

КИНЕТИКА СТАТИЧЕСКОЙ АННИГИЛЯЦИИ КВАЗИЧАСТИЦ В ПОЛИДИСПЕРСНОЙ НАНОСТРУКТУРЕ

Исследованы особенности аннигиляции односортовых электронных возбуждений в полидисперсной пористой матрице. Показано, что специфическая структурная организация системы приводит к новым законам затухания импульсной люминесценции. Определены зависимости кинетики сигналов свечения от концентрации реагентов, параметров структуры и механизмов взаимодействия.

Процессы межмолекулярной передачи энергии электронного возбуждения имеют характерный радиус $\rho_{exc} \sim 0.5 \div 1$ нм для обменных реакций и $\rho_{ind} \sim 3 \div 5$ нм для индуктивно-резонансных [1]. По этой причине кинетика транспорта квазичастиц-возбуждений и их аннигиляции в дисперсных системах с неоднородностями нанометрового масштаба (полостями или плотными включениями) отличается от таковой в случае сплошной однородной среды. Концентрирование реагентов в микрообъемах дисперсной фазы приводит к повышению значимости приповерхностной области. Возрастает влияние границ поверхностей на развитие процесса. Это было наглядно продемонстрировано в работе [2], в которой исследовалась аннигиляционная замедленная флуоресценция молекул, солюбилизованных в равновеликих сферических мицеллах.

В данной работе мы рассматриваем особенности формирования кинетики аннигиляции электронных возбуждений в *полидисперсной* пористой матрице, на стенках полостей которой адсорбированы фотоактивные молекулы. Последние выполняют функцию центров локализации возбуждений и остаются неподвижными на протяжении всего времени процесса. Таким образом, будем рассматривать статическую аннигиляцию квазичастиц, пренебрегая миграцией возбуждения по молекулам адсорбата. Два возбужденных центра в поре взаимодействуют друг с другом на расстоянии $r \leq 2R$, где R – радиус шаровой полости, со скоростью U (вероятностью перехода в единицу времени), зависящей от этого расстояния $U = U(r)$. Очевидно, что в силу этой зависимости распределение пор по радиусу R со средним $\langle R \rangle \sim 0.5 \div 5$ нм будет приводить к специфическому кинетическому закону статического реагирования квазичастиц. Это связано с тем обстоятельством, что формально число потенциальных партнеров по аннигиляции для каждого выделенного в полости возбужденного центра увеличивается с возрастанием радиуса R . Для $R \gg \langle R \rangle$ будет возникать эффект насыщения в связи с конечностью эффективного радиуса взаимодей-

ствия ρ_{exc} или ρ_{ind} . Таким образом, специфическая кинетика тушения-аннигиляции должна наблюдаться в ультрадисперсных пористых материалах с $\langle R \rangle \sim 0.5 - 1$ нм – для процессов с обменным механизмом реагирования и скоростью $U_{exc}(r)$, и в структурах большего масштаба пористости с $\langle R \rangle \sim 3 - 5$ нм и выше – для процессов с индуктивным (диполь-дипольным) механизмом и скоростью $U_{ind}(r)$.

В случае плоской неограниченной поверхности при статистически однородном распределении на ней возбужденных центров ($n_0 = const$) исчезают распределения по N_0 и R . Кинетика средней по поверхности плотности $n(t)$ возбуждений определяется тогда замкнутой системой уравнений [3], которые содержат парную корреляционную функцию $f(r,t)$ для системы частиц, участвующих в реакции $A + A \rightarrow 0$

$$\frac{d}{dt}n(t) = -\frac{1}{\tau_c}n(t) - K(t)n^2(t), \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}f(r,t) = -U(r)f(r,t) + 2nf(r,t) \cdot [K(t) - \int U(r')f(r',t)f(r'',t)d^2r'], \quad (2)$$

где $K(t) = \int U(r)f(r,t)d^2r$ – удельная скорость бимолекулярной реакции; τ_c – собственное время жизни возбужденного центра.

При записи (2) для расцепления трехчастичных корреляторов использовано суперпозиционное приближение Кирквуда. Получить точное аналитическое решение системы (1)-(2) представляется проблематичным. В то же время нет принципиальных препятствий для использования численных методов [4] и развития приближенных подходов. Решение задачи (1)-(2) позволяет представить кинетику статической аннигиляции идентичных центров на плоской поверхности, не апеллируя к статистическим распределениям.

Очевидно, что при $\langle R \rangle \gg \rho_{exc}$ или ρ_{ind} временное развитие процессов в пористой структуре будет следовать зависимостям, определяемым уравнениями (1)-(2) на плоскости. Таким образом, задача (1)-(2) представляет собой тестовый вариант

кинетики, с которым можно сравнивать результаты моделирования, адресованного наноструктурам, и к которому должна сводиться кинетика пористой системы при увеличении размеров пор.

При рассмотрении пористых структур в большинстве случаев полагают, что число молекул люминофора, попавших в отдельную полость (и соответственно число N_0 возбужденных центров в полости), подчинено распределению Пуассона [2, 3]. Для уменьшения числа варьируемых параметров задачи будем считать, что во всех полостях, независимо от их радиуса R , устанавливается единая средняя поверхностная плотность возбужденных центров $\langle n_0 \rangle = \langle N_0(R) \rangle / (4\pi R^2) = \text{const}$, сразу после δ -импульсного лазерного возбуждения системы. Это представляется разумным в предположении о контролируемости величины $\langle n_0 \rangle$ числом «посадочных мест» на единицу поверхности сорбента. Таким образом, среднее $\langle N_0(R) \rangle$ является параметром пуассоновского распределения, а средний радиус $\langle R \rangle$ – параметром распределения по размерам пор.

Относительно вида последнего распределения могут быть использованы различные соображения и вытекающие из них соответствующие модели. Мы остановим свой выбор на логнормальном распределении, которое широко применяется для анализа свойств наноструктур [5]. Аргументом в его пользу служит доказанный акад. А.Н. Колмогоровым факт подчинения логнормальному закону распределений частиц по фракциям при дроблении. Если технология получения пористого материала опирается на использование полидисперсных фракций наночастиц, разумно полагать, что и размеры пор образованного из них конгломерата будут следовать аналогичному закону распределения (рис. 1).

Логнормальное распределение по радиусу R имеет вид

$$p(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}} \left(\frac{R_0}{R} \right) \exp \left\{ - \frac{[\ln(R/R_0) - \alpha]^2}{2\sigma^2} \right\}, \quad (3)$$

где R_0 – характерный масштаб пор наноструктуры; $\alpha = \langle \ln(R/R_0) \rangle$; σ^2 – дисперсия распределения.

Если молекулы люминофора размещены по наноячейкам случайно и независимо, то начальное распределение $P(N_0 | R)$ возбужденных центров по порам является пуассоновым

$$P(N_0 | R) = \frac{\langle N_0(R) \rangle^{N_0} \exp[-\langle N_0(R) \rangle]}{N_0!}; \quad (4)$$

$$\langle N_0(R) \rangle = 4\pi R^2 \langle n_0 \rangle.$$

Кинетические уравнения (1-2) для отдельной сферической полости радиуса R , с начальным числом возбуждений N_0 в ней, содержат зависимость поверхностной плотности возбужденных центров $n(t | N_0)$ от параметра N_0 , а выражение для удельной скорости реакции $K(t)$ принимает вид

$$K(t | R) = R^2 \int_{\delta\theta(R)}^{\pi} U(r(\theta)) f(r(\theta), t) 2\pi \sin \theta \, d\theta, \quad (5)$$

где $r(\theta) = R\sqrt{2(1 - \cos \theta)}$ – расстояние между точками локализации 2-х возбужденных центров на сфере (рис. 1б).

Интегрирование в (5) по углу эквивалентно интегрированию по поверхности сферы S_R за вычетом «пятна непроницаемости» – круговой области радиуса $r_0 = R\delta\theta$; $\delta\theta(R)$ – угол раствора конуса «запрещенной зоны» – в модели, учитывающей собственные размеры r_0 молекулы люминофора, ограничивающие сближение центров при размещении их в полости.

Интегральное слагаемое в (2) содержит конфигурационные параметры трех центров на поверхности полости S_R

$$2n(t | N_0) f(r, t) \int_{S_R} U(r_{13}) f(r_{13}, t) f(r_{23}, t) d^2 r_3. \quad (6)$$

Подинтегральные множители в (6) зависят от расстояний между частицами 2 и 3, а также 1 и 3. Расстояние r между частицами 1 и 2 входит в интеграл как параметр, поскольку интегрирование ведется лишь по местоположениям частицы 3. Для удобства записи интеграла выберем систему отсчета наиболее симметричным для данного случая образом (рис. 1б). В выбранной системе координат частицы 2 и 3 лежат в плоскости рисунка, симметрично относительно вертикального диаметра сферы. По этой причине их сферические координаты: $\theta = \vartheta, \varphi = 0$ и $\theta = \vartheta, \varphi = \pi$. Тогда

$$r_1 (R \sin \vartheta, 0, R \cos \vartheta)$$

$$r_2 (-R \sin \vartheta, 0, R \cos \vartheta)$$

$$r_3 (R \sin \theta \cos \varphi, R \sin \theta \sin \varphi, R \cos \theta)$$

Декартово представление евклидовой метрики

$$r_{ij} = \sqrt{(x_j - x_i)^2 + (y_j - y_i)^2 + (z_j - z_i)^2}$$

позволяет просто определить расстояние между частицами через углы сферической системы координат

$$r_{\pm,3} = R\sqrt{(\sin\theta\cos\varphi \pm \sin\vartheta)^2 + (\sin\theta\sin\varphi)^2 + (\cos\theta - \cos\vartheta)^2}; \quad (8)$$

$$r = r_{+} = r_{12} = 2R \sin \vartheta$$

Знак «минус» в (8) относится к частице 1, а знак «плюс» – к частице 2.

Расчет интеграла в (6) тогда может быть относительно просто осуществлен, если все подинтегральные функции заданы заранее. Именно так и обстоит дело при решении интегро-дифференциального уравнения (6) методами итераций.

В нулевом приближении уравнение (2) решается в пренебрежении интегральными слагаемыми

$$f^{(0)}(r, t) = \exp[-U(r)t]; \quad (9)$$

$$K^{(0)}(t | R) = R^2 \int_{\partial\theta(R)}^{\pi} U(r(\theta)) \exp[-U(r(\theta))t] 2\pi \sin \theta \, d\theta \quad (10)$$

и уравнение (1) может быть использовано для расчета среднеполостной концентрации $n^{(0)}(t)$ в нулевом приближении

$$\frac{d}{dt} n^{(0)}(t) = -\frac{1}{\tau_c} n^{(0)}(t) - K^{(0)}(t) [n^{(0)}(t)]^2. \quad (11)$$

После нахождения функции $n^{(0)}(t)$ на основе (2) может быть записано уравнение для парной корреляционной функции $f^{(1)}(r, t)$ в первом приближении

$$\frac{\partial}{\partial t} f^{(1)}(r, t) = -U(r) f^{(1)}(r, t) + 2n^{(0)} f^{(1)}(r, t) [K^{(0)}(t) - \int U(r_{23}) f^{(0)}(r_{23}, t) f^{(0)}(r_{13}, t) d^2 r_3]. \quad (12)$$

Интеграл в (12)

$$Q^{(0)}(r, t) = \int U(r_{23}) f^{(0)}(r_{23}, t) f^{(0)}(r_{13}, t) d^2 r_3$$

может быть рассчитан непосредственно, т. к. все функции, в него входящие, уже заранее определены. В результате интегрирования по всем доступным для частицы 3 местоположениям на сфере получаем функцию $Q^{(0)}(r, t)$, которая, помимо времени t , зависит лишь от расстояния между частицами 1 и 2: $r_{12} = r$. Тогда решение для парной корреляционной функции $f^{(1)}(r, t)$ первого приближения может быть записано в виде

$$f^{(1)}(r, t) = \exp \left[-U(r)t + 2 \int_0^t n^{(0)}(\tau) [K^{(0)}(\tau) - Q^{(0)}(r, \tau)] d\tau \right]. \quad (13)$$

Использование последнего выражения для расчета удельной скорости аннигиляции по формуле (5) дает функцию $K^{(1)}(t)$ первого приближения. Подстановка ее в (1) позволяет определить плотность $n^{(1)}(t)$, на чем первый этап итерационной процедуры можно считать завершенным. При необходимости он может быть продолжен без видимых ограничений, однако заметим, что уже первый цикл итерации приводит к качественно иному виду скорости $K^{(1)}(t)$, поскольку, как следует из (13), у

$K^{(1)}(t)$ появляется параметрическая зависимость от уровня накачки n_0 : $K^{(1)}(t) = K^{(1)}(t | n_0)$. В нулевом приближении $K^{(0)}(t)$ такая зависимость отсутствовала. В итоге в приближениях выше нулевого это приводит к тому, что степень нелинейности уравнения (1) эффективно становится более высокой, чем вторая. На этот результат уже указывали в ряде публикаций некоторые авторы [6, 7], хотя их аргументация выстраивалась на совершенно ином материале.

Кинетическое уравнение для поверхностной плотности $n^{(k)}(t)$ возбужденных центров, записанное в k -м приближении (результат k итерационных циклов) для отдельной полости радиуса R с начальным числом N_0 возбуждений имеет вид

$$\frac{d}{dt} n^{(k)}(t | N_0) = -\frac{1}{\tau} n^{(k)}(t | N_0) - K^{(k)}(t | R) [n^{(k)}(t | N_0)]^2. \quad (14)$$

Функция $K^{(k)}(t | R)$ представляет собой « k »-ю итерацию удельной скорости аннигиляции, рассчитанную на основе (5) по определенной до этого парной корреляционной функции $f^{(k)}(r, t)$, удовлетворяющей уравнению, аналогичному (12). Для упрощения записи далее мы опускаем индекс, указывающий шаг итерации, полагая, что в расчетах используется приближение заданного уровня. Уравнение (14) представляет собой дифференциальное уравнение типа Бернулли. Его решение в квадратурах имеет вид

$$n(t | N_0) = n_0 \frac{\exp(-t/\tau_c)}{1 + n_0 S(t | R)}; \quad S(t | R) = \int_0^t K(\tau | R) \exp(-\tau/\tau_c) d\tau, \quad (15)$$

где $S(t|R)$ – растущий со временем размер аннигиляционной области, в данной задаче имеющей размерность площади; $n_0 = N_0 / 4\pi R^2$ – начальная плотность возбужденных центров в поре.

В упрощенном подходе, при использовании понятия фронта аннигиляционной реакции, считаем, что превращение *достоверно* осуществляется в предельно узкой, приграничной фронту зоне, так, что на поверхности фронта $U(r)t = 1$. Разрешая это уравнение относительно r , получаем закон движения $r_f(t)$ фронта во времени. Тогда вместо плавного перехода от 0 до 1, отвечающего зависимости $f(r, t)$, получаем прямоугольную ступеньку $\Theta[r - r_f(t)]$ – функцию Хэвисайда триггерного типа, с переключением в «плавающей» точке $r = r_f(t)$. Использование ступенчатой тетра-фун-

кции существенно упрощает расчет интегралов и может обеспечить приемлемую точность оценочных расчетов. Так, вместо формулы (5), например, получаем

$$K(t|R) = R^2 \int_{\delta\theta(R)}^{\pi} U(r(\theta)) \Theta[r(\theta) - r_f(t)] 2\pi \sin \theta \, d\theta. \quad (16)$$

В случае обменного механизма реагирования

$$U(r) = U_0 \exp[-2(r - r_0)/L]. \quad (17)$$

Тогда закон распространения фронта реакции принимает вид

$$r_f^{exc}(t) = r_0 + (L/2) \ln(U_0 t); \quad t \geq U_0^{-1}. \quad (18)$$

В случае индуктивно-резонансной реакции (диполь-дипольное реагирование возбужденных центров)

$$U(r) = U_0 (r_0/r)^6 \quad (19)$$

для $r_f(t)$ получаем простую зависимость

$$r_f^{ind}(t) = r_0 \sqrt[6]{U_0 t},$$

а с учетом равенства

$$R \sqrt{2(1 - \cos \vartheta(t))} = r_0 \sqrt[6]{U_0 t}$$

приходим к временной зависимости углового «обзора» зоны реакции

$$\vartheta(t) = \arccos \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{r_0}{R} \right)^2 \sqrt[6]{U_0 t} \right]. \quad (20)$$

Триплет-триплетная аннигиляция и замедленная флуоресценция

В случае аннигиляции триплетных возбуждений $T + T \rightarrow S_1 + S_0$ локальная спиновая мультиплетность молекул-реагентов изменяется, что в большинстве случаев обуславливает протекание реакции по обменно-резонансному механизму. Исключения из этого правила могут иметь место лишь когда молекулы содержат тяжелые атомы и из-за сильного спин-орбитального взаимодействия одномолекулярные чистые спиновые состояния перемешиваются. Свечение люминофора, сопровождающее реакцию $T+T$, наблюдается в спектральной полосе его флуоресценции, т. к. соответствует переходам $S_1 \rightarrow S_0$, но имеет «затяжной» характер («замедленная флуоресценция»).

Выражение для интенсивности сигнала замедленной флуоресценции (ЗФ) от отдельной полости радиуса R может быть записано в виде

$$I_{DF}(t|R, N_0) = \frac{1}{2} \phi p_s 4\pi R^2 K_{exc}(t|R) n_T^2(t|N_0), \quad (21)$$

где ϕ – квантовый выход флуоресценции; p_s – квантовая эффективность образования S_1 -состояния в реакции ТТА. Удельная скорость аннигиляции определяется формулами (5) или (16), а закон распада Т-центров $n_T(t)$ – формулами (15). Множитель $R^2 K_{exc}(t|R) \sim R^4$ обеспечивает относительно высокий вклад полостей с большим радиусом в интегральную интенсивность замедленной флуоресценции $I_{DF}(t)$.

Интегральная интенсивность замедленной флуоресценции пористой наноструктуры представляет собой усреднение парциального сигнала (21) по логнормальному распределению $p(R)$ (3) радиуса полости и пуассоновскому распределению $P(N_0|R)$ (4) начального числа N_0 возбужденных Т-центров в группе полостей радиуса R :

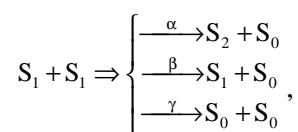
$$I_{DF}(t) = \sum_{N_0=2}^{N_{max}} \int_0^{\infty} I_{DF}(t|R, N_0) p(R) P(N_0|R) d(R/R_0), \quad (22)$$

$$I_{DF}(t) = \frac{1}{2} \phi p_s 4\pi R_0^4 \sum_{N_0=2}^{\infty} \int_0^{\infty} n_T^2(t|N_0) \left(\frac{R}{R_0} \right)^2 \cdot K_{exc}(t|R) p(R) P(N_0|R) d(R/R_0).$$

Результаты расчетов зависимостей $I_{DF}(t)$, полученные на основе выражений (16)-(18), (21)-(22), представлены на рис. 2-5. Анализ данных приведен в заключительной части статьи.

Синглет-синглетная аннигиляция и нелинейное тушение флуоресценции

Процессы аннигиляции синглетных возбуждений могут быть реализованы по различным каналам



но в каждом из вариантов на выходе населенность S_1 -состояний уменьшается. Характерный временной масштаб, лимитирующий протекание такой реакции, определяется временем жизни τ_s ($\tau_s \ll \tau_T$) S_1 -состояния. Парная аннигиляция S_1 -состояний, в отличие от ТТА, не приводит к появлению какого-то дополнительного свечения. Однако наличие этого процесса может быть установлено по сублинейной зависимости сигнала флуоресценции от интенсивности накачки. Уравнения (1)-(2) по-прежнему справедливы и для описания кинетики гибели аннигилирующих S -возбужденных. Достаточно лишь положить в них $\tau = \tau_s$ и $U(r) = U_{ind}(r)$. Формулы (15) в данном случае оп-

ределяют не только закон дезактивации S-возбуждений, но и в силу следующего равенства для интенсивности $I(t)$ флуоресценции

$$I(t) = [\dot{n}_S(t)]_{\text{rad}} = (\varphi / \tau_S) n_S(t),$$

позволяют записать закон затухания парциального сигнала флуоресценции от выделенной полости

$$I(t | R, N_0) = 4\pi R^2 \frac{\varphi}{\tau_S} \frac{n_0 \exp(-t/\tau_S)}{1 + n_0 S_{\text{ind}}(t | R)};$$

$$S_{\text{ind}}(t | R) = \int_0^t K_{\text{ind}}(\tau | R) \exp(-\tau/\tau_S) d\tau. \quad (23)$$

Из (23) следует, что в отличие от (21) парциальная интенсивность $I(t | R)$ содержит лишь одну R-зависящую функцию $S_{\text{ind}}(t | R) \sim R^2$ и общий множитель $4\pi R^2$. В результате можем записать $I(t | R) \sim R^2 / (1 + f(t)R^2)$, что характеризует вес емких пор в формировании суммарного сигнала свечения.

Интегральная интенсивность люминесценции полидисперсной наноструктуры будет характеризоваться следующим законом затухания

$$I(t) = \sum_{N_0=1}^{N_{\text{max}}} \int_0^{\infty} I(t | R, N_0) p(R) P(N_0 | R) d(R/R_0), \quad (24)$$

$$I(t) = 4\pi \frac{\varphi}{\tau_S} R_0^2 \sum_{N_0=1}^{\infty} \int_0^{\infty} n_S(t | N_0) \left(\frac{R}{R_0}\right)^2 p(R) P(N_0 | R) d(R/R_0).$$

Графики расчетных зависимостей интенсивности $I(t)$ флуоресценции представлены на рис. 6 и обсуждаются в следующем разделе.

Результаты и обсуждение

На рис. 2 и 4-5 представлены временные зависимости интенсивности $I_{\text{DF}}(t)$ замедленной флуоресценции пористой наноструктуры, содержащей молекулы люминофора, при различных параметрах распределений. Так при среднем радиусе поры $\langle R \rangle = 1$ нм (рис. 2) с увеличением дисперсии логнормального распределения σ от 0.25 до 2 заметно увеличивается скорость затухания сигнала свечения. Рост дисперсии σ смещает максимум распределения в область малых R (рис. 3). Для пор такого радиуса характерен ускоренный закон аннигиляционной дезактивации, поэтому увеличение доли малых пор в суперпозиции (22) определяет общий быстрозатухающий характер временной зависимости $I_{\text{DF}}(t)$. Однако увеличение среднего радиуса поры на порядок ($\langle R \rangle = 10$ нм) приводит к полному исчезновению

эффекта зависимости кинетики от параметра распределения σ (кривые затухания неразличимы на графике). Как отмечалось в начале статьи, крупномасштабные поры, радиус которых существенно превышает ферстеровский радиус реакции, в кинетическом смысле эквивалентны плоской двумерной структуре. При одинаковой начальной поверхностной плотности T-центров законы дезактивации возбуждений в таких порах будут совпадать.

Аналогичная картина наблюдается при рассмотрении влияния параметра r_0 на характер затухания интенсивности ЗФ (рис. 4.). Уменьшение расстояния r_0 максимального сближения реагентов при фиксированной скорости U_0 элементарного акта фактически эквивалентно снижению эффективности взаимодействия T-центров. Увеличение r_0 ведет к росту скорости затухания люминесцентного сигнала. Но, как и в предыдущем случае, увеличение среднего радиуса пор до 10 нм практически нивелирует этот эффект.

На рис 5. показано изменение закона затухания сигнала ЗФ при увеличении среднего радиуса $\langle R \rangle$ пор от 1 до 10 нм и дисперсии $\sigma = 2$. Как и в случае, когда варьировалась дисперсия, нижняя кривая (быстрое затухание) отвечает системе с малым размером пор (1 нм). Переход к $\sigma = 0.25$ приводит к тому, что ускоренное затухание в малых порах не дает заметного вклада в общую картину дезактивации, и обе кривые совпадают.

Концентрационный эффект (интенсивность накачки) и влияние пуассоновского распределения частиц по порам исследовались нами в предыдущих работах [2-3], поэтому здесь отметим лишь, что с ростом концентрации аннигилирующих центров различия в кривых затухания $I_{\text{DF}}(t)$ будут увеличиваться. Это подтверждают и проведенные нами расчеты. Отдельное исследование представляет собой учет в кинетике аннигиляции квазичастиц пространственных корреляций высших порядков, который приводит к зависимости эффективной скорости реагирования $K(t)$ от накачки. Такая работа проводится нами в настоящее время, и ее результаты будут вскоре представлены в печати.

Кривые временного спада интенсивности $I(t)$ быстрой – «обычной» флуоресценции, определяемые аннигиляцией синглет-возбужденных центров, представлены на рис. 6. Все наблюдаемые для кинетики ЗФ наноструктурные эффекты проявляют себя в случае S-S-аннигиляции прямо противоположным образом. Так, при $\langle R \rangle = 1$ нм кривые $I(t)$ построенные для различных значений параметров

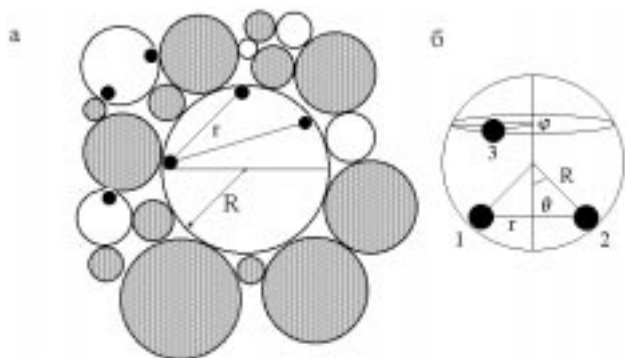


Рисунок 1. Структура полидисперсной пористой матрицы, образованной из разнокалиберных фракций наночастиц. (а): R – радиус произвольной сферической полости, r – расстояние между адсорбированными молекулами люминофора; (б) – трехчастичный кластер из возбужденных центров в сферической полости и выбор системы отсчета угловых координат.

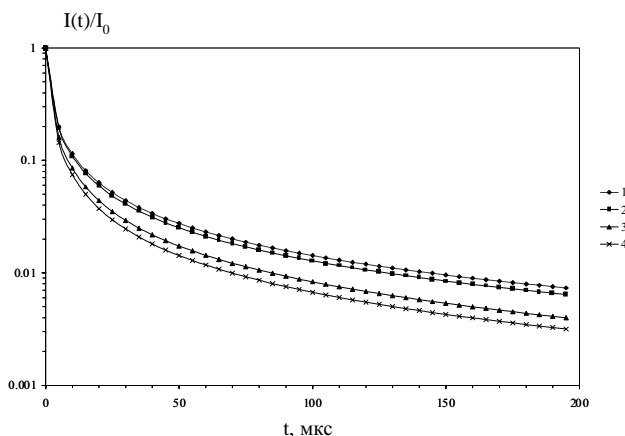


Рисунок 2. Временные зависимости интенсивности $I_{DF}(t)$ аннигиляционной замедленной флуоресценции молекул, адсорбированных в полидисперсной пористой наноструктуре, при различных величинах дисперсии σ логнормального распределения радиуса пор: $\sigma = 0,25$ (1), $0,5$ (2); 1 (3) и 2 (4).
Значения других параметров: $\langle R \rangle = 1$ нм; $U_0 = 10^6$ с $^{-1}$; $\tau_T = 4 \cdot 10^{-3}$ с; $L = 1$ нм; $r_0 = 0,4$ нм; $\langle n_0 \rangle = 3 \cdot 10^{12}$ см $^{-2}$; $\alpha = \langle \ln(R/R_0) \rangle = 1,6$.

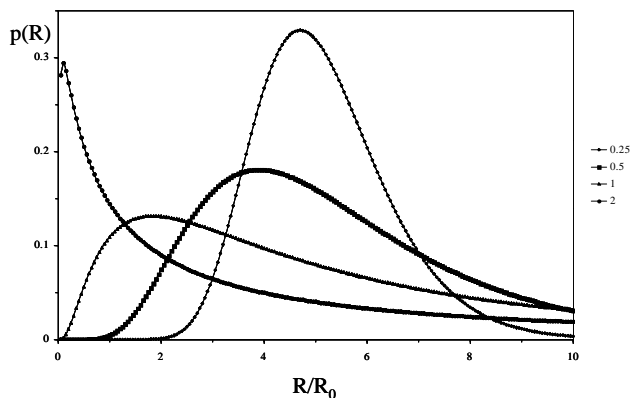


Рисунок 3. Кривые логарифмически нормального распределения радиуса пор. Рост дисперсии σ смещает максимум распределения в область малых R : $\sigma = 0,25$ (1), $0,5$ (2); 1 (3) и 2 (4).

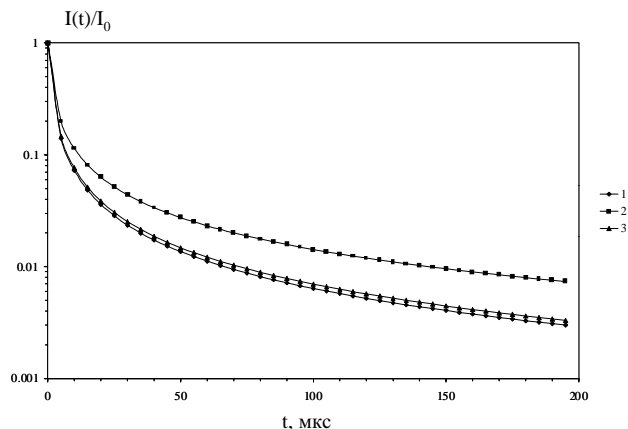


Рисунок 4. Временные зависимости интенсивности $I_{DF}(t)$ аннигиляционной замедленной флуоресценции активированной наноструктуры при различных величинах радиуса r_0 пары возбужденных Т-центров: $r_0 = 0,3$ (1), $0,4$ (2) и $0,5$ нм (3). $\sigma = 0,25$. Значения остальных параметров те же, что и для рис. 2.

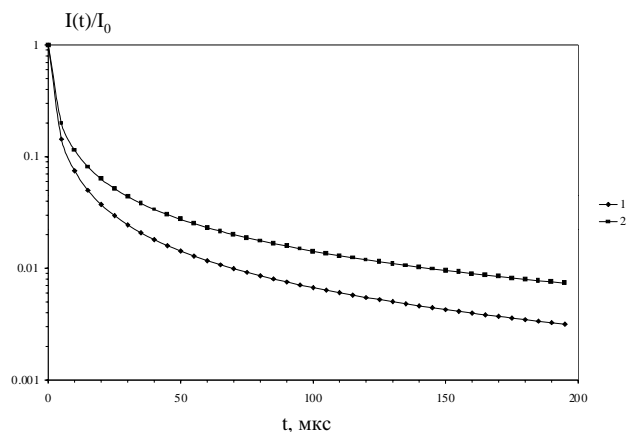


Рисунок 5. Временные зависимости интенсивности $I_{DF}(t)$ аннигиляционной замедленной флуоресценции активированной наноструктуры при различных величинах среднего радиуса $\langle R \rangle$ пор: $\langle R \rangle = 1$ (1) и 10 нм (2). $\sigma = 2$. Значения остальных параметров, те же, что и для рис. 2.

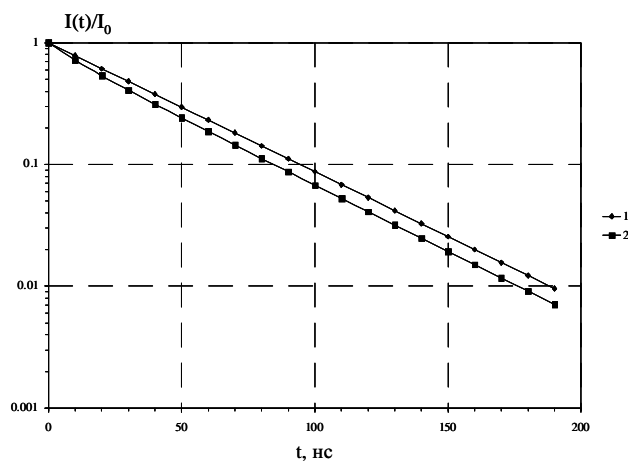


Рисунок 6. Временные зависимости интенсивности $I(t)$ флуоресценции наноструктуры, при парной аннигиляции центров свечения, для различных величин среднего радиуса $\langle R \rangle$ пор: $\langle R \rangle = 1$ (1) и 10 нм (2). $\sigma = 0,25$. Значения других параметров: $\tau_S = 4 \cdot 10^{-8}$ с; $r_F = 4$ нм; $\langle n_0 \rangle = 3 \cdot 10^{12}$ см $^{-2}$; $\alpha = \langle \ln(R/R_0) \rangle = 1,6$.

практически неразличимы. С другой стороны, в крупномасштабных наноструктурах с $\langle R \rangle = 10$ нм изменение дисперсии σ и ферстеровского радиуса ρ_{ind} аннигиляции приводит к заметной трансформации закона затухания $I(t)$. Соответственно также иначе ведут себя временные зависимости интенсивности свечения при изменении σ : все кривые сливаются в одну при больших дисперсиях ($\sigma=2$) и расходятся при $\sigma=0,25$ для $\langle R \rangle = 1$ нм и $\langle R \rangle = 10$ нм (рис. 6). В крупнопористой структуре

более заметно отклонение от экспоненциального закона затухания, чем в микропористой.

Экспериментальное изучение кинетики аннигиляции односортовых возбуждений в наноструктурах может производиться как непосредственным измерением временных зависимостей сигналов ЗФ после импульсной или модулированной активации системы [2], так и измерением квантового выхода люминесценции с использованием источника стационарной накачки [8].

Список использованной литературы:

1. Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Ленинград: Наука, 1977. – 311 с.
2. Кучеренко М.Г. Кинетика статического нелинейного самогашения люминесценции в коллоидных системах // Коллоидный журнал. 1998. – Т. 60. – №3. – С. 398-406.
3. Кучеренко М. Г. Кинетика нелинейных фотопроцессов в конденсированных молекулярных системах. Оренбург: ОГУ, 1997. – 386 с.
4. Kotomin E., Kuzovkov V. Many-particle effects in kinetics of bimolecular diffusion – controlled reactions // Chem. Phys. Let. 1985. - V.117. – №3. – P. 266-270.
5. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. М.: Физматлит, 2000. – 224 с.
6. Бендерский В.А., Брикенштейн В.Х., Кожушнер М.А., Кузнецова И.А., Филиппов П.Г. Нелинейное тушение флуоресценции локализованных электронных возбуждений при их высокой плотности в молекулярных кристаллах // Ж. exper. теорет. физ. 1976. Т. 70. N2. С. 521-530.
7. Кузовков В.Н. Диффузионный хаос в стохастической модели Лотка – Вольтерра // Теорет. и эксперим. химия. 1988. – Т.24. – №1. – С. 1-8.
8. Кучеренко М.Г. Квантовый выход люминесценции молекулярных систем: примесное тушение и взаимная дезактивация возбуждений // Вестник Оренбургск. гос. ун-та. 2002. – №2 (10). – С. 14.