

О.Д. Асенчик, В.С. Мурашко  
(Беларусь, Гомель)

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ФОТОПРОЦЕССОВ В НАНОРАЗМЕРНЫХ ОБЪЕМАХ С БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫМ ПЕРЕНОСОМ ЭНЕРГИИ МЕЖДУ ЦЕНТРАМИ

Успехи, достигнутые в последние годы в сфере нанотехнологий и биотехнологий, требуют создания адекватных математических моделей, описывающих физические и химические процессы, протекающие в малых (наноразмерных) объемах со счетным количеством активных центров (молекул, ионов, комплексов, квантовых точек, наночастиц и т.п.).

В работе получена математическая модель, описывающая эволюцию состояния системы  $N$  взаимодействующих центров, имеющих  $L$  внутренних состояний. Как частный случай этой модели, получена и рассмотрена модель системы фиксированных в пространстве находящихся в поле интенсивного оптического возбуждения энергетически неэквивалентных трехуровневых центров, взаимодействие между которыми приводит к некогерентному безызлучательному переносу энергии электронного возбуждения.

Пространство возможных состояний рассматриваемой системы будем описывать множеством значений вектора  $\vec{k} = (k_1, k_2, \dots, k_N)$ , где  $k_i$  – номер состояния  $i$ -го центра,  $k_i = \overline{0, L-1}$ ;  $i = \overline{1, N}$ . Очевидно, количество различных состояний системы будет равно  $L^N$ .

Все множество значений  $i$  для заданного вектора  $\vec{k}$  разобьем на подмножества  $I_l(\vec{k})$  номеров центров вектора  $\vec{k}$ , отличающихся внутренними состояниями:

$$I_l(\vec{k}) = \{i \mid k_i = l, i = \overline{1, N}\}, l = \overline{0, L-1}.$$

В работе показано, что система  $L^N$  линейных дифференциальных уравнений для функций  $P(\vec{k}, t)$  – вероятностей реализации состояния  $\vec{k}$  в момент времени  $t$ , будет иметь следующий вид:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} P(\vec{k}, t) = & - \sum_{l,m=0}^{L-1} \sum_{i \in I_l(\vec{k})} \left( G_i^{m,l} P(\vec{k}, t) - G_i^{l,m} P(\vec{k} + (l-m) \cdot \vec{e}_i, t) \right) - \\ & - \sum_{l,m=0}^{L-1} \sum_{i \in I_m(\vec{k})} \sum_{j \in I_l(\vec{k})} \left( W_{i,j}^{m,l} P(\vec{k}, t) - W_{j,i}^{l,m} P(\vec{k} + (l-m) \cdot \vec{e}_i - (l-m) \cdot \vec{e}_j, t) \right) \end{aligned} \quad (1)$$

с начальными условиями  $P(\vec{k}, 0) = \delta_{\vec{k}, \vec{k}_0}$ , где  $G_i^{m,l}$  – средняя скорость перехода из состояния  $m$  в состояние  $l$  для  $i$ -го центра ( $G_i^{mm} = 0$ );  $W_{i,j}^{l,m} = \sum_{q=1}^Q (W_{i,j}^{l,m})_q$  –

средняя скорость перехода из состояния  $l$   $i$ -го центра в состояние  $m$   $j$ -го центра, обусловленная взаимодействиями различных типов,  $Q$  – число различных видов межцентровых взаимодействий, приводящих к безызлучательному переносу энергии;  $\vec{e}_j$  – вектор, той же размерности, что и вектор  $\vec{k}$ , у которого  $j$ -ая компонента равна 1, а все остальные равны 0;  $\vec{k}_0$  – вектор начального состояния системы.

Первое слагаемое в (1) учитывает изменение вероятности  $P(\vec{k}, t)$  вследствие переходов между внутренними состояниями центров, а второе – вследствие взаимодействия между центрами.

Часть уравнений в (1) могут быть заменены уравнениями, получающимися из условий нормировки, которые учитывают тот факт, что каждый центр

может находиться в одном из  $L$  возможных состояний:  $\sum_{l=0}^{L-1} P(\vec{k}, t) \delta_{\vec{k}, \vec{e}_l} = \frac{1}{L}$ .

Через  $P(\vec{k}, t)$  выражаются населенности состояний и (или) центра:

$$P_i(l, t) = \sum_{\vec{k}} P(\vec{k}, t) \delta(\vec{k} \cdot \vec{e}_i - l) - \text{средняя населенность заданного состояния}$$

$l$   $i$ -го центра;

$$P(l, t) = \sum_i P_i(l, t) - \text{средняя населенность состояния } l, \text{ усредненного по}$$

всем центрам.

Рассмотрим распространенный частный случай: пусть каждый центр может находиться в одном из трех состояний: основном ( $l=0$ ), метастабильном ( $l=1$ ) или электронно-возбужденном ( $l=2$ ). Между соседними центрами  $i$  и  $j$ , находящимися в состояниях 2 и 0, возможен некогерентный безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения со скоростью  $w_{i,j}$ , величина которой зависит от механизма переноса (диполь-дипольный, обменно-резонансный, мультипольный), энергетических характеристик центров, относительного расстояния между ними, удаленности от нанополостей или металлических наночастиц и т.п.;  $w_{i,j} \neq w_{j,i}$  для различных центров и  $w_{i,j} = w_{j,i}$  – для одинаковых.

Применительно к этому случаю, полагая  $L=3$ ,  $W_{i,j}^{m,l} = \delta_{m,2} \delta_{l,0} w_{ij}$ , систему (1) можно записать в виде:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} P(\vec{k}, t) = & - \sum_{l,m=0}^2 \sum_{i \in I_m(\vec{k})} \left( G_i^{m,l} P(\vec{k}, t) - G_i^{l,m} P(\vec{k} + (l-m)\vec{e}_i, t) \right) - \\ & \sum_{i \in I_2(\vec{k})} \sum_{j \in I_0(\vec{k})} w_{i,j} P(\vec{k}, t) + \sum_{i \in I_0(\vec{k})} \sum_{j \in I_2(\vec{k})} w_{j,i} P(\vec{k} + 2 \cdot \vec{e}_i - 2 \cdot \vec{e}_j, t) \end{aligned} \quad (2)$$

В (2) не равны 0 коэффициенты:

$$G_i^{0,2} = \sigma_i I(t), G_i^{2,0} = (1 - \varphi_i) / \tau_i^*, G_i^{2,1} = \varphi_i / \tau_i^*, G_i^{1,0} = 1 / \tau_i,$$

где  $\sigma_i$  – сечение поглощения излучения  $i$ -м центром,  $I(t)$  – интенсивность возбуждения,  $\tau_i^*$  – время жизни электронно-возбужденного состояния,  $\varphi_i$  – квантовый выход конверсии в метастабильное состояние,  $\tau_i$  – время жизни метастабильного состояния ( для необратимых фотопревращений).

Стационарные и нестационарные решения (2) нелинейно зависят от интенсивности возбуждения системы и описывают оптический отклик нанонеоднородной среды вследствие процессов насыщения в системе взаимодействующих поглощающих центров.

Систему (1) или (2) можно свести к форме основного кинетического уравнения («master equation»), широко используемого для описания различных физических и химических явлений [1]:

$$\frac{d}{dt} P_\alpha(t) = \sum_{\beta=1}^{L^N} K_{\alpha\beta} P_\beta(t) \quad (3)$$

с начальными условиями  $P_\alpha(0) = \delta_{\alpha,\alpha_0}$ , где  $\alpha$  – номер состояния в пространстве состояний,  $\alpha = \overline{1, L^N}$ ;  $P_\alpha(t) = P(\vec{k}, t)$  для  $\alpha$ -го значения  $\vec{k}$ .

В работе получены выражения для вычисления коэффициентов матрицы  $K_{\alpha,\beta}$  через параметры уравнений (1), (2), проанализированы существующие методы и алгоритмы решения уравнений (1) и (2) в виде (3).

#### Литература

1. Ван Кампен. Стохастические процессы в физике и химии. – М.: Высшая школа, 1990. – 376 с.