

**Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М.**Центр лазерной и информационной биофизики  
Оренбургского государственного университета  
E-mail: rphys@mail.osu.ru

## **ФОРМА ИМПУЛЬСА КРОСС-АННИГИЛЯЦИОННОЙ ЗАМЕДЛЕННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ КРАСИТЕЛЕЙ В КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ НАНОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛАХ**

Разработана математическая модель кинетики реакции кросс-аннигиляции электронных возбуждений молекул кислорода и органических люминофоров, протекающей в сферической нанополости. Модель учитывает латеральную диффузию молекул кислорода в приповерхностном слое поры и их десорбцию во внутреннюю область ячейки. Показано, как влияют режимы латеральной миграции и десорбции молекул  $O_2$  на формирование импульсного сигнала замедленной флуоресценции молекул люминофора.

**Ключевые слова:** реакция кросс-аннигиляции, латеральная диффузия, нанопоры, замедленная флуоресценция, поверхностный потенциал.

Процессы с участием электронно-возбужденных молекул, протекающие в системах с ограниченной геометрией: на поверхностях раздела фаз, в пористых структурах и коллоидах, служат, в последние годы, объектом повышенного внимания исследователей в связи с развитием молекулярной электроники, наноплазмоники и оптики наноструктур [1, 2]. В частности, для зондирования структуры неоднородных сред используются бимолекулярные зонды, действие которых основано на безызлучательном переносе энергии электронного возбуждения между специально введенными в систему молекулами люминофоров [3, 4]. Как показано в работах [5, 6], на кинетику фотопроцессов в пористых материалах существенное влияние оказывают флуктуационные и размерные эффекты, а также особенности взаимодействия реагентов с поверхностью пор.

В кинетике фотореакций с участием молекулярного кислорода в нанопористых структурах важную роль играет как диффузия кислорода, так и процессы его адсорбции-десорбции в отдельной полости. В прикладных задачах часто встречается и используется реакция кросс-аннигиляции электронных возбуждений, локализованных на подвижном (молекула кислорода) и фиксированном (молекула люминофора) носителях [7, 8]. Так, в работе [9] была построена математическая модель кинетики реакции кросс-аннигиляции молекул кислорода с красителями, которая протекает в сферической нанополости. В модели рассматривалась радиальная диффузия возбужденных мо-

лекул кислорода в потенциальном поле, создаваемом атомами пористой матрицы внутри полости. Была установлена зависимость кинетики указанного процесса от структурных параметров системы.

В данной работе проведено детальное исследование кинетики кросс-аннигиляции электронных возбуждений в случае латеральной диффузии молекул кислорода, прерываемой актами спонтанной их десорбции во внутреннюю область поры. Показано, что интенсивность сигнала замедленной флуоресценции молекул люминофора зависит от частоты ухода возбужденных молекул кислорода с поверхности полости в объем.

### **Кросс-аннигиляция электронных возбуждений при латеральном движении молекул кислорода**

Как отмечалось в работе [9], особенностью кинетики реакций в нанопорах является то, что реагенты значительную часть времени находятся у поверхности полости. Кроме того, молекулы одного из реагентов могут участвовать в латеральной диффузии, что приводит к иному режиму протекания реакций, по сравнению с объемным случаем. Однако латеральное движение может прерываться актами ухода частиц в газовую фазу в пределах объема поры. Поскольку эти два вида движения независимы, в [9] предложен подход к описанию кинетики кросс-аннигиляции возбуждений, в котором десорбция учитывается введением в уравнения поверхностной кинетики вероятности нахож-

дения возбужденной частицы в приповерхностном слое в произвольный момент времени  $t$ .

Измеряемую в эксперименте интенсивность  $I_{DF}(t)$  замедленной флуоресценции системы идентичных нанопор с триплетными (Т) электронно-возбужденными центрами определим, следуя работе [9], следующим интегралом:

$$I_{DF}(t) \sim n_T(t) \int_{4\pi} g_{\Delta}(\vartheta, t) \theta(\vartheta - \vartheta_0) d\Omega, \quad (1)$$

где ступенчатая тета-функция Хевисайда  $\theta(\vartheta - \vartheta_0)$  определяет угловой сектор на сфере с угловым параметром  $\vartheta_0$ , свободный от Т-центров,  $n_T(t)$  – поверхностная концентрация триплетных центров,  $g_{\Delta}(\vartheta, t)$  – функция распределения дельта-возбуждения относительно системы Т-центров в поре. Она, в свою очередь, записывается в виде интеграла

$$g_{\Delta}(\vartheta, t) = \int_0^t \rho_{\Delta}(\vartheta | t, t') W(t-t') \left( \frac{dn_{\Delta}}{dt} \right)_{t=t'}^+ dt', \quad (2)$$

где  $\rho_{\Delta}(\vartheta | t, t')$  – плотность вероятности обнаружить синглет-возбужденную молекулу кислорода ( $^1\Delta_g(O_2)$ ) на угловом расстоянии  $\vartheta$  в момент времени  $t$ , если она образовалась в точке  $\vartheta = 0$  в момент  $t'$ ;  $W(t-t')$  – вероятность отсутствия десорбции молекулы синглетного кислорода к моменту времени  $t$ ;  $(dn_{\Delta}/dt)_{t=t'}^+$  – скорость генерации возбужденных молекул кислорода на поверхности поры.

Плотность вероятности  $\rho_{\Delta}(\vartheta | t, t')$  удовлетворяет кинетическому уравнению, содержащему диффузионный оператор в угловых переменных [9] и имеет вид

$$\begin{aligned} \rho_{\Delta}(\vartheta | t, t') &= \tilde{\rho}(\vartheta, t-t') \times \\ &\times \exp \left[ - (t-t')/\tau_{\Delta} - n_0 \int_{t'}^t K(\tau) \exp(-\tau/\tau_T) d\tau \right], \\ \tilde{\rho}(\vartheta, t-t') &= \sum_l \frac{2l+1}{4\pi} P_l(\cos \vartheta) \times \\ &\times \exp \left[ - l(l+1) D_{\Delta}(t-t') \right], \quad (3) \end{aligned}$$

где  $\tau_{\Delta}$  – время жизни кислорода в возбужденном – синглетном – состоянии,  $\tau_T$  – время жизни триплетного центра,  $n_0$  – число триплетных центров в поре,  $D_{\Delta}$  – коэффициент латеральной диффузии дельта-возбуждения,  $K(t)$  – удельная скорость кросс-аннигиляции.

Для нахождения удельной скорости  $K(t)$  реагирования частиц, перемещающихся по поверхности сферы и взаимодействующих с неподвижными стоками на поверхности сферы, в [9] был использован модифицированный метод Смолуховского, в котором контактное реагирование частиц заменяется дистанционным взаимодействием. В этом случае удельная скорость определяется интегралом

$$K(t) = \int_{4\pi} f(\theta, t) U(\theta) d\Omega, \quad (4)$$

где  $U(\theta) = U_0 \exp[-4R \sin(\theta/2)/L]$  – декстерова скорость элементарного акта переноса энергии,  $R$  – радиус поры,  $L$  – характерный масштаб перекрытия электронных оболочек взаимодействующих молекул,  $f(\theta, t)$  – угловая плотность вероятности обнаружения непрореагировавших молекул кислорода. Угловая плотность вероятности удовлетворяет уравнению диффузии с реакцией в пространстве угловых переменных, решение которого было построено в [9] в рамках теории возмущений. В этом случае для удельной скорости реагирования частиц получено следующее выражение

$$\begin{aligned} K(t) &= \sum_l C_l \exp(-\varepsilon_l t) \times \\ &\times \left[ \left( 1 - \frac{1}{2} \sum_s' \frac{|\langle l|U|s \rangle|^2}{(\varepsilon_s^{(0)} - \varepsilon_l^{(0)})^2} \right) q_l + \sum_k' a_{kl}^{(1)} q_k \right], \quad (5) \end{aligned}$$

где  $\langle l|U|s \rangle = \int_{4\pi} Y_l(\vartheta) U(\vartheta) Y_s(\vartheta) d\Omega$  – матрич-

ные элементы оператора  $U(\theta)$ , которые при  $R/L \gg 1$  хорошо аппроксимируются выражением

$$\langle l|U|s \rangle = (U_0/8) \sqrt{(2l+1)(2s+1)} (L/R)^2,$$

где  $Y_l(\vartheta)$  – сферическая функция,

$$q_l = \int_{4\pi} U(\vartheta) Y_l(\vartheta) d\Omega. \text{ Коэффициенты } C_l \text{ опре-}$$

деляются формулами:

$$\begin{aligned} C_0 &= \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left[ 1 - \frac{1}{2} \sum_s' (a_{0s}^{(1)})^2 \right], \\ C_l &= C_0 a_{0l}^{(1)} \quad (l \neq 0); \\ a_{0l}^{(1)} &= \langle 0|U|l \rangle / (\varepsilon_l^{(0)} - \varepsilon_0^{(0)}), \end{aligned}$$

где  $\varepsilon_l^{(0)} = D l(l+1)$ ,  $D$  – коэффициент диффузии кислорода. Величины  $\varepsilon_l$  записываются в виде

$$\varepsilon_0 = \langle 0|U|0 \rangle + \frac{|\langle 0|U|1 \rangle|^2}{\varepsilon_0^{(0)} - \varepsilon_1^{(0)}} + \frac{|\langle 0|U|2 \rangle|^2}{\varepsilon_0^{(0)} - \varepsilon_2^{(0)}},$$

$$\varepsilon_l = \varepsilon_l^{(0)} + \langle l|U|l \rangle \quad (l \neq 0).$$

Формула (5) определяет и удельную скорость тушения триплетного центра невозбужденной молекулой кислорода, и удельную скорость кросс-аннигиляции синглетного кислорода с триплетом. В каждом конкретном случае нужно использовать соответствующий коэффициент диффузии ( $D_\Sigma$  или  $D_\Delta$ ).

Скорость генерации дельта-возбуждений кислорода на поверхности поры определяется следующим выражением [9]:

$$\left( \frac{dn_\Delta}{dt} \right)_{lat}^+ = n_T(t) N_{ox} K(t) + K_\Sigma^{(3)} n_T(t) N_{ox} / (4/3\pi R^3), \quad (6)$$

где  $N_{ox}$  – число молекул кислорода в поре,

$$n_T(t) = n_0 \exp \left[ -t/\tau_T - N_{ox} \int_0^t K(\tau) d\tau \right] - \text{по-}$$

верхностная концентрация триплетных центров,  $K_\Sigma^{(3)}$  – константа скорости объемного тушения триплетных центров кислородом. Второе слагаемое в (6) описывает акты радиальной атаки на триплетный центр молекул кислорода, приходящих из объема поры.

Вероятность отсутствия десорбции  $W(t)$ , входящую в формулу (2), можно определить разными способами. В одном из них используется радиальное распределение возбужденных молекул кислорода в сферической наноячейке. В этом случае функция  $W(t)$  записывается как интеграл по объему приповерхностного слоя от плотности вероятности  $g(r, \rho; t)$  обнаружить дельта-возбуждение в точке  $r$  в момент  $t$ , если оно возникло в приповерхностном слое с координатой  $\rho$  в момент  $t=0$

$$W(t) = \int_{R-b}^R g(r, \rho; t) 4\pi r^2 dr. \quad (7)$$

Наиболее просто плотность вероятности находится, если взаимодействие возбужденных

молекул кислорода со стенками полости описывается потенциалом твердой стенки [9]

$$g(r, \rho; t) = \frac{3}{4\pi R^3} \left[ 1 + \frac{2}{3} \frac{R^2}{r\rho} \times \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(1 + \lambda_k^2 R^2)}{\lambda_k^2 R^2} \sin(\lambda_k \rho) \sin(\lambda_k r) \exp(-\lambda_k^2 Dt) \right],$$

где  $\lambda_k$  – положительные корни уравнения  $\text{tg}(\lambda_k R) = \lambda_k R$ ,  $D$  – коэффициент радиальной диффузии.

Другой подход определения вероятности  $W(t)$  основан на использовании теории Крамерса. Он может быть реализован, если взаимодействие возбужденных молекул кислорода с поверхностью поры описывается двуймным потенциалом вида

$$V_2(r) = V(r) + V_b [(R-r)/a]^2 \exp[-(R-r)/a], \quad (8)$$

где

$$V(r) = \frac{\pi V_0 V_0 r_0^6}{6r} \left( \frac{r_0^6}{60} \left[ \frac{9R-r}{(R-r)^9} - \frac{9R+r}{(R+r)^9} \right] - \left[ \frac{3R-r}{(R-r)^3} - \frac{3R+r}{(R+r)^3} \right] \right).$$

Здесь  $V_0$  и  $r_0$  – параметры парного потенциала Леннарда-Джонса,  $V_0$  – концентрация атомов среды вокруг полости,  $a$  – параметр, отвечающий за быстроту убывания потенциала при  $r \rightarrow 0$ .

Физической причиной формирования такого двуймного потенциала может явиться наличие в полости мономолекулярного «экранирующего» покрытия из поверхностно-активных молекул либо макромолекулярной цепи в клубковой конформации.

Процесс ухода возбужденной молекулы кислорода от поверхности к центру поры может рассматриваться как переход из одной потенциальной ямы в другую через потенциальный барьер. В этом случае вероятность нахождения возбужденной молекулы кислорода в приповерхностной потенциальной яме определяется формулой [10]

$$W(t) = \frac{\Gamma_2}{\Gamma_1 + \Gamma_2} \{1 - \exp[-(\Gamma_1 + \Gamma_2)t]\} + \exp[-(\Gamma_1 + \Gamma_2)t], \quad (9)$$

где  $\Gamma_i$  – скорость перехода из одной ямы в другую.

В теории Крамерса скорость перехода частицы через барьер в случае так называемого режима сильного трения имеет вид [10]

$$\Gamma = \frac{\omega_a \omega_b m D}{2\pi kT} \exp[-Q/kT], \quad (10)$$

где  $m$  – масса частицы,  $D$  – коэффициент диффузии,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура системы,  $Q$  – высота барьера, отсчитанная от дна ямы,  $\omega_a$  – частота колебаний частицы на дне ямы,  $\omega_b$  – частота колебаний частицы на дне перевернутого барьера.

Таким образом, в рамках предложенной здесь модели определены все величины, необходимые для расчета кинетики кросс-аннигиляции возбуждений и формы импульса сопутствующей этой реакции замедленной флуоресценции люминофора в пористой матрице на основе формулы (1).

### Результаты расчетов и выводы

Расчеты по представленной модели проводились при следующих параметрах скорости передачи энергии по обменно-резонансному механизму:  $U_0 = 10^7 \text{ с}^{-1}$ ,  $L = 0,1$  нм. Коэффициент латеральной диффузии выбирался одинаковым для кислорода в основном и синглетном возбужденном состояниях  $D_\Sigma = D_\Delta = 5 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ . При таком выборе параметров отношение  $U_0 / D_{\Sigma(\Delta)} < 1$ , и можно пользоваться теорией возмущений при нахождении удельной скорости реагирования частиц  $K(t)$ . Расчеты показывают слабую зависимость этой величины от коэффициента диффузии, однако зависимость от радиуса поры существенна. Рассчитанная по формуле (5) временная зависимость скорости реагирования представлена на рисунке 1, из которого видно, что данная величина максимальна в начальный момент времени, а затем монотонно убывает. Чем меньше радиус поры, тем больше начальное значение скорости реагирования и тем быстрее она убывает со временем. Такое поведение объясняется тем, что на больших временах, как это видно из (5), основной вклад в  $K(t)$  дает сла-

гаемое с  $l=0$ , скорость затухания которого определяется отношением  $L/R$ .

На рисунке 2 представлены результаты расчетов временной зависимости поверхностной концентрации триплетных центров в порах разного радиуса. Расчеты были проведены при следующих параметрах модели: время жизни триплетного состояния люминофора  $\tau_T = 760$  мкс, количество молекул кислорода в поре  $N_{ox} = 1$ . Увеличение скорости тушения с уменьшением радиуса поры  $R$  связано, во-первых, с тем, что при меньшем радиусе  $R$  начальное значение скорости реагирования больше и, во-вторых, с тем, что при одинаковом количестве молекул кислорода в поре меньшего радиуса их концентрация больше.

На рисунке 3 изображена зависимость вероятности  $W(t)$  молекуле синглетного кислорода остаться в приповерхностной области поры радиуса 2 нм к моменту времени  $t$ , если она находилась там в момент  $t = 0$ . Кривая 1 рассчитана на основе модели Крамерса для скорости (10) перехода через потенциальный барьер, кривая 2 получена с использованием функции радиального распределения молекул кислорода (7). При расчетах по формуле (7) размер  $b=0,5$  нм приповерхностной области выбирался соизмеримым с размером молекулы органического люминофора и считалось, что рождение молекулы кислорода происходит в середине этой области  $\rho = R - b/2$ ; коэффициент  $D$  радиальной диффузии принимался равным  $D = 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ . Вероятность отсутствия десорбции с течением времени в этом случае стремится к постоянному значению 0,58. Проведение расчетов вероятности отсутствия десорбции по формуле (9) требует определения крамерсовских скоростей (10) перехода молекулы кислорода из пристеночной потенциальной ямы в яму в центре поры. Для нахождения этих скоростей потенциал (8) аппроксимировался параболами в точках минимумов и максимума функции  $V_2(r)$ . Параметры потенциала (8) были выбраны так, чтобы минимум приповерхностной ямы располагался на расстоянии 0,25 нм от поверхности и глубина составляла около -50 мэВ. При этом максимум барьера находился на расстоянии 0,75 нм от поверхности и его высота была порядка 40 мэВ, потенциальная энергия кислорода в центре поры составляла 2 мэВ. Таким образом, высо-

та барьера  $Q_1$  при переходе молекулы кислорода в центр поры составляет  $\sim 90$  мэВ, а при переходе из центра к стенкам  $\sim 40$  мэВ. Аппроксимация параболами дала следующие значения для частот колебаний молекулы кислорода в потенциальных ямах: в центре поры  $\omega_c = 0,43 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ , у поверхности  $\omega_a = 1,4 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$ , на дне «перевернутого» барьера  $\omega_b = 1,5 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ . С коэффициентом диффузии в формуле (10), равным  $10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ , для скоростей перехода получаются значения:  $\Gamma_1 = 1,2 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ ,  $\Gamma_2 = 3,3 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ . Из рисунка 3 видно, что с ростом времени  $t$  кривая 1 выходит на постоянное значение, равное 0,21.

Угловые зависимости функции  $g_\Delta(\vartheta, t)$  распределения дельта-возбуждения относитель-

но системы Т-центров в поре (2) в разные моменты времени изображены на рисунке 4. В расчетах время жизни синглетного кислорода принималось равным  $\tau_\Delta = 40$  мкс, константа скорости объемного тушения  $K_\Sigma^{(3)} = 5 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3/\text{с}$  и количество молекул люминофора в поре  $n_0 = 2$ . Из рисунка видно, что при малых временах плотность молекул синглетного кислорода находится преимущественно возле точки генерации дельта-возбуждений при  $\theta = 0^\circ$ . С течением времени количество возбужденных молекул кислорода в поре сначала возрастает, а затем уменьшается. Кроме того, при больших временах функция  $g_\Delta(\vartheta, t)$  распределения становится однородной по углу.

На рисунке 5 представлены результаты расчетов кинетики замедленной флуоресцен-

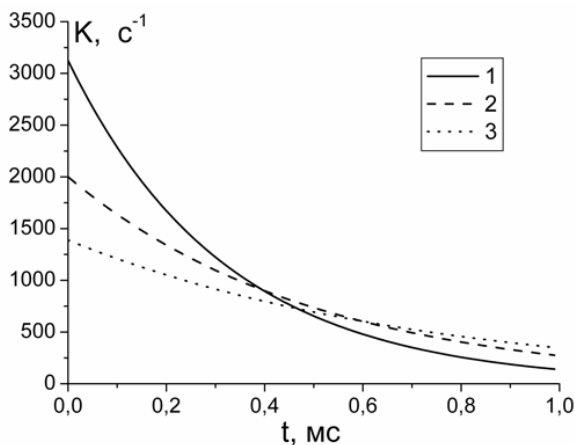


Рисунок 1. Зависимость удельной скорости реагирования частиц от времени при разных радиусах поры:  
1 –  $R = 2$  нм, 2 –  $R = 2,5$  нм, 3 –  $R = 3$  нм

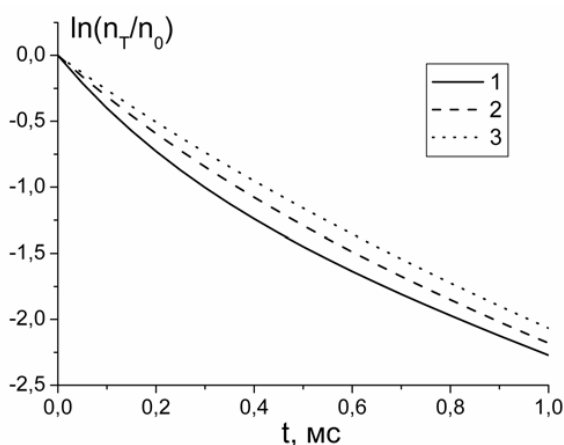


Рисунок 2. Кинетика тушения триплетных центров молекулами кислорода в порах разного радиуса:  
1 –  $R = 2$  нм, 2 –  $R = 2,5$  нм, 3 –  $R = 3$  нм

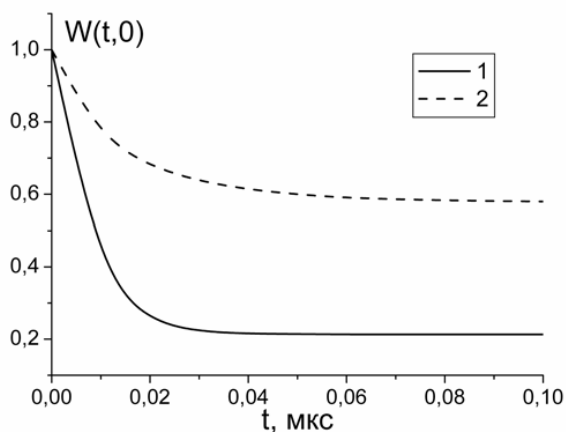


Рисунок 3. Вероятность отсутствия десорбции молекулы синглетного кислорода со стенок поры.  
1 – десорбция как переход через барьер, 2 – десорбция как диффузия в потенциале твердой стенки

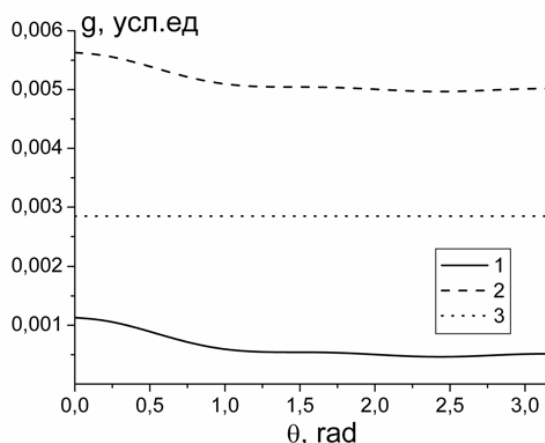


Рисунок 4. Угловая зависимость функции распределения синглетного кислорода относительно точки его генерации в разные моменты времени:  
1 – 0,2 мкс, 2 – 2 мкс, 3 – 2 мс.



ции люминофора. Кривая 1 получена с использованием вероятности  $W(t)$  отсутствия десорбции молекулы синглетного кислорода с поверхности поры в модели Крамерса (10), кривая 2 – в модели диффузии в потенциале твердой стенки, кривая 3 – в случае отсутствия десорбции. Поскольку в модели крамерсовской десорбции вероятность возбужденной молекуле кислорода остаться в приповерхностной области меньше, чем в модели диффузии (см. рис. 3), то и максимум интенсивности сигнала замедленной флуоресценции в этом случае меньше (кривая 1). Таким образом, проведенные расчеты показывают, что характер режима десорбции молекул  $O_2$  в нанопоре оказывает существенное влияние на формирование импульсного сигнала замедленной флуоресценции молекул люминофора. В заключение следует отметить, что предложенная математическая модель вполне адекватно реагирует на изменения ее параметров, коррелируя с аналогичными изменениями экспериментальных характеристик. По этой причине она может быть использована для анализа экспериментальных времяразрешенных люминесцентных сигналов, окрашенных нанопористых матери-

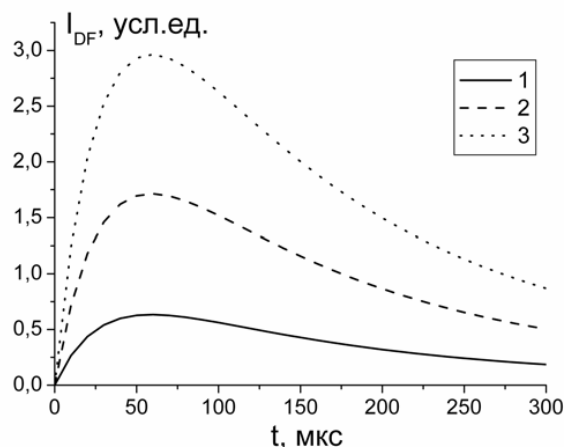


Рисунок 5. Кинетика кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции для разных режимов десорбции возбужденного кислорода с поверхности поры: 1 – крамерсова десорбция, 2 – десорбция как диффузия, 3 – отсутствие десорбции

алов, в которых центры свечения выполняют функцию молекулярных зондов и могут поставлять информацию не только о наличии кислорода в порах и эффективности его миграции в них, но и о морфологии пористой среды, и особенностях ее взаимодействия с адсорбируемыми молекулами  $O_2$ .

15.08.2012

**Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 10-02-96021-р\_урал\_а), Министерства образования и науки России (Госзаказ Министерства, проект № 1.3.06), ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса на 2007-2012 годы», ГК № 16.513.11.3015 и ГК № 16.513.11.3042**

**Список литературы:**

1. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. – М.: Физматлит, 2000. – 224 с.
2. Климов, В.В. Наноплазмоника. – М.: Физматлит, 2009. – 480 с.
3. Лакович, Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. – М.: Мир, 1986. – 496 с.
4. Секацкий С.К., Летохов В.С. Сканирующая оптическая микроскопия нанометрового разрешения с резонансным возбуждением флуоресценции образцов от одноатомного возбужденного центра // Письма в ЖЭТФ. – 1996. – Т. 63, Вып. 5. – С. 311.
5. Зельдович Я.Б., Овчинников А.А. Асимптотика приближения к равновесию и флуктуация концентрации // Письма в ЖЭТФ. – 1977. – Т. 26. – С. 588.
6. Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М. Процессы с участием электронно-возбужденных молекул на поверхностях твердых адсорбентов. – Оренбург: ОГУ, 2010. – 334 с.
7. Кучеренко, М.Г. Кинетика нелинейных фотопроцессов в конденсированных молекулярных системах. – Оренбург: ОГУ, 1997. – 386 с.
8. Левин, П.П. Кинетика замедленной флуоресценции при тушении триплетного состояния эозина молекулярным кислородом на пористой поверхности окиси алюминия // Хим. физика. – 2000. – Т. 19. – С. 100.
9. Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М., Человечков В.В. Кинетика кросс-аннигиляции локализованных электронных возбуждений в потенциальном поле стенок пористой наноструктуры // Химическая физика и мезоскопия. – 2011. – Т. 13, №4. – С. 483.
10. Березковский А.М., Зицерман В.Ю. Элементарный акт реакции в растворах. Многомерная теория Крамерса // Химическая физика. – 1995. – Т. 14, №9. – С. 106.

Сведения об авторах:

**Кучеренко Михаил Геннадьевич**, директор Центра лазерной и информационной биофизики Оренбургского государственного университета, заведующий кафедрой радиофизики и электроники, доктор физико-математических наук, профессор

460018, г. Оренбург, пр-т Победы, 13, тел. (3532) 364653, 372457, e-mail: rphys@mail.osu.ru

**Чмерева Татьяна Михайловна**, доцент кафедры радиофизики и электроники Оренбургского государственного университета, кандидат физико-математических наук, доцент, 460018, г. Оренбург, пр-т Победы, 13, ауд. 16508, тел. (3532) 364653, 372457, e-mail: clibf@mail.osu.ru

**UDC 535.37**

**Kucherenko M.G., Chmereva T.M.**

Orenburg state university

E-mail: rphys@mail.osu.ru

**PULSE FORM OF DYES CROSS-ANNIHILATION DELAYED FLUORESCENCE IN OXYGEN INCLUDED NANOPOURES MATERIALS**

The mathematical model of the kinetics of cross-annihilation reactions of electronic excitations of molecules of oxygen and organic luminophors which proceeds in spherical nanoporous is developed. The model considers the lateral diffusion of the oxygen in the surface layer and its desorption in internal area of a cell. The desorption influence on the signal intensity of the delayed fluorescence of luminophor molecules is shown.

Key words: cross-annihilation reaction, lateral diffusion, nanoporous, delayed fluorescence, surface potential.

**Bibliography**

1. Gusev A.I., Rempel A.A. Nanocrystal materials. – M.: Fizmatlit, 2000. – 224 p.
2. Klimov, V.V. Nanoplasmonics. – M.: Fizmatlit, 2009. – 480 p.
3. Lakowicz, J. Principles of Fluorescence Spectroscopy. – M.: World, 1986. – 496 p.
4. Secatsky S.K., Letokhov V.S. Scanning Optical Microscopy nanometer permission from the resonant excitation of the samples fluorescence from the single atom excited center // JETP Letters. – 1996. – Vol. 63, №5. – P. 311.
5. Zeldovich Ya.B., Ovchinnikov A.A. Asymptotic approach to balance and concentration fluctuation // JETP Letters. – 1977. – V. 26. – P. 588.
6. Kucherenko M.G., Chmereva T.M. Processes with participation of the electron-excited molecules on surfaces solid adsorbents. – Orenburg: OSU, 2010. – 334 p.
7. Kucherenko, M.G. The kinetics of nonlinear photoprocesses in condensed molecular systems. – Orenburg: OSU, 1997. – 386 p.
8. Levin, P.P. The kinetics of the delayed fluorescence at the quenching of triplet state eosin by molecular oxygen on a porous surface of alumina // Chemical physics. – 2000. – Vol. 19. – P. 100.
9. Kucherenko M.G., Chmereva T.M., Chelovechikov V.V. The cross-annihilation kinetics of localised electronic excitations in a potential field of walls of the porous nanostructure // Chemical physics and mesoscopic. – 2011. – Vol. 13, №4. – P. 483.
10. Berezhkovsky A.M., Zitserman V.Yu. The elementary act of the reaction in solutions. The multidimensional theory of Kramers // Chemical physics. – 1995. – Vol. 14, №9. – P. 106.