ТУШЕНИЕ ТРИПЛЕТНЫХ ЭКСИТОНОВ ДУБЛЕТНЫМИ ЦЕНТРАМИ В НАНОРЕАКТОРЕ ПРИ НАЛИЧИИ ВНЕШНЕГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ

М. Г. Кучеренко*, С. А. Пеньков

УДК 535.354;620.3

Оренбургский государственный университет,
460018, Оренбург, Россия; e-mail: clibph@yandex.ru, ingineer-rf2013@yandex.ru

(Поступила 1 сентября 2020)

Исследован процесс спин-селективного тушения триплетного (T) экситона неподвижным спиновым дублетным (D) центром в наночастице из органического полупроводника (антрацен, тетрацен, MEH-PPV). Случайные блуждания T-экситона в шаровой нанообласти кристалла или полимерной глобулы моделировались на основе решения краевой диффузионной задачи Неймана. Проведены расчеты временных зависимостей неселективной по спину скорости тушения T-возбуждений при различных геометрических и диффузионных параметрах. Учет спиновой динамики T-D-пары реагентов позволяет провести расчеты магнитополевых эффектов скорости T-D-тушения, в которых обнаруживается сильное влияние размера наночастицы и стартового расположения T-экситона и дублетного стока на абсолютную величину эффекта. Полученные радиальные зависимости магнитополевой модуляции эффективности тушения могут быть аппроксимированы суперпозицией двух экспонент.

Ключевые слова: *наночастицы органических полупроводников, молекулярные экситоны, триплет-дублетное тушение, функции Грина.*

The process of spin-selective quenching of a triplet (T) exciton by a fixed spin doublet (D) center in an organic semiconductor nanoparticle (anthracene, tetracene, MEH-PPV) was studied. Random walks of the T-exciton in a spherical nanovolume of a crystal or polymer globule were modeled on the basis of solution of the Neumann boundary diffusion condition. Time dependences of the non-selective on spin quenching rate of T-excitations for different values of geometric and diffusion parameters were calculated. The account of the spin dynamics of T-D-pair reagents allowed calculating magnetic field effects of T-D-quenching rate, which showed a strong influence of the nanoparticles size and initial position of the T-exciton and doublet sink on the absolute value of the effect. The obtained radial dependences of the magnetic field modulation of the quenching efficiency can be approximated by a superposition of two exponents.

Keywords: *organic semiconductor nanoparticles, molecular excitons, triplet-doublet quenching, Green's functions.*

Введение. Реакция тушения электронно-возбужденного триплетного донорного состояния дублетным акцептором (T-D-тушение) — один из известных видов спин-селективных процессов наряду с триплет-триплетной аннигиляцией (ТТА) и химической реакцией, протекающей по механизму радикальных пар. Большинство исследований посвящено ТТА и радикальным реакциям [1—3]. 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 T-D-тушение, реакция тушения электронно-возбужденного триплетного донорного состояния дублетным акцептором рассматривается все чаще (см., например, [4—12]).

TRIPLET EXCITONS QUENCHING BY DOUBLET CENTERS IN THE NANOREACTOR WITH EXTERNAL MAGNETIC FIELD

M. G. Kucherenko*, S. A. Penkov (*Orenburg State University, Orenburg, 460018, Russia; e-mail: clibph@yandex.ru, ingineer-rf2013@yandex.ru*)

Важным обстоятельством, которое может определить еще одну область применения спин-зависимых процессов в органических полупроводниках, которые в полной мере представлены в органических светоизлучающих устройствах, солнечных элементах и транзисторах, является их магниточувствительность. В некоторых случаях магнитополевое управление может оказаться очень удобным, например, при гальванической развязке устройств или при создании пространственной зависимости интенсивности или даже спектра излучения в микро- и нанометровом масштабе воздействием магнитных доменов [13]. Последнее позволяет также решать обратную задачу — измерение микрораспределения магнитного поля в пространстве. Например, в [14] продемонстрировано гибридное устройство с магнитополевым управлением (h-OLED), состоящее из неорганического магнитного туннельного перехода и OLED с эффективной электролюминесценцией. Эффективность влияния магнитного поля в устройстве 80 %. Исследования h-OLED-устройств “белого цвета” показывают хорошую управляемость цветом с помощью магнитного поля.

В соответствии с общей тенденцией миниатюризации элементной базы активно ведутся разработки устройств органической электроники и фотоники, включающих в себя специально сформированные наноструктуры органических полупроводников [15]. Важно, что именно триплетные экситоны в молекулярных кристаллах могут иметь значительную длину диффузионного пробега [16] 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 [17], но требуют и соответствующего корректного теоретического сопровождения.

Известно [18, 19], что описание спин-селективных процессов в полной мере позволяет осуществить подход, основанный на решении дифференциального уравнения для матрицы плотности, который включает в себя учет особенностей спиновой эволюции и специфики диффузионных блужданий реагентов. В [20] 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 показывает, что он хорошо согласуется с экспериментальными результатами, но в то же время существенно упрощает рассмотрение спин-селективных процессов в наноструктурах. Данная методика успешно применяется при расчетах спектров RYDMR (reaction yield detected magnetic resonance) ряда спин-зависимых реакций [21]. Другой эффективный подход — использование численных методов в решении задач такого рода — обладает известными преимуществами и все чаще применяется в последнее время [22, 23] наряду с гибридными методиками. Так, в [24] диффузия в двуямном потенциале моделировалась на основе численного решения уравнения Ланжевена, в [25] рассмотрены задачи диффузии в нанотелах, ограниченных поверхностями различной геометрии, что может быть применено для исследования спин-селективных реакций в наноструктурах [26].

Базовые элементы расчетной модели. Рассмотрен процесс спин-селективного тушения триплетного экситона спиновым дублетом в наночастице органического полупроводника при наличии постоянного внешнего магнитного поля. Особенностью является диффузия триплетного экситона (T) в наноструктуре органического полупроводника с инжектированными носителями тока либо нанокристалла, допированного радикалами (D).

Спиновая динамика. T-D-тушение проходит через парное спиновое дублетное D-состояние ($S = 1/2$), которое может смешиваться с парным квадруплетным Q ($S = 3/2$) состоянием T-D-пары [27]:

$$T^* + D \leftrightarrow {}^{2,4}(\mathrm{T}\ldots\mathrm{D})^* \rightarrow S_0 + D(D^*), \qquad (1)$$

где S_0 — основное состояние донора энергии; ^{2,4}(T…D) — спин-коррелированная триплет-дублетная (T-D) пара частиц [27—29]. Звездочка в (1) указывает на возбужденное состояние реагента, промежуточного комплекса и продукта. Спин-гамильтониан T-D-пары имеет вид [27—30]:

$$H = g_T \mu_\mathrm{B} B S_{Tz} + g_D \mu_\mathrm{B} B S_{Dz} - 2J_\mathrm{exc}(r)\ S_\mathrm{D} S_\mathrm{T} - S_\mathrm{T} \vec{\vec{\mathbf{D}}}\, S_\mathrm{T}, \qquad (2)$$

где два первых слагаемых определяют энергию зеемановского взаимодействия триплетного экситона (T) и дублетного центра (D) с внешним магнитным полем индукции B; третье слагаемое — межмолекулярное обменное взаимодействие, четвертое — внутритриплетное спин-спиновое взаимодействие. Операторы S_T, S_D — векторные операторы электронных спинов; $\vec{\vec{\mathbf{D}}}$ — тензор внутритриплетного

спинового диполь-дипольного взаимодействия; $J_{exc}(r)$ — межмолекулярный обменный интеграл; g_T, g_D — g-факторы реагентов; μ_B — магнетон Бора.

Кинетика спин-селективной реакции тушения триплетных электронных возбуждений дублетами может быть описана на основе парного оператора плотности $\hat{\rho}_{TD}(t)$, удовлетворяющего уравнению со спин-гамильтонианом (2) T-D-пары:

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

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

Ранее было показано [30], что решение системы уравнений, полученной на основе (3) для матричных элементов оператора плотности, образующих матрицу размером 6×6, со спин-гамильтонианом (2) и всеми шестью зеемановскими уровнями T-D-пары, может быть представлено в аналитическом виде. Поскольку реакция T-D-тушения протекает через состояния $\left|D_M\right\rangle$, наибольший интерес представляет эволюция населенности именно парного спинового дублета

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

В результате для функций $\left\langle \rho_D(t)\right\rangle$ получаем характерные, затухающие со временем осцилляции, частоты которых определяются спин-гамильтонианом (2). Подробное решение задачи спиновой эволюции для T-D-пары приведено в [30].

Диффузионная миграция T-экситонов. Диффузия триплетных экситонов в нанообласти шаровой формы (рис. 1) описана диффузионным оператором (в сферической системе координат r,θ,φ):

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

с граничным условием на поверхности сферы S_R для функции Грина $G_1(r, \theta, \varphi, t)$, отвечающим краевой задаче Неймана. Полное описание решения такой диффузионной задачи приведено в [25], оно дает возможность отразить кинетику сближений-расхождений частиц-реагентов в рассматриваемой нанообласти.

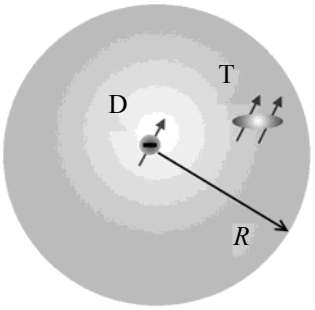


Рис. 1. Шаровая нанообласть объемом V_R для диффузии-реакции T- и D-частиц с отражающей T-частицы поверхностью — сферой S_R

Расчеты неселективной по спину средней скорости $\chi(t\,|\,\mathbf{r}_1', \mathbf{r}_2')$ реакции T-D-тушения проведены на основе выражения, аналогичного полученному для средней скорости T-T-аннигиляции экситонов [25, 31]:

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

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

Константу скорости $K_{TD}(B)$ селективного по спину магнитозависимого T-D-тушения можно определить на основе (5) и (6) в виде суммы двух интегралов [30]:

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

Результаты и их обсуждение. На основе вышеизложенной модели проведены расчеты магнитополевых эффектов $\gamma(B)$ реакции T-D-тушения в шаровой нанообласти и проанализированы зависимости 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 магнитополевых зависимостей определялись через отношение интенсивностей экситонной фосфоресценции $I_{ph}(B)/I_{ph}(0)$ при наличии магнитного поля и в его отсутствие на основе выражения

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

включающего в себя интеграл, определяющий константу $K_{TD}(B)$ скорости магнитозависимого T-D-тушения, которое использовалось с несущественными модификациями [30, 31]. Здесь 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.

Магнитополевые спектры (7) проанализированы по изменению таких параметров, как амплитуда модуляции скорости тушения γ_{max}:

$$\gamma_{max} = \left(\frac{\gamma(B_{sat})}{\gamma(0)} - 1 \right) 100\%\,, \qquad (8)$$

где B_{sat} — индукция поля в насыщении, 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 магнитополевых спектров (7) незначительно. При коэффициентах диффузии экситонов ~10^{-5}—10^{-4} см^2/с, характерных для большинства органических полупроводников (табл. 1), изменение ширины линий обнаружено лишь в масштабе ~0.1 Гс. С учетом типичных ширин линий рассматриваемых магнитополевых спектров ~0.1 Тл (~10^3 Гс), а также сохранения механизма однородного уширения за счет обменного взаимодействия (рис. 2, *а*), обнаружение изменений в 0.1 Гс представляет собой трудную экспериментальную задачу. Как показано в [31], такой анализ уширения линий удобнее проводить на основе спектров оптически детектируемого магнитного резонанса, 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 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 T-подсистемы.

Т а б л и ц а 1. Спектрофотометрические и ЭПР параметры триплетных состояний некоторых органических соединений

Соединение	E_T, эВ	Φ_{ISC}	τ_T, мс	φ_{ph}	$\lvert D\rvert/\lvert E\rvert$, 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

П р и м е ч а н и е: 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.

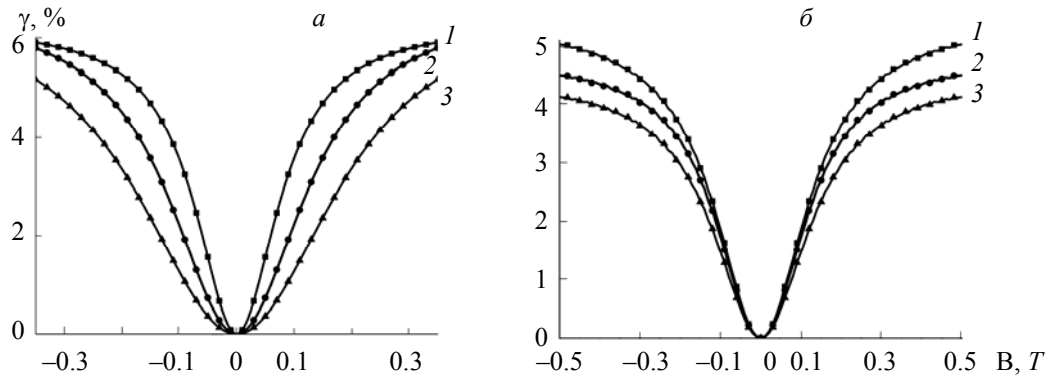


Рис. 2. Магнитополевые зависимости относительной скорости T-D-тушения при различных частотах межмолекулярного обменного взаимодействия в T-D-паре (*а*) при ω_{exc}= 50 (*1*), 100 (*2*) и 150 мТ (*3*) и коэффициентах диффузии T-молекулы и неподвижной D-молекулы тушителя при $D_{diff} = 1 \cdot 10^{-5}$ (*1*), $5 \cdot 10^{-5}$ (*2*) и $10 \cdot 10^{-5}$ см^2/с (*3*) (*б*)

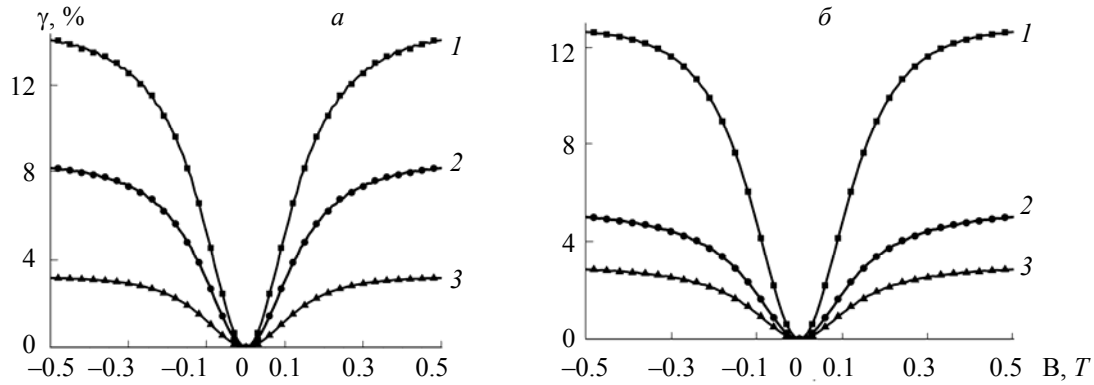


Рис. 3. Магнитополевые зависимости скорости T-D-тушения при радиусах R = 8 (*1*), 10 (*2*) и 20 нм (*3*) наночастицы-реактора (*а*) и начальных расстояниях между реагентами ρ = 8 (*1*), 10 (*2*) и 12 нм (*3*) (*б*)

На рис. 2, *б* представлены зависимости $\gamma(B)$ для различных коэффициентов диффузии D_{diff} триплетных экситонов. Уменьшение масштаба эффекта с ростом коэффициента диффузии квазичастиц связано с характерным изменением поведения неселективной по спину скорости $\chi(t|\mathbf{r}_1',\mathbf{r}_2')$ реакции тушения (1), вызванным вариацией параметров экситонной мобильности, описанным в [31]. Как отмечено выше, в ходе расчетов обнаружено сильное возрастание амплитуды модуляции магнитополевого эффекта с изменением радиуса наношаровой области в сторону ее компактизации. Так, при уменьшении R от 20 до 8 нм относительное увеличение $\gamma(B)$ составляет ~4.6 раза (рис. 3, *а*). С целью более детального выявления данной зависимости проведены расчеты магнитополевых спектров для диапазона размеров реактора 30—100 нм. Из набора полученных спектров извлекалась информация о глубине модуляции скорости γ_{max} для построения зависимости $\gamma_{max}(R)$ (рис. 4, *а*, табл. 2). Вид данной зависимости близок к экспоненциальному, однако коэффициент детерминации, равный единице, достигается только при аппроксимации кривой $\gamma_{max}(R)$ суммой двух экспонент:

$$\gamma_{max}(R) = \gamma_{max\,0} \exp(-R / R_0) + \gamma_{max1} \exp(-R / R_1) + \gamma_{max\,offset}, \quad (9)$$

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

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 T-D-паре. При уменьшении начального расстояния между реагентами от 12 до 8 нм относительное увеличение скорости $\gamma(B)$ составляет ~4.1 раза (рис. 3, *б*). Аппроксимация зависимости $\gamma_{max}(\rho)$ с коэффициентом детерминации θ^2 = 0.99977 допускает использо-

вание экспоненциальной функции (10) (рис. 4, *б*, табл. 2). Результаты расчетов для различных параметров R и ρ свидетельствуют о повышении магниточувствительности и эффективности реакции тушения триплетного экситона дублетным акцептором-стоком при уменьшении этих параметров.

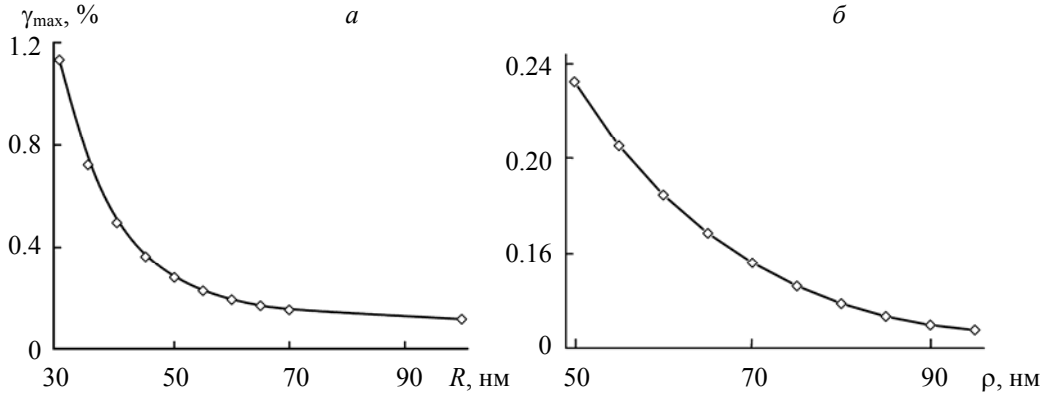


Рис. 4. Зависимость амплитуды магнитополевой модуляции скорости T-D-тушения от радиуса R наночастицы (*а*) и стартового расстояния между триплетным экситоном и D-тушителем (*б*)

Т а б л и ц а 2. Коэффициенты для аппроксимирующих кривых рис. 4, определенные на основе (9) и (10)

Параметр	γ_{max0}	γ_{max1}	$\gamma_{max\ offst}$	R_0, нм	R_1, нм	ρ_0, нм	ρ_1, нм
$\gamma_{max}(R)$	0.87	0.06	0.001	5.5	14	–	–
$\gamma_{max}(\rho)$	0.02	0	0.001	–	–	18.5	–

Результаты, представленные радиальными зависимостями рис. 4, демонстрируют более высокую амплитуду магнитной модуляции скорости тушения триплетного экситона дублетным стоком в объеме наночастицы по сравнению со случаем неограниченной среды. С уменьшением размера наночастицы эффективность реагирования возрастает, что приводит к увеличению амплитуды модуляции магнитополевых спектров. 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 нанокомпозитом. Особенность таких устройств — зависимость их функциональных параметров от магнитного поля, что позволяет управлять ими посредством магнитного поля. В частности, рассмотренная 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 пределах.

Экспериментальное влияние магнитного поля на реакцию T-D-тушения впервые обнаружено в работе [32]. Авторы зарегистрировали смену знака с отрицательного на положительный в изменении интенсивности замедленной флуоресценции антрацена при воздействии магнитного поля с увеличением концентрации катион-радикала N, N, N′, N′-тетраметил-р-фенилендиамина (TMPD) в дихлорметане. Особенность эксперимента — детектирование ансамбля триплетных состояний опосредованно, через TTA ввиду сверхмалого квантового выхода фосфоресценции антрацена $\varphi_{ph} \sim 0.0001$ [31]. Использование других органических полупроводников с более высокими квантовыми выходами фосфоресценции, таких как бензофенон с $\varphi_{ph} \sim 0.55$ [33], 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. 1). В частности, триплетные экситоны в π-сопряженном полимере поли[2-метокси-5-(2′-этилгексилокси)-1,4-фениленвинилен] (MEH-PPV), также

обладающим полупроводниковыми свойствами, успешно исследованы методом импульсного радиолиза [34]. Основные спектрофотометрические и ЭПР параметры для данных веществ приведены в табл. 1 [33—37].

В работе [30] миграция когерентной по спину пары молекул в реакционной "клетке" исследовалась упрощенно в рамках экспоненциальной модели. В качестве определяющего механизма распада когерентной T-D-пары рассматривался случайный выход одного из реагентов из "клетки" растворителя с постоянным частотным параметром. Более приближенная к реальной картине диффузионная кинетика распада столкновительного комплекса реагентов в неограниченной среде имеет степенную асимптотику, а не экспоненциальную. В случае наномасштабной зоны реакции при наличии частично проницаемых или абсолютно отражающих границ мезообласти кинетика повторных встреч молекул на этапе протекающей спиновой динамики T-D-пары не является ни степенной, ни экспоненциальной, а характеризуется более сложной временной зависимостью, отражающей специфику случайных блужданий частиц с участившимися возвратами из-за отражений от границ. Очевидно, это находит отражение и в различиях магнитополевых зависимостей скорости T-D-тушения в [30] и в настоящей работе. В меньшей степени это проявляется в амплитуде эффекта для крупных наноячеек радиусом $R \sim 20$ нм и выше, для них амплитуда эффекта от 3 до 6 %. Однако в предложенном формализме описания процесса в наноструктурах обнаружено сильное влияние границ в малых реакционных наноячейках с $R < 20$ нм и выделены T-D-пары с малым стартовым радиусом, для которых эффект поля возрастает до 13—14 %.

В заключение несколько замечаний в отношении обоснованности применения (3) в качестве базового уравнения для оператора плотности T-D-пары. Практика использования кинетических уравнений для матрицы плотности квантовой системы, которые содержат члены, отвечающие за реакции между частицами, изменяющие их количество, а значит, приводящие к несохранению следа матрицы плотности, существует уже много десятилетий [3, 18, 38—41]. Так, в работе [38], посвященной взаимной аннигиляции T-экситонов в магнитном поле, помимо впервые предложенного феноменологического уравнения со спин-селективным аннигиляционным членом было записано и дифференциальное уравнение для следа матрицы плотности

$$\frac{\partial}{\partial t}\mathrm{Tr}\,\rho = -k_{-1}\mathrm{Tr}\,\rho - k_2\rho_{00} + k_1 n^2$$

(где k_{-1}, k_1 — константы скоростей; k_2 — скорость аннигиляции из синглетного состояния TT-комплекса $|00\rangle$; n — концентрация экситонов), которое прямо указывает на несохранение следа во времени. Именно в работах [3, 18, 38—41] объяснены наблюдаемые магнитные эффекты в химических реакциях радикалов, аннигиляции T-экситонов и T-D-тушения [32].

Существует альтернативный подход к описанию спин-зависимых процессов с несохраняемым количеством частиц на основе формализма матрицы плотности, в котором реакционные операторы не включены в виде дополнительных слагаемых в уравнение Неймана—Лиувилля и след матрицы плотности остается неизменным во времени. Уменьшение количества частиц в реакции учитывается в этом случае контактным образом — при диффузионном столкновении реагентов [3, 39], а между такими столкновениями реализуется консервативная спиновая динамика с неизменяемым следом оператора плотности.

На практике достаточно часто и успешно используются оба подхода, но феноменологический подход на базе кинетического уравнения, аналогичного уравнению Джонсона—Меррифильда [38], применим и в тех случаях, когда стадии свободных диффузионных блужданий реагентов без их взаимодействия друг с другом не могут быть выделены в "чистом виде" (при дистанционном реагировании, как в данной работе) и реакция частиц протекает параллельно с их гамильтоновой динамикой.

Заключение. Рассчитаны и проанализированы магнитополевые эффекты реакции триплет-дублетного тушения молекулярных экситонов в шаровой нанообласти для корректного описания кинетики сближения-расхождения реагентов, в котором использовано решение уравнения диффузии для плотности T-экситонов, построенное на основе функции Грина с условиями отражения на границах нанореактора. Уменьшение радиуса наночастицы органического полупроводника и стартовой дистанции между реагентами триплетный экситон—дублетный сток-акцептор в триплет-дублетной паре ведет к повышению магниточувствительности и эффективности реакции спин-селективного тушения триплетов. Проведена оценка изменения ширин линий магнитополевых спектров скорости тушения при вариации коэффициента диффузии экситона, радиуса наночастицы и радиуса триплет-

дублетной пары в ее начальной конфигурации. Сравнение различных механизмов уширения линий магнитополевых спектров свидетельствует в пользу обменного механизма уширения в качестве доминирующего. Данный результат указывает на преимущества анализа ширин линий в спектрах оптически детектируемого магнитного резонанса [31] по сравнению с таким анализом для рассматриваемых 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. Наиболее удобный метод повышения эффективности такой реакции с точки зрения ее экспериментальной реализации — уменьшение радиуса наночастицы. При этом расстояние в триплет-дублетной паре, которое не может превышать радиуса наночастицы, также уменьшается, приводя к большей коррелированности пары реагентов и повышению эффективности спин-селективного тушения. Однако, если того требует экспериментальная задача, расстояние в триплет-дублетной паре также можно уменьшать, повышая эффективность и магниточувствительность реакции спин-селективного тушения, но не изменяя радиус наночастицы. Одним из методов реализации таких условий может быть дополнительное допирование наночастицы молекулами-донорами триплетного состояния на определенном расстоянии от дублетного тушителя. При этом происходит ступенчатая передача энергии по схеме “донор триплетного состояния—триплетный экситон—дублетный тушитель”, где триплет-триплетная передача энергии между донором и триплетным экситоном неселективна по спину. Обязательным условием применимости полученных результатов является обеспечение отражения триплетных экситонов от поверхности наночастицы органического полупроводника. Необходимо исключить присутствие любых тушителей триплетных экситонов вблизи поверхности наночастицы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках научного проекта № FSGU-2020-0003.

[1] **U. E. Steiner, T. Ulrich.** Chem. Rev., **89**, N 1 (1989) 51—147, doi: 10.1021/cr00091a003
[2] **C. E. Swenberg, N. E. Geacintov.** Organic Molecular Photophysics, Ed. J. B. Birks, **1**, New York, Wiley (1973) 489—564
[3] **K. Salikhov, Y. N. Molin, R. Z. Sagdeev, A. L. Buchachenko.** Spin Polarization and Magnetic Field Effects in Radical Reactions, Ed. Y. M. Molin, Amsterdam, Elsevier (1984) 419
[4] **A. H. Davis, K. Bussmann.** J. Vacuum Sci. Technol. A: Vacuum, Surf. Film, **22**, N 4 (2004) 1885—1891, doi: 10.1116/1.1759347
[5] **Q. Peng, P. Chen, F. Li.** Synthetic Metals, **173** (2013) 31—34, doi: 10.1016/j.synthmet.2013.01.001
[6] **W. Jia, Q. Chen, Y. Chen, L. Chena, Z. Xiong.** Phys. Chem. Chem. Phys., **18** (2016) 30733—30739, doi: 10.1039/C6CP06322E
[7] **V. Dyakonov, N. Gauss, G. Rijsler, S. Karg, W. Riess, M. Schwoerer.** Chem. Phys., **189**, N 3 (1994) 687—695, doi: 10.1016/0301-0104(94)00340-8
[8] **A. Kawai, K. Shibuya.** J. Phys. Chem. A, **106**, N 51 (2002) 12305—12314, doi: 10.1021/jp021689
[9] **O. Taboubi, M. Radaoui, H. Saidi, A. Ben Fredj, S. Romdhane, D. A. M. Egbe, H. Bouchriha.** Organic. Electron., **62** (2018) 637—642, doi: 10.1016/j.orgel.2018.06.050
[10] **J. Y. Yu, I. W. P. Chen, C. H. Chen, S. J. Lee, I. C. Chen, C. S. Lin, C. H. Cheng.** J. Phys. Chem. C, **112**, N 8 (2008) 3097—3102, doi: 10.1021/jp075981h
[11] **Y. C. Chao, C. H. Chung, H. W. Zan, H. F. Meng, M. C. Ku.** Appl. Phys. Lett., **99**, N 23 (2011) 233308, doi: 10.1063/1.3668086
[12] **W. W. Liang, C. Y. Chang, Y. Y. Lai, S. W. Cheng, H. H. Chang, Y. Y. Lai, Y. J. Cheng, C. L. Wang, C. S. Hsu.** Macromolecules, **46**, N 12 (2013) 4781—4789, doi: 10.1021/ma400290x
[13] **Hohjai Lee, Nan Yang, Adam E. Cohen.** Nano Lett., **11**, N 12 (2011) 5367—5372, doi: 10.1021/nl202950h
[14] **Dali Sun, Tek P. Basel, Bhoj R. Gautam, Wei Han, Xin Jiang, Stuart S. P. Parkin, Z. Valy Vardeny.** SPIN, **4**, N 1 (2014) 1450002(1—10), doi: 10.1142/S2010324714500027
[15] **Y. S. Zhao, P. Zhan, J. Kim, C. Sun, J. Huang.** ACS Nano., **4**, N 3 (2010) 1630—1636, doi: 10.1021/nn901567z
[16] **P. Avakian, R. E. Merrifield.** Mol. Cryst., **5**, N 1 (1968) 37—77, doi: 10.1080/15421406808082930

[17] **S. A. Penkov.** J. Macromol. Sci. B: Phys., **59**, N 6 (2020) 366—375, doi: 10.1080/00222348.2020.1728897
[18] **A. Suna.** Phys. Rev. B., **1**, N 4 (1970) 1716—1738, doi: 10.1103/PhysRevB.1.1716
[19] **A. J. Vega, D. Fiat.** J. Mag. Res., **19**, N 1 (1975) 21—30, doi: 10.1016/0022-2364(75)90024-4
[20] **A. I. Shushin.** J. Chem. Phys., **101**, N 10 (1994) 8747—8756, doi: 10.1063/1.468069
[21] **S. I. Kubarev, S. V. Sheberstov, A. S. Shustov.** Chem. Phys. Lett., **73**, N 2 (1980) 370—374, doi: 10.1016/0009-2614(80) 80391(1—5)
[22] **T. Barhoumi, J. L. Monge, M. Mejatty, H. Bouchriha.** Eur. Phys. J. B, **59** (2007) 167—172, doi: 10.1140/epjb/e2007-00277-1
[23] **P. S. Emani, Y. Y. Yimer, S. K. Davidowski, R. N. Gebhart, H. E. Ferreira, I. Kuprov, J. Pfaendtner, G. P. Drobny.** J. Phys. Chem. B., **123**, N 51 (2019) 10915—10929, doi: 10.1021/acs.jpcb.9b09245
[24] **М. Г. Кучеренко, С. А. Пеньков.** Материалы Всерос. науч.-метод. конф. "Университетский комплекс как региональный центр образования, науки и культуры", Оренбург. гос. ун-т (2017) 1796—1802
[25] **М. Г. Кучеренко.** Вестн. ОГУ, **207**, № 7 (2017) 97
[26] **S. A. Pen'kov, M. G. Kucherenko.** Proc. Russ.-Japan. Conf. "Chemical Physics of Molecules and Polyfunctional Materials", 30—31 October 2018, Orenburg, Orenburg State Un-ty (2018) 44—46
[27] **Р. З. Сагдеев, К. М. Салихов, Ю. Н. Молин.** Успехи химии, **46**, № 4 (1977) 569—601, doi: 10.1070/RC1977v046n04ABEH002133
[28] **A. I. Shushin.** Chem. Phys. Lett., **208**, N 3-4 (1993) 173—178, doi: 10.1016/0009-2614(93)89057-O
[29] **C. Corvaja, L. Franco, A. Toffoletti.** Appl. Magn. Reson., **7** (1994) 257—269, doi: https://doi.org/10.1007/BF03162615
[30] **М. Г. Кучеренко, С. А. Пеньков.** Хим. физика и мезоскопия, **17**, № 3 (2015) 437—448
[31] **М. Г. Кучеренко, С. А. Пеньков.** Хим. физика и мезоскопия, **21**, № 2 (2019) 278—289, doi: 10.15350/17270529.2019.2.30
[32] **L. R. Faulkner, A. J. Bard.** J. Am. Chem. Soc., **91**, N 23 (1969) 6497—6498
[33] **E. H. Gilmore, G. E. Gibson, D. S. McClure.** J. Chem. Phys. **20**, N 5 (1952) 829—836
[34] **H. D. Burrows, J. Seixas de Melo, C. Serpa, L. G. Arnaut, A. P. Monkman, I. Hamblett, S. Navaratnam.** J. Chem. Phys., **115**, N 20 (2001) 9601—9606
[35] **G. Porter, F. Wilkinson.** Proc. Royal Soc. London, Ser. A, Math. Phys. Sci., **264**, N 1316 (1961) 1—18
[36] **А. Н. Теренин.** Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений, Ленинград, Наука (1967)
[37] **C. Mijoule, J. M. Leclercq.** J. Chem. Phys., **70**, N 5 (1979) 2560—2568
[38] **R. C. Johnson, R. E. Merrifield.** Phys. Rev. B, **1**, N 2 (1970) 896—902
[39] **А. Л. Бучаченко, Р. З. Сагдеев, К. М. Салихов.** Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях, Новосибирск, Наука (1978)
[40] **С. И. Кубарев, А. С. Шустов.** Влияние магнитного поля на элементарные процессы в конденсированной фазе. Теоретические проблемы химической физики, Москва, Наука (1982) 198—220
[41] **В. П. Сакун, А. И. Шушин.** Хим. физика, **4**, № 9 (1983) 1155—1166