ОСОБЕННОСТИ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА РЕАКЦИЙ ТРИПЛЕТНЫХ МОЛЕКУЛ ПО АННИГИЛЯЦИОННОЙ ЗАМЕДЛЕННОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ В НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СРЕДАХ

КУЧЕРЕНКО М. Г., ПЕНЬКОВ С. А.

Оренбургский государственный университет, 460018, г. Оренбург, пр. Победы, 13

АННОТАЦИЯ. Исследованы спектры магнитного резонанса пар электронно-возбужденных триплетных (Т) молекул или Т-экситонов, детектируемого по замедленной флуоресценции аннигиляционного типа. Спиновая часть используемой теоретической модели основана на формализме матрицы плотности и спин-гамильтониане триплет-триплетной пары во вращающейся системе координат, тогда как координатная часть формируется из диффузионных функций Грина, с условиями на границах нанообласти, отвечающими краевой задаче Неймана. Построены спектры магнитного резонанса детектируемого по замедленной флуоресценции при различных условиях протекания триплет-триплетной аннигиляции электронных состояний. Установлены закономерности формирования и уширения спектров в зависимости от характеристик блуждания частиц-реагентов в сферической нанообласти произвольного радиуса.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: триплет-триплетная аннигиляция, диффузионные функции Грина, детектирование магнитного резонанса, замедленная флуоресценция.

ВВЕДЕНИЕ

Со времен первых теоретических [1, 2] и экспериментальных работ [3 – 5], посвященных детектированию магнитного резонанса по выходу реакции (RYDMR), было проведено большое количество исследований, посвященных развитию данного направления спектроскопии. Впоследствии появились оптические методы регистрации магнитного резонанса (ODMR) – такие как FDMR [6, 7] (детектирование магнитного резонанса по флуоресценции), PhDMR [8, 9] (детектирование магнитного резонанса по фосфоресценции), DFDMR [10] (детектирование магнитного резонанса по замедленной флуоресценции) и др.

Сегодня методы регистрации магнитного резонанса через оптический канал (ODMR) востребованы во многих областях науки, и в особенности там, где требуется избирательный контроль и получение информации от небольшого числа электронных спинов с высоким пространственным разрешением. С развитием спинтроники, нанофотоники и смежных с ними направлений стали особенно востребованными методы оптически детектируемого магнитного резонанса, которые позволяют не только изучать промежуточные состояния пар реагентов, но и дают информацию о характере взаимодействия в них, движения спиновых центров и временах жизни, а также распада когерентности этих промежуточных состояний. ODMR является высокочувствительным методом, с помощью которого можно обнаружить небольшое количество парамагнитных частиц, или даже одиночных спинов [11]. В последние годы наносенсоры, основанные на азотно-вакантных центрах (NV-центры) в алмазах, привлекают большое внимание как сверхстабильные, чувствительные, точные и универсальные датчики физических величин в составе приборов для количественных измерений [12 – 14]. Например, интересные результаты были получены с помощью ODMR азотно-вакантных центров в алмазах [15], а в работе [16] показано, что при использовании флуоресцентной спектроскопии сверхвысокого разрешения в ODMR NV-центров алмаза можно достичь разрешения до 6 нм для двумерных изображений. Данная методика активно используется для исследования и визуализации биологических объектов [17, 18]. Следует отметить, что теоретические основы DFDMR естественным образом вытекают из теории магнитополевого эффекта Т-Т-аннигиляции, если учесть в спин-гамильтониане Т-Т-пары взаимодействие электронных спинов с внешним СВЧ полем. Однако, так называемая координатная часть общего выражения для расчета населенности активного в реакции состояния, в обоих случаях – при наличии микроволнового поля и в его отсутствие –

оказывается одинаковой [19]. В работе [20] исследовано влияние внешнего магнитного поля на аннигиляцию триплетных электронных возбуждений органических молекул эритрозина и антрацена, внедренных в пористые матрицы силохрома. Обнаружено, что интенсивность аннигиляционной замедленной флуоресценции монотонно уменьшается при изменении индукции поля от 0 до 1 Тл. Предложена математическая модель магниточувствительного процесса аннигиляции в нанопорах, принимающая во внимание особенности блужданий реагентов в малых полостях твердых адсорбентов и установлены существенные различия в откликах системы на внешнее поле в зависимости от геометрических ограничений режима миграции аннигилирующих частиц. В работе [21] была исследована эволюция синглетного спинового состояния пары двух триплетных молекул, локализованных в области наночастицы с двузначным потенциалом, в условиях надбарьерных прыжков одной из молекул, при различных величинах индукции внешнего магнитного поля. Установлен характер влияния параметров двузначного потенциала на скорость межъямных прыжков и результирующую населенность реакционноспособного состояния триплет-триплетной пары. Определены условия, при которых может быть осуществлено регулирование выходом триплет-триплетной аннигиляции посредством внешнего магнитного поля. Таким образом, работы [20–21] могут служить основой для изучения особенностей формирования спектров DFDMR триплетных молекул в наноструктурированных системах различной организации. В представленной ниже теоретической модели в отдельные части выделены спиновая и пространственная динамика Т-Т-пары молекул или экситонов в сферической области нанометрового радиуса при наложении постоянного и микроволнового магнитного поля.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ

Спиновая часть. Триплет-триплетная аннигиляция обуславливает спин-зависимую замедленную флуоресценцию, которая протекает с участием синглетного уровня парного спинового состояния. Спектры DFDMR $\gamma(B)$ можно записать через вероятность W обнаружения Т-Т пары в синглетном состоянии при наличии гармонически меняющегося с частотой ω магнитного поля $B(t) = B_1 \cos(\omega t)$ с амплитудой B_1 и без него [19]:

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

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

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

Решение уравнения (2) можем записать в операторном виде

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

где $\hat{U}(t) = \exp[(-i/\hbar) \hat{H}_{rot} t]$ – оператор спиновой эволюции Т-Т-пары, а «звездочка» означает комплексное сопряжение.

Спин-гамильтониан Т-Т-пары с учетом СВЧ поля во вращающейся системе координат (ВСК) с угловой скоростью ω может быть записан в виде [22]:

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

где два первых слагаемых правой части определяют энергию зеемановского взаимодействия триплетных молекул с магнитным полем индукции B_0 ; третье и четвертое –

внутририплетное спин-спиновое взаимодействие. Операторы $\hat{S}_1, \hat{S}_2$ – векторные операторы электронных спинов триплетных молекул; $\vec{D}$ – тензор внутририплетного спинового диполь-дипольного взаимодействия, а $g_{1(2)}$ и μ_B – соответственно g-фактор триплетной молекулы 1(2) и магнетон Бора. Зеемановские энергетические уровни пары слабо взаимодействующих триплетных экситонов в молекулярном кристалле имеют тонкую структуру из-за внутреннего спин-спинового взаимодействия. При записи (4) учтено, что операторы внутририплетного спин-спинового взаимодействия остаются приближенно инвариантными при переходе во вращающуюся систему координат в сильном магнитном поле B_0 [27, 28], с точностью до членов $D_\alpha / \Omega_\alpha, E_\alpha / \Omega_\alpha$, где D_α, E_α – постоянные тонкой структуры Т-молекулы, $\Omega_\alpha = g_\alpha \mu_B B_0$ – зеемановская частота α -го триплета, $\alpha = 1, 2$. Типичное значение параметра расщепления в нулевом поле D не превышает $0,1 \text{ см}^{-1}$. Поэтому отношение D / Ω обычно менее 0,2. Таким образом, если учитывать только переходы $\Delta M = \pm 1$, где M – квантовое число проекции спина, DFDMR спектр в кристаллах будет иметь дублетную структуру. В жидкости при комнатной температуре быстрое вращение молекул приводит к вырождению уровней нулевого поля, и СВЧ-переходы $Q_+ \leftrightarrow |0, 0\rangle, Q_- \leftrightarrow \frac{1}{\sqrt{2}}\{|+1, -1\rangle + |-1, +1\rangle\}$ между квинтиплетными состояниями $Q_{\pm 1}$ с проекциями спина пары $M = \pm 1$ и собственными состояниями ее тонкой структуры $\Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{3}}|S\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}}|Q\rangle = |0, 0\rangle, \Psi_- = \frac{1}{\sqrt{3}}|Q\rangle - \sqrt{\frac{2}{3}}|S\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}\{|+1, -1\rangle + |-1, +1\rangle\}$ с $M = 0$, являющиеся синглет-квинтиплетными суперпозициями, будут проходить при одинаковом значении внешнего магнитного поля, образуя отдельную линию в спектрах DFDMR [23].

Координатная часть. Спин-селективная аннигиляция триплетных электронных возбуждений, протекает с различной скоростью в зависимости от того, как происходит взаимное сближение триплетов в когерентной Т-Т-паре [20, 21, 24, 25]. В зависимости от особенностей строения наноструктурированных систем подвижность участвующих в реакции молекул может существенно изменяться. Как следует из выражения для вероятности W , спектры DFDMR определяются средней скоростью $\chi(t)$ бимолекулярной аннигиляции, т.е. зависят от структуры среды, в которой происходит ТТА.

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

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

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

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

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

Если ось Z (рис. 1) выделена вектором $\mathbf{M}$ дипольного момента точечного источника поля, размещенного в центре шара, то векторы $\mathbf{M}$ и $\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2$ в общем случае уже не будут лежать в одной плоскости, а соответствующая функция Грина $G_1(r, \theta, \varphi, t)$ каждой из частиц в лабораторной системе координат будет иметь громоздкий вид (6).

Рис. 1. Шаровая нанообласть диффузии-аннигиляции частиц объемом V_R с отражающей граничной поверхностью – сферой S_R

Достаточно простые выражения для функций Грина получаем, если ось Z не выделена физически (т.е. полем), и для описания одночастичных функций Грина используются две различные молекулярные системы координат (МСК) с осями z_1 и z_2 , направленными вдоль радиус-векторов $\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2$ начальных положений каждой из частиц. В этих системах координат углы $\theta'_1, \theta'_2 = 0$ и поэтому $\cos \theta'_j = 1$, откуда следует и $P_l^m(\cos \theta'_j) = \delta_{m0}$. Тогда азимутальный угол φ'_j исчезает из (6), т.к. в сумме по m остается лишь член с $m = 0$. В результате из (6) в МСК каждой из молекул получаем

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

$$+ \sum_{n,l=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{D}{R^2} (\mu_n^{(l)})^2 t \right] \frac{(2l+1) J_{l+1/2}(\mu_n^{(l)} r / R) J_{l+1/2}(\mu_n^{(l)} r' / R)}{2\pi R^2 \sqrt{rr'} J_{l+1/2}^2(\mu_n^{(l)}) \left[1 - l(l+1) / (\mu_n^{(l)})^2 \right]} P_l(\cos \theta). \quad (7)$$

Таким образом, из (7) следует, что и по азимутальному углу φ имеет место симметрия в каждой из локальных МСК.

Расчеты средней скорости $\chi(t | \mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2)$ бимолекулярной аннигиляции могут быть выполнены на основе интеграла [24 – 26]:

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

где одночастичные функции Грина $G_1(r, \theta, t | r', 0)$ заданы выражением (7), а функция $U(r)$ представляет собой дистанционно-зависящую скорость элементарного акта аннигиляции. 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 Ω_1, Ω_2 так, что выполняется соотношение

$\cos \beta(\Omega_1, \Omega_2) = \cos \theta_1 \cos \theta_2 + \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2)$, а все углы заданы в одной системе координат, например, в МСК(z_1). Поскольку выражение (7) определяет функцию Грина частицы 2 в ее собственной МСК(z_2), необходимо, теперь, записать функцию $G_1(\mathbf{r}_2, t | \mathbf{r}'_2)$ в МСК(z_1). Тогда для первой частицы функция Грина $G_1(r_1, \theta_1, t | r'_1, 0)$ будет определяться выражением (7), а для второй – формулой (6) (для функции $G_1(r_2, \theta_2, \varphi_2, t | r'_2, \theta'_2 = \alpha, \varphi'_2 = 0)$). К тому же результату приходим при записи формы (7) для второй частицы в МСК(z_1) с помощью теоремы сложения для сферических функций. Кроме такого подхода, можно использовать, также, функции Грина для обеих частиц, заданные в виде (7), но тогда угол $\beta(\Omega_1, \Omega_2)$ между радиус-векторами $\mathbf{r}_1$ и $\mathbf{r}_2$ придется выражать через угловые переменные МСК(z_1) и МСК(z_2).

Простой для анализа и расчетов случай возникает при закреплении одной из частиц в центре шара. В этом случае метод функции Грина дает следующее аналитическое выражение средней скорости бимолекулярной реакции [26]

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

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

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

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования влияния наномасштабного структурирования среды на параметры спектра магнитного резонанса была выбрана модель триплет-триплетной аннигиляции, спиновая часть которой представлена гамильтонианом (4) и уравнением спиновой эволюции (2). Диффузионная часть модели ТТА базировалась на выражениях (9) – (11). В расчётах спектров магнитного резонанса на основе (1) использовались следующие значения параметров СВЧ поля: частота $\omega = 9,93$ ГГц, амплитуда магнитной составляющей СВЧ поля $B_1 = 1$ Гс.

Были проведены расчеты функции бесспиновой средней скорости реакции $\chi(t)$ и спектров DFDMR для различных стартовых точек r' мобильного триплетного возбуждения при фиксированном в центре нанобласти радиуса R Т-центра – партнера по аннигиляции. При малых длинах диффузионного пробега триплетного возбуждения до центра нанобласти $r' < R$, кривые функции скорости $\chi(t)$ характеризуются максимумом, смещающимся в сторону больших времен с увеличением r' , и последующим спадом этой скорости до некоторого стационарного уровня, отвечающего равновесному пространственному распределению мобильного Т-возбуждения в полости. При приближении стартового радиуса к значению равному радиусу нанобласти $r' \sim R$, максимум функции скорости $\chi(t)$ падает до ее стационарного значения, а фаза нарастания становится более продолжительной. Так как граница нанобласти обладает свойством «белой сферы», т.е. способностью полного отражения диффузионного потока, а объем нанобласти постоянен, функция скорости $\chi(t)$ во всех случаях стремится к стационарному значению, определяемому объемом нанобласти. Данный случай продемонстрирован на рис. 2, а. При этом влияние расстояния r' от стартовой точки до центра полости с фиксированным Т-центром на спектры DFDMR сводится к сужению линий и возрастанию амплитуды сигнала с увеличением эффективной длины пробега r' подвижного триплетного возбуждения (рис. 2, б). При увеличении расстояния от точки зарождения мобильного триплетного возбуждения до центра наночастицы или нанополости, график функции $\chi(t)$ становится более пологим, что спектрально проявляется в сужении резонансных линий.

Рис. 2. Средняя без учета спиновой населенности скорость бимолекулярной реакции при различных стартовых точках возбужденного триплетного центра r' и фиксированном радиусе наночастицы R молекулярного кристалла, равном 100 нм (а), и спектры DFDMR ТТА экситонов (б). Параметры тонкой структуры равны $D = 70$ Гс и $E = 10$ Гс. Коэффициент диффузии экситонов $D_{\text{diff}} = 2 \cdot 10^{-4}$ см²/с

На рис. 3 представлены графики средней скорости реагирования квазичастиц (рис. 3, а) и DFDMR спектры ТТА экситонов (рис. 3, б) экситонов. Расчеты проводились при фиксированной стартовой точке подвижного триплетного возбуждения, а варьировался только радиус R нанобласти его диффузионных блужданий. Для больших радиусов нанокристалла $R > r'$, кривые функции скорости $\chi(t)$ характеризуются наличием максимумов при одинаковом значении времени t (рис. 3, а) с последующим спадом скорости реакции до ее стационарного уровня. Очевидно, что время достижения максимума скорости реакции зависит от коэффициента диффузии экситона и положения его точки старта (длины пробега частицы до реакционного центра – партнера по аннигиляции), которое в данном случае принималось равным 20 нм для молекулярного кристалла и 15 нм для полости, заполненной жидкостью. При приближении радиуса нанобласти к значению равному радиусу стартовой точки $R \sim r'$, функция скорости реагирования возрастает до своего стационарного значения, минуя стадию достижения локального максимума. Так как размеры границы и величина объема нанобласти увеличиваются с ростом R , величина стационарного значения скорости реакции при этом уменьшается (рис. 3, а).

Рис. 3. Средняя без учета спиновой населенности состояний Т-Т-пары скорость бимолекулярной реакции аннигиляции (а) и DFDMR спектры ТТА экситонов (б) при различных радиусах кристаллической наночастицы и фиксированном значении стартового радиуса $r' = 20$ нм подвижного триплетного возбуждения. Параметры тонкой структуры $D = 70$ Гс и $E = 10$ Гс. Коэффициент диффузии экситона $D_{\text{diff}} = 2 \cdot 10^{-4}$ см²/с

На рис. 4, а показаны временные зависимости скорости бимолекулярной реакции в сферической нанополости с жидкостным наполнителем при различных стартовых положениях r' мобильной триплет-возбужденной молекулы и фиксированной Т-молекулы

в центре. Качественно эти зависимости аналогичны изображенным на рис. 2, а для скорости аннигиляции экситонов в нанокристалле. Что же касается спектров DFDMR ТТА молекул в полости (рис. 4, б), то они характеризуются одной резонансной полосой, в отличие от двухполосных спектров аннигиляции Т-экситонов, представленных на рис. 2, б и рис. 3, б. Как и в случае экситонов, максимум спектральной полосы рис. 4, б растет с ростом стартового радиуса r' мобильной Т-молекулы в полости фиксированного радиуса R .

Рис. 4. Средняя без учета спиновой населенности скорость бимолекулярной реакции при различных стартовых положениях r' мобильной триплет-возбужденной молекулы в полости, заполненной жидкостью при фиксированном радиусе $R=35 \text{ нм}$ нанополости (а), и спектры DFDMR ТТА молекул в жидкостном нанопуле, в отсутствие тонкого расщепления (б).
Коэффициент диффузии молекул $D_{\text{diff}} = 5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$

На рис. 5 представлены графики временных зависимостей скорости реакции ТТА молекул и спектры DFDMR для сферических полостей различного радиуса R . Как и в случае аннигиляции Т-экситонов в нанокристалле влияние удаленности отражающей поверхности от стартовой точки мобильной Т-молекулы на спектры DFDMR сводятся также к изменениям амплитуды и ширины резонансных линий.

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

Как было отмечено выше, при уменьшении расстояния от границы нанобласти до точки r' случайным образом блуждающего спинового центра вероятность встреч Т-молекул в полости увеличивается. Из выражения (1) следует, что амплитуда DFDMR сигнала при этом также должна увеличиваться. На рис. 3, б и рис. 5, б показана зависимость спектров DFDMR от радиуса нанобласти при фиксированной точке старта триплетного экситона (рис. 3, б) или подвижной Т-молекулы (5, б).

Очевидно, что изменение коэффициентов диффузии Т-молекул или экситонов должно приводить к изменению характерных времен для скорости $\chi(t)$. На рис. 6, а представлены графики функций $\chi(t)$ для экситонов при различных значениях коэффициента диффузии, рассчитанные по формуле (9). Из рисунка видно, что увеличение коэффициента диффузии триплетных квазичастиц приводит к смещению максимума функции $\chi(t)$ в сторону коротких времен и сокращению продолжительности фаз нарастания сигнала замедленной флуоресценции до его максимума и последующего спада до стационарного уровня. На спектрах DFDMR, рассчитанных по выражению (1), такое поведение функции $\chi(t)$ выражается в уширении и спаде амплитуды сигналов резонансных линий с увеличением коэффициента диффузии Т-экситона (рис. 6, б).

Рис. 6. Средняя скорость бимолекулярной реакции (а) и DFDMR спектры ТТА экситонов (б) при различных значениях коэффициента диффузии и фиксированном значении $r' = 20$ нм начального радиуса мобильного триплетного центра. Параметры тонкой структуры равны $D=70$ и $E=10$ Гс. Радиус R экситонсодержащей наночастицы равен 100 нм

Аналогичная ситуация наблюдается для случая триплетной молекулы в сферической нанополости с жидкостным наполнителем (рис. 7). Однако, как известно, в отличие от молекулярного кристалла, коэффициент диффузии молекулы в жидкости существенно меньше. Вследствие чего размеры нанобласти, на которых начинают проявляться изменения в спектрах DFDMR, существенно меньше. Так, при расчетах $\chi(t)$ (рис. 7, а) и спектров DFDMR (рис. 7, б) размер нанобласти R принимался равным 35 нм.

Рис. 7. Средняя скорость бимолекулярной реакции (а) и DFDMR спектры ТТА молекул (б) при различных значениях коэффициента диффузии и фиксированном значении начальной точки возбужденного триплетного центра $r'=15$ нм, в отсутствие тонкого расщепления. Радиус R экситонсодержащей области равен 35 нм

На основе полученных спектров DFDMR проведен анализ зависимости полуширин линий магнитного резонанса детектируемого через замедленную флуоресценцию от некоторых структурных и кинетических характеристик системы, включая и такую как стартовое расстояние r' между триплетами пары рис. 8 – в случае молекулярного нанокристалла (рис. 8, а) и в случае сферической нанополости такого же радиуса, заполненной вязкой жидкостью (рис. 8, б). Так, например, оказалось, что зависимость полуширины линии резонанса $\Delta B_{1/2}$ от коэффициента диффузии триплетов имеет линейный характер, и возрастает с увеличением коэффициента диффузии [27].

Рис. 8. Значения полуширин линий магнитного резонанса ТТА (отмечены знаками «+») и аппроксимирующие их зависимости от стартового расстояния r' между триплетами пары в молекулярном нанокристалле (а) и сферической нанополости, заполненной жидкостью (б)

С другой стороны, важной структурной характеристикой наносистем, оказывающей влияние на характер протекания спин-селективных реакций, является расположение двух триплетов относительно друг друга. На рис. 8 представлены графики зависимостей полуширин линий магнитного резонанса от стартового расстояния между триплетами пары в нанообласти молекулярного кристалла (рис. 8, а) и жидкости (рис. 8, б).

Как видно из рисунков, зависимость полуширины от взаимного расстояния между триплетами хорошо аппроксимируется смещенным экспоненциальным законом

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

с параметрами $\Delta B_{1/2}^0 = 0,49$; $\Delta B_{1/2}^{\infty} = -0,026$ Гс и $r_0 = 9,1$ нм для нанопор с жидкостным наполнителем, тогда как эти параметры для молекулярного кристалла оказались равными $\Delta B_{1/2}^0 = 0,56$; $\Delta B_{1/2}^{\infty} = 0,448$ Гс и $r_0 = 16,3$ нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

Работа выполнена при поддержке грантом Минобрнауки РФ (Госзадание Министерства. Проект № 3.7758.2017/БЧ).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kubarev S. I., Pshenichnov E. A. The effect of high frequency magnetic fields on the recombination of radicals // *Chemical Physics Letters*, 1974, vol. 28, no. 1, pp. 66-67.
2. Kubarev S. I., Pshenichnov E. A., Shustov A. S. Behavior of correlated radical pairs in constant and oscillating magnetic fields // *Theoretical and Experimental Chemistry*, 1977, vol. 12, no. 4, pp. 329-335.
3. Франкевич Е. Л., Приступа А. И. Магнитный резонанс возбужденных комплексов с переносом заряда, регистрируемый по флуоресценции при комнатной температуре // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 1976. Т. 24, № 7. С. 397-400. http://www.jetpletters.ac.ru/ps/561/article_8839.pdf
4. Lesin V. I., Sakun V. P., Pristupa A. J., Frankevich E. L. Reaction yield detected magnetic resonance spectra of intermediate pairs of triplet excitons evolution of spectra during degeneracy of energy levels // *Physica Status Solidi (B): Basic Solid State Physics*, 1977, vol. 84, pp. 513-520.
5. Frankevich E. L., Lesin V. I., Pristupa A. I. Magnetic resonance of short-lived intermediate complexes in the reaction of quenching of triplet excitons by radicals // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 1978, Т. 75, № 2. С. 415-426.
6. Anisimov O. A., Grigoryants V. M., Molchanov V. K., Molin Yu. N. Optical detection of ESR absorption of short-lived ion-radical pairs produced in solution by ionizing radiation // *Chemical Physics Letters*, 1979, vol. 66, no. 2, pp. 265-268.
7. Trifunac A. D., Smith J. P. Optically detected time resolved epr of radical ion pairs in pulse radiolysis of liquids // *Chemical Physics Letters*, 1980, vol. 73, no. 1, pp. 94-97.
8. Sharnoff M. ESR-Produced Modulation of Triplet Phosphorescence // *Journal of Chemical Physics*, 1967, vol. 46, iss. 8, pp. 3263.
9. Schmidt J.; Hesselmann I. A. M., De Groot M. S., Van der Waals J. H. Optical detection of electron resonance transitions in phosphorescent quinoxaline // *Chemical Physics Letters*, 1967, vol. 1, iss. 10, pp. 434-436.
10. Von Schütz J. U., Steudle W., Wolf H. C., Yakhot V. Time correlated delayed fluorescence – ODMR. Dynamics of triplet exciton annihilation in anthracene-tetracyanobenzene crystals // *Chemical Physics*, 1980, vol. 46, iss. 1-2, pp. 53-65.
11. Сакун В. П., Шушин А. И., Балашов Е. М. Спектры RYDMR для реакций триплет-триплетной аннигиляции и фотогенерации триплетных пар в молекулярных кристаллах // *Химическая физика*. 2017. Т. 36, № 9. С. 3-10. <https://doi.org/10.7868/S0207401X17090102>
12. McGuinness L. P., Stacey A., Simpson D. A., Hall L. T., Maclaurin D., Prawer S., Scholten R. E., Hollenberg L. C. L., Yan Y., Caruso F., Mulvaney P., Wrachtrup J. Quantum measurement and orientation tracking of fluorescent nanodiamonds inside living cells // *Nature Nanotechnology*, 2011, vol. 6, no. 6, pp. 358-363.
13. Igarashi R., Yoshinari Y., Yokota H., Sugi T., Sugihara F., Ikeda K., Sumiya H., Tsuji S., Mori I., Tochio H., Harada Y., Shirakawa M. Real-Time Background-Free Selective Imaging of Fluorescent Nanodiamonds in Vivo // *Nano Letters*, 2012, vol. 12, no. 11, pp. 5726-5732.
14. Kucsko G., Maurer P. C., Yao N. Y., Kubo M., Noh H. J., Lo P. K., Park H., Lukin M. D. Nanometre-scale thermometry in a living cell // *Nature*, 2013, vol. 500, pp. 54-58.
15. Schirhagl R., Chang K., Loretz M. and Degen C. L. Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond: Nanoscale Sensors for Physics and Biology // *Annual Review of Physical Chemistry*, 2014, vol. 65, pp. 83-105.
16. Rittweger E., Han K. Y., Irvine S. E., Eggeling C. and Hell S. W. STED microscopy reveals crystal colour centres with nanometric resolution // *Nature Photonics*, 2009, vol. 3, pp. 144-147.
17. Yoshinari Y., Mori S., Igarashi R., Sugi T., Yokota H., Ikeda K., Sumiya H., Mori I., Tochio H., Harada Y., Shirakawa M. Optically Detected Magnetic Resonance of Nanodiamonds In Vivo; Implementation of Selective Imaging and Fast Sampling // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2015, vol. 15, no. 2, pp. 1014-1021.
18. Torelli M. D., Rickard A. G., Backer M. V., Filonov D. S., Nunn N. A., Kinev A. V., Backer J. M., Palmer G. M., Shenderova O. A. Targeting Fluorescent Nanodiamonds to Vascular Endothelial Growth Factor Receptors in Tumor // *Bioconjugate Chemistry*, 2019, vol. 30, no. 3, pp. 604-613.
19. Kubarev S. I., Sheberstov S. V. and Shustov A. S. Resonance effect of a high-frequency magnetic field on the recombination probability of radical pairs in a liquid // *Chemical Physics Letters*, 1980, vol. 73, no. 2, pp. 370-374.
20. Кучеренко М. Г., Дюсембаев Р. Н. Зависимость скорости спин-селективной аннигиляции электронных возбуждений от внешнего магнитного поля в наноструктурированных системах // *Химическая физика и мезоскопия*. 2010. Т. 12, № 1. С. 112-119.
21. Кучеренко М. Г., Пеньков С. А. Влияние внешнего магнитного поля на скорость взаимной аннигиляции триплетных электронных возбуждений в наноструктурах с бистабильными пространственными состояниями // *Химическая физика и мезоскопия*. 2014. Т. 16, № 4. С. 574-587.
22. Lersch W., Michel-Beyerle M. E. Magnetic field effects on the recombination of radical ions in reaction centers of photosynthetic bacteria // *Chemical Physics*, 1983, vol. 78, no. 1, pp. 115-126.
23. Франкевич Е. Л., Приступа А. И., Лесин В. И. Двухкратные резонансные СВЧ-переходы в промежуточных комплексах реакции аннигиляции триплетных экситонов // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. 1977. Т. 26, № 11. С. 725-729.
24. Кучеренко М. Г., Дюсембаев Р. Н., Измоденова С. В. Влияние магнитного поля на аннигиляцию триплетных электронных возбуждений, мигрирующих в сферических нанопорах. Объемные и поверхностные блуждания // *Вестник Оренбургского государственного университета*. 2009. № 9. С. 125-131.
25. Кучеренко М. Г., Неясов П. П. Особенности спиновой динамики и аннигиляции триплетных молекулярных возбуждений в нанореакторах с ферромагнитными частицами // *Химическая физика и мезоскопия*. 2018. Т. 20, № 1. С. 33-48.
26. Кучеренко М. Г. Кинетика диффузионно-ускоренной аннигиляции частиц в круговой или сферической области нанометрового радиуса // *Вестник Оренбургского государственного университета*. 2017. №7(207). С. 97-104.
27. Pen'kov S. A., Kucherenko M. G. Fluorescence detected magnetic resonance spectra of annihilated molecular triplet pairs in spherical nanopores // *Chemical Physics of Molecules and Polyfunctional Materials: Proceeding of Russian-Japanese Conference*, 2018, pp. 44-46.

28. Сакун В. П., Шушин А. И. Форма линии RYDMR в молекулярных кристаллах в модели прыжковой миграции экситонов // Химическая физика. 1983. Т. 4, № 9. С. 1155-1166.

29. Сакун В. П., Шушин А. И. Влияние спиновой релаксации триплетов на форму линии RYDMR их аннигиляции // Химическая физика. 1985. Т. 4, № 3. С. 348-355.

FEATURES OF THE MAGNETIC RESONANCE IN TRIPLET MOLECULES REACTIONS DETECTED BY ANNIHILATION DELAYED FLUORESCENCE IN NANOSTRUCTURED MEDIA

Kucherenko M. G., Penkov S. A.

Orenburg State University, Orenburg, Russia

SUMMARY. The magnetic resonance spectra of pairs of electronically excited triplet (T) molecules or T-excitons detected by the delayed fluorescence (DF) of the annihilation type were studied. The spin part of the used theoretical model was based on the formalism of the density matrix, and the spin Hamiltonian of the triplet – triplet pair was recorded in a rotating coordinate system. In this case, it was taken into account that the operators of the intra-triplet spin-spin interaction remain approximately invariant to within the values determined by the parameters of the fine structure upon transition to a rotating coordinate system in the case of a strong magnetic field. At room temperature, in the case of nanopores filled with liquid, it was taken into account that the fast rotation of molecules leads to degeneration of zero-field levels, and microwave transitions between quintuplet states with spin projections of the pair $M = \pm 1$ and the eigenstates of its fine structure occur at the same external magnetic field, and therefore form a singlet line in the DFDMR spectrum. The basic expressions of the model associated with the spatial coordinates of the reactant molecules were formed on the basis of diffusion Green functions, with additional conditions at the boundaries of the nanoregion corresponding to the Neumann boundary value problem. Magnetic resonance spectra detected by delayed fluorescence (DFDMR) are constructed under various conditions for the triplet-triplet annihilation of electronic states. In calculating the magnetic resonance DFDMR spectra based on the proposed model, the following values of the microwave field parameters were used: frequency $\omega = 9.93$ GHz, amplitude of the magnetic component of the microwave field $B_1 = 1$ Gs. A number of regularities of the formation and broadening of the spectra were established depending on the characteristics of the wandering of the reactant particles in a spherical nano-region of arbitrary radius. It was found that increasing the distance from the starting point of the mobile triplet molecule to the center of the cavity with localized T excitation leads to a narrowing of the spectral lines of DFDMR and an increase in the amplitude of the DF signal. An increase in the diffusion coefficient of triplet quasiparticles leads to a shift of the maximum of the reaction rate function to the region of short times and a reduction in the growth phase of the signal of delayed fluorescence to its maximum followed by its decline to a stationary level.

KEYWORDS: triplet-triplet annihilation, Green function, detection of magnetic resonance by delayed fluorescence.

REFERENCES

1. Kubarev S. I., Pshenichnov E. A. The effect of high frequency magnetic fields on the recombination of radicals. *Chemical Physics Letters*, 1974, vol. 28, no. 1, pp. 66-67. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(74\)80017-5](https://doi.org/10.1016/0009-2614(74)80017-5)
2. Kubarev S. I., Pshenichnov E. A., Shustov A. S. Behavior of correlated radical pairs in constant and oscillating magnetic fields. *Theoretical and Experimental Chemistry*, 1977, vol. 12, no. 4, pp. 329-335. <https://doi.org/10.1007/BF00527200>
3. Frankevich E. L., Pristupa A. I., Magnetic resonance of excited complexes with charge transfer revealed by fluorescence at room temperature. *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, vol. 24, no. 7, pp. 362-365. http://www.jetpletters.ac.ru/ps/1814/article_27729.pdf
4. Lesin V. I., Sakun V. P., Pristupa A. J., Frankevich E. L. Reaction yield detected magnetic resonance spectra of intermediate pairs of triplet excitations evolution of spectra during degeneracy of energy levels. *Physica Status Solidi (B): Basic Solid State Physics*, 1977, vol. 84, pp. 513-520. <https://doi.org/10.1002/pssb.2220840214>
5. Frankevich E. L., Lesin V. I., Pristupa A. I. Magnetic resonance of short-lived intermediate complexes in the reaction of quenching of triplet excitons by radicals. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 1978, vol. 48, no. 2, pp. 208-213. http://www.jetp.ac.ru/cgi-bin/dn/e_048_02_0208.pdf
6. Anisimov O. A., Grigoryants V. M., Molchanov V. K., Molin Yu. N. Optical detection of ESR absorption of short-lived ion-radical pairs produced in solution by ionizing radiation. *Chemical Physics Letters*, 1979, vol. 66, no. 2, pp. 265-268. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(79\)85013-7](https://doi.org/10.1016/0009-2614(79)85013-7)
7. Trifunac A. D., Smith J. P. Optically detected time resolved epr of radical ion pairs in pulse radiolysis of liquids. *Chemical Physics Letters*, 1980, vol. 73, no. 1, pp. 94-97. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(80\)85210-9](https://doi.org/10.1016/0009-2614(80)85210-9)
8. Sharnoff M. ESR-Produced Modulation of Triplet Phosphorescence. *Journal of Chemical Physics*, 1967, vol. 46, iss. 8, pp. 3263. <https://doi.org/10.1063/1.1841199>
9. Schmidt J., Hesselmann I. A. M., De Groot M. S., Van der Waals J. H. Optical detection of electron resonance transitions in phosphorescent quinoxaline. *Chemical Physics Letters*, 1967, vol. 1, iss. 10, pp. 434-436. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(67\)85066-8](https://doi.org/10.1016/0009-2614(67)85066-8)
10. Von Schütz J. U., Steudle W., Wolf H. C., Yakhot V. Time correlated delayed fluorescence – ODMR. Dynamics of triplet exciton annihilation in anthracene-tetracyanobenzene crystals. *Chemical Physics*, 1980, vol. 46, iss. 1-2, pp. 53-65. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(80\)85084-1](https://doi.org/10.1016/0301-0104(80)85084-1)
11. Sakun V. P., Shushin A. I., Balashov E. M. RYDMR spectra for reactions of triplet-triplet annihilation and photogeneration of triplet pairs in molecular crystals. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2017, vol. 11, iss. 5, pp. 715-721. <https://doi.org/10.1134/S1990793117050098>
12. McGuinness L. P., Stacey A., Simpson D. A., Hall L. T., Maclaurin D., Prawer S., Scholten R. E., Hollenberg L. C. L., Yan Y., Caruso F., Mulvaney P., Wrachtrup J. Quantum measurement and orientation tracking of fluorescent nanodiamonds inside living cells. *Nature Nanotechnology*, 2011, vol. 6, no. 6, pp. 358-363. <https://doi.org/10.1038/nnano.2011.64>

13. Igarashi R., Yoshinari Y., Yokota H., Sugi T., Sugihara F., Ikeda K., Sumiya H., Tsuji S., Mori I., Tochio H., Harada Y., Shirakawa M. Real-Time Background-Free Selective Imaging of Fluorescent Nanodiamonds in Vivo. *Nano Letters*, 2012, vol. 12, no. 11, pp. 5726-5732. <https://doi.org/10.1021/nl302979d>
14. Kucsko G., Maurer P. C., Yao N. Y., Kubo M., Noh H. J., Lo P. K., Park H., Lukin M. D. Nanometre-scale thermometry in a living cell. *Nature*, 2013, vol. 500, pp. 54-58. <https://doi.org/10.1038/nature12373>
15. Schirhagl R., Chang K., Loretz M. and Degen C. L. Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond: Nanoscale Sensors for Physics and Biology. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2014, vol. 65, pp. 83-105. <https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-040513-103659>
16. Rittweger E., Han K. Y., Irvine S. E., Eggeling C. and Hell S. W. STED microscopy reveals crystal colour centres with nanometric resolution. *Nature Photonics*, 2009, vol. 3, pp. 144-147. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2009.2>
17. Yoshinari Y., Mori S., Igarashi R., Sugi T., Yokota H., Ikeda K., Sumiya H., Mori I., Tochio H., Harada Y., Shirakawa M. Optically Detected Magnetic Resonance of Nanodiamonds In Vivo; Implementation of Selective Imaging and Fast Sampling. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2015, vol. 15, no. 2, pp. 1014-1021. <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.9739>
18. Torelli M. D., Rickard A. G., Backer M. V., Filonov D. S., Nunn N. A., Kinev A. V., Backer J. M., Palmer G. M., Shenderova O. A. Targeting Fluorescent Nanodiamonds to Vascular Endothelial Growth Factor Receptors in Tumor. *Bioconjugate Chemistry*, 2019, vol. 30, no. 3, pp. 604-613. <https://doi.org/10.1021/acs.bioconjchem.8b00803>
19. Kubarev S. I., Sheberstov S. V. and Shustov A. S. Resonance effect of a high-frequency magnetic field on the recombination probability of radical pairs in a liquid. *Chemical Physics Letters*, 1980, vol. 73, no. 2, pp. 370-374. [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(80\)80391-5](https://doi.org/10.1016/0009-2614(80)80391-5)
20. Kucherenko M. G., Dyusembaev R. N. Zavisimost' skorosti spin-selektivnoy annigilyatsii elektronnykh vozbuzhdeniy ot vneshnego magnitnogo polya v nanostrukturirovannykh sistemakh [Dependence of electronic excitations spin-selective annihilation rate from the external magnetic field in nanostructured systems]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2010, vol. 12, no. 1, pp. 112-119.
21. Kucherenko M. G., Pen'kov S. A. Vliyanie vneshnego magnitnogo polya na skorost' vzaimnoy annigilyatsii tripletnykh elektronnykh vozbuzhdeniy v nanostrukturakh s bistabil'nymi prostranstvennymi sostoyaniyami [External magnetic field effect on the rate of mutual annihilation of triplet electronic excitations in nanostructures with bistable spatial states]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2014, vol. 16, no. 4, pp. 574-587.
22. Lersch W., Michel-Beyerle M. E. Magnetic field effects on the recombination of radical ions in reaction centers of photosynthetic bacteria. *Chemical Physics*, 1983, vol. 78, no. 1, pp. 115-126. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(83\)87012-8](https://doi.org/10.1016/0301-0104(83)87012-8)
23. Frankevich E. L., Pristupa A. I., Lesin V. I. Double resonance microwave transitions in intermediate complexes in the annihilation of triplet excitons. *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, 1977, vol. 26, no. 11, pp. 561-564.
24. Kucherenko M. G., Dyusembaev R. N., Izmodenova S. V. Vliyanie magnitnogo polya na annigilyatsiyu tripletnykh elektronnykh vozbuzhdeniy, migriruyushchikh v sfericheskikh nanoporakh. Ob'emnye i poverkhnostnye bluzhdaniya [The influence of a magnetic field on the annihilation of triplet electronic excitations migrating in spherical nanopores. Volumetric and superficial wanderings]. *Vestnik Orenburgskogo gosudarstvennogo universiteta* [Bulletin of the Orenburg State University], 2009, no. 9, pp. 125-131.
25. Kucherenko M. G., Neyasov P. P. Osobennosti spinovoy dinamiki i annigilyatsii tripletnykh molekulyarnykh vozbuzhdeniy v nanoreaktorakh s ferromagnitnymi chastitsami [Features of spin dynamics and annihilation triplet molecular excitations in nanoreactors with ferromagnetic particles]. *Khimicheskaya fizika i mezoskopiya* [Chemical Physics and Mesoscopy], 2018, vol. 20, no. 1, pp. 33-48.
26. Kucherenko M. G. Kinetika diffuzionno-uskorennoy annigilyatsii chastits v krugovoy ili sfericheskoy oblasti nanometrovogo radiusa [Kinetics of the diffusive accelerated annihilation of particles in circular or spherical area of nanometer radius]. *Vestnik Orenburgskogo gosudarstvennogo universiteta* [Bulletin of the Orenburg State University], 2017, no. 7(207), pp. 97-104.
27. Pen'kov S. A., Kucherenko M. G. Fluorescence detected magnetic resonance spectra of annihilated molecular triplet pairs in spherical nanopores. *Chemical Physics of Molecules and Polyfunctional Materials: Proceeding of Russian-Japanese Conference*, 2018, pp. 44-46.
28. Sakun V. P., Shushin A. I. Forma linii RYDMR v molekulyarnykh kristallakh v modeli pryzhkovoy migratsii eksitonov [The shape of the RYDMR line in molecular crystals in the model of exciton hopping migration]. *Khimicheskaya fizika* [Chemical Physics], 1983, vol. 4, no. 9, pp. 1155-1166.
29. Sakun V. P., Shushin A. I. Vliyanie spinovoy relaksatsii tripletov na formu linii RYDMR ikh annigilyatsii [Effect of spin relaxation of triplets on the shape of the RYDMR line of their annihilation]. *Khimicheskaya fizika* [Chemical Physics], 1985, vol. 4, no. 3, pp. 348-355.

Кучеренко Михаил Геннадьевич, доктор физико-математических наук, профессор, профессор кафедры радиофизики и электроники ОГУ, тел. (3532)560-529, e-mail: rphys@mail.osu.ru; clibph@yandex.ru

Пеньков Сергей Александрович, ведущий инженер кафедры радиофизики и электроники ОГУ, e-mail: ingineer-rf2013@yandex.ru