

## КИНЕТИКА ДИФфуЗИОННО-УСКОРЕННОЙ АННИГИЛЯЦИИ ЧАСТИЦ В КРУГОВОЙ ИЛИ СФЕРИЧЕСКОЙ ОБЛАСТИ НАНОМЕТРОВОГО РАДИУСА

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

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

Пространственные ограничения диффузионной подвижности молекул, или квазичастиц-экситонов в областях нанометрового размера существенно изменяют кинетику реакций с их участием, по сравнению со случаем неограниченной среды [1]–[8]. Это представляется вполне очевидным, если учесть, что наличие границ нанореактора увеличивает вероятность сближения частиц до расстояний, на которых их взаимодействие достигает величины, обеспечивающей «включение» механизма той или иной реакции с коротким радиусом действия. Системы такого рода встречаются на практике достаточно часто, особенно когда приходится иметь дело с дисперсными материалами и коллоидами [9]–[13]. Другим примером может служить рекомбинация электрона и дырки в полупроводниковой квантовой точке или аннигиляция в ней экситонов Ваннье-Мотта [14]–[15]. В этой связи, актуальным является детальное описание кинетики реакций в таких (неоднородных) средах, с учетом

размеров и форм полостей или нанотел с заключенными в них реагентами.

### *Модель реакции с двумерной диффузией в круговой области*

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

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

$$\frac{\partial}{\partial t} G_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) = D_1 \nabla_1^2 G_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) + D_2 \nabla_2^2 G_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t) - U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) G_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t), \quad (1)$$

где  $\nabla_{1(2)}^2$  — двумерный оператор Лапласа по координатам  $\mathbf{r}_1(\mathbf{r}_2)$ . Находясь у границы  $C_R$  (около-

ности) области  $\sigma_R$  частица имеет большую вероятность избежать аннигиляции с другой части-

цей из-за эффективного уменьшения размера прилегающей области, в которой может находиться частица – партнер по реакции. С другой стороны, наличие отражающей границы увеличивает поток частиц внутрь области  $\sigma_R$ . Таким образом, специфика кинетики реакций в наноразмерных системах заключается в проявлении влияния границ на характер протекания процесса. Если решение уравнения (1) для двухчастичной функции Грина  $G_2(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$  получено, времязависящая средняя скорость  $\chi(t)$  бимолекулярной реакции представляется следующим интегралом

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

Данное выражение (2) – точное, в рамках поставленной задачи, в которой не производится учета эффектов трехчастичных корреляций [22]–[24], а основное внимание фокусируется на проявлении влияния на кинетику границы  $C_R$  области  $\sigma_R$ . Радиус-векторы  $\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2$  в (2) задают начальные положения частиц 1 и 2. Таким об-

разом, средняя скорость  $\chi(t | \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2)$  бимолекулярной реакции параметрически зависит от начальной конфигурации  $\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2$  пары частиц.

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

$$\chi(t | \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2) = \iint_{\sigma_R} U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) G_1(\mathbf{r}_1, t | \mathbf{r}'_1) G_1(\mathbf{r}_2, t | \mathbf{r}'_2) d^2 r_1 d^2 r_2, \quad (3)$$

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

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

$$\hat{\Lambda}(r, \varphi, t) = \frac{\partial}{\partial t} - D \left[ \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \quad (4)$$

с граничным условием на окружности  $C_R$

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

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

$$\begin{aligned} G_1(r, \varphi, t | r', \varphi') = & \\ = \frac{1}{\pi R^2} \left\{ 1 + \sum_{k=1}^{\infty} \exp \left[ -\frac{D}{R^2} (\mu_k^{(0)})^2 t \right] \frac{J_0(\mu_k^{(0)} r / R) J_0(\mu_k^{(0)} r' / R)}{J_0^2(\mu_k^{(0)})} \right\} + & \\ + 2 \sum_{k,n=1}^{\infty} \exp \left[ -\frac{D}{R^2} (\mu_k^{(n)})^2 t \right] \frac{J_n(\mu_k^{(n)} r / R) J_n(\mu_k^{(n)} r' / R)}{\pi R^2 J_n^2(\mu_k^{(n)}) [1 - n^2 / (\mu_k^{(n)})^2]} \cos n(\varphi - \varphi') & \end{aligned} \quad (5)$$

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

В отсутствие дипольных источников аксиально-симметричного поля в полости полярную ось можно провести через точку начального расположения частицы  $\mathbf{r}'$ . Тогда  $\varphi' = 0$  и вместо (5) получаем

$$G_1(r, \varphi, t | r') = \frac{1}{\pi R^2} \left\{ 1 + \sum_{k=1}^{\infty} \exp \left[ -\frac{D}{R^2} (\mu_k^{(0)})^2 t \right] \frac{J_0(\mu_k^{(0)} r / R) J_0(\mu_k^{(0)} r' / R)}{J_0^2(\mu_k^{(0)})} \right\} + 2 \sum_{k,n=1}^{\infty} \exp \left[ -\frac{D}{R^2} (\mu_k^{(n)})^2 t \right] \frac{J_n(\mu_k^{(n)} r / R) J_n(\mu_k^{(n)} r' / R)}{\pi R^2 J_n^2(\mu_k^{(n)}) [1 - n^2 / (\mu_k^{(n)})^2]} \cos n\varphi. \quad (6)$$

Наконец в случае круговой симметрии, которая возникает после усреднения (6) по углу  $\varphi$  для радиальной функции Грина  $G_1(r, t | r')$  можем записать

$$G_1(r, t | r') = \frac{1}{\pi R^2} \left\{ 1 + \sum_{k=1}^{\infty} \exp \left[ -\frac{D}{R^2} (\mu_k^{(0)})^2 t \right] \frac{J_0(\mu_k^{(0)} r / R) J_0(\mu_k^{(0)} r' / R)}{J_0^2(\mu_k^{(0)})} \right\}. \quad (7)$$

Расстояние  $\rho = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$  между частицами 1 и 2 находим через координаты этих частиц  $\rho = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2| = [r_1^2 + r_2^2 - 2r_1 r_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2)]^{1/2}$ . Для вычисления интеграла (3), определяющего среднюю скорость  $\chi(t | \mathbf{r}_1', \mathbf{r}_2')$  бимолекулярной реакции, можно воспользоваться общим выражением (5) для функции Грина с произвольным направлением полярной оси. Именно так приходится действовать при наличии аксиально-симметричного поля в полости. Однако, в изотропных задачах гораздо проще использовать форму (6), вводя угол  $\alpha$  между полярными осями, проведенными через начальные положения частиц 1 и 2. Тогда двухчастичная функция Грина  $G_2^{(0)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, t)$ , определяющая интегралы (2) и (3) может быть представлена в виде

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

где одночастичные функции Грина  $G_1(r_j, \varphi_j, t | r_j')$ ,  $j = 1, 2$  определяются выражением (6). При таком подходе начальные положения частиц 1 и 2 произвольны. Распределения по этим положениям могут носить коррелированный характер, а могут быть однородными. Сдвиг по углу  $\alpha$  можно производить не в угловом аргументе функции Грина, а в выражении, определяющем расстояние  $\rho = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$  между частицами. Поскольку (6) записывается в двух различных полярных системах координат, для межчастичного расстояния теперь следует использовать выражение

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

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

$$\chi(t | r') = 2\pi \int_0^R U(r) G_1(r, t | r') r dr, \quad (8)$$

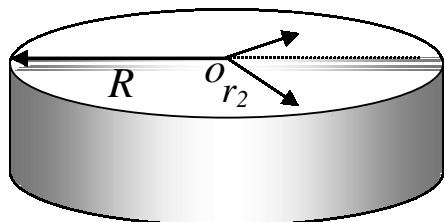


Рисунок 1 – Круговая нанобласть  $\sigma_R$  диффузии-аннигиляции с отражающей границей – окружностью  $C_R$ .

где индекс, идентифицирующий подвижную частицу, опущен, а радиальная функция Грина  $G_1(r, t | r')$  определена выражением (7).

В качестве примера использования модели (7)–(8) на рис. 2–4 приведены результаты расчетов временных зависимостей средней скорости  $\chi(t | r')$  бимолекулярной аннигиляции для случая центрально-симметричного размещения частиц-реагентов и экспоненциальной дистанционной зависимости скорости  $U(r)$ , характерной для обменного взаимодействия [25]–[26]

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

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

Даже простейший случай закрепленной в центре круговой области частицы дает качественно верное представление о характере формируемой кинетики парной аннигиляции. Так, на рис. 2 представлены временные зависимости средней скорости  $\chi(t)$  аннигиляции частиц в круге с отражающей границей именно для такого режима – с закрепленной в центре одной частицей и свободно блуждающей в области круга – другой, для различных значений коэффициента диффузии  $D$  подвижной частицы. Как видно из рис. 2, увеличение коэффициента диффузии  $D$  приводит к дос-

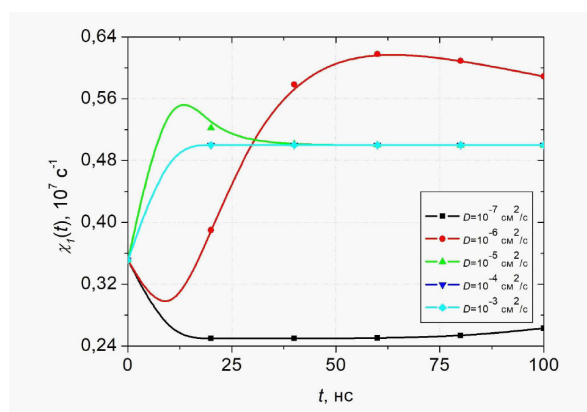


Рисунок 2 – (Color online) Временные зависимости средней скорости  $\chi(t)$  аннигиляции частиц в круговой области с закрепленной в центре одной частицей и свободно блуждающей и отражающейся от границы области – другой.

Представленные кривые отвечают различным значениям коэффициента диффузии  $D$  (на врезке) подвижной частицы.

Значения других параметров моделирования:  $U_0 = 10^{11} \text{ c}^{-1}$ ;  $R=10$ ,  $r_0=0.2$ ,  $L=0.1$ ,  $r'=5 \text{ nm}$ .

точно предсказуемому ускорению выхода средней скорости  $\chi(t)$  на асимптотическую стадию, связанную со стационарным распределением плотности вероятности  $G_1(r, t \rightarrow \infty)$ . Аппроксимация ряда (7) в выполненных расчетах осуществлялась учетом первых 15 членов суммы. Такая замена правомочна лишь на временах  $t$ , достаточно удаленных от начала процесса. Для малых значений коэффициента диффузии  $D$  на рис. 2 наблюдается немонотонная временная зависимость средней скорости  $\chi(t)$  с максимумом в некоторый характерный момент  $t_m$ , зависящий от  $D$ .

Изменение начального расстояния  $r'$  между молекулами Т-Т-пары в круговой области также приводит к изменению средней скорости аннигиляции  $\chi(t | r')$  (рис. 3). При достаточно малых размерах пары реагентов, наблюдается выход на максимум функции  $\chi(t | r')$  со временем, а затем ее спад до асимптотического значения, одинакового для всех кривых при фиксированном коэффициенте диффузии  $D$ . При  $r' \rightarrow R$  наблюдается монотонный по времени выход графиков на ту же асимптоту.

Увеличение размера круговой области приводит к монотонному снижению асимптотического значения скорости  $\chi(t | r')$  (рис. 4). Этот факт представляется вполне логичным и не требующим дополнительных объяснений. Вместе с тем, высокие значения скорости на начальном временном отрезке не могут считаться вполне достовер-

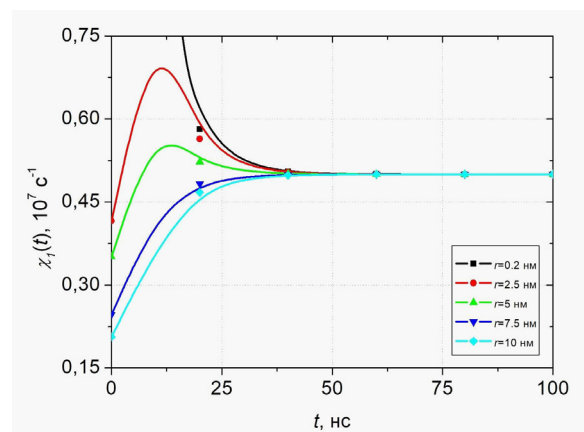


Рисунок 3 – (Color online) Временные зависимости средней скорости  $\chi(t)$  аннигиляции в круговой области, закрепленной в центре и свободно блуждающей частиц для различных начальных положений  $r'$  (на врезке) подвижной частицы.

Коэффициент диффузии  $D=10^{-5} \text{ cm}^2/\text{c}$ . Значения других параметров моделирования – те же, что и для рис. 2.

ными при небольшом числе членов в конечной сумме, аппроксимирующей функцию Грина (7). В то же время, качественные изменения хода кривых  $\chi(t|r')$  на начальном этапе для различных значений радиуса  $R$ , безусловно, говорят о влиянии границ области на ход процесса.

### Реакции с трехмерной диффузией в шаровой области

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

$$\hat{\Lambda}(r, \theta, \varphi; t) = \frac{\partial}{\partial t} - D \frac{1}{r^2} \left[ \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right], \quad (9)$$

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

$$\begin{aligned} G_1(r, \theta, \varphi, t | r', \theta', \varphi') = & \\ = & \left\{ \frac{3}{4\pi R^3} + \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left[ -\frac{D}{R^2} (\mu_n^{(0)})^2 t \right] \frac{J_{1/2}(\mu_n^{(0)} r / R) J_{1/2}(\mu_n^{(0)} r' / R)}{2\pi R^2 \sqrt{rr'} J_{1/2}^2(\mu_n^{(0)})} \right\} + \\ & + \sum_{n,l=1}^{\infty} \sum_{m=0}^l \exp \left[ -\frac{D}{R^2} (\mu_n^{(l)})^2 t \right] \frac{(2l+1)(l-m)! J_{l+1/2}(\mu_n^{(l)} r / R) J_{l+1/2}(\mu_n^{(l)} r' / R)}{(1+\delta_{m0}) \pi R^2 (l+m)! \sqrt{rr'} J_{l+1/2}^2(\mu_n^{(l)}) \left[ 1 - l(l+1) / (\mu_n^{(l)})^2 \right]} \times, \quad (10) \\ & \times P_l^m(\cos \theta) \cdot P_l^m(\cos \theta') \cos m(\varphi - \varphi') \end{aligned}$$

где  $P_l^m(\cos \theta)$  – присоединенные полиномы Лежандра;

$\mu_n^{(l)}$  – положительные корни уравнения  $2\mu_n^{(l)} \cdot J'_{l+1/2}(\mu_n^{(l)}) - J_{l+1/2}(\mu_n^{(l)}) = 0$ .

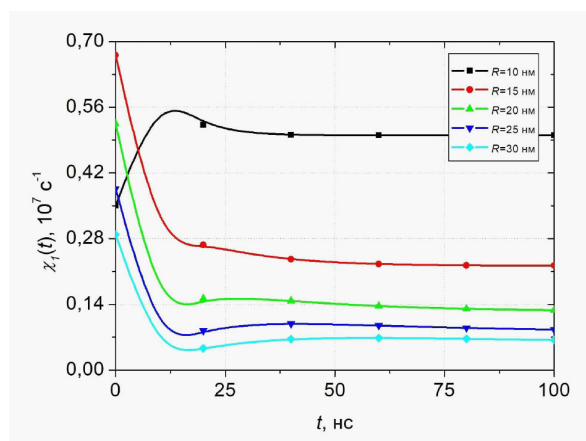


Рисунок 4 – (Color online) Временные зависимости средней скорости  $\chi(t)$  аннигиляции в шаровой области, закрепленной в центре и свободно блуждающей частиц для различных значений радиуса  $R$  (на врезке) круга. Коэффициент диффузии  $D=10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с. Значения других параметров моделирования – те же, что и для рис. 2.

Если ось  $Z$  рис. 5 выделена вектором  $\mathbf{M}$  дипольного момента точечного источника поля, размещенного в центре шара, то векторы  $\mathbf{M}$  и  $\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2$  в общем случае уже не будут лежать в одной плоскости, а соответствующая функция Грина  $G_1(r, \theta, \varphi, t)$  каждой из частиц в лабораторной системе координат будет иметь громоздкий вид (10). Как и в прежде рассмотренном случае круговой реакционной зоны, более удобные для расчетов скорости выражения функций Грина получаем и теперь, если ось  $Z$  не выделена физически (т. е. полем), и для описания одночастичных функций Грина используются две различные молекулярные системы координат (МСК) с осями  $z_1$  и  $z_2$ , направленными вдоль радиус-векторов  $\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2$  начальных положений каждой из частиц. 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  $\varphi_j'$  исчезает из (10), т. к. в сумме по  $m$  остается лишь член с  $m=0$ .

В результате из (10) в МСК каждой из молекул получаем

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

Таким образом, из (11) следует, что и по азимутальному углу  $\varphi$  имеет место симметрия в каждой из локальных МСК.

Расчеты средней скорости  $\chi(t | \mathbf{r}', \mathbf{r}_2')$  бимолекулярной аннигиляции могут быть выполнены на основе интеграла – объемного аналога (3)

$$\chi(t | \mathbf{r}', \mathbf{r}_2') = \iint_{V_R} U(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) G_1(\mathbf{r}_1, t | \mathbf{r}', 0) G_1(\mathbf{r}_2, t | \mathbf{r}_2', 0) d^3 r_1 d^3 r_2, \quad (12)$$

где одночастичные функции Грина  $G_1(r, \theta, t | r', 0)$  заданы выражением (11).

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

$\mathbf{r}_2$  определяется направлениями  $\Omega_1, \Omega_2$  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 (11) определяет функцию Грина частицы 2 в ее собственной МСК( $z_2$ ), необходимо, теперь, записать функцию  $G_1(\mathbf{r}_2, t | \mathbf{r}_2')$  в МСК( $z_1$ ). Тогда для первой частицы функция Грина  $G_1(r_1, \theta_1, t | r_1', 0)$  будет определяться выражением (11), а для второй – формулой (10) (для функции  $G_1(r_2, \theta_2, \varphi_2, t | r_2', \theta_2' = \alpha, \varphi_2' = 0)$ ). К тому же результату приходим при записи формы (11) для второй частицы в МСК( $z_1$ ) с помощью теоремы сложения для сферических функций. Кроме такого подхода, можно использовать, также, функции Грина для обеих частиц, заданные в виде (11), но тогда угол  $\beta(\Omega_1, \Omega_2)$  между радиус-векторами  $\mathbf{r}_1$  и  $\mathbf{r}_2$  придется выражать через угловые переменные МСК( $z_1$ ) и МСК( $z_2$ ). Переход к не зависящей от начальных положений частиц скорости  $\chi(t) = \langle \chi(t | \mathbf{r}', \mathbf{r}_2') \rangle$  производится итоговым усреднением интеграла (12) по параметрам  $\mathbf{r}', \mathbf{r}_2'$ .

Заметим, что рассмотренная задача в шаровой нанобласти переключается с проблемой определения энергетического спектра двухэлектронной квантовой точки, с той лишь разницей, что спектр электронного гамильтониана в сферически симметричной прямоугольной потенциальной яме будет отличаться от спектра диффузионного оператора (9) за счет различий в постановке граничных условий. Энергетический спектр электрона определяется из решения задачи Дирихле для волновой функции частицы в сферической квантовой точке.

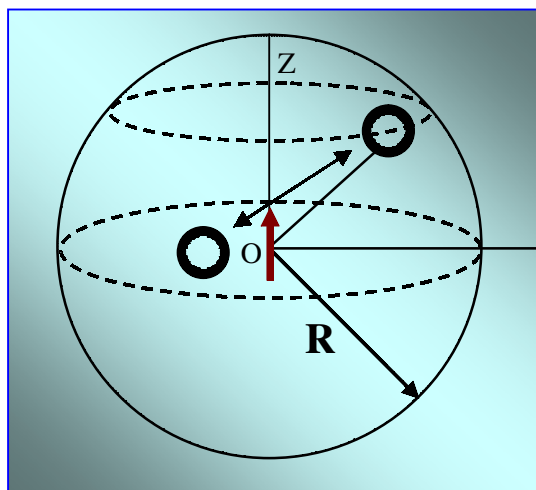


Рисунок 5 – Шаровая нанобласть диффузии-аннигиляции частиц объемом  $V_{R_s}$  с отражающей поверхностью – сферой  $S_R$ .

Спектр диффузионного оператора для непроницаемой полости находится из решения задачи Неймана. Таким образом, имеющая место аналогия между двумя физически различными задачами позволяет говорить в некотором смысле о «кинетическом двухчастичном атоме» или кинетическом образе двухчастичной квантовой точки. Именно по этой причине для обозначения индексов собственных чисел в (10) и (11) использованы символы  $n, l, m$  – по аналогии с квантовыми числами состояний атома.

Таким образом, в работе построена математическая модель кинетики дистанционно зависящей аннигиляции частиц двух сортов, ускоренной их диффузией в нанообластях круговой и

сферической формы. Предложенная модель может быть использована как для описания кинетики неселективной по спине аннигиляции частиц, так и для спин-селективных реакций, таких, например, как триплет-триплетная аннигиляция экситонов, или тушение триплет-возбужденных молекул дублетными ловушками в нанодисперсных системах с полостями или включениями дискообразной, а также шаровой формы. В случае описания спин-селективных реакций полученная в работе средняя скорость бимолекулярной аннигиляции или тушения должна быть дополнена спиновым динамическим фактором, расчет которого представляет собой отдельную задачу, и может быть выполнен как, например, это было сделано в [27]–[28].

**Автор благодарен Неясову П.П. за помощь в проведении расчетов временных зависимостей рис. 2–4 на основе модели (7)–(8).**

**Работа выполнена по Госзаданию № 3.7758.2017/БЧ  
Министерства образования и науки РФ.**

#### Список литературы:

1. Овчинников, А.А. Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов / А.А. Овчинников, С.Ф. Тимашев, А.А. Белый. – М.: Химия. – 1986. – 287 с.
2. Бурлацкий, С.Ф. Кинетика гибели на ловушках в допороговых перколяционных системах / С.Ф. Бурлацкий, И.Ф. Иванов. – ЖЭТФ. – 1988. – Т. 94. – С. 331.
3. Khairutdinov, R.F. Photochemical reactions on the surface of a circular disk: a theoretical approach to kinetics in restricted two-dimensional space / R.F. Khairutdinov, K.Ya. Burshtein, N. Serpone // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemist – 1996. – V. 98. – P. 1–14.
4. Konkoli, Z. Diffusion controlled reactions, fluctuation dominated kinetics and living cell biochemistry / Z. Konkoli // Fifth Workshop on Developments in Computational Models—Computational Models From Nature / Ed. by S. Barry Cooper & Vincent Danos. – EPTCS. – 9, 2009. – P. 98–107. – doi:10.4204/EPTCS.9.11 c.
5. Stochastic model for fluorescence quenching in monodisperse micelles with probe migration / M.H. Gehlen et al. // J. Phys. Chem. – 1991. – V. 95. – №14. – P. 5684–5689.
6. Barzykin, A.V. Luminescence quenching in micellar clusters as a random walk problem / A.V. Barzykin, M. Tachiya // Phys. Rev. Let. – 1994. – V. 73. – №25. – P. 3479–3482.
7. Onipko, A.I. Kinetics of incoherent exciton annihilation in nonideal one-dimensional structures / A.I. Onipko, I.V. Zozulenko // J. Luminescence. – 1989. – V. 43. – P. 173–184.
8. Кучеренко, М.Г. Асимптотическая стадия кинетики экситонных процессов в полимерных цепях с регулярной и нарушенной структурой / М.Г. Кучеренко, В.Н. Степанов, Т.М. Чмерева // Вестник ОГУ. – 2004. – №9. – С. 127–139.
9. Chevalier, Y. The structure of micelles and microemulsion / Y. Chevalier, T. Zemb // Rep. Prog. Phys. – 1990. – V. 53. – №3. – P. 279–371.
10. Кучеренко, М.Г. Процессы с участием электронно-возбужденных молекул на поверхностях твердых адсорбентов: монография / М.Г. Кучеренко, Т.М. Чмерева. – Оренбург: Оренбургский государственный университет. – 2010. – 346 с.
11. Кучеренко, М.Г. Флуктуационная кинетика фотореакций в системе перколяционно-связанных наночастиц / М.Г. Кучеренко // Вестник Оренбург. гос. ун-та. – 2001. – №2(8). – С. 89–95.
12. Кучеренко, М.Г. Динамика флуктуаций числа молекул в наночастицах и кинетика реакций в дисперсных средах / М.Г. Кучеренко // Вестник Оренбург. гос. ун-та. – 2000. – №2. – С. 57–64.
13. Juzeliunas, G. Fluorescence depolarization due to exciton annihilation in molecular domains / G. Juzeliunas // Journal of Luminescence. – 1990. – V. 46. – P. 201–207.
14. Energy transfer from a semiconductor quantum dot to an organic matrix / D.M. Basko et al. // Eur. Phys. J. – 2000. – V. 13. – Iss. 4. – P. 653–659.
15. Агранович, В.М. Резонансный перенос энергии от полупроводниковой квантовой точки к органической матрице / В.М. Агранович, Д.М. Баско // Письма в ЖЭТФ. – 1999. – Т. 69. – Вып. 3. – С. 232–235.
16. Агранович, В.М. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах / В.М. Агранович, М.Д. Галанин. – М.: Наука. – 1978.
17. Кучеренко, М.Г. Экситонная передача энергии между адсорбатами / М.Г. Кучеренко, Т.М. Чмерева // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50. – №3. – С. 512–518.

18. Туницкий, Н.Н. О резонансном межмолекулярном переносе возбуждения при учете диффузии / Н.Н. Туницкий, Х.С. Багдасарьян // *Опт. и спектр.* – 1963. – Т. 15. – №1. – С. 100–106.
19. Берлин, А.А. Учет диффузии и подбарьерных переходов при описании туннельного механизма реакции захвата электрона молекулой акцептора / А.А. Берлин // *Доклады АН СССР* – 1975. – Т. 223. – №3. – С. 625–628.
20. Докторов, А.Б. Квантовая теория дистанционного переноса, ускоренного диффузией / А.Б. Докторов, А.И. Бурштейн // *ЖЭТФ*. – 1975. – Т. 68. – №4. – С. 1349–1362.
21. Кучеренко, М.Г. Аннигиляционная деполяризация люминесценции центрально-выстроенных молекулярных зондов в микро- и нанопорах с жидкокристаллическим наполнителем / М.Г. Кучеренко, А.А. Палем // *Вестник ОГУ*. – 2008. – №9. – С. 210–216.
22. Suna, A. Kinematics of exciton-exciton annihilation in molecular crystals / A. Suna // *Phys. Rev. B*. – 1970. – V. 1. – №4. – P. 1716–1739.
23. Кучеренко, М.Г. Кинетика статического нелинейного самотушения люминесценции в коллоидных системах / М.Г. Кучеренко // *Коллоидный журнал*. – 1998. – Т. 60. – №3. – С. 398–406.
- Kucherenko M.G. Kinetics of the static nonlinear self-quenching of luminescence in colloidal systems // *Coll. J.* 1998, V.60, №3, P. 347–355.
24. Кучеренко, М.Г. Кинетика статической аннигиляции квазичастиц в полидисперсной наноструктуре / М.Г. Кучеренко, А.В. Сидоров // *Вестник Оренбургск. гос. ун-та*. – 2003. – №2 (12). – С. 51–57.
25. Dexter, D.L. A theory of sensitized luminescence in solids / D.L. Dexter // *J. Chem. Phys.* – 1953. – V. 21. – №5. – P. 836–850.
26. Pilling, M.J. Theoretical Model for Diffusion Controlled Reactions of Solvated Electrons Incorporating a Tunneling Mechanism / M.J. Pilling, S.A. Rice // *J. Chem. Soc. Farad. Trans. 2*. – 1975. – V. 71. – №9. – P. 1563–1571.
27. Кучеренко, М.Г. Зависимость скорости спин-селективной аннигиляции электронных возбуждений от внешнего магнитного поля в наноструктурированных системах / М.Г. Кучеренко, Р.Н. Дюсембаев // *Химическая физика и мезоскопия*. – 2010. – Том 12. – №1. – С. 112–119.
28. Kucherenko, M.G. Positive magnetic field effect on mutual triplet triplet annihilation of mixed molecular pairs: Magnetosensitive g-eterofusion induced by difference of g-factors / M.G. Kucherenko, R.N. Dusembaev // *Chem. Phys. Lett.* – 2010. – V. 487. – P. 58–61.

#### **Сведения об авторе:**

**Кучеренко Михаил Геннадьевич**, директор Центра лазерной и информационной биофизики  
Оренбургского государственного университета, заведующий кафедрой радиофизики и электроники,  
доктор физико-математических наук, профессор  
E-mail: rphys@mail.osu.ru

460018, г. Оренбург, пр-т Победы, 13, тел. (3532) 372457