\langle J|K|J' \rangle$ (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 (1) и (5) для простейшего случая идентичной ориентации главных осей тензоров тонкой структуры. По-видимому, факт постоянства этих углов нашел отражение в результатах магнитопольных экспериментов [166]. Переход к матричным элементам гамильтониана H_0 осуществляется на основе (23) с помощью преобразования $H_0 = i\hbar K$, кроме того, положив $K_S = 0$, $J_{exc} = 0$. Расчет величины γ интегрального магнитного эффекта Т-Т-аннигиляции может быть произведен на основе следующего выражения

$$\gamma \sim \int_0^{\infty} [\rho_{SS}(t|B) - \rho_{SS}(t|0)] dt, \quad (24)$$

поскольку кинематика встреч-расхождений партнеров по аннигиляции, определяемая межъямными прыжками подвижной молекулы, 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 [167]

$$\Gamma_i = \frac{\omega_i \omega_b M D_i}{2\pi k_B T} \exp\left[-\frac{\Delta E_i}{k_B T}\right], \quad i = 1, 2 \quad (25)$$

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»; T – температура.

Анализ спиновой динамики когерентной пары Т-молекул в периоды ее нахождения в центральной яме (в режиме квазиконтактного сближения реагентов) произведем на основе выражения (19). Значительно проще выглядит его редуцированная форма, в виде (21), однако даже такой, сокращенный вариант записи оператора плотности $\rho_1(t)$ связан с громоздкими вычислениями матричных элементов интегрального слагаемого (21). По этой причине, исключительно из соображений простоты, проведем анализ динамики на основе двух первых слагаемых правой части (19), но в пренебрежении громоздким интегральным членом – третьим слагаемым. Другими словами, полагаем, что процессы (ii) и (iii) хотя и влияют на формирование общей картины, но не изменяют ее качественно. В указанном приближении начальное условие $\rho_2(0)=0$ не может быть использовано, т.к. оно приводит к вырождению задачи – исчезают переходы между ямами, и мы возвращаемся к ранее исследованному в [42] случаю нулевого приближения (17). В силу этого используем специально сформированное начальное условие, которое возникает когда равновесные населенности N_i^{eq} , каждой из ям с индексом $i=1,2$, устанавливаются раньше, чем получает развитие спиновая эволюция Т-Т-пары

$$\langle J|\rho_i(0)|J'\rangle = N_i^{eq} \cdot \frac{1}{9} \delta_{JJ'}(1 - \delta_{J0}), \quad N_i^{eq} = 1 - \frac{\Gamma_i}{\Gamma_1 + \Gamma_2}.$$

С помощью таких начальных условий были произведены расчеты населенности $\rho_{ss}(t)$ синглетного состояния «тесной» триплет-триплетной пары, при различных значениях индукции **V** внешнего магнитного поля, величины межмолекулярного обменного взаимодействия и внутримолекулярного спин-спинового взаимодействия, а также для различных величин скоростей межъямных прыжков и слияния двух Т-возбуждений с рождением локального возбужденного синглетного состояния. Указанная населенность определяется матричным элементом $\rho_{ss}(t) = \langle 0|\rho_1(t)|0\rangle$, и для удобства анализа она представлена на рисунках

4.2-4.6 двумя наборами временных зависимостей, соответствующих двум первым членам правой части (19).

На рис. 4.2 представлены графики эволюции населенности парного синглетного спинового состояния в центральной яме, то есть в «тесной» конфигурации Т-молекул при различных значениях индукции B магнитного поля (а), а также полевые зависимости величины интегрального магнитного эффекта $\gamma(B)$ (б), как в отсутствие межъямных переходов (I), так и с отдельным учетом дополнительного вклада (II) первого интегрального слагаемого в (19), соответствующего межъямному переходу $1 \leftarrow 2$. Все характерные частотные параметры системы указаны в единицах обменной частоты ω_{exc} , принятой равной 10^9 с^{-1} . Для использованных значений величин спин-спинового взаимодействия, скорости аннигиляции и частот межъямных прыжков пиковое значение населенности $\rho_{ss}(t)$ (4-5% – I; 1,5% – II) достигается в момент времени $\omega_0 t \approx 0,5$ ($\omega_0 = \omega_{exc}$), как для набора графиков I, так и для набора II.

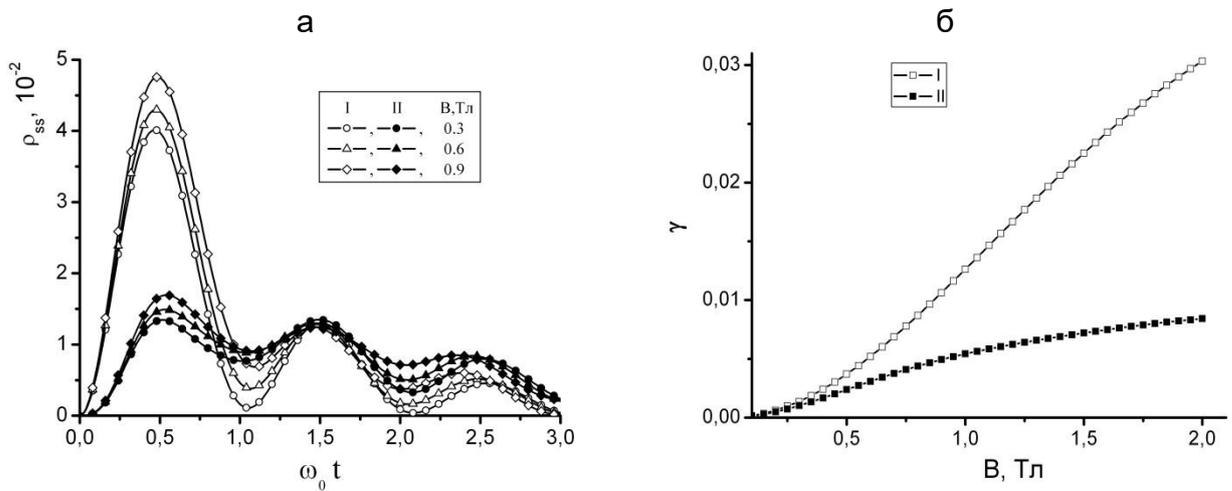


Рис. 4.2. Эволюция населенности синглетного спинового состояния «тесной» триплет-триплетной пары (а) и величина интегрального магнитного эффекта γ (б) для различных значений индукции B магнитного поля. I – вклад первого слагаемого (19) - без учета межъямных переходов; II – вклад второго - интегрального слагаемого (19) - за счет межъямных переходов $1 \leftarrow 2$. Значения характерных частотных параметров: $\omega_{exc} = 1$, $\omega_{DD}^{(1)} = 2$, $\omega_{DD}^{(2)} = 2$, $K_S = 0.1$, $\Gamma_1 = 1$, $\Gamma_2 = 1$.

При уменьшении частот спин-спинового взаимодействия $\omega_{DD}^{(i)} = D^{(i)} / \hbar$ от 2 до 0.1 (рис. 4.3) увеличивается время достижения максимума населенности, и для рис.4.3а оно составляет уже $\omega_0 t \approx 1$. На основании

этого можно сделать вывод о существенном влиянии спин-спинового взаимодействия на частоту модуляции населенности синглетного состояния пары. Кроме того, как видно из рисунков 4.2 и 4.3, с увеличением параметров спин-спинового взаимодействия пиковое значение населенности увеличивается от 2 до 5%, однако глубина модуляции за счет внешнего магнитного поля при этом падает. Такое поведение отклика системы на полевое воздействие типично для обоих слагаемых правой части (19). Причем, если для рис. 4.2а вклад I превалирует над вкладом II, то для рис. 4.3а они становятся соизмеримыми, особенно с нарастанием индукции внешнего магнитного поля.

На рис. 4.2б и 4.3б представлены полевые зависимости интегрального магнитного эффекта $\gamma(B)$ для Т-Т аннигиляции разноразных квазичастиц в двумном потенциале. Из рисунков видно, что как и в случае осциллирующих населенностей полевая зависимость интегрального эффекта становится более выраженной при уменьшении спин-спинового взаимодействия в Т-молекулах. Хотя вклад I превышает вклад II в обоих случаях, роль межъямных переходов становится более заметной (свыше 3%) на фоне снижения величины спин-спинового взаимодействия.

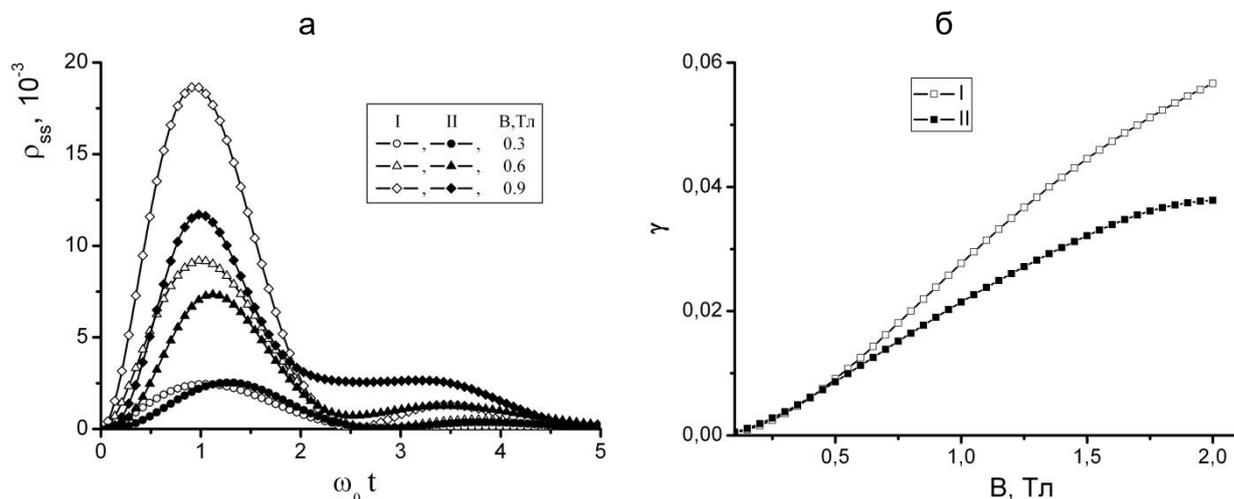


Рис. 4.3. Эволюция населенности синглетного спинового состояния «тесной» триплет-триплетной пары (а) и величина интегрального магнитного эффекта γ (б) для различных значений индукции B магнитного поля. I – вклад первого слагаемого (19), II – вклад второго слагаемого (19). Значения частотных параметров: $\omega_{exc} = 1$, $\omega_{DD}^{(1)} = 0.1$, $\omega_{DD}^{(2)} = 0.1$, $K_S = 0.1$, $\Gamma_1 = 1$, $\Gamma_2 = 1$.

При одновременном увеличении частот межъямных прыжков от 1 до 5 (или уменьшении глубин ям) заметно сокращаются времена рассматриваемых процессов. Данное обстоятельство проиллюстрировано на рисунках 4.4а и 4.5а. При сохранении характера влияния внешнего магнитного поля и спин-спинового взаимодействия на эволюцию населенности $\rho_{SS}(t)$, соотношение вкладов I и II инвертируется.

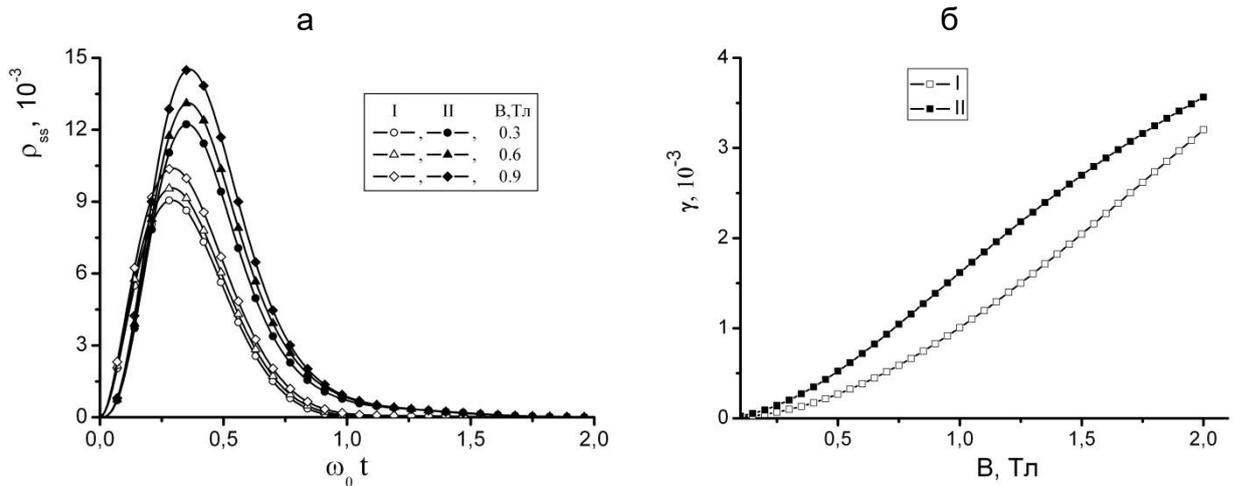


Рис. 4.4. Эволюция населенности синглетного спинового состояния «тесной» триплет-триплетной пары (а) и величина интегрального магнитного эффекта γ (б) для различных значений индукции B магнитного поля. I – вклад первого слагаемого (19) - без учета межъямных переходов; II – вклад второго - интегрального слагаемого (19) - за счет межъямных переходов $1 \leftarrow 2$. Значения характерных частотных параметров: $\omega_{exc} = 1$, $\omega_{DD}^{(1)} = 2$, $\omega_{DD}^{(2)} = 2$, $K_S = 0.1$, $\Gamma_1 = \Gamma_2 = 5$.

В случае ускоренной миграции подвижной молекулы в ячейке вклад II становится преобладающим. Как видно из 4.4б и 4.5б, то же относится и к полевым зависимостям интегрального магнитного эффекта.

На рис. 4.6а и 4.7а представлены графики временных зависимостей населенностей $\rho_{SS}(t)$ для случаев не совпадающих значений частот межъямных прыжков (различных глубин потенциальных ям). Частоты прыжков из ям выбраны так, чтобы вклад II преобладал над I. В этом случае проявляется третий специфический вариант соотношения магнитных эффектов для вкладов I и II. Так, на рисунке 4.6б представлено

пересечение графиков полевых зависимостей интегральных магнитных эффектов для различных вкладов I и II.

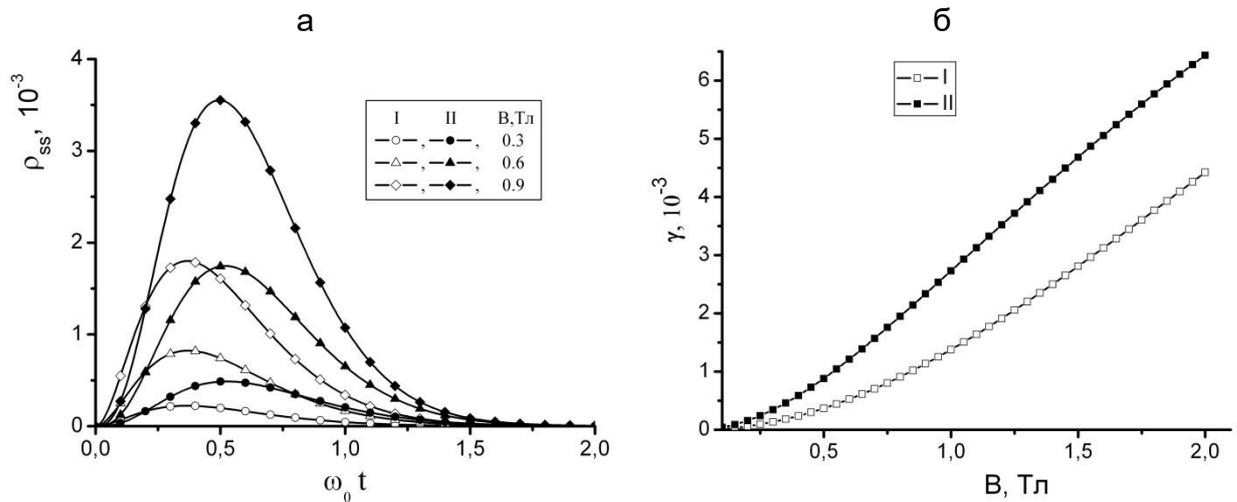


Рис. 4.5. Эволюция населенности синглетного спинового состояния «тесной» триплет-триплетной пары (а) и величина интегрального магнитного эффекта γ (б) для различных значений индукции V магнитного поля. I – вклад первого слагаемого (19), II – вклад второго слагаемого (19). Значения частотных параметров: $\omega_{exc} = 1$, $\omega_{DD}^{(1)} = 0.1$, $\omega_{DD}^{(2)} = 0.1$, $K_S = 0.1$, $\Gamma_1 = \Gamma_2 = 5$.

Из этого рисунка можно сделать вывод, что насыщение полевой зависимости скорости аннигиляции, формируемой по механизму II, происходит при меньших значениях индукции магнитного поля, чем в случае действия механизма I.

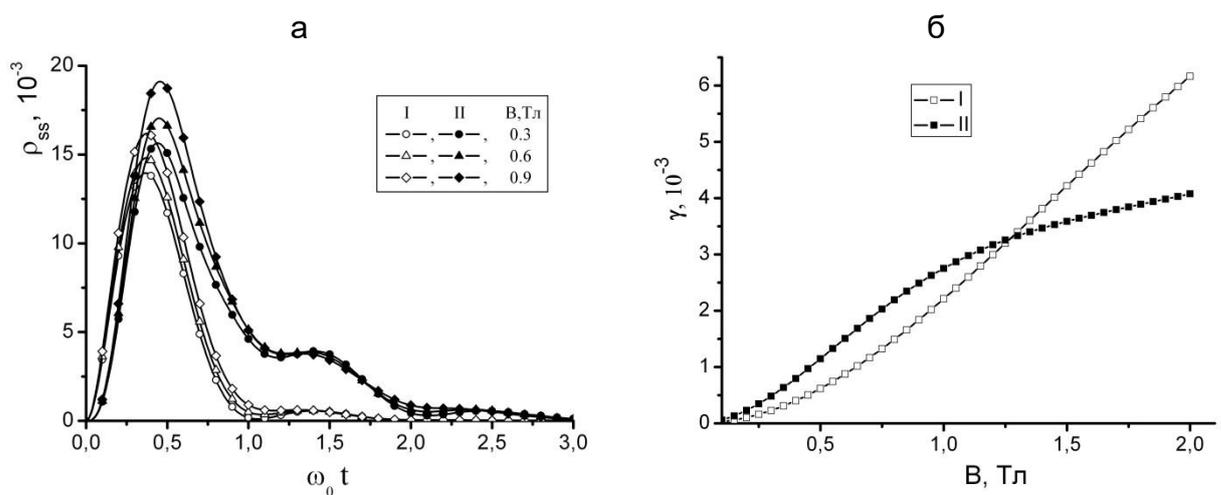


Рис. 4.6. Эволюция населенности синглетного спинового состояния «тесной» триплет-триплетной пары (а) и величина интегрального магнитного эффекта γ (б) для различных значений индукции V магнитного поля. I – вклад первого слагаемого (19) - без учета

межъямных переходов; II – вклад второго - интегрального слагаемого (19) - за счет межъямных переходов $1 \leftarrow 2$. Значения характерных частотных параметров: $\omega_{exc} = 1$, $\omega_{DD}^{(1)} = 2$, $\omega_{DD}^{(2)} = 2$, $K_S = 0.1$, $\Gamma_1 = 3$, $\Gamma_2 = 2$.

Оценка характерных частот Γ_i межъямных прыжков производилась на основе формулы Крамерса (25), причем частоты ω_i, ω_b гармонических колебаний молекулы в i -й яме нековалентного потенциального поля $V(r)$ наноячейки и на дне «перевернутого барьера» оценивались на основе выражения $\omega \sim \hbar / (MR^2)$, где M – масса молекулы бинарного комплекса, R – масштаб локализации молекул пары (размер наноячейки).

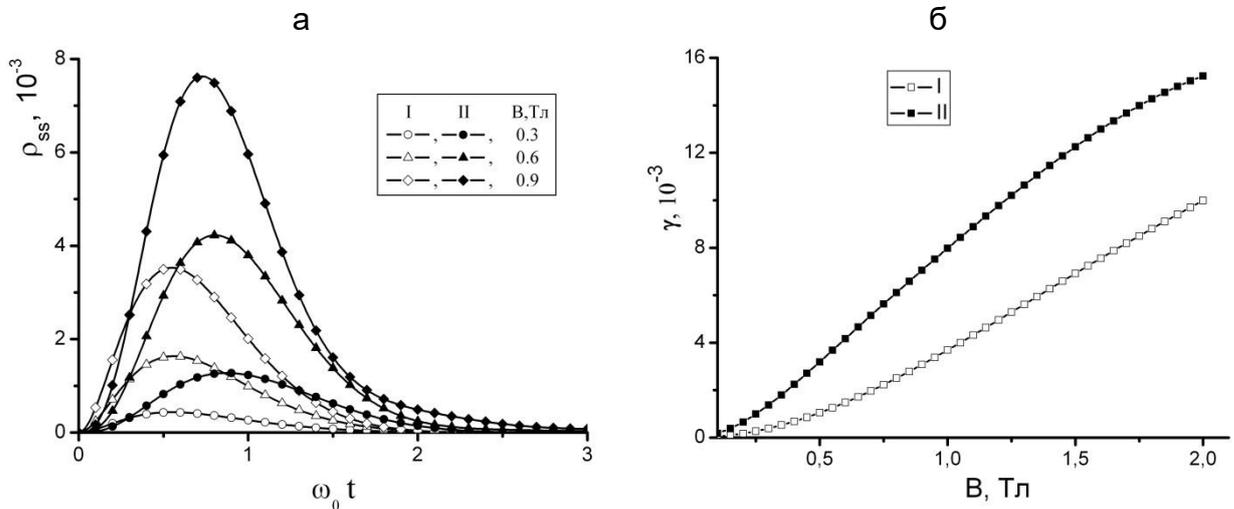


Рис. 4.7. Эволюция населенности синглетного спинового состояния «тесной» триплет-триплетной пары (а) и величина интегрального магнитного эффекта γ (б) для различных значений индукции B магнитного поля. I – вклад первого слагаемого (19), II – вклад второго слагаемого (19). Значения частотных параметров: $\omega_{exc} = 1$, $\omega_{DD}^{(1)} = 0.1$, $\omega_{DD}^{(2)} = 0.1$, $K_S = 0.1$, $\Gamma_1 = 3$, $\Gamma_2 = 2$.

Тогда, при значениях $R \sim 0.1-1$ нм, $D_i \sim 10^{-3}$ см²/с для частот колебаний имеем $\omega \sim 5 \cdot 10^8 \div 5 \cdot 10^{10}$ с⁻¹, а для скоростей прыжков Γ_i в абсолютных единицах получаем $\Gamma_i \sim 10^7 \div 10^9$ с⁻¹.

Таким образом, на основе прыжковой модели в двумерном потенциальном поле в рамках формализма спинового гамильтониана получено точное решение задачи о спиновой динамике и аннигиляции двух триплет-возбужденных молекул, локализованных в сферической наноячейке, при наложении сильного магнитного поля. Показано, что

перемешивание квазивырожденных спиновых состояний $|00\rangle$ и $|10\rangle$ пары разноразрядных триплетных молекул является следствием различия их g -факторов, а связь между спиновыми состояниями $|00\rangle$ и $|20\rangle$ возникает в результате внутримолекулярного электронного спин-спинового взаимодействия.

Эволюция населенности синглетного спинового состояния T-T- пары имеет сильную зависимость от скоростей межъямных прыжков молекулы и величины спин-спинового взаимодействия. Глубина модуляции популяционной динамики внешним магнитным полем увеличивается при уменьшении параметров тонкой структуры энергетического спектра молекул. В зависимости от соотношения частот межъямных прыжков определяющим для спиновой динамики T-T-пары может оказаться локализация реагентов в центральной части наноячейки, либо в расхождении партнеров по аннигиляции в различные – центральную и периферийную – ямы.

Увеличение обменной энергии бинарного молекулярного комплекса, вызванное сближением молекул, приводит к резкому увеличению частоты спиновой эволюции, что препятствует эффективному заселению реакционноспособного синглетного состояния за счет расщепления энергетических уровней T-T пары. Проведенные на базе предложенной модели расчеты подтверждают эффект подавления скорости пополнения населенности синглетного состояния пары с увеличением обменной энергии. Внутримолекулярное спин-спиновое взаимодействие является основным, наряду с «дельта g » механизмом заселения синглетного спинового состояния пары. Если различие между g -факторами молекул мало настолько, что этот механизм теряет свою актуальность, заселение синглетного состояния происходит за счет его связи с квинтиплетным состоянием в результате спин-спинового взаимодействия в каждой из молекул-реагентов. Очевидно, что влияние внешнего магнитного поля на процесс при этом становится минимальным. Расчеты показывают, что эффект магнитолевой модуляции скорости триплет-триплетной аннигиляции пар, заключенных в наноячейках, наиболее заметен при соотношении частот спиновой эволюции, обусловленной «дельта g »-механизмом и механизмом спин-спинового взаимодействия как 1: 10.

4.2 Спиновая динамика когерентных триплет-дублетных пар селективно реагирующих молекул во внешнем магнитном поле

Спин-гамильтониан T-D-пары может быть записан в виде:

$$H = g_T \mu_B B S_{Tz} + g_D \mu_B B S_{Dz} - 2J_{exc} \mathbf{S}_D \mathbf{S}_T - \mathbf{S}_T \vec{\mathbf{D}} \mathbf{S}_T, \quad (1)$$

где два первых слагаемых правой части определяют энергию зеемановского взаимодействия триплетной и дублетной молекул с магнитным полем индукции \mathbf{B} ; третье слагаемое определяет межмолекулярное обменное взаимодействие, а четвертое – внутритриплетное спин-спиновое взаимодействие. Операторы $\mathbf{S}_T, \mathbf{S}_D$ – векторные операторы электронных спинов молекул T и D ; $\vec{\mathbf{D}}$ – тензор внутритриплетного спинового диполь-дипольного взаимодействия. На больших межмолекулярных расстояниях r обменный интеграл зануляется: $J_{exc}(r) \rightarrow 0$.

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

$$H_{exc} |JM\rangle = J_{exc} (\mathbf{S}^2 - \mathbf{S}_T^2 - \mathbf{S}_D^2) |JM\rangle = J_{exc} [J(J+1) - 11/4] |JM\rangle. \quad (2)$$

Здесь $\mathbf{S} = \mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2$ – векторный оператор суммарного электронного спина T-пары, J, M – квантовые числа суммарного спинового момента и его z-проекции. Гамильтониан спин-спинового взаимодействия учитывает только магнитодипольное внутримолекулярное взаимодействие триплета $H_{SS} = -\mathbf{S}_T \vec{\mathbf{D}} \mathbf{S}_T$, межмолекулярное спин-спиновое взаимодействие триплета и дублета полагается малым.

Квадруплетный и дублетный наборы парных спиновых состояний $|JM\rangle$ объединенной системы T-D могут быть записаны в виде:

$$|3/2, +3/2\rangle = |+1, +1/2\rangle = |Q_{+3/2}\rangle,$$

$$|3/2, +1/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \left\{ |+1, -1/2\rangle + \sqrt{2} |0, +1/2\rangle \right\} = |Q_{+1/2}\rangle,$$

$$|3/2, -1/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \{ |-1, +1/2\rangle + \sqrt{2}|0, -1/2\rangle \} = |Q_{-1/2}\rangle,$$

$$|3/2, -3/2\rangle = |-1, -1/2\rangle = |Q_{-3/2}\rangle;$$

$$|1/2, +1/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \{ \sqrt{2}|+1, -1/2\rangle - |0, +1/2\rangle \} = |D_{+1/2}\rangle,$$

$$|1/2, -1/2\rangle = \frac{1}{\sqrt{3}} \{ \sqrt{2}|-1, +1/2\rangle - |0, -1/2\rangle \} = |D_{-1/2}\rangle.$$

Два собственных значения обменной энергии:

$$2J_{exc} \mathbf{S}_D \mathbf{S}_T |3/2\rangle = J_{exc} |3/2\rangle, \quad 2J_{exc} \mathbf{S}_D \mathbf{S}_T |1/2\rangle = -2J_{exc} |1/2\rangle. \quad (3)$$

В соответствии с гамильтонианом (1) в модели появляется четыре характерные частоты: $\omega_T, \omega_D, \omega_{exc}, \omega_{SS}$. Первые две являются ларморовскими частотами триплета и дублета, соответственно, третья – отвечает обменному взаимодействию $\omega_{exc} = J_{exc} / \hbar$, наконец, последняя частота в этом списке характеризует внутритриплетное спин-спиновое взаимодействие. Кроме того, будем характеризовать скорость Т-D-тушения константой K_D , также имеющей размерность частоты.

Описание кинетики спин-селективной реакции тушения триплетных электронных возбуждений радикалами может быть произведено на основе парного оператора плотности $\rho(t)$, удовлетворяющего следующему уравнению со спин-гамильтонианом Т-D-пары (1) [28, 43]

$$\frac{d}{dt} \rho(t) = -\frac{i}{\hbar} [H, \rho(t)] - \frac{1}{2} \{ \rho \Lambda + \Lambda \rho \} - K_{-1} \rho(t), \quad (4)$$

где реакционный оператор Λ в (4) определяется через проектор $P_D = \sum_{M=\pm 1/2} |D_M\rangle \langle D_M|$ на дублетное состояние Т-D-пары и фиксированную

скорость K_D на радиусе реакции r_D . Тогда $\Lambda = K_D \sum_{M=\pm 1/2} |1/2, M\rangle \langle 1/2, M|$.

Постоянный параметр K_{-1} определяет скорость распада когерентной Т-D-

пары в результате выхода одного из реагентов из «клетки» растворителя. Вводя кинетический оператор K соотношением

$$K = -\frac{i}{\hbar} \left(H - i \frac{\hbar}{2} \Lambda \right), \quad (5)$$

формальное решение уравнения (4) может быть записано в виде операторных экспонент

$$\rho(t) = \exp(-K_{-1}t) \exp(Kt) \rho(0) \exp(K^*t). \quad (6)$$

Используя, далее, теорему Сильвестра для матричной экспоненты

$$\exp(Kt) = \sum_{k=1}^6 \exp(\lambda_k t) \frac{\prod_{j \neq k} (K - \lambda_j I)}{\prod_{j \neq k} (\lambda_k - \lambda_j)},$$

где λ_m – собственные значения кинетического оператора K , все элементы матрицы плотности $\langle JM | \rho | JM' \rangle$ можно выразить через матричные элементы $\langle JM | K | JM' \rangle$ [9-10]:

$$\langle JM | K | JM' \rangle = \begin{pmatrix} \Omega_1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \Omega_2 & 0 & \Omega_{24} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \Omega_3 & 0 & \Omega_{35} & 0 \\ 0 & \Omega_{24} & 0 & \Omega_4 - \frac{iK_D}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \Omega_{35} & 0 & \Omega_5 - \frac{iK_D}{2} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \Omega_6 \end{pmatrix}, \quad (7)$$

$$\begin{aligned}
\Omega_1 &= \frac{\omega_{SS}}{3} + \omega_{exc} + \frac{\omega_D}{2} + \omega_T, & \Omega_6 &= \frac{\omega_{SS}}{3} + \omega_{exc} - \frac{\omega_D}{2} - \omega_T, \\
\Omega_2 &= -\frac{\omega_{SS}}{3} + \omega_{exc} + \frac{1}{3}\left(\frac{\omega_D}{2} + \omega_T\right), & \Omega_3 &= -\frac{\omega_{SS}}{3} + \omega_{exc} - \frac{1}{3}\left(\frac{\omega_D}{2} + \omega_T\right), \\
\Omega_4 &= -2\omega_{exc} + \frac{1}{3}\left(-\frac{\omega_D}{2} + 2\omega_T\right), & \Omega_5 &= -2\omega_{exc} + \frac{1}{3}\left(\frac{\omega_D}{2} - 2\omega_T\right), \\
\Omega_{24} &= \frac{\sqrt{2}}{3}\omega_{SS} + \frac{\sqrt{2}}{3}(-\omega_D + \omega_T), & \Omega_{35} &= \frac{\sqrt{2}}{3}\omega_{SS} + \frac{\sqrt{2}}{3}(\omega_D - \omega_T).
\end{aligned}$$

Особенности структуры матрицы (7) (в столбцах и строках с частотами Ω_1 и Ω_6 не содержатся другие ненулевые элементы) позволяют свести задачу на собственные значения к уравнению с определителем размера 4×4 . Тем самым, собственные значения матрицы (7) могут быть найдены в аналитическом виде, и записаны через характерные частоты (7) как:

$$\begin{aligned}
\lambda_1 &= -i\Omega_1, \\
\lambda_2 &= -i\Omega_6, \\
\lambda_{3,4} &= \frac{1}{2}\left[-K_D/2 - i(\Omega_2 + \Omega_4) \mp \sqrt{K_D^2/4 - iK_D(\Omega_2 - \Omega_4) - (\Omega_2 - \Omega_4)^2 - 4\Omega_{24}^2}\right], \\
\lambda_{5,6} &= \frac{1}{2}\left[-K_D/2 - i(\Omega_3 + \Omega_5) \mp \sqrt{K_D^2/4 - iK_D(\Omega_3 - \Omega_5) - (\Omega_3 - \Omega_5)^2 - 4\Omega_{35}^2}\right].
\end{aligned} \tag{8}$$

Таким образом, матрица оператора (6)

$$\begin{aligned}
\langle JM | \rho(t) | J'M' \rangle &= \exp(-K_- t) \times \\
&\times \sum_{J''M''} \sum_{J'''M'''} \langle JM | \exp(Kt) | J''M'' \rangle \langle J''M'' | \rho(0) | J'''M''' \rangle \langle J'''M''' | \exp(K^* t) | J'M' \rangle
\end{aligned} \tag{9}$$

с учетом (7) и (8) является полностью определенной.

Поскольку реакция T-D-тушения протекает только через $|D_M\rangle$ -состояния, наибольший интерес представляет эволюция населенность парного спинового дублета, представленная элементами $\langle D | \rho(t) | D \rangle$. В начальный момент времени заселены только кватетные состояния, а дублетные

состояния опустошены вследствие первого акта реакции тушения. Анализ динамики когерентных T-D-пар производится для тех молекул, которые не вступили в реакцию при первом контакте из-за неблагоприятной спиновой конфигурации. По этой причине начальное условие для оператора плотности во всех случаях выбиралось в виде:

$$\rho(0) = \frac{1}{6} \cdot |Q_M\rangle\langle Q_M|. \quad (10)$$

Интегральная вероятность $p_{TD}(B)$ акта тушения в когерентной T-D-паре может быть записана в виде

$$p_{TD}(B) = K_D \sum_{M_S=\pm 1/2} \int_0^{\infty} \langle 1/2, M | \rho(t) | 1/2, M \rangle \exp(-K_{-1}t) dt. \quad (11)$$

Очевидно, что модель «клетки», определяющая характер распада когерентного состояния T-D-пары, может быть заменена на любую другую модель, более соответствующую специфике конкретной молекулярной системы и ее окружения. Такая замена, однако, никак не скажется на основных результатах проводимого исследования, излагаемых ниже.

В ходе реализации математической модели, различные параметры задачи, кроме g-факторов, варьировались в широком диапазоне. Учитывалось, что энергия обменного взаимодействия экспоненциально зависит от расстояния между молекулами T-D пары. При расстояниях, сравнимых с размерами молекулы, эта энергия может превышать 10 см^{-1} . Однако на расстояниях порядка нескольких нанометров обменным расщеплением термов уже можно пренебречь. Обычно для радикальных реакций обменные расщепления оцениваются в 1 мТл [43].

Постоянные тонкой структуры для монокристаллов нафталина, определенные Хатчисоном и Мангумом [52, 53], составляют $D=0,1006 \text{ см}^{-1}$ (17 мТл), $E=0,0136 \text{ см}^{-1}$ (2 мТл). Однако в маловязких жидкостях, в условиях вращательного усреднения величины спин-спинового взаимодействия, его вклад в спиновую динамику определяется эффективными значениями параметров тонкой структуры, которые, как

правило, имеют гораздо меньшие значения, чем приведенные в [91, 97]. В пределе быстрого вращательного усреднения спин-спиновым взаимодействием можно и вовсе пренебречь.

В проведенных расчетах для константы K_D скорости T-D тушения принималось значение $K_D = 3 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$ (178 мТл).

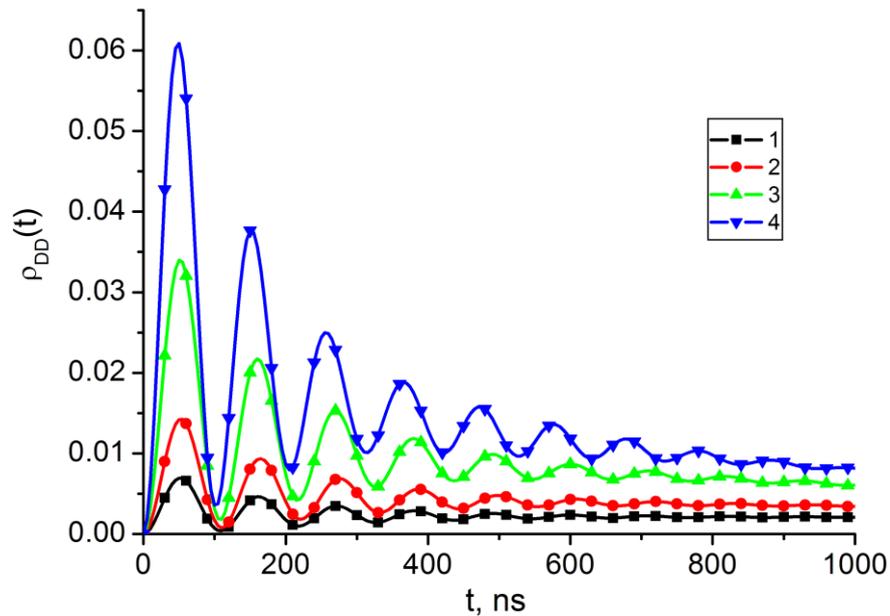


Рис. 4.8. Эволюция населенности парного дублетного состояния в магнитном поле различной величины индукции B : 1 – 0; 2 – 0,3; 3 – 0,6; 4 – 0,9 Т. Значения других параметров: $\Delta g = 0.01$; $K_D = \omega_{SS} = 0,5 \cdot \omega_{exc} = 0,01$ ГГц.

На рис. 4.8 представлены временные зависимости населенности парного дублетного состояния $\rho_{DD} = \langle D | \rho(t) | D \rangle$ в магнитном поле различной величины индукции B . Наблюдаются характерные затухающие осцилляции населенности с периодом около 100 нс. С ростом индукции B до 0.9 Тл имеет место увеличение амплитуды осцилляций на порядок. Такой характер магнитного эффекта типичен для Δg - механизма влияния поля [42, 45], то есть внутритриплетное спин-спиновое взаимодействие не вносит ощутимого вклада в спиновую динамику T-D-пары в случае использованных для расчетов значений параметров рис. 1. При увеличении частоты спин-спинового взаимодействия на порядок, т.е. при $\omega_{SS} = 0,1$ ГГц, характер магнитного эффекта качественно изменяется: с увеличением индукции B внешнего магнитного поля происходит подавление амплитуды

осцилляций, вместе с тем их частота увеличивается и определяется уже не зеемановским, а спин-спиновым взаимодействием. Возникают биения, период которых при $B=0,3$ Тл составляет около 200 нс. При дальнейшем увеличении спин-спинового взаимодействия еще на порядок, т.е. при $\omega_{SS} = 1$ ГГц, наблюдаются осцилляции с периодом около 6 нс, а период биений составляет 80 нс при $B=0,6$ Тл и 50 нс при $B=0,9$ Тл.

Наглядно эта картина представлена на рисунке 2, где показаны осцилляции населенности парного дублетного состояния в магнитном поле различной величины индукции B , при $\omega_{SS} = 0,5$ ГГц. Из рисунка видно, что с увеличением индукции поля B уменьшается период биений населенности дублетного состояния T-D-пары.

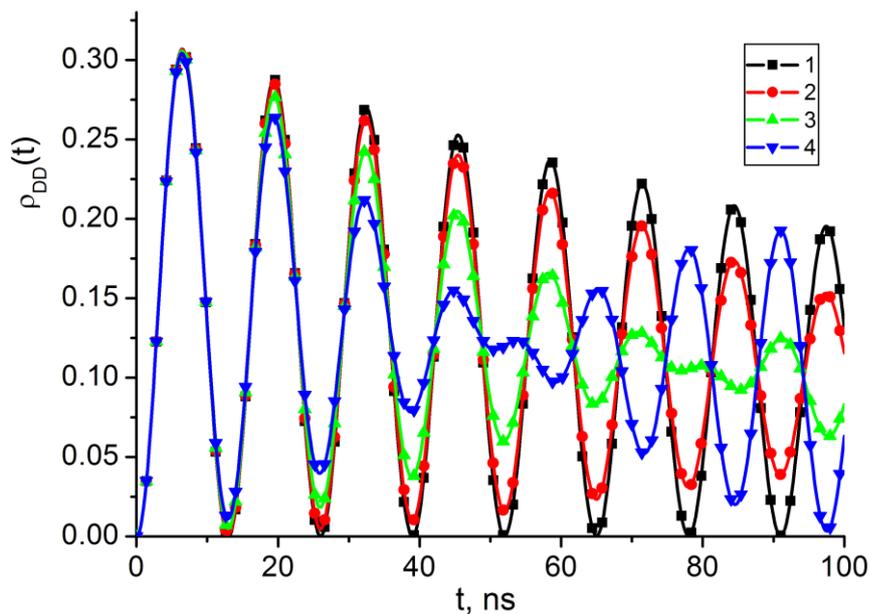


Рис. 4.9 Эволюция населенности парного дублетного состояния в магнитном поле различной величины индукции B : 1 – 0 Т; 2 – 0,3 Т; 3 – 0,6 Т; 4 – 0,9 Т. $\omega_{SS} = 0,5$ ГГц. Значения остальных параметров – такие же, как и для рис. 4.8.

При увеличении константы K_D скорости тушения до 1 ГГц и частоте спин-спинового взаимодействия $\omega_{SS} = 0,1$ ГГц, осцилляции населенности парного дублетного состояния сменяются активационно-релаксационной зависимостью, причем с ростом индукции магнитного поля нарастающий участок временной зависимости $\rho_{DD} = \langle D | \rho(t) | D \rangle$ увеличивает свой наклон, а в момент около 26 нс происходит пересечение кинетических кривых населенности на ниспадающем участке, так что на больших временах t

населенность в поле большей индукции становится меньше, чем в поле меньшей индукции.

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

$$\frac{d}{dt}n_T(t) = Q_T - \frac{1}{\tau_T}n_T(t) - K(B)C_D n_T(t) - K_{TT}(B)n_T^2(t), \quad (12)$$

где $K(B)$ и $K_{TT}(B)$ – магнито­зависимые бимолекулярные константы скорости Т-D-тушения и Т-Т-аннигиляции, соответственно; Q_T – постоянная плотность скорости генерации Т-состояний; τ_T – время жизни Т-состояния. В случае относительно невысокого уровня накачки, т.е. когда

$$K_{TT}(B)n_T^2(t) \ll K(B)C_D n_T(t),$$

и в стационарных условиях получаем для концентрации Т-молекул

$$n_T^\infty(B) = \frac{Q_T \tau_T}{1 + K(B)C_D \tau_T}. \quad (13)$$

Величина $\gamma^T(B)$ магнитного эффекта тушения фосфоресценции дублетными молекулами в условиях стационарного возбуждения системы и низкого уровня накачки, позволяющего исключить из рассмотрения реакцию Т-Т-аннигиляции, может быть определена на основе (12) как величина не зависящая от мощности внешнего источника Q_T :

$$\gamma^T(B) = \frac{n_T^\infty(B)}{n_T^\infty(0)} = \frac{1 + K(0)C_D \tau_T}{1 + K(B)C_D \tau_T}. \quad (14)$$

Константу $K(B)$ скорости тушения в (14) можно определить на основе (11) и константы k_{diff} скорости диффузионных встреч реагентов в виде

$$K(B) = \alpha k_{diff} \left[\frac{1}{3} + \left(1 - \frac{1}{3}\alpha\right) K_D \sum_{M_S = \pm 1/2} \int_0^{\infty} \langle 1/2, M | \rho(t) | 1/2, M \rangle \exp(-K_{-1}t) dt \right], \quad (15)$$

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

При слабом тушении, то есть когда $K(0)C_D\tau_T \ll 1$, из (14) получаем

$$\gamma^T(B) \approx 1 - [K(B) - K(0)]C_D\tau_T. \quad (16)$$

Объединяя (15) и (16) получаем итоговое выражение для оценки величины магнитного эффекта тушения фосфоресценции дублетными молекулами в условиях стационарного возбуждения системы, низкого уровня накачки и слабого тушения

$$\begin{aligned} \gamma^T(B) \approx & 1 - k_{diff} C_D \tau_T \alpha \left(1 - \frac{1}{3}\alpha\right) K_D * \\ & * \sum_{M_S = \pm 1/2} \int_0^{\infty} \langle 1/2, M | \rho(t|B) - \rho(t|0) | 1/2, M \rangle \exp(-K_{-1}t) dt \end{aligned} \quad (17)$$

В общем случае произвольной величины эффективности тушения, возвращаясь к (14) получаем

$$\gamma^T(B) = \frac{1 + \chi \int_0^{\infty} \rho(t|0) K_D \exp(-K_{-1}t) dt}{1 + \chi \int_0^{\infty} \rho(t|B) K_D \exp(-K_{-1}t) dt}, \quad (18)$$

где

$$\chi = \frac{3\beta(1 - \alpha/3)}{1 + \beta}, \quad \beta = \frac{\alpha}{3} C_D k_{diff} \tau_T.$$

Таким образом, величина $\gamma^T(B)$ магнитного эффекта как в случае сильного тушения (18), так и в случае слабого тушения (17), оказывается

зависящей от концентрации дублетных молекул, а также целого ряда кинетических параметров, характеризующих систему. Это накладывает определенные ограничения на условия проведения эксперимента.

На рис 4.10 представлены зависимости магнитного отклика (14) для различных значений скорости распада когерентной T-D-пары при изменении индукции \mathbf{B} магнитного поля от нуля до 350 мТл. Расчеты величины $\gamma^T(B)$ произведены на основе выражений (15)-(18) при большой величине спин-спинового взаимодействия (1 ГГц). С увеличением скорости K_{-1} до 0,5 ГГц происходит исчезновение отрицательного эффекта поля на участке до 50 мТл, а высокополевое значение отклика достигает величины 3,5 %. Следует отметить, что вклад в наблюдаемую полевую зависимость вносят оба механизма инициирования спиновой эволюции когерентной пары: и спин-спиновый и Δg - механизм.

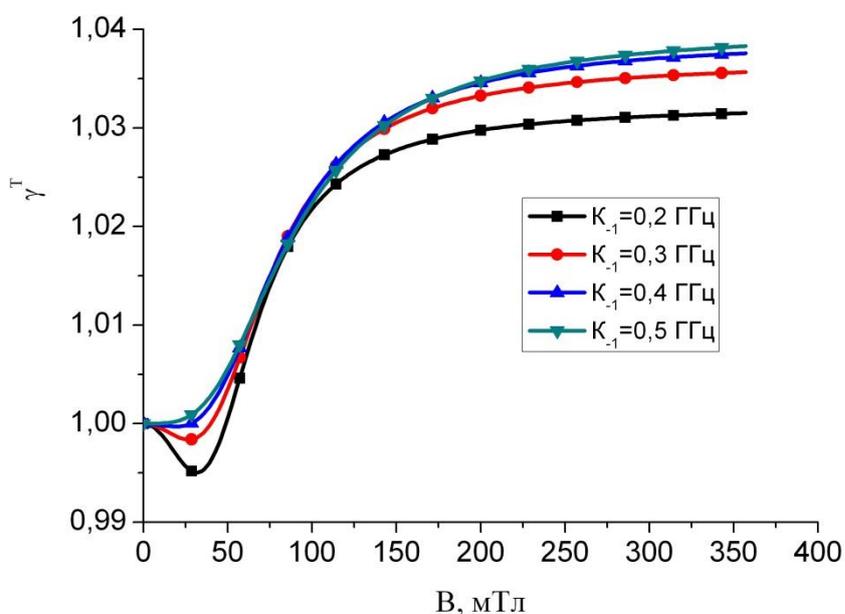


Рис. 4.10. Эффект магнитного поля в реакции T-D-тушения для различных значений константы скорости K_{-1} : (1) – 0,2; (2) – 0,3; (3) – 0,4; (4) – 0,5 ГГц. Значения других параметров: $K_D = 5$, $\omega_{SS} = 1$, $\omega_{exc} = 0,1$ ГГц, $\Delta g = 0,01$.

На рис. 4.11 представлены зависимости магнитного отклика $\gamma^T(B)$ от величины обменного взаимодействия в T-D-паре. Из графиков видно, что

отрицательный эффект поля в низкополевой области проявляется лишь при малой величине этого взаимодействия (0,1 ГГц).

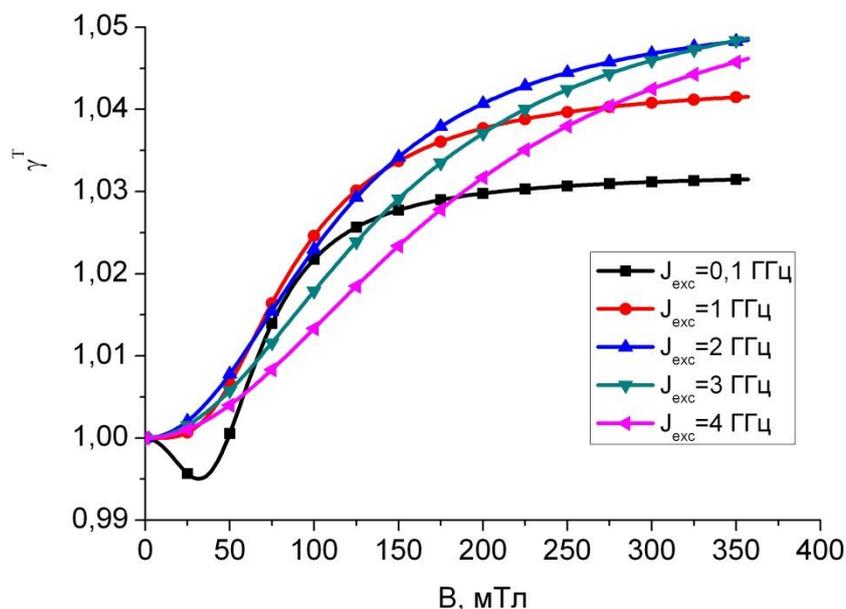


Рис. 4.11 Эффект магнитного поля в реакции T-D-тушения для различных значений величины J_{exc} обменного взаимодействия: (1) – 0,1; (2) – (5) – от 1 до 4 ГГц. Значения других параметров: $K_D = 5$, $\omega_{ss} = 1$, $K_{-1} = 0,2$ ГГц, $\Delta g = 0,01$.

В остальных случаях, при больших обменных частотах, с ростом магнитного поля стационарная населенность триплетного состояния монотонно увеличивается. На рисунке 4.12 представлены полевые зависимости магнитного отклика для выхода реакции T-D-тушения при различных значениях параметра D тонкой структуры триплетной молекулы. С увеличением спин-спинового взаимодействия амплитуда отрицательного эффекта поля растет, вместе с протяженностью этого участка, а превышение отклика $\gamma^T(B)$ над 1 становится все менее значительным.

На рис. 4.13 представлены магнитополевые зависимости отклика $\gamma^T(B)$ для выхода реакции T-D-тушения при различных значениях константы K_D скорости T-D-тушения. Заметный 8% отрицательный эффект магнитного поля наблюдается при малых скоростях реакции.

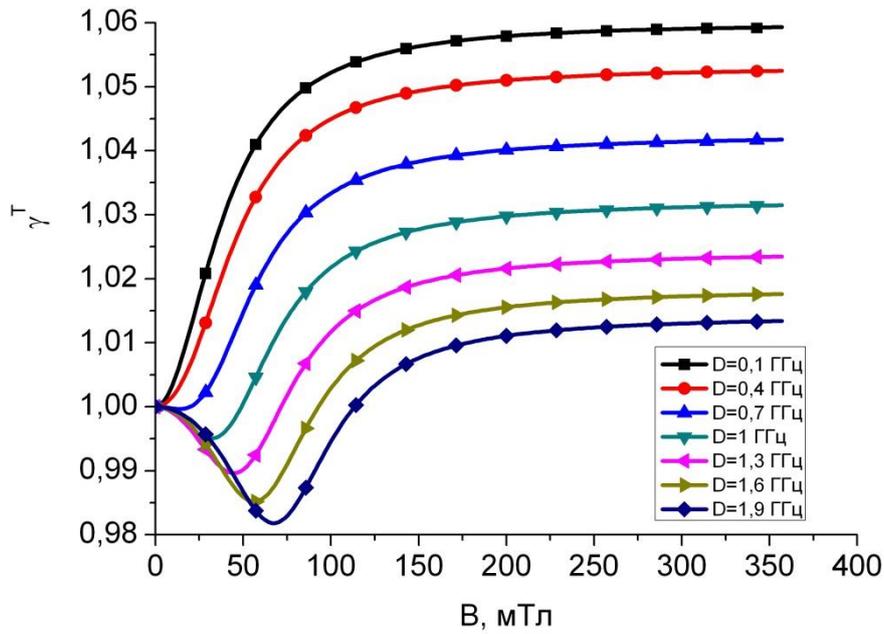


Рис. 4.12 Эффект магнитного поля в реакции Т-D-тушения для различных значений постоянной D тонкой структуры триплета: от 0,1 до 1,9 ГГц. Значения других параметров: $K_D = 5$, $K_{-1} = 0,2$, $\omega_{exc} = 0,1$ ГГц, $\Delta g = 0,01$.

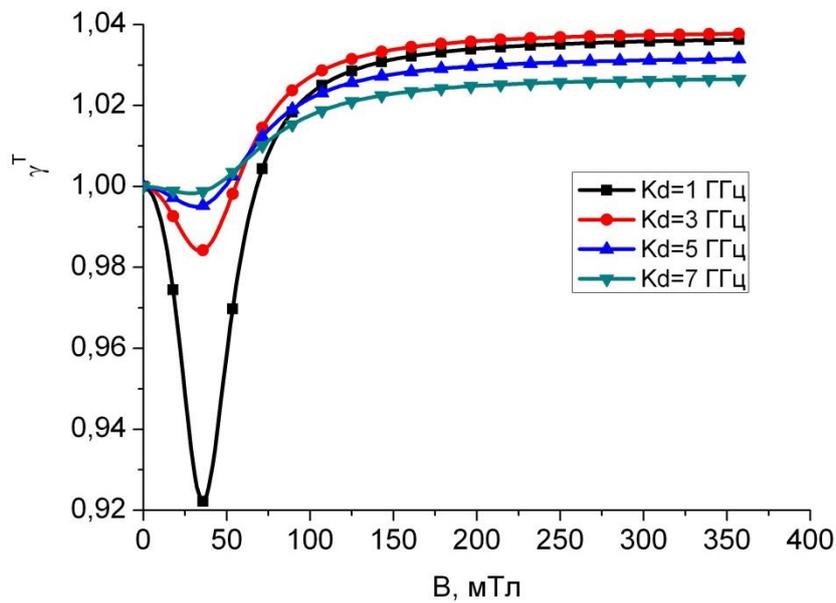


Рис. 4.13 Эффект магнитного поля в спин-селективной реакции для различных значений константы K_D скорости Т-D-тушения: от 1 до 7 ГГц. Значения других параметров: $K_{-1} = 0,2$, $\omega_{SS} = 1$, $\omega_{exc} = 0,1$ ГГц, $\Delta g = 0,01$.

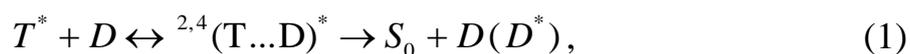
Приведенные на рис. 4.10-4.13 магнитополевые зависимости отклика $\gamma^T(B)$ для выхода реакции T-D-тушения хорошо согласуются с экспериментальными результатами Л. Фолкнера и А. Барда [39] для жидких растворов антрацена с катионом «голубой Вюрстера» в качестве дублетного тушителя, а также Х. Тачикавы и А. Барда [40]. В экспериментах [39, 40] оценка величины отклика системы на внешнее магнитополевое воздействие производилась посредством регистрации замедленной флуоресценции аннигиляционного типа, возникающей в процессе T-T-аннигиляции электронных возбуждений триплетной подсистемы. В таком случае необходимо учитывать зависимость от магнитного поля бимолекулярной константы $K_{TT}(B)$ скорости T-T-аннигиляции. Если же стационарная концентрация T-молекул $n_T^\infty(B)$ измеряется непосредственно – по сигналу фосфоресценции, или T-T-поглощения, а накачка системы невысока, T-T-аннигиляция электронно-возбужденных молекул не будет вносить вклада в отклик $\gamma^T(B)$. Несмотря на указанные особенности формирования величины магнитного отклика $\gamma^T(B)$ между расчетными зависимостями рис. 4.10-4.13 и экспериментальными кривыми, приведенными в [39, 40] наблюдается не только качественное, но и, в ряде случаев, количественное соответствие.

4.3 Тушение триплетных экситонов дублетными центрами в нанореакторе при наличии внешнего магнитного поля

В данной работе мы рассматриваем процесс спин-селективного тушения триплетного экситона спиновым дублетом в наночастице органического полупроводника при наличии постоянного внешнего магнитного поля. Особенностью работы является диффузия триплетного экситона (T) в наноструктуре органического полупроводника с инжектированными носителями тока, либо нанокристалла допированного радикалами (D).

Спиновая динамика

Акт T-D тушения проходит через парное спиновое дублетное D состояние ($S=1/2$), которое может смешиваться с парным квадруплетным Q ($S=3/2$) состоянием T-D- пары [173]:



где S_0 – основное состояние донора энергии, а ${}^{2,4}(T...D)$ – спин-коррелированная триплет-дублетная (T-D) пара частиц [173-175]. Звездочка в (1) указывает на возбужденное состояние реагента, промежуточного комплекса и продукта. Спин-гамильтониан такой T-D- пары имеет вид [173-175]:

$$H = g_T \mu_B B S_{Tz} + g_D \mu_B B S_{Dz} - 2J_{exc}(r) \mathbf{S}_D \mathbf{S}_T - \mathbf{S}_T \ddot{\mathbf{D}} \mathbf{S}_T, \quad (2)$$

где два первых слагаемых правой части определяют энергию зеемановского взаимодействия триплетного экситона (T) и дублетного центра (D) с внешним магнитным полем индукции \mathbf{B} ; третье слагаемое отражает межмолекулярное обменное взаимодействие, а четвертое – внутритриплетное спин-спиновое взаимодействие. Операторы $\mathbf{S}_T, \mathbf{S}_D$ – векторные операторы электронных спинов; $\ddot{\mathbf{D}}$ – тензор внутритриплетного спинового диполь-дипольного взаимодействия; $J_{exc}(r)$ – межмолекулярный обменный интеграл; g_T, g_D – g-факторы реагентов; μ_B – магнетон Бора.

Описание кинетики спин-селективной реакции тушения триплетных электронных возбуждений дублетами может быть произведено на основе

парного оператора плотности $\hat{\rho}_{TD}(t)$, удовлетворяющего уравнению со спин-гамильтонианом (2) T-D-пары:

$$\frac{d}{dt}\hat{\rho}_{TD}(t) = -\frac{i}{\hbar}[H, \hat{\rho}_{TD}(t)] - \frac{1}{2}\{\hat{\rho}_{TD}\Lambda + \Lambda\hat{\rho}_{TD}\}, \quad (3)$$

где реакционный оператор Λ в (4) определяется через проектор $P_D = \sum_{M=\pm 1/2} |D_M\rangle\langle D_M|$ на дублетное состояние $|D_M\rangle = |1/2, M\rangle$ T-D-пары и фиксированную скорость K_D на радиусе реакции r_D . Тогда оператор Λ принимает вид $\Lambda = K_D \sum_{M=\pm 1/2} |1/2, M\rangle\langle 1/2, M|$.

Ранее было показано [72], что решение системы уравнений полученной на основе (3) для матричных элементов оператора плотности, образующих матрицу размера 6×6 , со спин-гамильтонианом (2) и всеми шестью зеэмановскими уровнями T-D-пары, может быть представлено в аналитическом виде [72]. Поскольку реакция T-D-тушения протекает через состояния $|D_M\rangle$, наибольший интерес представляет эволюция населенности именно парного спинового дублета

$$\langle \rho_D(t) \rangle = \langle 1/2, M | \hat{\rho}_{TD}(t) | 1/2, M \rangle, \quad M = \pm 1/2. \quad (4)$$

В результате для функций $\langle \rho_D(t) \rangle$ получаем характерные, затухающие со временем осцилляции, частоты которых определяются спин-гамильтонианом (2). Подробное решение задачи спиновой эволюции для T-D-пары приведено в работе [72].

Диффузионная миграция T-экситонов

Диффузия триплетных экситонов в нанобласти шаровой формы (рис. 4.14) описывалась диффузионным оператором (в сферической системе координат r, θ, φ) вида:

$$\Xi(r, \theta, \varphi; t) \equiv \frac{\partial}{\partial t} - D_{\text{diff}} \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right], \quad (5)$$

с граничным условием на поверхности сферы S_R для функции Грина $G_1(r, \theta, \varphi; t)$, отвечающим краевой задаче Неймана. Полное описание решения дает возможность отразить кинетику сближений-расхождений частиц-реагентов в рассматриваемой нанобласти.

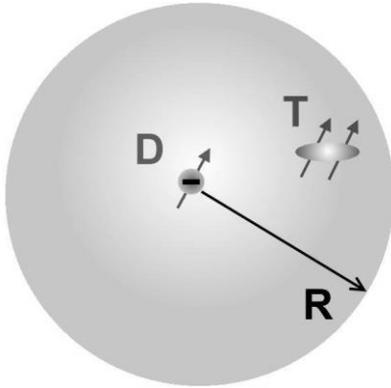


Рис. 4.14 Шаровая нанобласть объемом V_R для диффузии-реакции Т- и D-частиц с отражающей Т-частицы поверхностью – сферой S_R .

Расчеты неселективной по спину средней скорости $\chi(t | \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2)$ реакции Т-D-тушения производились на основе выражения, аналогичного полученному для средней скорости Т-Т-аннигиляции экситонов [176, 142]:

$$\chi(t | \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) = \iint_{V_R} U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) G_1(\mathbf{r}_1, t | \mathbf{r}'_1) G_1(\mathbf{r}_2, t | \mathbf{r}'_2) d^3 r_1 d^3 r_2, \quad (6)$$

где $G_1(r, \theta, \varphi, t | r', 0)$ - одночастичные диффузионные функции Грина реагентов, а $U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|)$ - изотропная скорость дистанционного тушения по обменному механизму, аппроксимируемая экспоненциальной функцией. Координаты $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}'_1$ в (6) относятся к Т-экситону, а $\mathbf{r}_2, \mathbf{r}'_2$ – к тушащему D-центру.

Константу скорости $K_{TD}(B)$ селективного по спину магнитозависимого Т-D-тушения можно определить на основе (5) и (6) в виде суммы двух интегралов [72]

$$K_{TD}(B) \sim 1 + 2 \sum_{M=\pm 1/2} \int_0^\infty \langle 1/2, M | \hat{\rho}_{TD}(t) | 1/2, M \rangle \chi(t | \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) dt.$$

На основе вышеизложенной модели были произведены расчеты магнитопольных эффектов $\gamma(B)$ реакции T-D-тушения в шаровой нанообласти, и проведен анализ полученных зависимостей величины эффекта от ряда параметров. В частности, обнаружено сильное влияние геометрических, конфигурационных, кинетических и силовых параметров системы на абсолютную величину относительного изменения скорости реакции T-D-тушения. Степень такого влияния и характер магнитопольных зависимостей определялись через отношение интенсивностей экситонной фосфоресценции $I_{ph}(B) / I_{ph}(0)$ при наличии магнитного поля и в его отсутствие на основе следующего выражения

$$\gamma(B) = \frac{I_{ph}(B)}{I_{ph}(0)} = \frac{1 + C \int_0^{\infty} \langle \rho_D(t|0) \rangle \chi(t|\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) dt}{1 + C \int_0^{\infty} \langle \rho_D(t|B) \rangle \chi(t|\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) dt}, \quad (7)$$

включающего в себя константу скорости магнитозависимого T-D-тушения $K_{TD}(B)$, которое уже использовалось нами ранее в работах [72, 142] с несущественными модификациями. Здесь, в (7) безразмерный фактор C зависит от концентрации молекул тушителя и ряда кинетических параметров, характеризующих систему, а радиус-векторы \mathbf{r}'_1 и \mathbf{r}'_2 определяют начальные положения реагентов – до начала их блужданий и вступления в реакцию. В рассматриваемых условиях тушения фактор C близок к единице.

Магнитопольные спектры (7) анализировались по изменению таких параметров, как амплитуда модуляции скорости тушения γ_{max} , определяемая выражением (B_{sat} – индукция поля в насыщении)

$$\gamma_{max} = \gamma(B_{sat}) - \gamma(0), \quad (8)$$

а также ширина линии $\gamma(B)$ на полувысоте. Влияние коэффициента диффузии D_{diff} T-экситона, радиуса R нанореактора и стартовых конфигураций пары реагентов на ширины линий магнитопольных спектров (7) оказалось незначительным.

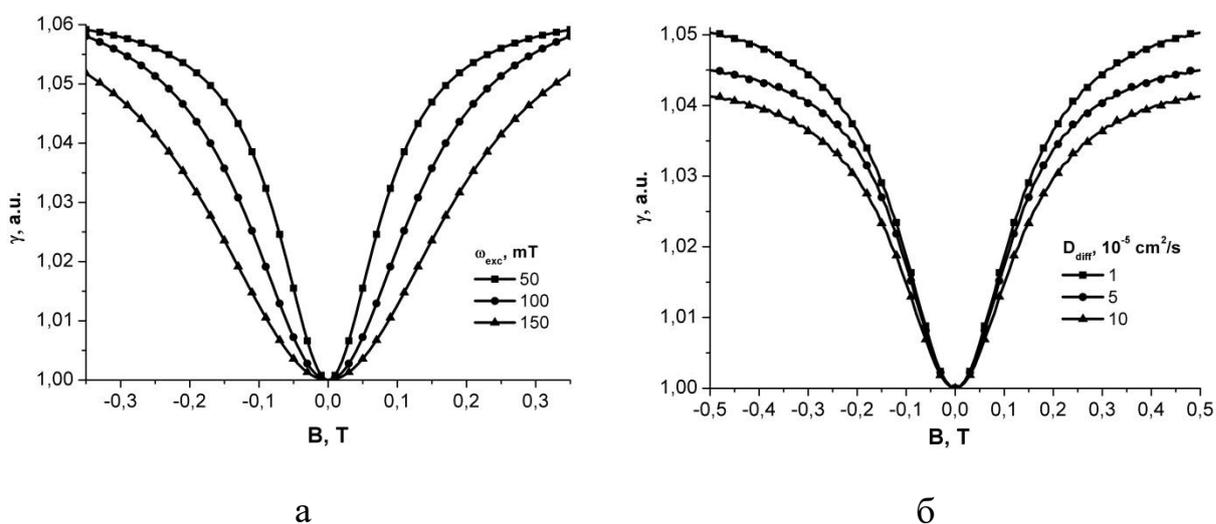


Рис. 4.15 Магнитополевые зависимости относительной скорости Т-D-тушения а) при различных значениях частоты ω_{exc} межмолекулярного обменного взаимодействия в Т-D-паре, и б) при различных значениях коэффициента D_{diff} диффузии Т-молекулы и неподвижной D-молекулы тушителя.

Так, при значениях коэффициента диффузии экситонов $\sim 10^{-5}$ - 10^{-4} cm^2/c , характерных для большинства органических полупроводников (Таблица 4.1), изменение ширины линий обнаруживалось лишь в масштабе $\sim 0,1$ Гс. Учитывая типичные значения ширин линий рассматриваемых магнитополевых спектров $\sim 0,1$ Тл ($\sim 10^3$ Гс), а также сохранение механизма однородного уширения за счет обменного взаимодействия (рис. 4.14а), обнаружение изменений в 0,1 Гс представляет собой трудную экспериментальную задачу. Как было показано ранее в работе [142], такой анализ уширения линий удобнее проводить на основе спектров ОДМР, регистрируемых в микроволновом поле. Вместе с тем, значительно более сильное влияние коэффициента диффузии, размера наночастицы R и начального расстояния $\rho = |\mathbf{r}'_1 - \mathbf{r}'_2|$ между реагентами «триплет – тушитель» было обнаружено на масштабную характеристику эффекта – амплитуду модуляции скорости γ_{max} , определяемую выражением (8). Именно этот параметр отражает эффективность модуляции процесса спин-селективного тушения электронных возбуждений – реакции триплетного экситона с дублетной частицей-стоком – акцептором энергии или катализатором процесса дезактивации Т-подсистемы.

Таблица 4.1 Спектрофотометрические и ЭПР параметры триплетных состояний некоторых органических соединений. E_T – энергия T - уровня триплетного состояния, Φ_{ISC} - квантовый выход в триплетное состояние, τ_T - время жизни триплетного экситона, Φ_{ph} - квантовый выход фосфоресценции, D и E – параметры тонкой структуры триплетного экситона.

Соединение	E_T , эВ	Φ_{ISC}	τ_T , ms	Φ_{ph}	$ D / E $, см ⁻¹
Антрацен	1,84	0,68	3,3	0,0001	0,071 / 0,008
Тетрацен	1,27	0,64	0,4	-	0,057 / 0,004
Бензофенон	3	1	0,05	0,55	0,137 / 0,029
МЕН-PPV	1,3	0,02	0,092	-	0,029 / 0,004

На рис. 4.15б представлены графики функций $\gamma(B)$ для различных значений коэффициента диффузии D_{diff} триплетных экситонов. По-видимому, хорошо заметное уменьшение масштаба эффекта с ростом коэффициента диффузии квазичастиц связано с характерным изменением поведения неселективной по спине скорости $\chi(t | \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2)$ реакции тушения (1), вызванным вариацией параметров экситонной мобильности, описанным в [142]. Как уже отмечалось выше, в ходе проведенных расчетов было обнаружено сильное возрастание амплитуды модуляции магнитополевого эффекта и с изменением радиуса наносферической области в сторону ее компактизации. Так, при уменьшении R от 20 нм до 8 нм относительное увеличение $\gamma(B)$ составляет $\sim 4,6$ раза (рис. 4.16а). С целью более детального выявления данной зависимости производились расчеты магнитополевых спектров для диапазона размеров реактора 30 – 100 нм. Из набора полученных спектров извлекалась информация о глубине модуляции скорости γ_{max} для построения графика зависимости $\gamma_{max}(R)$ (рис. 4.17а, Таблица 4.2). Вид данной зависимости оказался близок к экспоненциальному, однако коэффициент детерминации, равный единице, достигается только при аппроксимации кривой $\gamma_{max}(R)$ суммой двух экспонент (9).

$$\gamma_{max}(R) = \gamma_{max}^0 \exp(-R / R_0) + \gamma_{max}^1 \exp(-R / R_1) + \gamma_{max}^{offset} \quad (9)$$

$$\gamma_{max}(\rho) = \gamma_{max}^0 \exp(-\rho / \rho_0) + \gamma_{max}^{offset} \quad (10)$$

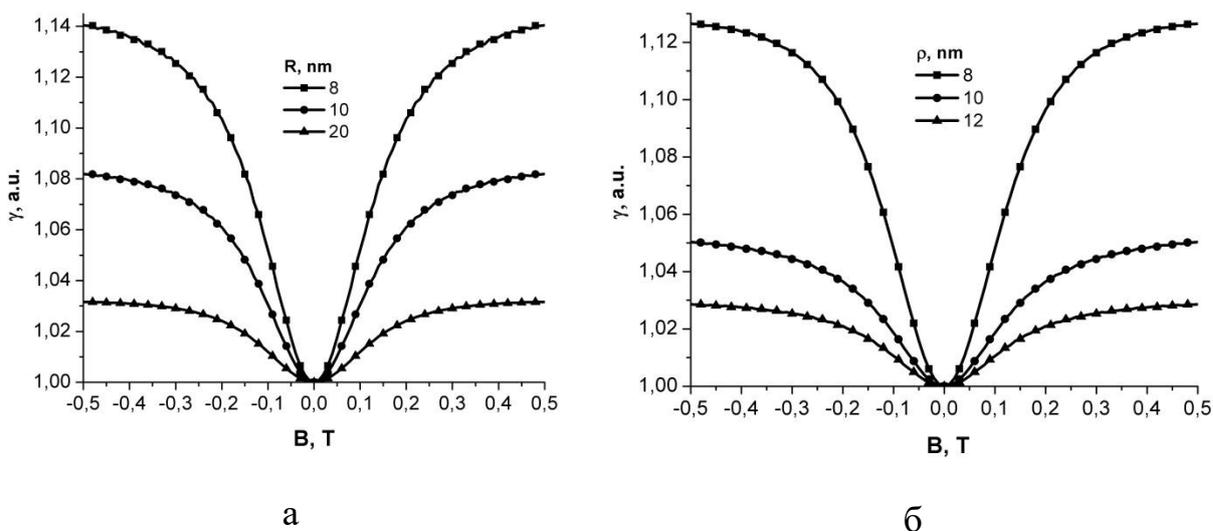
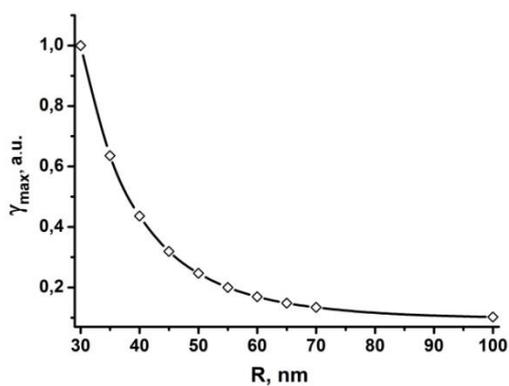
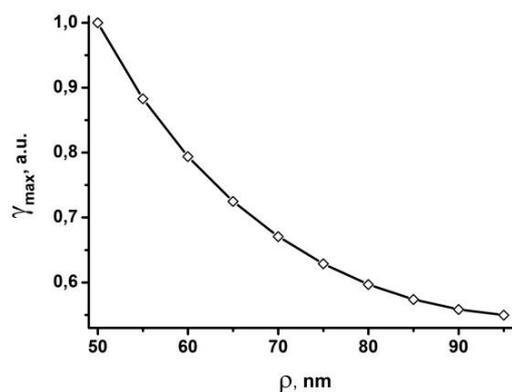


Рис. 4.16 Магнитополевые зависимости скорости Т-D-тушения а) при различных значениях радиуса R наночастицы-реактора; б) при различных значениях начального расстояния $\rho = |\mathbf{r}'_1 - \mathbf{r}'_2|$ между реагентами.

Аналогичное поведение масштаба эффекта – глубины модуляции скорости реакции наблюдается и для зависимости магнитополевого эффекта от начального расстояния $\rho = |\mathbf{r}'_1 - \mathbf{r}'_2|$ между реагентами «триплетный экситон – тушитель» в Т-D-паре. Так, при уменьшении начального расстояния между реагентами от 12 нм до 8 нм относительное увеличение скорости $\gamma(B)$ составляет $\sim 4,1$ раза (рис. 4.16б). Аппроксимация зависимости $\gamma_{\max}(\rho)$, с коэффициентом детерминации $\theta^2 = 0.99977$, допускает использование экспоненциальной функции (10) (рис. 4.17б, Таблица 4.2). Результаты расчетов для различных значений параметров R и ρ позволяют говорить о повышении магниточувствительности и эффективности реакции тушения триплетного экситона дублетным акцептором-стоком при уменьшении величин этих параметров.



а



б

Рис. 4.17 Зависимость амплитуды магнитопольевой модуляции скорости T-D-тушения а) от радиуса R наночастицы; б) от стартового расстояния $\rho = |\mathbf{r}'_1 - \mathbf{r}'_2|$ между триплетным экситоном и D-тушителем.

Таблица 4.2 – Коэффициенты для аппроксимирующих кривых на рис. 4, определенные на основе (9) и (10).

	γ_{max}^0	γ_{max}^1	γ_{max}^{offst}	R_0 , nm	R_1 , nm	ρ_0 , nm	ρ_1 , nm
$\gamma_{max}(R)$	76	5.1	0.1	5.5	14	-	-
$\gamma_{max}(\rho)$	7.5	0	0.5	-	-	18.5	-

Результаты, представленные радиальными зависимостями рисунков 4.17 а и б, демонстрируют более высокую амплитуду магнитной модуляции скорости тушения триплетного экситона дублетным стоком в объеме наночастицы по сравнению со случаем неограниченной среды. При этом с уменьшением размера наночастицы эффективность реагирования возрастает, что и приводит к увеличению амплитуды модуляции магнитопольевых спектров. Кроме того, очевидно возможна и степенная аппроксимация зависимости $\gamma_{max}(R)$ функцией гиперболического типа.

С учетом полученных результатов, представляется возможным создание различных устройств, работающих на основе спин-селективных реакций, таких как датчики магнитного поля, светоизлучающие диоды, солнечные элементы и полевые транзисторы на основе органических полупроводников, где активная часть устройства является наноккомпозитом. Особенностью таких устройств является зависимость их функциональных параметров от магнитного поля, что позволяет управлять ими посредством магнитного поля. В частности, рассмотренная здесь реакция спин-селективного T-D тушения получает развитие в процессе работы фосфоресцентных органических светоизлучающих диодов (PHOLED), интенсивность фосфоресценции которых можно изменять приложением внешнего магнитного поля. При использовании наноструктурированного активного слоя в таких светоизлучающих диодах магнитный отклик их фосфоресценции можно увеличивать в установленных здесь пределах.

Впервые экспериментальное влияние магнитного поля на реакцию T-D тушения было обнаружено в работе [39]. Авторы зарегистрировали перемену знака, с отрицательного на положительный, в изменении интенсивности замедленной флуоресценции антрацена при воздействии магнитного поля с увеличением концентрации катион-радикала N, N, N', N'-tetra-N-methyl-p-phenylenediamine (TMPD) в дихлорметане. Особенностью эксперимента являлось детектирование ансамбля триплетных состояний опосредованно, через триплет-триплетную аннигиляцию (ТТА) ввиду сверхмалого значения квантового выхода фосфоресценции антрацена $\phi_{ph} \sim 0.0001$ [177]. Использование других органических полупроводников с более высокими значениями квантового выхода фосфоресценции, таких как бензофенон с $\phi_{ph} \sim 0.55$ [178], позволяет напрямую наблюдать за ансамблем триплетных состояний. Вместе с тем, хороший квантовый выход в триплетное состояние у большинства органических полупроводников позволяет применять различные методы оптической абсорбционной спектроскопии (Табл. 4.1). В частности, триплетные экситоны в π -сопряженном полимере poly(2-methoxy,5-(2'-ethylhexyloxy)-p-phenylenevinylene) (МЕН-PPV), также обладающим полупроводниковыми свойствами, успешно были исследованы методом импульсного радиолиза [179]. Основные

спектрофотометрические и ЭПР параметры для данных веществ приведены в Таблице 4.1 [39,177-181].

Таким образом, в данной работе рассчитаны и проанализированы магнитополевые эффекты реакции триплет-дублетного тушения молекулярных экситонов в шаровой нанообласти, для корректного описания кинетики сближения-расхождения реагентов в которой использовано решение уравнения диффузии для плотности Т-экситонов, построенное на основе функции Грина с условиями отражения на границах нанореактора. Обнаружено, что уменьшение радиуса наночастицы органического полупроводника и стартовой дистанции между реагентами «триплетный экситон – дублетный сток-акцептор» в Т-D-паре ведет к повышению магниточувствительности и эффективности реакции спин-селективного тушения триплетов. Произведена оценка изменения ширины линий магнитополевых спектров скорости тушения при вариации коэффициента диффузии D_{diff} экситона, радиуса наночастицы R и радиуса ρ Т-D пары в ее начальной конфигурации. Сравнение различных механизмов уширения линий исследованных магнитополевых спектров свидетельствует в пользу обменного механизма уширения в качестве доминирующего. Данный результат указывает на преимущества использования анализа ширины линий в спектрах ОДМР [142], по сравнению с таким анализом для рассмотренных здесь магнитополевых спектров, при исследовании наночастиц органических полупроводников.

Важным результатом работы является установление возможности повышения эффективности реакции спин-селективного тушения экситонов в триплетном состоянии дублетными акцепторами при условии ее протекания в наночастицах органических полупроводников. Исходя из рисунков 4.16а и 4.17а можно заключить, что наиболее удобным методом повышения эффективности такой реакции, с точки зрения ее экспериментальной реализации, является уменьшение радиуса наночастицы. При этом расстояние в Т-D паре, которое не может превышать радиуса наночастицы, также будет уменьшаться, приводя к большей коррелированности пары реагентов, и, как следствие, к повышению эффективности спин-селективного тушения. Однако, если того требует экспериментальная задача, расстояние ρ в Т-D паре также

можно уменьшать, повышая при этом эффективность и магниточувствительность реакции спин-селективного тушения, но не изменяя сам радиус наночастицы. Одним из методов реализации таких условий может являться дополнительное допирование наночастицы молекулами – донорами триплетного состояния на определенном расстоянии от дублетного тушителя. При этом будет происходить ступенчатая передача энергии по схеме: донор триплетного состояния – триплетный экситон – дублетный тушитель, где триплет-триплетная передача энергии между донором и триплетным экситоном неселективна по спине. Также, обязательным условием применимости полученных в данной работе результатов является обеспечение отражения триплетных экситонов от поверхности наночастицы органического полупроводника. С этой целью необходимо исключить присутствие любых тушителей триплетных экситонов вблизи поверхности наночастицы.

5 СПИН-СЕЛЕКТИВНЫЕ РЕАКЦИИ В НАНОСТРУКТУРАХ В ПОСТОЯННОМ И ПЕРЕМЕННОМ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

5.1 Спектры RYDMR тушения возбужденных триплетных состояний молекул спин-дублетными акцепторами в наноструктурах

Спин-гамильтониан T-D-пары во внешнем постоянном магнитном поле \mathbf{B}_0 , и переменном поле амплитуды \mathbf{B}_1 , с учетом внутритриплетного спин-спинового взаимодействия записывается в виде:

$$\hat{H} = g_T \mu_B B_0 \hat{S}_{Tz} + g_D \mu_B B_0 \hat{S}_{Dz} - \hat{S}_T \bar{\mathbf{D}} \hat{S}_T + 2g_T \mu_B B_1 \cos(\omega t) \hat{S}_{Tx} + 2g_D \mu_B B_1 \cos(\omega t) \hat{S}_{Dx}. \quad (1)$$

Два первых слагаемых правой части (1) определяют энергию зеемановского взаимодействия триплетной и дублетной молекул с внешним магнитным полем индукции \mathbf{B}_0 , соответственно; третье слагаемое учитывает внутритриплетное спин-спиновое взаимодействие, а два последних определяют энергию взаимодействия молекул с переменным магнитным полем.

Для удобства расчета спектров ODMR использовался спин-гамильтониан T-D-пары во вращающейся с частотой ω системе координат:

$$\hat{H}_{rot} = (g_T \mu_B B_0 - \omega) \hat{S}_{Tz} + (g_D \mu_B B_0 - \omega) \hat{S}_{Dz} - \hat{S}_T \bar{\mathbf{D}} \hat{S}_T + g_T \mu_B B_1 \hat{S}_{Tx} + g_D \mu_B B_1 \hat{S}_{Dx}, \quad (2)$$

Матрица плотности T-D-пары во вращающейся системе координат будет эволюционировать согласно уравнению, аналогичному в [98]:

$$\frac{d}{dt} \hat{\rho}_{rot}(t) = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}_{rot}, \hat{\rho}_{rot}(t)] - \frac{k_D}{2} (\hat{P}_D \hat{\rho}_{rot}(t) + \hat{\rho}_{rot}(t) \hat{P}_D), \quad (3)$$

Правая часть уравнения (3) состоит из двух слагаемых, где первое отвечает за саму эволюцию спиновой системы, а второе слагаемое учитывает процесс тушения в T-D-паре, которая протекает, согласно правилу отбора, с дублетного состояния пары.

Формальное решение уравнения для матрицы плотности (3) может быть записано в виде:

$$\hat{\rho}_{rot}(t) = \hat{U}_{rot}(t) \hat{\rho}_{rot}(0) \hat{U}_{rot}^\dagger(t), \quad (4)$$

где, $\hat{U}_{rot}(t) = e^{K_{rot}t}$ - оператор эволюции во вращающейся системе координат,

$$K_{rot} = -\frac{i}{\hbar} \left(H_{rot} - i \frac{\hbar}{2} \Lambda \right),$$

- кинетический оператор или «гамильтониан» пары,

Λ представляет собой реакционный оператор, и определяется через проектор $P_D = \sum_{M=\pm 1/2} |D_M\rangle\langle D_M|$ на дублетное состояние T-D-пары и фиксированную скорость k_D на радиусе реакции r_D . Тогда $\Lambda = k_D \sum_{M=\pm 1/2} |1/2, M\rangle\langle 1/2, M|$.

Оператор эволюции $\hat{U}_{rot}(t)$ представляет собой матричную экспоненту. Разложение данного оператора можно произвести, используя теорему Сильвестра, например как в [72].

Спектры RYDMR или ODMR определяются выражением [98, 99]:

$$\gamma(B) = \frac{W(B,0) - W(B,B_1)}{W(B,0)} \quad (5)$$

Здесь $W(B,0) = \int_0^\infty Tr\{P_D, \hat{\rho}_{rot}(t|0)\} f(t) dt$ и $W(B,B_1) = \int_0^\infty Tr\{P_D, \hat{\rho}_{rot}(t|B_1)\} f(t) dt$

- вероятности тушения, $f(t)$ - функция распределения вероятности первых встреч для T и D центров.

Функция $f(t)$ характеризует относительное движение спиновых центров в среде. Для различных, с точки зрения влияния на движение молекул (парамагнитных центров), сред зависимость распределения первых встреч реагентов будет различной. Следовательно, каждая среда характеризуется своей функцией распределения. Это значит, что спектры

RYDMR, ODMR и эффектов магнитного поля будут доставлять информацию о среде. Таким образом, форма спектров RYDMR и магнитополевых эффектов зависит от характера относительного движения спиновых центров в среде [98, 99].

Нахождение вида функции распределения вероятности первых встреч $f(t)$ является важной задачей молекулярной динамики жидкого состояния. Традиционным способом нахождения данной функции является решение уравнения Фоккера-Планка. Однако не всегда удается получить аналитический вид распределения для нетривиальных сред, таких как наноструктурированные среды.

Другой метод решения данной задачи состоит в накоплении статистических данных времени достижения подвижного центра до неподвижного центра. Преимущество этого метода также состоит в том, что в этом случае могут быть учтены повторные и последующие контакты без существенного изменения алгоритма вычисления. Для решения данной задачи мы использовали уравнение Ланжевена (6) для броуновской частицы в потенциале вида (рис. 5.1):

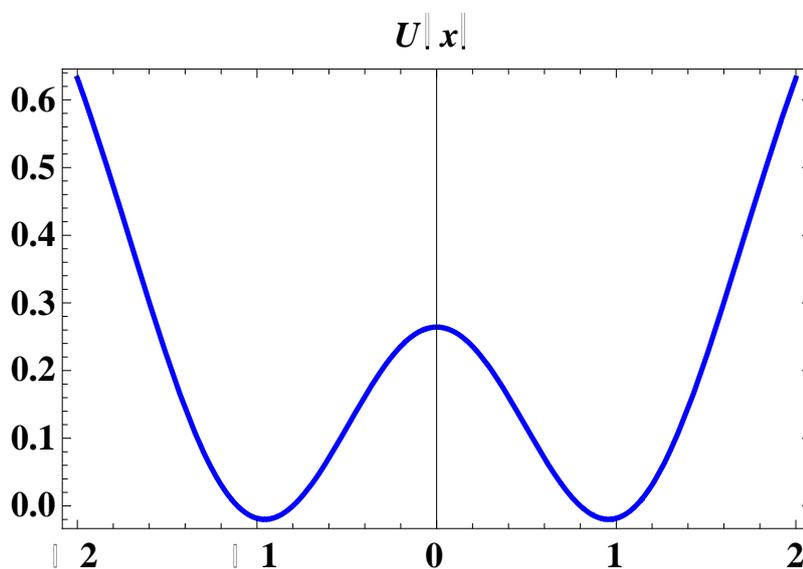


Рис. 5.1 Модельный двухямный потенциал, локализующий броуновскую частицу.

$$\ddot{x} = -\gamma\dot{x} + F_0 \cdot \xi(t) - \frac{dU(x)}{dx}, \quad (6)$$

где γ - удельный коэффициент трения, имеющий также смысл частоты столкновений броуновской частицы, $F_0 \cdot \xi(t)$ — случайная сила, равная произведению амплитуды F_0 на белый шум $\xi(t)$, $-\frac{dU(x)}{dx}$ - потенциальная сила.

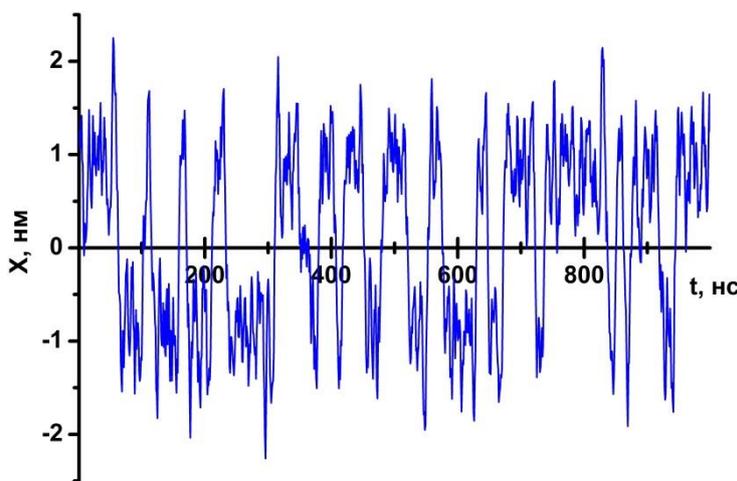


Рис. 5.2 Реализация траектории броуновской частицы в двухямном потенциале.

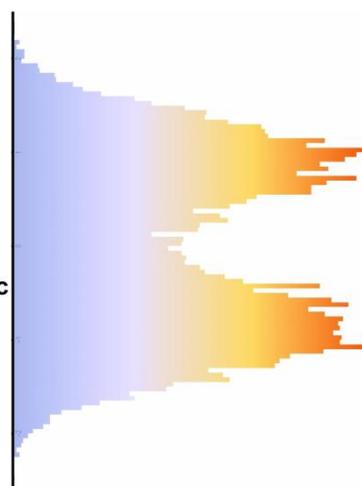


Рис. 5.3 Пространственная плотность распределения для броуновской частицы в двухямном потенциале.

На рис. 5.4 представлены функции распределения первых встреч реагентов для различных значений расстояния между ямами при условии, что движение молекулы начинается не в реакционной яме (яме, где расположен неподвижный тушитель). Из рисунка видно, что при увеличении расстояния между ямами, максимум функции распределения сдвигается в сторону больших времен, что является минимальным временем, которое требуется для достижения противоположной ямы. При увеличении расстояния между ямами от 1.6 нм до 2 нм, наиболее вероятное время достижения увеличивается соответственно от ~ 10 нс до ~ 30 нс, а ее значение уменьшается примерно в 4 раза.

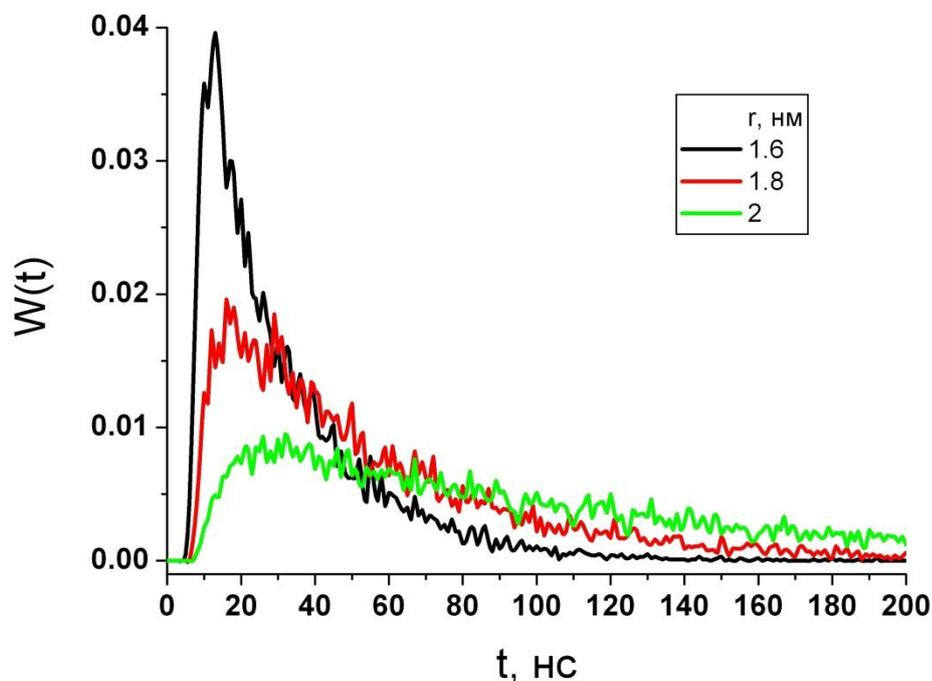


Рис. 5.4 Временные распределения первых встреч для броуновской частицы в двухямном потенциале при различных значениях расстояния между ямами.

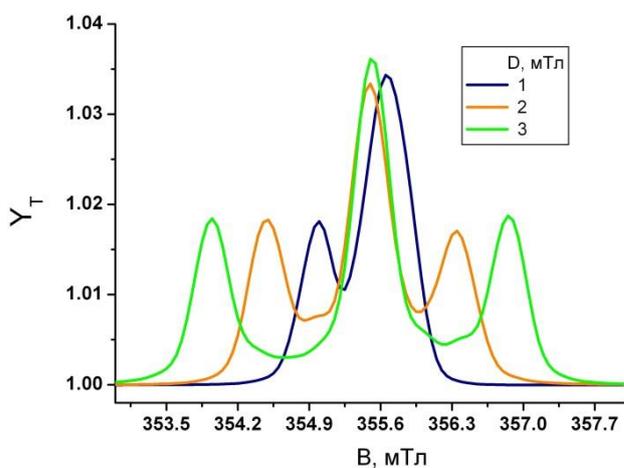


Рис. 5.5 Спектры ODMR триплет-дублетных пар молекул в наночайках с бистабильными состояниями при варьировании параметра тензора тонкой структуры.

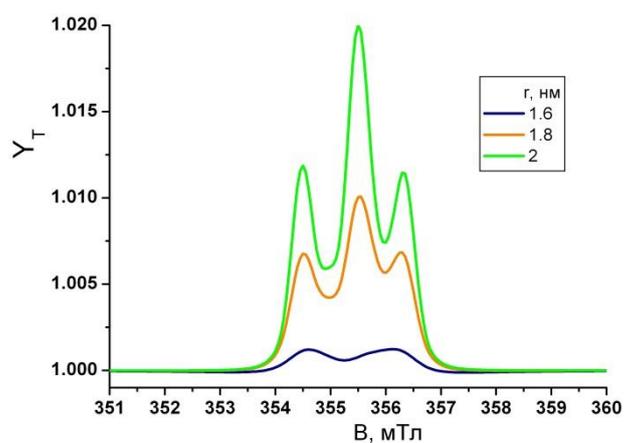


Рис. 5.6 Спектры ODMR триплет-дублетных пар молекул в наночайках с бистабильными состояниями при варьировании расстояния между ямами.

На рисунках 5.5 и 5.6 представлены моделированные с помощью спин-гамильтониана (2) и выражения (5) спектры ODMR триплет-дублетных пар молекул в наночайках с бистабильными состояниями. На рис. 5.5 наблюдаются триплетные спектры T-D-пары, связанные с расщеплением за счет электронного спин-спинового дипольного взаимодействия.

На рис. 5.6 можно видеть, что с увеличением расстояния между потенциальными ямами происходит сужение линий ODMR спектров. Данный эффект напрямую связан с изменением функции распределения первых встреч при изменении расстояния между потенциальными ямами. Если собственные средние времена жизни T и D центров достаточно большие (больше характерных времен для функции распределения), то распределения первых встреч центров будут определять времена жизни T-D-пары. Таким образом T-D-комплекс будет «жить» в различных средах различное количество времени. Из рис. 4 можно видеть, что «время жизни» для конфигурации потенциального поля с расстоянием между ямами 1.6 нм меньше чем для конфигурации потенциального поля с расстоянием между ямами 2 нм. Этим объясняется сужение линий для случая, показанного на рис. 5.6.

5.2 Особенности детектирования магнитного резонанса реакций триплетных молекул по аннигиляционной замедленной флуоресценции в наноструктурированных средах

Триплет-триплетная аннигиляция обуславливает спин-зависимую замедленную флуоресценцию, которая протекает с участием синглетного уровня парного состояния. Спектры DFDMR $\gamma(B)$ можно записать через вероятность W обнаружения Т-Т пары в синглетном состоянии при наличии переменного магнитного поля с амплитудой B_1 и без него [96 - 99]:

$$\gamma(B_0) = \frac{W(B_0, 0) - W(B_0, B_1)}{W(B_0, 0)} \quad (1)$$

Здесь $W(B_0, 0) = \int_0^\infty \text{Tr}\{\hat{P}_S, \hat{\rho}(t|0)\} \chi(t) dt$ и $W(B, B_1) = \int_0^\infty \text{Tr}\{\hat{P}_S, \hat{\rho}(t|B_1)\} \chi(t) dt$ - вероятности актов ТТА без СВЧ поля и при воздействии СВЧ поля, $\chi(t)$ - средняя скорость бимолекулярной аннигиляции без учета спина, \hat{P}_S - оператор проектирования на синглетное состояние Т-Т-пары. Спиновой оператор $\hat{\rho}(t)$ плотности Т-Т-пары во вращающейся с частотой ω системе координат удовлетворяет уравнению Неймана-Лиувилля

$$\frac{d}{dt} \hat{\rho}(t) = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}_{rot}, \hat{\rho}(t)] . \quad (2)$$

Решение уравнения (2) можем записать в виде

$$\hat{\rho}(t) = \hat{U}(t) \hat{\rho}(0) \hat{U}^*(t) , \quad (3)$$

где $\hat{U}(t) = \exp[(-i/\hbar)H_{rot}t]$ - оператор спиновой эволюции.

Спин-гамильтониан Т-Т-пары с учетом СВЧ поля в системе координат (ВСК) вращающейся с угловой скоростью ω может быть записан в виде [96 - 99]:

$$\hat{H}_{rot} = (g\mu_B B_0 - \omega)\hat{S}_{1z} + (g\mu_B B_0 - \omega)\hat{S}_{2z} - \hat{\mathbf{S}}_1 \ddot{\mathbf{D}} \hat{\mathbf{S}}_1 - \hat{\mathbf{S}}_2 \ddot{\mathbf{D}} \hat{\mathbf{S}}_2 + g_1 \mu_B B_1 \hat{S}_{1x} + g_2 \mu_B B_1 \hat{S}_{2x}, \quad (4)$$

где два первых слагаемых правой части определяют энергию зеемановского взаимодействия триплетных молекул с магнитным полем индукции \mathbf{B}_0 ; третье и четвертое – внутритриплетное спин-спиновое взаимодействие. Операторы $\mathbf{S}_1, \mathbf{S}_2$ – векторные операторы электронных спинов триплетных молекул; $\ddot{\mathbf{D}}$ – тензор внутритриплетного спинового диполь-дипольного взаимодействия, а g и μ_B – соответственно g -фактор триплетной молекулы и магнетон Бора. Зеемановские энергетические уровни пары слабо взаимодействующих триплетных экситонов в молекулярном кристалле имеют тонкую структуру из-за внутреннего спин-спинового взаимодействия. При записи (4) учтено, что операторы внутритриплетного спин-спинового взаимодействия остаются приближенно инвариантными при переходе во вращающуюся систему координат в сильном магнитном поле B_0 [171, 172], с точностью до членов $D_\alpha / \Omega_\alpha, E_\alpha / \Omega_\alpha$, где D_α, E_α – постоянные тонкой структуры Т-молекулы, $\Omega_\alpha = g_\alpha \mu_B B_0$ – зеемановская частота α -го триплета, $\alpha=1,2$. Таким образом, если учитывать только переходы $\Delta M = \pm 1$, где M – квантовое число проекции спина, DFDMR спектр в кристаллах будет иметь дублетную структуру. В жидкости при комнатной температуре быстрое вращение молекул приводит к вырождению уровней нулевого поля, и СВЧ-переходы $Q_+ \leftrightarrow |0,0\rangle, Q_- \leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}\{|+1,-1\rangle + |-1,+1\rangle\}$ между квинтиплетными состояниями $Q_{\pm 1}$ с проекциями спина пары $M = \pm 1$ и собственными состояниями ее тонкой структуры $\psi_+ = \frac{1}{\sqrt{3}}|S\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}|Q\rangle = |0,0\rangle, \psi_- = \frac{1}{\sqrt{3}}|Q\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}}|S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\{|+1,-1\rangle + |-1,+1\rangle\}$ с $M=0$, являющимися синглет-квинтиплетными суперпозициями, будут проходить при одинаковом значении внешнего магнитного поля, образуя отдельную линию в спектрах DFDMR [169].

Координатная часть. Спин-селективная аннигиляция триплетных электронных возбуждений, протекает с различной скоростью в зависимости от того, как происходит взаимное сближение триплетов в когерентной Т-Т-паре [72, 73]. В зависимости от особенностей строения наноструктурированных систем подвижность участвующих в реакции молекул может существенно изменяться. Как следует из выражения для вероятности W , спектры DFDMR определяются средней скоростью $\chi(t)$ бимолекулярной аннигиляции, т.е. зависят от структуры среды, в которой происходит ТТА.

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

$$\hat{\Lambda}(r, \theta, \varphi; t) = \frac{\partial}{\partial t} - D_{diff} \frac{1}{r^2} \left[\frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right], \quad (5)$$

где D_{diff} - коэффициент диффузии молекулы или экситона, причем граничные условия на поверхности сферы S_R отвечают краевой задаче Неймана. Тогда в сферической системе координат с осью z , ориентированной вдоль некоторого вектора \mathbf{M} (например магнитного дипольного момента) (рис. 1), определяющего аксиально симметричное поле в полости, функция Грина $G_1(r, \theta, \varphi, t)$ каждой из двух аннигилирующих частиц может быть записана в виде:

$$\begin{aligned} G_1(r, \theta, \varphi, t | r', \theta', \varphi') = & \quad (6) \\ = & \left\{ \frac{3}{4\pi R^3} + \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{D}{R^2} (\mu_n^{(0)})^2 t \right] \frac{J_{1/2}(\mu_n^{(0)} r / R) J_{1/2}(\mu_n^{(0)} r' / R)}{2\pi R^2 \sqrt{rr'} J_{1/2}^2(\mu_n^{(0)})} \right\} + \\ & + \sum_{n,l=1}^{\infty} \sum_{m=0}^l \exp \left[-\frac{D}{R^2} (\mu_n^{(l)})^2 t \right] \frac{(2l+1)(l-m)! J_{l+1/2}(\mu_n^{(l)} r / R) J_{l+1/2}(\mu_n^{(l)} r' / R)}{(1+\delta_{m0}) \pi R^2 (l+m)! \sqrt{rr'} J_{l+1/2}^2(\mu_n^{(l)}) \left[1 - l(l+1) / (\mu_n^{(l)})^2 \right]} \times \\ & \times P_l^m(\cos \theta) \cdot P_l^m(\cos \theta') \cos m(\varphi - \varphi') \end{aligned}$$

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

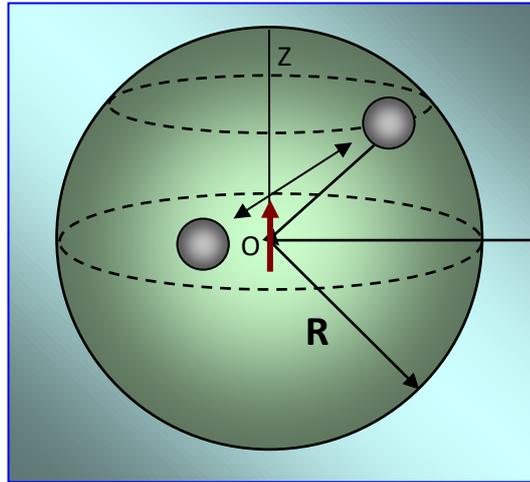


Рис. 5.7 Шаровая нанообласть диффузии-аннигиляции частиц объемом V_R с отражающей граничной поверхностью – сферой S_R .

Если ось Z рис. 5.7 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 (6). Достаточно простые выражения для функций Грина получаем, 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. 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 (6), т.к в сумме по m остается лишь член с $m=0$. В результате из (6) в МСК каждой из молекул получаем

$$\begin{aligned}
G_1(r, \theta, t | r', 0) = & \\
= & \left\{ \frac{3}{4\pi R^3} + \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{D}{R^2} (\mu_n^{(0)})^2 t \right] \frac{J_{1/2}(\mu_n^{(0)} r / R) J_{1/2}(\mu_n^{(0)} r' / R)}{2\pi R^2 \sqrt{rr'} J_{1/2}^2(\mu_n^{(0)})} \right\} + \\
& + \sum_{n,l=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{D}{R^2} (\mu_n^{(l)})^2 t \right] \frac{(2l+1) J_{l+1/2}(\mu_n^{(l)} r / R) J_{l+1/2}(\mu_n^{(l)} r' / R)}{2\pi R^2 \sqrt{rr'} J_{l+1/2}^2(\mu_n^{(l)}) \left[1 - l(l+1) / (\mu_n^{(l)})^2 \right]} P_l(\cos \theta)
\end{aligned} \tag{7}$$

Таким образом, из (7) 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:

$$\chi(t | \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) = \iint_{V_R} U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) G_1(\mathbf{r}_1, t | \mathbf{r}'_1) G_1(\mathbf{r}_2, t | \mathbf{r}'_2) d^3 r_1 d^3 r_2, \tag{8}$$

где одночастичные функции Грина $G_1(r, \theta, t | r', 0)$ заданы выражением (7).

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 соотношение $\cos \beta(\Omega_1, \Omega_2) = \cos \theta_1 \cos \theta_2 + \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2)$, а все углы заданы в одной системе координат, например, в МСК(z_1). Поскольку выражение (7) 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 (7), а для второй – формулой (6) (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 (7) 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 (7), но тогда угол

$\beta(\Omega_1, \Omega_2)$ между радиус-векторами \mathbf{r}_1 и \mathbf{r}_2 придется выражать через угловые переменные $\text{MCK}(z_1)$ и $\text{MCK}(z_2)$.

Простой для анализа и расчетов случай возникает при закреплении одной из частиц в центре шара. В этом случае метод функции Грина дает следующее аналитическое выражение средней скорости бимолекулярной реакции [126]

$$\chi(t | r') = 4\pi \int_0^R U(r) G_1(r, t | r') d^3 r, \quad (9)$$

$$U(r) = U_0 \exp[-2(r - r_0) / L], \quad (10)$$

$$G_1(r, \theta, t | r', 0) = \frac{3}{4\pi R^3} + \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left[-\frac{D}{R^2} (\mu_n^{(0)})^2 t\right] \frac{J_{1/2}(\mu_n^{(0)} r / R) J_{1/2}(\mu_n^{(0)} r' / R)}{2\pi R^2 \sqrt{r r'} J_{1/2}^2(\mu_n^{(0)})}. \quad (11)$$

Для исследования влияния наномасштабного структурирования среды на параметры спектра магнитного резонанса была выбрана модель триплет-триплетной аннигиляции, спиновая часть которой представлена гамильтонианом (4) и уравнением спиновой эволюции (2). Диффузионная часть модели триплет-триплетной аннигиляции учитывалась выражениями (9-11). В расчётах спектров магнитного резонанса на основе (1) использовались следующие значения параметров СВЧ поля: частота - 9.93 ГГц, амплитуда магнитной составляющей СВЧ поля – 1 Гс.

Были проведены расчеты функции безспиновой средней скорости реакции $\chi(t)$ и спектров DFDMR для различных стартовых точек мобильного триплетного возбуждения r' и фиксированного в центре нанобласти радиуса R T-центра – партнера по аннигиляции. При малых длинах диффузионного пробега триплетного возбуждения до центра нанобласти $r' < R$, кривые функции скорости $\chi(t)$ характеризуются максимумом, смещающимся в сторону больших времен с увеличением r' , и последующим спадом этой скорости до некоторого стационарного уровня, отвечающего равновесному пространственному распределению мобильного T-возбуждения в полости. При приближении стартового радиуса к значению равному радиусу нанобласти $r' \sim R$, максимум функции скорости $\chi(t)$ падает до ее стационарного значения, а фаза

нарастания становится более продолжительной. Так как граница нанобласти обладает свойством «белой сферы», т.е. способностью полного отражения диффузионного потока, а объем нанобласти постоянен, функция скорости $\chi(t)$ во всех случаях стремится к стационарному значению, определяемому объемом нанобласти. Данный случай продемонстрирован на рис. 5.8а. При этом влияние расстояния r' от стартовой точки до центра полости с фиксированным T-центром на спектры DFDMR сводится к сужению и амплитудному возрастанию линий с увеличением длины пробега r' подвижного триплетного возбуждения (рис. 5.8б). При увеличении расстояния от точки зарождения мобильного триплетного возбуждения до центра наночастицы или нанополости, график функции $\chi(t)$ становится более пологим, что спектрально проявляется в сужении резонансных линий.

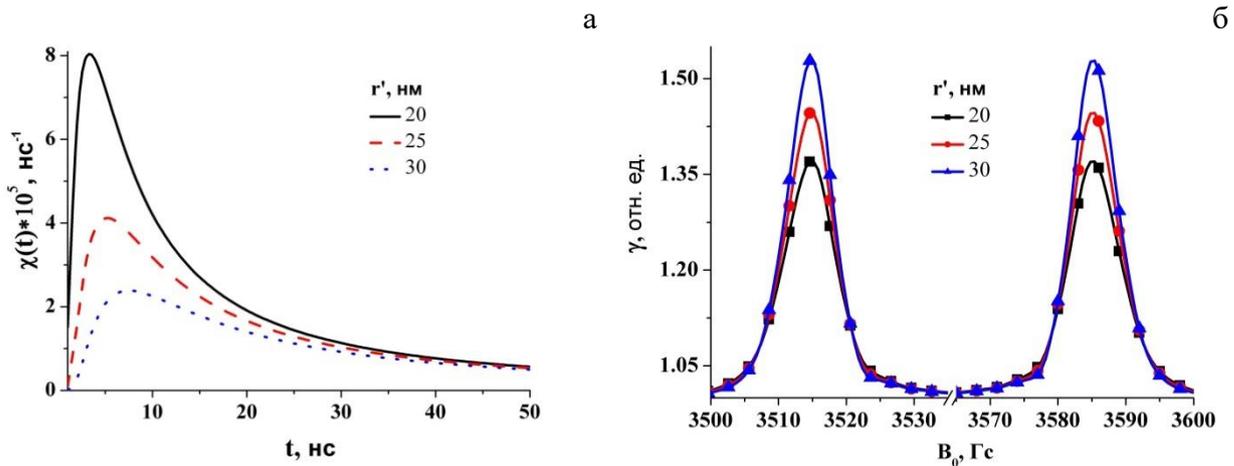


Рис. 5.8 Средняя без учета спиновой населенности скорость бимолекулярной реакции при различных стартовых точках возбужденного триплетного центра r' и фиксированном радиусе наночастицы R молекулярного кристалла, равном 100 нм (а), и спектры DFDMR ТТА экситонов (б). Параметры тонкой структуры равны $D=70$ Гс и $E=10$ Гс. Коэффициент диффузии экситонов $D_{\text{diff}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$.

На рисунках 5.9а и 5.9б представлены графики средней скорости реагирования квазичастиц (рис. 5.9а) и DFDMR спектры ТТА (5.9б) экситонов. Расчеты проводились при фиксированной стартовой точке подвижного триплетного возбуждения, а варьировался только радиус R нанобласти его диффузионных блужданий. Для больших радиусов нанокристалла $R > r'$, кривые функции скорости $\chi(t)$ характеризуются

наличием максимумов при одинаковом значении времени t (рис. 5.9а) с последующим спадом скорости реакции до ее стационарного уровня.

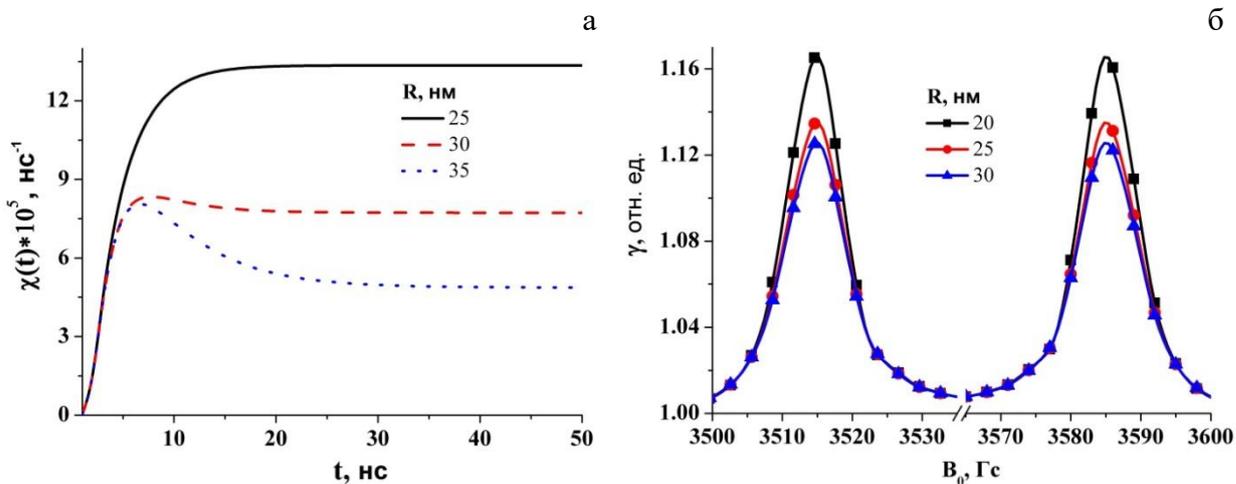


Рис. 5.9 Средняя без учета спиновой населенности состояний Т-Т-пары скорость бимолекулярной реакции аннигиляции (а) и DFDMR спектры ТТА экситонов (б) при различных радиусах кристаллической наночастицы и фиксированном значении стартового радиуса $r' = 20$ нм подвижного триплетного возбуждения. Параметры тонкой структуры $D = 70$ Гс и $E = 10$ Гс. Коэффициент диффузии экситона $D_{\text{diff}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$.

Очевидно, что время достижения максимума скорости реакции зависит от коэффициента диффузии экситона и положения его точки старта (длины пробега частицы до реакционного центра – партнера по аннигиляции), которое в данном случае принималось равным 20 нм для молекулярного кристалла и 15 нм для полости, заполненной жидкостью. При приближении радиуса нанобласти к значению равному радиусу стартовой точки $R \sim r'$, функция скорости реагирования возрастает до своего стационарного значения, минуя стадию достижения локального максимума. Так как размеры границы и величина объема нанобласти увеличиваются с ростом R , при этом уменьшается величина стационарного значения скорости реакции (рис. 5.9а).

На рис. 5.10а показаны временные зависимости скорости бимолекулярной реакции в сферической нанополости с жидкостным наполнителем при различных стартовых положениях r' мобильной триплет-возбужденной молекулы и фиксированной Т-молекулы в центре.

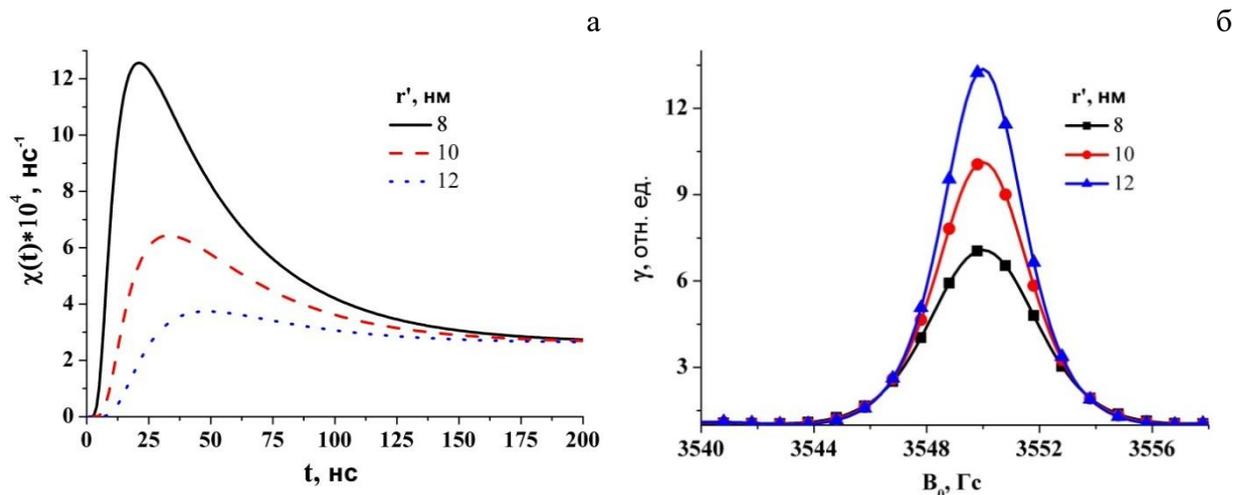


Рис. 5.10 Средняя без учета спиновой населенности скорость бимолекулярной реакции при различных стартовых положениях r' мобильной триплет-возбужденной молекулы в полости, заполненной жидкостью при фиксированном радиусе $R=35$ нм нанополости (а), и спектры DFDMR ТТА молекул в жидкостном нанопуле, в отсутствие тонкого расщепления (б). Коэффициент диффузии молекул $D_{\text{diff}} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$.

Качественно эти зависимости аналогичны изображенным на рис. 5.8а для скорости аннигиляции экситонов в нанокристалле. Что же касается спектров DFDMR ТТА молекул в полости (рис. 5.10б), то они характеризуются одной резонансной полосой, в отличие от двухполосных спектров аннигиляции Т-экситонов, представленных на рисунках 5.8б и 5.9б. Как и в случае экситонов максимум спектральной полосы рис. 5.10б растет с ростом стартового радиуса r' мобильной Т-молекулы в полости фиксированного радиуса R .

На рис. 5.11 представлены графики временных зависимостей скорости реакции ТТА молекул и спектры DFDMR для сферических полостей различного радиуса R . Как и в случае аннигиляции Т-экситонов в нанокристалле влияние удаленности отражающей поверхности от стартовой точки мобильной Т-молекулы на спектры DFDMR сводятся также к изменениям амплитуды и ширины резонансных линий.

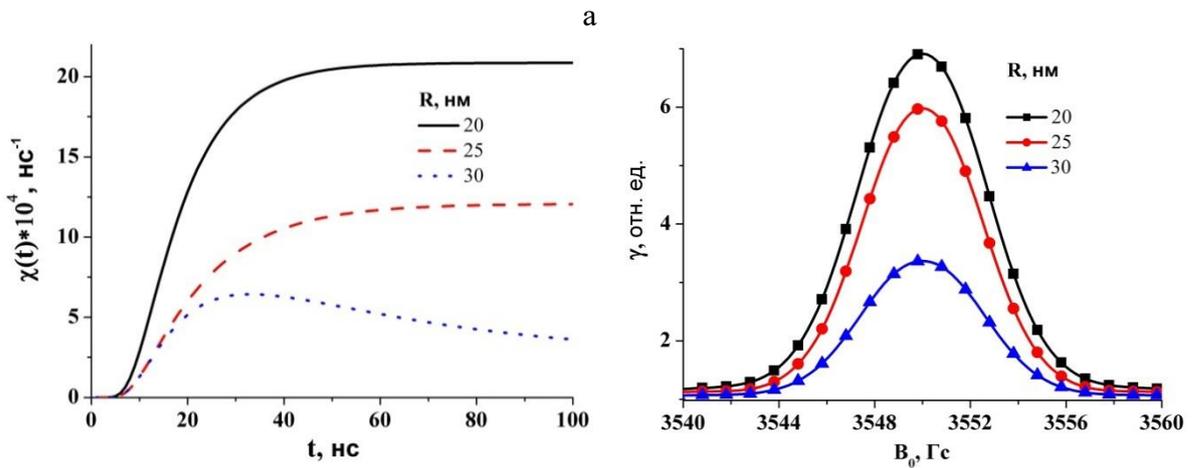


Рис. 5.11 Средняя скорость бимолекулярной реакции без учета спиновой населенности состояний Т-Т-пары (а) и DFDMR спектры ТТА молекул (б) при различных радиусах нанобласти и фиксированном значении стартовой точки возбужденного триплетного центра r' , равном 15 нм, в отсутствие тонкого расщепления. Коэффициент диффузии молекул $D_{\text{diff}} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$.

Как было отмечено выше, при уменьшении расстояния от границы нанобласти до точки r' случайным образом блуждающего спинового центра вероятность встреч Т-молекул в полости увеличивается. Из выражения (1) следует, что амплитуда DFDMR сигнала при этом также должна увеличиваться.

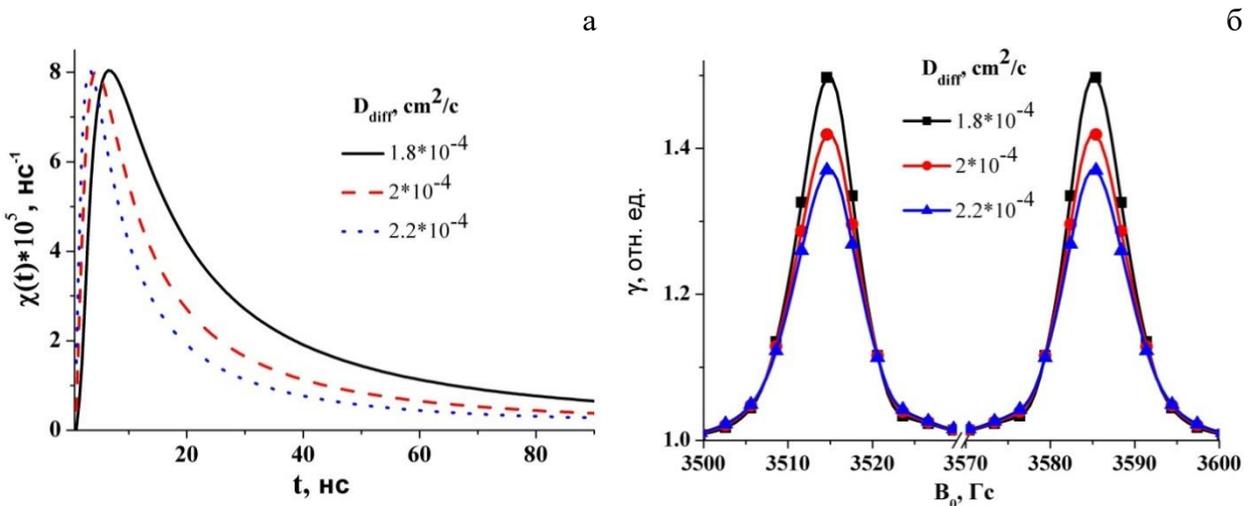


Рис. 5.12 Средняя скорость бимолекулярной реакции (а) и DFDMR спектры ТТА экситонов (б) при различных значениях коэффициента диффузии и фиксированном значении $r' = 20 \text{ нм}$ стартового радиуса мобильного триплетного центра. Параметры тонкой структуры равны $D = 70$ и $E = 10 \text{ Гс}$. Радиус R экситонсодержащей наночастицы равен 100 нм.

На рисунках 5.9б и 5.11б показана зависимость спектров DFDMR от радиуса нанообласти при фиксированной точке старта триплетного экситона (рис. 5.9б) или подвижной Т-молекулы (5.11б). Очевидно, что изменение коэффициентов диффузии Т-молекул или экситонов должно приводить к изменению характерных времен для скорости $\chi(t)$. На рисунке 5.12а представлены графики функций $\chi(t)$ для экситонов при различных значениях коэффициента диффузии, рассчитанные по формуле (9). Из рисунка видно, что увеличение коэффициента диффузии триплетных квазичастиц приводит к смещению максимума функции $\chi(t)$ в сторону коротких времен и сокращению продолжительности фаз нарастания сигнала замедленной флуоресценции до его максимума и последующего спада до стационарного уровня.

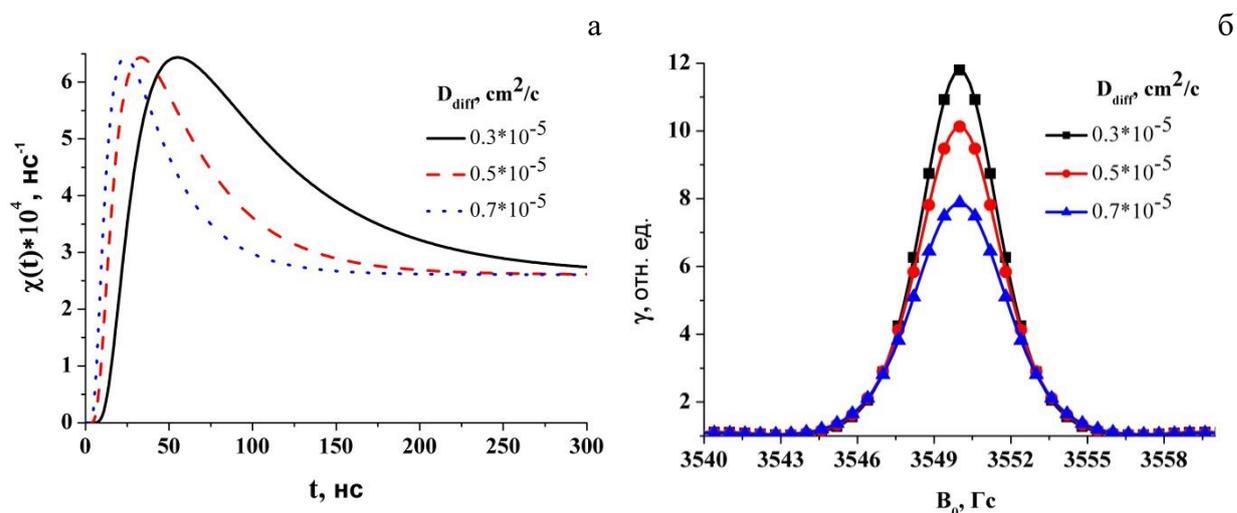


Рис. 5.13 Средняя скорость бимолекулярной реакции (а) и DFDMR спектры ТТА молекул (б) при различных значениях коэффициента диффузии и фиксированном значении стартовой точки возбужденного триплетного центра $r'=15$ нм, в отсутствие тонкого расщепления. Радиус R экситонсодержащей области равен 35 нм.

На спектрах DFDMR, рассчитанных по выражению (1), такое поведение функции $\chi(t)$ выражается в уширении и спаде амплитуды сигналов резонансных линий с увеличением коэффициента диффузии Т-экситона (рис. 5.12б).

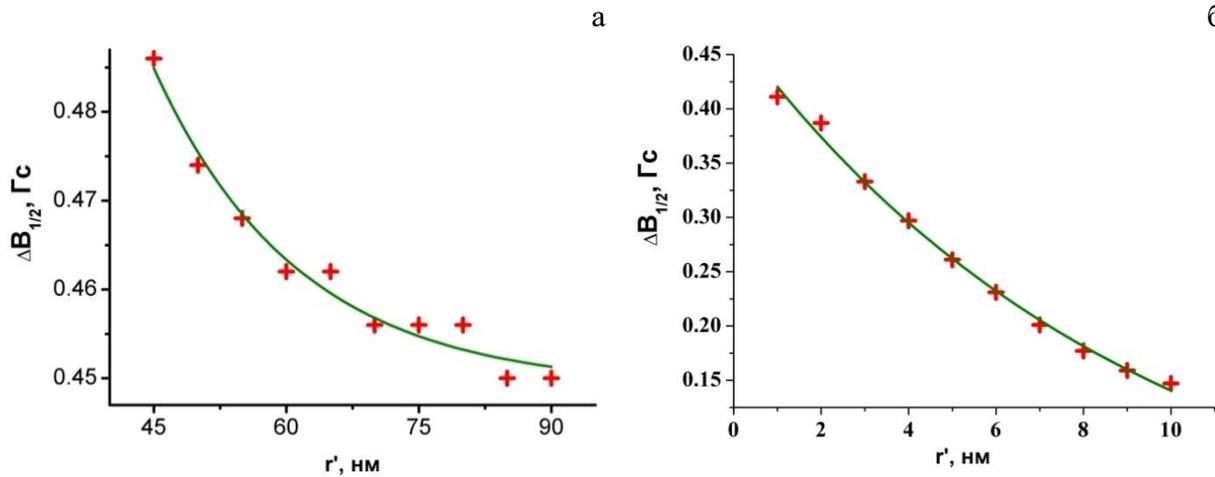


Рис. 5.14 Значения полуширин линий магнитного резонанса ТТА (отмечены точками) и аппроксимирующие зависимости от стартового расстояния r' между триплетами пары в молекулярном нанокристалле (а) и сферической нанополости, заполненной жидкостью (б).

На основе полученных спектров DFDMR проведен анализ зависимости полуширин линий магнитного резонанса детектируемого через замедленную флуоресценцию от некоторых структурных и кинетических характеристик системы, включая и такую как стартовое расстояние r' между триплетами пары рис. 8 – в случае молекулярного нанокристалла (рис. 5.14а) и в случае сферической нанополости такого же радиуса, заполненной вязкой жидкостью (рис. 5.14б). Так, например, оказалось, что зависимость полуширины линии резонанса $\Delta B_{1/2}$ от коэффициента диффузии триплетов имеет линейный характер, и возрастает с увеличением коэффициента диффузии [95]. С другой стороны, важной структурной характеристикой наносистем, оказывающей влияние на характер протекания спин-селективных реакций, является расположение двух триплетов относительно друг друга. На рисунке 8 представлены графики зависимостей полуширин линий магнитного резонанса от стартового расстояния между триплетами пары в нанобласти молекулярного кристалла (рис. 5.14а) и жидкости (рис. 5.14б). Как видно из рисунков, зависимость полуширины от взаимного расстояния между триплетами хорошо аппроксимируется экспоненциальным законом

$$\Delta B_{1/2}(r') = \Delta B_{1/2}^0 \exp(-r' / r_0),$$

с параметрами $\Delta B_{1/2}^0 = 0.49$ Гс и $r_0 = 9.1$ нм для нанопор с жидкостным наполнителем, тогда как эти параметры для молекулярного кристалла оказались равными $\Delta B_{1/2}^0 = 0.56$ Гс и $r_0 = 16.3$ нм.

Таким образом, спектры магнитного резонанса триплет-триплетной аннигиляции электронных возбуждений молекул, детектированные по замедленной флуоресценции аннигиляционного типа, отражают характер относительного движения триплетных возбуждений и дают информацию об особенностях случайных блужданий частиц в наноструктурированных средах с различной пространственной организацией. Выявление закономерностей уширения спектральных линий магнитного резонанса позволяет оценить конкретные параметры и характеристики дисперсной структуры, например, такие как размер и форма нанополости или кристаллического включения, характерное расстояние между триплетами в зоне реакции и локальные коэффициенты диффузии квазичастиц или молекул-реагентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Часть работы посвящена теоретическому исследованию спин-селективных реакций в наноструктурах при воздействии постоянного магнитного поля и расчетам магнитополевых эффектов (МПЭ). В ходе ее проведения: 1) Смоделировано и численно исследовано поведение триплет-триплетной (ТТ) пары, находящейся в наночастице с потенциалом двухямного типа. Теоретическая модель предполагала надбарьерные прыжки одного из триплетов, при этом триплет-триплетная (ТТ) пара характеризовалась двумя матрицами плотности для «рыхлой» и «тесной» пар. Анализ сводился к исследованию кинетики излучательного синглетного состояния пары, основанного на решении уравнений для спиновых матриц. Выявлен характер влияния параметров потенциала двухямного типа на результирующую населенность излучательного синглетного состояния двух триплетов. Определены параметры, с помощью которых может быть осуществлено регулирование выходом триплет-триплетной аннигиляции. 2) Рассмотрена спиновая динамика спин-селективного тушения триплетного электронно-возбужденного состояния спиновым дублетом D. С учетом обменного, спин-спинового и зеемановского взаимодействий в гамильтониане триплет-дублетной (ТD) пары, проведен анализ кинетики триплетного подпространства состояний на основе решения уравнения для спиновой матрицы плотности. Получены зависимости магнитополевого эффекта T-D-тушения фосфоресценции от характерных энергетических параметров системы и константы скорости реакции. Обнаружено, что при достаточно больших значениях величины индукции магнитного поля (более 100 мТл) наблюдался положительный эффект в интенсивности свечения (4 - 6 %), тогда как в слабых полях (до 100 мТл) эффективность тушения незначительно возрастала (1 - 2 %). 3) Теоретически смоделирован и исследован процесс тушения триплетного экситона неподвижным спиновым дублетом в наночастице органического полупроводника. При этом, диффузионное перемещение триплетного экситона в шаровой нанообласти органического полупроводника моделировалось путем решения краевой задачи Неймана. Расчитаны временные зависимости неселективной по спину скорости тушения триплетных состояний при различных геометрических и диффузионных

параметрах. Включение спиновой динамики TD-пары в расчеты позволяет провести вычисления магнитопольных зависимостей скорости TD-тушения. Найденные зависимости магнитопольной модуляции эффективности тушения от радиуса наночастицы могут быть аппроксимированы биэкспоненциальной зависимостью.

Другая часть работы состояла в теоретическом исследовании спин-селективных реакций в наноструктурах при воздействии переменного магнитного поля и расчетам спектров оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР). В рамках данной части работы: 4) Смоделированы и исследованы спектры оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР) бимолекулярной реакции TD-тушения. Освоен метод перехода во ВСК для спин-гамильтониана TD-пары с учетом СВЧ поля, позволяющий существенно упростить описание спиновой динамики с учетом СВЧ поля. Особенностью задачи являлось рассмотрение спиновой динамики TD-пары в потенциале двухямного типа при воздействии СВЧ поля. Моделирование молекулярно-экситонной динамики в таком потенциале осуществлялось с помощью уравнения Ланжевена. Выявлены зависимости ширины линий ОДМР от параметров наноструктурированной среды. 5) Проведено теоретическое исследование замедленной флуоресценции экситонов в наноструктуре вследствие триплет-триплетной аннигиляции, главным аналитическим методом в котором являлся метод оптически детектируемого магнитного резонанса (ОДМР). Спиновая динамика основалась на формализме матрицы плотности и спин-гамильтониане триплет-триплетной пары, записанных во вращающейся системе координат (ВСК). Координатная (диффузионная) часть задачи решалась на основе функций Грина для краевой задачи Неймана. По итогам, установлены новые характерные закономерности формирования и уширения спектров, зависящие от размера нанобласти, а также выявлены зависимости от диффузионных характеристик блуждания триплетных экситонов в шаровой нанобласти.

Третья часть работы посвящена экспериментальным исследованиям магнитозависимой люминесценции органического полупроводника-полимера МЕН-PPV. Исследована замедленная фотолюминесценция (ЗФ) пленок МЕН-PPV во внешнем магнитном поле в условиях изменяющегося парциального давления кислорода в системе. Обнаружено переключение

знака эффекта магнитного поля при некотором критическом значении концентрации молекул O_2 в полимерном образце. Для объяснения наблюдаемого изменения магнитного отклика свечения предложена математическая модель совокупности параллельно протекающих экситон-иницированных реакций с участием кислорода. Произведены расчеты величины магнитного эффекта ЗФ, на примере которых продемонстрировано переключение знака магнитного отклика, в соответствии с наблюдаемым в эксперименте. Обнаружено обращение знака магнитного полевого эффекта фотолюминесценции наночастиц МЕН-PPV, внедренных в матрицу поливинилбутираля (ПВБ). Такое изменение влияния магнитного поля было объяснено преобладанием процесса триплет-триплетной аннигиляции (ТТА) над делением синглетного экситона (SEF) в наночастицах.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю, доктору физико-математических наук, профессору Кучеренко Михаилу Геннадьевичу, который предоставил интересную тему исследования, оказывал всестороннюю помощь, и на протяжении всей диссертационной работы являлся ориентиром в научной работе. Под руководством Михаила Геннадьевича удалось разобраться в вопросах межмолекулярного переноса энергии, научиться описывать спиновую динамику, и понять тонкости в задачах миграции триплетных молекул и экситонов.

Автор выражает особую благодарность доктору физико-математических наук, профессору Летуте Сергею Николаевичу за всестороннюю помощь, и за доброе отношение.

Отдельная благодарность сотрудникам кафедры радиофизики и электроники и Центра лазерной и информационной биофизики ОГУ за поддержку при выполнении работы, и за помощь в погружении в научную деятельность. Каждый из них имеет свой, неповторимый, стиль научной работы.

Выражаю огромную благодарность родным и близким - без их непрерывной поддержки и понимания эта работа также была бы невозможной.

Список использованных источников

1. Франкевич Е.Л., Балабанов Е.И. Новый эффект увеличения фотопроводимости полупроводников в слабом магнитном поле // Письма ЖЭТФ 1965. – Т.1. - №6. - С. 33-37.
2. Avakian P., Merrifield R.E. Triplet Excitons in Anthracene Crystals—A Review // Mol. Cryst. 1968. - V.5. - №1. - pp. 37-77.
3. Kaptein R. Chemically Induced Dynamic Nuclear Polarization: Doctoral Thesis, Leiden, The Netherlands, 1971.
4. Buchachenko A.L., Zhidomirov F.M. Chemically Induced Polarisation of Electrons and Nuclei // Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.) 1971. - V.40. - №10 - pp 801-818.
5. Гутман Ф., Лайонс Л. Органические полупроводники. - М., «Мир», 1970. - 696 с.
6. Франкевич Е.Л., Балабанов Е.И., Вселюбская Г.В. // Физика твердого тела 1966. - Т.8. - №7. - С.1970 .
7. Соколик И.А., Франкевич Е.Л. Влияние магнитных полей на фотопроцессы в органических твердых телах // УФН 1973. - Т.111. - №2 – С.261–288.
8. Мак-Глинн С., Адзуми Т., Киносита М. Молекулярная спектроскопия триплетного состояния. - Москва : Мир, 1972. - 448 с.
- 8a Minaev V.F. Solvent Induced Emission of Singlet Molecular Oxygen //J. Mol. Struct. THEOCHEM, 183:207, 1989.
9. Hamerka H.F., Oosterhoff L.J. The probabilities of triplet-singlet transitions in aromatic hydrocarbons and ketones // Molecular Physics 1958. – V.1. – pp. 358-371.
10. Вертц Д., Болтон Д.Р. Теория и практические приложения метода ЭПР. М: Мир, 1975. - 550 с.
11. Johnson R.C., Merrifield R.E., Avakian P., Flippen R.B. Effects of Magnetic Fields on the Mutual Annihilation of Triplet Excitons in Molecular Crystals // Phys. Rev. Lett. 1967. – V.19. - pp. 285-286.
12. Merrifield R. E. Theory of Magnetic Field Effects on the Mutual Annihilation of Triplet Excitons // J. Chem. Phys. 1968. – V.48. – P. 4318.
13. Johnson, R. C., Merrifield, R. E. Effects of Magnetic Fields on the Mutual Annihilation of Triplet Excitons in Anthracene Crystals // Phys. Rev. B 1970. – V.1. - №2. – pp. 896-902.
14. Ern V., Merrifield R.E. Magnetic Field Effect on Triplet Exciton Quenching in Organic Crystals // Phys. Rev. Lett. 1968. – V.21. – P. 609.
15. Kearns D.R., Stone A.J. Excited-State Intermolecular Interactions Involving Paramagnetic Molecules: Effect of Spin—Spin and Spin—Orbit Interactions on the Quenching of Triplets // J. Chem. Phys. 1971. – V.55. – P. 3383.
16. Франкевич Е.Л., Соколик И.А. Влияние магнитного поля на скорость фотоокисления ароматических углеводородов // Письма ЖЭТФ 1971. – Т.14. - №11. – С. 577.
17. Kubarev S.I., Pshenichnov E.A., Shoostov A.S. Magnetic field effect on photooxidation rate of some aromatic hydrocarbons // Chem. Phys. Lett. 1972. – V.13. - №5. - pp. 485-487.
18. Kondakov, D. Y., Pawlik, T. D., Hatwar, T. K., Spindler, J. P. Triplet Annihilation Exceeding Spin Statistical Limit in Highly Efficient Fluorescent Organic Light-emitting Diodes // J. Appl. Phys. 2009. – V.106. - №12. – P. 124510.
19. Schulze, T. F., Czolk, J., Cheng, Y. Y., Fucel, B., MacQueen, R.W., Khoury, T., Crossley, M. J., Stannowski, B., Lips, K., Lemmer, U., Colsmann, A., Schmidt, T. W. Efficiency Enhancement of Organic and Thin-Film Silicon Solar Cells with

- Photochemical Upconversion // *J. Phys. Chem. C* 2012/ - V.116. - №43. – pp. 22794-22801.
20. Nattestad, A., Cheng, Y. Y., MacQueen, R. W., Schulze, T. F., Thompson, F. W., Mozer, A. J., Fackel, B., Khoury, T., Crossley, M. J., Lips, K., Wallace, G. G., Schmidt, T. W. Dye-Sensitized Solar Cell with Integrated Triplet-Triplet Annihilation Upconversion System // *J. Phys. Chem. Lett.* 2013. – V.4. - №12. – pp. 2073-2078.
 21. Gray, V., Dzebo, D., Abrahamsson, M., Albinsson, B., Moth-Poulsen, K. Triplet-Triplet Annihilation Photon-upconversion: towards Solar Energy Applications // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014. – V.16. - №22. – pp. 10345-10352.
 22. Zhao, J. Z., Ji, S. M., Guo, H. M. Triplet-Triplet Annihilation Based Upconversion: from Triplet Sensitizers and Triplet Acceptors to Upconversion Quantum Yields // *RSC Adv.* 2011. – V.1. - № 6. – pp. 937-950.
 23. Wohnhaas, C., Turshatov, A., Mailander, V., Lorenz, S., Balushev, S., Miteva, T., Landfester, K. Annihilation Upconversion in Cells by Embedding the Dye System in Polymeric Nanocapsules // *Macromol. Biosci.* 2011. – V.11. - № 6. – pp. 772-778.
 24. Wohnhaas, C., Mailander, V., Droge, M., Filatov, M. A., Busko, D., Avlasevich, Y., Balushev, S., Miteva, T., Landfester, K., Turshatov, A. Triplet-Triplet Annihilation Upconversion Based Nanocapsules for Bioimaging under Excitation by Red and Deep-red Light // *Macromol. Biosci.* 2013. – V.13. - №10. – pp. 1422-1430.
 25. Groff, R. P., Avakian, P., Merrifield, R. E. Coexistence of Exciton Fission and Fusion in Tetracene Crystals // *Phys. Rev. B* 1970. – V.1. - №2. – pp. 815-817.
 26. Avakian, P. Influence of Magnetic Fields on Luminescence Involving Triplet Excitons // *Pure Appl. Chem.* 1974. – V.37. - №1-2. – pp. 1-19.
 27. 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. -№23. - P.6495-6496.
 28. Atkins, P. W., Evans, G. T. Magnetic Field Effects on Chemiluminescent Fluid Solutions // *Mol. Phys.* 1975. – V.29. - №3. – pp. 921-935.
 29. Spichtig, J., Bulska, H., Labhart, H. Influence of a Magnetic Field on Delayed Fluorescence of Aromatic Hydrocarbons in Solution: I. Dependence on Temperature, Solvent and Solute // *Chem. Phys.* 1976. – V.15. - № 2. – pp. 279-293.
 30. Lendi, K., Gerber, P., Labhart, H. Influence of a Magnetic Field on Delayed Fluorescence of Aromatic Hydrocarbons in Solution: II. A Theoretical Approach // *Chem. Phys.* 1976. – V.18. - pp 3-4. – pp. 449-468.
 31. Parker C.A., Hatchard C.G. Delayed fluorescence from solutions of anthracene and phenanthrene // *Proc. Roy. Soc. A* 1962. – V.269. - pp. 574-584.
 32. Parker C.A., Hatchard C.G. Delayed fluorescence of pyrene in ethanol // *Trans. Faraday Soc.*, 1963. – V.59. – pp. 284-295.
 33. Helfrich W., Schneider W.G. Recombination Radiation in Anthracene Crystals // *Phys. Rev. Lett.* 1965. – V.14. – P. 229.
 34. Helfrich W., Schneider W.G. Transients of Volume-Controlled Current and of Recombination Radiation in Anthracene // *J. Chem. Phys.* 1966. – V.44. – P. 2902.
 35. Rusin B.A., Romyantsev B.M., Alexandrov I.V., Frankevich E.L. Anisotropy of Magnetic Field Quenching of Photoconductivity and Delayed Fluorescence of Anthracene // *Phys. Stat. Sol.* 1969. – V.34. – P. K103.
 36. Merrifield R.E., Avakian P., Groff R.P. Fission of singlet excitons into pairs of triplet excitons in tetracene crystals // *Chem. Phys. Lett.* 1969. - V.3. - №3. – pp. 155-157.
 37. Smith G. C. and Hughes R. C. Magnetic Field Effects on Triplet-Exciton Interaction in Anthracene // *Phys. Rev. Lett.* 1968. – V.20. – P. 1358.
 38. Франкевич Е.Л., Соколик И.А. // *Химия высоких энергий* 1972. - Т.6. - с. 433

39. 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. –V.23. –P. 6497.
40. Tachikawa, H. Magnetic field effects on oxygen quenching of delayed fluorescence of anthracene and pyrene in fluid solution / H. Tachikawa, A.J. Bard. // *J. Am. Chem. Soc.*, 1973. - V. 95. –N.5. - P. 1672-1673.
41. Кучеренко М.Г., Дюсембаев Р.Н. Зависимость скорости спин-селективной аннигиляции электронных возбуждений от внешнего магнитного поля в наноструктурированных системах // *Химическая физика и мезоскопия*. 2010. Т. 12. -№1. –С. 112-119.
42. Kucherenko M.G., Dusembaev R.N. Positive magnetic field effect on mutual triplet triplet annihilation of mixed molecular pairs: Magnetosensitive heterofusion induced by difference of g-factors // *Chem. Phys. Lett.* 2010. –V. 487. P. 58-61.
43. Зельдович Я.Б., Бучаченко А.Л., Франкевич Е.Л. Магнитно-спиновые эффекты в химии и молекулярной физике // *Успехи физ. наук*. 1988, Т.155, №1, С. 3-45.
44. Кучеренко М.Г., Дюсембаев Р.Н., Измоденова С.В. Влияние магнитного поля на аннигиляцию триплетных электронных возбуждений, мигрирующих в сферических нанопорах. Объемные и поверхностные блуждания // *Вестник ОГУ*. 2009. -№9. С. 125-131.
45. Tomoyasu M., Vinogradov S.A. Magnetic Field Effects on Triplet–Triplet Annihilation in Solutions: Modulation of Visible/NIR Luminescence // *J. Phys. Chem. Lett.*, 2013. - V.4 (17). -P. 2799–2804.
46. Yohei Iwasaki, Kiminori Maeda, Hisao Murai Time-Domain Observation of External Magnetic Field Effects on the Delayed Fluorescence of N,N,N',N'-Tetramethyl-1,4-phenylenediamine in Alcoholic Solution // *J. Phys. Chem. A*, 2001, 105 (13), P. 2961–2966.
47. Stepanov S.V., Zvezhinski D.S., Duplatre G., Byakov V.M., Batskikh Yu. Yu., Stepanov P.S.. Incorporation of the Magnetic Quenching Effect into the Blob Model of Ps Formation. Finite Sized Ps in a Potential Well // *Materials Science Forum*. Trans Tech Publications, Switzerland: Vol. 666. 2011. –P. 109-114. doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.666.109
48. Gonzalez-Zalbaa M. F., Galibert J., Iacovellab F., Williamsa D., Ferrusa T.. Evidence of magnetic field quenching of phosphorous-doped silicon quantum dots // *Preprint submit. to Current Applied Physics*. November 19. 2013.-12 p.
49. Moiseev A.G., Poddutoori P.K., Van Der Est A.. Spin-Selective Electron Transfer and Charge Recombination in Self-Assembled Porphyrin Naphthalenediimide Dyads // *Applied Magnetic Resonance*. 02/2012. –V. 42 (1). –P. 41-55.
50. Maeda, K. Spin-selective recombination kinetics of a model chemical magnetoreceptor / K. Maeda, C.J. Wedge, J.G. Storey, K.B. Henbest, P.A. Liddell, G. Kodis, D. Gust, P.J. Hore, C.R. Timmel // *Chemical Communications*. 06/2011, V. 47(23). -N6.- P. 6563-6565.
51. Lewis, Alan M. Asymmetric recombination and electron spin relaxation in the semiclassical theory of radical pair reactions /A.M. Lewis, D.E. Manolopoulos, P. J. Hore // *J. Chem. Phys.* 2014. –V. 141(4). -N7. doi:10.1063/1.4890659
52. Hutchison C.A., Mungum B.W. Paramagnetic Resonance Absorption in Naphthalene in Its Phosphorescent State // *J. Chem. Phys.* 1958. – V.29. – P. 952.
53. C.A. Hutchison, B.W. Mungum Paramagnetic Resonance Absorption in Naphthalene in Its Phosphorescent State // *J. Chem. Phys.* 1961. – V.34. – P. 908.
54. Grinolds M. S., Maletinsky P., Hong S., Lukin M. D., Walsworth R. L. & Yacoby A. Quantum control of proximal spins using nanoscale magnetic resonance imaging // *Nature Physics*. 2011. -V. 7. –P. 687–692.

55. Greiner M., Regal C. A., Ticknor C., Bohn J. L., and Jin D. S. Detection of spatial correlations in an ultracold gas of fermions // *Phys. Rev. Letters*. 2004– V. 92. - N 15. – P. 150405-1 - 150405-4.
56. Apalkov V., Chakraborty T. Tunable spin-selective transport through DNA with mismatched base pairs // *Phys. Rev. B*. 2008. –V. 78. P. 104424.
57. Hu Y., Kuemmeth F., Lieber C. M., Marcus C. M. Hole spin relaxation in Ge–Si core–shell nanowire qubits // *Nature Nanotechnology*. 2012. –V.7. –P. 47–50.
58. Weiss K. M., Elzerman J. M., Delley Y. L., Miguel-Sanchez J., Imamoglu A. Coherent two-electron spin qubits in an optically active pair of coupled InGaAs quantum dots // *Phys. Rev. Letters*. 2012. – V. 109. –P. 107401(5).
59. Kucherenko M.G., Dusembaev R.N. Spin dynamics and kinematics peculiarities of triplet excitations annihilation in solid adsorbent nanopores and soft nanostructures // *Proc. IV Russian-Japanese Seminar “Molecular and Biophysical Magnetoscience”*. Orenburg: OSU. 2009. P. 89-91.
60. Kucherenko M.G. Nanostructures morphology analyzed by means of spin-selective exciton annihilation kinetics // *The Second Russian-Japanese seminar "Molecular and Magnetoscience"*. Orenburg: OSU. 2007. – P. 21.
61. Bagnich S. A. Low-Dimensional Transport of the Triplet Excitation of Chrysene in Porous Matrices // *Optics and Spectroscopy* 2001. – V. 90. - №3. – P.375–380.
62. Samusev I. G., Bryukhanov V. V., Ivanov A. M., Labutin I. S., Loginov B. A. Heterogeneous triplet-triplet annihilation of erythrosine and anthracene molecules on a fractal anodized aluminum surface // *Journal of Applied Spectroscopy* 2007. – V.74. - №2. – P.230-236.
63. Marciniak H., Pugliesi I., Nickel B., Lochbrunner S. Ultrafast singlet and triplet dynamics in microcrystalline pentacene films // *Phys. Rev. B* 2009. – V.79. – P.235318.
64. Berberan-Santos M. N., Bodunov E. N., Martinho J. M. G. Size Effects in Triplet–Triplet Annihilation: I. Standard and Statistical Approaches // *Optics and Spectroscopy*. 2005. – V.99. - №6. - P.918–922.
65. Bodunov E. N., Berberan-Santos M. N., Martinho J. M. G. Size Effects in Triplet–Triplet Annihilation: II. Monte Carlo Simulations // *Optics and Spectroscopy*. 2006 – V. 100. - №4. – P.539–545.
66. Кучеренко М.Г., Сидоров А.В. Кинетика статической аннигиляции квазичастиц в полидисперсной наноструктуре // *Вестник ОГУ*. 2003. -№2. - С. 51-57.
67. Кучеренко М.Г., Палем А.А. Аннигиляционная деполяризация люминесценции центрально-выстроенных молекулярных зондов в микро- и нанопорах с жидкокристаллическим наполнителем // *Вестник ОГУ*. 2008. -№9. - С. 210-216.
68. Afanasyev D.A., Ibrayev N.Kh., Saletsky A.M., Starokurov Y.V., Gun'ko V.M., Mikhlovsky S.V. Annihilation of the triplet excitons in the nanoporous glass matrices // *Journal of Luminescence*. 2013. -V.136. - P. 358-364.
69. Shelykh I., Malpuech G., Kavokin K. V., Kavokin A. V., Bigenwald P. Spin dynamics of interacting exciton polaritons in microcavities // *Phys. Rev. B* 2004. – V.70. – P. 115301.
70. Бодунов Е. Н., Berberan-Santos M. N. Влияние размеров полимерной цепи на перенос энергии между хромофорами, прикрепленными к концам цепи // *Оптика и спектроскопия*. 2014. –Т. 117. -№. – С. 226.
71. Кучеренко М.Г., Дюсембаев Р.Н., Измоденова С.В. // *Вестник Оренбургского государственного университета*, 2009, № 9, с. 125-131.
72. Кучеренко М.Г., Пеньков С.А. Спиновая динамика когерентных триплет-дублетных пар селективно реагирующих молекул во внешнем магнитном поле // *Химическая физика и мезоскопия*. - 2015.- Т. 17.- №3.- С. 437-448.
73. Кучеренко М.Г., Пеньков С.А. Влияние внешнего магнитного поля на скорость взаимной аннигиляции триплетных электронных возбуждений в наноструктурах с

- бистабильными пространственными состояниями. // *Химическая физика и мезоскопия*. 2014. -Том 16. -№4. – С. 574-587.
74. Steiner U.E., Ulrich T.. Magnetic field effects in chemical kinetics and related phenomena // *Chem. Rev.*, 1989. – V.89. – N.1. - pp. 51-147.
 75. Swenberg C.E., Geacintov N.E.. *Organic Molecular Photophysics* (Birks J.B., ed.). Vol. 1. New York: Wiley. (1973). pp. 489 – 564.
 76. Salikhov K., Molin Y.N., Sagdeev R.Z., Buchachenko A.L.. *Spin Polarization and Magnetic Field Effects in Radical Reactions* (Molin Y.M., ed.). Amsterdam: Elsevier (1984). p.419.
 77. Davis A.H., Busmann K.. Large magnetic field effects in organic light emitting diodes based on tris(8-hydroxyquinoline aluminum) (Alq3)/N,N'-Di(naphthalen-1-yl)-N,N'-diphenyl-benzidine (NPB) bilayers // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films.*, 2004. -V.22. – N.4. – pp. 1885-1891.
 78. Peng Q., Chen P., Li F.. Experimental investigation on the origin of magneto-conductance and magneto-electroluminescence in organic light emitting devices // *Synthetic Metals.*, 2013. – V.173. – pp. 31-34.
 79. Jia W., Chen Q., Chen Y., Chena L., Xiong Z.. Magneto-conductance characteristics of trapped triplet–polaron and triplet–trapped polaron interactions in anthracene-based organic light emitting diodes // *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016. – V.18. – pp. 30733-30739.
 80. Dyakonov V., Gauss N., Rijsler G., Karg S, Riess W., Schwoerer M.. Electron spin resonance in PPV-photodiodes: detection via photoinduced current // *Chem. Phys.*, 1994. - V.189. – N.3. – pp. 687-695.
 81. Kawai A., Shibuya K.. Energy Separation between Quartet and Doublet Spin States of Radical–Triplet Encounter Pairs; Unusual Ferromagnetic Interaction in a 1,1-Diphenyl-2-picrylhydrazyl and Triplet Coronene Pair // *J. Phys. Chem. A.*, 2002. – V.106. – N.51. – pp. 12305–12314.
 82. Taboubi O., Radaoui M., Saidi H., Ben Fredj A., Romdhane S., Egbe D.A.M., Bouchriha H.. Role of triplet-doublet quenching in organic magnetoconductance // *Organic Electronics.*, 2018. – V.62. – pp. 637-642.
 83. Yu J.Y., Chen I.W. P., Chen C.H., Lee S.J., Chen I.C., Lin C.S., Cheng C.H.. On the Nanoaggregated Emitter of All sp²-Hybridized Bistriphenylenyl in the Device Layout of Organic Light-Emitting Diodes // *J. Phys. Chem. C.*, 2008. - V.112. – N.8. – pp. 3097-3102.
 84. Chao Y.C., Chung C.H., Zan H.W., Meng H.F., Ku M.C.. High-performance vertical polymer nanorod transistors based on air-stable conjugated polymer // *Appl. Phys. Lett.*, 2011. – V.99. – N.23. – P. 233308.
 85. Liang W.W., Chang C.Y., Lai Y.Y., Cheng S.W., Chang H.H., Lai Y.Y., Cheng Y.J., Wang C.L., Hsu C.S.. Formation of Nanostructured Fullerene Interlayer through Accelerated Self-Assembly and Cross-Linking of Trichlorosilane Moieties Leading to Enhanced Efficiency of Photovoltaic Cells // *Macromolecules.*, 2013. – V.46. – N.12. – pp. 4781-4789.
 86. Y.S. Zhao, P. Zhan, J. Kim, C. Sun, J. Huang. Patterned Growth of Vertically Aligned Organic Nanowire Waveguide Arrays // *ACS Nano.*, 2010. – V.4. – N.3. – pp. 1630-1636.
 87. Avakian P., Merrifield R.E. Triplet Excitons in Anthracene Crystals—A Review // *Mol. Cryst.* 1968. - V.5. - №1. - pp. 37-77.
 88. Suna A.. Kinematics of Exciton-Exciton Annihilation in Molecular Crystals // *Phys. Rev. B.*, 1970. – V.1. – N.4. – pp. 1716-1738.
 89. Vega A.J., Fiat D.. Relaxation theory and the stochastic Liouville equation // *J. Mag. Res.*, 1975. – V.19. – N.1. – pp. 21-30.

90. Shushin A.I. Electron spin polarization in radical pair recombination in micelles. Cage and supercage models // *J. Chem. Phys.*, 1994. – V.101. – N.10. – pp. 8747-8756.
91. Kubarev, S.I The effect of high frequency magnetic fields on the recombination of radicals / Kubarev S.I., Pschenichnov E.A. // *Chem. Phys. Lett.*, 1974.- V. 2. - № 1. - P. 66 – 67.
92. Barhoumi T., Monge J.L., Mejatty M., Bouchriha H.. Short and long consecutive pairs model in the interpretation of MFE and F-ODMR experiments in molecular crystals // *Eur. Phys. J. B.*, 2007. – V.59. – pp. 167-172.
93. Emani P.S., et al. Combining Molecular and Spin Dynamics Simulations with Solid-State NMR: A Case Study of Amphiphilic Lysine–Leucine Repeat Peptide Aggregates // *J. Phys. Chem. B.*, 2019. – V.123. – N.51. – pp. 10915-10929.
94. Кучеренко М.Г., Пеньков С.А.. Материалы Всероссийской научно-методической конференции «Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры». Оренбургский государственный университет. (2017) 1796-1802.
39. Кучеренко М.Г. Кинетика диффузионно-ускоренной аннигиляции частиц в круговой или сферической области нанометрового радиуса // *Вестник ОГУ*. - 2017. - Т.207.- №7 С. 97-104.
95. Pen'kov S.A., Kucherenko M.G.. *Chemical Physics of Molecules and Polyfunctional Materials: Proceeding of Russian-Japanese Conference*. (2018), pp. 44-46.
96. Kubarev, S.I The effect of high frequency magnetic fields on the recombination of radicals / Kubarev S.I., Pschenichnov E.A. // *Chem. Phys. Lett.*, 1974.- V. 2. - № 1. - P. 66 – 67.
97. Kubarev, S.I Behavior of correlated radical pairs in constant and oscillating magnetic fields / Kubarev S.I., Pschenichnov E.A., Shustov A.S. // *Theoretical and experimental chemistry*, 1977.-V. 12.- № 4.-P. 329 – 335.
98. Kubarev, S.I. Resonance effect of a high-frequency magnetic field on the recombination probability of radical pairs in a liquid / Kubarev S.I., Sheberstov S.V. and Shustov A.S. // *Chem. Phys. Lett.*, 1980.- V. 73. - № 2. - P. 370-374.
99. Kubarev S.I., Pschenichnov E.A. The effect of high frequency magnetic fields on the recombination of radicals // *Chem. Phys. Lett.*, 1974. V. 2, № 1. P. 66 – 67.
100. Франкевич, Е.Л. Магнитный резонанс возбужденных комплексов с переносом заряда, регистрируемый по флуоресценции при комнатной температуре / Франкевич Е.Л., Приступа А.И. // *Письма в ЖЭТФ*, 1976.-Т.24.- № 7.- С. 397 – 400.
101. Lesin, V.I. Reaction yield detected magnetic resonance spectra of intermediate pairs of triplet excitations evolution of spectra during degeneracy of energy levels / Lesin V.I., Sakun V.P., Pristupa A.J., Frankevich E.L.// *Phys. Status solidi (b)*, 1977.- V. 84.-P. 513 – 520.
102. Frankevich, E.L. Magnetic resonance of short-lived intermediate complexes in the reaction of quenching of triplet excitons by radicals / Frankevich E.L., Lesin V.I., Pristupa A.I. // *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 1978.- V. 75.- № 2.-P. 415 – 426.
103. Anisimov O.A., Grigoryants V.M., Molchanov V.K., Molin Yu.N. Optical detection of ESR absorption of short-lived ion-radical pairs produced in solution by ionizing radiation // *Chem. Phys. Lett.*, 1979. V. 66, P. 265-268.
104. Trifunac A.D., Smith J.P. Optically detected time resolved epr of radical ion pairs in pulse radiolysis of liquids // *Chem. Phys. Lett.*, 1980. V. 73, P. 94-97.
105. Sharnoff M. ESR-Produced Modulation of Triplet Phosphorescence // *J. Chem. Phys.*, 1967. V. 46, P. 3263.
106. Schmidt, J., Hesselmann, I. A. M., de Groot, M. S., van der Waals, J. H. Optical detection of electron resonance transitions in phosphorescent quinoxaline // *Chem. Phys. Lett.*, 1967. V. 1, P. 434-436.

107. Von Schiitz J.U., Steudle W., Wolff H.C., Yakhot V. Time correlated delayed fluorescence — ODMR. Dynamics of triplet exciton annihilation in anthracene—tetracyanobenzene crystals // *J. Chem. Phys.*, 1980. V. 46, P. 53-65.
108. Сакун В.П., Шушин А.И., Балашов Е.М. Спектры RYDMR для реакций триплет-триплетной аннигиляции и фотогенерации триплетных пар в молекулярных кристаллах // *Химическая физика*. 2017. Т. 36, № 9. С. 3–10.
109. McGuinness L.P. et al. Quantum measurement and orientation tracking of fluorescent nanodiamonds inside living cells // *Nat. Nanotechnol.* 2011. V. 6, P. 358–363.
110. Igarashi R. et al. Real-Time Background-Free Selective Imaging of Fluorescent Nanodiamonds in Vivo // *Nano Lett.* 2012. V. 12, P. 5726–5732.
111. Kucsko G. et al. Nanometre-scale thermometry in a living cell // *Nature*. 2013. V. 500, P. 54–58.
112. Schirhagl R., Chang K., Loretz M. and Degen C.L. Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond: Nanoscale Sensors for Physics and Biology // *Annu. Rev. Phys. Chem.* 2014. V. 65, P. 83-105.
113. Rittweger E., Han K.Y., Irvine S.E., Eggeling C. and Hell S.W. STED microscopy reveals crystal colour centres with nanometric resolution // *Nature Photonics*. 2009. V. 3, P. 144-147.
114. Yoshinari Y, Mori S, Igarashi R, Sugi T, Yokota H, Ikeda K, Sumiya H, Mori I, Tochio H, Harada Y, Shirakawa M. Optically Detected Magnetic Resonance of Nanodiamonds In Vivo , Implementation of Selective Imaging and Fast Sampling // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2015. V. 15, № 2. P. 1014-1021.
115. Marco D., et al. Targeting Fluorescent Nanodiamonds to Vascular Endothelial Growth Factor Receptors in Tumor // *Bioconjugate Chem.* 2019. V. 30, № 3. P. 604–613.
116. Marchioni F., Chiechi R., Patil S., Wudl F., Chen Y., Shinar J. Absolute photoluminescence quantum yield enhancement of poly(2-methoxy 5-[2'2'-ethylhexyloxy]-pp-phenylenevinylene) // *Appl. Phys. Lett.* 2006. -V.89. – P. 061101.
117. Krasnovsky A.A. Jr., Ambartzumian R.V. Tetracene oxygenation caused by infrared excitation of molecular oxygen in air-saturated solutions: the photoreaction action spectrum and spectroscopic parameters of the $1\Delta_g \leftarrow 3\Sigma_g^-$ transition in oxygen molecules // *Chem. Phys. Lett.* 2004. – V.400. – pp. 531-535.
118. Krasnovsky A.A. Jr. Quantum yield of photosensitized luminescence and radiative lifetime of singlet ($1\Delta_g$) molecular oxygen in solutions // *Chem. Phys. Lett.* 1981. – V.81. – pp. 443-445.
119. Darmanyan A.P. Laser photolysis study of the mechanism of rubrene quenching by molecular oxygen // *Chem. Phys. Lett.* 1982. – V.86. – pp. 405-410.
120. Frankevich E.L., Tribel M.M., Sokolik I.A. Photoconductivity of sublimated rubrene films during oxidation. The magnetic field effect // *Phys. Stat. Sol. (b)* 1976. – V.77. – pp. 265–276.
121. Yan M., Rothberg L.J., Papadimitrakopoulos F., Galvin M.E., and Miller T.M. Defect Quenching of Conjugated Polymer Luminescence // *Phys. Rev. Lett.* 1994. – V.73. – pp. 744-747.
122. Frankevich E., Müller J.G., Lemmer U. Interaction of intermediate excited states and formation of free charge carriers under laser excitation of a conjugated polymer // *Chem. Phys.* 2002. – V.285. – pp. 13–29.
123. Gmeiner J., Karg S., Meier M., Rieß W., Strohrriegl P., Schworer M. Synthesis, electrical conductivity and electroluminescence of poly(p-phenylene vinylene) prepared by the precursor route // *Acta Polym.* 1993. – V.44. – pp. 201-205.

124. Cacialli F., Friend R.H., Moratti S.C., Holmes A.B. Characterization of properties of polymeric light-emitting diodes over extended periods // *Synth. Met.* 1994. – V.67. – pp. 157-160.
125. Papadimitrakopoulos F., Yan M., Rothberg L.J., Katz H.E., Chandross E. A., Galvin M.E. Thermal and Photochemical Origin of Carbonyl Group Defects in Poly-(P-Phenylenevinylene) // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1994. – V.256. – pp. 663-669.
126. Matveev M.Y., Darmanyanyan A.P. Determination of the lifetime of singlet oxygen with the kinetics of quenching of its luminescence after a laser flash in films of amorphous polymers *Russ. Chem. Bull.* 1987. – V.36. – pp. 1370–1373.
127. Gibson H.W., Pochan J.M. Chemical modification of polymers. 19. Oxidation of polyacetylene // *Macromolecules* 1982. – V.15. – pp. 242-247.
128. Abdou M. S. A., Holdcroft S. Mechanisms of photodegradation of poly(3-alkylthiophenes) in solution // *Macromolecules* 1993. – V.26. – pp. 2954-2962.
129. Holdcroft S. A photochemical study of poly(3-hexylthiophene) // *Macromolecules* 1991. - V24. - pp. 4834-4838.
130. Scurlock R.D., Wang B., Ogilby P.R., Sheats J.R., Clough R.L. Singlet Oxygen as a Reactive Intermediate in the Photodegradation of an Electroluminescent Polymer // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. – V.117. – pp. 10194-10202.
131. Kucherenko M.G. The role of spatial correlations in diffusion-controlled luminescent reactions // *Chem. Phys.* 1994. – V.179. – pp. 279-286.
132. Kucherenko M.G., Melnik M.P. The analysis of oxygen-induced change in the luminescence kinetics // *Pure Appl. Opt.* 1994. – V.3. – pp. 235-241.
133. Gautam, Bhoj R. Magnetic field effect on excited-state spectroscopies of π -conjugated polymer films / Bhoj R. Gautam, Tho D. Nguyen, Eitan Ehrenfreund and Z. Valy Vardeny // *Phys. Rev. B*, 2012. – V.85. – N.20. – P.5207.
134. Gautam, Bhoj R. Magnetic field effect spectroscopy of C60-based films and devices / Bhoj R. Gautam, Tho D. Nguyen, Eitan Ehrenfreund, and Z. Valy Vardeny // *J. Appl. Phys.*, 2013. – V.113. - N14. – P.3102.
135. Graupner W., Sacher M., Graupner M., Zenz C., Grampp G., Hermetter A. and Leising G., *MRS Online Proceedings Li-brary (OPL)* , Volume 488: Symposium J – Electrical, Optical & Magnetic Properties of Organic IV (1997) 789-794.
136. Frankevich E.L., Zorinians G.E., Chaban A.N., Triebel M.M., Blumstengel S., Kobryanskii V.M. Magnetic field effects on photoluminescence in PPP. Investigation of the influence of chain length and degree of order // *Chem. Phys. Lett.* 1996. – V.261. – pp. 545-550.
137. Ketsle G.A., Kucherenko M.G. Influence of magnetic field on delayed luminescence of oxygen-saturated dye solutions // *J. Appl. Spectrosc.* 1989. – V.51. – pp. 666-672.
138. Penkov S.A. Magnetic Field-Effect on Photoluminescence of Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (MEH-PPV) Nanoparticles in a Poly[vinyl butyral] Matrix // *J. Macromol. Sci. Part B: Phys.* 2020. – V.59. – pp. 366-375.
139. Bianchi R.F., Balogh D.T., Gonçalves D., Faria R.M., Irene E.A. Photo-oxidation Phenomenon of MH-PPV Films Studied by Ellipsometry and Infrared Spectroscopy // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 2002. – V.374. – pp. 457-462.
140. Ying-hui Wang, Ya-jing Peng, Yue-qi Mo, Yan-qiang Yang, Xian-xu Zheng Analysis on the mechanism of photoluminescence quenching in $\pi\pi$ -conjugated polymers in photo-oxidation process with broadband transient grating // *Appl. Phys. Lett.* 2008. – V.93. – P. 231902.
141. Kubarev S.I., Pshenichnov E.A., Shoostov A.S. Magnetic field effect on photooxidation rate of some aromatic hydrocarbons // *Chem. Phys. Lett.* 1972. – V.13. – pp. 485-487.

142. Кучеренко М.Г., Пеньков С.А. Особенности детектирования магнитного резонанса реакций триплетных молекул по аннигиляционной замедленной флуоресценции в наноструктурированных средах // Химическая физика и мезоскопия. 2019. - Т. 21. - № 2. - С. 278-289.
143. Kucherenko M.G., Penkov S.A. Triplet excitons quenching by doublet centers in a nanoreactor with an external magnetic field // Journal of Applied Spectroscopy. 2021. - Т. 88. - № 2. - С. 265-273.
144. Bobbert, P.A. Bipolaron Mechanism for Organic Magnetoresistance / P.A. Bobbert, T.D. Nguyen, F.W.A. van Oost, B. Koopmans, M. Wohlgenannt // Phys. Rev. Lett., 2007. – V.99. – N.21. – P. 6801.
145. Desai, P. Magnetoresistance and efficiency measurements of Alq3 -based OLEDs / P. Desai, P. Shakya, T. Kreouzis, W. P. Gillin, N. A. Morley, and M. R. J. Gibbs // Phys. Rev. B, 2007. – V.75. – N.9. – P. 4423.
146. Bergeson, J.D. Inversion of Magnetoresistance in Organic Semiconductors / J.D. Bergeson, V.N. Prigodin, D.M. Lincoln, and A.J. Epstein // Phys. Rev. Lett., 2008. – V.100. – N.6. – P. 7201.
147. Nguyen, T.D. Isotope effect in spin response of π -conjugated polymer films and devices / T.D. Nguyen, G. Hukic-Markosian, F.J. Wang, L. Wojcik, X.G. Li, E. Ehrenfreund, and Z. Valy Vardeny // Nat. Mater., 2010. – V.9. – P. 345.
148. Gautam, Bhoj R. Magnetic field effect on excited-state spectroscopies of π -conjugated polymer films / Bhoj R. Gautam, Tho D. Nguyen, Eitan Ehrenfreund and Z. Valy Vardeny // Phys. Rev. B, 2012. – V.85. – N.20. – P.5207.
149. Gautam, Bhoj R. Magnetic field effect spectroscopy of C60-based films and devices / Bhoj R. Gautam, Tho D. Nguyen, Eitan Ehrenfreund, and Z. Valy Vardeny // J. Appl. Phys., 2013. – V.113. - N14. – P.3102.
150. Кецле, Г.А. Влияние магнитного поля на замедленную люминесценцию кислородонасыщенных растворов красителей / Г.А. Кецле, М.Г. Кучеренко // Журнал прикл. спектр. 1989. - Т.51. - №1. - С.40-47.
151. Кучеренко, М.Г. Экситонные процессы в полимерных цепях: монография / М.Г. Кучеренко, В.Н. Степанов. - Оренбург: Университет, 2013. - 207 с.- ISBN 978-5-4417-0177-8.
152. Jingyi Xu, Ying Zhou, Guifang Cheng, Shuxian Liu, Meiting Dong and Chaobiao Huang 'Imperfect' conjugated polymer nanoparticles from MEH-PPV for bioimaging and Fe(III) sensing // Luminescence, 2015. – V.30. – N.4. - p. 451.
153. Wu C. F., Bull B., Szymanski C., Christensen K. and McNeill J. Multicolor Conjugated Polymer Dots for Biological Fluorescence Imaging // ACS Nano, 2008. – V.2. – N.11. - p. 2415.
154. Gesquiere A.J., Park S.J. and Barbara P.F. Hole-Induced Quenching of Triplet and Singlet Excitons in Conjugated Polymers // J. Am. Chem. Soc., 2005. – V.127. - p. 9556.
155. Monkman A.P., Burrows H.D., Hartwell L.J., Horsburgh L.E., Hamblett I and Navaratnam S. Triplet Energies of π -Conjugated Polymers // Phys. Rev. Lett., 2001. – V.86. - №7. - P. 1358.
156. Kohler A., Bassler H. Triplet states in organic semiconductors // Materials Science and Engineering R, 2009. – V.66. - p. 71.
157. Yan M., Rothberg L.J., Papadimitrakopoulos F., Galvin M.E., and Miller T.M. Defect Quenching of Conjugated Polymer Luminescence // Phys. Rev. Lett, 1994. – V.73. - p. 744.
158. Kucherenko M.G., Izmodenova S.V., Kruchinin N.Yu., Chmereva T.M. Change in the kinetics of delayed annihilation fluorescence during rearrangement of polymer-chain structure in a nanocavity of a solid adsorbent // High Energy Chemistry, 2009. – V.43. - №7. - p. 592.

159. Kucherenko M.G. et al. Kinetics of photoreactions in a regular porous nanostructure with cylindrical cells filled with activator-containing macromolecules // *Optics and Spectroscopy*, 2009. - V.107. - №3. - p. 480
160. Кучеренко М.Г., Гуньков В.В., Чмерева Т.М. // *Химическая физика*, 2006, т. 25, № 8, с. 88-96.
161. Кучеренко М.Г., Дюсембаев Р.Н. // *Химическая физика и мезоскопия*, 2010, т. 12, № 1, с. 112-119.
162. Bergeson J.D., Prigodin V.N., Lincoln D.M., and Epstein A.J. // *Phys. Rev. Lett.*, 2008, vol. 100, № 6, p. 7201.
163. Nguyen T.D., Hukic-Markosian G., Wang F.J., Wojcik L., Li X.G., Ehrenfreund E., and Vally Vardeny Z. // *Nat. Mater.*, 2010, vol. 9, p. 345.
164. Pecher J., Mecking S. // *Chem. Rev.*, 2010, vol. 110, p. 6260.
165. Кучеренко М.Г. Магнитополевое изменение скорости триплет-триплетной аннигиляции электронных возбуждений в наноструктурах с бистабильными пространственными состояниями // *Матер. Всеросс. научно-метод. конфер. «Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры»*. Оренбургский гос. ун-т. – Оренбург: ООО ИПК «Университет», 2014. - С. 1403 -1411.
166. Ibrayev N.Kh., Afanasyev D.A. Influence of magnetic field on delayed fluorescence of coumarin dye in Langmuir–Blodgett films // *Chemical Physics Letters*. 2012. -V.538. - P. 39-45.
167. Kramers H. Brownian motion in a field of force and the diffusion model of chemical reactions // *Physica*. 1940. V.7. N4. P. 284-304.
168. Lersch W., Michel-Beyerle M.E. Magnetic field effects on the recombination of radical ions in reaction centers of photosynthetic bacteria // *Chemical Physics*. 1983. V. 78, P. 115- 126.
169. Франкевич Е.Л., Приступа А.И., Лесин В.И. Двухкратные резонансные СВЧ-переходы в промежуточных комплексах реакции аннигиляции триплетных экситонов // *Письма в ЖЭТФ*. 1977. Т. 26, № 11. С.725-729.
170. Кучеренко М.Г., Неясов П.П. Особенности спиновой динамики и аннигиляции триплетных молекулярных возбуждений в нанореакторах с ферромагнитными частицами // *Химическая физика и мезоскопия*. 2018. Т. 20, № 1. С. 33-48.
171. Сакун В.П., Шушин А.И. Форма линии в молекулярных кристаллах в модели прыжковой миграции экситонов // *Химическая физика*. 1983. №9. –С. 1155-1164.
172. Сакун В.П., Шушин А.И. Влияние спиновой релаксации триплетов на форму линии их аннигиляции // *Химическая физика*. 1985. №. –С. 348-355.
173. Сагдеев Р.З., Салихов К.М., Молин Ю.Н. Влияние магнитного поля на процессы с участием радикалов и триплетных молекул в растворах // *Успехи химии*, 1977. – Т.46. - № 4. – с.569-601.
174. Shushin A.I. The relaxational mechanism of net CIDEP generation in triplet—radical quenching // *Chem. Phys. Lett.*, 1993. – V.208. – N.3-4. – pp. 173-178.
175. Corvaja C., Franco L., Toffoletti A. Electron spin polarization of doublet state species due to interaction with excited triplet states in single crystals // *Appl. Magn. Reson.*, 1994. – V.7. – pp. 257-269.
176. Кучеренко М.Г. Кинетика диффузионно-ускоренной аннигиляции частиц в круговой или сферической области нанометрового радиуса // *Вестник ОГУ*. - 2017. - Т.207.- №7 С. 97-104.
177. Porter G., Wilkinson F. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 264, N 1316 (1961) 1-18.

178. Gilmore E.H., Gibson G.E., McClure D.S. Absolute Quantum Efficiencies of Luminescence of Organic Molecules in Solid Solution // *J. Chem. Phys.* 1952. – V.20. – N.5. – pp. 829-836.
179. Burrows H.D. et al. S1~>T1 intersystem crossing in π -conjugated organic polymers // *J. Chem. Phys.* 2001. – V.115. – N.20. – pp. 9601-9606.
180. Теренин А.Н. «Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений». — Ленинград: Наука, 1967. — 616 p.
181. Mijoule C., Leclercq J. M. Theoretical investigations of the metastable triplet state of benzophenone // *J. Chem. Phys.* 1979. – V.70. – N.5. – pp. 2560-2568.
182. Екимов, А.И. Квантовый размерный эффект в трехмерных микрокристаллах полупроводников / Екимов А. И., Онущенко А. А. // *Письма в ЖЭТФ.* - 1981. - Т. 34. - С. 363-366.
183. Halperin, W.P. Quantum size effects in metal particles // *Rev. Mod. Phys.* 1986. V. 58, pp. 533-606.
184. Alivisatos, A.P. Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots // *Science* 1996, V. 271, 933. N 5251. pp. 933-937.
185. Кучеренко, М.Г. Особенности детектирования магнитного резонанса реакций триплетных молекул по аннигиляционной замедленной флуоресценции в наноструктурированных средах / М.Г. Кучеренко, С.А. Пеньков // *Химическая физика и мезоскопия.* 2019. Т. 21. № 2. С. 278-289.
186. Penkov, S.A. Magnetic Field-Effect on Photoluminescence of Poly[2-methoxy-5-(2-ethylhexyloxy)-1,4-phenylenevinylene] (МЕН-PPV) Nanoparticles in a Poly[vinyl butyral] Matrix // *J. Macromol. Sci. Part B: Phys.* 2020. V. 59, N 6. pp. 366-375.
187. Пеньков, С.А. Размерный эффект магнитного отклика фотореакций в органических полупроводниках // *Материалы Всероссийской научно-методической конференции «Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры».* Оренбургский государственный университет. 2019. С. 2931-2934.
188. Чмерева, Т.М. Безызлучательный перенос энергии экситонного возбуждения между монослоями j-агрегатов / Чмерева Т.М., Кучеренко М.Г. // *Известия высших учебных заведений. Физика.* 2018. Т. 61. № 2. С. 91-97.
189. Кучеренко, М.Г. Динамика энергообмена и релаксация возбуждений при сильном экситон-плазмонном взаимодействии в планарной наноструктуре из молекулярных j-агрегатов на металлической подложке / Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М. // *Оптика и спектроскопия.* 2018. Т. 125. № 2. С. 165-175.
190. Неясов, П.П. Синтез и стабилизация магнитных наночастиц магнетита для нанореакторов на основе Al₂O₃ и силохрома С-80 / Неясов П.П., Алимбеков И.Р. // *Материалы Всероссийской научно-методической конференции «Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры».* Оренбургский государственный университет. 2018. С. 2585-2593.
191. Кареев, В.П. Фотофизика полупроводникового полимерного нанокомпозита с фуллереном C[60] и эндоэдральным металлофуллереном HO@C[82] / И. Е. Кареев, В. П. Бубнов, Э. К. Алиджанов, С. Н. Пашкевич, Ю. Д. Лантух, С. Н. Летуга, Д. А. Раздобреев // *Физика твердого тела,* 2019. - Т. 62, № 1. - С. 164-171.
192. Dyakonov, V. Evidence for triplet interchain polaron pairs and their transformations in polyphenylenevinylene / V. Dyakonov, G. Rösler, M. Schwoerer, and E. L. Frankevich // *Phys. Rev. B* 1997. V. 56. P. 3852.
193. Swanson, L.S. Optically detected magnetic resonance study of polaron and triplet-exciton dynamics in poly(3-hexylthiophene) and poly(3-dodecylthiophene) films and solutions / L.S. Swanson, J. Shinar, and K. Yoshino // *Phys. Rev. Lett.* 1990. V. 65. P. 1140.

194. Partee, J. Delayed Fluorescence and Triplet-Triplet Annihilation in p-Conjugated Polymers / J. Partee, E.L. Frankevich, B. Uhlhorn, J. Shinar, Y. Ding, and T.J. Barton // *Phys. Rev. Lett.* 1999. V. 82, N. 18, pp 3673- 3676.
195. Пеньков, С.А. Экситонные и молекулярные спектры флуоресценции антрацена в пористых адсорбентах, коллоидных и гомогенных растворах / Пеньков С.А., Алимбеков И.Р., Неясов П.П., Кучеренко М.Г. // В сборнике: IX Международная конференция по фотонике и информационной оптике. Сборник научных трудов. 2020. С. 447-448.
196. Вавилов, С.И. Микроструктура света: (Исследования и очерки) // АН СССР. – М.: Изд-во АН СССР, 1950.