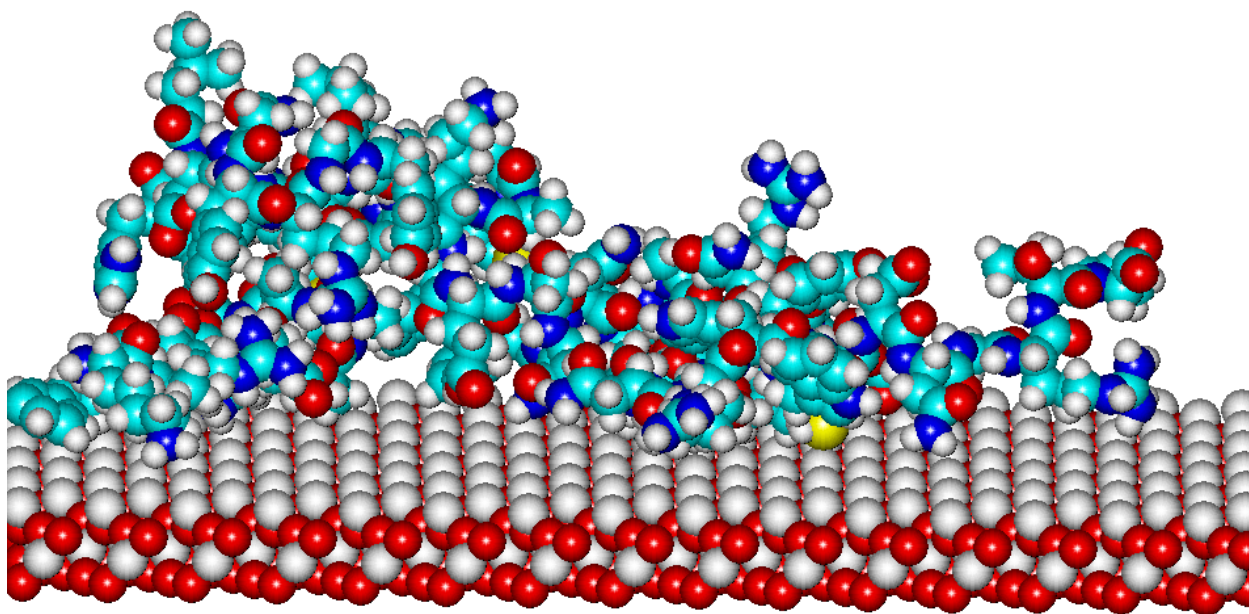


М. Г. Кучеренко, Т. М. Чмерева

ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ НА ПОВЕРХНОСТЯХ ТВЕРДЫХ АДСОРБЕНТОВ

Монография



Оренбург
ИПК ГОУ ОГУ
2010

УДК 535.37
ББК 22.345
К95

Рецензент – д.ф.-м.н., проф. А. М. Салецкий, кафедра общей физики МГУ им. М. В. Ломоносова

Кучеренко, М. Г. Чмерева Т. М.

К95 Процессы с участием электронно-возбужденных молекул на поверхностях твердых адсорбентов: монография / М. Г. Кучеренко, Т. М. Чмерева; Оренбургский гос.ун-т. – Оренбург: ОГУ, 2010. – 344 с., с илл.
ISBN 978-5-7410-1137-9

В монографии сделан обзор наиболее важных результатов авторов, полученных в области кинетики реакций на поверхности раздела фаз конденсированных систем, имеющих отношение к фотовозбужденным молекулам и адсорбированным макромолекулярным цепям. Рассмотрены математические модели, учитывающие корреляционные и флуктуационные эффекты в кинетике реакций квазидвумерных систем и систем с «ограниченной геометрией». Предложены новые модели для дистанционной и миграционно-ускоренной аннигиляции некогерентных экситонов в нанопористых средах, на поверхностях адсорбентов и наночастиц различной формы. Произведен учет влияния конформационных изменений адсорбированных макромолекулярных цепей на кинетику дистанционного реагирования активных сайтов цепи. Обсуждаются кинетические модели, учитывающие затрудненный транспорт электронных возбуждений, локализованных на молекулах в наноструктурах различного типа.

Книга предназначена для научных работников, студентов и аспирантов физического и химического профиля. Она может быть рекомендована в качестве учебного пособия для студентов старших курсов соответствующих специальностей, изучающих разделы молекулярной электроники, физико-химии поверхности, физики наносистем, оптических методов в материаловедении.

УДК 535.37
ББК 22.345

ISBN 978-5-7410-1137-9

© Кучеренко М. Г.,
Чмерева Т.М., 2010
© ОГУ, 2010

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	6
Глава 1 Основные представления о кинетике диффузионно - зависимых молекулярных реакций на поверхности раздела фаз «газ-твердое тело».....	10
1.1 Поверхностная диффузия одиночных атомов и двухатомных молекул	12
1.2 Кинетика диффузионно-контролируемых приповерхностных реакций	22
1.3 Некоторые вопросы кинетики молекулярной десорбции	42
1.4 Особенности поверхностных экситонов и плазмонов и их роль в процессах трансформации энергии адсорбатов.....	54
Литература к Главе 1	60
Глава 2 Кинетика бимолекулярных реакций на поверхности и в мономолекулярных слоях амфифильных веществ: десорбция, латеральный транспорт и проявление пространственных корреляций реагентов	63
2.1 Кинетика кислород – зависящих фотореакций в мономолекулярном слое Ленгмюра – Блоджетт. Кинетические модели для случаев слабой адсорбции молекул O_2	65
2.2 Кинетические модели для случаев сильной адсорбции молекул O_2 поверхностью. Десорбция молекул кислорода из адсорбционной ямы.	71
2.3 Экспериментальные исследования люминесценции адсорбатов.....	93
2.4 Кинетика реакций с участием молекул синглетного кислорода в ламинарных структурах	100
Литература к Главе 2	108
Глава 3 Кинетика кросс-аннигиляции локализованных электронных возбуждений в потенциальном поле стенок пористой наноструктуры	111
3.1 Кросс-аннигиляция в сферических нанопорах при радиальной диффузии возбужденных молекул	112
3.2 Латеральная диффузия молекул в приповерхностном слое и десорбция во внутреннюю область ячейки.....	119
3.3 Флуктуационная динамика населенности наноячеек выше порога перколяции. Асимптотический режим кинетики	127
3.4 Экспериментальные исследования люминесценции красителей в пористых матрицах	133

3.5 Кинетика переноса поляризации в бинарной системе молекулярных люминесцентных зондов в нанопорах с жидкокристаллическим наполнителем	135
3.6 Аннигиляционная деполяризация люминесценции центрально-выстроенных молекулярных зондов в микро- и нанопорах с жидкокристаллическим наполнителем.....	148
3.7 Кинетика статической аннигиляции квазичастиц в полидисперсной наноструктуре.....	159
3.8 Триплет-триплетная аннигиляция адсорбатов.....	172
Литература к Главе 3.....	177
Глава 4 Кинетика люминесценции красителей, локализованных на полимерной цепи, адсорбированной диэлектрической подложкой	180
4.1 Описание конформации макромолекул во внешнем поле.....	181
4.2 Эффективный потенциал поверхности	184
4.3 Распределение звеньев полимерной цепи в потенциальных полях различной симметрии и структуры.....	191
4.4 Влияние структуры полимерной цепи на кинетику бимолекулярных фотореакций в приповерхностном слое	205
4.5 Влияние термодиффузии на кинетику реакций кислорода с красителями, адсорбированными полимерными макромолекулами	213
4.6 Кинетика квазистатического тушения в приповерхностном слое макромолекулярных цепей в нанопорах и вблизи наночастиц	225
4.7 Стохастическая модуляция скорости переноса энергии между фрагментами макромолекул, адсорбированных на твердой поверхности .	241
Литература к Главе 4.....	258
Глава 5 Перенос энергии между адсорбатами поверхностными возбуждениями.....	262
5.1 Экситонная передача энергии между адсорбатами	263
5.2 Передача энергии между адсорбатами посредством плазмонов.....	277
Литература к Главе 5.....	325
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	329
ПРИЛОЖЕНИЕ А Вывод формулы вероятности перехода молекулы между уровнями в потенциальной яме.....	330
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Аналитический вид уровней энергии и волновых функций в потенциале Морзе	334

ПРИЛОЖЕНИЕ В Вывод формулы для потенциала поля поверхностного плазмона во вторичном квантовании	336
ПРИЛОЖЕНИЕ Г Вычисление гамильтониана системы локализованных плазмонов.....	340
ПРИЛОЖЕНИЕ Д Вывод формулы для потенциала поля одномерного плазмона во вторичном квантовании	342

ПРЕДИСЛОВИЕ

Процессы трансформации энергии возбужденных молекул, локализованных на поверхности твердого тела, имеют очевидные отличия от такого же рода процессов в трехмерных однородных средах, газовых или конденсированных. Это связано с пониженной размерностью системы и ее гетерогенностью. Скорости реакций между адсорбированными молекулами зависят от эффективности их перемещения в приповерхностной зоне, а движение реагентов (атомов или квазичастиц-возбуждений) носит «почти двумерный» характер.

Ключевым фактором, определяющим развитие кинетического режима реакций на поверхности, является сила взаимодействия активированных молекул с атомами приповерхностной зоны твердого тела. От нее зависит частота латеральных перескоков диффузанта между точками временной оседлости, возможность десорбции молекул в газовую фазу. От силы связи между адсорбатом и подложкой зависит вероятность размена энергии захваченной молекулы на фононы, равно как и вероятность обратного процесса: фонон-индуцированной десорбции или фонон-вибронного перехода.

Десорбированная молекула в результате столкновения с молекулами газовой фазы может возвратиться на поверхность, тем самым пополнив число активных реагентов. Возможность временного убытия из поверхностной зоны приводит к усложнению кинетики многомолекулярных поверхностных процессов. Особый случай возникает при взаимодействии внутримолекулярных колебательных мод с фононными степенями свободы кристалла.

Зеркально-симметричную схему, аналогичную двустадийному этапу «десорбция-адсорбция», можно представить, рассматривая иммобилизованный электронно-возбужденный молекулярный центр, порождающий $2d$ -экситон. Блуждание некогерентного экситона в поверхностном слое будет инициировать реакции между электронно-возбужденными молекулами. Превращение поверхностного экситона в объемный и обратный переход аналогичны актам «десорбция-адсорбция» реальных атомов и, в свою очередь, они будут влиять на результирующую кинетику реакции «мигрирующий экситон- локализованный возбужденный центр».

Таким образом, следует констатировать множественность вариантов развития многомолекулярных процессов трансформации энергии возбужденных состояний на поверхности твердого тела. Возможно ли их совместное осуществление или некоторые из них должны исключаться из кинетической схемы как экзотические – это следует решать всякий раз отдельно, рассматривая конкретную систему.

В пористых материалах возникают дополнительные особенности, оказывающие влияние на формирование кинетического режима атомно-молекулярного энергообмена. В первую очередь, это конечность величины объема газофазной части системы – группы связанных полостей. В порах нанометрового масштаба этот объем становится малым настолько, что заметно уве-

личивается вероятность возврата частицы на поверхность в результате влияния близко расположенной границы поры. Кроме того, более заметными для кинетики становятся флуктуационные эффекты (случайная величина населенности пор реагентами).

В тех случаях, когда на это есть основания, описание свойств пористых систем можно производить, вводя некоторое число фрактальных показателей, включая в их набор и эффективную пространственную размерность системы. Представляется последовательной и попытка анализа десорбции из шероховатых поверхностей посредством фрактальных моделей.

Огромное количество публикаций, посвященных физическому исследованию свойств поверхностей, не заставило авторов этой книги отказаться от намерения осветить лишь отдельные аспекты широкой темы кинетики процессов в гетерогенных системах. Это нашло отражение в ее заглавии. В последние годы гетероструктуры и процессы в них привлекают внимание все большего числа исследователей – физиков и химиков, а также специалистов по материаловедению. Книга может вызвать их интерес и оказаться интересной аспирантам и студентам соответствующих направлений, при изучении ряда разделов физики конденсированного состояния, дисперсных систем и кинетики гетерогенного катализа.

В первой главе данной монографии сделан обзор наиболее важных результатов по кинетике бимолекулярных реакций на поверхности твердых тел и в пористых адсорбентах, а также процессов, имеющих отношение к экситонным трансформациям в приповерхностном слое кристалла.

Во второй главе приведены результаты исследований кинетики процесса передачи энергии электронного возбуждения от органических молекул, адсорбированных на поверхности твердого диэлектрика к молекулам кислорода, прибывающим в поверхностный слой из газовой фазы и покидающим эту область в результате десорбции. Основное внимание уделено реакции кросс-аннигиляции возбужденных состояний кислорода и сенсibilизатора, протекающей по механизму Ленгмюра-Хиншельвуда. Для описания взаимодействия молекул O_2 с поверхностью используется модельный потенциал барьерного типа. Кинетика десорбции электронно-возбужденных молекул кислорода анализируется на основе уравнения Смолуховского. В частном случае используются результаты теории Крамерса в пределах сильного и слабого трения. Рассмотрены альтернативные способы определения вероятности нахождения броуновской частицы в приповерхностном слое межфазной границы – как фактора, модулирующего кинетику поверхностных реакций адсорбированных молекул. Произведено сравнение методов для случаев свободного блуждания и десорбции в потенциальном поле неглубокой ямы и невысокого барьера. Для последнего случая построена теория возмущений первого порядка. Проведен анализ итоговых выражений модели и дана их физическая интерпретация. В качестве другого предельного варианта рассмотрен случай глубокой ямы и высокого (острого) потенциального барьера. Для описания десорбции в поле такого типа использована параболическая аппроксимация потенциала. Произведено срав-

нение выводов модели с результатами теории Крамерса и показано, что в развитом подходе учитывается нестационарная стадия формирования потока вероятности выхода из ямы. Обсуждается влияние бистабильного характера адсорбционно-десорбционных состояний в нанопорах на кинетику молекулярных реакций в ультрадисперсных системах.

Установлено влияние процессов десорбции молекул кислорода из монослоя поверхностно-активного вещества в газовую фазу на кинетику реакций между электронно-возбужденными молекулами O_2 и иммобилизованными центрами в пленке. Произведен расчет вероятности десорбции двухатомной молекулы в результате внутримолекулярных колебательных переходов. Построена парная функция распределения реагентов в монослое с учетом потерь, связанных с выходом части молекул O_2 из пленки детергента в объем.

В третьей главе исследована кинетика кросс-аннигиляции электронных возбуждений в наноячейках пористой матрицы в условиях диффузии малых молекул сорта А – носителей возбуждений и локализации на стенках пор молекул сорта В – центров генерации возбуждений (энергетических доноров). Рассмотрение произведено на примере кислородсодержащей наноструктуры с адсорбированными молекулами органического люминофора. Учитывались особенности миграции молекул O_2 в поле стенок сферической нанополости, процессы десорбции активированных носителей и корреляции в межчастичном распределении реагентов. Для надпороговых перколяционных структур произведена оценка влияния на кинетику межполостного обмена частицами. Приведены результаты измерений времяразрешенных сигналов кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции органических красителей в пористых оксидах алюминия и кремния при различных давлениях O_2 .

Специфический случай возникает, когда на межфазной границе газ-твердое тело или жидкость-твердое тело адсорбированы макромолекулы. Если в указанных условиях части цепей или их боковые отростки не утрачивают способности к конформационным переходам, транспорт энергии, локализованной на мономерных звеньях таких участков, будет определяться мобильностью последних. Для этого варианта кинетики приповерхностных реакций в четвертой главе представлена специальная теоретическая модель тушения люминесценции окрашенных полимерных цепей на твердой подложке при адсорбции молекул люминофора и тушителя на подвижных фрагментах макромолекул. Учитывались стохастические изменения доступных пространственных конфигураций макроцепей, а также быстрые вращения самих зондов. Получены выражения для дистанционно-зависящей скорости переноса энергии и исследована кинетика процесса на поверхности адсорбента. Кратко обсуждаются эксперименты по наблюдению рассмотренных эффектов с привлечением методов лазерной кинетической спектроскопии и зондовой сканирующей наноскопии.

В пятой главе рассмотрены реакции с участием поверхностных экситонов и плазмонов. Произведено расширение модели переноса энергии Кожушнера с участием виртуальных экситонов на двумерный случай. Построена теоретическая модель кинетики кросс-аннигиляции «поверхностный экситон- Т-центр».

Исследован безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения между молекулами, адсорбированными плоской поверхностью проводника. Показано, что эффективным механизмом энерготransдачи в такой системе может быть механизм с участием поверхностных плазмонов. Установлен вид дистанционной зависимости и характеристики анизотропии скорости переноса энергии в донор-акцепторной паре адсорбатов. Произведены сравнительные оценки эффективностей прямого диполь-дипольного и плазмонного каналов переноса энергии. Обнаружен доминирующий (превышающий на 1-2 порядка скорость переноса в системе без проводящих тел) вклад плазмонного механизма в общую скорость энерготransдачи при близком расположении молекул от поверхности металла.

В настоящее издание монографии включены материалы оригинальных исследований, в получении которых принимали участие наши коллеги – преподаватели и сотрудники кафедры радиофизики и электроники, а также Центра лазерной и информационной биофизики ОГУ: В.В. Человечков, А.А. Игнатьев, А.А. Жолудь, А.В. Сидоров, А.А. Палем, Н.Ю. Кручинин, Р.Н. Дюсембаев, Д.А. Кислов, С.А. Измоденова, Д.С. Федоров. Авторы выражают им свою глубокую признательность за сотрудничество и обсуждение результатов. Мы благодарны, также, всем другим участникам научного семинара ЦЛИБФ, и особенно А.П. Русинову и В.Н. Степанову за конструктивные замечания и полезные советы.

Исследования, по результатам которых написана данная монография, выполнялись благодаря грантам Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 02-03-96467- р2002_урал, № 04-03-97513 р2004_урал_офи, № 06-08-00168, № 08-02-99035-р_офи, № 10-02-96021-р_урал_а), Центра по фундаментальным исследованиям в области естественных и точных наук Министерства образования России (проект Е02-3.2-339), а также Аналитической ведомственной целевой программы "Развитие научного потенциала высшей школы (2009—2010 годы)": Проведение фундаментальных исследований в рамках тематических планов - № 1.3.06.

*М.Г. Кучеренко,
Т.М. Чмерева*

Оренбург, 2010 г.

Глава 1

Основные представления о кинетике диффузионно - зависимых молекулярных реакций на поверхности раздела фаз «газ-твердое тело»

Изучению элементарных динамических процессов на поверхности, таких как диффузия, адсорбционно-десорбционные процессы, элементарные стадии химических реакций традиционно уделяется значительное внимание, так как эти процессы играют важную роль в различных областях физики и химии, в частности, в гетерогенном катализе. Поверхностная диффузия адсорбированных атомов и молекул представляет собой процесс сам по себе вызывающий интерес с общезначимой точки зрения. Это справедливо отмечали авторы обзора [1] хотя и написанного более 20 лет назад в ракурсе проблемы хемосорбции на металлах, но содержащего утверждения и взгляды, не утратившие и сегодня ценности и применимости к разнообразным процессам на поверхности твердых адсорбентов. Информация о поверхностной диффузии полезна для описания как химических реакций на поверхности, так и процессов энергообмена между адсорбатом и твердым телом. При хемосорбции поверхностная диффузия характеризуется, как правило, временами, значительно меньшими времен десорбции, так как энергия активации диффузионных прыжков обычно меньше или достигает 30 % энергии активации десорбции [1]. Так, диффузия атомов кислорода на поверхности переходных металлов при $T < 400$ К характеризуется временами, превышающими десятки секунд [1]. С другой стороны, приповерхностная локализация частиц за счет ван-дер-ваальсовых сил может допускать значительно более высокие скорости десорбции, однако и в этом случае поверхностная диффузия может оказывать нетривиальное влияние на кинетику молекулярных процессов на поверхности. Физическая адсорбция кислорода на оксидах должна допускать гораздо более частые прыжки между точками временной локализации. Для процессов переноса энергии на триплетные уровни органических молекул или на синглетные уровни кислорода типичны времена порядка десятков микросекунд. Такие времена могут быть сравнимыми по масштабу с временами десорбции слабо связанных реагентов.

Помимо принятия в расчет неравновесности адсорбционного слоя по отношению к расположению сильносвязанных частиц, информация о поверхностной диффузии необходима для описания процессов межмолекулярной передачи энергии и химических реакций, контролируемых диффузией [2]. Такой случай возникает, когда реакция может проходить лишь на отдельных участках поверхности (так называемых активных центрах). Диффузия реагентов к активным центрам может лимитировать реакцию и тогда необходимо производить описание ее кинетики в квазидвумерной области приповерхностного слоя. Ма-

тематические модели таких процессов рассмотрены в разделе 1.2 и главах 2-3 данной монографии.

Экспериментальному и теоретическому изучению диффузии адсорбированных атомов и простейших молекул по-прежнему уделяется значительное внимание [3-11]. Помимо распространенных экспериментальных методов изучения зависимости коэффициента поверхностной диффузии от покрытия появились новые методы, основанные на использовании сканирующих туннельных и атомно-силовых микроскопов. Основу некоторых методов определения коэффициента диффузии адсорбатов составляет измерение флуктуации числа частиц на выделенном участке поверхности. В других методах измеряется профиль концентрации частиц, диффундирующих из занятой полуплоскости в свободную полуплоскость и использования затем для определения коэффициента диффузии процедуры Больцмана – Матано [1]. Ограниченность первого метода связана с отсутствием в случае взаимодействующих молекул достаточно строгих и простых соотношений между скоростью флуктуации концентрации и коэффициентом диффузии. Многие теоретические модели дают описание диффузии как процесса происходящего в результате индивидуальных перескоков отдельных молекул в соседние свободные ячейки. Экзотические механизмы кооперативных прыжков и цепной диффузии по мнению авторов обзора [1] обоснованы недостаточно.

Экспериментально измеренные коэффициенты диффузии сильно зависят от покрытия поверхности диффундирующими частицами по причине латерального взаимодействия между адсорбатами [8]. Двумерная модель решеточного газа стала широко использоваться для описания различных явлений на поверхностях монокристаллов. В настоящее время накоплен значительный опыт использования модели решеточного газа для описания реальных данных о скоростях поверхностной диффузии [1,12]. По-видимому, интерес к этой модели сохранится и в дальнейшем.

Физика поверхности в настоящее время переживает период расцвета, огромный массив экспериментальных данных здесь все еще требует детальной теоретической интерпретации. Для описания динамических процессов на поверхности используются метод молекулярной динамики или уравнения неравновесной термодинамики (уравнения Ланжевена, Фоккера-Планка, Паули). Как и прогнозировали авторы обзора [1] дальнейшее развитие двумерной модели решеточного газа оказалось связанным с более широким использованием метода Монте-Карло и методов молекулярной динамики не только для расчета фазовых диаграмм адсорбционного слоя, но и для описания кинетики различных процессов на поверхности. Влияние неоднородности поверхности на поверхностные явления часто существенно даже в случае адсорбции на поверхностях монокристаллов. Еще большую роль играет неоднородность в случае неупорядоченных адсорбентов. Наблюдается неуклонное увеличение интереса к явлениям на неоднородных поверхностях в связи бурным исследованием свойств наноструктур. Анализ данных вопросов и будет составлять значительную часть предмета нашего рассмотрения в этой книге.

1.1 Поверхностная диффузия одиночных атомов и двухатомных молекул

Обзоры обширных экспериментальных исследований поверхностной диффузии атомов, выполненных как на поликристаллах, так и на ориентированных плоскостях металлов, и теоретических работ на эту тему достаточно регулярно появляются в научной литературе в виде отдельных статей или специализированных монографий [3-10].

В то же время, как отмечалось в [13], теоретические работы по поверхностной диффузии атомов либо содержат большое число феноменологических параметров, либо требуют выполнения громоздких численных расчетов в духе методов молекулярной динамики. Обычно при описании поверхностной диффузии используется представление, согласно которому миграция происходит путем перескоков из одного минимума потенциальной энергии в другой, чаще всего в соседний, вдоль направления перевальных точек. Коэффициент диффузии при этом записывается в виде

$$D = \frac{1}{4} \lambda^2 \nu \exp(-V_a / kT), \quad (1.1)$$

где V_a - энергия активации, λ - длина скачка, ν - частотный фактор. Задача теории состоит в том, чтобы связать эти величины с характеристиками твердого тела и потенциала взаимодействия атома с поверхностью, причем заранее не очевидно, что λ должна совпадать с периодом решетки a , а ν - с частотой колебаний адатома, как это обычно полагается при оценке величины коэффициента диффузии.

Рассмотренная в [13] картина миграции адатома по поверхности качественно выглядит следующим образом. В начальный момент времени мигрирующая частица находилась внутри некоторой потенциальной ямы периодического поверхностного потенциала. За счет взаимодействия с колебаниями решетки адатом возбуждается (выходит из потенциальной ямы) и попадает в состояния непрерывного спектра энергий, после чего он начинает перемещаться с большой скоростью $v_a \sim (2V_a / m_a)^{1/2}$, пока не будет захвачен другой потенциальной ямой. Время жизни частицы в таком миграционном состоянии полностью определяется временем релаксации по энергиям τ_E , и если время пролета отдельной ямы τ будет меньше τ_E , то и длина скачка λ будет превышать период a . В дальнейшем картина повторяется, причем при последующем возбуждении вероятность вылета частицы в противоположных направлениях одинакова, чем обеспечивается случайность блуждания. Из изложенной модели ясно, что для определения диффузионных характеристик необходимо исследовать процесс релаксации частицы по энергиям, для чего, в свою очередь, нужно определить потенциал взаимодействия с поверхностью с учетом колебаний атомов решетки, затем вычислить вероятность переходов, которые должны быть

использованы в кинетическом уравнении, учитывающем процессы релаксации и миграции одновременно.

В наиболее интересных случаях барьер для диффузии намного меньше энергии десорбции V_d (на опыте $V_d/V_a \geq 5$ [13]); это означает, что радиус взаимодействия адатома с решеткой превышает a , поэтому в разложении потенциальной энергии по двумерным векторам обратной решетки можно ограничиться первыми членами и получить потенциал типа потенциала Леннарда-Джонса-Девоншайра

$$V(\mathbf{r}) = V_0(z) + V_1(z) \left(\cos \frac{2\pi x}{a} + \cos \frac{2\pi y}{a} \right), \quad (1.2)$$

где для простоты принята квадратная поверхностная решетка с периодом a , ось z направлена перпендикулярно поверхности. При достаточно низких температурах, когда колебания перпендикулярно поверхности возбуждены незначительно, в выражение $V_1(z)$ можно подставить равновесное расстояние z_0 ; переменные при этом разделяются, что позволяет рассматривать одномерное движение, например, вдоль оси x . Взаимодействие с колебаниями решетки V_{int} получается, как обычно, путем разложения по малой амплитуде колебаний атомов кристалла. Для малых импульсов фононов q ($q \ll \pi/a$), V_{int} имеет вид

$$V_{\text{int}} = -\frac{\partial}{\partial r} V(\mathbf{r}) \sum_{\mathbf{q}} \left(\frac{\hbar}{2\rho_s \omega_{\mathbf{q}}} \right)^{1/2} \mathbf{e}(\mathbf{q}) (c_{\mathbf{q}} e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} + c_{\mathbf{q}}^+ e^{-i\mathbf{q}\mathbf{r}}), \quad (1.3)$$

где ρ_s – плотность кристалла, $\omega_{\mathbf{q}}$ – частота фонона, $\mathbf{e}$ – вектор поляризации, $c_{\mathbf{q}}$ и $c_{\mathbf{q}}^+$ – операторы уничтожения и рождения фононов, $\mathbf{r}$ – двумерный вектор положения адатома, суммирование ведется по импульсам и поляризациям фононов. Как видно из (1.2) и (1.3), в данном случае задача содержит единственный параметр, характеризующий индивидуальность мигрирующей на заданной поверхности частицы, это энергия активации диффузии V_a .

Вероятности переходов в непрерывном спектре вычислялись в первом порядке теории возмущения по V_{int} . Если скорость движения адатома $v_a \ll u$ (u – скорость звука), то из законов сохранения следует, что волновой вектор поглощаемого или испускаемого фонона $q \approx \frac{2\pi v_a}{au} \ll \pi/a$, а их энергия намного меньше дебаевской. Для синусоидального потенциала при энергии частицы $E \ll V_a$

$$v_a = \frac{\kappa}{\pi} \left(\frac{2V_a}{m_a} \right)^{1/2}, \quad \kappa = \pi^2 / \ln(16V_a/E). \quad (1.4)$$

Для случая движения атомов W на W(110) ($V_a=0,9$ эВ [6,13]) оценка дает $v_a=5 \cdot 10^4$ см/с, что на порядок меньше скорости звука.

Поскольку изменение энергии адатома в каждом акте взаимодействия $\Delta E = \varepsilon \ll kT$, то для энергетической релаксации справедливо диффузионное приближение. Для коэффициента энергетической диффузии $B(E)$ расчет с использованием взаимодействия (1.3) дает

$$B(E) = \frac{32\kappa^6 V_a^3 kT}{\pi^3 m_a \rho_s a^4 u^3 \text{ch}^2 \kappa}. \quad (1.5)$$

В [13] отмечается, что выражение (1.5) описывает переходы, при которых направление движения частицы не изменяется: вероятность поворота в гладком потенциале чрезвычайно мала. При выводе (1.5) авторы [13] использовали первый порядок теории возмущений, однако, по их утверждению, в пренебрежении энергообменом между различными степенями свободы адатома результат (1.5) является точным. Ввиду слабой логарифмической зависимости коэффициента B от энергии, его можно считать постоянным, взятым при $E = kT$. Время релаксации τ_E непосредственно связано с B , $\tau_E = (2kT)^2 / B$. Средняя длина пробега адатома в миграционном состоянии $\lambda = v_a \tau_E$, ее оценка для вышеприведенного примера дает $(\lambda/a) = 7 \gg 1$, следовательно, в данном случае для описания движения частицы можно использовать кинетическое уравнение в дифференциальной форме.

Для выяснения особенностей миграции частиц при $\lambda \gg a$ в [13] рассмотрено одномерное движение атома, причем предполагалось, что в локализованном состоянии, при $E < 0$, атом не движется и имеет функцию распределения по координате и энергии $f_0(t, x, E)$, а при $E > 0$ движение происходит с постоянной скоростью v_a : функции распределения в миграционном состоянии обозначим f_+ и f_- в зависимости от направления движения. Тогда имеем систему кинетических уравнений

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_0}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial E} B \left(\frac{\partial}{\partial E} + \frac{1}{kT} \right) f_0, \\ \frac{\partial f_+}{\partial t} + v_a \frac{\partial f_+}{\partial x} &= \frac{\partial}{\partial E} B \left(\frac{\partial}{\partial E} + \frac{1}{kT} \right) f_+, \\ \frac{\partial f_-}{\partial t} - v_a \frac{\partial f_-}{\partial x} &= \frac{\partial}{\partial E} B \left(\frac{\partial}{\partial E} + \frac{1}{kT} \right) f_-. \end{aligned} \quad (1.6)$$

Система (1.6) должна решаться с граничными условиями при $E=0$

$$f_0 = f_+ + f_- ; \quad \frac{\partial f_0}{\partial E} = \frac{\partial f_-}{\partial E} + \frac{\partial f_+}{\partial E} ; \quad f_+ = f_- ; \quad E=0. \quad (1.7)$$

Первые два условия выражают непрерывность плотности частиц и первой производной, а последнее – равновероятность направления вылета атома из потенциальной ямы. Граничная задача (1.6), (1.7) решалась в [13] для начального дельтообразного распределения по координате и больцмановского по энергии. Как показал анализ, проведенный в [13], при $t \gg \tau_E$ становится справедливым соотношение Эйнштейна

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt, \quad (1.8)$$

$$D = \frac{\pi^2 a^4 k T u^3 \rho_s \text{ch}^2 \kappa}{16 V_a^2 \kappa^5} \exp\left(-\frac{V_a}{kT}\right), \quad (1.9)$$

в то время как уравнение диффузии для адатомов можно получить лишь при $t \gg \tau_l$, где τ_l - время жизни атома в локализованном состоянии. По сути дела при $t \ll \tau_l$ никакой диффузии нет. Вплоть до времен порядка τ_l число частиц вне первоначальной ямы линейно возрастает со временем, поэтому не только средний квадрат смещения, но и любые моменты функции распределения линейно зависят от времени. При $t \ll \tau_l$ имеется сильная локальная неравновесность, поскольку f сосредоточена в узкой области вблизи начальной точки. Большие градиенты в этой зоне делают невозможным выполнение закона Фика, следовательно и получение уравнения диффузии. В течение этого времени функция распределения содержит начальное распределение, которое распадается с постоянной времени τ_l , и плавное размытие которого описывает долю частиц, успевших за это время возбудиться до энергий, больших энергии активации, так что функция распределения имеет существенно негауссов вид. Лишь при $t \gg \tau_l$, когда начальное распределение практически полностью расплывается, градиенты концентраций, также как и отклонение от равновесного энергетического распределения, становятся малыми, мы можем положить $f_+ + f_- = n(x, t) \exp[-(V_a + E)/kT]$ и с помощью системы (1.6) получить уравнение диффузии для плотности числа частиц

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}, \quad (1.10)$$

причем коэффициент диффузии D в (1.10) в точности равен выражению (1.9).

Предэкспоненциальный фактор в (1.9) определяется произведением характерной скорости частицы на среднюю длину пробега в миграционном состоянии, как и должно быть, однако оценка $\lambda \sim a$ является неверной. Из фор-

мулы (1.9) видно, что коэффициент диффузии D не зависит от массы частицы, вся ее индивидуальность заключена в значении энергии активации, причем D_0 с ростом V_a падает как V_a^{-2} . Оценка для случая миграции атомов W на W(100) дает $D_0 = 5,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$.

Таким образом, на основании релаксационной модели миграции адатома по поверхности в [13] получено, что при $v_a \ll u$ средняя длина пробега намного превышает период решетки, а коэффициент диффузии определяется выражением (1.9), которое не содержит никаких подгоночных параметров. Из данной модели следует, что уравнение диффузии начинает работать при макроскопических временах; это необходимо учитывать при исследовании кинетики поверхностных явлений.

В [10] обсуждалась роль колебательной релаксации в динамических процессах на поверхности. Авторы [10-13] справедливо отмечают, что теоретический анализ динамических процессов возможен, лишь в том случае, когда известна форма поверхности потенциальной энергии для движения адсорбированных частиц. Информация о форме потенциальных поверхностей может быть получена из расчетов электронной структуры системы подложка+адсорбат и из экспериментов по рассеянию молекулярных пучков на поверхности. Элементарное представление о роли колебательной релаксации в динамических процессах можно получить, рассмотрев преодоление частицей активационного барьера. Если для описания движения частицы использовать уравнение Ланжевена, или эквивалентное ему уравнение Фоккера-Планка, то вероятность перехода, как известно из классической теории Крамерса [14], может быть представлена в виде

$$w \approx \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \begin{cases} \frac{\xi E_a}{k_B T}, & \xi < \frac{\omega_0 k_B T}{2\pi E_a}, \\ \frac{\omega_0}{2\pi}, & \frac{\omega_0 k_B T}{2\pi E_a} < \xi < \omega_m, \\ \frac{\omega_0 \omega_m}{2\pi \xi}, & \xi > \omega_m. \end{cases}$$

где E_a – энергия активации перехода, ξ – коэффициент трения, ω_0 – частота колебаний вблизи положения равновесия, ω_m – частота, соответствующая колебанию в «перевернутом» потенциале вблизи максимума потенциального барьера. Формулы для частоты перехода w получены Крамерсом [14] при описании одномерного классического движения частицы вдоль адиабатической поверхности потенциальной энергии. Авторы [10] отмечают, что аналогичные результаты получаются и при квантовом описании движения через череду потенциальных барьеров на основе уравнения Паули. Учет многомерности движения можно осуществить, домножив скорость w на статистическую сумму активированного комплекса и поделив на статистические суммы исходных реагентов.

Если процесс не является адиабатическим, выражение для скорости w следует домножить на трансмиссионный коэффициент [10]. По мнению авторов [10] для процессов на поверхности трение обычно не является сильным, поэтому предельное значение предэкспонента $\omega_0 \omega_m / (2\pi\xi)$, $\xi > \omega_m$, как правило, не реализуется, также как и другая крайняя его форма $\xi E_a / (k_B T)$. Таким образом, наиболее часто реализуется вариант промежуточных значений частотного фактора $\omega_0 / 2\pi$, соответствующий хорошо известной теории переходного состояния. В то же время, по утверждению авторов [10], можно ожидать, что предел слабого трения реализуется в случае адсорбции легких частиц на поверхности металлов, когда доминирующий вклад в трение дает возбуждение электронно-дырочных пар. Например, атом водорода, падающий на поверхность Ag с тепловой энергией ~ 25 мэВ, полностью теряет свою энергию за счет возбуждения электрон-дырочных пар на расстоянии $\sim 1-2$ А. Для низкочастотных колебаний коэффициент трения определяется однофононными процессами. В то же время, оценки, проведенные авторами [10], показывают, что для колебаний очень низких частот ω_0 коэффициент трения ξ , формирующийся за счет электронно-дырочного механизма может быть одного порядка с фононным коэффициентом трения.

В ряде работ [10,15], было показано, что в условиях слабого энергообмена между адсорбированной пленкой и подложкой система становится чувствительной к внешним воздействиям. Внешнее возбуждение адпленки, например лазерным излучением, пучком электронов либо при эмиссии автоэлектронного тока, может переводить систему в неравновесное состояние. При этом возможны соответствующие стимулированные поверхностные процессы – латеральная диффузия, десорбция, разупорядочивание, прилипание и т. п., скорость которых будет заметно превышать термодинамически равновесную величину. В случае химических реакций на поверхности продукты реакции непосредственно после преодоления активационного барьера обычно имеют значительный надтепловой избыток энергии. Если затем эти продукты реакции покидают поверхность, то их неравновесный характер может проявляться экспериментально при условии, что выход образующихся молекул в газовую фазу происходит достаточно быстро по сравнению с релаксационными процессами в адсорбционном слое. Надтепловой избыток энергии наблюдался для целого ряда динамических процессов на поверхности [16]. Показательно, что избыток энергии часто сосредотачивается на колебательных степенях свободы. Таким образом, информация об энергообмене между адсорбированными частицами и подложкой (в частности, данные, полученные на основе анализа колебательных ИК-спектров) имеет прямое отношение к более сложным динамическим процессам, таким как поверхностная диффузия, адсорбция, десорбция и т. п. [10]. Прогресс численных методов расчета, имеющих точность, сопоставимую с разрешающей способностью эксперимента в этой области сдерживается отсутствием надежных данных о поверхности потенциальной энергии для движения адсорбированных частиц.

В [17] проведено теоретическое исследование влияния поверхностной миграции адатомов с целью определения коэффициентов поверхностной диффузии по спектральной плотности шумов. Авторами представлена методика расчета спектра шумов в сканирующем туннельном микроскопе, обусловленных флуктуациями плотности адсорбированного слоя.

В [18] проведено моделирование движения адсорбированных атомов на поверхности (111) гранецентрированных кубических кристаллов. В свете недавно обнаруженных особенностей поверхности потенциальной энергии предложен новый эмпирический потенциал, учитывающий неэквивалентность гранецентрированных кубических (ГЦК) и гексагональных (ГЕК) узлов адсорбции. При моделировании использовался оригинальный метод молекулярной динамики – метод стохастических циклов. Конкретные расчеты проведены для случая диффузии атомов кислорода на поверхности платины. При конструировании потенциала использовались как экспериментальные данные, так и теоретические расчеты методом DFT. Анализ показал, что энергия активации диффузии совпадает со статическим барьером, а предэкспонент слабо зависит от температуры. Однако асимметрия потенциала очень сильно влияет на предэкспонент – при переходе от симметричного потенциала с двумя эквивалентными потенциальными ямами к резко несимметричному однояемному потенциалу предэкспоненциальный множитель увеличивается на порядок величины.

В [19] проведено теоретическое исследование миграции примесного атома на поверхности твердого тела, инициированной диффузией вакансий. Показано, что учет многократных столкновений одиночной примеси с вакансиями приводит к тому, что ее движение принимает характер броуновского, а среднеквадратичное смещение при больших временах становится пропорциональным времени. В [20] этими же авторами представлены результаты аналитического исследования перемещения примесного атома по поверхности (111) гранецентрированной кубической решетки, инициированного диффузией вакансий. При больших временах зависимость среднеквадратичного смещения примеси от времени мало отличается от линейного закона, а ее пространственное распределение близко к гауссову, что позволяет ввести коэффициент диффузии. Для последнего получено аналитическое выражение, которое лишь численным множителем отличается от произведения коэффициента диффузии вакансий на их относительную концентрацию.

В работе [21] предложен новый вид модельного потенциала, описывающих взаимодействие гетероядерных двухатомных молекул с поверхностью твердого тела. Потенциал записывался в виде суммы экспонент с эллиптической диаграммой направленности, что эффективно учитывало асимметрию взаимодействия. В популярном потенциале TGH [22] взаимодействие кислородного конца молекулы считается чисто отталкивательным, а взаимодействие углеродного атома описывается искаженным потенциалом Морзе. Эквипотенциальные поверхности парциальных потенциалов представляют собой искаженные сферы, вытянутые вдоль оси молекулы. Этим обеспечивается «вертикальная» адсорбция молекулы CO. Расчеты показывают, что потенциал TGH

обеспечивает только качественное соответствие измеренных и расчетных значений частот колебаний. Кроме того, рассчитанная на его основе энергия активации поверхностной диффузии в четыре раза превосходит экспериментальное значение. Анизотропия потенциала TGH фиксирована, и этот его недостаток был устранен в работе [21] введением эллиптической диаграммы направленности взаимодействия. С помощью модифицированного потенциала авторами [21] был рассчитан низкочастотный спектр молекулы CO, адсорбированной на поверхности Cu(100), и получено хорошее согласие с экспериментальными данными для различных изотопов. В этой работе обсуждаются качественные особенности поверхностной диффузии молекулы CO в данной системе. Показано, что предложенный потенциал, в отличие от используемых ранее, способен объяснить необычное поведение миграции адсорбированных молекул на поверхности твердого тела. В некоторых экспериментах ранее было обнаружено, что потенциальный барьер для диффузии минимален не для ближайших узловых позиций, а для направления [100]. Подобное поведение наблюдалось и для системы CO/Ni(100). Значение потенциала в точке мостикового узла составляет 56,5 мэВ, а в центре ячейки – 31,9 мэВ, что близко к экспериментальному значению энергии активации диффузии. Авторы [21] отмечают, что в центре ячейки седловая точка потенциала располагаться не может, а отождествляют ее с локальным минимумом, значение энергии в котором и есть минимальный барьер на диффузию. Таким образом, введением специализированного анизотропного потенциала авторам [21] удалось объяснить известную совокупность спектральных данных для молекулы CO, адсорбированной на поверхности Cu(100), что дает основания полагать применимость такого потенциала и для других систем, содержащих гетероядерные двухатомные молекулы.

В [23] произведено исследование некоторых первичных процессов на поверхности: кластеризации атомов на регулярных подложках, их миграции по поверхности до интегрирования в нанокластер, образования атомарных групп с малым числом агрегации и т.п. Работа автора [23] Колесникова С.В. посвящена изучению особенностей формирования атомарных наноструктур на поверхности (100) металла методами молекулярной динамики и кинетического метода Монте-Карло. Реализованный в диссертации [23] подход позволяет корректно осуществить процедуру моделирования поведения наносистем, состоящих из конкретных атомов, т.к. учитывает специфику электронного строения структурных единиц и особенности межатомного взаимодействия. Автор работы [23] обосновал выбор методов расчета, использованных для моделирования атомарных перемещений на поверхности металла и непосредственно в пограничном монослое. Такой выбор был сделан в пользу совокупности методов МД-моделирования на основе модифицированного потенциала Росато-Жиллопа-Легранда (РЖЛ) и кинетического метода Монте-Карло. Указанная комбинация методов дала возможность провести расчеты динамических и структурных характеристик малых кластеров на поверхности меди с учетом энергетических параметров наноструктур, определенных на основе квантовой теории. Алгоритмическое построение вычислений позволяло использовать для них высоко-

производительную технику в виде суперкомпьютерного комплекса. В диссертационной работе [23] дан анализ экспериментальных и теоретических работ по методам получения нанообъектов на поверхности металла и изучению их свойств. Обсуждаются работы по механизмам образования вакансий на поверхности металла и взаимодействию иглы СТМ с атомами поверхностного слоя. Задачи исследования автора [23] обозначены как проблемы формирования наноструктур из примесных атомов на поверхности металла и в поверхностном монослое кристалла. Произведено описание метода расчета структурной организации системы «нанокластер из атомов кобальта на поверхности меди». Использование модифицированных потенциалов РЖЛ позволило произвести вычисления энергетических барьеров для диффузионных переходов в рамках теории переходного состояния. На основе кинетического метода Монте-Карло авторами [23-25] был разработан комплекс программ для моделирования эпитаксиального роста кластеров Со на поверхности кристалла меди, диффузии атомов и образования вакансий. Показано, что в результате взаимодействия иглы сканирующего туннельного микроскопа с поверхностью кристалла интенсивность образования поверхностных вакансий может увеличиться в 10^3 - 10^5 раз. Основываясь на проведенных исследованиях, авторы предлагают на их взгляд эффективный метод настройки концентрации вакансий в первом слое поверхности Cu(100), не связанный с изменением температуры системы.

В работе [26] представлены результаты исследования условий формирования двуслойных островков в процессе эпитаксиального роста Со на поверхности Cu(100) а также изучен вопрос о влиянии размеров малых кластеров на энергетические барьеры диффузионных процессов. Обнаружено существование двух режимов роста кластеров. Выявлено, что переход от одного режима роста к другому связан с формированием прямоугольных островков Со в первом слое. Исследована зависимость количества атомов Со во втором слое кластера от скорости напыления атомов Со при температурах медной подложки 200 и 300 К. Сделан вывод о том, что дисперсия высоты барьеров наиболее велика у краев и углов кластера, причем этот эффект становится более значительным при увеличении размеров кластера. Тем не менее, изучение формирования двуслойных островков Со производилось авторами на основе средних значений высот барьеров диффузии, то есть учет вторых моментов не производился. Авторы [23, 26] полагают, что при температуре 200-300 К этот учет несущественен. В результате выполненного МД- моделирования роста двуслойных островков Со на поверхности меди был установлен ряд интересных закономерностей относительно формы растущих кластеров, межслойного обмена атомами, двухэтапного режима формирования островков и др.

Таким образом, в работах [23-26] представлены результаты исследований формирования наноструктур из атомов кобальта, погруженных во внешний монослой кристалла меди (Cu(100)). Был исследован вопрос о механизме перемещения погруженных атомов Со при температурах 200-300 К. Было показано, что миграция атомов Со, включенных в пограничный монослой, осуществляется за счет высокой подвижности поверхностных вакансий монослоя атомов ме-

ди. Было обнаружено образование линейных цепочечных наноструктур из адсорбированных атомов. Интенсивное формирование связанных наноструктур из погруженных в монослой атомов Со происходило при температуре медной подложки около 400 К. С ростом концентрации примесных атомов относительное число линейных наноструктур убывало, в то время как наблюдалось образование кластеров более сложной геометрии. Было установлено, что скорость образования атомарных кластеров имеет сильную зависимость от концентрации поверхностных вакансий, однако итоговая картина сформированных наноструктур от этой концентрации не зависела. Результаты исследования эпитаксиального роста системы Со/Cu(100) хорошо согласуются с МД-расчетами других авторов. Это относится и к сделанным выводам о начальных этапах роста структур и зависимости формы образуемых кластеров от температуры.

В работах [23, 27] исследованы, также, процессы образования поверхностных вакансий при перемещении иглы СТМ в ходе сканирования грани Cu(100). При моделировании процесса произведен учет не только прыжков одиночных атомов, но и сдвигов и поворотов димеров. Определены минимальные времена формирования свободных поверхностных вакансий под иглой СТМ на различных частях ступенчатого рельефа. Показано, что локальная интенсивность образования вакансий может быть увеличена в 10^3 - 10^4 раз при расстоянии 3 А между иглой СТМ и поверхностью [27]. Авторам удалось убедительно продемонстрировать, что на поверхности Cu(100) при температуре 400 К доминирует механизм образования вакансий вблизи выступов. В результате исследования различных режимов сканирования показано, что интенсивность образования вакансий существенно зависит от направления и скорости перемещения иглы микроскопа.

Таким образом, использование комбинированных расчетных методов молекулярной динамики, функционала электронной плотности и кинетической модификации метода Монте-Карло для решения задач исследований адатомов на поверхности следует признать успешным. Необходимо отметить, что столь детализированные свойства исследованных наносистем не могли бы быть выявлены без привлечения современной МД-методологии и соответствующего ей мощного вычислительного инструментария. Для интерпретации наблюдаемых зависимостей между характерными параметрами адсорбированных атомов и поверхностных наноструктур авторами привлекались основные положения теории многочастичных систем, электронной теории вещества, а также новейшие достижения в области физики поверхности, твердотельной электроники и электроники наноструктур. Полученные в последние годы результаты молекулярного моделирования существенно дополняют имеющиеся литературные данные о структуре атомных кластеров на кристаллической поверхности и процессах образования поверхностных вакансий при сканировании рельефа в СТМ-экспериментах. Обнаруженные авторами [23-27] особенности формирования атомных нанокластеров на твердых подложках могут найти применение при разработке функциональных систем наноэлектроники и спинтроники, новых

устройств и методов сканирующей наноскопии, а также в различных технологических областях.

К сожалению, пока остается без ответа вопрос о чувствительности результатов моделирования при переходе к другим молекулярным потенциалам, хорошо зарекомендовавшим себя при аналогичных расчетах. Прыжковый характер перемещений атомов поверхности при малом числе прыжков может не складываться в диффузию, хотя обсуждение атомарных блужданий произведено многими авторами именно на основе этого понятия.

Перечень областей современной науки и техники, для которых получение новых результатов в данном направлении чрезвычайно актуально – это наноэлектроника и спинтроника, новые технологии записи и обработки информации, синтез функциональных наноструктур различного предназначения, а также сканирующая туннельная микроскопия поверхности проводников и люминесцентная ближнепольная микроскопия сверхвысокого разрешения, основанная на использовании FRET-эффекта (Глава 5).

1.2 Кинетика диффузионно-контролируемых приповерхностных реакций

Проведен анализ диффузионно-зависимых поверхностных реакций [28], на основе моделей, подобных тем, которые используются в кинетике растворов. Показано, что чисто двумерная модель поверхностных реакций не имеет стационарной константы скорости. Посредством введения процессов адсорбции и десорбции устранены недостатки в результатах двумерной модели. Получены выражения для диффузионно-контролируемых и диффузионно-зависимых констант скорости поверхностных реакций, а также выражения для энергий активации этих реакций. Показано, что энергия активации для диффузионно-контролируемых реакций будет приблизительно равна энергии активации поверхностной диффузии. Развита граничная выражения для энергии активации диффузионно-зависимых реакций. Произведено сравнение механизмов Ленгмюра-Хиншельвуда (Langmuir-Hinshelwood) и Или-Ридела (Eley-Rideal), и показано, что механизм Ленгмюра-Хиншельвуда должен быть более значимым чем процесс Или-Ридела для многих поверхностных реакций.

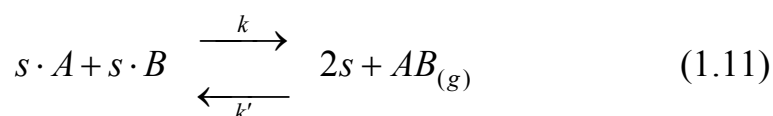
В работе 1983 г. Дэвида Л. Фримана и Джимми Д. Долла «Влияние диффузии на кинетику поверхностных реакций» [28] впервые произведен детальный анализ различных моделей кинетики диффузионно-зависимых поверхностных реакций. Было показано, что чисто двумерная модель поверхностных реакций не приводит к формированию стационарной константы скорости. Недостатки двумерной модели кинетики удастся устранить путем включения в кинетическую схему процессов адсорбции и десорбции молекул. В работе [28] получены выражения для констант скорости диффузионно-контролируемых и диффузионно-зависимых поверхностных реакций и энергий активации этих реакций. Показано, что энергия активации для диффузионно-контролируемых реакций будет приблизительно равна энергии активации для поверхностной диффузии. Проведены сравнения между механизмами Ленгмюра-Хиншельвуда

(*Langmuir-Hinshelwood*) и Или-Ридела (*Eley-Rideal*), и показано, что механизм Ленгмюра-Хиншельвуда должен быть более значимым для многих поверхностных реакций, чем процесс Или-Ридела.

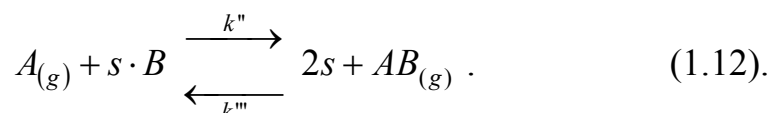
Учитывая исключительную важность работы [28] для обсуждаемых в данной монографии вопросов, мы приводим далее подробный перевод этой работы, оставляя неизменной избранную авторами систему обозначений и структуру текста.

Для гетерогенных реакций, происходящих на поверхности твердых тел, очевидно, что диффузия играет важную роль, уже исходя из соображений общего характера. Коэффициенты диффузии адсорбатов связываются с характеристиками их миграции по поверхности кристалла, что было обосновано как теоретически [13], так и экспериментально [5-8].

Анализ авторов [28] основывается на подходе Смолуховского – Коллинза – Кимбала [2], модифицированного на случай кинетики в 2D-мерной системе. Основное внимание сконцентрировано на реакциях, которые подчиняются кинетической схеме Ленгмюра-Хиншельвуда между поверхностно адсорбированными частицами $s \cdot A$ и $s \cdot B$, поставляющими в ходе реагирования продукт $AB_{(g)}$ в газовую фазу



Альтернативный механизм *Eley-Rideal* удовлетворяет схеме



В работе [28] произведен сравнительный анализ относительных скоростей процессов (1.11) и (1.12).

1.2.1 Анализ кинетики диффузионно-зависимых реакций в растворах

Несмотря на широкое освещение диффузионно-зависимых реакций в растворах в [28] сделан краткий обзор проблемы описания соответствующей кинетики в трактовке Смолуховского – Коллинза – Кимбалла (*Smoluchowski - Collins and Kimball*) [2]. Это дает возможность установить соответствующую методологию, позволяет производить сравнения с другими подходами и методами, используя единую систему обозначений.

Рассмотрим систему, в которой начальное распределение молекул-реагентов A и B – однородное. Реакция имеет место всякий раз, когда в результате диффузии молекул A и B они подходят друг к другу на критическое расстояние R_A . Если элементарный акт реакции молекул A и B на дистанции R_A

осуществляется с единичной вероятностью, реакция называется *диффузионно-контролируемой*. В противном случае реакцию называют *диффузионно-зависимой*.

Для простоты положим, что молекула A зафиксирована, а молекулы B диффундируют в ее направлении. Обозначим через $W_s(r, t)$ вероятность нахождения молекулы B в момент времени t на расстоянии r относительно непрореагировавшей молекулы A . Легко показать, что функция $W_s(r, t)$ удовлетворяет дифференциальному уравнению диффузионного типа

$$\frac{\partial W_s}{\partial t} = D \nabla^2 W_s, \quad (1.13)$$

где D – сумма коэффициентов диффузии молекул A и B

$$D = D_A + D_B. \quad (1.14)$$

Выражение (1.14) будет справедливым всякий раз, когда движение молекул A и B будет нескоррелированным. Функция $W_s(r, t)$ может также трактоваться как концентрация молекул B . Различия, связанные с этими трактовками, были детально обсуждены Коллинзом и Кимбаллом. Авторы [28] рассмотрели диффузионное уравнение (1.13) в стационарном случае, когда

$$\frac{\partial W_s(r, t)}{\partial t} = 0. \quad (1.15)$$

Таким образом, в математическом плане проблема сводится к решению уравнения Лапласа

$$\nabla^2 W_{ss} = 0, \quad (1.16)$$

где индекс ss в уравнении (1.16) означает стационарный случай. Для сферических реагентов, атомарного типа, уравнение (1.16) удобнее решать в сферических координатах, тогда оно принимает вид (1.17):

$$\frac{d^2 W_{ss}}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{dW_{ss}}{dr} = 0. \quad (1.17)$$

Граничные условия, налагаемые на уравнение (1.17) – это радиационные граничные условия Коллинза и Кимбалла. Тогда для критического реакционного радиуса R_A выполняется

$$4\pi R_A^2 D \left(\frac{dW_{ss}}{dr} \right)_{r=R_A} = k_{eq} W_{ss}(R_A), \quad (1.18)$$

где k_{eq} – константа скорости реакции для реагентов на критическом радиусе. Когда $k_{eq} = 0$, реакция невозможна и мы получаем граничное условие полного отражения

$$\left(\frac{dW_{ss}}{dr} \right)_{r=R_A} = 0, \quad (1.19)$$

а когда k_{eq} бесконечна, мы получаем в чистом виде граничное условие абсолютной абсорбции (поглощающее граничное условие)

$$W_{ss}(R_A) = 0. \quad (1.20)$$

Граничное условие (1.20) было использовано впервые Смолуховским и применяется для описания диффузионно-контролируемых реакций. В работе [28] найдены решения уравнения для обоих граничных условий (1.18) и (1.20), так как очевидно, что оба случая являются характерными и физически важными.

Окружим молекулу A воображаемой внешней границей радиуса R_B , так чтобы выполнялось соотношение

$$W_{ss}(R_B) = C_0, \quad (1.21)$$

где C_0 – начальная концентрация молекул сорта B . Граничное условие (1.21) эквивалентно нахождению стационарных решений с начальной однородно распределенной концентрацией C_0 . Физическое решение будет найдено в пределе, когда R_B стремится к бесконечности.

Сначала находим решение уравнения (1.17) стандартным способом, используя поглощающее граничное условие (1.20):

$$W_{ss}(r) = C_0 \frac{(1 - R_A/r)}{(1 - R_A/R_B)}. \quad (1.22)$$

В пределе, когда R_B стремится к бесконечности, получаем

$$W_{ss_\infty}(r) = \lim_{R_B \rightarrow \infty} W_{ss}(r) = \quad (1.23)$$

$$= C_0 \left(1 - \frac{R_A}{r} \right). \quad (1.24)$$

Константа скорости диффузионно-контролируемой реакции по определению может быть получена из следующих соотношений:

$$k_{3D} = \frac{4\pi R_A^2 D \left(\frac{dW_{SS_\infty}(r)}{dr} \right)_{r=R_A}}{C_0} = \quad (1.25)$$

$$= 4\pi R_A D . \quad (1.26)$$

Выражение для диффузионно-контролируемой константы скорости (1.26) может быть найдено во многих учебниках и монографиях (см., например, [2]).

Если реакция скорее диффузионно-зависимая, чем диффузионно-контролируемая, то решение уравнения (1.17) должно быть найдено с использованием граничного условия (1.18). Оно может быть представлено следующим выражением

$$W_{SS_1}(r) = C_0 \left[1 + \frac{k_{eq}}{k_{eq} R_B \left(\frac{1}{R_A} - \frac{1}{R_B} \right) + 4\pi R_B D} - \frac{k_{eq}}{k_{eq} r \left(\frac{1}{R_A} - \frac{1}{R_B} \right) + 4\pi r D} \right] . \quad (1.27)$$

В пределе, когда R_B стремится к бесконечности, получаем

$$W_{SS_{1\infty}}(r) \equiv \lim_{R_B \rightarrow \infty} W_{SS_1}(r) = \quad (1.28)$$

$$= C_0 \left(\frac{1 - k_{eq} R_A / r}{k_{eq} + 4\pi D R_A} \right) . \quad (1.29)$$

Диффузионно-зависимая константа скорости задается соотношениями

$$k_{3D1} = \frac{4\pi R_A^2 D \left(\frac{dW_{SS_{1\infty}}(r)}{dr} \right)_{r=R_A}}{C_0} = \quad (1.30)$$

$$= \frac{k_{3D} k_{eq}}{k_{3D} + k_{eq}} . \quad (1.31)$$

Выражение, аналогичное (1.31) было получено Szabo [29], а также другими авторами (см., например, [2]). Совершенно очевидно, что константа скорости, связанная с радиационным граничным условием (1.18) может быть получена из поглощающего граничного условия и использована, затем, в выражении (1.31). В том случае, когда константа скорости k_{eq} очень велика, как это предполагается в диффузионно-контролируемых процессах, тогда:

$$\lim_{k_{eq} \rightarrow \infty} k_{3D1} = k_{3D} . \quad (1.32)$$

В общем случае,

$$k_{3D1} \leq k_{3D} , \quad (1.33)$$

так что вычисление диффузионно-контролируемой константы скорости на основе (1.26) дает верхнюю границу истинной константы скорости реакции.

Соотношение (1.31) может быть получено простым способом исходя из наглядных представлений. Для бимолекулярных процессов, аналогичных рассмотренным ранее, можно ввести период полупревращения реакции для диффузионной и реакционной стадии следующим выражением

$$t_{(1/2)i} = \frac{1}{C_0 k_i} , \quad (1.34)$$

где k_i – константа скорости, связанная с i -ой стадией. В рассмотренных нами системах период полупревращения реагента равен сумме периода полупревращения диффузионной стадии и периода полупревращения шага реакционной стадии, т.е.

$$t_{(1/2)3D1} = t_{(1/2)3D} + t_{(1/2)eq} , \quad (1.35)$$

или

$$\frac{1}{k_{3D1}} = \frac{1}{k_{3D}} + \frac{1}{k_{eq}} , \quad (1.36)$$

которые эквивалентны выражению (1.31).

1.2.2 Кинетика диффузионно-зависимых реакций на поверхности

А. Чисто двумерная модель

Авторы [28] рассмотрели вначале случай поверхностной диффузионно-зависимой реакции в отсутствие какого бы то ни было механизма, позволяющего адсорбированному веществу проникать сквозь поверхность или покидать ее. Несмотря на «нефизичность» получаемого итогового выражения, его анализ поучителен и позволяет понять, какими способами можно устранить недостатки простой модели.

Стационарное двумерное уравнение диффузии для радиального распределения плотности $W_{2D}(r)$ реагента в полярных координатах имеет вид

$$\frac{d^2 W_{2D}}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dW_{2D}}{dr} = 0 . \quad (1.37)$$

Устанавливая для $W_{2D}(r)$ абсорбционное граничное условие на радиусе R_A

$$W_{2D}(R_A) = 0, \quad (1.38)$$

$$W_{2D}(R_B) = C_0, \quad (1.39)$$

получаем решение уравнения (1.37) в виде

$$W_{2D}(r) = \frac{C_0 \ln \frac{r}{R_A}}{\ln \frac{R_B}{R_A}}. \quad (1.40)$$

В предельном случае, когда R_B становится бесконечным, $W_{2D}(r)$ обращается в нуль для любых r . Таким образом, в двумерном случае влияние адсорбционного граничного условия очень велико и невозможно установление постоянного значения концентрации. К аналогичным выводам в отношении кинетического режима двумерных систем пришли Emeis и Fehder [30]. По этой причине в двумерном случае нельзя сформировать и константу скорости реакции. Чтобы показать это, определим ее выражением

$$k_{2D} = \frac{2\pi R_A D}{C_0} \left(\frac{dW_{2D}}{dr} \right)_{r=R_A}, \quad (1.41)$$

$$k_{2D} = \frac{2\pi D}{\ln \frac{R_B}{R_A}}. \quad (1.42)$$

Тогда из (1.42) следует, что k_{2D} обращается в нуль при R_B стремящемся к бесконечности.

Если для решения уравнения (1.37) вместо поглощающего граничного условия используется радиационное граничное условие, можно записать

$$2\pi R_A D \left(\frac{dW_{2D}}{dr} \right)_{r=R_A} = k_{eq} W_{2D}(R_A). \quad (1.43)$$

В этом случае легко показать, что итоговая константа скорости определяется формулой

$$k_{2D1} = \frac{k_{2D} k_{eq}}{k_{2D} + k_{eq}}. \quad (1.44)$$

Поскольку k_{2D} обращается в нуль при R_B стремящемся к бесконечности, ясно, что k_{2D1} также стремится к нулю в этом пределе.

По мнению Фримана и Долла причиной того, что кинетический коэффициент в двумерной модели стремится к нулю, является пренебрежение адсорбционными и десорбционными процессами. Авторы [28] отмечают, что в двумерном случае введение адсорбционно-десорбционного механизма является исключительно оправданным. До проведения детального анализа этой проблемы вначале рассматривается поведение диффундирующего компонента в ограниченном слое толщины l . В рассмотрение вводится абсорбирующий центр радиуса R_A , помещенный в начало системы координат. Концентрически с ним размещается другая сфера радиуса R_B ($R_B > R_A$). Найдем решения трехмерного диффузионного уравнения в стационарном случае в цилиндрических координатах

$$\frac{\partial^2 W_{2DZ}}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial W_{2DZ}}{\partial r} + \frac{\partial^2 W_{2DZ}}{\partial z^2} = 0 \quad (1.45)$$

с граничными условиями:

$$W_{2DZ}(R_A, z) = 0, \quad (1.46)$$

$$W_{2DZ}(R_B, z) = C_0, \quad (1.47)$$

и

$$\left(\frac{\partial W_{2DZ}}{\partial z} \right)_{z=\pm l/2} = 0. \quad (1.48)$$

Граничное условие (1.48) соответствует идеальному отражению при $z = \pm (l/2)$ таким образом, что поток вещества локализован в слое толщиной l . Для малых l получаем диффузию в тонкой пленке, которая является более строгим с физической точки зрения модельным процессом, чем предыдущая двумерная модель.

В результате можем записать

$$\lim_{R_B \rightarrow \infty} \lim_{r \rightarrow R_B} W_{2DZ}(r, z) = W_{2D}(r). \quad (1.49)$$

Предельное соотношение (1.49) следует из того, что $W_{2D}(r)$ в пределе удовлетворяет уравнению (1.45) наряду с граничными условиями (1.46) – (1.48). Константа скорости может быть определена следующим образом:

$$k_{2DZ} = \frac{2\pi R D}{C_0} \left(\frac{dW_{2DZ}}{dr} \right)_{r=R}, \quad (1.50)$$

где радиальная производная вычисляется на произвольном радиусе R , $R \gg l$, в стационарном состоянии. Если заменить R на R_B , получим

$$\lim_{R_B \rightarrow \infty} k_{2DZ} = 0 . \quad (1.51)$$

Следовательно, для тонких пленок в отсутствие адсорбционных и десорбционных процессов не существует стационарной конечной константы скорости. Трудности в решении уравнения (1.37) возникают не в результате нестрогости физической постановки задачи, а являются следствием ее двумерности. Авторы [28] осуществили численную проверку сделанных заключений с помощью метода Монте-Карло для уравнения (1.45). Результаты проверки были опубликованы отдельно.

В. Учет адсорбционных и десорбционных процессов

Потеря и захват молекул реагента из газовой фазы могут быть исследованы на основе измененного двумерного уравнения диффузии

$$\frac{\partial W}{\partial t} = D \nabla^2 W + J - \frac{W}{\tau} , \quad (1.52)$$

где τ – время жизни захваченного реагента до десорбции, а J – количество молекул реагента, попадающих за единицу времени на единицу площади поверхности. Это то же самое уравнение использовалось для изучения процесса образования тонкой пленки, хотя граничные условия, соответствующие образованию тонкой пленки, несколько отличны от используемых в кинетике реакций. В стационарном состоянии получаем:

$$D \tau \left(\frac{d^2 W_D}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dW_D}{dr} \right) - W_D + J \tau = 0 . \quad (1.53)$$

Только два параметра входят (1.53): $D \tau$ и $J \tau$. Поток реагента на поверхность, обозначенный J , может происходить или из внешнего источника, или из равновесной газовой фазы. Для понимания этого равенства, мы вслед за Langmuir предполагаем, что скорость десорбции пропорциональна W_D , и скорость адсорбции пропорциональна $W_0 - W_D$, где W_0 – концентрация на полностью покрытой поверхности. Тогда

$$\frac{\partial W_D}{\partial t} = D \nabla^2 W - \frac{W_D}{\tau_d} + \frac{W_0 - W_D}{\tau_a} , \quad (1.54)$$

где τ_d является десорбционным временем жизни и τ_a – время жизни атомов в

газовой фазе. Если определить τ^{-1} как $(\tau_a^{-1} + \tau_d^{-1})$ и J как (W_0 / τ_a) , то получим, что уравнение (1.54) эквивалентно (1.52).

Будем решать (1.53) с абсорбционным граничным условием, соответствующим диффузионно-контролируемым реакциям. Используем граничные условия в виде

$$W_D(R_A) = 0, \quad (1.55)$$

$$W_D(R_B) = C_0. \quad (1.56)$$

Как и прежде, решаем задачу (1.53) при R_B , стремящимся к бесконечности. Используя элементарные методы получаем

$$W_D(r) = J\tau[1 + AK_0(\gamma r) + BI_0(\gamma r)], \quad (1.57)$$

где $I_n(x)$ и $K_n(x)$ – модифицированные функции Бесселя первого и второго рода порядка n

$$\gamma = (D\tau)^{-1/2}, \quad (1.58)$$

$$A = -\frac{1}{K_0(\gamma R_A)} \left\{ 1 + \frac{I_0(\gamma R_A)K_0(\gamma R_A) \left[\frac{C_0}{J\tau} - 1 + \frac{K_0(\gamma R_B)}{K_0(\gamma R_A)} \right]}{K_0(\gamma R_A)I_0(\gamma R_B) - I_0(\gamma R_A)K_0(\gamma R_B)} \right\}, \quad (1.59)$$

и

$$B = \frac{K_0(\gamma R_A)}{K_0(\gamma R_A)I_0(\gamma R_B) - I_0(\gamma R_A)K_0(\gamma R_B)} \left[\frac{C_0}{J\tau} - 1 + \frac{K_0(\gamma R_B)}{K_0(\gamma R_A)} \right]. \quad (1.60)$$

Параметр γ , определенный (1.58) – величина, обратная половине среднего расстояния свободного пробега молекулы реагента до десорбции.

До того как мы положим R_B стремящимся к бесконечности, любопытно проследить поведение (1.57) при γ в окрестности 0. Этот случай соответствует большому времени жизни адсорбции и большим диффузионным константам. Для осуществления предельных переходов используем хорошо известные выражения для Бесселевых функций. Из (1.59) получаем

$$\lim_{\gamma \rightarrow 0} A = -\frac{C_0}{J\tau \ln \frac{R_B}{R_A}} \quad (1.61)$$

и из (1.60)

$$\lim_{\gamma \rightarrow 0} B = - \left(1 + \frac{C_0}{J\tau \ln \frac{R_B}{R_A}} \right). \quad (1.62)$$

Тогда

$$\lim_{\gamma \rightarrow 0} W_D(r) = J\tau \left[1 + \frac{C_0 \ln \gamma r}{J\tau \ln \frac{R_B}{R_A}} - 1 - \frac{C_0 \ln \gamma R_A}{J\tau \ln \frac{R_B}{R_A}} \right] = \quad (1.63)$$

$$= \frac{C_0 \ln \frac{r}{R_A}}{J\tau \ln \frac{R_B}{R_A}} = \quad (1.64)$$

$$= W_{2D}(r). \quad (1.65)$$

Отсюда видно, что $W_D(r)$ эквивалентно $W_{2D}(r)$ для малых γ и ограниченного R_B . Также любопытно, что $W_D(r)$ становится независимым от J для малых γ .

Напомним, что мы получаем физически разумное решение, в котором R_B устремляется к бесконечности. Вновь используем здесь хорошо известные свойства функций Бесселя, из которых после элементарных преобразований получаем

$$\lim_{R_B \rightarrow \infty} W_D(r) \equiv W_\infty(r) = \quad (1.66)$$

$$= J\tau \left[1 - \frac{K_0(\gamma r)}{K_0(\gamma R_A)} \right]. \quad (1.67)$$

Включая в двумерное уравнение диффузии процессы адсорбции и десорбции обнаруживаем физически осмысленное поведение решения для $W_D(r)$ при бесконечном R_B . Также представляет интерес предел

$$\lim_{r \rightarrow \infty} W_\infty(r) = J\tau \equiv \quad (1.68)$$

$$\equiv C_\infty, \quad (1.69)$$

который равен стационарной концентрации далеко от центра адсорбции. Для дальнейшего понимания функции $W_\infty(r)$, рассмотрим ее поведение $W_\infty(r)$ в сферической окрестности молекулы A радиусом γ^{-1} на основе функции (1.67). Нетрудно заметить, что указанная область представляет собой зону, обедненную

молекулами B . На расстояниях, превышающих радиус γ^{-1} от молекулы A , концентрация молекул B быстро приближается к C_∞ , являющейся постоянной величиной.

Так как поток молекул реагента приходит из газовой фазы, скорость реакции в такой модели содержит два члена. Первый член возникает благодаря диффузии, и он аналогичен выражениям для скорости, полученным ранее. Кроме того, существует член, учитывающий адсорбцию молекул-реагентов из газовой фазы. Объединяя оба члена, получаем следующее выражение для скорости

$$F = F_A + F_D, \quad (1.70)$$

где

$$F_A = \pi R_A^2 J \quad (1.71)$$

является непосредственно скоростью адсорбции, а

$$F_D = 2\pi R_A D \left(\frac{dW_\infty}{dr} \right)_{r=R_A} \quad (1.72)$$

является скоростью диффузии. Значимость члена F_A обсуждается в следующем разделе, где будет произведено сравнение упомянутых в начале раздела механизмов *Eley-Rideal* и *Langmuir-Hinshelwood*. Подставляя (1.67) в (1.72), получаем

$$F_D = 2\pi R_A D J \tau \gamma \frac{K_1(\gamma R_A)}{K_0(\gamma R_A)}. \quad (1.73)$$

Если положить

$$\lambda = \gamma \frac{K_1(\gamma R_A)}{K_0(\gamma R_A)}, \quad (1.74)$$

тогда (1.73) примет вид

$$F_D = 2\pi R_A D \lambda C_\infty. \quad (1.75)$$

По определению константы скорости диффузионно-контролируемой реакции

$$k_D = \frac{F_D}{C_\infty} \quad (1.76)$$

и тогда

$$k_D = 2\pi R_A D \lambda. \quad (1.77)$$

Сравнивая (1.77) с его кинетическим аналогом (1.26) обнаруживаем удивительную схожесть выражений. Однако (1.77) имеет более сложную структуру, чем (1.26) вследствие присутствия Бесселевых функций в выражении (1.74) для λ . Выражения, подобные (1.77), часто выводятся в учебниках эвристиче-

скими способами. В то время как такие выражения, безусловно, качественно верны, они, как правило, количественно неточны. Более строгий вывод приводит к выражению (1.77).

Данный раздел авторы [28] завершают нахождением решения уравнения (1.53) с радиационным граничным условием

$$2\pi R_A D \left(\frac{dW_{D1}}{dr} \right)_{r=R_A} = k_{eq} W_{D1}(R_A) \quad (1.78)$$

вместо (1.55). Решение, найденное элементарными методами, имеет вид

$$W_{D1}(r) = J\tau [1 + GK_0(\gamma r) + HI_0(\gamma r)] , \quad (1.79)$$

где

$$G = - \frac{k_{eq} J\tau - \frac{C_0/J\tau - 1}{I_0(\gamma R_B)} [2\pi R_A D J\tau \gamma I_1(\gamma R_A) - k_{eq} J\tau I_0(\gamma R_A)]}{2\pi R_A D J\tau \gamma K_1(\gamma R_A) + k_{eq} J\tau K_0(\gamma R_A) + \frac{K_0(\gamma R_B)}{I_0(\gamma R_B)} [2\pi R_A D J\tau \gamma I_1(\gamma R_A) - k_{eq} J\tau I_0(\gamma R_A)]} \quad (1.80)$$

и

$$H = \frac{C_0/J\tau - 1 - GK_0(\gamma R_B)}{I_0(\gamma R_B)} . \quad (1.81)$$

Используя свойства Бесселевых функций при R_B , стремящемся к бесконечности, получаем

$$\lim_{R_B \rightarrow \infty} W_{D1}(r) \equiv W_{D1\infty}(r) = \quad (1.82)$$

$$= J\tau \left[1 - \frac{k_{eq} K_0(\gamma r)}{2\pi R_A D \gamma K_1(\gamma R_A) + k_{eq} K_0(\gamma R_A)} \right] . \quad (1.83)$$

Константа скорости, определенная обычным образом для диффузионного процесса, записывается в виде

$$k = \frac{2\pi R_A D}{J\tau} \left(\frac{dW_{D1\infty}}{dr} \right)_{r=R_A} = \quad (1.84)$$

$$= 2\pi R_A D \frac{k_{eq} \gamma K_1(\gamma R_A)}{2\pi R_A D \gamma K_1(\gamma R_A) + k_{eq} K_0(\gamma R_A)} = \quad (1.85)$$

$$= \frac{k_D k_{eq}}{k_D + k_{eq}} , \quad (1.86)$$

который оказывается идентичным результатам, представленным выражениями

(1.31) и (1.44). Как было показано в предыдущем разделе из уравнения (1.86) следует

$$k_D \geq k \quad (1.87)$$

и константы скорости, вычисленные на основе (1.77), будут давать верхние границы истинных констант скорости.

С. Сравнение механизмов

Как было упомянуто в начале раздела, диффузионно-зависимые реакции должны удовлетворять кинетике *Langmuir-Hinshelwood* в соответствии со схемой (1.11). В то же время, можно установить степень важности механизма *Eley-Rideal*, исследуя кинетику на основе (1.70). Если мы игнорируем те процессы *Eley-Rideal*, которые происходят посредством физической адсорбции из газовой фазы и учтем только прямое взаимодействие между газовой фазой и адсорбированными реагентами, то скорость *Eley-Rideal* задается (1.71). Тогда мы можем оценить отношение скорости *Eley-Rideal* к скорости *Langmuir-Hinshelwood* следующим образом:

$$\delta = \frac{F_A}{F_D} . \quad (1.88)$$

Используя (1.71) и (1.73), получаем

$$\delta(x) = \frac{xK_0(x)}{2K_1(x)} , \quad (1.89)$$

где

$$x = \gamma R_A . \quad (1.90)$$

Из свойств Бесселевых функций можно оценить пределы

$$\lim_{x \rightarrow 0} \delta(x) = -\frac{x^2 \ln x}{2} \quad (1.91)$$

и

$$\lim_{x \rightarrow 0} \delta(x) = \frac{x}{2} . \quad (1.92)$$

Как видно из (1.91) – (1.92), механизм *Langmuir-Hinshelwood* является доминирующим для сильно связанных реагентов с большими константами диффузии (малые x). И наоборот, механизм *Eley-Rideal* будет наиболее важен, когда реагенты связаны слабо, с малыми константами диффузии (большие x).

Расчеты показывают, что в области $0 < x < 3$ механизм *Langmuir-Hinshelwood* доминирует (для всех $0 < x \leq 2.4$ выполняется $\delta(x) < 1$).

Для дальнейшего понимания относительной важности этих двух механизмов в физических системах, обращаем внимание, что для $R_A = 2\text{\AA}$, $x = 2.4$ выполняется $(D\tau)^{1/2} \cong 1\text{\AA}$. Следовательно, режим *Langmuir-Hinshelwood* наступает, когда средняя длина диффузионного пробега реагента перед десорбцией одного порядка с периодом решетки или больше. Это очень короткое расстояние, и мы могли бы ожидать, что большинство реакций будут подчиняться кинетике *Langmuir-Hinshelwood*. Важно отметить, что величина $\delta(x)$ не зависит от J , так что процесс *Langmuir-Hinshelwood* будет преобладающим даже в случае, когда внешний поток молекул реагента, направленный к поверхности, имеет большую величину. Преобладание механизма *Langmuir-Hinshelwood* для разнообразных реакций было обнаружено и экспериментально. Объяснение преобладания кинетики *Langmuir-Hinshelwood* может быть получено из анализа выражения (1.89).

D. Поведение энергии активации

Для диффузионно-контролируемых поверхностных реакций энергия активации определяется следующим соотношением

$$E = -\frac{d \ln k_D}{d\beta}, \quad (1.93)$$

где $\beta = 1/(k_B T)$. Если мы принимаем, что D и τ подчиняются закону Аррениуса

$$D = D_0 \exp(-E_D \beta), \quad (1.94)$$

и

$$\tau = \tau_0 \exp(E_A \beta), \quad (1.95)$$

а также, используя (1.77), легко увидеть, что

$$E = E_D + \frac{\gamma}{k_D} \left(\frac{E_A - E_D}{2} \right) \frac{dk_D}{d\gamma} = \quad (1.96)$$

$$= E_D + \frac{\gamma R_A (E_A - E_D)}{2} \left[\frac{K_0^2(\gamma R_A) + K_1^2(\gamma R_A)}{K_0(\gamma R_A) K_1(\gamma R_A)} \right]. \quad (1.97)$$

Для многих систем необходимо произвести оценку (1.97) при условии $\gamma R_A \ll 1$. В этом пределе

$$\lim_{r \rightarrow 0} E = E_D + \frac{E_D - E_A}{2 \ln(R_A / \sqrt{D_0 \tau_0}) + \beta(E_D - E_A)} . \quad (1.98)$$

Приближение малого γ будет наилучшим при низких температурах на основании выражений (1.58), (1.94), и (1.95). Из (1.98) получаем

$$\lim_{\tau \rightarrow 0} E = E_D . \quad (1.99)$$

Следовательно, для диффузионно-контролируемых реакций энергия активации должна быть приблизительно равна энергии активации диффузии. Из (1.93) мы видим, что энергия E является функцией температуры. Для поверхностных реакций мы можем ожидать неаррениусовское (*non-Arrhenius*) поведение при высоких температурах даже для реакций атом-атомной рекомбинации, в которых стерические эффекты не имеют места.

Для диффузионно-зависимых реакций экспериментально измеренная энергия активации будет демонстрировать дополнительные сложности, возникающие из выражения (1.86). Когда константа скорости k_{eq} является очень большой по отношению к k_D , реакция становится диффузионно-контролируемой, и энергия активации будет определяться формулой (1.97). Когда же k_D является большой по сравнению с k_{eq} , диффузия перестает быть важной и константа скорости приблизительно равна k_{eq} . Для большого k_D энергия активации будет контролироваться энергией активации, связанной с k_{eq} . Чтобы проанализировать случай, когда k_{eq} и k_D сопоставимы по величине, запишем

$$k_D = k_{D_0} \exp(-E_D \beta) , \quad (1.100)$$

$$k_{eq} = k_{eq_0} \exp(-E_{eq} \beta) . \quad (1.101)$$

Используя (1.86) и (1.93), получаем

$$E = E_D + E_{eq} - \frac{E_D k_{D_0} \exp(-E_D \beta) + E_{eq} k_{eq_0} \exp(-E_{eq} \beta)}{k_{D_0} \exp(-E_D \beta) + k_{eq_0} \exp(-E_{eq} \beta)} = \quad (1.102)$$

$$= \frac{k_D E_{eq} + k_{eq} E_D}{k_D + k_{eq}} . \quad (1.103)$$

Из (1.103) можно увидеть, что энергия E находится между E_D и E_{eq} . Например, предположим, что E_{eq} больше чем E_D . Тогда из (1.103) получаем

$$E - E_D = \frac{k_D (E_{eq} - E_D)}{k_D + k_{eq}} > 0 \quad (1.104)$$

и

$$E - E_{eq} = \frac{k_{eq}(E_D - E_{eq})}{k_D + k_{eq}} < 0 . \quad (1.105)$$

Следовательно,

$$E_D \leq E \leq E_{eq} . \quad (1.106)$$

Если E_{eq} меньше чем E_D , подобным образом можно показать, что

$$E_{eq} \leq E \leq E_D . \quad (1.107)$$

Из (1.106) и (1.107) очевидно, что энергия активации для поверхностных рекомбинационных процессов ограничена величинами E_D и E_{eq} . В частности, энергия активации не обязательно идентична энергии десорбции.

Е. Заключение

Используя понятия и представления, пригодные для описания кинетики растворов, авторы [28] развили эти представления для оценки констант скорости и энергий активации для поверхностных реакций. Выражения для диффузионно-контролируемых констант скорости особенно полезны для теоретических исследований поверхностных реакций, так как они обеспечивают оценку верхней границы истинной кинетической константы в терминах информации о диффузионных константах для реакционноспособных фрагментов. Эти диффузионные константы определяются достаточно просто, поскольку для их расчета необходима только часть поверхности потенциальной энергии, описывающей полную динамику реакции. Как только более полные сведения о потенциальных поверхностях станут доступными, расчетные кинетические константы могут быть получены с помощью (1.86).

В кинетике растворов константы скорости диффузионно-контролируемых процессов, рассчитанные по формуле (1.26), точны до степени, совпадающей со степенью точности классического уравнения диффузии. Соответствующие приближения для диффузионно-контролируемых поверхностных реакций более жестки, потому что (1.52) – лишь двумерное представление истинного процесса диффузии. Более точный подход к диффузионно-контролируемым поверхностным реакциям включил бы поверхностные связывающие силы и предполагал бы нахождение решений уравнения переноса Смолуховского [14]. Авторы [28] избежали этого подхода, потому что использование уравнения диффузии обеспечивает получение аналитических выражений. Тем не менее, Фриман и Долл выражают уверенность в том, что найденные ими решения по крайней мере качественно правильны.

Другим, менее очевидным приближением представленного в этой работе формализма, помимо принятого двумерного поведения, является известная не-

точность уравнения диффузии на коротких расстояниях от центра адсорбции. Для получения более точных выражений необходимо решить уравнение Фоккера-Планка для полной функции распределения в фазовом пространстве, что является достаточно трудной задачей с поглощающей границей.

1.2.3 Вреязависящая удельная скорость диффузионных реакций на поверхности

Таким образом, анализ кинетики поверхностных реакций не должен опираться на понятие стационарной константы скорости – по причине неопределенности этого понятия для двумерного случая. Далее мы будем использовать более строгую конструкцию вреязависящей удельной скорости (потока) реакции на поверхности [31]. Для этой цели используем функцию $\varphi(r,t)$ вероятности времени t достижения границы [2] (реакционной «черной» сферы радиуса R), $r > R$. Функция $\varphi(r,t)$ вероятности аналогична по смыслу ранее рассмотренной функции $W_S(r,t)$ Коллинза-Кимбалла (вероятности нахождения молекулы В в момент времени t на расстоянии r относительно непрореагировавшей молекулы А) и является решением следующей двумерной краевой задачи

$$\frac{\partial}{\partial t} \varphi(r,t) = D \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} \varphi(r,t) , \quad (1.108)$$

$$\varphi(R,t) = 1 , \quad \varphi(\infty,t) = 0 , \quad \varphi(r,0) = 0 . \quad (1.109)$$

Заметим, что локальная концентрация $n(r,t)$ частиц сорта В в соответствующей задаче Смолуховского удовлетворят следующему уравнению и крайним условиям

$$\frac{\partial}{\partial t} n(r,t) = D \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} n(r,t) , \quad (1.110)$$

$$n(R,t) = 0 , \quad \varphi(\infty,t) = n_0 , \quad n(r,0) = n_0 . \quad (1.111)$$

Сравнивая между собой краевые задачи (1.108) – (1.109) и (1.110) – (1.111) убеждаемся в том, что функции $\varphi(r,t)$ и $n(r,t)$ связаны друг с другом следующим соотношением

$$\varphi(r,t) = 1 - n(r,t)/n_0 . \quad (1.112)$$

Таким образом, функции $\varphi(r,t)$ и $n(r,t)/n_0$ зеркально симметричны относительно прямой $\varphi(r,t_0) = 1/2$ для произвольного момента времени t_0 .

Решение краевой задачи (1.108)-(1.109) известно [2], оно получается проведением над (1.108) – (1.109) интегрального преобразования Вебера, и может быть записано в следующем виде

$$\varphi(r, t) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \exp(-D\lambda^2 t) \frac{[J_0(\lambda r)N_0(\lambda R) - J_0(\lambda R)N_0(\lambda r)]}{J_0^2(\lambda R) + N_0^2(\lambda R)} \frac{d\lambda}{\lambda}. \quad (1.113)$$

где $J_0(x)$, $N_0(x)$ – функции Бесселя первого и второго рода нулевого порядка.

Зададимся целью получить асимптотическое выражение для времязависящей удельной скорости $K(t)$ реагирования на основе очевидного соотношения

$$K(t) = 2\pi RD \frac{1}{n_0} \left(\frac{\partial n}{\partial r} \right)_{r=R}, \quad (1.114)$$

используя для этого выражения (1.112)-(1.113). Учитывая, что нас будет интересовать выражение для $K(t)$ при $t \gg R^2 / D$ упростим интеграл (1.113) осуществив разложение функций Бесселя по параметру λ с учетом того, что при больших временах основной вклад в интеграл (1.113) дают малые значения $\lambda \rightarrow 0$:

$$\begin{aligned} \pi N_0(x) &\xrightarrow{x \rightarrow 0} 2[\ln(x/2) + C]J_0(x), \\ J_0(x) &\xrightarrow{x \rightarrow 0} 1, \end{aligned}$$

где C – постоянная Эйлера. Кроме того, бесконечный верхний предел интеграла (1.113) может быть заменен величиной $(Dt)^{-1/2}$. В результате вместо (1.113) получаем

$$\varphi(r, t \gg R^2 / D) = 1 + \ln \frac{R}{r} \int_0^{(Dt)^{-1/2}} \frac{\exp(-D\lambda^2 t)}{\ln^2(\lambda R)} \frac{d\lambda}{\lambda}.$$

Замена $\exp(-D\lambda^2 t) \approx 1$ в подынтегральном выражении позволяет вычислить интеграл аналитически

$$\varphi(r, t \gg R^2 / D) = 1 + 2 \frac{\ln(R/r)}{\ln(Dt/R^2)}. \quad (1.115)$$

Тогда на основе (1.112), (1.114) получаем

$$K(t) = -2\pi RD \left(\frac{\partial \varphi}{\partial r} \right)_{r=R} = \frac{4\pi D}{\ln(Dt/R^2)}. \quad (1.116)$$

Из (1.116) следует логарифмически медленное зануление удельной скорости $K(t)$ на больших временах. Другими словами, диффузионно-контролируемая реакция на поверхности всегда проходит в нестационарном кинетическом режиме. Это обстоятельство будет использовано нами в следующих главах при рассмотрении соответствующих вопросов протекания бимолекулярных реакций на поверхности раздела фаз. Результат (1.116) известен достаточно давно и приведен в ряде известных публикаций [32-33]. В [2] приводится следующий закон для кинетики рекомбинации частиц на поверхности

$$n(t) \sim t^{-1} \ln\left(\frac{Dt}{R^2}\right), \quad (1.117)$$

который непосредственно вытекает из (1.116). Гибель частиц на поверхности в ходе рекомбинации является замедленной по отношению к формально-кинетической зависимости $n(t) \sim t^{-1}$ вследствие уменьшения удельной скорости $K(t)$ со временем. В реакциях квазимономолекулярной гибели броуновских частиц на неисчезающих поверхностных ловушках вместо ослабленного гиперболического закона (1.117) получаем «затянутый» квазиэкспоненциальный закон

$$n(t) = n_0 \exp\left[-\frac{4\pi Dt}{\ln(Dt/R^2)}\right]. \quad (1.118)$$

В следующей главе речь пойдет о более сложных кинетических режимах реакций на поверхности, в которых, однако, в качестве основы будет фигурировать времязависящая удельная скорость (1.116).

Конечно, временная зависимость скорости $K(t)$ на малых временах не отражается законом (1.116). Как и в трехмерном случае, поведение функции $K(t)$ на начальном этапе процесса будет немонотонным. Вначале функция $K(t)$ возрастает от нулевого значения в начальный момент $K(0) = 0$, затем достигает своего максимума, и лишь потом выходит на асимптотический режим (1.116). Таким образом, вопрос об аппроксимации временной зависимости скорости $K(t)$ на начальной стадии остается открытым.

Помимо чисто химических реакций вопросы высокоточного описания кинетики молекулярных процессов на поверхности раздела фаз «газ-твердое тело» возникают, также, при исследовании кислород-активированной люминесценции фотовозбужденных адсорбатов [34-36]. Молекулы кислорода в такой системе являются диффузионно-подвижным реагентом, способным переходить в газовую фазу или, при определенных условиях, захватываться поверх-

ностью, актуализируя механизм Ленгмюра-Хиншельвуда. Процессы кислород-индуцированной гибели и трансформации электронных возбуждений удобно изучать в экспериментах с времяразрешенной регистрацией сигналов вторичного свечения. Это дает возможность использования уточненных кинетических моделей фотопроцессов для обработки результатов измерений и дискриминации механизмов и режимов исследуемых реакций.

1.3 Некоторые вопросы кинетики молекулярной десорбции

В данном разделе рассмотрены альтернативные способы определения вероятности нахождения броуновской частицы в приповерхностном слое межфазной границы – как фактора, модулирующего кинетику поверхностных реакций адсорбированных молекул [35]. Произведено сравнение методов для случаев свободного блуждания и десорбции в потенциальном поле неглубокой ямы и невысокого барьера. Для последнего случая построена теория возмущений первого порядка. Проведен анализ итоговых выражений модели и дана их физическая интерпретация. В качестве другого предельного варианта рассмотрен случай глубокой ямы и высокого (острого) потенциального барьера. Для описания десорбции в поле такого типа использована параболическая аппроксимация потенциала. Произведено сравнение выводов модели с результатами теории Крамерса и показано, что в развитом подходе учитывается нестационарная стадия формирования потока вероятности выхода из ямы. Обсуждается влияние бистабильного характера адсорбционно-десорбционных состояний в нанопорах на кинетику молекулярных реакций в ультрадисперсных системах.

Развитие молекулярных процессов на поверхности межфазного раздела часто происходит по сценарию Ленгмюра-Хиншельвуда [28], когда латеральное движение реагентов в приповерхностной области – зоне их взаимодействия, перемежается актами ухода в объемную фазу и прибытия из нее в приграничную область. При описании реакций в гетерогенных системах, обработке результатов экспериментов с целью извлечения информации о микропараметрах, необходимо использовать детально проработанные математические модели, адекватные ситуации, которой они и адресованы. Так в работах [36-38] нами было показано, что важным фактором, определяющим кинетику фотопроцессов на поверхности раздела «газ – твердое тело» является вероятность $W(t)$ нахождения подвижного реагента в приповерхностной реакционной зоне в момент времени t , если в момент $t = 0$ рассматриваемая молекула *достоверно* присутствовала в области границы раздела. Для нахождения величины $W(t)$ в [36-38] использовались известные закономерности свободного диффузионного движения частиц, а также результаты классической теории Крамерса [14], оперирующей квазистационарным диффузионным потоком в произвольном потенциальном поле барьерного типа.

В данном разделе мы рассмотрим некоторые аспекты кинетики десорбции частиц, проводя, главным образом, качественный анализ проблемы на основе *нестационарного* уравнения Смолуховского (Фоккера-Планка-Колмого-

рова) для плотности вероятности $g(z,t)$ обнаружения молекулы в момент t в точке с координатой z , отсчитываемой от поверхности раздела вдоль нормали к ней [35].

Уравнение Смолуховского с начальными и граничными условиями для функции $g(z,t)$ записывается в виде

$$\frac{\partial}{\partial t} g(z,t) = D \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{\partial g}{\partial z} + \frac{1}{k_B T} \frac{\partial V}{\partial z} g(z,t) \right] \quad (1.119)$$

$$\begin{aligned} g(z,0) &= \delta(z - \xi), & 0 < z, & t = 0 \\ & & 0 < \xi \leq b, & \\ \left[\frac{\partial g}{\partial z} + \frac{1}{k_B T} \frac{\partial V}{\partial z} g(z,t) \right]_{z \rightarrow 0} &= 0, & 0 < t < \infty & \\ g(\infty, t) &= 0, & 0 < t < \infty & \end{aligned} \quad (1.120)$$

Постоянная D в уравнении (1.119) – коэффициент *фронтальной* диффузии подвижных молекул в потенциальном поле $V(z)$ поверхности сорбента; $k_B T$ – произведение постоянной Больцмана на абсолютную температуру системы; $\delta(z)$ - дельта-функция Дирака; b – характерный размер приповерхностной области, который определяется специфическими точками потенциальной кривой $V(z)$.

Определим вероятность $W(t)$ обнаружения частицы внутри слоя толщиной b в момент времени t как интеграл от плотности $g(z,t)$ на отрезке $[0, b]$

$$W(t) = \int_0^b g(z,t) dz. \quad (1.121)$$

Таким образом, искомая величина $W(t)$ может быть найдена после решения краевой задачи (1.119)-(1.120) и последующего пространственного интегрирования (1.121). Покажем, что помимо указанного способа существует другая процедура вычисления $W(t)$. С этой целью проинтегрируем (1.119) по z в пределах $[0, b]$ и учтем граничное условие при $z \rightarrow 0$

$$\frac{\partial}{\partial t} \int_0^b g(z,t) dz = D \left[\frac{\partial g}{\partial z} + \frac{1}{k_B T} \frac{\partial V}{\partial z} g(z,t) \right]_{z=b}. \quad (1.122)$$

В правой части (1.122) фигурирует величина

$$j(b,t) = -D \left[\frac{\partial g}{\partial z} + \frac{1}{k_B T} \frac{\partial V}{\partial z} g(z,t) \right]_{z=b}, \quad (1.123)$$

представляющая собой диффузионный поток плотности вероятности в точке поля $z=b$. Тогда формальное «решение» уравнения (1.122) с учетом начального условия $W(0)=1$ можно записать в виде

$$W(t) = 1 - \int_0^t j(b, t') dt'. \quad (1.124)$$

Выражение (1.124) можно рассматривать как альтернативный (1.121) способ определения величины $W(t)$. К сожалению, он, как и (1.121), требует предварительного нахождения функции $g(z, t)$ как решения (1.119). Различие заключается лишь в процедуре дифференцирования при расчете потока (1.123) взамен интегрирования в (1.121).

Отметим, что в некоторых задачах, при расчете убывающей со временем вероятности случайного события через *скорость перехода* (вероятность в единицу времени), правая часть (1.124) рассматривается как первые члены степенного разложения экспоненциально убывающей функции. Так, вычисляя скорость десорбции w_K по методу Крамерса в [38] мы использовали для вероятности $W(t)$ выражение $W(t) = \exp(-w_K t)$, которое совпадает с (1.124) при $w_K \equiv j_K = \text{const}$ и представлении экспоненты двумя первыми членами разложения. Таким образом, возникает вопрос, следует ли рассматривать интеграл в правой части (1.124) как показатель экспоненциально убывающей вероятности, или выражение (1.124) является точным? Мы дадим строго обоснованный ответ в предельном случае свободного диффузионного блуждания, который в последующем используем для развития теории возмущений для плавно изменяющегося потенциала $V(z)$ (неглубокая яма и невысокий барьер).

Потенциальное поле в виде отражающей стенки с мелкой ямой и невысоким барьером

В данном случае, диффузионное блуждание частицы может рассматриваться почти как свободное. Осуществляя предельный переход формы потенциала $V(z)$ (рис. 1.1), приходим к вырожденному варианту отталкивательной стенки. Как видно из уравнения (1.119), эта ситуация имеет место не только при малых величинах силового фактора $\partial V / \partial z$, но и при высоких температурах T . Дрейфовым слагаемым в (1.119) можно пренебречь, и мы получаем обычное уравнение диффузии. Заметим, что плотность вероятности $g(z, t)$ является функцией Грина уравнения (1.119). Функция Грина $G(z, \xi; t)$ для уравнения свободной диффузии на полупрямой с граничным условием второго рода хорошо известна [39]

$$G(z, \xi; t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \left\{ \exp\left[-\frac{(z - \xi)^2}{4Dt}\right] + \exp\left[-\frac{(z + \xi)^2}{4Dt}\right] \right\}.$$

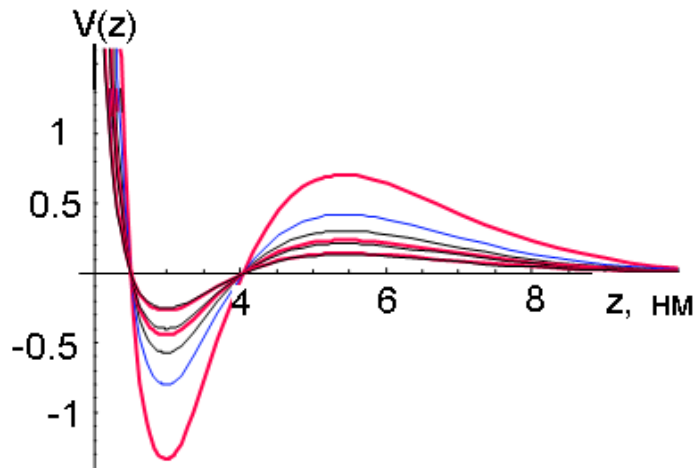


Рис. 1.1 Редукция барьерно-ямного потенциала поверхности раздела фаз к потенциалу твердой стенки при уменьшении глубины ямы и высоты барьера.

Она же является и плотностью вероятности для обнаружения частицы в окрестности точки с координатой z в поле отражающей стенки.

Практически без ограничений общности можем положить $\xi = 0$, что предполагает возникновение частиц в момент τ лишь на поверхности $z=0$. Тогда для плотности вероятности $G(z, t)$ получаем гауссову функцию

$$G(z, t) = (\pi Dt)^{-1/2} \exp[-z^2 / (4Dt)]. \quad (1.125)$$

Элементарный расчет $W(t)$ по интегральной формуле (1.121) с функцией $G(z, t)$ (1.125) дает следующий результат

$$W(t) = \Phi(b / \sqrt{4Dt}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{b/\sqrt{4Dt}} \exp(-u^2) du. \quad (1.126)$$

Таким образом, в рассматриваемом случае вероятность $W(t)$ представляет собой функцию ошибок $\text{erf}(x) = \Phi(x)$. При $t \rightarrow \infty$ получаем $W(t) \rightarrow 0$. В начале процесса, при $t \ll b^2 / (4D)$ вероятность $W(t)$ мало отличается от единицы, т.к. частица не успевает уйти за пределы b -слоя. Подставляя $G(z, t)$ в (1.123) вместо $g(z, t)$ и вычисляя $W(t)$ по формуле (1.124) получаем то же самое выражение (1.126). Таким образом, по крайней мере, в случае почти свободной диффузии, формулы (1.121) и (1.124) дают один и тот же результат

$$W(t) = \int_0^b g(z, t) dz = 1 - \int_0^t j(b, t') dt'. \quad (1.127)$$

Плотность потока вероятности исхода из b -области имеет нулевую временную асимптотику $j(b, t \rightarrow \infty) \rightarrow 0$ и удовлетворяет условию нормировки

$$\int_0^\infty j(b, t) dt = 1.$$

Таким образом, истечение из области слоя осуществляется с замедлением, чего не учитывают модели, оперирующие постоянной скоростью перехода $w \equiv j = \text{const}$. Именно для таких моделей и вводятся представления об экспоненциальном распаде нестационарного состояния.

Несмотря на эквивалентность рассмотренных подходов расчет с использованием выражения для диффузионного потока (1.123) выглядит предпочтительнее, если учитывать возможность развития на его основе приближенных методов. Так в случае гладкорельефного («мелкого») в области $z > z_0$ потенциала $V(z)$ при расчете потока $j(b, t)$ можно использовать теорию возмущений, основанную на малости силового фактора $b(\partial V / \partial z) / (k_B T) \ll 1$. В нулевом приближении $g^{(0)}(z, t) = G(z, t)$. Тогда учет поправки первого порядка к свободно-диффузионному потоку приводит к выражению

$$j^{(1)}(b, t) = -D \left[\frac{\partial G}{\partial z} + \frac{1}{k_B T} \frac{\partial V}{\partial z} G(z, t) \right]_{z=b}, \quad (1.128)$$

где $G(z, t)$ – функция Грина уравнения свободной диффузии (1.125). В результате для потока $j^{(1)}(b, t)$ получаем

$$j^{(1)}(b, t) = \sqrt{\frac{D}{\pi t}} \exp\left(-\frac{b^2}{4Dt}\right) \left[\frac{b}{2Dt} - \frac{1}{k_B T} \left(\frac{\partial V}{\partial z} \right)_b \right]. \quad (1.129)$$

Параметр b в таком модельном варианте целесообразно выбирать в точке z^* перегиба кривой $V(z)$ при $z_0 < z^* < z_m$. В этом случае силовой фактор $(\partial V / \partial z)_b$ максимален и слабо зависит от z в окрестности точки b ($V(z) \approx \alpha(z - b)$, рис. 1.1).

Поток $j^{(1)}(b, t)$ выходит на нулевую асимптотику по закону $j^{(1)}(b, t \rightarrow \infty) \sim t^{-1/2}$, однако из (1.129) видно, что по достижению момента $t_0 = bk_B T / [2D(\partial V / \partial z)_b]$ функция $j^{(1)}(b, t)$ принимает нулевое значение, а затем, при $t > t_0$ остается отрицательной. Выражение (1.129), таким образом, может быть использовано для расчетов лишь при $t \ll t_0$. Нормировка потока при этом утрачивается, однако характер влияния на процесс параметров потенциала передается верно.

Очевидно, что произведенная корректировка плотности диффузионного потока в первом порядке теории возмущений физически непротиворечива, поскольку, как видно из (1.129), величина $j^{(1)}(b, t)$ меньше, чем плотность свободнодиффузионного потока $j^{(0)}(b, t)$. При выборе в качестве b точки максимума барьера z_m «эффект сдерживания» потока полем в этом случае отсутствует.

Вводя характерное «диффузионное время» τ_D соотношением $\tau_D = b^2 / D$, можем переписать (1.129) в безразмерном виде ($\tau = t / \tau_D$), удобном для проведения оценочных расчетов

$$j^{(1)}(b, \tau) \tau_D = \frac{1}{\sqrt{\pi \tau}} \left[\frac{1}{2\tau} - \frac{\alpha b}{k_B T} \right] \exp\left(-\frac{1}{4\tau}\right). \quad (1.130)$$

Подстановка (1.130) в (1.124) приводит к выражению

$$W(\tau) = 1 - Y(\tau), \quad (1.131)$$

$$Y(\tau) = \int_0^\tau j(b, \tau) \tau_D d\tau = \left[1 - \Phi\left(\frac{1}{2\sqrt{\tau}}\right) \right] (1 + \delta) - 2\delta \sqrt{\frac{\tau}{\pi}} \exp\left(-\frac{1}{4\tau}\right);$$

$$\delta = \frac{\alpha b}{k_B T}; \quad \tau_0 = \frac{1}{2\delta}.$$

Расчеты вероятности $W(t)$ по формулам (1.131) показывают, что с ростом силового фактора δ значения $W(t)$ *увеличиваются*.

К сожалению, простой вариант теории возмущений, приводящий к (1.131) не дает удовлетворительного решения проблемы из-за неверной асимптотики (1.129) и (1.131). Рассмотрим другие способы учета влияния «гладкорельефного» потенциала на функцию $W(t)$.

Учитывая, что в формуле (1.124) фигурирует плотность потока вероятности *в точке* b , построим приближенное решение уравнение Фоккера-Планка (1.119) в окрестности этой точки, выбирая ее в максимуме барьера z_m . Для этого уравнение (1.119) заменим усеченным вариантом, который учитывает зануление в точке z_m силового фактора $(\partial V / \partial z)_{b=z_m} = 0$:

$$\frac{\partial}{\partial t} g(z, t) = D \frac{\partial^2 g}{\partial z^2} + \frac{D}{k_B T} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_b g(z, t). \quad (1.132)$$

Поскольку в окрестности z_m справедлива параболическая аппроксимация потенциала $V(z) \approx -\kappa (z - z_m)^2 / 2 + V_b$, вторая производная $V''(z)$ вблизи z_m принимает постоянное *отрицательное* значение $V''(z_m) = -\kappa$. Тогда подстановкой

$$g(z, t) = G(z, t) \exp\left(-\frac{\kappa D}{k_B T} t\right)$$

уравнение (1.132) сводится к уравнению свободной диффузии для функции $G(z, t)$, которая уже определена нами ранее выражением (1.125). Для плотности потока получаем

$$j(b, t)\tau_D = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left(\frac{\tau_D}{t} \right)^{3/2} \exp \left\{ - \left[\frac{\tau_D}{4t} + \frac{\kappa b^2}{k_B T} \frac{t}{\tau_D} \right] \right\}. \quad (1.133)$$

Такой поток j имеет правильную долговременную асимптотику (нуль), и правильное значение при $t \rightarrow 0$ (нуль) (рис. 1.2, кривая 1). Не ставя задачу сохранения нормировки вероятности (1.124) можно показать, что в рамках рассматриваемой модели обеспечивается правильное влияние потенциала на временную зависимость вероятности $W(t)$. Рассматриваемый метод является приближенным, поскольку в общем случае величина потока $j(b, t)$ определяется поведением решения уравнения (1.119) $g(z, t)$, построенного не только в окрестности точки z_m , а всюду в области b -слоя. Однако, в потенциальной яме с пологим дном можно ожидать, что градиент плотности $\nabla g(z, t)$ будет мал хотя бы при больших t , и тогда сильное неравенство

$$\frac{\partial V}{\partial z} \frac{\partial g}{\partial z} \ll \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_b g(z, t), \quad 0 < z < b$$

обосновывает принятое приближение. Интеграл для функции выхода $Y(t)$ может быть рассчитан численными методами, либо приближенно представлен аналитически. Так максимальное значение функции выхода $Y(\infty)$ на основе (1.133) в рамках модели является *точным* результатом

$$Y(\infty) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{1}{\tau^{3/2}} \exp \left(-\frac{1}{4\tau} - \varepsilon \tau \right) d\tau = \exp(-\sqrt{\varepsilon}), \quad \varepsilon = \frac{\kappa b^2}{k_B T}. \quad (1.134)$$

Таким образом, с ростом параметра ε потенциала (увеличение крутизны барьера или понижение температуры) временная зависимость $W(t \rightarrow \infty)$ выходит на более высокое асимптотическое значение. Типичные значения «параметра энергии» $\varepsilon \propto 0.1 \div 1$. Расчет текущего значения интеграла $Y(t)$ методом перевала не дает приемлемой точности, однако позволяет определить экстремальную точку подынтегрального выражения (1.133) – перевальную точку t_0 , для которой получаем $\tau_0 = t_0 / \tau_D = 1/(2\sqrt{\varepsilon})$. Тогда заменяя фактор $\exp[-\varepsilon\tau]$ его значением в перевальной точке, и вынося его за знак интеграла, получаем для ненормированной функции выхода и вероятности локализации в пределах b -слоя выражения

$$Y(t) = \exp(-\varepsilon\tau_0) \left[1 - \Phi\left(\frac{1}{2\sqrt{\tau}}\right) \right],$$

$$W(t) = 1 - Y(t). \quad (1.135)$$

На рис. 1.2 представлены результаты расчетов временных зависимостей плотностей потоков и вероятностей $W(t)$ для случаев свободной диффузии и диффузии в поле с гладким потенциалом. Как видно из графиков, простая модель, учитывающая влияние на процесс барьерного потенциала способна удовлетворительно описать полевое сдерживание десорбции. При этом приближенные аналитические выражения (1.134) неплохо определяют соответствующие величины, что подтверждается прямым численным интегрированием выражения (1.133) (рис. 1.2, кривая 4).

Другой вариант построения приближенного решения уравнения Фоккера-Планка (1.119) заключается в замене второго (сносового) слагаемого правой части на известную функцию Грина уравнения свободной диффузии

$$\frac{\partial V}{\partial z} g(z, \xi; t) \rightarrow \frac{\partial V}{\partial z} G(z, \xi; t).$$

Тогда уравнение (1.119) превращается в неоднородное уравнение свободной диффузии с заданным источником. Его решение может быть записано в виде

$$g(z, \xi; t) = G(z, \xi; t) + \frac{D}{k_B T} \int_0^t \int_0^\infty G(z, \xi'; t - \tau) \frac{\partial}{\partial \xi'} \left[\frac{\partial V}{\partial \xi'} G(\xi', \xi; \tau) \right] d\xi' d\tau.$$

Привлекательным в таком представлении является выделение информации о потенциале в отдельное (второе) слагаемое. Рассмотрение только первого члена приводит к уже известному результату (1.126). Дальнейшие упрощения

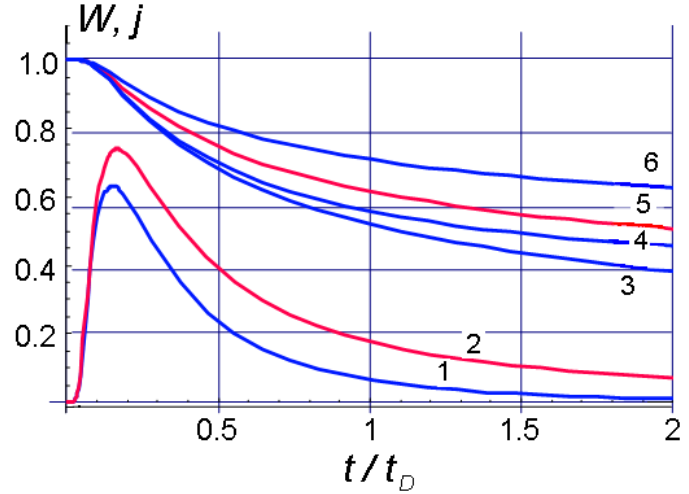


Рис. 1.2 Временные зависимости плотности потока j (1-2) и вероятности $W(t)$ локализации частицы в пределах приповерхностной зоны (3-6). Кривые 1,4-6 рассчитаны на основе модели, использующей приближенное уравнение Фоккера-Планка в окрестности точки максимума барьера при значениях параметра потенциала $\varepsilon = \kappa b^2 / k_B T$, равных 1 (1,6), 0.2 (4,5) и 0 (2,3; свободная диффузия в потенциале твердой стенки). Кривая 4 получена в результате прямого интегрирования плотности потока вероятности, а кривая 5 – на основе приближенной факторизации функции выхода $Y(t)$ на свободнотиффузионную и потенциалозависящую части.

интегрального слагаемого обосновать сложно, поэтому мы оставляем анализ приведенного решения до последующих расчетов.

Десорбция из параболической ямы

В альтернативном варианте глубокой ямы и барьера с острой вершиной (рис. 1.3), для не очень высоких температур может быть использована аппроксимация параболического потенциала $V(z) = \kappa z^2 / 2$. Теперь имеет смысл со-

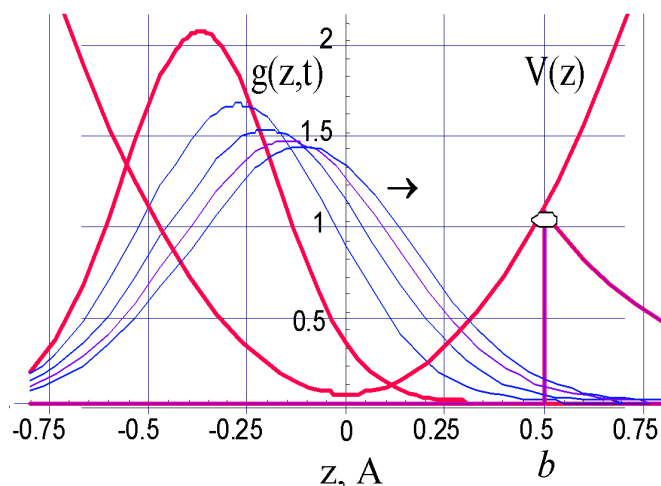


Рис. 1.3 Внутривямная релаксация плотности вероятности $g(z,t)$ к квазиравновесному распределению в параболическом потенциале. Стартовая точка $z = -0.5$ (дельта-функция), предельная точка $z=0$ (симметричная относительно параболы гауссоида). Вершинная точка барьера показана кружком при $z=0.5$. В ходе внутривямной релаксации населенность в области вершины барьера изменяется (растет в данном примере).

вместить точки b и z_m , и для силового фактора $(\partial V / \partial z)_b$ получаем $(\partial V / \partial z)_b = \kappa z_m = \kappa b$. Известно точное аналитическое выражение для функции Грина уравнения Смолуховского (1.119) с потенциалом $V(z)$ параболического типа [40-41]. В рассматриваемом случае потенциал не является, строго говоря, параболическим. Образно говоря, существует возможность «утечки» из ямы по достижению частицей координаты $z=b$, но если вероятность такого перехода намного меньше единицы, можно считать состояния частицы в яме квазистационарными, и воспользоваться точным решением для параболического потенциала. Существует и другая, достаточно тесная, аналогия с проблемой неадиабатического перехода между квазипересеченными

электронными термами связывающего и распадного типа в молекулярной системе (проблема Ландау-Зинера [42]). Следуя ей, выход частицы из ямы можно трактовать как переход на распадный терм в точке b .

Плотность вероятности $g(z, \xi; t)$ для частицы появившейся в начальный момент в точке ξ в параболической яме, убывающая до нуля при $|z| \rightarrow \infty$ имеет вид [40-41]

$$g(z, \xi; t) = \frac{1}{\sqrt{\pi\theta(t)}} \exp \left[-\frac{[z - \xi \exp(-t/\tau_T)]^2}{\theta(t)} \right]; \quad (1.136)$$

$$\theta(t) = 2D\tau_T[1 - \exp(-2t/\tau_T)]; \quad \tau_T = k_B T / (\kappa D).$$

В каждый момент t распределение вероятности имеет гауссову форму, с эволюционирующей дисперсией и экстремальной точкой (рис. 1.4). По завер-

шению процесса релаксации получаем равновесное больцмановское распределение $g_{eq}(z)$, симметричное параболическому потенциалу

$$g_{eq}(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi D\tau_T}} \exp\left[-\frac{z^2}{2D\tau_T}\right].$$

Приближенный метод расчета скорости выхода частицы из ямы подразумевает пренебрежимо малое влияние этого процесса на внутриямную релаксацию. По мере ее протекания неравновесная плотность $g(z, \xi; t)$ изменяется в окрестности точки возможного истока ($z_m = b$). По этой причине изменяется и поток $j(b, t)$, для расчета которого можно использовать формулу (1.123), придавая специальную трактовку силовому фактору $(\partial V / \partial z)_b$. Непосредственное использование (1.123) с параболическим потенциалом $V(z) = \kappa z^2 / 2$ дает величину потока $j(b, t)$ *внутри* ямы. Яма «без прорехи» в точке b – «герметичная» для просачивания частицы не может служить моделью молекулярной десорбции. В равновесии внутриямный поток вероятности равен нулю в любой точке z , т.к. градиент плотности и дрейфовый снос взаимно компенсируются. Но при исходе частицы через барьер силовой фактор $(\partial V / \partial z)_b$ следует вычислять не для параболического потенциала, а для ниспадающей его ветви вне ямы («распадного терма»). При этом изменяется не только величина фактора, но и его знак. Возвращающая сила, направленная к центру ямы сменяется «выталкивающей» силой, ускоряющей отток частицы (рис. 1.3).

Поскольку $0 < -(\partial V / \partial z)_{b+0} = \beta$ и $\xi < b$, плотность потока вероятности выхода из ямы положительна, т.е. вектор потока направлен вдоль z

$$j(b, \xi; t) = D \left[\frac{2[b - \xi \exp(-t / \tau_T)]}{\theta(t)} + \frac{\beta}{k_B T} \right] g(b, \xi; t), \quad (1.137)$$

где функция $g(z, \xi; t)$ определена формулой (1.136). При $t \rightarrow \infty$ получаем ненулевое стационарное значение плотности потока

$$j_{stat}(b) = D \left[\frac{b}{D\tau_T} + \frac{\beta}{k_B T} \right] g_{eq}(b) = D \sqrt{\frac{\kappa}{2\pi k_B T}} \left(\frac{\kappa b + \beta}{k_B T} \right) \exp\left(-\frac{\kappa b^2}{2k_B T}\right). \quad (1.138)$$

Тот факт, что $j_{stat}(b) \neq 0$, согласовывается с принятым допущением о малости вероятности перехода на распадную ветвь потенциала в критической точке b . Отсутствие затухания $j(b, t)$ со временем нарушает условие нормировки для потока и требует, как отмечалось в предыдущем разделе, «экспоненциализации» формулы для вероятности $W(t)$

$$W(t) = \exp \left[- \int_0^t j(b, \xi; t') dt' \right]. \quad (1.139)$$

Выражение (1.138) весьма напоминает формулу Крамерса в случае сильного трения. Хорошо известно [2], что именно в этом режиме уравнение Фоккера-Планка переходит в уравнение Смолуховского (1.119), на котором основывался наш анализ. Отметим, также, работы [43-44], в которых то же уравнение использовалось для исследования кинетики реакций в конденсированной фазе.

На основе (1.139) можно производить расчет вероятности присутствия частицы в приповерхностном слое с учетом неравновесной стадии, когда десорбция частиц управляется пространственной релаксацией внутри слоя.

Бистабильный характер адсорбционно-десорбционных состояний в нанопорах

В порах ультрадисперсной структуры, с характерным радиусом нанометрового масштаба, влияние поля стенок полости будет ощутимым в любой ее точке. Другими словами, в порах столь малого радиуса весь объем нанополости является приповерхностной зоной. Эффективный потенциал $V(r)$ сферической поверхности, сформированный в результате суперпозиции парных атом-атомных потенциалов 6-12 Леннард-Джонса в континуальном пределе имеет вид

$$V(r) = \frac{\pi \nu a^3}{3} V_0 \left(\frac{a}{r} \right) \left\{ \frac{a^8}{30} \left[\frac{(9R-r)}{(R-r)^9} - \frac{(9R+r)}{(R+r)^9} \right] - a^2 \left[\frac{(3R-r)}{(R-r)^3} - \frac{(3R+r)}{(R+r)^3} \right] \right\}. \quad (1.140)$$

Постоянные a и V_0 в (1.140) – параметры парного ЛД-потенциала. Расстояние $r \leq R$ отсчитывается от центра сферы радиуса R ; ν - концентрация атомов среды, охватывающей полость. При $R \rightarrow \infty$ и $z=R-r$ получаем эффективный потенциал плоской поверхности - закон 9-3 [3]

$$V(z) = D \left[\left(\frac{z_0}{z} \right)^9 - 3 \left(\frac{z_0}{z} \right)^3 \right].$$

При $r \rightarrow 0$ потенциал (1.140) перестает зависеть от r и принимает значение

$$V(r \rightarrow 0) = \frac{16}{3} \pi \nu a^3 V_0 \left(\frac{a}{R} \right)^3 \left[\frac{1}{3} \left(\frac{a}{R} \right)^6 + 1 \right].$$

В отличие от случая плоской поверхности потенциальная яма вида (1.140) очень узкая, и расположена близко к границе поры.

Потенциал (1.140) нельзя рассматривать как формирующий бистабильные состояния, несмотря на наличие потенциальной ямы и барьера с максимумом при $r = 0$, поскольку пространственная специфика рассматриваемого случая допускает посещение всех точек области ямы (приповерхностный сферический слой) в обход барьера. Однако истинно бистабильный потенциал может быть образован аналогично случаю плоской поверхности добавлением барьерной части к потенциалу участка стенки полости. Результирующее поле образуется при суперпозиции таких «барьерных» полей, а эффективный потенциал полости приобретает двукранный вид – две несвязные трехмерные пространственные области пониженной потенциальной энергии (рис. 1.4). Физической причиной образования барьера может явиться наличие в полости мономолекулярного «экранирующего» покрытия из поверхностно-активных молекул.

Модельный двукранный потенциал можно выбрать, например, в виде следующей суммы

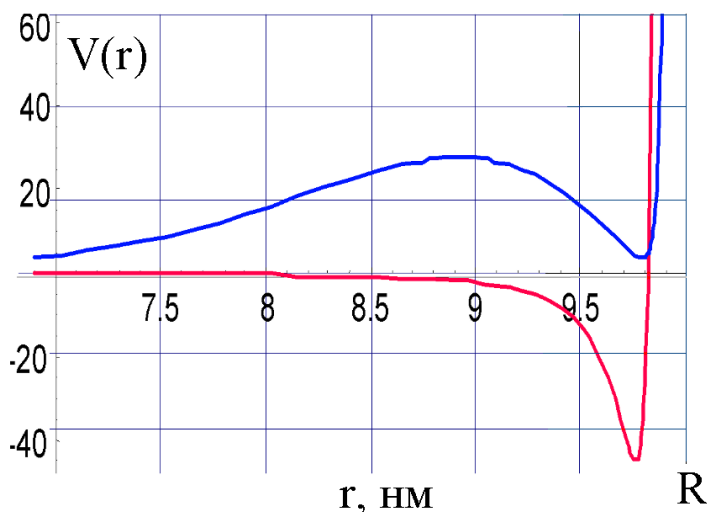


Рис. 1.4 Модельный двукранный потенциал $V_2(r)$ (верхняя кривая) и потенциал поля (формула 1.140, нижняя кривая) внутри сферической полости радиуса R как суперпозиция парных 6-12 леннард-джонсоновских потенциалов в континуальном пределе. Параметр потенциала $a = 0.4$ нм.

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

где $V(r)$ – потенциал (1.140). В этом случае важен учет не только уходов молекул из приповерхностной ямы, но и их возвратов в нее из центральной зоны. Модулирование кинетики поверхностных реакций в порах будет осуществляться под влиянием таких межъямных переходов. При этом вероятность $W(t)$ пребывания частицы в приповерхностной яме

$$W(t) = \int_{R-b}^R g(r, \xi; t) 4\pi r^2 dr \quad (1.141)$$

не убывает до нуля с течением времени, а приходит к равновесному значению $W \rightarrow W_{eq}$, отвечающему больцмановскому распределению населенности g_{eq}

$$W_{eq} = \int_{R-b}^R g_{eq}(r) 4\pi r^2 dr, \quad (1.142)$$

где

$$g_{eq}(r) = \frac{\exp[-V(r)/k_B T]}{\int_0^R \exp[-V(r)/k_B T] 4\pi r^2 dr}. \quad (1.143)$$

Аналогично рассмотренным в предыдущих разделах методам описания кинетики десорбции из плоской поверхности, для процессов в сферических порах можно, в свою очередь, осуществить построение простых моделей, оперирующих функциями (1.141): $W(t)$, $g(r, \xi; t)$. Результаты этих исследований будут изложены в следующих разделах.

1.4 Особенности поверхностных экситонов и плазмонов и их роль в процессах трансформации энергии адсорбатов

В последние годы гетероструктуры и процессы в них привлекают внимание все большего числа исследователей – физиков и химиков, а также специалистов по материаловедению. При развитии соответствующих направлений, а также при решении ряда проблем физики конденсированного состояния, дисперсных систем и кинетики гетерогенного катализа приходится производить детальный анализ процессов на поверхности раздела сред, одна из которых представляет собой твердую фазу.

Процессы трансформации энергии возбужденных молекул, локализованных на поверхности твердого тела, имеют очевидные отличия от такого же рода процессов в трехмерных однородных средах, газовых или конденсированных. Это связано с пониженной размерностью системы и ее гетерогенностью. Скорости реакций между адсорбированными молекулами зависят от эффективности их перемещения в приповерхностной зоне, а движение реагентов (атомов или квазичастиц-возбуждений) носит «почти двумерный» характер [28, 31-32].

Ключевым фактором, определяющим развитие кинетического режима реакций на поверхности, является сила взаимодействия активированных молекул с атомами приповерхностной зоны твердого тела. От нее зависит частота латеральных перескоков диффузанта между точками временной оседлости, возможность десорбции молекул в газовую фазу. От силы связи между адсорбатом и подложкой зависит вероятность размена энергии захваченной молекулы на фононы, равно как и вероятность обратного процесса: фонон-индуцированной десорбции или фонон-вибронного перехода.

Десорбированная молекула в результате столкновения с молекулами газовой фазы может возвратиться на поверхность, тем самым, пополнив число ак-

тивных реагентов. Возможность временного убывания из поверхностной зоны приводит к усложнению кинетики многомолекулярных поверхностных процессов. Особый случай возникает при взаимодействии внутримолекулярных колебательных мод с фононными степенями свободы кристалла.

В данном разделе сделан обзор наиболее важных результатов, полученных в описании процессов, имеющих отношение к экситонным трансформациям в приповерхностном слое кристалла.

*Зеркально-симметричная схема приповерхностных реакций:
подвижный молекулярный агент-адсорбат и поверхностный экситон –
как его квазичастичный аналог - «изображение»*

Зеркально-симметричную схему, аналогичную двустадийному этапу «десорбция-адсорбция» можно представить, рассматривая иммобилизованный электронно-возбужденный примесный молекулярный центр, порождающий френкелевский 2d-экситон в кристалле. Блуждание некогерентного экситона в поверхностном слое будет инициировать реакции между электронно-возбужденными молекулами. Превращение поверхностного экситона в объемный и обратный переход аналогичны актам «десорбция-адсорбция» реальных атомов и, в свою очередь, они будут влиять на результирующую кинетику реакции «мигрирующий экситон - локализованный возбужденный центр».

Таким образом, следует констатировать множественность вариантов развития многомолекулярных процессов трансформации энергии возбужденных состояний на поверхности твердого тела. Возможно ли их совместное осуществление, или некоторые из них должны исключаться из кинетической схемы как экзотические? – следует решать всякий раз отдельно, рассматривая конкретную систему.

В зеркально-симметричной части кинетической схемы рассмотрены реакции с участием триплетных поверхностных экситонов. Произведено расширение модели Кожушнера переноса энергии с участием виртуальных экситонов на двумерный случай. Построена теоретическая модель кинетики кросс-аннигиляции «поверхностный экситон- T-центр» – как зеркальный перенос теории кросс-аннигиляции возбуждений кислородсодержащих объектов на систему квазичастиц. Важными для кинетики становятся соответствующие диффузионные параметры поверхностных T-экситонов. При определенных условиях поверхностные T-экситоны способны уйти вглубь подложки и, возвратившись, вновь локализоваться в приповерхностном слое. При этом формализм «диффузии в потенциале» может оказаться по-прежнему действенным, хотя обоснования выбора вида потенциала могут быть расширены.

Феноменологическое описание поверхностных возбуждений

Определенной универсальностью в описании свойств поверхностных экситонов обладает случай, когда толщина приповерхностного слоя, в котором

локализован поверхностный экситон, значительно превышает постоянную решетки кристалла [45]. Такие поверхностные состояния могут быть исследованы в рамках электродинамики сплошных сред. Поверхностным экситонам, описание которых производится без учета эффекта запаздывания, отвечает уравнение $\varepsilon(\omega) = -1$, где $\varepsilon(\omega)$ – диэлектрическая проницаемость кристалла.

Фурье-компоненты векторов напряженности $\mathbf{E}$ и индукции $\mathbf{D}$ электрического поля в макроскопическом поверхностном слое связаны друг с другом так же, как и в неограниченном кристалле

$$D_i = \varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{k}) E_j. \quad (1.144)$$

Введем декартову систему координат, так чтобы поверхность кристалла совпадала с плоскостью $z = 0$, причем полупространство $z > 0$ отвечало вакууму ($\varepsilon_{ij} = \delta_{ij}$). Решения уравнений Максвелла, убывающие при $|z| \rightarrow \infty$, будем искать в виде

$$\begin{aligned} \mathbf{E}^{(1)} &= \mathbf{E}_0^{(1)} \exp[i(k_1 x + k_2 y + i\kappa_1 z)], \quad (\text{Re } \kappa_1 > 0, z > 0), \\ \mathbf{E}^{(2)} &= \mathbf{E}_0^{(2)} \exp[i(k_1 x + k_2 y - i\kappa_2 z)], \quad (\text{Re } \kappa_2 > 0, z < 0). \end{aligned} \quad (1.145)$$

Будем рассматривать поверхностные волны без учета запаздывания, то есть волны, отвечающие так называемым поверхностным *кулоновским экситонам*. В этом случае уравнения Максвелла принимают вид

$$\text{rot } \mathbf{E} = 0, \quad \text{div } \mathbf{D} = 0. \quad (1.146)$$

Решения (1.145) будут удовлетворять (1.146), если

$$\begin{aligned} [\mathbf{K}^{(1)} \mathbf{E}_0^{(1)}] &= 0, \quad [\mathbf{K}^{(2)} \mathbf{E}_0^{(2)}] = 0, \\ (\mathbf{K}^{(1)} \mathbf{E}_0^{(1)}) &= 0, \quad (\mathbf{K}^{(2)} \mathbf{D}^{(2)}) = 0. \end{aligned} \quad (1.147)$$

где

$$\begin{aligned} \mathbf{K}^{(1)} &= k_1 \mathbf{e}_1 + k_2 \mathbf{e}_2 + i\kappa_1 \mathbf{e}_3 \\ \mathbf{K}^{(2)} &= k_1 \mathbf{e}_1 + k_2 \mathbf{e}_2 - i\kappa_2 \mathbf{e}_3, \end{aligned} \quad (1.148)$$

$\mathbf{e}_1, \mathbf{e}_2, \mathbf{e}_3$ – орты осей x, y, z .

Из первых двух уравнений (1.147) следует, что вектор $\mathbf{E}_0^{(1)}$ коллинеарен вектору $\mathbf{K}^{(1)}$, а вектор $\mathbf{E}_0^{(2)}$ – вектору $\mathbf{K}^{(2)}$:

$$\mathbf{E}_0^{(1)} = C_1 \mathbf{K}^{(1)}, \quad \mathbf{E}_0^{(2)} = C_2 \mathbf{K}^{(2)}, \quad (1.149)$$

где C_1, C_2 – константы, а в силу комплексности векторов $\mathbf{K}^{(1)}, \mathbf{K}^{(2)}$ соответствующие электрические поля могут быть названы квазипродольными. Подставляя (1.149) в оставшиеся уравнения системы (1.147) получаем

$$C_1 K_i^{(1)} K_i^{(1)} = 0, \quad C_2 \varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{K}^{(2)}) K_i^{(2)} K_j^{(2)} = 0. \quad (1.150)$$

Тангенциальные и нормальные составляющие векторов на границе раздела удовлетворяют соотношениям

$$\mathbf{E}_t^{(1)} = \mathbf{E}_t^{(2)}, \quad E_n^{(1)} = D_n^{(2)}, \quad (1.151)$$

поэтому из (1.148) и (1.149) получаем $C_1 = C_2$.

Если $\mathbf{E} \neq 0$ уравнения (1.154) сводятся к следующим

$$K_i^{(1)} K_i^{(1)} = 0, \quad \varepsilon_{ij}(\omega, \mathbf{K}^{(2)}) K_i^{(2)} K_j^{(2)} = 0. \quad (1.152)$$

Тогда из первого уравнения (1.152) и (1.148) для вакуума получаем

$$\kappa_1 = \sqrt{k_1^2 + k_2^2}. \quad (1.153)$$

Что касается второго уравнения (1.152), то оно связывает частоту поверхностного экситона с величинами k_1, k_2, κ_2 . Соотношение (1.151) для нормальных компонент поля имеет вид

$$i\kappa_1 = \varepsilon_{3j}(\omega, \mathbf{K}^{(2)}) K_j^{(2)}. \quad (1.154)$$

Для изотропной среды в пренебрежении пространственной дисперсией

$$\varepsilon(\omega) K_i^{(2)} K_i^{(2)} = 0,$$

откуда при $\varepsilon(\omega) \neq 0$ получаем $\kappa_1 = \sqrt{k_1^2 + k_2^2} = \kappa_2$ и $\varepsilon(\omega) = -1$.

В плазме с

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_0^2}{\omega^2},$$

где ω_0 – плазменная частота, для частоты поверхностного экситона (плазмона) получаем

$$\omega_S = \frac{\omega_0}{\sqrt{2}}.$$

На границе двух сред «металл-диэлектрик» могут распространяться поверхностные электромагнитные волны, электрическое поле которых гармонически изменяется вдоль границы и во времени и экспоненциально спадает по обе стороны от границы [46]. В приповерхностной металлической фазе это приводит к возникновению поверхностных плазменных волн. Распространяющейся вдоль границы раздела волне должен отвечать тангенциальный действительный волновой вектор. В то же время, для локализованных вблизи поверхности раздела волн нормальные компоненты волновых векторов должны быть чисто мнимыми – лишь в этом случае обеспечивается экспоненциальное спадание напряженности поля при удалении от границы раздела. Одновременное выполнение двух этих условий возможно при реализации двух неравенств [47]

$$\varepsilon_M(\omega)\varepsilon_D(\omega) < 0, \quad (1.155)$$

$$\varepsilon_M(\omega) + \varepsilon_D(\omega) < 0, \quad (1.156)$$

где $\varepsilon_M(\omega)$, $\varepsilon_D(\omega)$ – диэлектрические проницаемости металла и диэлектрика. Закон дисперсии поверхностных плазмонов имеет отдельную ветвь $\omega(k)$ с $\omega < \omega_{SP} = \omega_0 / \sqrt{\varepsilon_D + 1}$. Поверхностным плазмонам присущи следующие характерные свойства [47]:

1. Волновой вектор поверхностного плазмона больше волнового вектора фотона той же частоты в вакууме. По этой причине непосредственное возбуждение поверхностного плазмона фотонами невозможно.
2. Поверхностные плазмоны могут существовать только в том частотном диапазоне, в котором диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_M(\omega)$, $\varepsilon_D(\omega)$ одной из сред отрицательна (неравенство (1.156)).
3. В зоне поверхностных плазмонов $k_{SP} > \sqrt{\varepsilon_D}\omega_0/c$ нормальные компоненты волнового вектора являются чисто мнимыми величинами, чем обеспечивается локализация поля у границы раздела.

Поверхностная электромагнитная волна сосредоточена, большей частью, в приповерхностной области диэлектрика. При этом поток энергии волны циркулирует через поверхность раздела из одной среды в другую. Глубина проникновения поля в металл остается приблизительно равной 20 нм в широком диапазоне частот [47].

В микроскопической теории поверхностных молекулярных экситонов, развитой в [48], рассмотрен вопрос о сдвиге зоны поверхностных экситонов вследствие нанесения на поверхность кристалла нерегулярно расположенных молекул. В резонансных матричных элементах учитывалось полное взаимодействие для ближайших молекул и диполь-дипольное – для более удаленных. По мнению автора [48] процесс излучения света поверхностными экситонами

можно представить следующим образом. Взаимодействие молекул внутри слоя, параллельного ab плоскости кристалла, сильнее, чем между слоями, поэтому сначала устанавливается равновесие внутри поверхностного слоя, затем высвечивание поверхностных состояний происходит быстрее, чем передача энергии соседнему слою. Если предположить, что вероятность передачи энергии от слоя к слою определяется матричным элементом резонансного взаимодействия $\sim 1 \text{ см}^{-1}$, то такая вероятность будет на порядок меньше, чем вероятность высвечивания. Таким образом, равновесие между поверхностью и объемом не устанавливается. Это обстоятельство объясняет существование излучения из поверхностных уровней, расположенных по энергии на 200 см^{-1} выше уровней объемных экситонов, при $kT \sim 3 \text{ см}^{-1}$.

Литература к Главе 1

1. Жданов В. П., Замараев К. И. Модель решеточного газа для описания хемосорбции на поверхности металлов // Успехи физ. наук. 1986. -Т. 149. -№ 4. -С. 635-670.
2. Овчинников А.А., Тимашев С.Ф., Белый А.А. Кинетика диффузионно - контролируемых химических процессов. М.: Химия. 1986. - 287 с.
3. Гудман Ф., Вахман Г. Динамика рассеяния газа поверхностью. М.: Мир. 1980. - 423 с.
4. Dynamical Processes and Ordering on Solid Surfaces / Eds. A. Yochimori, M. Tsukada. Springer Series in Solid-State Sciences. V. 59. Berlin; Heidelberg; New York; Tokyo: Springer-Verlag. 1985. -195 p.
5. Борисов С.Ф., Балахонов Н.Ф., Губанов В.А., Взаимодействие газов с поверхностью твердых тел. М.: Наука. 1988. -202 с.
6. Киселев В.Ф., Козлов С.Н., Зотеев А.В. Основы физики поверхности твердого тела. М.: МГУ. Физ. факультет МГУ. 1999. -284 с.
7. Праттон М. Введение в физику поверхности. Москва-Ижевск: НИЦ «РХД». 2000. -256 с.
8. Браун О. М., Медведев В. К. Взаимодействие между частицами, адсорбированными на поверхности металлов // Успехи физ. наук. 1989. -Т. 157. -№ 4. -С. 631-666.
9. Агеев В. Н., Бурмистрова О. П., Кузнецов Ю. А. Десорбция, стимулированная электронными возбуждениями // Успехи физ. наук. 1989. -Т. 158. -№ 3. -С. 389-420.
10. Браун О.М., Волокитин А.И., Жданов В.П. Колебательная спектроскопия адсорбатов // Успехи физ. наук. 1989. -Т. 158. -№ 3. -С. 421-450.
11. Кожушнер М. А. В кн.: Теоретические проблемы химической физики. Колебательная релаксация адсорбированных молекул. М.: Наука. 1982. -С. 238-258.
12. Tovbin Yu.K. Theory of physical chemistry processes at a gas-solid interface. Translated from the Russian by G. Leib. Translation of: Теория физико-химических процессов на границе газ-твердое тело. Mir Publishers. Moscow. CRC Press. Boca Raton. Ann Arbor. Boston. London. 1991. - 349 p.
13. Кожушнер М.А., Простнев А.С., Шуб Б.Р. Поверхностная диффузия одиночных атомов // Доклады АН СССР. 1984. -Т. 279. -С. 1401.
14. Kramers H. // Brownian motion in field of force and the diffusion model of chemical reactions // Physica. 1940. -V.7. -№4. -P. 284-304.
15. Браун О.М., Паицкий Э.А. // Поверхность. 1984. -№ 7. -С. 49.
16. Жданов В.П. // Поверхность. 1987. -№2. -С. 14.
17. Простнев А.С., Черныш В.И., Шуб Б.Р. Определение коэффициентов поверхностной диффузии по спектральной плотности шумов в сканирующем туннельном микроскопе // Химическая физика. 1999. -Т. 18. -№1. -С. 9-12.
18. Простнев А. С., Шуб Б. Р. Диффузия атомов на поверхности ГЦК (111) // Химическая физика. 2007. - Т. 26. -№ 7. -С. 91-96.

19. *Простнев А. С., Шуб Б. Р.* Миграция примесей в поверхностном слое твердого тела // Химическая физика. 2009. -Т. 28. -№ 8. -С. 44-48.
20. *Простнев А. С., Шуб Б. Р.* Миграция вакансий и примесей на поверхности гранецентрированной кубической решетки (111) // Химическая физика. 2009. -Т. 28. -№ 10. -С. 75-80.
21. *Простнев А.С., Черныш В.И., Шуб Б.Р.* Низкочастотные колебания молекулы СО, адсорбированной на поверхности Cu(100) // Химическая физика. 2001. -Т. 20. -№3. -С. 22-26.
22. *Tully J.C., Gomez M., Head-Gordon M.* Electronic and Phonon Mechanisms of Vibrational Relaxation: CO on Cu(100) // J. Vac. Sci. Technol. 1993. -V. A11. -P. 1914-1920.
23. *Колесников С. В.* Исследование самоорганизации наноструктур на поверхности меди. Диссертация канд. физ. мат. наук. Москва: МГУ. 2010. - 113 с.
24. *Kolesnikov S.V., Klavsyuk A.L., Saletsky A.M.,* Atomic-scale self- organization of Co nanostructures embedded into Cu(100) // Phys. Rev. 2009. -B 79. -P. 115433 (1-5).
25. *Колесников С. В., Клавсюк А. Л., Салецкий А. М.* Моделирование процесса образования вакансий при сканировании поверхности Cu(100) // Письма в ЖЭТФ. 2009. -Т. 89. -№ 9. С. 560-563.
26. *Колесников С.В., Клавсюк А.Л., Салецкий А.М.* Формирование двухслойных островов Co на поверхности Cu(100) // Физика твердого тела. 2009. -Т. 51. Вып. 6. -С. 1183-1187.
27. *Kolesnikov S.V., Klavsyuk A.L., Saletsky A.M.,* Vacancy formation on stepped Cu(100) accelerated with STM: Molecular dynamics and kinetic Monte Carlo simulations // Phys. Rev. 2009. -B 80. -P. 245412 (1-7).
28. *Freeman D.L., Doll J.D.* The influence of diffusion on surface reaction kinetics // J. Chem. Phys. 1983. -V.78. -№10. -P. 6002-6009.
29. *Szabo A., Shoup D., Northrup S., McCammon J.* // J. Chem. Phys. 1982. -V.77. -P. 4484
30. *Emeis C.A, Fehder P.L.* // J. Am. Chem. Soc. 1970. - V.92. - P.2246
31. *Кучеренко М.Г.* Кинетика нелинейных фотопроцессов в конденсированных молекулярных системах. Оренбург: ОГУ. 1997. -386 с.
32. *Kucherenko M.G., Ketsle G.A.* Kinetics of the oxygen- induced luminescence of adsorbates on aluminium oxide films // Functional materials. 1996. -V.3. -№4. -P. 449-455.
33. *Брюханов В.В., Карстина С.Г., Самусев И.Г.* Фрактальная кинетика люминесценции органолюминофоров на поверхности твердых нанопористых адсорбентов. Калининград: Изд. ФГОУ ВПО «КГТУ». 2008. - 288 с.
34. *Левин П.П.* Кинетика замедленной флуоресценции при тушении триплетного состояния эозина молекулярным кислородом на пористой поверхности окиси алюминия // Хим. физика. 2000. -Т. 19. -№3. -С. 100-104.
35. *Кучеренко М.Г.* К вопросу о кинетике молекулярной десорбции // Вестник Оренбургск. гос. ун-та. 2002. -№5 (15). -С. 92-97.

36. Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М. Индуцированная колебательными переходами десорбция возбужденных молекул кислорода из поверхностного монослоя // Вестник Оренбургск. гос. ун-та. 2001. -№1(7). -С. 46-51.
37. Кучеренко М.Г., Гуньков В.В., Чмерева Т.М. Кинетика кислород-зависящих фотореакций в мономолекулярном слое Ленгмюра-Блоджетт // Вестник Оренбургск. гос. ун-та. 2002. -№3. -С. 159-165.
38. Чмерева Т.М., Кучеренко М.Г., Гуньков В.В. Кинетика люминесценции адсорбатов, промодулированная десорбцией молекул кислорода из поверхностного монослоя // Оптический журнал. 2002. №7. -С 5-9.
39. Тихонов А.Н., Самарский А.А. Уравнения математической физики. М.: Наука. 1999. - 798 с.
40. Дой М., Эдвардс. С. Динамическая теория полимеров. М.: Мир. 1998. - 440 с.
41. Крокстон К. Физика жидкого состояния. М.: Мир. 1978. - 400 с.
42. Ландау Л.Д., Лифшиц. Е.М. Квантовая механика. Нерелятивистская теория. Т. III. М.: Наука. 1974. - 752 с.
43. Бережковский Л.М., Зицерман |В.Ю. Константа скорости и функция выхода для многомерного диффузионного процесса. // Ж. физической химии. 1990. - Т.64.- №7. - С. 1804-1813.
44. Бережковский Л.М., Зицерман |В.Ю. Янг Д., Лин С.Г. Обратимые реакции при энергетической диффузии и медленной релаксации растворителя. // Химическая физика. 1999. -Т.18.- №1. - С. 59-67.
45. Агранович В.М. Теория экситонов. М.: Наука. 1968. - 382 с.
46. Брандт Н.Б., Кульбачинский В.А. Квазичастицы в физике конденсированного состояния. М.: Физматлит. 2005. - 632 с.
47. Климов В.В. Наноплазмоника. М.: Физматлит. 2009. - 480 с.
48. Сугаков В.И. Поверхностные экситоны и их проявление в оптических свойствах кристалла // Оптика и спектр. 1972. - Т. 14. -№7. - С. 1977-1985.

Глава 2

Кинетика бимолекулярных реакций на поверхности и в мономолекулярных слоях амфифильных веществ: десорбция, латеральный транспорт и проявление пространственных корреляций реагентов

Данный раздел посвящен изучению фотореакций с участием молекулярного кислорода, протекающих на поверхностях раздела фаз, которые имеют свои кинетические особенности по сравнению с процессами в неограниченных объемах. Здесь рассматриваются и сравниваются различные математические модели, описывающие кинетику замедленной флуоресценции молекул красителей адсорбированных поверхностью диэлектрика или локализованных в тонкопленочных структурах ПАВ, нанесенных на твердую подложку по технологии Ленгмюра-Блоджетт. Известно, что кроме возможности нековалентного внедрения молекул люминофора в монослой существует метод химической модификации цепи ПАВ, когда фотоактивный краситель «пришивается» к углеводородной части детергента в качестве дипольной гидрофильной головки. И в первом и во втором случае область локализации центров люминесценции ограничивается размерами монослоя $\sim 2\text{-}3$ нм (рис. 2.1). Это определяет специфику протекания мультимолекулярных процессов в системе, и как следствие – кинетику свечения продуктов фотореакций.

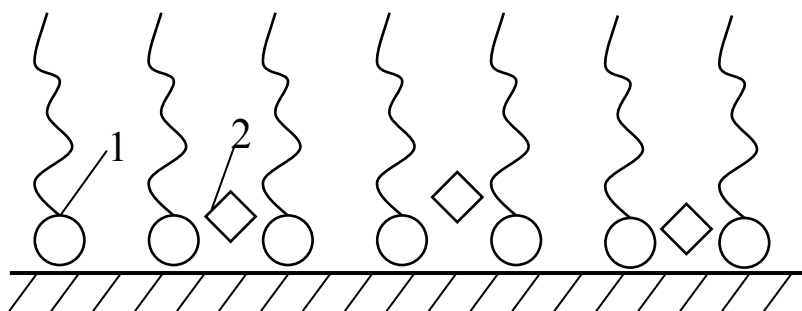
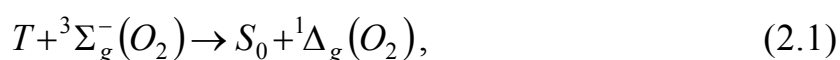
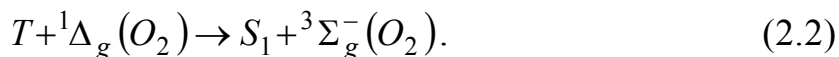


Рис. 2.1. Расположение молекул ПАВ на поверхности подложки; 1 – молекула ПАВ, 2 – молекула красителя.

При возбуждении молекул люминофора лазерным импульсом часть из них оказывается в метастабильном триплетном состоянии (Т). Тушение этого состояния кислородом в основном состоянии ${}^3\Sigma_g^-$ происходит по схеме



где S_0 – основное состояние люминофора. В ходе процесса (2.1) возникают электронно–возбужденные синглетные $^1\Delta_g$ – состояния молекул кислорода. Некоторые из них вступают в реакцию с Т-центрами, избежавшими дезактивации и не участвовавшими в реакции (2.1),



Здесь S_1 – первое возбужденное синглетное состояние люминофора, являющееся флуорогенным [1-3]. Процесс (2.2) сопровождается замедленной флуоресценцией люминофора, которая имеет следующие особенности. Во-первых, интенсивность свечения увеличивается с ростом концентрации кислорода в системе при неизменном уровне накачки. Во-вторых, кривая зависимости интенсивности от времени имеет максимум в микросекундной области в случаях, когда рассматриваемые реакции (2.1)-(2.2) протекают в кислородопроницаемых системах, включая и твердые матрицы. Если же эти реакции получают развитие на поверхности раздела фаз, то в указанном временном диапазоне максимум интенсивности экспериментально не обнаруживается [4,5].

Движение молекул кислорода вблизи поверхности в рассматриваемых моделях представимо в виде суперпозиции фронтальной диффузии к поверхности раздела фаз и латеральной диффузии кислорода в плоском слое. Описание фронтальной диффузии должно учитывать проникновение молекулы O_2 в приповерхностный слой ПАВ и десорбцию из него. Описание латеральной диффузии – особенности движения молекул кислорода внутри слоя ПАВ, которое может прерываться актами десорбции из слоя и последующим уходом молекулы кислорода в атмосферу. В состоянии равновесия фронтальные диффузионные потоки молекул O_2 к слою и из него в точности скомпенсированы. Однако десорбция синглетного кислорода является более частым событием, чем обратный процесс адсорбции этих молекул ЛБ-слоем, т.к. генерация возбужденных состояний O_2 происходит лишь на поверхности раздела фаз. Реакции (1,2) кислорода с Т-центрами ЛБ-слоя происходят как при фронтальной атаке молекул люминофора из объема, так и при латеральной диффузии O_2 в слое. В первом случае можно говорить о «вертикальном» (фронтальном) тушении или аннигиляции в зависимости от того, в каком электронном состоянии находился кислород ($^3\Sigma_g^-$ или $^1\Delta_g$). Если же существенно диффузионное движение молекул O_2 вдоль поверхности сорбента – реакции в слое будут «горизонтальными» или латеральными.

2.1 Кинетика кислород – зависящих фотореакций в мономолекулярном слое Ленгмюра – Блоджетт. Кинетические модели для случаев слабой адсорбции молекул O_2

2.1.1 Формально-кинетический подход

Система уравнений формальной кинетики для среднеобъемных концентраций реагентов и ее решение при дельта-импульсном лазерном возбуждении люминофора. Построение формы импульса аннигиляционной замедленной флуоресценции.

В простейшем варианте описания процесса на основе уравнений для среднеобъемных концентраций приходим к хорошо изученной нами ранее модели [6-8], адресованной системам с «быстрым перемешиванием». Этому условию могут удовлетворять и гетерофазные системы, в которых хотя бы один из реагентов способен эффективно мигрировать. Если диффузия кислорода в ЛБ-слое достаточно развита, формально-кинетическая модель может применяться для интерпретации экспериментальных результатов в случае реакций на поверхности.

Уравнения формальной кинетики для среднеобъемных концентраций Т-центров $n_T(t)$ и $^1\Delta_g(O_2)$ - возбуждений $n_\Delta(t)$ имеют вид [2]:

$$\frac{d}{dt}n_T(t) = -\frac{1}{\tau_T}n_T(t) - K_\Sigma n_{ox} n_T(t), \quad (2.3)$$

$$\frac{d}{dt}n_\Delta = -\frac{1}{\tau_\Delta}n_\Delta(t) - (K_\Sigma + K_\Delta)n_T(t)n_\Delta(t) + K_\Sigma n_{ox}n_T(t). \quad (2.4)$$

Входящие в систему (2.3)-(2.4) постоянные параметры: τ_T , τ_Δ – времена жизни возбужденных Т- и $^1\Delta_g$ - состояний; n_{ox} – концентрация невозбужденных молекул O_2 в газовой фазе ($n_{ox} \gg n_\Delta$); K_Σ – константа скорости переноса энергии от Т-центра к молекуле кислорода в $^3\Sigma_g^-$ -состоянии; K_Δ – константа скорости кросс-аннигиляции Т- и $^1\Delta_g$ возбуждений.

В зависимости от способа фотоинициации системы начальные условия $n_T(0)$, $n_\Delta(0)$ для (2.3)-(2.4) ставятся по-разному. При δ – импульсном лазерном возбуждении люминофора (селективная активация подсистемы Т-центров) можем записать $n_T(0) = n_0$, $n_\Delta(0) = 0$. В этом случае квадратурное решение системы (2.3)-(2.4) имеет вид [2,6]:

$$n_T(t) = n_0 \exp \left[-\frac{t}{\tau_T} - K_{\Sigma} n_{ox} t \right], \quad (2.5)$$

$$n_{\Delta}(t) = K_{\Sigma} n_{ox} \int_0^t n_T(\tau) \exp \left[\frac{\tau - t}{\tau_{\Delta}} - (K_{\Sigma} + K_{\Delta}) \int_{\tau}^t n_T(\tau' | n_{ox}) d\tau' \right] d\tau. \quad (2.6)$$

Начальная концентрация n_0 возбужденных молекул определяется в момент окончания импульса лазерной накачки; сенсibilизированная генерация $^1\Delta_g(\text{O}_2)$ - возбуждений происходит на протяжении всего процесса, пока резервуар Т-центров не опустошится полностью.

Интенсивность $I_{DF}(t)$ кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции сенсibilизатора-красителя билинейна по концентрациям $n_T(t)$ и $n_{\Delta}(t)$

$$I_{DF}(t) \propto K_{\Delta} n_T(t | n_{ox}) n_{\Delta}(t | n_0, n_{ox}). \quad (2.7)$$

Именно величина $I_{DF}(t)$ доступна прямому измерению, а при возможности независимого определения величин $n_T(t)$ и $n_{\Delta}(t)$ проверяется факторизуемость $I_{DF}(t)$ по концентрациям реагентов или допущение о независимости от времени скорости аннигиляции K_{Δ} .

2.1.2 Кинетика реакций на поверхности раздела при фронтальной организации потоков подвижных молекул

Уравнение в частных производных для концентрации молекул синглетного кислорода и построение его решения с помощью функции Грина одномерного уравнения диффузии. Определение вероятности молекуле синглетного кислорода не уйти из приповерхностного слоя. Выражение, определяющее временную зависимость интенсивности замедленной флуоресценции.

Рассмотрим случай, когда молекулы кислорода могут двигаться только перпендикулярно поверхности. Такая ситуация возможна, если адсорбционная яма очень мелкая и слой ПАВ характеризуется слабой проницаемостью кислорода в направлении, перпендикулярном выстроенным молекулам (коэффициент латеральной диффузии имеет малую величину)

Совместим поверхность с плоскостью (xy) прямоугольной декартовой системы координат, тогда газовую фазу будет удобно расположить в полупространстве $z > 0$. Обозначим толщину тонкой пленки ПАВ, прилегающей к поверхности, величиной b . Пусть молекулы красителя локализованы в слое ПАВ с поверхностной концентрацией n_0 . Таким образом, генерация синглетного состояния кислорода по схеме (2.1) может происходить только на границе раздела фаз и в монослое ПАВ. Возбужденный кислород может далее участвовать в реакции по схеме (2.2) с генерацией флуорогенного состояния люминофора, либо

десорбироваться в газовую фазу безвозвратно или с последующим возвратом в приповерхностный слой.

При «вертикальном» тушении-аннигиляции Т-центров концентрации молекул кислорода в основном состоянии $n_{\Sigma}(t, z)$ и электронно-возбужденном $n_{\Delta}(t, z)$ становятся зависящими от координаты z . Предположим, что концентрация Δ - возбуждений мала по сравнению с суммарной концентрацией кислорода $n_{\Delta}(t, z) \ll n_{ox}$. Это позволяет приближенно считать $n_{\Sigma}(t, z) \approx n_{ox} = \text{const}$ и не учитывать в первом приближении кросс-аннигиляцию (2.2). Тогда концентрация $n_{\Delta}(t, z)$ будет решением уравнения в частных производных [2, 9]

$$\frac{\partial}{\partial t} n_{\Delta}(z, t) = D_{\Delta} \frac{\partial^2}{\partial z^2} n_{\Delta}(z, t) - \frac{1}{\tau_{\Delta}} n_{\Delta}(z, t) + K_{\Sigma} \frac{n_T(t)}{b} n_{\Sigma}(z, t) \delta(z/b), \quad (2.8)$$

где D_{Δ} – коэффициент диффузии кислорода в перпендикулярном к поверхности направлении, K_{Σ} – константа скорости переноса энергии от Т-центра к молекуле кислорода в $^3\Sigma_g^-$ -состоянии, τ_{Δ} – время жизни кислорода в возбужденном состоянии, $n_T(t)$ – зависящая от времени концентрация триплетных центров. Первое слагаемое в правой части (2.8) описывает фронтальную диффузию; второе отражает гибель возбуждения со временем; третье обеспечивает генерацию $^1\Delta_g$ -состояния в поверхностном слое, толщиной b .

В рассматриваемом случае концентрация триплетных центров имеет вид (2.5)

$$n_T(t) = n_0 \exp\left[-\frac{t}{\tau_T} - K_{\Sigma} n_{ox} t\right].$$

Решение уравнения (2.7) может быть построено с помощью функции Грина одномерного уравнения диффузии [10]

$$n_{\Delta}(z, t) = n_{ox} K_{\Sigma} \int_0^t \frac{n_T(\tau)}{b} \exp\left(\frac{\tau - t}{\tau_{\Delta}}\right) 2b G(z, t - \tau) d\tau, \quad (2.9)$$

где функция Грина $G(z, t - \tau)$ имеет вид

$$G(z, t - \tau) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D_{\Delta}(t - \tau)}} \exp\left[-\frac{z^2}{4D_{\Delta}(t - \tau)}\right] \quad (2.10)$$

и соответствует источнику $^1\Delta_g$ -возбуждений, возникающих в плоскости $z = 0$ и свободно диффундирующих вдоль нормали к ней.

Поскольку реакция кросс-аннигиляции возбуждений (2.2) также происходит лишь в пределах приповерхностного слоя b , выражение для интенсивности замедленной флуоресценции должно содержать вероятность для молекулы кислорода в $^1\Delta_g$ -состоянии остаться локализованной в пределах слоя b к моменту t . Обозначим эту вероятность через $W(0, t - \tau)$. Она представляет собой удвоенную функцию Грина одномерного уравнения диффузии при $z = 0$ (коэффициент 2 отражает переход от прямой z к полупрямой $z \geq 0$)

$$W(0, t - \tau) = 2b G(0, t - \tau) = b[\pi D_\Delta(t - \tau)]^{-1/2}.$$

Тогда интенсивность $I_{DF}(t)$ замедленной флуоресценции определяется формулой

$$I_{DF}(t) = \varphi p_s n_T(t) K_\Sigma n_{ox} \int_0^t [n_T(\tau)/b] \exp\left(\frac{\tau - t}{\tau_\Delta}\right) W(0, t - \tau) d\tau, \quad (2.11)$$

где φ – квантовый выход люминесценции; p_s – статистический вес синглетного канала реакции кросс-аннигиляции.

2.1.3 Модель, учитывающая латеральную диффузию кислорода

Уравнение для плотности вероятности обнаружения молекулы синглетного кислорода в данной точке в данный момент времени и его решение через функцию Грина уравнения диффузии на плоскости. Построение с помощью этой плотности вероятности парной функции распределения синглетного кислорода по поверхности. Определение формы импульса кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции через интеграл от парной функции распределения.

Теперь рассмотрим случай, когда молекула кислорода, попадая в приповерхностный слой, имеет возможность передвигаться в нем. В этом случае можно говорить о латеральной диффузии в пределах монослоя. Поскольку глубина сорбционной ямы мала (или высока температура подложки), то десорбция Δ -кислорода из монослоя представима как свободная диффузия вдоль оси z . Форма импульса кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции $I_{DF}(t)$ определяется в такой модели через интеграл от парной функции распределения $g_\Delta(r, t)$ синглетного кислорода по поверхности следующей формулой [2, 11]:

$$I_{DF}(t) = \varphi p_s K_\Delta n_T(t) \int_R^\infty g_\Delta(r, t) 2\pi r dr. \quad (2.12)$$

Здесь $g_\Delta(r, t) = \int_0^t \rho_\Delta(r | t, \tau) 2b G(0, t - \tau) \left(\frac{dn_\Delta}{dt}\right)_{t=\tau}^+ d\tau$ – двумерная радиальная

функция распределения для плотности ${}^1\Delta_g(\text{O}_2)$ -возбуждений в ЛБ-слое относительно центра локальной генерации, т.е. точки нахождения Т-центра до момента его тушения. Функция $\rho_\Delta(r, t - \tau)$ имеет смысл плотности вероятности обнаружения ${}^1\Delta_g(\text{O}_2)$ - возбуждения в момент t на расстоянии r от точки его рождения в момент τ , при условии достоверного его нахождения в приповерхностном слое. Она удовлетворяет диффузионному уравнению на плоскости с реакционным слагаемым, отвечающим кросс-аннигиляции возбуждений [2, 11].

$$\frac{\partial \rho_\Delta(r, t - \tau)}{\partial t} = D_\Delta^{(2)} \nabla^2 \rho_\Delta(r, t - \tau) - \frac{1}{\tau_\Delta} \rho_\Delta(r, t - \tau) - K_{ann} n(t) \theta(r - R) \rho_\Delta(r, t - \tau),$$

где $D_\Delta^{(2)}$ – коэффициент латеральной диффузии ${}^1\Delta_g(\text{O}_2)$ -возбуждений в монослое, $\theta(x)$ – функция Хэвисайда, K_{ann} – константа скорости кросс-аннигиляции Т- и ${}^1\Delta_g$ возбуждений.

Решение этого уравнения в случае дельта-функционального начального условия $\rho_\Delta(r, 0) = \frac{\delta(r)}{\pi r^2}$ представляется следующими выражениями

$$\rho_\Delta(r | t, \tau) = G(r, r_0 | t - \tau) \exp \left[\frac{\tau - t}{\tau_\Delta} - \theta(t - \tau - \mathcal{G}) \int_\tau^t \frac{4 \pi D_\Delta^{(2)}}{\ln(D_\Delta^{(2)} \tau' / r_0^2)} n_T(\tau') d\tau' \right]; \quad (2.13)$$

$$G(r, r_0 | t) = \frac{1}{4 \pi D_\Delta^{(2)} t} \exp \left(- \frac{r^2 + r_0^2}{4 D_\Delta^{(2)} t} \right) I_0 \left(\frac{r r_0}{2 D_\Delta^{(2)} t} \right).$$

Здесь $G(r, r_0 | t - \tau)$ – функция Грина для уравнения диффузии на плоскости; $I_0(x)$ – функция Бесселя мнимого аргумента; $\mathcal{G} = \frac{2r_0^2}{D_\Delta^{(2)}}$ – временной параметр, задающий начало отсчета двумерной кинетики. Через временную производную

$$\left(\frac{dn_\Delta}{dt} \right)^+ = \left[K_\Sigma^{(3)} + \frac{4 \pi D_\Sigma^{(2)} k b}{\ln(D_\Sigma^{(2)} t / r_0^2)} \right] n_{ox}^{(3)} n_T(t) \quad (2.14)$$

обозначена скорость генерации средней по поверхности плотности n_Δ для ${}^1\Delta_g(\text{O}_2)$ – возбуждений. Верхние индексы в скобках указывают на пространственную размерность d соответствующих величин. Таким образом, $K_\Sigma^{(3)}$ – бимолекулярная (объемная) константа скорости тушения Т-центров кислородом

из газовой фазы; κ – коэффициент растворимости молекул O_2 в $^3\Sigma_g^-$ - состоянии внутри ЛБ-слоя; $n_{ox}^{(3)}$ – объемная плотность невозбужденных молекул кислорода в газовой фазе; r_0 – эффективный радиус для «горизонтального» тушения Т-центров. Временная зависимость концентрации триплетных центров теперь имеет вид

$$n_T(t) = n_0 \exp \left[-\frac{t}{\tau_\Delta} - n_{ox}^{(3)} b \int_0^t \frac{4\pi D_\Sigma^{(2)}}{\ln(D_\Sigma^{(2)}\tau/r_0^2)} d\tau \right], \quad (2.14)$$

где $D_\Sigma^{(2)}$ – коэффициент диффузии невозбужденных молекул кислорода в монослое.

На рис. 2.2 приведены временные зависимости интенсивностей кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции, полученные для различных моделей: формально-кинетической, фронтального транспорта молекул O_2 , и фронтально-латеральной миграции. Все расчеты производились при одинаковых значениях однотипных параметров моделей и среднеобъемной концентрации молекул кислорода в монослое $n_{ox} = 10^{18} \text{ см}^{-3}$.

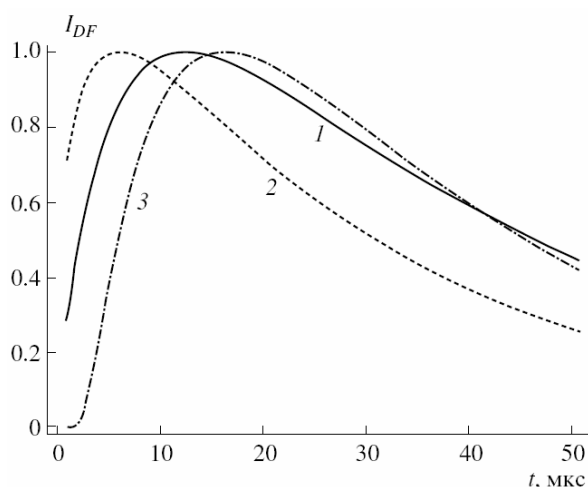


Рис. 2.2 Временная зависимость интенсивности сигнала кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции молекулярного слоя, рассчитанная на основе различных кинетических моделей. 1 – приближение «среднего поля» выражения (2.5)-(2.7); 2 – модель фронтальной диффузии молекул кислорода к поверхности раздела: выражения (2.8)-(2.10); 3 – модель латеральной подвижности молекул кислорода в монослое и свободной десорбции в газовую фазу: выражения (2.11)-(2.13).

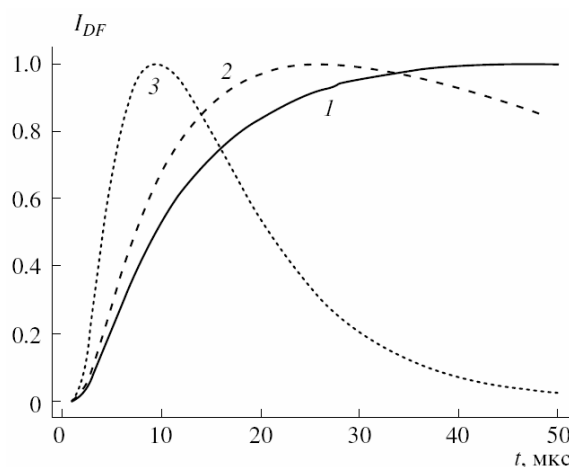


Рис. 2.3 Временная зависимость интенсивности сигнала кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции адсорбированных молекул, рассчитанная на основе модели латеральной диффузии кислорода в монослое при различных значениях среднеобъемной концентрации n_{ox} молекул O_2 : 1 – 10^{17} , 2 – 10^{18} и 3 – 10^{19} см^{-3} .

Расчеты производились при значениях параметров модели: $n_0 = 10^{16} \text{ см}^{-3}$; $D_\Delta = 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$; $\tau_\Delta = 40 \text{ мкс}$.

Несмотря на то, что в расчетах были использованы одни и те же значения кинетических параметров для всех трех моделей, и максимумы сигналов были отнормированы, отчетливо наблюдаются различия в кинетических кривых. Таким образом, можно констатировать высокую чувствительность формы сигнала кросс-аннигиляционной ЗФ к режиму транспорта электронно-возбужденных молекул кислорода в области поверхностного монослоя.

На рис. 2.3 приведены формы импульсов люминесценции того же типа (нормированные по максимуму сигнала), что и на рис. 2.2, в модели фронтально-латеральной подвижности молекул O_2 , при различных значениях средне-объемной концентрации кислорода в монослое ПАВ. Характер концентрационных зависимостей формы импульсов свечения аналогичен ранее изученным случаям однородных систем [2].

2.2 Кинетические модели для случаев сильной адсорбции молекул O_2 поверхностью. Десорбция молекул кислорода из адсорбционной ямы.

2.2.1 Кинетическая модель десорбции, основанная на уравнении Смолуховского

Уравнение для плотности вероятности обнаружения молекулы кислорода в данной точке в данный момент времени и его численное решение с модельным барьерным потенциалом. Определение через эту плотность вероятности вероятность обнаружения молекулы кислорода внутри приповерхностного слоя.

Предположим, что глубина сорбционной ямы не может считаться малой, тогда выход молекул кислорода в объемную фазу некорректно считать свободной диффузией вдоль z . В данном разделе рассмотрим некоторые аспекты кинетического механизма десорбции частиц в потенциальном поле поверхности сорбента $V(z)$. Плотность вероятности $g(z, t)$ обнаружения молекулы кислорода в момент времени t в точке с координатой z , отсчитываемой от поверхности раздела вдоль нормали к ней может быть найдена из уравнения Смолуховского (Фоккера-Планка-Колмогорова). Это уравнение с начальными и граничными условиями для функции $g(z, t)$ записывается в виде [13]

$$\frac{\partial}{\partial t} g(z, t) = D_z \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{\partial g(z, t)}{\partial z} + \frac{1}{k_B T} \frac{\partial V(z)}{\partial z} g(z, t) \right]; \quad (2.15)$$

$$g(z, 0) = \delta(z - \zeta), \quad 0 < z, \quad 0 < \zeta \leq b;$$

$$\left[\frac{\partial g(z, t)}{\partial z} + \frac{1}{k_B T} \frac{\partial V(z)}{\partial z} g(z, t) \right]_{z \rightarrow 0} = 0, \quad 0 < t < \infty;$$

$$g(\infty, t) = 0, \quad 0 < t < \infty.$$

Постоянная D_z в (2.15) – коэффициент фронтальной диффузии молекул кислорода, T – абсолютная температура системы; k_B – постоянная Больцмана, b – характерный размер приповерхностной области, который определяется специфическими точками на потенциальной кривой $V(z)$, $\delta(x)$ – дельта-функция Дирака.

Определим вероятность $W(t)$ обнаружения частицы внутри слоя толщиной b в момент времени t как интеграл от плотности $g(z, t)$ на отрезке $[0, b]$

$$W(t) = \int_0^b g(z, t) dz. \quad (2.16)$$

Таким образом, искомая вероятности $W(t)$ может быть найдена после решения уравнения (2.15) и последующего интегрирования (2.16).

Как уже отмечалось в 1.3 [14], эффективный потенциал плоской поверхности, сформированный в результате суперпозиции атом-атомных потенциалов 6-12 Леннарда-Джонса, в континуальном приближении имеет вид

$$V(z) = V_0 \left[(z_0/z)^9 - 3(z_0/z)^3 \right].$$

Раскладывая $V(z)$ вблизи точки z_0 минимума потенциала, можем записать

$$V(z) = -2V_0 + 27V_0 (z - z_0)^2 / z_0^2.$$

Теперь сформируем модельный барьерный потенциал с эффективным радиусом действия L следующим образом

$$V(z) = V_0 \left[(z_0/z)^9 - 3(z_0/z)^3 \right] + 27V_0 \left(\frac{z - z_0}{z_0} \right)^2 \exp \left(- \frac{z - z_0}{L} \right) \theta(z - z_0), \quad (2.17)$$

где $\theta(x)$ – ступенчатая функция Хэвисайда. Качественный вид потенциала (2.17) изображен на рис. 2.4. Положение максимума барьера z_m связано с положением минимума ямы z_0 соотношением

$$(z_m - z_0)/L - 1 = \left[1 + (2/27)(z_0/L)^2 \right]^{1/2}.$$

Вторая производная потенциала в точке минимума определяет квадрат циклической частоты ω_0 колебаний частицы массы m в потенциальной яме: $m\omega_0^2 = V''(z_0) = 54V_0/z_0^2$.

Численная реализация задачи (2.15) с потенциалом (2.17) проведена методом конечных разностей с использованием пакета Visual Fortran 6.0. На рис. 2.5 представлены графики функции $g(z,t)$ при различных значениях параметра D_z и постоянной температуре $T=300\text{K}$. Уменьшение коэффициента диффузии D_z от 10^{-10} до $10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ приводит к резкому изменению кинетического механизма десорбции, включая пространственную релаксацию в области ямы к квазиравновесному состоянию. Аналогичные, хотя и менее заметные трансформации претерпевает график функции $g(z,t)$ при изменении температуры от 250 до 350K. Если зона генерации $^1\Delta_g$ -возбуждений приходится на область барьера потенциала (2.17), то явно проявляется следующая тенденция: сначала происходит быстрая (0.1 – 0.5 мкс) релаксация распределения населенности в область минимума ямы, а затем осуществляется десорбция в режиме, отвечающем положениям теории Крамерса.

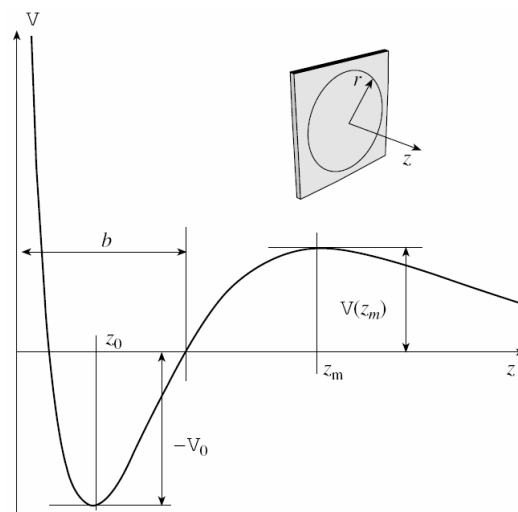


Рис. 2.4 Потенциальная энергия взаимодействия частицы с поверхностью

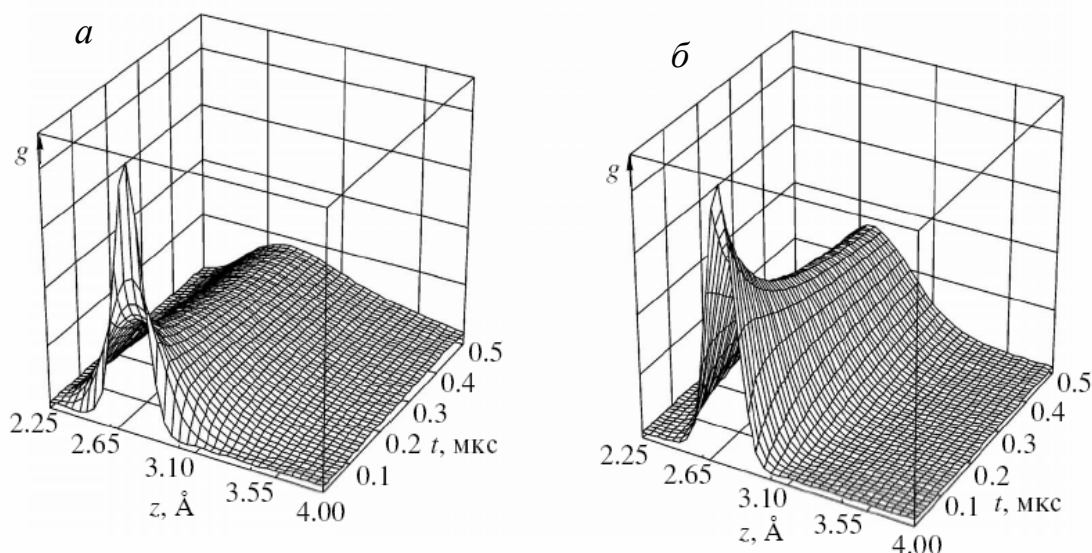


Рис. 2.5 Графики функции $g(z,t)$ для двух различных значений коэффициента фронтальной диффузии синглетного кислорода при постоянной температуре $T=300\text{K}$: а - $D_z=10^{-10} \text{ см}^2/\text{с}$, б - $D_z=10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$.

2.2.2 Кинетика десорбции подвижного реагента в модели Крамерса

Приближенный метод вычисления вероятности нахождения молекулы кислорода в приповерхностной области, основанный на использовании аналитического решения уравнения Смолуховского в полупараболическом потенциале и на использовании модифицированного метода Крамерса, учитывающего нестационарность диффузионного потока через барьер.

В модели Крамерса [15], которая подразумевает отсутствие возвратов десорбированных молекул в монослой, вероятность $W(t - \tau)$ отсутствия утечки имеет экспоненциальный вид [10]

$$W_K(t - \tau) = \exp[-w_K(t - \tau)], \quad (2.18)$$

где w_K – крамерсова вероятность выхода из потенциальной ямы путем термоактивационного преодоления барьера. В режиме сильного трения величина w_K определяется выражением

$$w_K = \frac{\sqrt{V''(z_0) |V''(z_m)|}}{2\pi k_B T} D_\Delta \exp\left[-\frac{V(z_m) - V(z_0)}{k_B T}\right], \quad (2.19)$$

где параметры $V''(z_0)$, $|V''(z_m)|$ представляют собой вторые производные функции $V(z)$ в экстремальных точках z_0 и z_m , k_B – постоянная Больцмана. С увеличением температуры T амплитуда тепловых флуктуаций возрастает, и выходы молекул из сорбционной ямы становятся более частыми.

В более общем случае промежуточной величины коэффициента трения $\gamma = k_B T / (m D_\Delta)$ выражение для w_K принимает вид

$$w_K = \left[\left(\frac{\gamma^2}{4} + \omega_m^2 \right)^{1/2} - \frac{\gamma}{2} \right] \frac{\omega_0}{2\pi\omega_m} \exp\left[-\frac{V(z_m) - V(z_0)}{k_B T}\right]. \quad (2.20)$$

Характерные частоты ω_α ($\alpha = 0, m$) в (2.19) связаны с параметрами потенциала соотношением $V''_\alpha = \mu\omega_\alpha^2$, в котором μ – масса молекулы O_2 . Переход от (2.19) к (2.20) происходит при $\gamma \gg \omega_m$. Расчеты показывают, что использование (2.19) правомочно при значениях коэффициента диффузии кислорода $D_\Delta \sim 10^{-7} - 10^{-8}$ см²/с. Однако уже при $D_\Delta \sim 10^{-5} - 10^{-6}$ см²/с необходимо пользоваться более строгим выражением (2.20).

Функция $W_K(t - \tau)$ отсутствия утечки молекулы O_2 из монослоя может быть определена на основе выражений (2.18)-(2.20) при задании в явном виде

потенциала $V(z)$. Аппроксимируем потенциальную энергию (2.17) функцией вида

$$V(z) = \begin{cases} \infty, & z = 0, \\ Kz^2/2, & 0 < z < z_m, \\ V_d(z - z_m), & z \geq z_m, \end{cases} \quad (2.21)$$

где $V_d(z - z_m) > 0$ – некоторая убывающая функция аргумента $z - z_m$. Такое представление позволяет развить приближенный метод вычисления вероятности $W(t)$, основанный на использовании аналитического решения уравнения Смолуховского (2.15) в полупараболическом потенциале. Особенность данной модели состоит в использовании модифицированного метода Крамерса, учитывающего нестационарность диффузионного потока через барьер. В рамках этого метода вероятность обнаружения частицы внутри слоя толщиной b в момент времени t определяется формулой [13]

$$W(t - \tau) = \exp \left[- \int_0^{t-\tau} j(b, \zeta, t') dt' \right], \quad (2.22)$$

где

$$j(b, \zeta, t) = -D_z \left[\frac{\partial g_V(z, \zeta, t)}{\partial z} + \frac{1}{k_B T} \frac{\partial V_d}{\partial z} g_V(z, \zeta, t) \right]_{z=b} -$$

поток частиц из потенциальной ямы, $g_V(z, \zeta, t)$ – функция Грина уравнения диффузии для полупараболического потенциала

$$g_V(z, \zeta, t) = \frac{1}{\sqrt{\pi\theta(t)}} \left[\exp \left(- \frac{[z - \zeta \exp(-t/\tau_R)]^2}{\theta(t)} \right) + \exp \left(- \frac{[z + \zeta \exp(-t/\tau_R)]^2}{\theta(t)} \right) \right].$$

Здесь

$$\theta(t) = 2D_z \tau_R [1 - \exp(-2t/\tau_R)],$$

где $\tau_R = k_B T / (KD_z)$ – время релаксации неравновесного распределения в яме к квазиравновесному (т.е. без учета десорбции).

На рис. 2.6 приведены графики координатно-временных зависимостей плотности вероятности $g_V(z, \zeta, t)$, а на рис. 2.7 графики временных зависимостей потока $j(b, \zeta, t)$ для различных начальных точек ξ генерации молекул дельта-кислорода при изменении ξ от 0 до b . Из рис. 2.6 видно, что с ростом времени максимум плотности вероятности пространственного распределения возбужденной молекулы кислорода уменьшается по абсолютной величине и

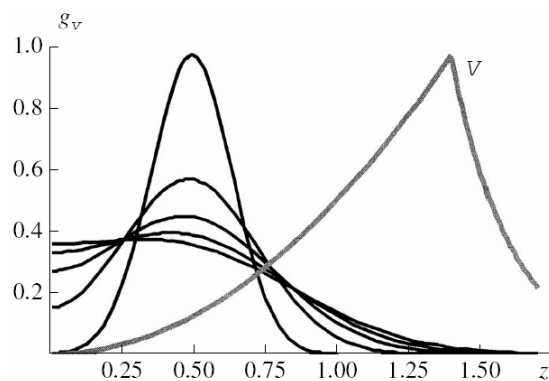


Рис. 2.6 Эволюция распределения населенности в полупараболической яме. Расстояние выражено в безразмерных единицах $(D_z \tau_R)^{1/2}$, точка генерации дельта-кислорода $\zeta = 0.5$

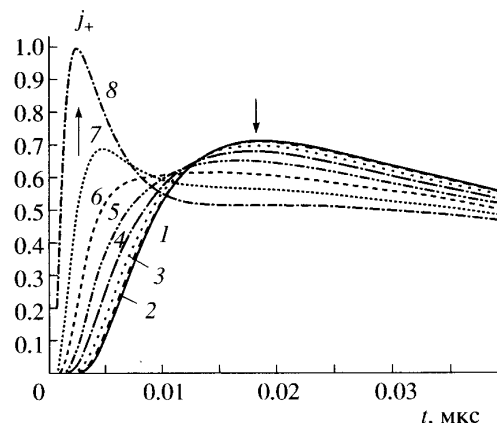


Рис. 2.7 Графики временных зависимостей потока десорбированных молекул кислорода для различных точек его генерации. 1 - $\zeta = 0$ нм, 2 - $\zeta = 0.125$ нм, 3 - $\zeta = 0.25$ нм, 4 - $\zeta = 0.375$ нм, 5 - $\zeta = 0.5$ нм, 6 - $\zeta = 0.625$ нм, 7 - $\zeta = 0.75$ нм, 8 - $\zeta = 0.825$ нм.

смещается к минимуму потенциала, кроме того наблюдается расплывание правого крыла распределения. При смещении точки ξ к положению вершины барьера амплитуда потока $j(b, \zeta, t)$ вначале падает, а затем резко возрастает на малых временах $\sim b^2/D_z$, что иллюстрирует рис. 2.7. Такое поведение связано с тем обстоятельством, что рожденные вблизи вершины барьера частицы чаще успевают перейти в область $z > b$, чем частицы, образованные в глубине слоя.

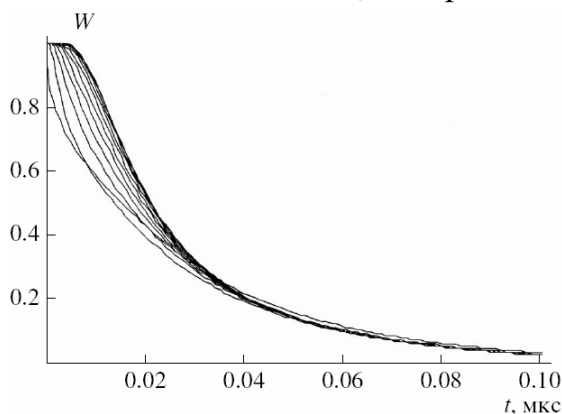


Рис. 2.8 Временные зависимости вероятности $W(t)$ отсутствия десорбции для разных точек генерации молекул дельта-кислорода.

На рис. 2.8 показаны временные зависимости вероятности $W(t)$ отсутствия десорбции для разных точек генерации молекул дельта-кислорода. Графики функции $W(t)$ соответствуют поведению потока $j(b, \zeta, t)$ - при малых ξ возникает характерное время задержки для процесса десорбции (верхняя кривая), а при $\zeta \sim b$ имеет место монотонный спад вероятности $W(t)$ от начала наблюдения (нижняя кривая).

2.2.3. Кинетика люминесценции в случае прыжковой десорбции

Спонтанная десорбция молекул кислорода из приповерхностного слоя, не связанная с диффузионным движением вдоль нормали к поверхности. Определение вероятности молекуле кислорода остаться в приповерхностном слое через частоту актов спонтанной десорбции.

В данном параграфе описание кинетики реакций в монослое ПАВ будем производить, учитывая спонтанные акты десорбции O_2 из потенциальной ямы, не связывая их с диффузионным удалением молекулы от поверхности. Для построения модели, удовлетворяющей такому требованию, определим частоту w спонтанных актов выхода молекул O_2 из ямы.

За промежуток $t - \tau$ акт десорбции мог не иметь места, а мог произойти в произвольный момент $\tau' \in [\tau, t]$. Однако и в этом последнем случае делокализовавшаяся $^1\Delta_g(O_2)$ - молекула не утрачивает возможности остаться потенциальным партнером по аннигиляции - существует отличная от нуля вероятность возврата ее в монослой при одномерном (по z) броуновском блуждании и последующего повторного захвата поверхностью. Рассмотренные два события попарно несовместимы, поэтому для расчета полной вероятности десорбции необходимо суммировать парциальные вероятности нахождения молекул в реакционноспособном состоянии на временном отрезке $[\tau, t]$, то есть определить вероятность отсутствия необратимой десорбции. В результате для функции $W(t, \tau)$ можем записать [10]

$$W(t, \tau) = \int_{\tau}^t 2bG(0, t - \tau') w \cdot \exp[-w(\tau' - \tau)] d\tau' + \exp[-w(t - \tau)]. \quad (2.23)$$

В выражении (2.22) величина $2bG(0, t - \tau')$ определяет вероятность обнаружения в момент t молекулы O_2 в слое $z = 0$, если в момент τ' она, десорбировавшись, получила возможность осуществлять случайные блуждания во фронтальном направлении $z \geq 0$ с коэффициентом диффузии D_{Δ} (функция отсутствия утечки). Второе слагаемое в (2.23) $\exp[-w(t - \tau)]$ представляет собой вероятность отсутствия десорбционного акта к моменту t от начала τ . Несложные преобразования в (2.23) показывают, что вероятность $W(t, \tau)$ зависит лишь от разности аргументов $t - \tau$ (стационарность)

$$W(t - \tau) = \exp[-w(t - \tau)] \left(b \sqrt{\frac{w}{D_{\Delta}}} \operatorname{erfi}[\sqrt{w(t - \tau)}] + 1 \right), \quad (2.24)$$

где $\operatorname{erfi}[x]$ – функция ошибок мнимого аргумента.

Факт стационарности для функции $W(t - \tau)$ безусловно согласуется с физическими представлениями о произвольном характере актов десорбции во времени. Определенная формулами (2.23 - 2.24) величина $W(t, \tau)$ дает возможность корректного построения парной функции распределения $g_{\Delta}(r, t)$ молекул $^1\Delta_g(O_2)$ в монослое, относительно центра генерации $^1\Delta_g$ – возбуждения, с учетом делокализации кислорода в объемную фазу

$$g_{\Delta}(r, t) = \int_0^t \rho_{\Delta}(r, t - \tau) W(t - \tau) \left(\frac{dn_{\Delta}}{dt} \right)_{t=\tau}^+ d\tau. \quad (2.25)$$

При таком подходе учитываются коррелированный характер радиального распределения реагентов на поверхности и наличие десорбционного канала снижения численности возбужденных молекул кислорода в монослое. На рис. 2.9 представлены временные зависимости интенсивности сигнала кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции окрашенного монослоя, рассчитанные на основе модели латеральной диффузии кислорода в монослой и его прыжковой десорбции в газовую фазу (на основе выражений (2.24), (2.25)) и крамерсовой десорбции (на основе выражения (2.19)). Из рисунка видна яркая зависимость кинетики от частоты спонтанных актов десорбции. Чем меньше указанная частота, тем дольше дельта-кислород остается в поверхностном слое, больше вероятность осуществления реакции (2.2) и тем выше амплитуда сигнала.

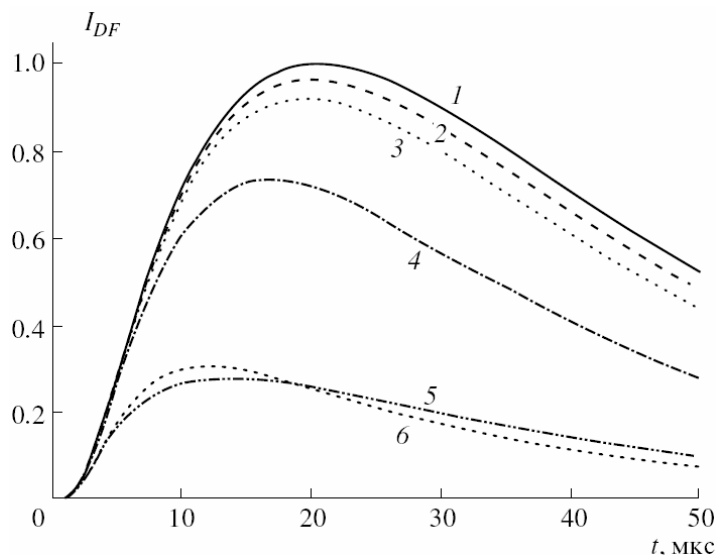


Рис. 2.9 Временные зависимости интенсивности сигнала кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции окрашенного монослоя, рассчитанные на основе модели латеральной диффузии кислорода в монослой и его прыжковой десорбции в газовую фазу — кривые 1 — 5, и крамерсовой десорбции — кривая 6. Значения частоты прыжковой десорбции w : $0.66 \cdot 10^3$ (1), $0.57 \cdot 10^4$ (2), $0.12 \cdot 10^5$ (3), $0.5 \cdot 10^5$ (4), $5.0 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ (5). Значения скорости крамерсовой десорбции $w_k = 1.47 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ (6). Значения других параметров: $n_{ox} = 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $n_0 = 10^{16} \text{ см}^{-3}$, $\tau_{\Delta} = 40 \text{ мкс}$, $\tau_T = 1 \text{ мс}$, все коэффициенты диффузии $D = 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ и $r_0 = 0.5 \text{ нм}$.

2.2.4 Индуцированная колебательными переходами десорбция возбужденных молекул кислорода из поверхностного монослоя

Десорбция молекул кислорода из потенциальной ямы, происходящая в результате дезактивации колебательно-возбужденной молекулы синглетного кисло-

рода и передачи энергии возбуждения в поступательную степень свободы. Потенциал взаимодействия молекулы кислорода с поверхностью. Результаты численных расчетов скорости десорбции и кинетических кривых замедленной флуоресценции красителя в монослое ПАВ.

В результате фотосенсибилизированного образования возбужденных $^1\Sigma_g^+$ – и $^1\Delta_g$ – состояний молекул O_2 и релаксационных процессов $^1\Sigma_g^+ \Rightarrow ^1\Delta_g$ значительная часть молекул кислорода может находиться в возбужденных колебательных состояниях терма $^1\Delta_g$. Таким образом, в процессах с участием дельта-кислорода, по крайней мере, на начальном этапе, необходимо принимать во внимание наличие колебательно «горячих» молекул. Переходы в основное колебательное состояние терма $^1\Delta_g$ сопровождаются выделением энергии колебательного кванта $\varepsilon = \hbar\omega$, которая может передаваться в поступательную степень свободы молекулы (V-T-релаксация). В гетерогенной системе газ - твердое тело возбужденные молекулы $^1\Delta_g (O_2)$ газовой фазы могут сорбироваться твердой поверхностью до завершения процесса V-T-релаксации. (При давлении P газа в 1 Атм время V-T- релаксации $\tau_{VT} \sim 10^{-4}$ с. [16]).

Сорбционная потенциальная яма, захватившая «горячую» молекулу O_2 , в случае физической сорбции имеет типичную глубину $D \sim 300$ К [17], что на порядок меньше величины кванта внутримолекулярных колебаний O_2 $\varepsilon = \hbar\omega = 0.187$ эВ [18]. Переход молекулы кислорода в основное колебательное состояние с $n_v = 0$, которое, при этом, относится к электронно-возбужденному терму $^1\Delta_g$, влечет за собой выход из ямы (энергия десорбции $D \ll \varepsilon$), и удаление десорбированной молекулы в газовую фазу (рисунок 2.10 а). Если процессы с участием молекул O_2 в $^1\Delta_g$ - состоянии происходят на поверхности раздела фаз, очевидно, что кинетика таких процессов будет зависеть от частоты актов десорбции, которые, в свою очередь, определяются наличием (или отсутствием) колебательно «горячих» молекул кислорода в системе.

Будем характеризовать эффективность десорбции молекул O_2 в возбужденном состоянии $^1\Delta_g$ вероятностью w в единицу времени (числом квантовых переходов) для элементарного акта молекулярной эмиссии из поверхностного слоя [19]. Для задания конфигурации двухатомной молекулы относительно поверхности используем координатную ось Z , на которой фиксируется расстояние от поверхности до центра масс молекулы. При этом будем игнорировать различные ориентации молекулярной оси, рассматривая лишь единственное направление вдоль нормали. В более общем подходе угловое усреднение потенциала для произвольной конфигурации не представляет собой технически сложной задачи, однако перегружает модель излишними деталями, от которых мы отказываемся здесь в целях наибольшей наглядности и простоты анализа.

Используемое приближение позволяет уменьшить число степеней свободы системы, сводя задачу к одномерной геометрии с двумя линейными динамическими переменными: координатой центра масс Z и внутренней координатой x , определяющей расстояние между атомами в молекуле O_2 , как показано на рис. 2.10б. Тогда гамильтониан системы «адсорбат - поверхность» может быть представлен в виде суммы следующих трех слагаемых

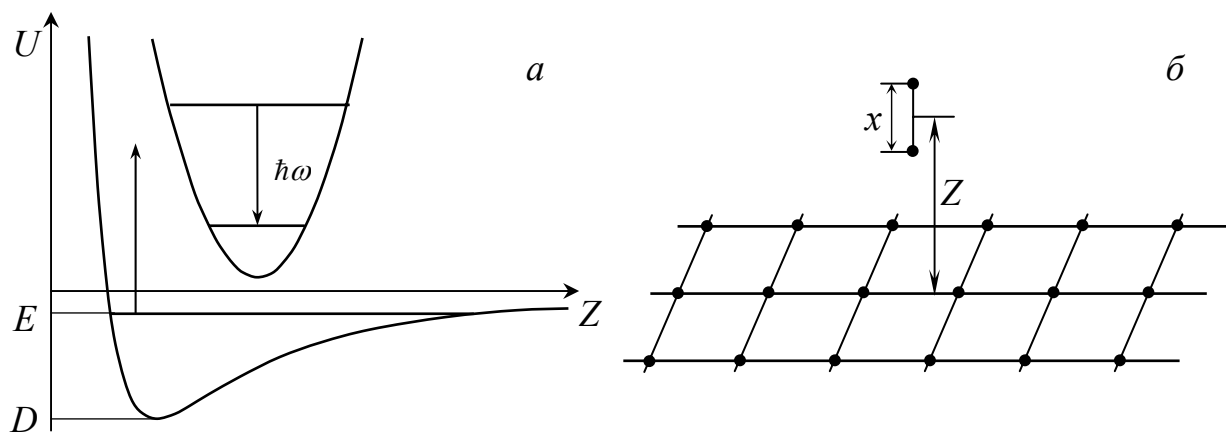


Рис. 2.10 Иллюстрация процесса десорбции из потенциальной ямы, индуцированного колебательным переходом в молекуле кислорода (а); расположение молекулы кислорода над поверхностью твердого тела (б)

$$\hat{H} = \hat{H}_{osc} + \hat{T} + \hat{U}(Z, x),$$

где $\hat{H}_{osc} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + \frac{\mu\omega_0^2 y^2}{2}$ – гамильтониан линейного гармонического осциллятора, моделирующего колебания атомов в молекуле O_2 ; μ – приведенная масса двух атомов кислорода; $y = x - x_0$ – отклонение от равновесного межатомного расстояния x_0 ; $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial Z^2}$ – оператор кинетической энергии движения молекулы как целого, $M = 2m = 4\mu$ – масса молекулы; $\hat{U}(Z, x)$ – оператор потенциальной энергии взаимодействия молекулы с поверхностью, зависящий от Z и от x .

Если пространственный масштаб z_0 , на котором происходит существенное изменение потенциала $U(Z, x)$ (Z – расстояние от центра масс молекулы до поверхности, x – расстояние между атомами в молекуле) взаимодействия молекула – поверхность, много больше амплитуды колебаний атомов в молекуле, гамильтониан системы можно представить в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V},$$

где $\hat{H}_0$ – гамильтониан системы при неизменном расстоянии между ядрами в молекуле O_2 , а возмущение $\hat{V}$ представляет собой первый член разложения потенциала $\hat{U}(Z, x)$ по малым смещениям атомов от равновесного расстояния x_0 :

$$\hat{V} = (x - x_0) \left. \frac{\partial U(Z, x)}{\partial x} \right|_{x=x_0} = yF(Z, x_0). \quad (2.26)$$

В континуальной модели [20] при использовании парного потенциала 6-12 Ленард-Джонса потенциал $U(Z, x_0)$ имеет вид:

$$\frac{U(Z, x_0)}{D} = \left(\frac{z_0}{Z + x_0/2} \right)^9 - 3 \left(\frac{z_0}{Z + x_0/2} \right)^3 + \left(\frac{z_0}{Z - x_0/2} \right)^9 - 3 \left(\frac{z_0}{Z - x_0/2} \right)^3, \quad (2.27)$$

где D – параметр, определяющий глубину потенциальной ямы.

Очевидно, что наличие на поверхности подложки монослоя поверхностно активного вещества вызовет деформацию потенциала $U(Z, x_0)$. В работе [21] сообщалось о влиянии монослоя ПАВ (стеариновая кислота, фосфатидилхолин, предельные длинноцепочечные спирты) на диффузионный поток атмосферного кислорода через границу раздела воздух-вода, причем уменьшение потока в присутствии монослоя авторы [21] объясняют образованием энергетического барьера, препятствующего физической сорбции O_2 . В этой связи, наряду с (2.27), мы использовали модельный «барьерный» потенциал вида

$$U_1(Z, x_0) = U(Z, x_0) + A(Z/z_0)^5 \cdot e^{-\lambda Z}, \quad (2.28)$$

где A и λ – параметры, определяющие высоту и протяженность барьера.

Графики потенциалов (2.27) и (2.28) приведены на рисунке 2.11 сплошной и пунктирной линией соответственно.

Собственные функции гамильтониана $\hat{H}_0$ факторизованы по переменным $y = x - x_0$ и Z :

$$\Psi_{nm}(y, Z) = \varphi_n(y) \Phi_m(Z | x_0),$$

причем функция $\Phi_m(Z | x_0)$ определяет поступательное движение молекулы как целого в потенциале $U(Z, x_0)$, а семейство функций $\varphi_n(y)$ представляет собой совокупность состояний гармонического осциллятора. Функции $\Phi_m(Z | x_0)$ образуют дискретный набор, отвечающий связанным состояниям сорбирован-

ной молекулы. Малость величины взаимодействия $\hat{V}$ позволяет использовать для расчета скорости перехода w временную теорию возмущений в виде «золотого правила Ферми»

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{fi}|^2 \rho(E_f) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \varphi_0 | y | \varphi_1 \rangle|^2 \cdot \left| \langle \Phi_{E_m + \hbar\omega}(Z) | F(Z, x_0) | \Phi_{E_m}(Z) \rangle \right|^2 \rho(E_m + \hbar\omega) \quad (2.29)$$

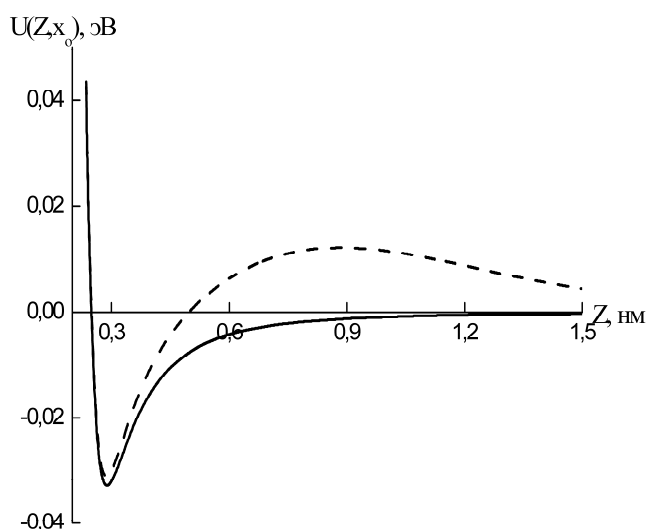


Рис. 2.11 Графики потенциалов взаимодействия молекулы кислорода с поверхностью

где $\hbar\omega$ – энергия кванта внутримолекулярных колебаний; E_m – энергия колебательно-поступательного движения (по Z) молекулы кислорода в сорбционной яме (начальное, локализованное состояние); $\rho(E_f)$ – число конечных состояний на единичный интервал энергии $E_f = E_m + \hbar\omega$ сплошного спектра.

Плотность состояний $\rho(E_f)$ определяется различным образом, в зависимости от используемой нормировки функции $\Phi_f(Z | x_0)$ конечного состояния. При нормировке на характерный линейный (по Z) размер L системы получаем

$$\rho(E_f) = \frac{L}{2\pi\hbar} \frac{dP}{dE} = \frac{LM}{2\pi\hbar \sqrt{2M(E - U)}},$$

где P – импульс молекулы кислорода в конечном, десорбированном состоянии. Для неглубокой ямы, а также вдали от точки поворота, волновая функция $\Phi_f(Z | x_0)$ приближенно представляется плоской волной

$$\Phi_f(Z | x_0) = \frac{1}{\sqrt{L}} \exp\left(i \frac{P}{\hbar} Z\right). \quad (2.30)$$

При нормировке $\Phi_f(Z | x_0)$ на дельта-функцию по энергии для больших Z (вдали от точки поворота) справедливо квазиклассическое представление

$$\Phi_{E_i+\hbar\omega}(Z) = \left(\frac{2M}{\pi^2 E_f \hbar^2} \right)^{1/4} \cos \left(\sqrt{\frac{2ME_f}{\hbar^2}} Z - \frac{\pi}{4} \right), \quad (2.31)$$

и $\rho(E_f) = 1$.

Квазиклассическая волновая функция начального состояния $\Phi_i(Z|x_0)$ нормируется на характерную постоянную с размерностью длины

$$\Phi_{E_i}(Z) = \sqrt{\frac{2M\Omega}{\pi P_i}} \sin \left(\frac{1}{\hbar} \int_a^Z P_i dZ + \frac{\pi}{4} \right). \quad (2.32)$$

В последнем выражении Ω – частота колебаний молекулы O_2 в сорбционной яме.

Отметим, что независимо от используемой для функции $\Phi_f(Z|x_0)$ нормировки ((2.30) или (2.31)), для вероятности перехода w , определяемой формулой (2.29), получаем одно и то же выражение

$$w = \frac{n}{2\hbar} \frac{M}{\mu} \frac{\Omega}{\omega} \left(\frac{2M}{P^2} \right) \cdot \left| \int_0^\infty \tilde{\Phi}_i(Z) \frac{\partial U(Z, x)}{\partial x} \Big|_{x=x_0} \tilde{\Phi}_f(Z) dZ \right|^2, \quad (2.33)$$

где n – номер внутримолекулярного колебательного уровня; $\tilde{\Phi}_i(Z|x_0)$ и $\tilde{\Phi}_f(Z|x_0)$ – волновые функции начального и конечного состояний молекулы в поле поверхности без нормировочных множителей, которые уже сгруппированы в прединтегральном факторе. При записи (2.33) учтено также, что ненулевые матричные элементы $\langle \varphi_n(y) | y | \varphi_{n'}(y) \rangle$ возникают лишь при переходах между колебательными состояниями с квантовыми числами n и n' , отличающимися на 1: $n' = n - 1$. При этом

$$\langle \varphi_n(y) | y | \varphi_{n-1}(y) \rangle = \sqrt{\frac{n}{2}} \frac{\hbar}{\mu \omega}.$$

Импульс P молекулы кислорода в конечном состоянии определяется, в основном, величиной кванта $\hbar\omega$ ($|E_i| \sim D \ll \hbar\omega$), поэтому для (2.33) справедлива оценка

$$w \sim \Omega \frac{M}{\mu} \left(\frac{D}{\hbar\omega} \right)^2 S^2, \quad (2.34)$$

где

$$S = \int_0^\infty \tilde{\Phi}_i(Z) \frac{F(Z, x_0)}{D} \tilde{\Phi}_f(Z) dZ, \quad (2.35)$$

не имеющий размерности фактор перехода $i \rightarrow f$. В формуле (2.35) введено обозначение

$$F(Z, x_0) = \left. \frac{\partial U(Z, x)}{\partial x} \right|_{x=x_0}.$$

Принимая, что $D/\hbar\omega \sim 0.1$, а также $D \approx 5\hbar\Omega$, получаем для частоты Ω оценку $\Omega \sim 10^{12}$ Гц. Тогда, без учета фактора S^2 для частоты десорбции имеем величину $\omega \sim 10^{10}$ Гц, что, конечно, является чересчур завышенным значением ω , поскольку ожидается, что $S^2 \ll 1$.

Графики волновых функций начального $\Phi_m(Z | x_0)$ (дискретный спектр) и конечного $\Phi_f(Z | x_0)$ состояний (сплошной спектр) молекулы в потенциальном поле $U(Z | x_0)$ представлены на рисунке 2.12. Связанное состояние (рисунок 2.12 а) отвечает номеру уровня $m=10$. Для численного решения одномерного уравнения Шредингера

$$\frac{d^2}{dZ^2} \Phi = W\Phi, \quad W = \frac{2M}{\hbar^2} (U - E),$$

применялась разностная схема

$$\hbar^{-2} (\Phi_1 - 2\Phi_2 + \Phi_3) = \frac{1}{12} (V_1\Phi_1 + 10V_2\Phi_2 + V_3\Phi_3),$$

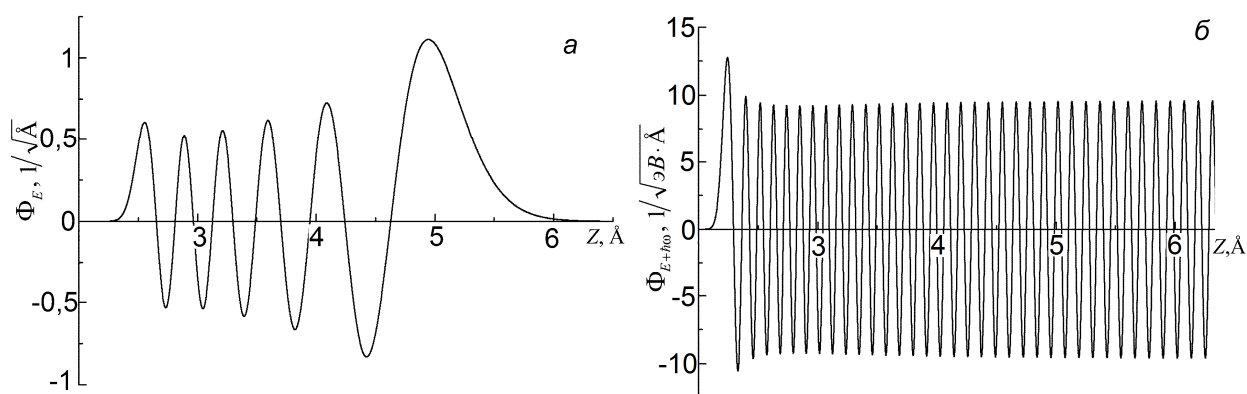


Рис. 2.12 Волновые функции молекулы кислорода а) - в потенциальной яме, б) – в не-связанном состоянии.

где h – шаг сетки, известная как метод Нумерова. Вдали от точек поворота стартовые значения волновых функций Φ_1 и Φ_2 имели квазиклассический вид. Построенные по разностной схеме, справа и слева от точки поворота, волновые функции для случая связанных состояний «сшивались» в этой точке. Другими словами, подбиралась такая величина энергии E , чтобы значения полученных волновых функций и их производных слева и справа от точек поворота совпадали с заданной точностью.

Координатная Z – зависимость функции $F(Z)$ представлена на рисунке 2.13 сплошной кривой, которая демонстрирует быстрое убывание силового множителя $F(Z)$ при удалении от поверхности. Пунктирная кривая на рисунке 2.13 отражает осциллирующий характер подынтегральной функции фактора перехода (2.35). Из графика видно, что основной вклад в интеграл S вносит область, где преобладает отталкивательная часть потенциала

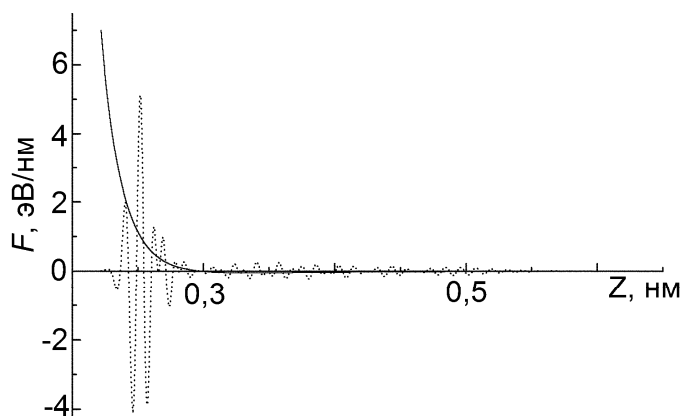


Рис. 2.13 Координатная зависимость силового фактора $F(Z)$

$U(Z)$ – от 2.3 до 2.9 Å. Расчет фактора перехода S осуществлялся стандартными квадратурными методами. Результаты вычислений скорости десорбции w для различных уровней энергии связанных состояний представлены в таблице 2.1.

Из данных таблицы видно, что имеет место достаточно слабая зависимость величины w от номера m уровня. Это указывает на то, что температурное усреднение скорости элементарного акта десорбции w не должно приводить к сколь-нибудь заметным отличиям среднего по ансамблю значения $\langle w \rangle$ от парциального значения w . Слабая зависимость w от номера m обусловливается малостью параметра $D/\hbar\omega$.

Кроме того, расчеты подтверждают сильную убывающую зависимость w от энергии $\varepsilon = \hbar\omega$ кванта внутримолекулярных колебаний – в соответствии с оценочной формулой (2.34). При этом подавление вероятности десорбции определяется не только (и не столько) множителем $\sim \omega^{-2}$, но и бо-

Таблица 2.1 Вероятности десорбции с разных уровней потенциальной ямы

Номер уровня	Энергия, эВ	Вероятность десорбции, с ⁻¹
5	-0.0120	$0.92 \cdot 10^5$
6	-0.0095	$0.16 \cdot 10^6$
7	-0.0070	$0.61 \cdot 10^4$
8	-0.0049	$0.38 \cdot 10^4$
9	-0.0030	$0.46 \cdot 10^5$
10	-0.0012	$0.18 \cdot 10^4$
11	0.0003	$0.23 \cdot 10^4$
12	0.0018	$0.47 \cdot 10^4$
13	0.0032	$0.32 \cdot 10^4$

лее существенной зависимостью от ω фактора перехода S . При больших значениях энергии колебательного кванта (если бы только имелась возможность его вариации! - для молекулы O_2 рассматриваемая величина $\varepsilon = \hbar\omega$ неизменна) десорбировавшая молекула получает большой импульс, в связи с чем волновая функция инфинитного движения быстро осциллирует (см. рисунок 2.12б), а фактор перехода S уменьшается.

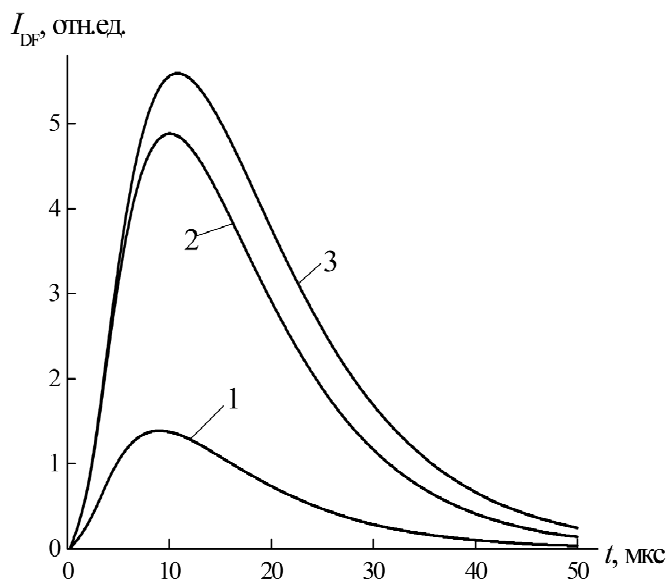


Рис. 2.14 Кинетические кривые кроссационной замедленной флуоресценции, рассчитанные на основе модели свободной диффузии (1) и с учетом десорбции молекул кислорода при $w=5 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$ (2) и $w=5 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ (3).

На рисунке 2.14 представлены кинетические кривые замедленной флуоресценции красителя в монослое ПАВ. Кривая 1 рассчитана для случая свободной диффузии молекул кислорода вдоль нормали к поверхности при следующих значениях параметров: $n_{ox}^{(3)} = 10^{19} \text{ см}^{-3}$; все коэффициенты диффузии $D = 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$; $\tau_{\Delta} = 40 \text{ мкс}$; $r_0 = 0.5 \text{ нм}$; $R = 4 \text{ нм}$; $k = 0.1$; $K_{\Sigma}^{(3)} = 6.28 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3/\text{с}$. Кривые 2 и 3 получены в результате расчетов по формулам (2.24) – (2.25) с разными значениями вероятности десорбции w . Сравнение кривых показывает, что учет взаимодействия молекулы O_2 с по-

верхностью приводит к возрастанию интенсивности замедленной флуоресценции по сравнению со случаем свободной диффузии. Кроме того, уменьшение скорости десорбции w также увеличивает интенсивность сигнала, что можно объяснить увеличением времени пребывания $^1\Delta_g$ – возбуждения в монослое.

Конечно, наряду с актами десорбции, индуцированными колебательными переходами в молекуле, происходят температурнозависимые процессы делокализации, требующие фононной поддержки. Эта – «обычная» – неспецифическая десорбция универсальна по своей природе и дает аддитивный вклад дополнительно к рассмотренному в этом разделе механизму.

2.2.5 Кинетическая модель в случае десорбции, индуцированной фононами

Десорбция кислорода, происходящая в результате последовательного подъема молекулы по энергетическим уровням сорбционной ямы. Рассмотрение процесса десорбции как диффузии в энергетическом пространстве. Квантово-механи-

ческие расчеты скорости перескока молекулы на соседний вышележащий уровень в результате взаимодействия с фононами подложки. Расчеты формы импульса кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции.

В данной модели процесс десорбции представлен как последовательный подъем молекулы O_2 по энергетическим уровням, как показано на рис. 2.15. Чтобы в этом случае корректно построить функцию $g_{\Delta}(r, t)$, также необходимо ввести времязависящую вероятность $W(t)$ отсутствия десорбции молекулы кислорода к моменту времени t , если акцептирование энергии этой молекулой от возбужденного люминофора произошло в момент $t=0$. Тогда выражение для парной функции распределения $g_{\Delta}(r, t)$ будет имеет вид [22]

$$g_{\Delta}(r, t) = \int_0^t \rho(r, t, t-t') W(t') \left(\frac{dn_{\Delta}}{dt} \right)_{t-t'}^+ dt'. \quad (2.36)$$

Определим $W(t)$ как интеграл по энергии от функции распределения $f(E, t)$, имеющей смысл плотности вероятности обнаружить определенное значение энергии финитного движения молекулы кислорода в сорбционной яме (рис. 2.15)

$$W(t) = \int_{E_0}^{E_f} f(E, t) dE, \quad (2.37)$$

где E_0 и E_f – нижний и предельный верхний уровни в сорбционной яме. Пусть в начальный момент времени кислород находится в связанном состоянии, т.е. $W(0) = 1$. Так как, в результате перескока между соседними уровнями изменение энергии молекулы много меньше энергии kT ее теплового движения, то процесс десорбции можно рассматривать как диффузию в энергетическом пространстве. В этом случае функция распределения $f(E, t)$ удовлетворяет уравнению Фоккера-Планка [23]

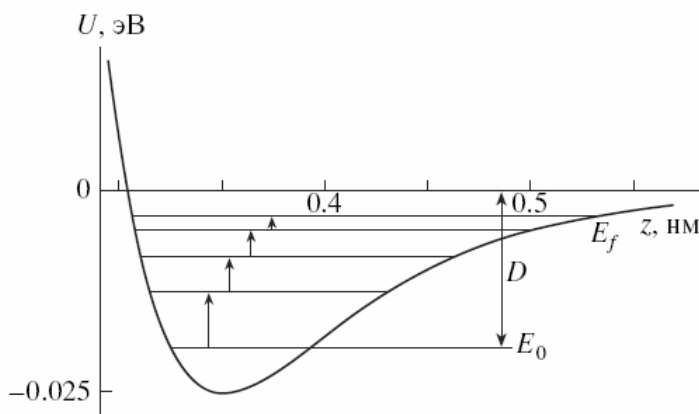


Рис. 2.15 Иллюстрация процесса десорбции молекулы кислорода из потенциальной ямы

$$\frac{\partial f(E, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial E} B(E) \left(\frac{1}{kT} + \frac{\partial}{\partial E} \right) f(E, t). \quad (2.38)$$

Коэффициент энергетической диффузии B в общем случае является функцией энергии E . В теории колебательной релаксации ангармонических осцилляторов он определяется формулой [24]:

$$B(E) = \frac{2kTD}{\tau} (1 - \sqrt{1 - E/D}) \sqrt{1 - E/D}, \quad (2.39)$$

где D – энергия адсорбции; $1/\tau = w$ – вероятность перехода в единицу времени между соседними уровнями в сорбционной яме. Эти переходы происходят в результате взаимодействия молекулы кислорода с колебаниями атомов подложки.

Уравнение (2.38) необходимо решать при следующих граничных условиях

$$f(E_f, t) = 0, \quad \left. \frac{\partial f(E, t)}{\partial E} \right|_{E=E_0} = 0.$$

Граничное условие на верхнем уровне отражает необратимый процесс десорбции с этого уровня. Это порождает поток в энергетическом пространстве, который при достаточно большой его величине приводит к равенству $f(E, \infty) = 0$. В качестве начального условия мы использовали дельта-функциональное распределение $f(E, 0) = \delta(E - E_0)$, что физически означает неравновесное начальное «приготовление» системы на нижнем энергетическом уровне E_0 (молекула кислорода находится в сорбционной яме в основном состоянии).

Используемая в формуле (2.39) вероятность перехода молекулы кислорода между соседними уровнями сорбционной ямы может быть определена в рамках теории возмущений в силу малости потенциала взаимодействия молекулы кислорода с атомами подложки как

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | \hat{V} | i \rangle|^2 \rho(\omega), \quad (2.40)$$

где f – конечное состояние системы молекула O_2 – твердое тело; i – начальное состояние; V – оператор возмущения, представляющий собой разность между энергией взаимодействия молекулы кислорода с колеблющейся и неподвижной решеткой; $\rho(\omega)$ – плотность фононных состояний, ω – частота поглощенного фонона, определяемая разностью энергий соседних уровней в сорбционной яме. Волновая функция начального состояния строится из функции фононного состояния в представлении чисел заполнения и волновой функции молекулы O_2 . Последняя находится из решения уравнения Шредингера с потенциальной энергией взаимодействия молекулы с поверхностью. В континуальной модели твердого тела [20] периодичность поверхности пропадает, и потенциал взаимо-

действия молекулы газа с поверхностью становится зависящим только от кратчайшего расстояния между ними. Наличие дефектов поверхности (потенциальных ям захвата, и барьеров – центров рассеяния) приводит к неупорядоченному диффузионному блужданию молекулы O_2 вдоль поверхности. При низкой концентрации таких поверхностных дефектов, длина свободного пробега кислорода становится достаточно большой, поэтому данная фаза движения может рассматриваться с позиций квантовой механики как распространение плоской волны. В этом случае решением уравнения Шредингера является произведение волновой функции свободного движения вдоль поверхности и функции $\psi_i(z)$ связанного движения по нормали к ней.

$$|i\rangle = \frac{1}{\sqrt{L_x L_y}} \exp(i\mathbf{K}_\tau \mathbf{R}_\tau) \psi_i(z) |n_\alpha\rangle, \quad (2.41)$$

где L_x, L_y – линейные размеры поверхности подложки, $\mathbf{K}_\tau$ и $\mathbf{R}_\tau$ – волновой вектор и радиус-вектор молекулы кислорода параллельные поверхности, ось z определяет направление нормали к ней, как показано на рис. 2.16. Волновая функция конечного состояния имеет аналогичный вид

$$\langle f| = \frac{1}{\sqrt{L_x L_y}} \exp(-i\mathbf{K}'_\tau \mathbf{R}_\tau) \psi_f(z) \langle n_\alpha - 1|. \quad (2.42)$$

При малых смещениях $|\mathbf{u}_n|$ атомов кристаллической решетки из положений равновесия оператор возмущения может быть записан в виде [25]:

$$\hat{V} = \sum_n \frac{\partial U(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n^0)}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{u}_n = \sum_{n, \mathbf{k}} i\mathbf{k} \mathbf{u}_n U_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n^0)), \quad (2.43)$$

где $U(\mathbf{r})$ – парный потенциал Морзе [20] взаимодействия молекулы с атомом кристаллической решетки; $\mathbf{r}$ – радиус-вектор молекулы O_2 ; $\mathbf{r}_n^0$ – равновесное положение n -атома в решетке; $U_{\mathbf{k}}$ – Фурье образ парного потенциала.

Оператор смещений $\mathbf{u}_n$ во вторичном квантовании записывается в виде:

$$\mathbf{u}_n = \sum_\alpha \sqrt{\frac{\hbar}{2N_s m \omega_\alpha}} \mathbf{e}_{\alpha n} \left(\exp(i\mathbf{Q}_\tau \mathbf{R}_n^0) a_\alpha + \exp(-i\mathbf{Q}_\tau \mathbf{R}_n^0) a_\alpha^+ \right), \quad (2.44)$$

где a_α^+, a_α – операторы рождения и уничтожения фонона; N_s – число атомов в плоской решетке границы раздела; m – масса атома подложки; $\mathbf{e}_{\alpha n}$ – вектор поляризации колебаний; ω_α – частота колебаний; $\mathbf{Q}_\tau$ – плоский волновой вектор

фонона. Набор квантовых чисел α содержит вектор $\mathbf{Q}_\tau$ и индекс $\nu = (\lambda, q_z)$, где λ указывает тип поляризации; q_z – величина нормальной компоненты волнового вектора фонона. Наличие границы существенно изменяет вид вектора $\mathbf{e}_{\alpha n}$ по сравнению с объемным решением. В идеальной плоскопараллельной кристаллической пластинке имеются объемные фононы, векторы поляризации $\mathbf{e}_{\alpha n}$ которых имеют вид

$$\mathbf{e}_{\alpha n} = (1/\sqrt{N_z}) \mathbf{e}_\lambda(\mathbf{Q}_\tau, \mathbf{q}_z) \cos(q_z z_n^0), \quad (2.45)$$

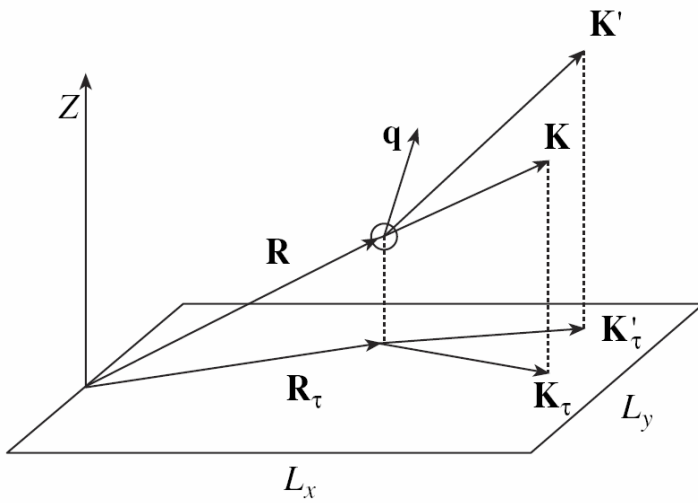


Рис. 2.16 Иллюстрация процесса рассеяния молекулы кислорода поверхностью

где $\mathbf{e}_\lambda$ – поперечные и продольные векторы поляризации; N_z – количество атомных слоев кристалла в направлении нормали к поверхности. Зависимость от координаты слоя в формуле (2.45) такая же, как и для цепочки атомов со свободными концами.

Вероятность перехода молекулы кислорода между соседними уровнями в сорбционной яме находилась для случая упругого рассеяния молекулы кислорода в плоскости поверхности кристалла, когда $\mathbf{K}_\tau = \mathbf{K}'_\tau$. В

этом случае вклад в рассматриваемый процесс дают только продольные объемные фононы, распространяющиеся по нормали к поверхности. В результате вычислений (Приложение А) было получено следующее выражение для вероятности (2.40)

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{\rho \omega}{m^2 v^3} \left(\int_0^\infty U(r) r \sin q r dr \right)^2 \left(\int_0^\infty \psi_f(z) \sin(qz) \psi_i(z) dz \right)^2 n_q(T), \quad (2.46)$$

где ω , v , q – частота, скорость и волновое число поглощенного фонона; ρ и m – плотность материала и масса атома подложки; $n_q(T)$ – функция распределения фононов в зависимости от температуры подложки. При выводе этой формулы плотность фоновых состояний предполагалась дебаевской, поскольку мы ограничились континуальной моделью твердого тела.

Расчеты вероятности, определяемой формулой (2.46) были выполнены для аморфного кремния в роли подложки. Потенциал взаимодействия молекулы O_2 с поверхностью твердого тела аппроксимировался потенциалом Морзе [20]

$$V_{sur}(z) = V_0 [\exp(2a(z_0 - z)) - 2\exp(a(z_0 - z))],$$

где постоянные V_0 , z_0 , и a рассматривались как самостоятельные параметры, не связанные с параметрами парного морзевского потенциала. Их значения выбирались согласно эмпирическим данным [17]: $V_0=0.025$ эВ, $z_0=0.35$ нм, и $a=13\text{ нм}^{-1}$. Выбор потенциала Морзе связан с тем, что для него волновые функции и уровни энергии записываются в аналитическом виде. Выражения для энергии и функции приведены в Приложении Б. Скорость распространения фонона принималась в расчетах порядка $6 \cdot 10^3$ м/с [18].

Результаты расчетов вероятности перехода между уровнями сорбционной ямы представлены на рис. 2.17, где изображена зависимость вероятности от энергии уровня (нижний уровень в яме принят за ноль энергии).

Поскольку уровни в потенциальной яме сгущаются с ростом энергии, частоты поглощенных фононов уменьшаются и согласно формуле (2.46) вероятность перехода падает. При малых энергиях наблюдается рост вероятности, так как при этих энергиях рост чисел заполнения фононных состояний происходит быстрее уменьшения частоты. Из рисунка также видно, что с ростом температуры системы перескоки молекулы кислорода с уровня на уровень бо-

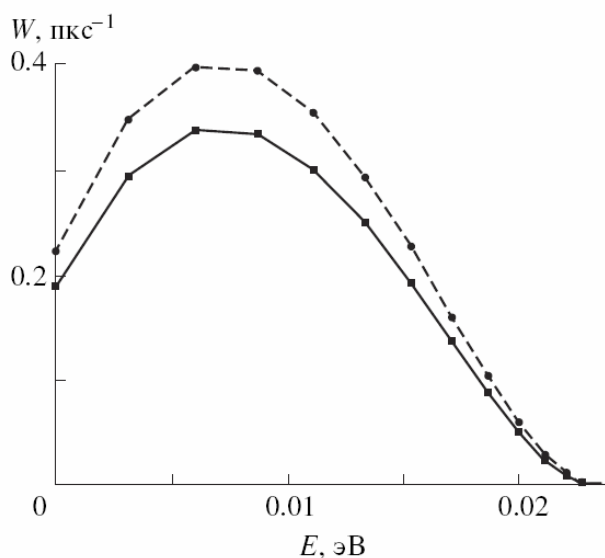


Рис. 2.17 Вероятности переходов молекулы кислорода между соседними уровнями в сорбционной яме при $T=20^\circ\text{C}$ (сплошная кривая) и при $T=70^\circ\text{C}$ (штриховая кривая).

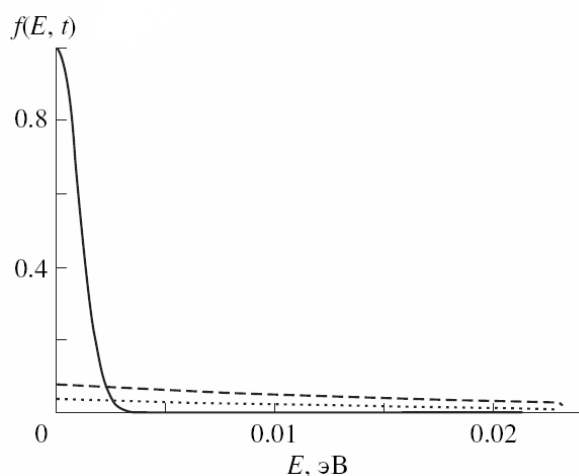


Рис. 2.18 Зависимости функции распределения молекул кислорода от их энергии в потенциальной яме: сплошная кривая — $t = 0$, штриховая — $t = 0.1$ нс, пунктирная — $t = 1.0$ нс.

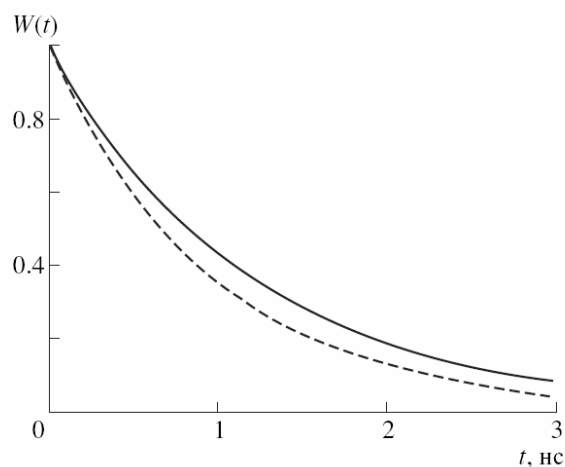


Рис. 2.19 Вероятность отсутствия десорбции при $T=20^\circ\text{C}$ (сплошная кривая) и при $T=70^\circ\text{C}$ (штриховая кривая)

лее вероятны.

На рис. 2.18 изображена функция распределения $f(E, t)$ для разных моментов времени, полученная в результате численного решения уравнения Фоккера-Планка (2.38). Из рисунка видно, что в результате необратимой десорбции с верхнего уровня функция распределения со временем расплывается и стремится к нулю. По этой причине, в силу (2.37), монотонно затухает и функция $W(t)$. Результаты расчетов вероятности отсутствия десорбции молекулы кислорода с поверхности подложки при разных температурах приведены на рис. 2.19 и иллюстрируют достаточно очевидное увеличение скорости десорбции с ростом температуры.

Выход молекул синглетного кислорода в объемную газовую фазу уменьшает вероятность их участия в актах кросс-аннигиляции. На рис. 2.20 изображены кинетические кривые аннигиляционной замедленной флуоресценции молекул люминофора на твердой подложке при различных температурах.

Сплошная кривая рассчитана по формуле (2.12) – (2.15) и (2.36) при температуре системы $t=20^\circ\text{C}$. В расчетах использовались следующие значения параметров: концентрация кислорода в газовой фазе $n_{ox}^{(3)} = 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (верхний индекс в круглых скобках указывает размерность пространства в котором определена данная величина); коэффициенты латеральной диффузии молекулы кислорода в синглетном и основном состояниях $D_\Delta^{(2)} = D_\Sigma^{(2)} = 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$; время жизни синглетного кислорода $\tau_\Delta = 40 \text{ мкс}$; эффективный радиус для «горизонтального» тушения T -центров $r_0 = 0.5 \text{ нм}$; радиус корреляции начального распределения T -центров $R = 4 \text{ нм}$, бимолекулярная константа скорости тушения T -центров кислородом из газовой фазы $K_\Sigma^{(3)} = 6.3 \cdot 10^{-15} \text{ см}^3/\text{с}$. Штриховая и пунктирная кривые получены при температурах 70°C и -100°C (173 K) с теми же параметрами, что и сплошная кривая. Сравнение кривых показывает, что уменьшение скорости десорбции с понижением температуры увеличивает интенсивность сигнала, что можно объяснить увеличением времени пребывания $^1\Delta_g$ – возбуждения вблизи поверхности подложки. Максимумы кривых располагаются в наносекундной области, что согласуется с экспериментальными результатами, не обнаруживающими этого максимума в микросекундном диапазоне. Показательно, также, что использование в качестве функции $W(t)$ крамеровской экспоненты с характерной константой скорости 10^9 с^{-1} приводит к кинетической кривой свече-

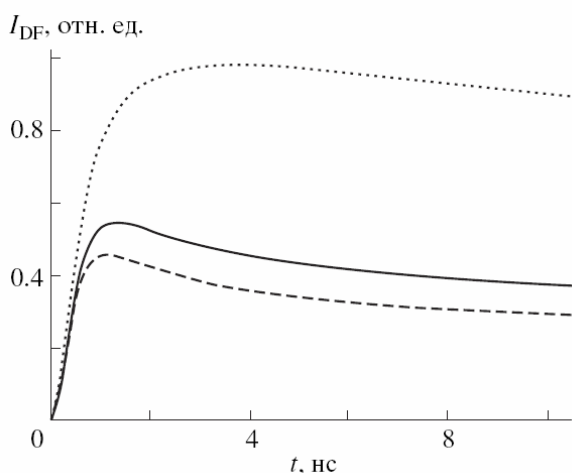


Рис. 2.20 Кинетические кривые кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции при $T=20^\circ\text{C}$ (сплошная кривая) и при $T=70^\circ\text{C}$ (штриховая кривая) и $T=-100^\circ\text{C}$ (пунктирная кривая).

рмами, что и сплошная кривая. Сравнение кривых показывает, что уменьшение скорости десорбции с понижением температуры увеличивает интенсивность сигнала, что можно объяснить увеличением времени пребывания $^1\Delta_g$ – возбуждения вблизи поверхности подложки. Максимумы кривых располагаются в наносекундной области, что согласуется с экспериментальными результатами, не обнаруживающими этого максимума в микросекундном диапазоне. Показательно, также, что использование в качестве функции $W(t)$ крамеровской экспоненты с характерной константой скорости 10^9 с^{-1} приводит к кинетической кривой свече-

ния, качественно схожей со сплошной кривой на рис. 2.20. Это свидетельствует об устойчивости кинетики кросс-аннигиляционной флуоресценции по отношению к виду функции «оседлости» $W(t)$.

2.3 Экспериментальные исследования люминесценции адсорбатов

2.3.1 Спектрометрические исследования окрашенных поверхностей

Спектры люминесценции образцов анодированного алюминия, полученных при разных режимах анодирования и окрашенных в растворах эозина с различными концентрациями при разных временах экспозиции.

В качестве развитой поверхности при проведении экспериментов использовался анодный оксидный слой алюминия. Такой выбор обусловлен тем, что, во-первых, свойства оксидного слоя, образующегося на поверхности алюминия и его сплавов, изучены достаточно подробно [26 – 30]; во-вторых, оксидный слой устойчив в атмосфере, в воде и в неполярных растворителях; в-третьих, процесс анодирования отличается простотой и позволяет легко варьировать толщину и пористость слоя. Анодный слой состоит из пористой части и окисного сплошного слоя барьерного типа толщиной 0,1–0,3 мкм. В пористой части поры расположены параллельно друг другу и перпендикулярно обрабатываемой поверхности, они являются осями шестиугольных призм, спаянных по боковым граням: в сечении. Диаметр поры на техническом сплаве Д16АМ равен 210 Å, высота изменяется в зависимости от тока анодирования и может достигать 200–300 мкм. Расстояние между порами, то есть размер окисной ячейки при возрастании тока так же увеличивается.

Подготовленные по стандартной методике образцы окрашивались в растворах органических красителей (эозин, эритрозин, бенгальский красный) с различными концентрациями. В качестве растворителей использовались бидистиллированная вода и изоамиловый спирт ($C_6H_{12}O$) марки «ЧДА». Время окрашивания варьировалось от 10 до 40 минут.

Спектрометрические исследования проводились на автоматизированной спектрофлуориметрической установке, включающей в себя блок возбуждения с лампой накаливания и дейтериевой (УФ) лампой; монохроматор МДР-41 (ЛОМО, Санкт-Петербург); приемники излучения ФЭУ-100 (ЛОМО, Санкт-Петербург) и ФЭУ-62 (ЛОМО, Санкт-Петербург); контроллер «UniSpec» (ЛОМО, Санкт-Петербург), управляющий длиной волны регистрации на монохроматоре, напряжением питания ФЭУ и установкой светофильтров; компьютер, с помощью программного пакета «SpLab» управляющий всеми функциями контроллера и осуществляющий, считывание, обработку и сохранение снятых спектров. Данная установка позволяет проводить спектральные измерения в диапазоне от 200 до 1000 нм.

Часть спектрометрических исследований выполнялась на автоматизированном спектрофлуориметре «Флуорат-02-Панорама» Санкт-Петербургской фирмы «Люмэкс». Управление спектрофлуориметром, а также считывание, обработка и сохранение спектров осуществляется компьютером. На данном спектрофлуориметре возможно проводить спектральные измерения в диапазоне от 210 до 730 нм. Погрешность установки длины волны в каналах возбуждения и регистрации не превышает 3 нм. Волоконно-оптическая приставка «Лягушка» позволяет снимать спектры люминесценции и рассеяния твердых образцов.

На рисунках 2.21, 2.22, 2.23 приведены спектры люминесценции образцов анодированного алюминия, окрашенных в растворах эозина с различными концентрациями при возбуждении на длине волны 500 нм [31]. Растворителем красителя являлся $C_5H_{12}O$. Из рисунков видно, что при концентрации C_1 на всех образцах наблюдается концентрационное тушение. При уменьшении концентрации интенсивность люминесценции сначала возрастает из-за ослабления концентрационных эффектов, затем снова падает. На рис. 2.21 интенсивность свечения для концентрации C_3 выше, чем для C_4 . На рис. 2.22 интенсивность C_4 больше, по-видимому, из-за того, что в результате увеличения времени окрашивания образец адсорбирует большее количество молекул красителя.

Рис. 2.23 показывает, что образцы, приготовленные при $j=7.5$ А/дм², способны адсорбировать большее количество красителя, чем приготовленные при $j=1$ А/дм², причём концентрационные эффекты в этом случае проявляются для более узкого диапазона концентраций красящего раствора. Этот вывод следует из того, что, для C_1 проявляется концентрационное тушение, а после C_2 параллельно с уменьшением концентрации красителя наступает падение люминесценции, в то время как для образцов, полученных при $j=1$ А/дм² возрастание интенсивности люминесценции наблюдается после уменьшения концентрации красителя вплоть до C_3 и менее.

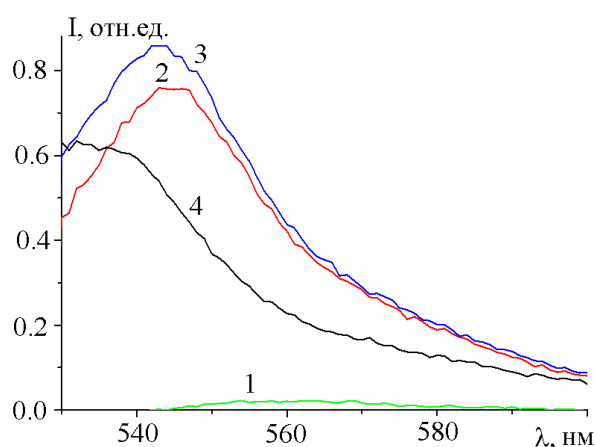


Рис. 2.21 Спектр люминесценции эозина на Д16АМ, анодированном при $j=1$ А/дм², время окрашивания $t_{\text{exp}} \sim 20$ минут. Кривые соответствуют концентрациям 1 - $C_1=10^{-3}$ моль/л, 2 - $C_2=10^{-4}$ моль/л, $C_3=5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_4=10^{-5}$ моль/л.

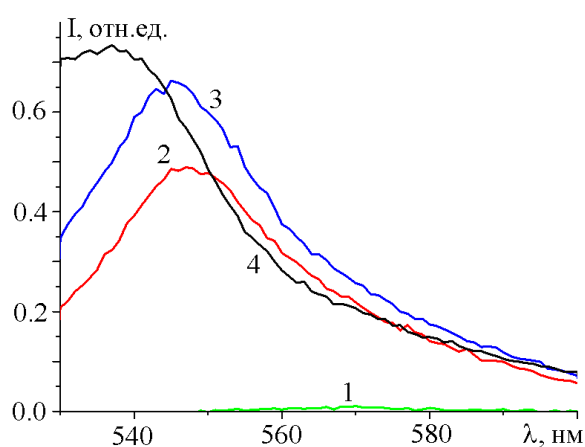


Рис. 2.22 Спектр люминесценции эозина на Д16АМ, анодированном при $j=1$ А/дм², время окрашивания $t_{\text{exp}} \sim 40$ минут. Концентрации такие же как на предыдущем рисунке.

Кроме того, наблюдается еще одна устойчивая зависимость: параллельно с уменьшением концентрации красителя максимум люминесценции смещается в коротковолновую область независимо от его величины. Этот эффект имеет место на подложках, приготовленных при разном анодном токе.

На рисунках 2.24, 2.25 сгруппированы кривые, полученные при одинаковых концентрациях красителя в растворе [31]. Из рисунков видно, что при малых концентрациях красителя интенсивность люминесценции подложки, полученной при $j=7.5$ А/дм², меньше. Видимо, это можно объяснить повышением числа актов безызлучательной передачи энергии от люминофора к поверхности при переходе от менее развитого к более развитому рельефу поверхности.

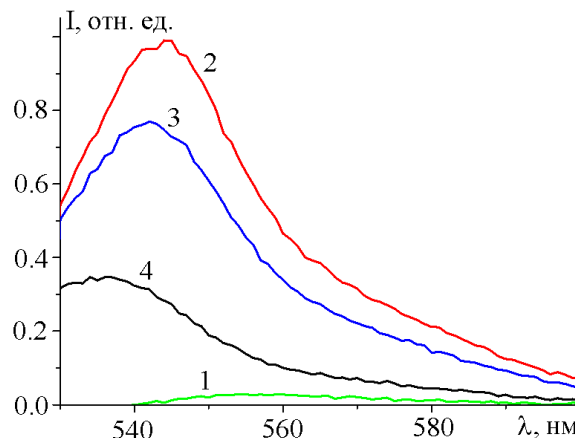


Рис. 2.23 Спектр люминесценции эозина на Д16АМ, анодированном при $j=7.5$ А/дм². Концентрации такие же, как на рис. 2.21.

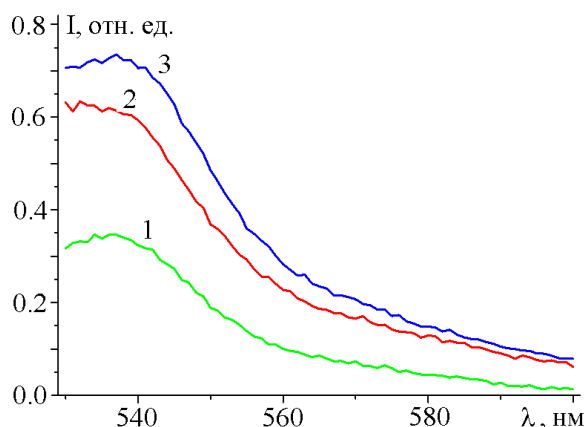


Рис. 2.24 Спектр люминесценции эозина на Д16АМ при различной экспозиции и анодном токе. Кривая 1 – $t_{\text{эксп}}=17$ мин, $j=7.5$ А/дм², 2 – $t_{\text{эксп}}=17$ мин, $j=1$ А/дм², 3 – $t_{\text{эксп}}=43$ мин, $j=1$ А/дм². Концентрация красителя 10^{-5} моль/л

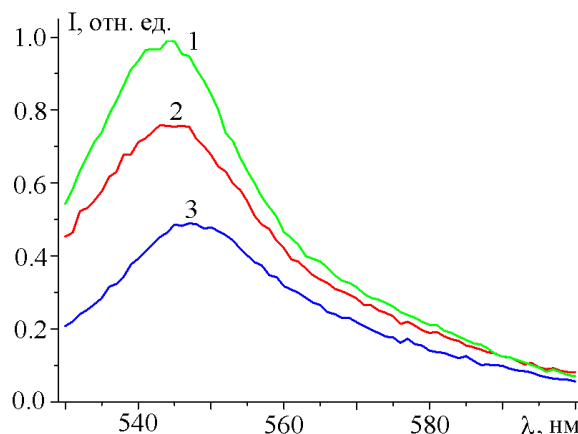


Рис. 2.25 Спектр люминесценции эозина на Д16АМ при различной экспозиции и анодном токе. Кривая 1 – $t_{\text{эксп}}=20$ мин, $j=7.5$ А/дм², 2 – $t_{\text{эксп}}=20$ мин, $j=1$ А/дм², 3 – $t_{\text{эксп}}=40$ мин, $j=1$ А/дм². Концентрация красителя 10^{-4} моль/л

Сравнение представленных спектров со спектрами, полученными при использовании водных растворов, показывает, что использование различных растворителей не влияет на спектральные люминесцентные свойства красителей, адсорбированных анодированным алюминием.

На рисунке 2.26 приведены спектры испускания бенгальского красного, нанесенного на пластину из сплава Д16АМ, которая анодировалась в течение часа в 20% водном растворе серной кислоты при плотности тока 1 А/дм² и температуре 25°С. Окрашивание проводилось погружением подложки в раствор красителя с 15-минутной экспозицией [31].

На рисунке 2.26 с уменьшением концентрации заметно смещение максимума спектра влево при одновременном увеличении интенсивности свечения.

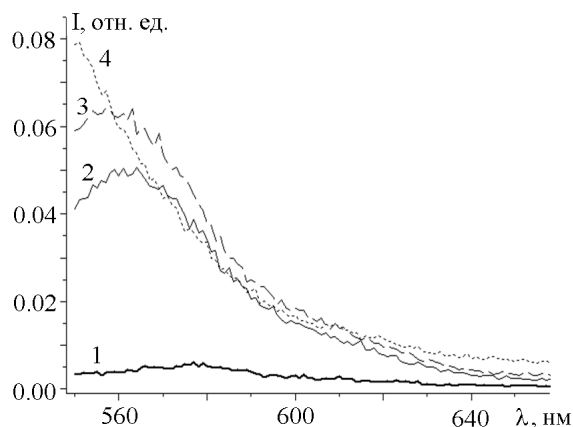


Рис. 2.26 Спектр испускания бенгальского красного на анодированном алюминии при возбуждении на длине волны 525 нм. Концентрации окрашивающего раствора: 1 – 10^{-3} моль/л; 2 – 10^{-4} моль/л; 3 – $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 4 – 10^{-5} моль/л. Время экспозиции 15 минут.

2.3.2 Кинетические измерения интенсивности кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции

Экспериментальные кинетические кривые кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции красителей, адсорбированных поверхностью анодированного алюминия. Аналогичные кривые, снятые после покрытия окрашенных образцов слоем поверхностно-активного вещества.

Экспериментальные измерения кинетики сигналов люминесцентного отклика окрашенных поверхностей проводились на лазерном кинетическом спектрометре. В качестве источника возбуждения использовалось импульсное лазерное излучение [IAG: Nd^{3+} , 532 нм]. Подложками служили пластины анодированных алюминиевых сплавов. Модификация поверхностей осуществлялась с помощью молекул ПАВ и органических полимеров. Алюминиевые сплавы анодировались при различных режимах, что также позволяло модулировать свойства поверхностей. Для окрашивания поверхностей использовались эозин, эритрозин, бенгальский красный и их аналоги. Измерения кинетики кросс-аннигиляции проводились при различных концентрациях кислорода в смежной газовой фазе.

На рисунках 2.27 и 2.28 приведены примеры экспериментальных кинетических кривых кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции эозина, адсорбированного поверхностью анодированного алюминиевого сплава Д16АМ [31]. Анализируя полученные кинетические кривые, можно заметить, что образцы, окрашивавшиеся при более длительной экспозиции, обнаруживают меньшую амплитуду люминесцентного отклика. По всей видимости, падение амплитуды сигнала является следствием концентрационного тушения люминесценции.

Рисунки 2.29, 2.30, 2.31, 2.32 позволяют сравнить влияние анодного тока при подготовке образцов подложек на сигнал замедленной флуоресценции.

Подложки, приготовленные при более сильном анодном токе, а, следовательно, имеющие более толстый пористый оксидный слой на поверхности, об-

наруживают более высокую адсорбционную способность. Это, как видно из рисунков, проявляется в том, что амплитуда сигнала образца, приготовленного при большем анодном токе, меньше из-за концентрационного тушения.

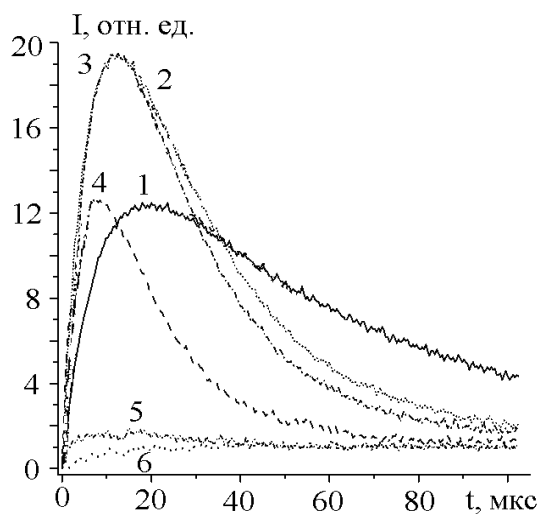


Рис. 2.27 Кинетика кросс-аннигиляционной люминесценции эозина, адсорбированного анодированной поверхностью сплава Д16АМ. $C = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $j = 1$ А/дм², $t_{\text{exp}} = 15$ мин. Кривые соответствуют давлениям: 1 — 0 атм, 2 — 0.005 атм, 3 — 0.01 атм, 4 — 0.02 атм, 5 — 0.2 атм, 6 — 1 атм.

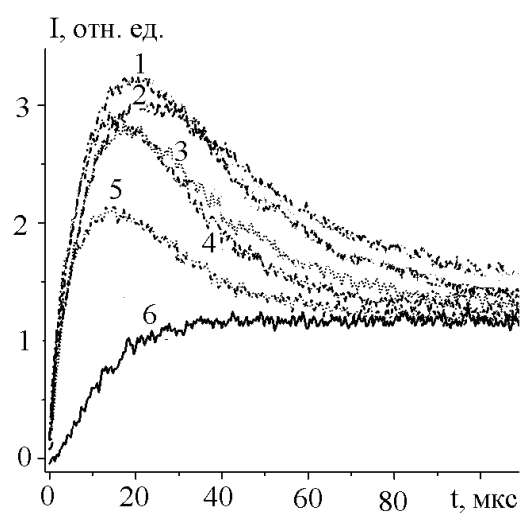


Рис. 2.28 Кинетика кросс-аннигиляционной люминесценции эозина, адсорбированного анодированной поверхностью сплава Д16АМ. $C = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $j = 1$ А/дм², $t_{\text{exp}} = 30$ мин. Кривые соответствуют давлениям: 1 — 0.002 атм, 2 — 0.005 атм, 3 — 0.01 атм, 4 — 0.02 атм, 5 — 0.04 атм, 6 — 1 атм.

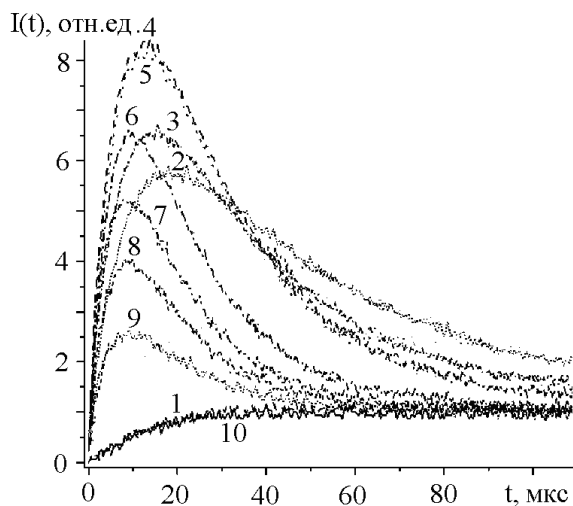


Рис. 2.29 Кинетика кросс-аннигиляционной люминесценции эозина, адсорбированного анодированной поверхностью сплава Д16АМ. $C = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $j = 7.5$ А/дм², $t_{\text{exp}} = 15$ мин. Кривые соответствуют давлениям: 1 — 0 атм, 2 — 0.002 атм, 3 — 0.009 атм, 4 — 0.01 атм, 5 — 0.02 атм, 6 — 0.04 атм, 7 — 0.06 атм, 8 — 0.08 атм, 9 — 0.1 атм, 10 — 1 атм.

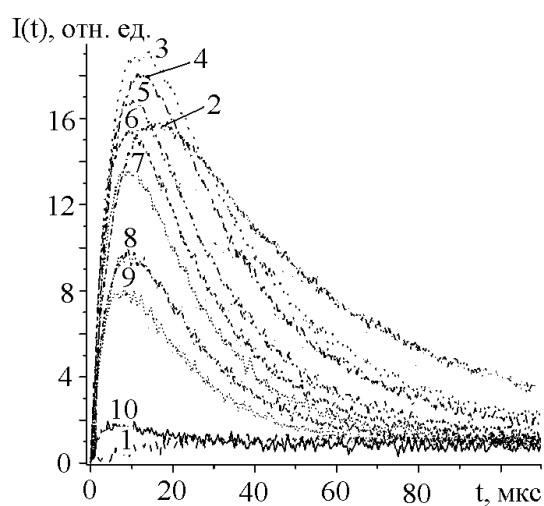


Рис. 2.30 Кинетика кросс-аннигиляционной люминесценции эозина, адсорбированного анодированной поверхностью сплава Д16АМ. $C = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $j = 1$ А/дм², $t_{\text{exp}} = 15$ мин. Кривые соответствуют давлениям: 1 — 0 атм, 2 — 0.002 атм, 3 — 0.01 атм, 4 — 0.02 атм, 5 — 0.04 атм, 6 — 0.06 атм, 7 — 0.08 атм, 8 — 0.1 атм, 9 — 0.14 атм, 10 — 1 атм.

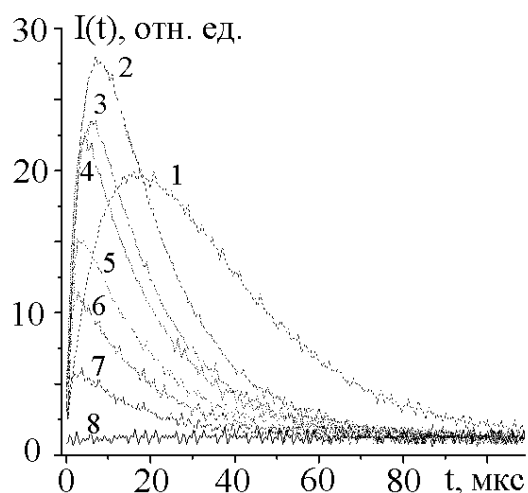


Рис. 2.31 Кинетика кросс-аннигиляционной люминесценции эритрозина, адсорбированного анодированной поверхностью сплава Д16АМ. $C = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $j = 7.5$ А/дм², $t_{\text{exp}} = 15$ мин. Кривые соответствуют давлениям: 1 – 0 атм, 2 – 0.001 атм, 3 – 0.0025 атм, 4 – 0.005 атм, 5 – 0.01 атм, 6 – 0.02 атм, 7 – 0.045 атм, 8 – 1 атм.

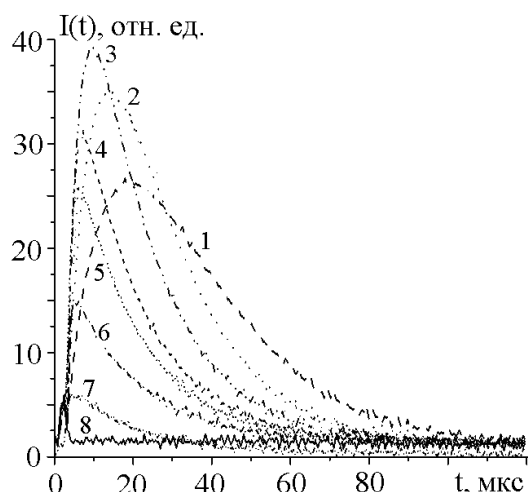


Рис. 2.32 Кинетика кросс-аннигиляционной люминесценции эритрозина, адсорбированного анодированной поверхностью сплава Д16АМ. $C = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $j = 1$ А/дм², $t_{\text{exp}} = 15$ мин. Кривые соответствуют давлениям: 1 – 0 атм, 2 – 0.001 атм, 3 – 0.0025 атм, 4 – 0.005 атм, 5 – 0.01 атм, 6 – 0.02 атм, 7 – 0.09 атм, 8 – 1 атм.

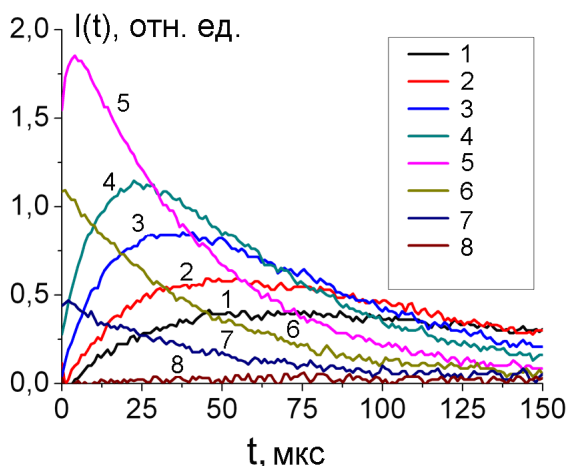


Рис. 2.33 Кинетика замедленной флуоресценции эозина (в воде), адсорбированного анодированной поверхностью алюминия с последующим покрытием слоем додецилсульфата натрия. Концентрация красителя $C = 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{ПАВ}} = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Кривые соответствуют давлениям: 1 – 0 атм, 8 – 1 атм, 2 – 7 – промежуточные давления ($p_i < p_{i+1}$)

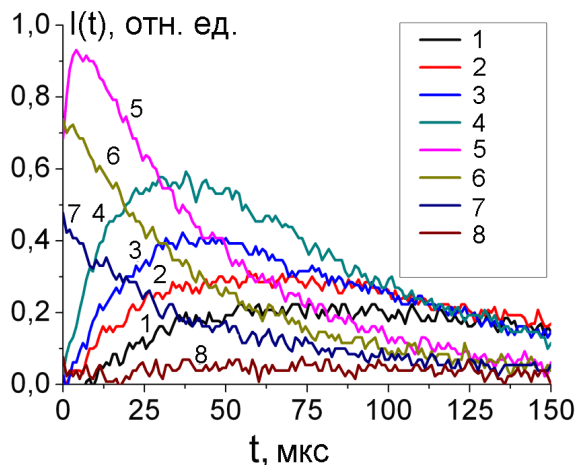


Рис. 2.34 Кинетика замедленной флуоресценции эозина (в воде), адсорбированного анодированной поверхностью алюминия с последующим покрытием слоем додецилсульфата натрия. Концентрация красителя $C = 10^{-4}$ моль/л, $C_{\text{ПАВ}} = 10^{-3}$ моль/л. Кривые соответствуют давлениям: 1 – 0 атм, 8 – 1 атм, 2 – 7 – промежуточные давления ($p_i < p_{i+1}$)

Результаты эксперимента показывают, что кинетические кривые, полученные при окрашивании анодированного алюминия бенгальским красным аналогичны представленным на рис. 2.27-2.32. Кроме того, использование для окрашивания образцов различных растворителей не влияет на кинетику люминесценции.

На рис. 2.33 – 2.36 представлены экспериментальные кинетические кривые кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции эозина, адсорбированного поверхностью анодированного алюминия, с последующим покрытием поверхности слоем ПАВ – додецилом сульфата натрия [32].

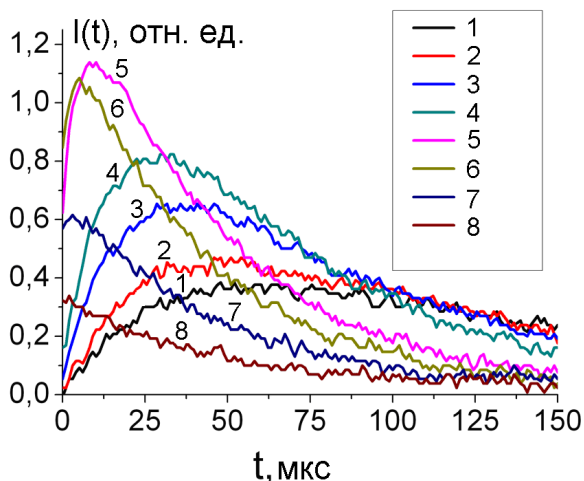


Рис. 2.35 Кинетика замедленной флуоресценции эозина (в воде), адсорбированного анодированной поверхностью алюминия с последующим покрытием слоем додецилсульфата натрия. Концентрация красителя $C=10^{-4}$ моль/л, $C_{ПАВ}=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Кривые соответствуют давлениям: 1 – 0 атм, 8 – 1 атм, 2 – 7 – промежуточные давления ($p_i < p_{i+1}$)

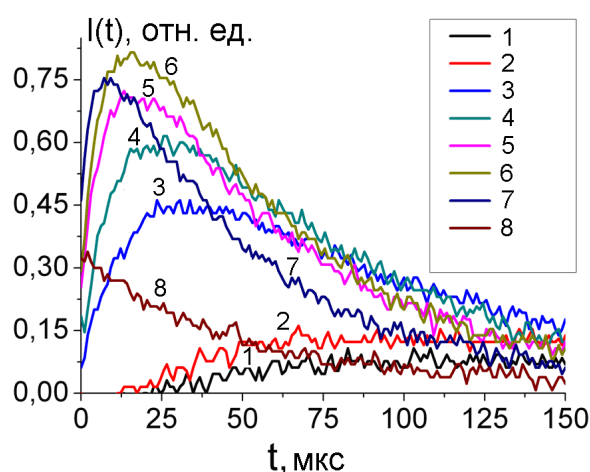


Рис. 2.36 Кинетика замедленной флуоресценции эозина (в воде), адсорбированного анодированной поверхностью алюминия с последующим покрытием слоем додецилсульфата натрия. Концентрация красителя $C=10^{-4}$ моль/л, $C_{ПАВ}=8 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Кривые соответствуют давлениям: 1 – 0 атм, 8 – 1 атм, 2 – 7 – промежуточные давления ($p_i < p_{i+1}$)

Из рисунков 2.33 – 2.36 видно, что на кинетику замедленной флуоресценции существенно влияет концентрация ПАВ раствора, наносимого на поверхность образцов. Необходимо отметить также, что сигнал замедленной флуоресценции при атмосферном давлении появляется только в образцах с покрытием ПАВ, в которых $C_{ПАВ}$ достигает значений $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л и выше. Меньшие концентрации не обеспечивают экранирование поверхности от молекул кислорода, и имеет место сильное тушение кислородом возбужденных триплетных центров. Заметно, что время накопления сигнала люминесценции (время достижения максимума сигнала при максимальной откачке) монотонно растет с увеличением концентрации ПАВ и резко возрастает по достижению критической концентрации мицеллообразования (для додецилсульфата натрия $C_{ПАВ} = 8 \cdot 10^{-3}$ моль/л составляет величину $\tau \sim 180$ мкс.). Безусловно, это находит разумное объяснение через представление о затрудненном диффузионном поиске молекулой кислорода партнера по реакции при заключении последнего в

мицеллярную оболочку.

Таким образом, результаты проведенных экспериментов позволяют сделать следующие выводы:

- образцы с менее глубоким анодированием обнаруживают более широкий диапазон чувствительности к атмосферному давлению;
- ПАВ-покрытие образца также изменяет диапазон чувствительности к давлению, делая его еще шире, и увеличивает время свечения красителя;
- использование для окрашивания образцов различных растворителей не влияет на кинетику люминесценции.

2.4 Кинетика реакций с участием молекул синглетного кислорода в ламинарных структурах

Рассмотрена 2D-кинетика диффузионно-контролируемой реакции кросс-аннигиляции триплет-возбужденных адсорбированных молекул красителей с синглетными возбуждениями O_2 и влияние на этот процесс десорбции молекул кислорода, затрудненной наличием экранирующего слоя с дренажными транспортными каналами [33]. При построении модели процесса предполагалось, что прохождение молекулы по одномерному каналу осуществляется в потенциальном поле сорбционной ямы подложки. Исследовано влияние структуры экранирующего покрытия на форму импульса кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции адсорбатов.

В пористых системах роль диффузионного переносчика энергии электронного возбуждения, от одних иммобилизованных молекулярных центров, к другим, выполняет молекулярный кислород [2-4, 9, 34-35]. После фотовозбуждения молекул органических красителей, адсорбированных молекулярным слоем на подложке (рис.2.37), осуществляется конверсия части из них в метастабильное триплетное (Т) возбужденное состояние. Далее происходят кислородные реакции (2.1) – (2.2).

Важным элементом кинетики рассматриваемого процесса является этап выхода $^1\Delta_g$ - молекул O_2 из приповерхностной зоны в газовую фазу [14,19]. Он осуществляется в результате преодоления кислородом потенциального барьера на межфазной границе, и поэтому, как было показано в [36-37], непосредственно связан с параметрами формы потенциала поверхности. В данном разделе рассматривается многослойная планарная структура (рис. 2.37), в составе которой окрашенная кислородопроницаемая пленка на подложке (монослой) экранирована от газовой фазы тонким покрытием, сквозь которое молекулы O_2 могут проникать в адсорбирующий слой лишь через дренажные каналы (лунки) – тонкие цилиндрические поры, нормально ориентированные (вдоль оси z) к плоскости слоя.

При некоррелированном расположении лунок на поверхности экрана его влияние на кинетику процесса десорбции (а значит и реакций (2.1)-(2.2) в це-

лом) можно представить ранее разработанными вариантами теории [19,36], перенормировав (уменьшив) эффективный коэффициент D_Z для одномерной диффузии вдоль оси z молекул кислорода в $^1\Delta_g$ -состоянии. В модели [19,36] радиальная функция распределения $g_\Delta(r, t)$ молекул $^1\Delta_g(\text{O}_2)$ в монослое, относительно центра генерации $^1\Delta_g$ -возбуждения, представляется интегралом

$$g_\Delta(r, t) = \int_0^t \rho_\Delta(r | t, \tau) W(t - \tau) \left(\frac{dn_\Delta}{dt} \right)_{t=\tau}^+ d\tau. \quad (2.47)$$

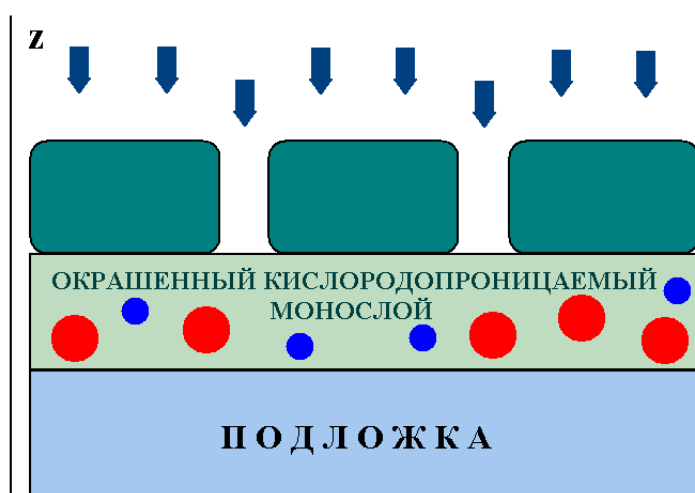


Рис. 2.37 Схема многослойной кислородопроницаемой планарной структуры на твердой подложке. Имобилизованные триплетные центры (крупные кружки) адсорбированы в монослое. Молекулы кислорода (мелкие кружки) попадают в монослой из атмосферы через цилиндрические каналы в экранирующем покрытии и находятся в состоянии латерального броуновского движения

Функция $W(t - \tau)$ в (2.47) — вероятность отсутствия десорбции молекулы O_2 к моменту времени t , если генерация $^1\Delta_g$ -возбуждения произошла в момент τ . Величина $W(t - \tau)$ позволяет учесть одномерный диффузионный отток молекул синглетного кислорода в газовую фазу однородно по поверхности. Функция $W(t - \tau)$ является монотонно убывающей, поэтому ее включение в (2.47) соответствует учету дополнительного расходного канала, роль которого выполняет однородная вдоль поверхности десорбция.

При этом, как было показано ранее [19,36], осуществляется корректный учет особенностей взаимного расположения Т-центров на поверхности и специфики квазидвумерного блуждания молекул подвижного агента (кислорода) в монослое. Через временную производную

$$\left(\frac{dn_\Delta}{dt} \right)^+ = \left[K_\Sigma^{(3)} + \frac{4\pi D_\Sigma^{(2)} k b}{\ln(D_\Sigma^{(2)} t / r_0^2)} \right] n_{ox}^{(3)} \tilde{n}_T(t) \quad (2.48)$$

в (2.47) обозначена скорость генерации средней по поверхности плотности n_Δ

для ${}^1\Delta_g(\text{O}_2)$ -возбуждений. Верхние индексы в скобках указывают на пространственную размерность d соответствующих величин. Таким образом, $K_{\Sigma}^{(3)}$ – бимолекулярная (объемная) константа скорости тушения Т-центров кислородом из газовой фазы; κ – коэффициент растворимости молекул O_2 в ${}^3\Sigma_g^-$ – состоянии внутри ЛБ-слоя; r_0 – эффективный радиус для «горизонтального» тушения Т-центров. τ_T , τ_{Δ} – времена жизни возбужденных Т- и ${}^1\Delta_g$ – состояний; n_{ox} – концентрация невозбужденных молекул O_2 в газовой фазе ($n_{\text{ox}} \gg n_{\Delta}$); функция $K_{\Sigma}^{(2)}(t) = 4\pi D_{\Sigma}^{(2)} / \ln[D_{\Sigma}^{(2)}t/r_0^2]$ – удельная скорость бимолекулярной реакции кислородного тушения Т-центров по Смолуховскому для 2d случая. [19]. Аналогичным выражением задается удельная скорость латеральной кросс-аннигиляции возбуждений: $K_{\Delta}^{(2)}(t) = 4\pi D_{\Delta}^{(2)} / \ln[D_{\Delta}^{(2)}t/r_0^2]$.

Функция $\rho_{\Delta}(r, t - \tau)$ в (2.47) – плотность вероятности обнаружения ${}^1\Delta_g(\text{O}_2)$ -возбуждения в момент t на расстоянии r от точки его рождения в момент τ , при условии достоверного нахождения молекулы O_2 в области b -слоя. Она удовлетворяет кинетическому уравнению на плоскости с транспортным оператором диффузионного типа и реакционным слагаемым, отвечающим кросс-аннигиляции возбуждений [2-3].

В случае наличия экрана с пропускными каналами, и их коррелированного распределения по поверхности, учет десорбции, вообще говоря, необходимо производить на стадии записи уравнения для плотности вероятности $\rho_{\Delta}(r, t - \tau)$. При этом, помимо кросс-аннигиляционного слагаемого в этом уравнении появляются десорбционные потоки $j(t - \tau)$, избирательно действующие по латеральной координате r

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_{\Delta}(r, t; \tau) = & D_{\Delta}^{(2)} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} \rho_{\Delta}(r, t; \tau) - \frac{1}{\tau_{\Delta}} \rho_{\Delta}(r, t; \tau) - \\ & - K_{\Delta}^{(2)}(t - \tau) \tilde{n}_T(t) \rho_{\Delta}(r, t; \tau) \theta(r - R) - \tilde{\nu} S_C (r_C / R_C)^2 j(t - \tau) \rho_{\Delta}(r, t; \tau) - \\ & - \tilde{\nu} S_C [1 - (r_C / R_C)^2] j(t - \tau) \rho_{\Delta}(r, t; \tau) \theta(r - R_C) \end{aligned} \quad (2.49)$$

$$\rho_{\Delta}(r, t = \tau) = \delta(r) / (2\pi r), \quad \rho_{\Delta}(r \rightarrow \infty, t; \tau) = 0.$$

Функция $\theta(r - R)$ в (2.49) – ступенчатая функция Хевисайда, которая учитывает, что вследствие аннигиляции синглет-возбужденных состояний молекул красителя, Т-центры будут располагаться в матрице на расстоянии не меньшем ферстеровского радиуса $R = R_{SS} \sim 40\text{-}60$ Å дистанционной S-S-аннигиляции. Аналогичную роль играет в (2.49) и функция $\theta(r - R_C)$, отражающая коррелированное распределение каналов в экранирующем слое. Пред-

последнее и последнее слагаемые в (2.49) – функции стока (десорбции) возбуждений через дренажные каналы. Первое из них отвечает ситуации, когда центр генерации дельта-возбуждения попадает в область лунки радиуса r_C , и есть прямая возможность ухода молекулы через проем в экране сечением S_C . Поверхностная плотность лунок – $\tilde{\nu}$. Второе слагаемое в (2.49) учитывает противоположный вариант: стартовая точка для дельта-кислорода располагается в зоне, свободной от лунок. Тогда, как «рыба подо льдом», мигрирующая молекула кислорода пересекает корреляционную зону радиуса R_C , прежде чем окажется напротив ближайшего входа в канал.

При необходимости (см., например, [2-3]), на основе плотности $\rho_\Delta(r, t; \tau)$ может быть сформирована функция $n_\Delta(t)$ средней концентрации синглетного кислорода в слое

$$n_\Delta(t) = n_\Sigma \int_0^\infty \int_0^t \rho_\Delta(r, t; \tau) K_\Sigma^{(2)}(\tau) \tilde{n}_T(\tau) d\tau 2\pi r dr. \quad (2.50)$$

Форма импульса кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции $I_{DF}(t)$ красителя определяется в общем случае через интеграл от парной функции $g_\Delta(r, t)$ распределения дельта-кислорода по поверхности следующей формулой [2, 9-13]:

$$I_{DF}(t) = \varphi p_s K_\Delta \tilde{n}_T(t) \int_R^\infty g_\Delta(r, t) 2\pi r dr. \quad (2.51)$$

Что касается построения аналитического решения кинетического уравнения (2.51), то без принятия дополнительных приближений осуществить его сложно. В квазилинейном приближении [3] кинетика убыли средней поверхностной плотности Т-центров определяется выражением

$$\tilde{n}_T(t) = \tilde{n}_0 \exp \left[-\frac{t}{\tau_T} - n_{ox} b \int_\theta^t \frac{4\pi D_\Sigma^{(2)}}{\ln(D_\Sigma^{(2)} \tau / r_0^2)} d\tau \right]. \quad (2.52)$$

Здесь $\theta = 2r_0^2 / D_\Delta^{(2)}$ - начальный временной параметр, задающий отсчет двумерной диффузионной кинетики.

Приближенное решение для плотности $\rho_\Delta(r, t, \tau)$ может быть получено посредством использования «полярной» функции Грина $G_S(r, r_0 | t - \tau)$, со стартовой точкой в начале координат и опосредованном учете «мертвых» корреляционных зон в (2.49) введением характерных времен запаздывания τ_T и

τ_C , причем $\tau_T = R^2 / (6D_{\Delta}^{(2)})$, $\tau_C = R_C^2 / (6D_{\Delta}^{(2)})$.

$$\rho_{\Delta}(r|t, \tau) = G_S(r, r_0 | t - \tau) W(t - \tau) \times \exp \left[\frac{\tau - t}{\tau_{\Delta}} - \theta(t - \tau - \tau_T) \int_{\tau + \tau_T}^t \frac{4\pi D_{\Delta}^{(2)}}{\ln(D_{\Delta}^{(2)} \tau' / r_0^2)} \tilde{n}_T(t - \tau + \tau') d\tau' \right]; \quad (2.53)$$

$$G_S(r, r_0 | t) = \frac{1}{4\pi D_{\Delta}^{(2)} t} \exp \left(-\frac{r^2 + r_0^2}{4D_{\Delta}^{(2)} t} \right) I_0 \left(\frac{r r_0}{2D_{\Delta}^{(2)} t} \right). \quad (2.54)$$

Здесь $G_S(r, r_0 | t - \tau)$ – «полярная» функция Грина для уравнения диффузии на плоскости; $D_{\Delta}^{(2)}$ – соответствующий коэффициент диффузии $^1\Delta_g(\text{O}_2)$ -возбуждений в монослое; $I_0(x)$ – функция Бесселя мнимого аргумента.

Для расчета десорбционного потока вдоль нормали к поверхности используется модифицированный метод Крамерса [38], учитывающий нестационарность диффузионного потока через барьер. В рамках этого метода вероятность обнаружения частицы «под экраном» – т.е. внутри слоя толщиной b в момент времени t определяется формулой:

$$W(t - \tau) = \exp \left[-\tilde{\nu} S_C (r_C / R_C)^2 \int_0^{t-\tau} j(b, \xi; t') dt' \right] \times \exp \left[-\tilde{\nu} S_C [1 - (r_C / R_C)^2] \theta(t - \tau - \tau_C) \int_{\tau + \tau_C}^t j(b, \xi; t') dt' \right], \quad (2.55)$$

где

$$j(b, \xi, t - \tau) = -D_Z \left[\frac{\partial g}{\partial z} + \frac{1}{k_B T} \frac{\partial V}{\partial z} g(z, \xi, t - \tau) \right]_b -$$

одномерный поток частиц из потенциальной ямы, $g(z, \xi, t)$ – функция Грина уравнения Смолуховского для потенциала $V(z)$. Другой способ, основанный на уравнении Фоккера-Планка, был использован в [39] для решения задачи термодесорбции.

Таким образом, в рассматриваемом случае, в рамках принятых приближений осуществилась факторизация плотности вероятности $\rho_{\Delta}(r, t, \tau)$, с выделением множителя $W(t - \tau)$, ответственного за десорбцию. Однако, в отличие от ранее исследованных моделей [10-14], фактор (2.57) учитывает влияние на процесс молекулярного экрана, поскольку содержит в качестве параметров его структурные характеристики.

На рис. 2.38-2.40 представлены результаты измерений с помощью лазерного спектрохронографа сигналов свечения молекулярных люминесцентных зондов в ламинарных структурах, насыщаемых кислородом из атмосферы. На рис. 2.38 приведена серия кинетических кривых затухания фосфоресценции эритрозина в пористом слое сорбента силохром-80, покрытом экранирующей пленкой поливинилбутирала. Покрытие является кислородопроницаемым, и при различных давлениях воздуха над поверхностью образца наблюдаются изменения в кинетике тушения сигнала кислородом, более выраженные при высоких давлениях.

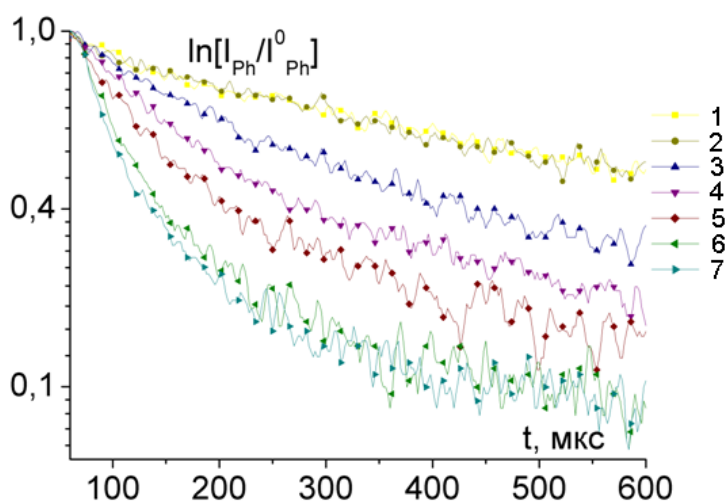


Рис. 2.38 Кинетика затухания фосфоресценции эритрозина, адсорбированного пористым слоем силохрома С-80, экранированного кислородопроницаемой пленкой поливинилбутирала (ПВБ) при различных давлениях воздуха над поверхностью образца. 1 — 0,001 атм, 2 — 0,01 атм, 3 — 0,1 атм, 4 — 0,2 атм, 5 — 0,4 атм, 6 — 0,8 атм, 7 — 1 атм

На рис. 2.39 приведены аналогичные кинетические кривые фосфоресценции, но без проникаемого экранирующего покрытия в виде пленки ПВБ. Наблюдается характерное «сжатие» кривых к предельной форме, отвечающей наиболее эффективному режиму тушения Т-возбуждений кислородом, вследствие незатрудненного доступа тушителей к центрам свечения.

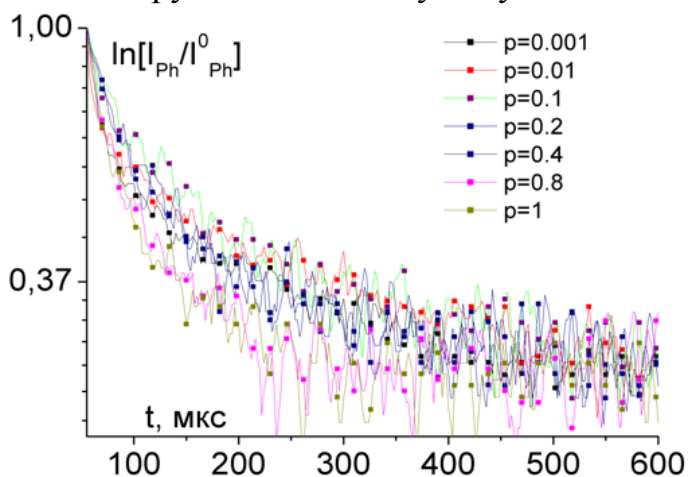


Рис. 2.39 Кинетика затухания фосфоресценции эритрозина в пористом слое сорбирующего слоя силохрома С-80 без экранирующего покрытия.

Аналогичное влияние оказывает экранирование на кинетику кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции эритрозина в силохроме (рис. 2.40). С одной стороны, ухудшается доступ атмосферного кислорода в окрашенный слой, но с другой — оказывается затрудненной и десорбция синглетно-

го кислорода в газовую фазу, т.е. возрастает вероятность латеральной кросс-аннигиляции в пористом слое.

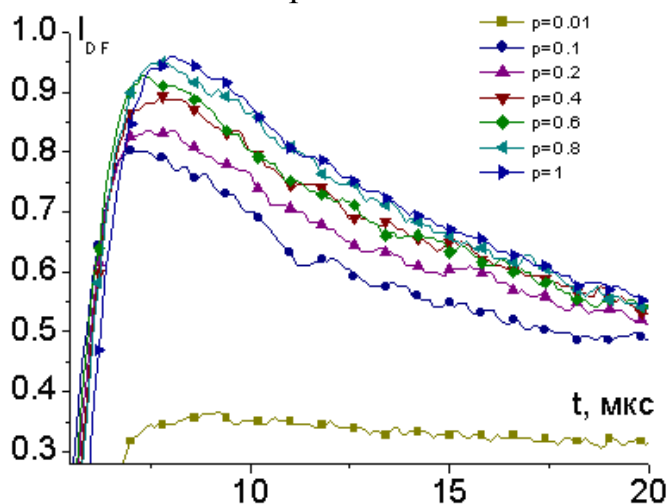


Рис. 2.40 Кинетика кислородоактивированной замедленной сценции эритрозина, адсорбированного пористым слоем силохрома С-80 и экранированного проницаемой пленкой поливинилбутирала. Цифры на графике (p) указывают давление воздуха над поверхностью образца (атм.).

На рис. 2.41 представлена эволюция функции $g_{\Delta}(r, t)$ распределения синглетного кислорода для экрана с размерами пор 1 нм и $R_{COR}=50$ нм. Наблюдается следующее поведение распределения $g_{\Delta}(r, t)$: с увеличением расстояния амплитуда функции $g_{\Delta}(r, t)$ падает, но при этом длительность затухания радиальных профилей увеличивается (кинетика кривой «затягивается»); влияние размера каналов резко возрастает с увеличением параметра r_c — радиуса лунки.

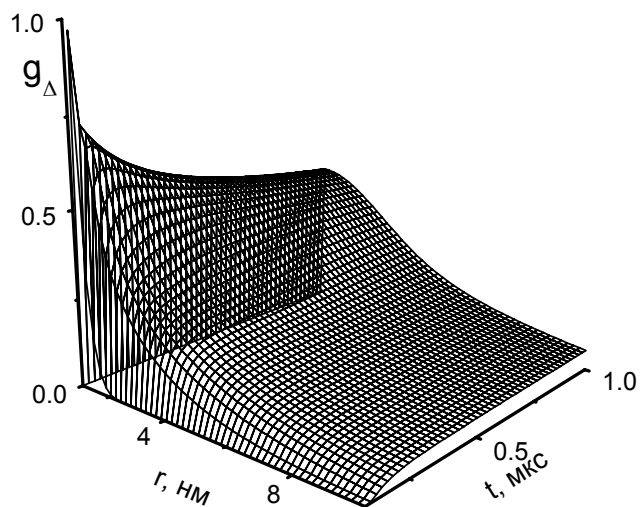


Рис. 2.41 Эволюция функции распределения синглетного кислорода для экрана с размерами пор 1 нм. Радиус корреляции лунок $R_{COR}=50$ нм

На рис. 2.42 приведены рассчитанные по приведенной здесь теоретической модели (формула (2.51)) кинетические кривые кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции экранированной ламинарной структуры, непосредственно измеряемые в эксперименте. Обращает внимание качественное сходство экспериментальных (рис. 2.40) и расчетных (рис. 2.42) графиков.

Из рисунка 2.42 видно, что с увеличением размера выходного канала незначительно уменьшается амплитуда сигнала свечения, но заметно сокращается его характерное время затухания. С увеличением радиуса лунок усиливается

отток молекул синглетного кислорода из окрашенной зоны, что приводит к уменьшению числа актов кросс-аннигиляции возбуждений. Вместе с тем уменьшается и эффективное время жизни возбужденных молекул O_2 в пористом слое планарной структуры.

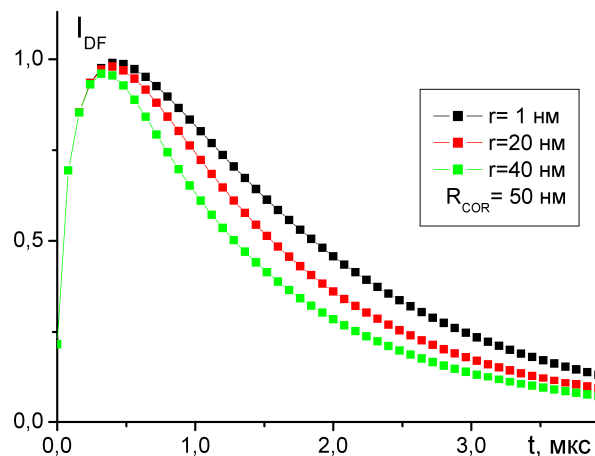


Рис. 2.42 Временная зависимость сигнала кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции молекулярных центров в пористой пленке, покрытой экраном с различными размерами выходных каналов

Литература к Главе 2

1. Гуринович Г.П. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1988. - Т.52. №4. -С. 785-790.
2. Кучеренко М.Г. Кинетика нелинейных фотопроцессов в конденсированных молекулярных системах. Оренбург: ОГУ. 1997. -386 с.
3. Кучеренко М.Г. О кинетике реакции синглетного кислорода с неподвижными сенсбилизаторами // Химическая физика. 2001. - Т. 20. -№3. -С. 33-38.
4. Kucherenko M.G., Ketsle G.A. Kinetics of the oxygen- induced luminescence of adsorbates on aluminium oxide films // Functional materials. 1996. -V.3. -№4. -P. 449-455.
5. Кучеренко М.Г., Сидоров А.В., Игнатьев А.А. Тез. докл. Второго междисципл. симпозиума «Фракталы и прикладная синергетика». М.: Изд-во МГОУ. 2001. -С. 167-169.
6. Кучеренко М.Г., Кецле Г.А. Подавление генерации синглетного кислорода мощным лазерным импульсом // Известия АН. Серия физ. 1999. -Т.63. -№6. -С. 1149-1154.
7. Кучеренко М.Г., Мельник М.П., Якупов Р.М. Кинетика люминесценции аннигилирующих центров в полимерах // Изв. АН СССР. Сер. физическая. 1989. - Т.54. -№3. С. -489-495.
8. Кучеренко М.Г., Мельник М.П., Якупов Р.М. Кинетика тушения люминесценции молекулярным кислородом в полимерах // Изв. вузов. Физика. 1990. - №7. -С. 127.; Деп. ВИНТИ 10.05.90, № 2499-В90.
9. Кучеренко М.Г. Кинетика реакции синглетного кислорода с неподвижными сенсбилизаторами // XI Симпозиум «Современная химическая физика». Туапсе: ИХФ РАН. 1999. -С. 26-28.
10. Кучеренко М.Г., Гуньков В.В., Чмерёва Т.М. Кинетика кислород- зависящих фотореакций в мономолекулярном слое Ленгмюра-Блоджетт // Вестник Оренбургского гос. университета. 2002. -№3. -С.159-165.
12. Кучеренко М.Г., Евсюткина И.В., Чмерева Т.М. и др. Лазерная кинетическая спектроскопия кислород-зависящих фотореакций в мономолекулярном слое Ленгмюра-Блоджетт. // Междунар. опт. конгресс «Оптика XXI век». Сборник трудов конфер. «Фундаментальные проблемы оптики». С.-Петербург. 17-19 октября 2000 г. -С. 114-116.
13. Кучеренко М.Г., Гуньков В.В., Чмерёва Т.М. Модель переноса энергии электронного возбуждения с участием молекулярного кислорода на поверхности твердого сорбента // Химическая физика. 2006. -Т. 25. -№8. -С. 88-96.
14. Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М. Индуцированная колебательными переходами десорбция возбужденных молекул кислорода из поверхностного моно- слоя // Вестник ОГУ. 2001. -№1(7). -С. 81-87.
15. Гардинер К.В. Стохастические методы в естественных науках. М.: Мир. 1986. -586 с.
16. Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М. Основы химической кинетики. М.: Мир. 1983. - 528 с
17. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.:

- Наука. 1982. -312 с.
18. *Бабичев А.П.* и др. Физические величины. Справочник. М.: Энергоатомиздат. 1991. -1232 с.
 19. *Чмерева Т.М., Кучеренко М.Г., Гуньков В.В.* Кинетика люминесценции красителей, промодулированная десорбцией молекул кислорода из поверхностного монослоя // Оптический журнал. 2002. -№7. -С. 5-9.
 20. *Гудман Ф., Вахман Г.* Динамика рассеяния газа поверхностью. - М.: Мир. 1980. - 382 с.
 21. *Гуськова Р.А., Федоров Г.Е., Белевич Н.П., Ахобадзе В.В., Иванов И.И.* Влияние липидных монослоев на диффузию кислорода через границу раздела воздух/вода // Биофизика. 2000. - Т. 45. -№4. -С. 654-659.
 22. *Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М., Гуньков В.В.* Влияние индуцированной фоновыми десорбции молекул кислорода с поверхности твердого тела на кинетику люминесценции адсорбатов. // Оптика и спектроскопия. 2006. -Т. 100. - №1. -С. 82-87.
 23. *Никитин Е.Е.* Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М.: Химия, 1970. - 453 с.
 24. *Дацюк В.В., Измайлов И.А., Кочелап В.А.*// Успехи физ. наук. 1998. -Т. 168. - № 4. -С. 439.
 25. *Борисов С.Ф., Балахонов Н.Ф., Губанов В.А.*, Взаимодействие газов с поверхностью твердых тел. М.: Наука, 1988. - 202 с.
 26. *Томашов Н.Д., Тюкина М.Н., Заливалов Ф.П.* Толстослойное анодирование алюминия и алюминиевых сплавов. М.: «Машиностроение», 1968. -157 с.
 27. *Штанько В.М., Животинский Э.А.* Электрохимическая обработка металлопродукции: справочник. - М.: Металлургия, 1986. - 336 с.
 28. *Páez M.A., Foong T.M., Ni C.T., Thomson G.E., Shumizu K., Habazaki H., Skeldon P., Wood G.C.* Barrier-type anodic film formation on Al-3.5 wt% Cu alloy. // Corrosion Science. 1996. -V. 38. -№ 1. -P. 59-72.
 29. *Itoh N., Tomura N., Tsuji T., Hongo M.* Strengthened porous alumina membrane tube prepared by means of internal anodic oxidation. // Microporous and mesoporous materials. 1998. -№20. -P. 333-337.
 30. *De Graeve, Terryn H., Thompson G.E.* Influence of heat transfer on anodic oxidation of aluminium. // Journal of Applied Electrochemistry. 2002. -№32: -P. 73-83,
 31. *Гуньков В.В.* Кинетика фото процессов в молекулярных системах на поверхностях твердых сорбентов. Автореф. дисс. ... канд. физ.-мат. наук. Москва. ИХФ РАН. 2007. -19 с.
 32. *Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М., Кислов Д.А. и др.* Создание функциональных наносистем на основе ячеистых структур оксида алюминия, заполненных окрашенными макромолекулярными цепями с селективным фотооткликом. Отчет о научной работе: Проект РФФИ № 08-02-99035-р_офи. 2010. - 56 с.
 33. *Кучеренко М.Г., Русинов А.П., Игнатьев А.А.* Кросс-аннигиляционная люминесценция молекулярных зондов на поверхности адсорбента экранированного кислородопроницаемой пленкой // Вестник ОГУ. 2006. -№5. - С.17-20.

34. *Кучеренко М.Г.* Учет межчастичных корреляций в кинетике фотореакций кислорода и органических люминофоров в полимерах // Химическая физика. 1993. -Т.12. -№12. -С. 1581-1589.
35. *Kucherenko M.G.* The Role of Spatial Correlations in Diffusion-controlled Luminescent Reactions // Chemical Physics. 1994. -V.179. - P. 279-286.
36. Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М., Гуньков В.В. Учет десорбции молекулярного кислорода при анализе люминесцентных сигналов адсорбатов // Труды третьей международной конференции «Фундаментальные проблемы оптики». С.-Петербург. 2004. СПб: СПбГУ ИТМО. - С. 319-321.
37. *Русинов А.П., Жолудь А.А., Кучеренко М.Г.* Кинетика сенсibilизированной фотохимической записи фазовых решеток в кислородопроницаемых полимерах. Секция 9. Вопросы фундаментальной и прикладной физики. Оренбург: ОГУ. 2006. -С. 74-80.
38. *Кучеренко М.Г.* К вопросу о кинетике молекулярной десорбции // Вестник Оренбургск. гос. ун-та. 2002. -№5 (15). - С. 92-97.
39. *Девятко Ю.Н., Маркун Ф.Н.* Влияние зависимости параметра затухания от расстояния до поверхности на кинетику термодесорбции // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2004. №5. - С. 61-64.

Глава 3

Кинетика кросс-аннигиляции локализованных электронных возбуждений в потенциальном поле стенок пористой наноструктуры

Процессы межмолекулярной передачи энергии и реакции в пористых наноструктурах привлекают в настоящее время пристальное внимание в связи с наметившимся бурным развитием нанотехнологий и многими мезоскопическими эффектами, обнаруженными в различных областях физики гетерогенных систем [1-2]. Для энергодинамики и кинетики химических превращений в ультрадисперсных материалах характерны флуктуационные и размерные эффекты, а также прямое влияние границ поверхностей наноячеек на элементарные акты между содержащимися в них молекулами посредством эффективного потенциального поля. Так, в [3] подробно исследована кинетика гибели броуновских частиц на ловушках в допороговых перколяционных системах для диффузионно-контролируемого режима. Было установлено, что так называемая «флуктуационная кинетика» [4-5] становится более отчетливо выраженной не только на далекой асимптотической стадии, но и в промежуточном временном интервале – если речь идет о реакциях в гетероструктурах. Вопросы перколяционного перехода и особенности молекулярного транспорта в нано- и субнанометровых каналах изучались авторами [6-8]. В [9-11] рассмотрены процессы тушения люминесценции молекулярным кислородом в силиконовых сорбентах со сложной структурой и выраженной морфологической иерархией пор.

Часто встречающимся в физике конденсированных молекулярных систем процессом, характеризующим особенности поверхностной диффузии малых молекул, их десорбции и междуячеечного транспорта, является кросс-аннигиляция электронных возбуждений, локализованных на подвижном и фиксированном носителе [12-13].

В данной главе представлено детальное описание кинетики кросс-аннигиляции электронных возбуждений, локализованных на адсорбированных молекулярных центрах сорта А и подвижных молекулах сорта В, способных диффундировать не только внутри наноячеек пористой матрицы, но и транспортировать возбуждения в смежные, перколяционно-связанные полости. Селективное возбуждение компонента А (лазерное фотоиницирование и т.п.) приводит к появлению на поверхности поры центров локализации энергии, запасенной на электронных степенях свободы адсорбата. Скорость $1/\tau_A$ внутрицентральной релаксации А-частиц предполагается достаточно низкой, так что успевают получить развитие межмолекулярная передача энергии электронного возбуждения от А к В, миграция активированных частиц В внутри поры и кросс-аннигиляция возбуждений сорта А и В друг с другом. Часто, в результате последней реакции кумуляции возбуждений на выходе возникает стартовое

флуорогенное состояние молекулы А (feedback mechanism). В [12-13] и приведенных там ссылках, исследованы конкретные системы, для которых описанный сценарий типичен и допускает надежную люминесцентную регистрацию его осуществления.

В первом параграфе рассматриваются процессы в изолированной нанопоре, заостряется внимание на пространственно-корреляционных эффектах и силовом воздействии со стороны стенок полости на мигрирующие молекулы. Во втором параграфе производится учет переходов подвижных молекул между порами. Далее и обсуждаются экспериментальные данные по регистрации кросс-аннигиляционных процессов в системах органический люминофор – O_2 в пористых стеклах и силихроме. Четвертый и пятый параграфы посвящены люминесценции красителей в порах с жидкокристаллическим наполнителем. В конце главы рассматривается статическая аннигиляция квазичастиц в полидисперсной наноструктуре.

3.1 Кросс-аннигиляция в сферических нанопорах при радиальной диффузии возбужденных молекул

3.1.1 Эволюция радиального распределения концентрации $^1\Delta_g$ - возбуждений в поле поверхности стенки

Кинетическое уравнение для сферически-симметричного радиального распределения концентрации синглетного кислорода в поре, начальное и граничные условия. Интенсивность кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции.

Рассмотрим сферическую нанополость радиуса R в конденсате и эффективное потенциальное поле V , создаваемое атомами матрицы внутри нее. Очевидно, что это поле при $r \leq R$ имеет соответствующую симметрию $V=V(|r|)$, и для непроницаемых границ полости (перколяционно допороговая система), оно носит отталкивательный характер при $r \rightarrow R$: $V(R) = \infty$. Тогда кинетическое уравнение вместе с начальным и граничным условиями для сферически-симметричного радиального распределения концентрации $n_\Delta(r, t)$ синглетного кислорода в поре может быть записано в виде

$$\frac{\partial}{\partial t} n_\Delta(r, t) = D_\Delta \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \left[\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{k_B T} \frac{\partial V}{\partial r} \right] n_\Delta(r, t) - \frac{1}{\tau_\Delta} n_\Delta(r, t) + J(r, t) \quad (3.1)$$

$$\begin{aligned} n_\Delta(r, 0) &= 0, & 0 < r < R, & \quad t = 0 \\ \left[\frac{\partial n_\Delta}{\partial r} + \frac{1}{k_B T} \frac{\partial V}{\partial r} n_\Delta(r, t) \right]_{r=R} &= 0, & r = R, & \quad 0 < t < \infty \\ n_\Delta(0, t) &< \text{const}, & r = 0 & \quad 0 < t < \infty \end{aligned} \quad (3.2)$$

Постоянные D_Δ и τ_Δ в (3.1) – коэффициент диффузии синглетного кислорода и время жизни его возбужденного состояния ($^1\Delta_g$) соответственно. Истоковый член

$$J(r,t) = K_\Sigma N_T(t) n_{ox} \frac{\delta(r-\rho)}{4\pi r^2}$$

в (3.1) представляет собой скорость производства $^1\Delta_g$ -возбуждений в результате безызлучательной передачи энергии от Т-центра к молекуле O_2 в невозбужденном $^3\Sigma_g^-$ -состоянии; K_Σ – константа скорости передачи энергии – удельный (т.е. в расчете на один центр) диффузионный поток невозбужденных молекул O_2 , с концентрацией n_{ox} , на возбужденные Т-центры, общим числом $N_T(t)$ в момент t в данной полости. Граничное условие на поверхности полости (3.2) с учетом резко возрастающей при $r \rightarrow R$ отталкивательной части потенциала $V(r)$ требует, чтобы выполнялось $n_\Delta(R,t) = 0$. По этой причине, в истоковом члене $J(r,t)$ учтено, что производство дельта-возбуждений происходит в сферическом слое пространства поры вблизи $\rho < R$. Функция $N_T(t)$ в приближении среднего поля удовлетворяет простому формально-кинетическому уравнению, решение которого представляется экспонентой: $N_T(t) = N_0 \exp(-\alpha t)$; $\alpha = 1/\tau_T + K_\Sigma n_{ox}$, τ_T – время жизни Т-центра.

При известном законе дезактивации Т-центров $N_T(t)$ интенсивность $I_{DF}(t)$ кросс-аннигиляционной люминесценции (замедленной флуоресценции) может быть записана в виде

$$I_{DF}(t) \sim K_\Delta N_T(t) \int_{R-b}^R n_\Delta(r,t) 4\pi r^2 dr. \quad (3.3)$$

Множитель K_Δ в (3.3) – константа скорости кросс-аннигиляции возбуждений; b – толщина приповерхностного слоя стенок поры, в котором лишь и возможно протекание реакции $A + B \rightarrow 0$. Важно отметить, что $R - b \leq \rho < R$, то есть генерация и аннигиляция возбуждений происходит в одном тонком слое вблизи границы поры. При малой интенсивности накачки, когда $\langle N_0 \rangle \ll \langle n_{ox} \rangle V_R$, неоднородность радиального распределения невозбужденных молекул O_2 можно не учитывать, в то время как детали кинетики $n_\Delta(r,t)$ важны в формировании импульса свечения (3.3).

Аналитическое решение (3.1) для потенциала $V(r)$ произвольного вида не представляется возможным, поэтому будет построено численное решение и проведено обсуждение наиболее характерных типов эффективных поверхностных потенциалов, прежде всего отталкивательного потенциала абсолютно твердой стенки. Как будет показано в следующем разделе, принятые модельные

ограничения дают возможность далеко продвинуться в построении аналитического решения задачи.

3.1.2 Потенциал твердой стенки: свободная диффузия молекул в полости и отражение их на границе

Аналитическое решение кинетического уравнения для сферически-симметричного радиального распределения концентрации синглетного кислорода в поре в случае модельного потенциала твердой стенки.

В простейшем случае взаимодействие молекул кислорода с поверхностью наноячейки учитывается посредством модельного потенциала твердой стенки. Для потенциала твердой стенки выполняется $V(r) = 0$, при $0 < r < R$ – в объеме поры частицы являются свободными, и $V(r) = \infty$ при $r = R$. Граничная поверхность поры является абсолютно отражающей, поэтому $\nabla n_{\Delta}(r, t)|_R = 0$. Вводя новую функцию $w(r, t)$ соотношением $n_{\Delta} = [w(r, t)/r] \exp(-t/\tau_{\Delta})$, получаем для нее из (3.1) одномерное уравнение диффузии с источником

$$\frac{\partial w}{\partial t} = D_{\Delta} \frac{\partial^2 w}{\partial r^2} + K_{\Sigma} N_T(t) n_{ox} \frac{\delta(r - R)}{4\pi r} \exp\left(\frac{t}{\tau_{\Delta}}\right) \quad (3.4)$$

и краевыми условиями из (3.2)

$$w(r, 0) = 0; \quad \left(\frac{\partial w}{\partial r}\right)_R - \frac{1}{R} w(R, t) = 0. \quad (3.5)$$

Решение задачи (3.4)-(3.5) находим стандартными методами, а для функции $n_{\Delta}(r, t)$ получаем

$$\begin{aligned} n_{\Delta}(r, t) = & \frac{K_{\Sigma} n_{ox} N_0}{(4/3)\pi R^3} \frac{[\exp(-\alpha t) - \exp(-t/\tau_{\Delta})]}{1/\tau_{\Delta} - \alpha} + \\ & + \frac{K_{\Sigma} n_{ox} N_0}{2\pi R} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(1 + \lambda_k^2 R^2)}{\lambda_k^2 R^2} \frac{\{\exp(-\alpha t) - \exp[-(\lambda_k^2 D_{\Delta} + 1/\tau_{\Delta})t]\}}{\lambda_k^2 D_{\Delta} + 1/\tau_{\Delta} - \alpha} \frac{\sin(\lambda_k R)}{R} \frac{\sin(\lambda_k r)}{r}. \end{aligned} \quad (3.6)$$

Постоянные параметры в (3.6): $\alpha = 1/\tau_T + K_{\Sigma} n_{ox}$ – константа скорости дезактивации Т-центров в поре, при наличии там молекул O_2 ; $\lambda_k > 0$ – собственные значения задачи (3.4)-(3.5), являющиеся корнями уравнения $\operatorname{tg}(\lambda_k R) = \lambda_k R$.

Первое слагаемое в правой части (3.6), отвечающее собственному значению $\lambda_0 = 0$, в точности совпадает с решением рассматриваемой задачи, построенным на основе формально-кинетического подхода [12]

$$n_{\Delta}^{fk}(t) = \frac{K_{\Sigma} n_{ox} n_0}{(1/\tau_{\Delta} - \alpha)} \left[\exp(-\alpha t) - \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\Delta}}\right) \right]. \quad (3.7)$$

Таким образом, учет гетерогенности системы приводит к структуре решения в виде ряда по собственным функциям задачи. При этом осуществляется адекватное описание особенностей динамики пространственного распределения реагентов. В случае эффективной диффузии, при выполнении неравенства $\lambda_1^2 D_{\Delta} \gg |1/\tau_{\Delta} - \alpha|$ распределение синглетного кислорода в поре становится близким к однородному, и для населенности $n_{\Delta}(t)$ можно использовать формально-кинетическое решение (3.7).

Простая форма используемого в данном разделе потенциала позволяет упростить и граничное условие: теперь можно считать, что генерация и аннигиляция возбуждений происходят на поверхности сферы S_R радиуса R . Это не приводит к каким-либо математическим противоречиям, поскольку в новом варианте $n_{\Delta}(R, t) \neq 0$. Интенсивность $I_{DF}(t)$ кросс-аннигиляционной люминесценции для поры со свободной диффузией молекул O_2 может быть определена в такой модели как произведение локальных концентраций

$$I_{DF}(t) \sim 4\pi R^2 b K_{\Delta} N_T(t) n_{\Delta}(R, t). \quad (3.8)$$

Временные функции $N_T(t)$ и $n_{\Delta}(R, t)$ в (3.8) параметрически зависят от начального числа возбуждений $N_T(t)$ и концентрации кислорода n_{ox} в данной поре. Указанные параметры являются случайными величинами, и результирующие сигналы $I_{DF}(t)$ от системы пор определяются статистическими распределениями этих величин. Подробнее, и в более общей постановке, этот вопрос будет рассматриваться в разделе 3.3, где наряду со случайными реализациями таких распределений будет учитываться их динамика.

3.1.3 Анализ населенностей и люминесцентного отклика в модели свободной миграции кислорода в поре. Модель радиальной диффузии кислорода в поле стенок нанополости

Результаты расчетов радиального распределения синглетного кислорода в поре в модели свободной миграции. Численные решения кинетического уравнения для сферически-симметричного радиального распределения концентрации синглетного кислорода в поре в случае эффективного потенциала сферической поверхности, полученного в континуальном приближении, и в случае модельного двумерного потенциала.

Эволюция радиального распределения $n_{\Delta}(r, t)$, вычисленная на основе выражения (3.6), представлена на рисунках 3.1 и 3.2. В качестве иллюстрации рассматривалась монодисперсная крупнопористая система с $R=30$ нм и коэф-

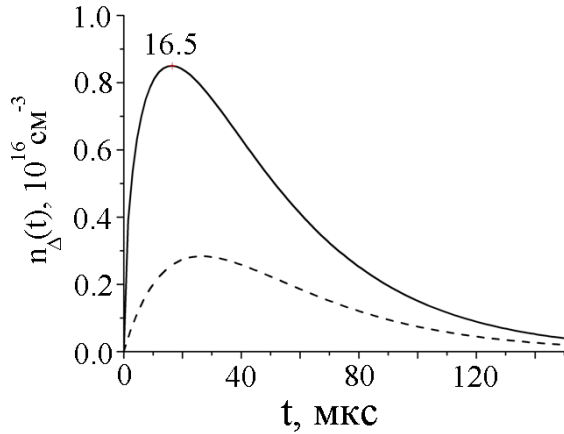


Рис. 3.1 Зависимость от времени концентрации Δ -кислорода: $n_{\Delta}(R, t)$ у поверхности поры – сплошная кривая и формально-кинетическое решение $n_{\Delta}(t)$ – штриховая кривая.

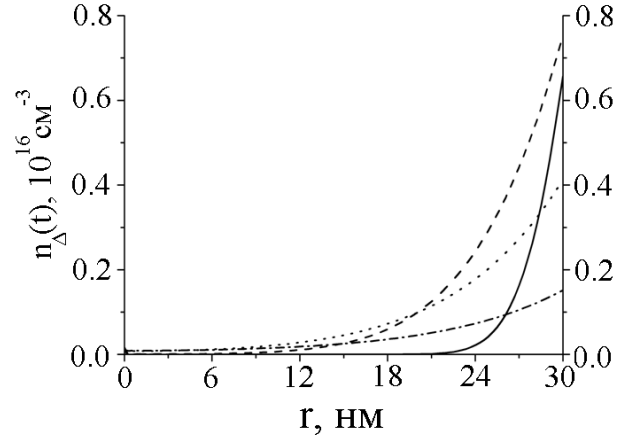


Рис. 3.2 Радиальное распределение концентрации Δ -кислорода $n_{\Delta}(r, t)$ для разных моментов времени: сплошная кривая $t = 5$ мкс, штриховая кривая $t = 30$ мкс, пунктирная кривая $t = 60$ мкс, штрихпунктирная кривая $t = 100$ мкс.

фициентом радиальной диффузии синглетного кислорода $D_{\Delta} \sim 10^{-8}$ см²/с. Остальные параметры модели при расчетах брались следующими $K_{\Sigma} = K_{\Delta} = 4\pi R_r D_{\Delta}$, $b = 0,1$ нм, $\tau_{\Delta} = 20$ мкс, $\tau_T = 1$ мс, $n_{ox} = 30$, $n_0 = 10$.

Аналогичные расчеты были проделаны при значениях коэффициента диффузии $D_{\Delta} \sim 10^{-7}$ см²/с и $D_{\Delta} \sim 10^{-6}$ см²/с. Результаты показывают, что с ростом коэффициента диффузии кривая $n_{\Delta}(t)$ приближается к $n_{\Delta}(R, t)$ и их максимумы сдвигаются вправо. Также с ростом коэффициента диффузии наблюдается более быстрое выравнивание концентрации дельта-кислорода по радиусу поры.

В порах ультрадисперсной структуры, с характерным радиусом нанометрового масштаба, влияние поля стенок полости будет ощутимым в любой ее точке. Другими словами, в порах столь малого радиуса весь объем нанополости является приповерхностной зоной. Эффективный потенциал $V(r)$ сферической поверхности, сформированный в результате суперпозиции парных атом-атомных потенциалов 6-12 Леннарда-Джонса в континуальном пределе имеет вид (1.140)

$$V(r) = \frac{\pi \nu a^3}{3} V_0 \left(\frac{a}{r} \right) \times \left\{ \frac{a^8}{30} \left[\frac{(9R-r)}{(R-r)^9} - \frac{(9R+r)}{(R+r)^9} \right] - a^2 \left[\frac{(3R-r)}{(R-r)^3} - \frac{(3R+r)}{(R+r)^3} \right] \right\}. \quad (3.9)$$

Постоянные a и V_0 в (3.9) – параметры парного ЛД-потенциала. Расстояние $r \leq R$ отсчитывается от центра сферы радиуса R ; ν – концентрация атомов

среды, охватывающей полость. При $R \rightarrow \infty$ и $z=R-r$ получаем закон 9-3. При $r \rightarrow 0$ потенциал (3.9) перестает зависеть от r и принимает значение

$$V(r \rightarrow 0) = \frac{16}{3} \pi \nu a^3 V_0 \left(\frac{a}{R} \right)^3 \left[\frac{1}{3} \left(\frac{a}{R} \right)^6 + 1 \right].$$

В отличие от случая плоской поверхности потенциальная яма вида (3.9) очень узкая, и расположена близко к границе поры (рис. 3.3).

Потенциал (3.9) нельзя рассматривать как формирующий бистабильные состояния, несмотря на наличие потенциальной ямы и барьера с максимумом при $r=0$, поскольку пространственная специфика рассматриваемого случая допускает посещение всех точек области ямы (приповерхностный сферический слой) в обход барьера. Однако истинно бистабильный потенциал может быть образован аналогично случаю плоской поверхности добавлением барьерной части к потенциалу участка стенки полости. Результирующее поле образуется

в результате суперпозиции таких «барьерных» полей, а эффективный потенциал полости приобретает двумный вид – две несвязные трехмерные пространственные области пониженной потенциальной энергии (рис. 3.3). Физической причиной образования барьера может явиться наличие в полости мономолекулярного «экранирующего» покрытия из поверхностно-активных молекул.

Модельный двумный потенциал можно выбрать, например, в виде следующей суммы

$$V_2(r) = V(r) + V_b [(R-r)/L]^2 \exp[-(R-r)/L], \quad (3.10)$$

где $V(r)$ – потенциал (3.9). В этом случае важен учет не только уходов молекул из приповерхностной ямы, но и их возвратов в нее из центральной зоны. Модулирование кинетики поверхностных реакций в порах будет осуществляться под влиянием таких межъямных переходов.

На рис 3.4 представлены результаты численного решения уравнения (3.1) с потенциалом (3.9). Расчеты проводились при следующих параметрах модели: радиус поры $R = 2$ нм, $R_0 = 1.83$ нм, число молекул кислорода в поре $N_{ox} = 10$, число триплетных центров в поре $N_0 = 2$, глубина ямы межмолекулярного потенциала Леннарда-Джонса $V_0 = 3.35 \cdot 10^{-2}$ эВ и равновесное расстояние $a = 2,5$ А, коэффициент диффузии $D_\Delta = 10^{-7}$ см²/с, константа скорости переда-

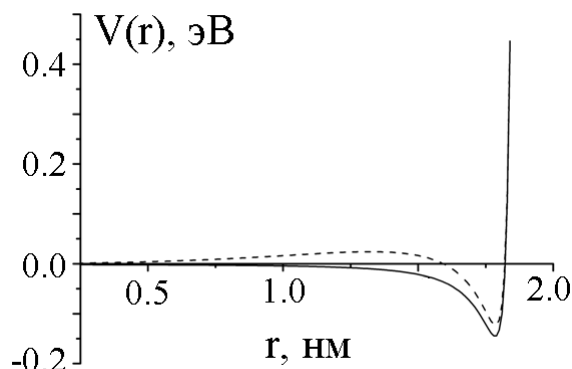


Рис. 3.3 Потенциал поля внутри сферической полости. Сплошная кривая – потенциал (3.9), штриховая кривая – двумный потенциал (3.10)

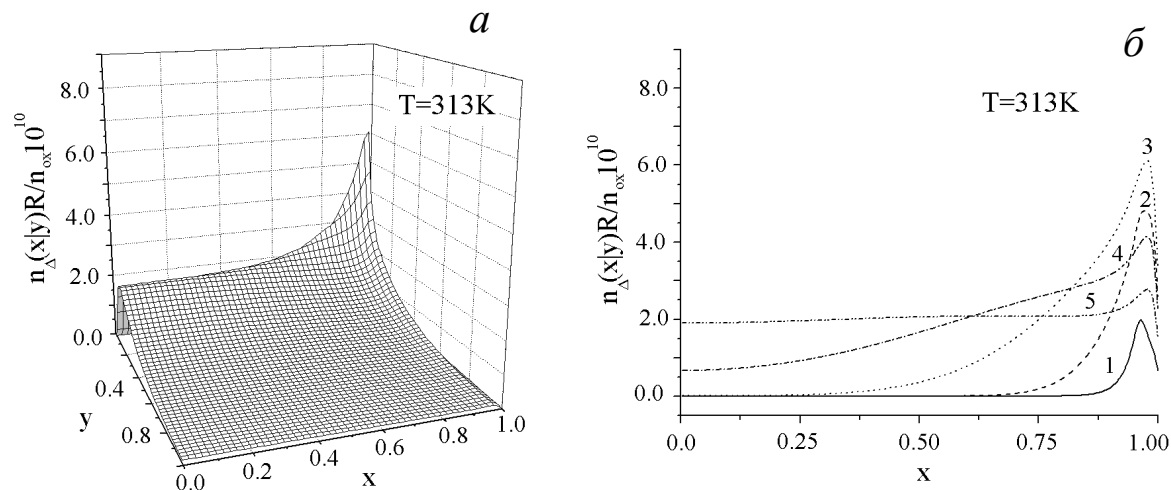


Рис. 3.4 Распределение синглетного кислорода в поре для потенциала (3.9). *а* – пространственно-временное распределение, *б* – пространственные распределения для разных моментов времени: 1 – $y = 10^{-3}$, 2 – $y = 2.5 \cdot 10^{-3}$, 3 – $y = 10^{-2}$, 4 – $y = 2.5 \cdot 10^{-2}$, 5 – $y = 5 \cdot 10^{-2}$

чи энергии $K_{\Sigma} = 5 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{с}$, времена жизни дельта-кислорода и триплетного центра $\tau_{\Delta} = 20 \text{ мкс}$ и $\tau_T = 760 \text{ мкс}$, температура системы $T = 313K$. На графиках $x = r/R$ - обезразмеренное расстояние от центра поры, $y = t/\tau_{\Delta}$ - обезразмеренное время.

Из графиков виден рост генерации синглетного кислорода в приповерхностной области в начальные моменты времени с последующим выравниванием концентрации по радиусу поры. Проведенные расчеты при других значениях параметров показывают, что с уменьшением температуры системы наблюдается увеличение концентрации синглетного кислорода в приповерхностной области и более медленное выравнивание, что объясняется уменьшением коэф-

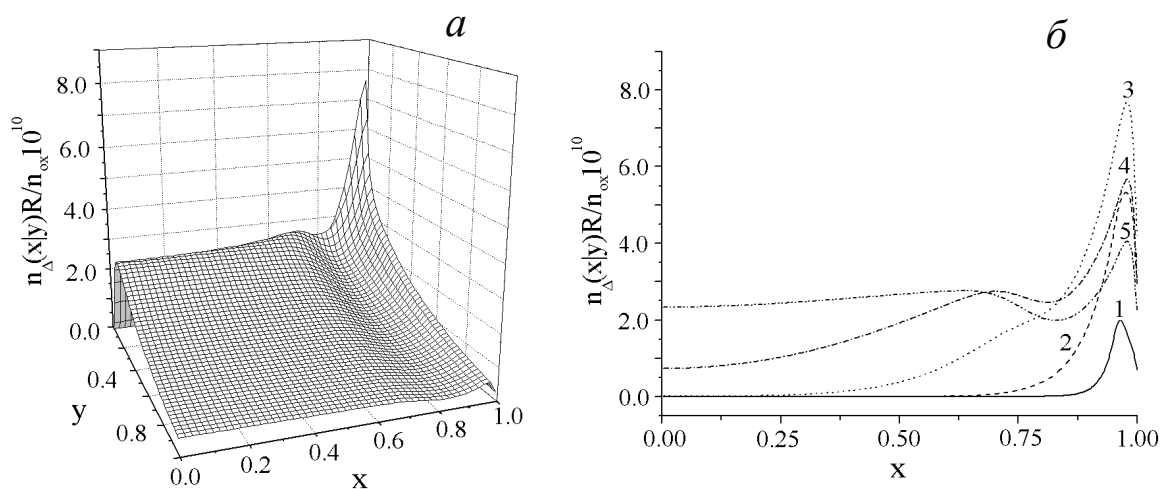


Рис. 3.5 Распределение синглетного кислорода в поре для потенциала (3.10). *а* – пространственно-временное распределение, *б* – пространственные распределения для разных моментов времени: 1 – $y = 10^{-3}$, 2 – $y = 2.5 \cdot 10^{-3}$, 3 – $y = 10^{-2}$, 4 – $y = 2.5 \cdot 10^{-2}$, 5 – $y = 5 \cdot 10^{-2}$

фициента диффузии. Это подтверждается расчетами с разными коэффициентами диффузии. Увеличение константы скорости передачи энергии также приводит к увеличению концентрации синглетного кислорода в приповерхностной области.

На рис 3.5 изображены аналогичные зависимости для двукратного потенциала (3.10). Из рисунка видно, что с течением времени на некотором расстоянии от стенок поры формируется провал концентрации Δ - кислорода, что связано с наличием в этой области потенциального барьера.

3.2 Латеральная диффузия молекул в приповерхностном слое и десорбция во внутреннюю область ячейки

3.2.1 Эволюция радиального распределения в поле поверхности сферической стенки

Учет влияния актов десорбции молекул синглетного кислорода во внутреннюю область поры. Кинетическое уравнение для плотности вероятности обнаружения дельта-возбуждения в некоторой точке в определенный момент времени, начальное и граничные условия. Вероятность пребывания частицы в приповерхностном слое.

Кинетика реакций в нанопорах имеет ту особенность, что реагенты значительную часть времени до завершения процесса находятся в поле поверхности полости. Кроме того, собственно реакция происходит на самой поверхности, а это определяет специфику ее ускорения посредством миграции частиц в двух возможных проявлениях: (i) молекулы хотя бы одного из реагентов могут участвовать в поверхностной (латеральной) диффузии, образуя *двумерный газ*; (ii) радиальная локализация молекул в приповерхностной зоне может прерываться актами десорбции, т.е. ухода частиц в объемную газовую фазу.

Представляется, что в большинстве случаев эти две стадии протекают независимо друг от друга. Тогда учет убыли числа частиц за счет самой реакции, и в результате собственного их распада, может быть произведен в рамках одной стадии (собственно реакционной, т.е. поверхностной), а десорбция молекул и их возврат в приповерхностную область могут быть рассмотрены как сугубо кинематическая проблема.

Объединение обеих стадий в описании результирующей кинетики будет представлять собой достаточно формальную процедуру. Связующей величиной двух миграционных режимов в пространстве различной размерности ($d=2, R(\theta, \varphi) \in S_R$ и $d=1, r \perp S_R$) является вероятность W нахождения (присутствия) частицы – реагента в приповерхностном слое толщиной b в момент времени t , если она *достоверно* возникла в этом слое в момент τ : $W = W(t - \tau)$. Включение этой вероятности в уравнения поверхностной кинетики позволяет произвести адекватный учет влияния актов десорбции (и возврата) на процесс.

Временная зависимость вероятности $W(t)$ в поле $V(r)$ сорбирующей поверхности поры может быть найдена на основе радиального распределения молекул в сферической наноячейке.

Для плотности вероятности $g(r, \rho; t)$ обнаружить дельта - возбуждение в точке r в момент t , если оно возникло в приповерхностном слое с координатой ρ в момент $t=0$ можем записать уравнение, аналогичное (3.1)

$$\frac{\partial}{\partial t} g(r, \rho; t) = D_{\Delta} \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \left[\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{k_B T} \frac{\partial V}{\partial r} \right] g(r, \rho; t), \quad (3.11)$$

$$\begin{aligned} g(r, \rho; 0) &= \frac{\delta(r - \rho)}{4\pi r^2}, & 0 < r < R, \quad t = 0 \\ \left[\frac{\partial g}{\partial r} + \frac{1}{k_B T} \frac{\partial V}{\partial r} g(r, \rho; t) \right]_{r=R} &= 0, & r = R, \quad 0 < t < \infty \\ g(0, t) &< \text{const}, & r = 0 \quad 0 < t < \infty \end{aligned} \quad (3.12)$$

Таким образом, плотность вероятности $g(r, \rho; t)$ представляет собой функцию Грина задачи (3.11)-(3.12). Вероятность $W(t)$ пребывания частицы в приповерхностном слое толщиной b определяется интегралом

$$W(t) = \int_{R-b}^R g(r, \rho; t) 4\pi r^2 dr. \quad (3.13)$$

Она не убывает до нуля с течением времени, а приходит к равновесному значению $W \rightarrow W_{eq}$, отвечающему больцмановскому распределению населенности g_{eq} в яме

$$W_{eq} = \int_{R-b}^R g_{eq}(r) 4\pi r^2 dr, \quad (3.14)$$

где

$$g_{eq}(r) = \frac{\exp[-V(r)/k_B T]}{\int_0^R \exp[-V(r)/k_B T] 4\pi r^2 dr}. \quad (3.15)$$

В случае потенциала твердой стенки функция $g_{hw}(r, \rho; t)$ совпадает с $G(r, \rho; t)$ и может быть записана в виде

$$G(r, \rho; t) = \frac{3}{4\pi R^3} \left[1 + \frac{2}{3} \frac{R^2}{r\rho} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(1 + \lambda_k^2 R^2)}{\lambda_k^2 R^2} \sin(\lambda_k \rho) \sin(\lambda_k r) \exp(-\lambda_k^2 D t) \right], \quad (3.16)$$

где $\lambda_k > 0$ те же собственные числа, что и в (3.6). Асимптотическая стадия релаксации определяется первым ненулевым собственным значением λ_1 :

$$G(r, \rho; t) = \frac{3}{4\pi R^3} \left[1 + \frac{2(1 + \lambda_1^2 R^2)}{3\lambda_1^2 r \rho} \sin(\lambda_1 \rho) \sin(\lambda_1 r) \exp(-\lambda_1^2 D t) \right].$$

Как и должно быть, функция Грина $G(r, \rho; t)$, определяемая (3.16), в любой момент времени t (включая точки 0 и ∞) удовлетворяет условию нормировки

$$\int_0^R G(r, \rho; t) 4\pi r^2 dr = 1. \quad (3.17)$$

Решение (3.16) может быть использовано для построения приближенных плотностей вероятностей $g(r, \rho; t)$ в «гладкорельефных» потенциалах методами, изложенными в [2].

3.2.2 Кинетика дезактивации возбужденных центров, ускоренная латеральной миграцией тушителей. Анализ процесса в пространстве угловых переменных

Кинетическое уравнение для угловой плотности вероятности и его решение во втором порядке теории возмущений. Удельная скорость реагирования частиц, перемещающихся по поверхности. Кинетическое уравнение для концентрации триплетных возбуждений и его решение. Результаты расчетов кинетики дезактивации возбужденных центров и ее зависимость от количества тушителей.

Для нахождения удельной скорости $K(t)$ реагирования частиц, перемещающихся по поверхности сферы и взаимодействующих с неподвижными стоками на поверхности сферы, может быть использован метод Смолуховского с очевидными модификациями. Следуя указанному подходу, рассмотрим процесс захвата подвижных молекул единственной ненасыщаемой ловушкой. В традиционном подходе ловушечный центр окружается абсолютно поглощающей границей, по достижению которой происходит захват броуновской частицы. Взамен такого – контактного реагирования будем рассматривать дистанционное взаимодействие между частицей и ловушкой, считая последнюю точечной. Таким образом, реакция гибели на стоке возможна и для удаленных от него частиц, хотя и с меньшей вероятностью $\tilde{U}(\rho)$, где $\rho = R\sqrt{2(1 - \cos \vartheta)}$ – кратчайшее расстояние (хорда) между частицей и стоком. Аксиальная симметрия задачи определяет зависимость функции распределения $f(\vartheta, t)$ – угловой плотности вероятности, лишь от одной угловой переменной ϑ .

Считая латеральное движение молекул в приповерхностном слое свободным, для плотности вероятности $f(\vartheta, t)$ можем записать следующее уравнение диффузии с реакцией

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\vartheta, t) = \hat{\mathcal{R}} f(\vartheta, t), \quad (3.18)$$

$$\hat{\mathcal{R}} = D_{\Sigma} \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} - U(\vartheta).$$

Для реакций переноса электрона и обменно-резонансных реакций передачи энергии электронного возбуждения между молекулами с изменением локальной спиновой мультиплетности скорость элементарного акта $\tilde{U}(\rho)$ представляется экспоненциальной зависимостью [14]

$$\tilde{U}(\rho) = U_0 \exp[-2\rho(\vartheta)/L] = U(\vartheta) = U_0 \exp\left[-\frac{4R}{L} \sin(\vartheta/2)\right]. \quad (3.19)$$

Начальное распределение $f(\vartheta, 0)$ можно выбрать однородным, как и в традиционной задаче Смолуховского: $f(\vartheta, 0) = 1/(4\pi)$. Доступность всех точек сферы для блуждающих молекул позволяет использовать для построения аналитического решения задачи набор сферических функций $Y_l(\vartheta)$: $f(\vartheta, t) = \sum a_l(t) Y_l(\vartheta)$. Однако, определить в общем виде время-зависящие факторы $a_l(t)$ этого набора затруднительно. Мы ограничим анализ проблемы предельным случаем малых скоростей перехода U , для которого возможно использование теории возмущений. Схожая в математическом плане ситуация рассматривалась в [12] при описании стереоспецифической передачи энергии к вращающимся акцепторам. В [12] была развита теория возмущений второго порядка, которая с несущественными изменениями может быть использована в рассматриваемом случае.

При слабом реагировании блуждающая частица может без последствий многократно «проскакивать» зону стока. При контактном взаимодействии на граничной поверхности этой ситуации отвечает постановка граничного условия «серой сферы» [3, 14]. Малым параметром задачи становится отношение коэффициентов $\eta = U_0 / D_{\Sigma} \ll 1$. Тогда искомое решение уравнения (3.18) может быть представлено в виде ряда по сферическим функциям $Y_l(\vartheta)$ с поправками теории возмущений второго порядка

Удельная скорость реакции $K(t)$ определяется через плотность вероятности $f(\vartheta, t)$ и скорость U элементарного акта следующим соотношением

$$K(t) = \int_{4\pi} U(\vartheta) f(\vartheta, t) d\Omega. \quad (3.20)$$

Функция $K(t)$ отражает особенности кинематики и взаимодействия реагентов и позволяет записать уравнение для среднеобъемной (поверхностной) плотности Т-центров в виде

$$\frac{d}{dt} n_T = -\frac{1}{\tau_T} n_T(t) - n_T(t) N_{ox} \int_{4\pi} U(\mathcal{Q}) f(\mathcal{Q}, t) d\Omega.$$

Решение этого уравнения находится элементарно

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

При малом втором слагаемом в скобках все выражение может быть экспоненциализовано, что приводит к общераспространенной форме закона дезактивации возбуждений акцепторами. К тому же результату приходим и в самосогласованной постановке задачи: когда вместо функции $n_0 \exp(-t / \tau_T)$ в кинетическом уравнении для $n_T(t)$ записываем искомую величину $n_T(t)$.

Однако в используемом далее подходе, впервые изложенном в [12], формирование наблюдаемых осуществляется не на основе средних концентраций молекул, а непосредственно, с помощью парных распределений и корреляционных функций, которые будут введены ниже.

Решение уравнения (3.18) во втором порядке теории возмущений по малому параметру η может быть записано в виде

$$f(\mathcal{Q}, t) = \sum_l C_l \exp(-\varepsilon_l t) \left[Y_l(\mathcal{Q}) + \sum_k 'a_{kl}^{(1)} Y_k(\mathcal{Q}) + \Psi_l^{(2)} \right], \quad (3.21)$$

где $\varepsilon_l = \varepsilon_l^{(0)} + \varepsilon_l^{(1)} + \varepsilon_l^{(2)}$ собственные значения оператора $\hat{\mathfrak{R}}$ с поправками до второго порядка включительно; $\Psi_l^{(2)}$ - поправки второго порядка к собственным функциям оператора $\hat{\mathfrak{R}}$. Как уже отмечалось выше, начальное распределение $f(\mathcal{Q}, 0)$ выбирается однородным: $f(\mathcal{Q}, 0) = 1/(4\pi)$. Тогда для всех времен t , включая и асимптотическую стадию, для коэффициентов C_l из (3.21) выполняется $C_0 \cong 1$, $C_l \ll 1$ ($l \neq 0$). Это автоматически означает, что из $\Psi_l^{(2)}$ следует учитывать лишь поправки к состоянию с $l=0$, что позволяет записать $\Psi_0^{(2)}$ в виде

$$\Psi_0^{(2)} = -\frac{1}{2} \sum_s ' \frac{|\langle 0|U|S \rangle|^2}{(\varepsilon_s^{(0)} - \varepsilon_0^{(0)})^2} Y_0.$$

Для C_l получаем

$$C_0^{(2)} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} \left[1 - \frac{1}{2} \sum_S (a_{0S}^{(1)})^2 \right], \quad C_l^{(1)} = C_0 a_{0l}^{(1)} \quad (l \neq 0);$$

$$a_{0l}^{(1)} = \langle 0 | U | l \rangle / (\varepsilon_l^{(0)} - \varepsilon_0^{(0)}).$$

Умножая (3.21) на $U(\mathcal{G})$ и интегрируя по угловым переменным, получаем

$$K(t) = \sum_l C_l \exp(-\varepsilon_l t) \left[\left(1 - \frac{1}{2} \sum_S \frac{|\langle l | U | S \rangle|^2}{\varepsilon_S^{(0)} - \varepsilon_l^{(0)}} \right) q_l + \sum_k a_{kl}^{(1)} q_k \right], \quad (3.22)$$

где интегралы

$$q_l = \int_{4\pi} U(\mathcal{G}) Y_l(\mathcal{G}) d\Omega$$

в свою очередь могут быть записаны как матричные элементы оператора U : $q_l = \sqrt{4\pi} \langle 0 | U | l \rangle$. Таким образом, удельная скорость $K(t)$ полностью определяется матричными элементами $\langle k | U | l \rangle$, которые могут быть вычислены аналитически. Убывающая со временем до нуля скорость $K(t)$ отражает факт убыли числа Т-центров в поре.

Расчет собственных значений ε_l оператора $\hat{\mathfrak{H}}$ осуществляется следующим образом. Для $l=0$ учитываются поправки первого и второго порядка $\varepsilon_0 = \varepsilon_0^{(0)} + \varepsilon_0^{(1)} + \varepsilon_0^{(2)}$:

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

При $l \neq 0$ (фактически это только 1 и 2) достаточно ограничиться первым приближением: $\varepsilon_l = \varepsilon_l^{(0)} + \langle l | U | l \rangle = D_\Sigma l(l+1) + \langle l | U | l \rangle$.

При $L/R \ll 1$, т.е. при R от 1 нм и выше матричные элементы $\langle k | U | l \rangle$ хорошо аппроксимируются простой формулой

$$\langle k | U | l \rangle \approx U_0 \sqrt{(2k+1)(2l+1)} (L/R)^2 / 8.$$

В этом приближении

$$\varepsilon_0 = \frac{U_0}{8} \left(\frac{L}{R} \right)^2 \left[1 - \frac{7}{24} \left(\frac{U_0}{D_\Sigma} \right) \left(\frac{L}{R} \right)^2 \right],$$

$$\varepsilon_1^{(1)} = 2D_\Sigma + (3/8)U_0(L/R)^2; \quad \varepsilon_2^{(1)} = 6D_\Sigma + (5/8)U_0(L/R)^2.$$

Лишь в субнанометровых порах необходимо пользоваться более точными выражениями, которые мы не приводим здесь из-за их громоздкости.

В результате расчетов были получены временные зависимости концентрации неподвижных возбужденных центров, находящихся на поверхности сферической поры в присутствии тушителей, совершающих диффузионное движение по этой поверхности. Кривые на рис. 3.6 получены для обменного механизма переноса энергии при следующих параметрах: $R = 2$ нм, $L = 0.1$ нм, $\tau_T = 760$ мкс, $D = 10^{-5}$ см²/с, $U_0 = 10^7$ с⁻¹.

На рисунках видна сильная зависимость кинетики дезактивации возбужденных центров от количества тушителей N_{ox} . В ходе расчетов также обнаружено существенное влияние эффективной скорости переноса U_0 на вид кривых $n_T(t)$ и слабое влияние коэффициента диффузии.

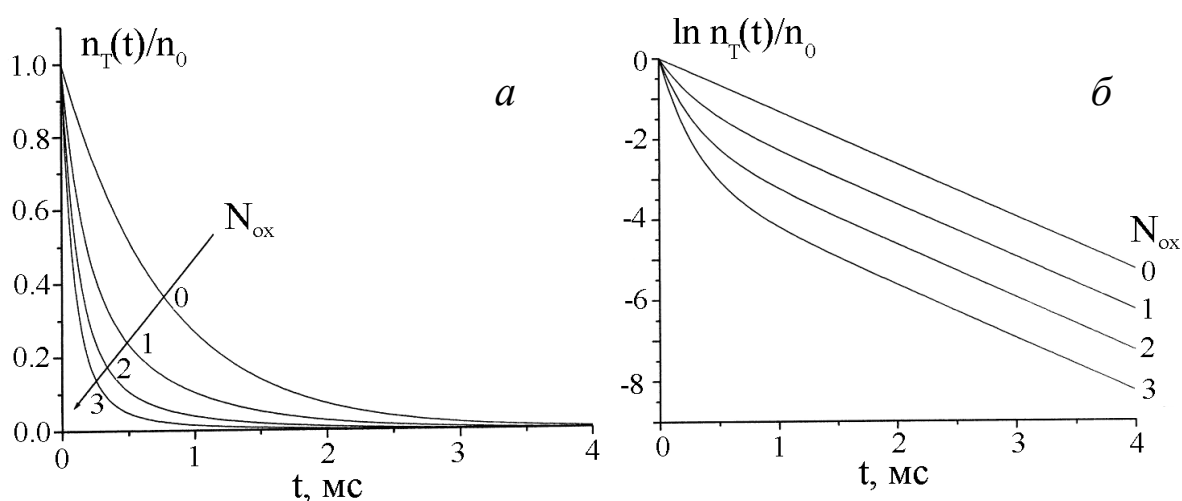


Рис. 3.6 Кинетика дезактивации возбужденных центров по обменному механизму. *а* – в линейном масштабе, *б* – в полулогарифмическом масштабе.

3.2.3 Приповерхностная генерация и аннигиляция мигрирующих возбуждений. Форма импульса кросс-аннигиляционной флуоресценции

Скорость генерации синглетного кислорода на поверхности поры. Функция распределения дельта-возбуждения относительно системы Т-центров в поре. Построение формы импульса аннигиляционной замедленной флуоресценции.

На основе исследованной в предыдущем разделе кинетики тушения Т-центров латерально подвижными частицами определим теперь скорость генерации дельта-возбуждений O_2 на поверхности поры следующим выражением

$$\left(\frac{dn_{\Delta}}{dt} \right)_{lat}^+ = n_0 \exp(-t/\tau_T) N_{ox} \int_{4\pi} U(\vartheta) f(\vartheta, t) d\Omega, \quad (3.23)$$

где знак «+» у производной означает, что учитываются члены, способствующие лишь появлению возбуждений, но не их дезактивации. Кроме (3.23) вклад в скорость генерации могут давать акты радиальной атаки на Т-центр молекул O_2 , приходящих из объема поры. Эта доля может быть записана в виде $K_{\Sigma}^{(3)} n_T(t) N_{ox} / (4/3\pi R^3)$. Верхний индекс «3» у константы скорости указывает на пространственную размерность процесса. Результирующая скорость генерации будет определяться суммой двух рассмотренных вкладов. Отметим, что второй из них не приводит к угловым корреляциям распределения, и в случае, когда он является определяющим, неоднородное распределение реагентов по поверхности поры не будет выраженным.

Как и в работе [15], введем плотность вероятности $\rho_{\Delta}(\vartheta | t, t')$ обнаружить ${}^1\Delta_g(O_2)$ - возбуждение на угловом расстоянии (параллели) ϑ в момент t , если оно было образовано в точке $\vartheta = 0$ в момент t' . Функция $\rho_{\Delta}(\vartheta | t, t')$ удовлетворяет уравнению [12,15]

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_{\Delta}(\vartheta | t, t') = D_S^{\Delta} \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \rho_{\Delta}(\vartheta | t, t') - \tau_{\Delta}^{-1} \rho_{\Delta}(\vartheta | t, t') - \\ - K_{ann}(t) n_0 \exp(-t/\tau_T) \rho_{\Delta}(\vartheta | t, t'); \quad \rho_{\Delta}(\vartheta, t = t') = \delta(\cos \vartheta - 1)/(2\pi). \end{aligned} \quad (3.24)$$

Удельную скорость кросс-аннигиляции $K_{ann}(t)$ можно записывать в виде (3.23) с переопределенными параметрами оператора U . Простой заменой переменной

$$\rho_{\Delta}(\vartheta | t, t') = \tilde{\rho}(\vartheta, t - t') \exp \left[- (t - t') / \tau_{\Delta} - n_0 \int_{t'}^t K_{ann}(\tau) \exp(-\tau / \tau_T) d\tau \right] \quad (3.25)$$

уравнение (3.25) сводится к уравнению свободной диффузии на сфере, с дельта-функциональным начальным условием для плотности $\tilde{\rho}(\vartheta, t - t')$. Решение этой задачи хорошо известно [16] и имеет вид

$$\tilde{\rho}(\vartheta, t - t') = \sum_l \frac{2l+1}{4\pi} P_l(\cos \vartheta) \exp \left[- l(l+1) D_S^{\Delta} (t - t') \right], \quad (3.26)$$

где $P_l(x)$ – полиномы Лежандра.

С помощью плотности вероятности $\rho_{\Delta}(\vartheta | t, t')$ можно построить функцию распределения $g_{\Delta}(\vartheta, t)$ для данного дельта - возбуждения относительно системы Т-центров в поре

$$g_{\Delta}(\vartheta, t) = \int_0^t \rho_{\Delta}(\vartheta | t, t') W(t - t') \left(\frac{dn_{\Delta}}{dt} \right)_{t=t'}^+ dt', \quad (3.27)$$

с учетом кинетики десорбции-сорбции дельта-возбуждений приповерхностным

слоем поры, которая представлена подынтегральным фактором $W(t - t')$, определенным ранее (формула (3.13)).

Измеряемая в эксперименте интенсивность $I_{DF}(t)$ замедленной флуоресценции определяется следующим интегралом от (3.27)

$$I_{DF}(t) \sim n_T(t) \int_{4\pi} g_{\Delta}(\vartheta, t) \theta(\vartheta - \vartheta_0) d\Omega, \quad (3.28)$$

где тета-функция Хевисайда определяет угловой сектор с параметром ϑ_0 , свободный от Т-центров. Это необходимо учитывать, если Т-центры на сфере распределены коррелированно, и не встречаются на расстояниях меньших, чем $r = R\vartheta_0$.

3.3 Флуктауационная динамика населенности наноячеек выше порога перколяции. Асимптотический режим кинетики

3.3.1 Диффузионное сопряжение областей с евклидовой размерностью

Эволюция случайного распределения молекул кислорода по ячейкам вследствие обмена частиц между микропорами. Краевая задача для уравнения диффузии и ее решение. Условие сопряжения решений на границе поры. Диффузионный поток молекул кислорода, пересекающих поверхность поры.

В случае замкнутых наноячеек (пористая структура до порога перколяции), реализация некоторого случайного распределения (например, пуассоновского) молекул O_2 в ячейках фиксирована, т.е. со временем не изменяется. Тогда в каждой отдельной микрополости получает развитие собственный локальный кинетический режим реакции, определяемый плотностями реагентов в данной области [17, 18]. Общесистемные наблюдаемые выражаются через суммы по ячейкам, содержащим различное число N_{ox} молекул O_2 (от 0 до $\max\{N_{ox}\}$), либо через суммы по N_{ox} : каждое слагаемое в последнем случае содержит в виде фактора вероятность $P(N_{ox})$ (статистический вес) обнаружения в микрополости N_{ox} молекул. Вид множителя $P(N_{ox})$ зависит от способа заполнения ячеек среды активными частицами, то есть от характера приготовления системы. В [17, 18] $P(N_{ox})$ задавались пуассоновским распределением. В ряде работ [19, 20] обсуждалась целесообразность использования распределений других типов.

В рассматриваемом в данном разделе случае характер распределения молекул O_2 по ячейкам изменяется со временем. То есть в ситуации, когда между микропорами возможен обмен частицами, реализованное в начальный момент

времени $t=0$ случайное распределение эволюционирует, и в данной ячейке число $N(t | N_{ox})$ молекул O_2 в момент t уже не равно N_{ox} , как в начале процесса. Характер такой эволюции определяется механизмом транспорта частиц между ячейками. Как и в случае замкнутых ячеек (замороженная межполостная миграция), в динамическом варианте задачи наблюдаемые могут быть записаны как средневзвешенные по начальному распределению $P(N_{ox})$ парциальные величины.

В условиях термодинамического равновесия, в процессе флуктуаций чисел $N(t)$ в порах, общий характер распределения $P(N_{ox})$ молекул O_2 по ячейкам не изменяется. Будут иметь место лишь различные реализации пуассоновского распределения в разные моменты времени. Однако флуктуации δN вблизи среднего значения $\langle N \rangle$ найдут отражение в кинетике процессов генерации возбуждений и аннигиляции.

Так, интенсивность $I_{DF}(t)$ сигнала кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции люминофора в пористой среде на асимптотической временной стадии будет определяться двойной суммой

$$I_{DF}(t) \propto \sum_{N_0, N_{ox}} P(N_0) P(N_{ox}) n_T[t | N_0, N(t | N_{ox})] n_\Delta[t | N_0, N(t | N_{ox})]. \quad (3.29)$$

Выражение (3.29) записано в предположении, что вклад парциальных составляющих в результирующую интенсивность свечения определяется локальными (средними по поре) концентрациями $n_T(t | N_0, N_{ox})$, $n_\Delta(t | N_0, N_{ox})$ Т-центров люминофора и $^1\Delta_g$ -возбуждений O_2 .

Если функция $N(t | N_{ox})$ определена, это дает возможность рассмотрения локальной кинетики в отдельных порах, с изменяющимся во времени числом носителей возбуждений. Наблюдаемый сигнал люминесценции (3.29) формируется в результате усреднения по системе пор.

В данном разделе рассматривается ситуация, когда коэффициент диффузии D_p молекул O_2 в нанопоре может считаться большим по сравнению с аналогичной величиной D_C в системе каналов, соединяющих поры. Такое соотношение миграционных параметров представляется разумным, поскольку встречается в большинстве практически важных случаев. В предельном случае можем считать, что $D_p \rightarrow \infty$, так что неоднородность распределения частиц в полости не существенна на рассматриваемом кинетическом этапе. Тогда концентрация $n(t)$ молекул кислорода в поре в произвольный момент времени t не зависит от координат точек полости $r \in V_R$. Обмен частиц между полостями, или между полостью и резервуаром каналов подавлен в силу малости D_C , но не настолько, чтобы игнорировать его полностью. По крайней мере на асимптотической стадии реакции, т.е. при $t \rightarrow \infty$, инъекция молекул O_2 в обедненные ки-

слородом поры (т.е. населенные «непораженными» частицами - мишенями) будет формировать кинетику тушения возбужденных центров.

Противоположная ситуация, когда лимитирующей стадией миграции молекул O_2 в системе являлось их диффузионное движение в микрообъеме дисперсного включения с *малым* коэффициентом диффузии D_P , рассматривалась в работах [2,19]. Предполагалось, что величина D_P значительно меньше коэффициента диффузии D_C , определяющего транспорт молекул кислорода в резервуаре. Это дало основание считать концентрацию $\langle n \rangle$ частиц на границе глобулы постоянной и достаточно просто получить решение соответствующей краевой задачи для уравнения диффузии в глобуле.

Кинетика изменения интегральной населенности молекул кислорода в глобуле определяется выражением

$$N(t | N_{ox}) = \langle N \rangle + (N_{ox} - \langle N \rangle) \frac{6}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \exp \left[-\frac{n^2 \pi^2 D_m t}{R^2} \right] \quad (3.30)$$

Изменение числа тушителей в рассматриваемой наноячейке учитывалось при анализе кинетики фотопроцессов в дисперсной среде со случайным распределением реагентов по микрообъемам *плотных* включений (мицелл, молекулярных кластеров, полимерных глобул и т.п.).

В пористых материалах часть объема системы, приходящаяся на «резервуар каналов», представляет собой уплотненную по сравнению с подсистемой пор среду. Нетрудно представить вариант организации структуры «резервуара», обеспечивающий медленный транспорт ($D_C \ll D_P$) тушителей в виде разветвленной системы узких каналов, образующих для мигранта лабиринт, или «систему с ограниченной геометрией». Особое место занимает случай, когда такая система транспортных путей образует перколяционный кластер на пороге протекания. Тогда резервуар представляет собой пространство с характерной фрактальной размерностью d_f , и мы приходим к необходимости анализа процесса диффузионного обмена частицами в системе микрополость - фрактал.

Последовательный анализ данной проблемы будет содержать следующие этапы. Вначале рассматривается задача о диффузионном сглаживании концентрационного градиента в системе «пора - резервуар», причем последний представлен в виде сплошной однородной среды с евклидовой размерностью $d=3$, и малым коэффициентом диффузии D_C . Результаты, полученные в данном разделе, будут использованы для определения кинетических соотношений, выполняющихся для системы «пора - фрактальный резервуар». Наконец, установленные закономерности флуктуационной динамики послужат основой для развития кинетической модели кислородиндуцированного тушения и кросс-аннигиляции иммобилизованных триплет-возбужденных центров (Т) в пористой среде. Характер данной задачи, как и работы [19], созвучен с тематикой исследований [2-8], посвященных флуктуационным эффектам в конденсирован-

ных системах различного типа.

Рассмотрим пору сферической формы, объемом $V_R = (4/3)\pi R^3$ в квазисплошной кислородопроницаемой среде, однородной вне поры. Коэффициент диффузии молекул O_2 в поре $D_P \gg D_C$. По этой причине радиальное распределение $n(r, t)$, ($r < R$) концентрации кислорода в поре может рассматриваться как однородное $n(r, t) = n(t)$ в любой момент времени t . В диффузионной модели релаксации флуктуаций населенности [19] в каждой поре с начальным случайным числом молекул O_2 равным N_{ox} устанавливается режим приближения к равновесному значению концентрации $\langle n \rangle$: $n(t | N_{ox}) \Rightarrow \langle n \rangle$. В силу различной растворимости кислорода в среде и поре, равновесные концентрации $\langle n \rangle_S$ и $\langle n \rangle$ кислорода в этих областях связаны между собой соотношением $\eta \langle n \rangle = \langle n \rangle_S$ ($\eta < 1$). Краевая задача для уравнения диффузии в области $R < r < \infty$ и $t > 0$ формулируется на основе условия сопряжения решений на границе областей $r = R$. В общем виде, с учетом различий растворимости, это условие включает в себя равенство концентраций $n(R-0, t) = n(R+0, t)$ и равенство диффузионных потоков

$$D_m \nabla n(r, t) |_{R-0} = D_S \nabla n(r, t) |_{R+0}. \quad (3.31)$$

Однако, в рассматриваемом случае, из-за большого различия коэффициентов диффузии $D_S \ll D_m$, условие сопряжения потоков (3.31) трансформируется в условие баланса числа частиц в объеме V_R :

$$n(t | N_{ox}) = n_{ox} + \frac{1}{V_R} \int_0^t J(\tau) d\tau, \quad (3.32)$$

где диффузионный поток $J(t)$ молекул O_2 , пересекающих поверхность поры S_R , определяемый выражением

$$J(t) = D_S S_R \nabla_r n(r, t | N_{ox}) |_{r \rightarrow R} \quad (3.33)$$

$$n(t | N_{ox}) = \langle n \rangle + (n_{ox} - \langle n \rangle) \exp \left[-\frac{3D_S}{R^2} \left(t + 2R \sqrt{\frac{t}{\pi D_S}} \right) \right], \quad (3.34)$$

которые полностью решают поставленную в данном разделе задачу. Отметим здесь сходство выражения (3.34) с асимптотическим вариантом формулы для средней населенности кислородом мицеллярной глобулы в жидком растворе, которая была получена в работе [19] иным методом ($t \gg R^2 / (\pi^2 D_m)$)

$$n(t | N_{ox}) = \langle n \rangle + (n_{ox} - \langle n \rangle) \frac{6}{\pi} \exp \left[-\frac{\pi^2 D_m t}{R^2} \right]. \quad (3.35)$$

3.3.2 Диффузионное сопряжение евклидовой области с фракталом

Решение краевой задачи для уравнения диффузии молекул кислорода в случае, когда в нанопору входит множество транспортных каналов. Результаты расчетов кинетики люминесцентных сигналов при разных параметрах модели.

В случае, когда в наноячейку входит множество транспортных каналов, образующих фрактальный лабиринт (рис. 3.7), возникает проблема сопряжения областей с евклидовой (3d) и дробной размерностью d_f фрактала - критического перколяционного кластера.

Аналогом формулы (3.32) в случае фрактала служит выражение

$$n(t | N_{ox}) = n_{ox} + \frac{1}{V_R(d_f)} \times \quad (3.36)$$

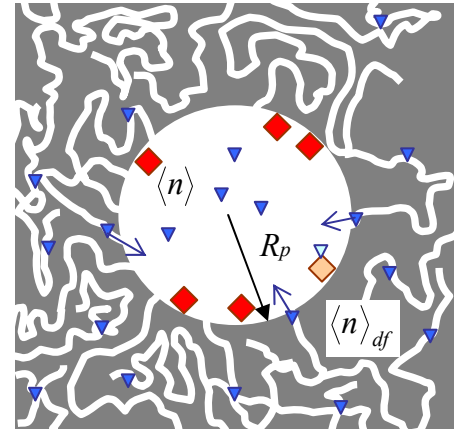
$$\int_0^t [\langle n \rangle - n(\tau | N_{ox})] \kappa_0 R^{-\theta} S_R(d_f) [\nabla g(r, \tau)]_{r=R} d\tau.$$

Проводя те же преобразования, что и в предыдущем разделе для случая $d=3$, получаем

$$\delta n(t) = \delta n_{ox}(0) \left[1 - \exp \left(-\frac{1}{V_R(d_f)} \int_0^t K(\tau | d_f) d\tau \right) \right], \quad (3.37)$$

$$n(t | N_{ox}) = \langle n \rangle + (n_{ox} - \langle n \rangle) \exp \left[-\frac{2\alpha(d_f)}{d_S V_R(d_f)} \kappa_0^{d_S/2} t^{d_S/2} \right], \quad (3.38)$$

$$\alpha(d_f) = \frac{2\pi^{d_f/2} (2 + \theta)^{d_S-1}}{\Gamma(d_f/2)}.$$



▼ - молекулы кислорода
◆ - Т-центры

Рис. 3.7 Иллюстрация процесса проникновения кислорода в пору с Т-центрами

На рис. 3.8 – 3.11 представлены результаты численных расчетов кинетики люминесцентных сигналов, проделанных с использованием формул (3.36) – (3.38). Максимальное значение количества Т-центров на одну пору принима-

лось равным $\max\{N_0\} = 5$. Анализ аннигиляционной замедленной флуоресценции производился для точного дифференциального решения задачи и асимптотической асимптотики. Как видно из рис. 3.8 наблюдаемый сигнал достигает асимптотического поведения при $N_{ox} = 10$. Достаточно эффективно сказывается изменение фрактальной размерности среды d_f (рис. 3.9), причем эффективно меняется не только амплитуда максимума кривой, но и его положение. Что говорит о большом вкладе фрактальной топологии соединительных каналов на кинетику I_{DF} . Велико также влияние размера поры R_p (рис. 3.10), но при увеличении максимума кривой время максимума уменьшается. Значительно слабее проявляет себя показатель аномальности блуждания θ . Влияние фрактальности достаточно сильно и на кинетику фосфоресценции, о чем свидетельствует эффективное уменьшение времени жизни Т-центров с ростом d_f (рис. 3.11). Таким образом, изменение свойств среды сказывается на скорости притока кислорода в поры.

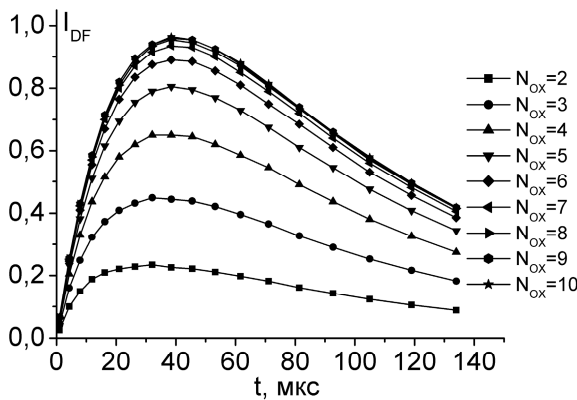


Рис. 3.8 Флуктуационная кинетика замедленной аннигиляционной флуоресценции. $R_p = 10$ нм, $d_f = 2.3$, $\theta = 0.6$

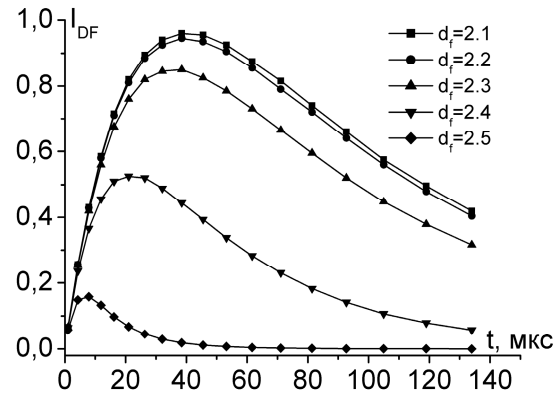


Рис. 3.9 Флуктуационная кинетика замедленной аннигиляционной флуоресценции. $N_{ox}^{max} = 10$, $R_p = 10$ нм, $\theta = 0.6$

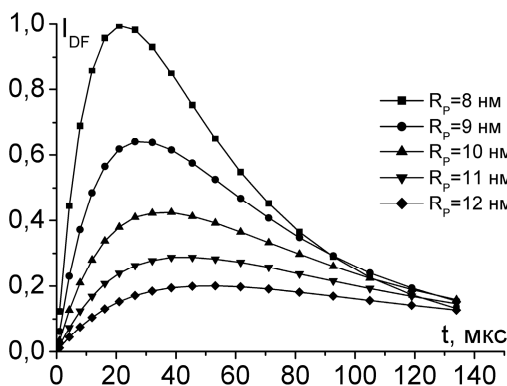


Рис. 3.10 Флуктуационная кинетика замедленной аннигиляционной флуоресценции. $N_{ox}^{max} = 10$, $d_f = 2.3$, $\theta = 0.6$

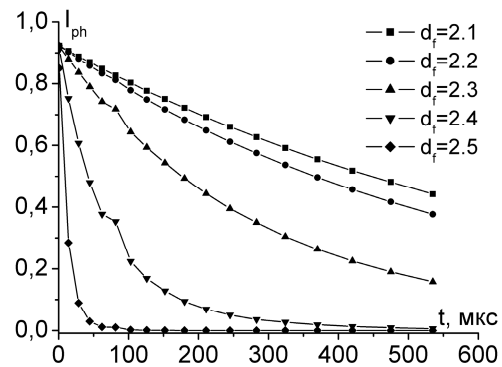


Рис. 3.11 Флуктуационная кинетика фосфоресценции. $N_{ox}^{max} = 10$, $R_p = 10$ нм, $\theta = 0.6$

3.4 Экспериментальные исследования люминесценции красителей в пористых матрицах

Проведенные расчеты показывают, что предложенные математические модели адекватно реагируют на изменения параметров и могут быть использованы для анализа экспериментальных данных.

На рис. 3.12 – 3.14 представлены экспериментальные временные зависимости интенсивности замедленной кросс-аннигиляционной флуоресценции красителей от концентрации кислорода в порах силохрома [21]. Как видно, изменения проявляются не только в величине максимума интенсивности, но и в кинетике процесса. Из рис. 3.12 видно, что с увеличением давления (увеличением концентрации кислорода в системе) сначала имеет место разгорание сигнала, а затем уменьшение его интенсивности. На рис. 3.13 представлены нормированные по максимуму кривые. На этом рисунке хорошо заметны различия в кинетике замедленной флуоресценции при разных давлениях. Чем меньше давление, тем более кривые растянуты во времени. На рис. 3.14 представлены экспериментальные кинетические кривые замедленной флуоресценции антрацена, которые иллюстрируют сначала разгорание свечения с ростом давления, а затем его тушение.

Для наблюдения замедленной флуоресценции в образцы пористого стекла с разными размерами пор внедрялись два красителя акридиновый оранжевый и эритрозин. Поскольку размеры пор в образце известны, была снята зависимость интенсивности замедленной флуоресценции от радиуса пор. Для этого все характеристики для образцов подбирались одинаковыми, чтобы полноправно можно было производить их сравнение.

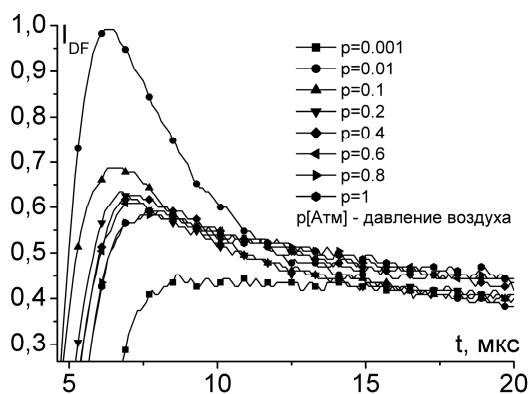


Рис. 3.12 Кинетика замедленной флуоресценции эритрозина в порах силохрома на поверхности пленки ПВБ

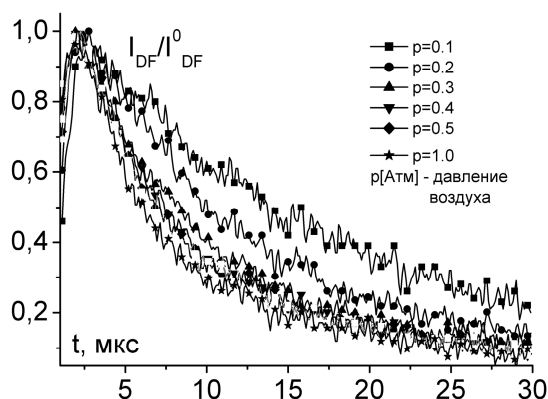


Рис. 3.13 Кинетика замедленной флуоресценции эозина в порах силохрома на поверхности ПВБ

Как и было предсказано в теории, с уменьшением радиуса поры уменьшается интенсивность сигнала замедленной флуоресценции, что можно наблюдать на рисунке 3.15 [22]. Так как с уменьшением размеров поры, и неизменной

концентрации при этом, молекул красителя в поре становится меньше, а, следовательно, и возбуждённых молекул тоже.

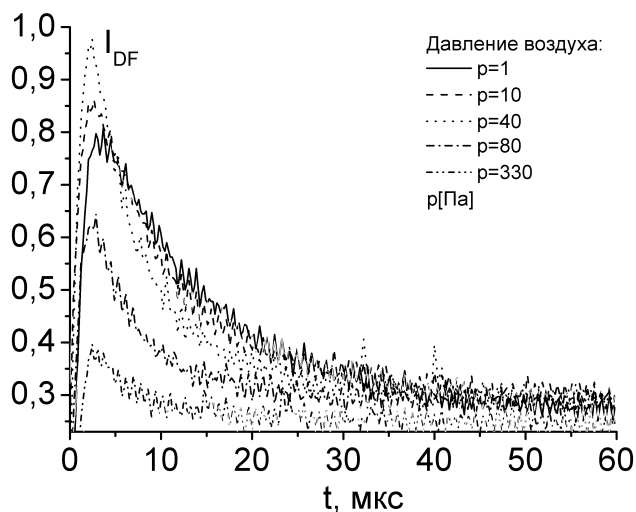


Рис. 3.14. Перенос энергии с эритрозина на антрацен в силохроме. Концентрация антрацена $n_{An} = 10^{-6}$ моль/г, концентрация эритрозина $n_{Er} = 10^{-6}$ моль/г.

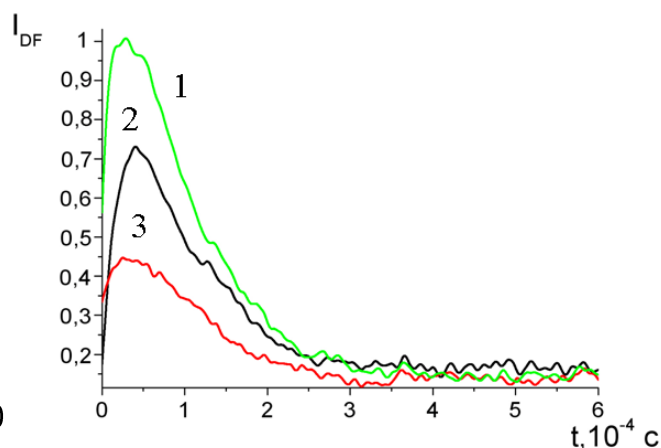


Рис. 3.15 Интенсивности замедленной флуоресценции в зависимости от радиуса поры в пористом стекле. 1 – $R = 6.5$ нм, 2 – $R = 2.9$ нм, 3 – $R = 1.7$ нм.

Зависимость интенсивности замедленной флуоресценции от давления воздуха на систему красителей эритрозин-акридиновый оранжевый в пористом стекле показано на рисунках 3.16 и 3.17.

Из рисунков видно, что при уменьшении давления воздуха на образец незначительно меняется кинетика затухания сигнала, но в два-три раза возрастает интенсивность.

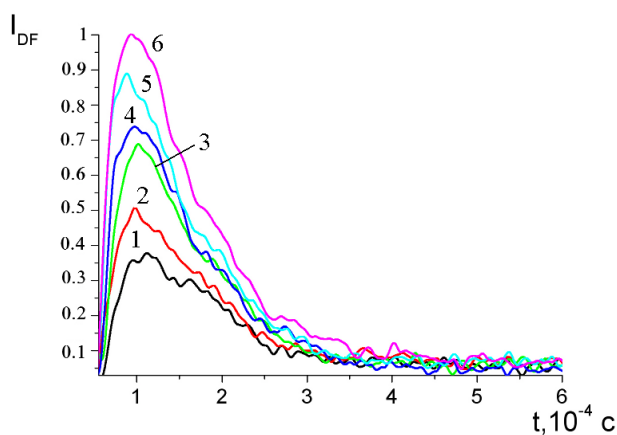


Рис. 3.16 Интенсивности замедленной флуоресценции в зависимости от давления в пористом стекле с радиусом поры 6.5 нм. 1 – $p = 10^5$ Па, 2 – $6 \cdot 10^4$ Па, 3 – $2 \cdot 10^4$ Па, 4 – 10^4 Па, 5 – $5 \cdot 10^3$ Па, 6 – 10^2 Па

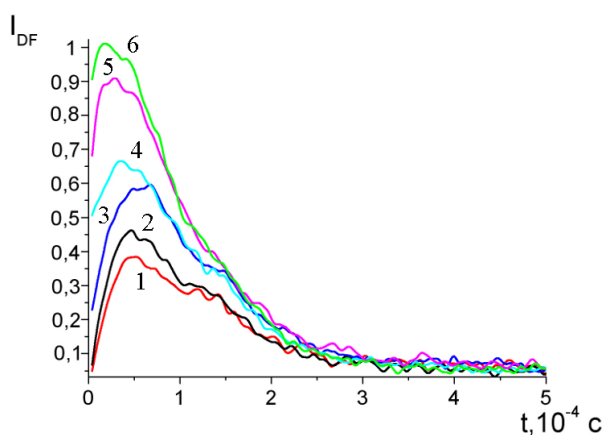


Рис. 3.17 Интенсивности замедленной флуоресценции в зависимости от давления в пористом стекле с радиусом поры 1.7 нм. 1 – $p = 10^5$ Па, 2 – $4 \cdot 10^4$ Па, 3 – $2 \cdot 10^4$ Па, 4 – 10^4 Па, 5 – $5 \cdot 10^3$ Па, 6 – 10^2 Па

3.5 Кинетика переноса поляризации в бинарной системе молекулярных люминесцентных зондов в нанопорах с жидкокристаллическим наполнителем

3.5.1 Кинетика люминесценции акцептора в условиях отсутствия миграции возбуждений по донорным центрам

Теоретическая модель кинетики люминесценции молекул акцептора, находящихся в сферической нанопоре с жидкокристаллическим наполнителем, в условиях отсутствия миграции возбуждений по донорным центрам. Кинетические уравнения для концентраций возбужденных молекул донора и акцептора. Форма импульса люминесценции молекул акцептора.

При введении в нанопористые материалы жидкокристаллических (ЖК), наполнителей образуется ЖК дисперсная фаза в виде системы капель [23-24]. Для перевода анизотропных оптических свойств таких систем в требуемый спектральный диапазон дисперсии они допируются молекулами люминофоров [25]. Характеристики сигналов люминесцентных зондов связаны с особенностями структурной организации молекул ЖК в нанопорах. Представления о некоторых важных деталях межмолекулярного взаимодействия как в самой ЖК-фазе, так и на межфазной границе со средой, образующей каркас структуры могут дать поляризационные параметры свечения зондов [25]. Надмолекулярная организация структуры нанокapель ощутимо сказывается на формировании кинетики люминесценции композитных – бинарных (двухцентровых) излучателей.

Пусть исследуемая система представляет собой оптически прозрачную структуру сферических нанопор, заполненных жидким кристаллом, содержащим бимолекулярные зонды – молекулы донора и акцептора энергии электронного возбуждения. Исходя из симметрии системы, будем предполагать поле поверхности поры центральным. Тогда мезогенные молекулы ЖК ориентируются вдоль вектора нормали к поверхности поры (по радиусу поры) [23,26], и в силу стерических ограничений жестко фиксируют ориентацию молекул донора и акцептора. Будем полагать, что в результате такого эффекта «гость-хозяин», векторы дипольных моментов перехода молекул зонда направлены по нормали к поверхности сферы. Предполагается, также, равномерное распределение молекул донора и акцептора по поверхности поры. Возбужденное состояние молекул донора без влияния акцептора подвержено распаду с характерным временем τ_D , а дезактивация возбужденного акцептора происходит практически мгновенно в масштабе рассматриваемых времен.

Для проведения люминесцентных измерений система подвергается дельта - импульсному возбуждению линейно поляризованным светом, который производит селективную активацию молекул донора в соответствии с их ориентацией по отношению к направлению вектора напряженности электрического поля световой волны. После фотоинициирования системы в нанопорах осуществ-

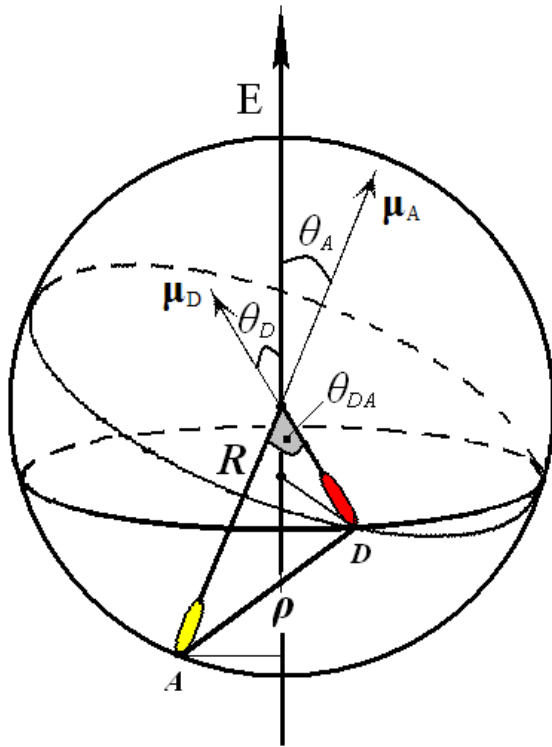


Рис. 3.18 К расчету ориентационного распределения возбужденных молекул донора в сферической нанопоре: $\mathbf{E}$ – вектор напряженности электрического поля световой волны возбуждения; R – радиус поры; D – молекула донора энергии; A – молекула акцептора энергии; ρ – расстояние между молекулами донора и акцептора; μ_D – вектор дипольного момента молекулы донора; μ_A – вектор дипольного момента молекулы акцептора; углы между векторами:

$$\theta_D = \angle(\mathbf{E}, \mu_D); \theta_A = \angle(\mathbf{E}, \mu_A);$$

$$\theta_{DA} = \angle(\mu_D, \mu_A).$$

ляется дистанционный перенос энергии электронного возбуждения между молекулами донора и акцептора по индуктивно-резонансному (диполь-дипольному) или обменному механизму [27–28]. В данном параграфе мы рассмотрим более простой для анализа случай, исключая миграцию энергии по односортовым молекулам донора, что справедливо в случае низких концентраций этого компонента. Затем учтем возможность переноса по донорным центрам, при условии, что такой процесс на некоторой фазе своего развития складывается в обычную диффузию с характерным коэффициентом D_M . Миграция возбуждений по акцепторам считается невозможной в силу принятого допущения о быстрой дезактивации его активированного состояния.

Рассмотрим дистанционный перенос энергии к произвольно выбранному акцептору от всех молекул донора, находящихся по отношению к нему в аксиально симметричной конфигурации, т.е. расположенных в узком сферическом кольце с осью μ_A (рис. 3.18) на фиксированном расстоянии ρ от A . Очевидно, что все возбужденные D -центры кинетически эквивалентны по отношению к выбранному стоку. В то же время, распределение возбуждений вдоль кольца неравномерно, поскольку ось последнего повернута относительно вектора $\mathbf{E}$ на угол $\theta_A = \theta$.

Вероятность (число актов) дистанционного переноса энергии электронного возбуждения к моменту времени t от всех возбужденных молекул донора в нанопоре на одну выделенную молекулу акцептора, расположенную под углом θ к вектору напряженности $\mathbf{E}$ электрического поля световой волны

$$p(\theta, t) = R^2 \int_0^{2\pi} d\varphi_D \int_0^\pi [1 - \exp(-U(\rho, \vartheta) \cdot t)] \cdot \tilde{n}_D \cos^2 \theta_D \sin \vartheta d\vartheta, \quad (3.39)$$

где $\tilde{n}_D \cos^2 \theta_D$ – поверхностная плотность возбужденных молекул донора, вектор дипольного момента которых образует угол θ_D с направлением вектора $\mathbf{E}$ и угол $\theta_{DA} = \vartheta$ с вектором дипольного момента рассматриваемой молекулы акцептора. Скорость $U(\rho, \vartheta)$ переноса энергии электронного возбуждения является не только дистанционно (ρ), но и ориентационно (ϑ) зависящей функцией. В соответствии с теорией Фёрстера-Галанина [5]:

$$U(\rho, \vartheta) = \frac{1}{\tau_D} \frac{3}{2} \chi^2(\vartheta) \left(\frac{R_F}{\rho} \right)^6, \quad (3.40)$$

где R_F – радиус Фёрстера; χ – ориентационный фактор, учитывающий зависимость скорости переноса энергии от углов, определяющих взаимную ориентацию векторов дипольных моментов молекул донора и акцептора

$$\chi(\Omega) = \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 \cos(\varphi_2 - \varphi_1) - 2 \cos \vartheta_1 \cos \vartheta_2.$$

Рассматриваемая высокосимметричная ориентационная упорядоченность молекулярной системы приводит к зависимости ориентационного фактора χ лишь от единственного угла $\theta_{DA} = \vartheta$:

$$\chi(\vartheta) = \frac{1}{2} (3 \cos \vartheta - 1). \quad (3.41)$$

То же обстоятельство (высокая пространственная организация диполей в нанопоре) позволяет свести к угловой и дистанционную зависимость $\rho = \rho(\vartheta) = 2R \sin(\vartheta/2)$. Таким образом, для скорости переноса окончательно получаем:

$$U(\vartheta) = \frac{3}{64} \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_F}{R} \right)^6 \frac{(1 - 3 \cos \vartheta)^2}{(1 - \cos \vartheta)^3}. \quad (3.42)$$

Для поверхностной плотности $\tilde{n}_D$ возбужденных доноров введем две величины: зависящую только от времени среднюю по углам поверхностную концентрацию $\tilde{n}_D(t)$ и угловое распределение $\tilde{n}_D(\theta_D, t) = 3\tilde{n}_D(t) \cos^2 \theta_D$, реализующееся в отсутствие миграции возбуждений, причем $\tilde{n}_D(t) = \langle \tilde{n}_D(\theta_D, t) \rangle$. Таким образом, степень поляризации люминесценции доноров не изменяется в процессе статического тушения возбуждений и подчиняется закону Малюса. Условия тушения произвольного донорного центра всеми акцепторами наноячейки идентичны, поэтому плотность $\tilde{n}_D(t)$ удовлетворяет следующему кинетическому уравнению

$$\frac{d}{dt} \tilde{n}_D(t) = -\frac{1}{\tau_D} \tilde{n}_D(t) - k(t) \tilde{n}_D(t), \quad (3.43)$$

где

$$\begin{aligned} k(t) &= \tilde{n}_A^0 \frac{dS}{dt} = \tilde{n}_A^0 R^2 \int_0^{2\pi} d\varphi_A \int_0^\pi U(\vartheta) \exp(-U(\vartheta)t) \sin \vartheta d\vartheta; \\ S(t) &= R^2 \int_0^{2\pi} d\varphi_A \int_0^\pi [1 - \exp(-U(\vartheta)t)] \sin \vartheta d\vartheta. \end{aligned} \quad (3.44)$$

Таким образом, $k(t)$ – квазимономолекулярная скорость тушения доноров в ЖК-капле, а $S(t)$ – монотонно возрастающая со временем площадь поверхности тушения, асимптотически стремящаяся к предельному значению $S(\infty) = 4\pi R^2$ площади поверхности сферической нанокapли.

При записи выражения для *мгновенной интенсивности* люминесценции акцептора используется не вероятность (3.39), а скорость $K(\theta, t)$ передачи энергии на акцептор

$$K(\theta, t) = R^2 \int_0^{2\pi} d\varphi_D \int_0^\pi U(\vartheta) \exp(-U(\vartheta)t) \cdot \tilde{n}_D(t) \cos^2 \theta_D \sin \vartheta d\vartheta. \quad (3.45)$$

Кинетическое уравнение для возбужденных акцепторов может быть записано в виде

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{n}_A(\theta, t) = -\frac{1}{\tau_A} \tilde{n}_A(\theta, t) + K(\theta, t) \tilde{n}_A^0, \quad (3.46)$$

причем форма (3.46) универсальна, так как остается неизменной и в случае миграции энергии по донорам. Время жизни τ_A возбужденных акцепторов при записи (3.46) принимается конечным, хотя, как у же отмечалось в данном разделе, оно достаточно мало. Последнее слагаемое в (3.46) дает скорость заселения возбужденных состояний акцептора, а с принятыми допущениями – кинетику его высвечивания.

Для характерных компонент интенсивности $I_{\parallel}(t)$ и $I_{\perp}(t)$ поляризованного сенсibilизированного свечения в направлениях, параллельном и перпендикулярном вектору напряженности электрического поля возбуждающего света можем записать

$$I_{\parallel(\perp)} = \tilde{n}_A^0 R^2 \phi \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi_A}{2\pi} \int_0^{\pi/2} K(\theta, t) \left\{ \frac{\cos^2 \theta}{\sin^2 \theta \sin^2 \varphi_A} \right\} \sin \theta d\theta. \quad (3.47)$$

Для выполнения интегрирования по ϑ в (3.45) учтем, что угол θ_D ориентации диполей донора может быть выражен через углы θ , ϑ и φ_D посредством соотношения

$$\cos \theta_D = \sin \vartheta \sin \theta \cos \varphi_D + \cos \vartheta \cos \theta. \quad (3.48)$$

Заметим, что в работе [29] рассматривался случай, когда экспериментальная регистрация свечения осуществлялась путем подсчета всех фотонов, излученных к моменту времени t .

3.5.2 Кинетика анизотропии свечения парных молекулярных зондов в жидкокристаллических нанокapлях

Результаты численных расчетов кинетики анизотропии люминесценции молекул акцептора. Анализ временной зависимости анизотропии при разных размерах поры и величинах ферстеровского радиуса. Зависимость начальной анизотропии от наименьшего расстояния в донор-акцепторной паре.

Анизотропия сенсibilизированной люминесценции молекул акцептора определяется стандартным соотношением:

$$r(t) = \frac{I_{\parallel}(t) - I_{\perp}(t)}{I_{\parallel}(t) + 2I_{\perp}(t)}. \quad (3.49)$$

С учетом вышеизложенного

$$r(t) = \frac{\int_0^{\pi/2} K(\theta, t) P_2(\cos \theta) \sin \theta d\theta}{\int_0^{\pi/2} K(\theta, t) \sin \theta d\theta}, \quad (3.50)$$

где $P_2(\cos \theta)$ – полином Лежандра второго порядка. Выполняя интегрирование в (3.50), приходим к следующему результату, схожему с полученным в [7]

$$r(t) = \frac{2}{5} \cdot \frac{\int_0^{\pi} U(\vartheta) \exp(-U(\vartheta)t) P_2(\cos \vartheta) \sin \vartheta d\vartheta}{\int_0^{\pi} U(\vartheta) \exp(-U(\vartheta)t) \sin \vartheta d\vartheta}. \quad (3.51)$$

При выполнении расчетов нижний предел интегрирования можно заменить на величину R_0/R , где R_0 – наименьшее расстояние в донор-акцепторной паре.

$$r(0) = \frac{2}{5} \frac{\int_{R_0/R}^{\pi} U(\vartheta) P_2(\cos \vartheta) \sin \vartheta d\vartheta}{\int_{R_0/R}^{\pi} U(\vartheta) \sin \vartheta d\vartheta}.$$

Это позволяет избежать расходимости интегралов на нижнем пределе. В то же время у расчетных кинетических кривых распада анизотропии появляется характерная зависимость от параметра R_0 .

$$r(0) = - \frac{133 + 252 \cos \frac{R_0}{R} + 27 \cos \frac{2R_0}{R} + \left(44 - 48 \cos \frac{R_0}{R} \right) \csc^4 \frac{R_0}{2R} + 816 \ln \left(\sin \frac{R_0}{2R} \right)}{10 \left(11 + \left(6 \cos \frac{R_0}{R} - 5 \right) \csc^4 \frac{R_0}{2R} - 36 \ln \left(\sin \frac{R_0}{2R} \right) \right)}$$

На рис. 3.19 представлены графики временных зависимостей анизотропии сенсibilизированного излучения акцепторов в сферических нанопорах с различными значениями радиусов нанопоры R . С ростом радиуса R наблюдается уменьшение скорости распада анизотропии на начальном участке кинетической кривой с изменением знака поляризации свечения в некоторый характерный для поры данного размера момент времени. Очевидно, это связано с более эффективной передачей энергии возбуждения на акцепторы удаленной полусферы поверхности полости в порах малого радиуса.

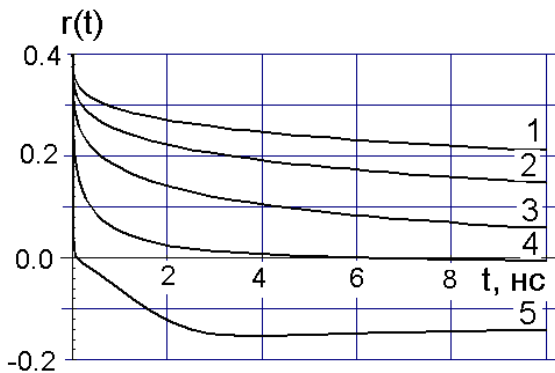


Рис. 3.19 Графики временных зависимостей анизотропии сенсibilизированного излучения акцепторов в сферической нанопоре при различных значениях радиуса нанопоры R : 1 – 10, 2 – 8, 3 – 6, 4 – 4, 5 – 2 нм; $\tau_D = 10^{-8}$ с; $R_F = 5$ нм; $R_0 = 0,2$ нм.

С увеличением ферстеровского радиуса R_F от 4 до 6 нм наблюдается увеличение скорости изменения анизотропии $r(t)$ с изменением знака величины $r(t)$ и достижением экстремального отрицательного значения -0,16 при больших временах. На рис. 3.20 показано поведение анизотропии $r(t)$ на начальном этапе и в асимптотике для типичного диапазона изменения R_F от 4 до 6 нм. Обращают на себя внимание резкие различия в кинетике на второй фазе процесса – при выходе кривых на предельную величину -0,16. Для малых значений ферстеровского радиуса $R_F = 4$ нм время выхода достигает 3 мкс. Этот

факт имеет простое объяснение: вклад в сигнал свечения с отрицательной анизотропией дают возбужденные акцепторы, размещенные на «экваторе» сферы. При малых константах скорости переноса Ферстера заселение их активированных состояний осуществляется на более позднем этапе.

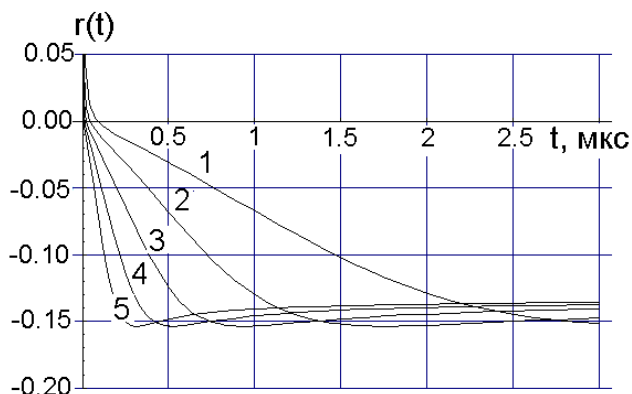


Рис. 3.20 Графики временных зависимостей анизотропии сенсibilизированного излучения при различных значениях радиуса Фёрстера R_F : 1 – 4; 2 – 4,5; 3 – 5; 4 – 5,5; 5 – 6 нм; $\tau_D = 10^{-8}$ с; $R_0 = 0,2$; $R = 20$ нм.

На рис. 3.21 отражены зависимости начальной анизотропии $r(0)$ сенсibilизированной флуоресценции от радиусов R_0 и R . Наблюдается выход величины $r(0)$ на асимптотическое значение 0,4 при больших значениях радиуса поры R . Экстраполяция графиков к предельному случаю $R_0 \rightarrow 0$ приводит к значению $r(0) = 0,4$ в порах произвольного радиуса R . С увеличением R_0 скорость переноса энергии на акцепторы уменьшается, поэтому анизотропия системы доноров переходит к акцепторным центрам без существенного уменьшения величины лишь в порах достаточного большого радиуса. При фиксированном R_0 в крупных порах за счет уменьшения кривизны наблюдается относительный рост скорости переноса – в силу большего запараллеливания диполей донора и акцептора.

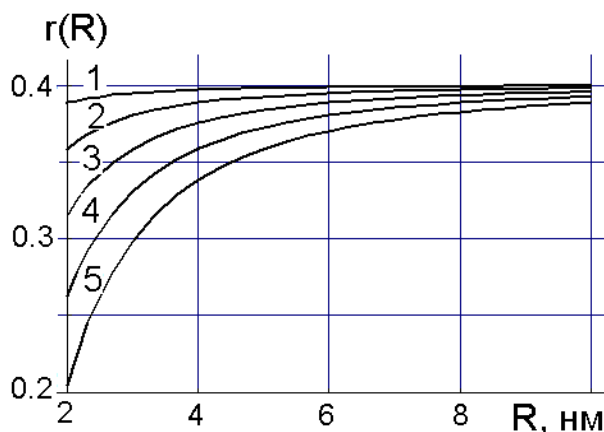


Рис. 3.21 Графики зависимости анизотропии сенсibilизированного излучения акцепторов в начальный момент времени $t = 0$ от радиуса сферической поры R при различных значениях минимального радиуса пары R_0 : 1 – 0,2; 2 – 0,4; 3 – 0,6; 4 – 0,8; 5 – 1 нм.

3.5.3 Диффузионная миграция возбуждений по донорным центрам

Диффузионная модель кинетики деполяризации донорной и сенсibilизированной люминесценции в сферических нанобъемах с жидкокристаллическим на-

полнителем или в сферических мицеллах поверхностно активных веществ. Кинетическое уравнение для поверхностной плотности возбужденных донорных центров. Уравнение для парного коррелятора и его приближенное решение в стационарном пределе. Вычисление парного коррелятора при адиабатически медленной диффузии.

В случае миграции возбуждения по донорным центрам вышеизложенный формализм требует модификации. Вообще говоря, проблема прыжкового переноса энергии между молекулами, размещенными в пространстве случайным образом весьма сложна, и ее решению посвящено достаточно много работ [14, 30]. Важным итоговым выводом этих исследований является утверждение о формировании асимптотического диффузионного режима блужданий возбуждения по системе неупорядоченных эквивалентных центров независимо от конкретного дистанционного закона парного переноса. Учитывая это обстоятельство, мы разовьем в данном разделе диффузионную модель кинетики деполяризации донорной и сенсibilизированной люминесценции в сферических нанобъемах с ЖК-наполнителем или в сферических мицеллах ПАВ.

Парная функция распределения $F(\theta_D, \vartheta, t)$, учитывающая неоднородное распределение в поре возбужденных донорных центров, дистанционный D-A перенос энергии и миграцию по донорным центрам с коэффициентом диффузии D_R удовлетворяет следующему интегро-дифференциальному уравнению [12]

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} F_2(\theta_D, \vartheta, t) = & (D_R \nabla_{\theta_D}^2 + D_R \nabla_{\vartheta}^2) F_2(\theta_D, \vartheta, t) - \frac{1}{\tau_D} F_2(\theta_D, \vartheta, t) - \\ & - U(\vartheta) F_2(\theta_D, \vartheta, t) - R^2 \iint U(\vartheta') F_3(\theta_D, \vartheta, \vartheta', t) \sin \theta' d\theta' d\vartheta'. \end{aligned} \quad (3.52)$$

Функция $F_3(\theta_D, \vartheta, \vartheta', t)$ в (3.52) – трехчастичная функция распределения вида D-A-A'. Штрихованные углы под интегралом в (3.52) относятся к третьей – акцепторной частице. Важной особенностью задачи является введение в (3.52) двух диффузионных потоков – в скобках правой части. Это является прямым следствием начального – малюсовского – неоднородного распределения возбуждений, и относительных пространственных корреляций D-A, возникающих в процессе дистанционного переноса.

Использование суперпозиционного приближения Кирквуда для функции $F_3(\theta_D, \vartheta, \vartheta', t)$ в виде

$$F_3(\theta_D, \vartheta, \vartheta', t) = \frac{F_2(\theta_D, \vartheta, t) F_2(\theta_D, \vartheta', t) F_2(\theta, \theta', t)}{(\bar{n}_A^0)^2 \bar{n}_D(\theta_D, t)}, \quad (3.53)$$

позволяет представить уравнение (3.52) в замкнутом виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} F_2(\theta_D, \vartheta, t) = & (D_R \nabla_{\theta_D}^2 + D_R \nabla_{\vartheta}^2) F_2(\theta_D, \vartheta, t) - \frac{1}{\tau_D} F_2(\theta_D, \vartheta, t) - \\ & - U(\vartheta) F_2(\theta_D, \vartheta, t) - R^2 \tilde{n}_A^0 F_2(\theta_D, \vartheta, t) \iint U(\vartheta') f_2(\vartheta', t) \sin \vartheta' d\vartheta' d\varphi'. \end{aligned} \quad (3.54)$$

Парный коррелятор $f_2(\vartheta, t)$ в (3.54) вводится соотношением

$$F_2(\theta_D, \vartheta, t) = \tilde{n}_D(\theta_D, t) \tilde{n}_A^0 f_2(\vartheta, t),$$

причем $\tilde{n}_D(\theta_D, t)$, $\tilde{n}_A^0$ – распределенная поверхностная плотность возбужденных донорных центров и невозбужденных акцепторов соответственно.

Для функции $\tilde{n}_D(\theta_D, t)$ можем записать следующее кинетическое уравнение

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{n}_D(\theta_D, t) = D \nabla_{\theta_D}^2 \tilde{n}_D(\theta_D, t) - \frac{1}{\tau_D} \tilde{n}_D(\theta_D, t) - k(t) \tilde{n}_A^0 \tilde{n}_D(\theta_D, t), \quad (3.55)$$

где $k(t) = R^2 \iint U(\vartheta) f_2(\vartheta, t) \sin \vartheta d\vartheta d\varphi$ – времязависящая удельная бимолекулярная скорость переноса. Вводя новую функцию $n(\theta_D, t)$ соотношением

$$\tilde{n}_D(\theta_D, t) = n(\theta_D, t) \exp \left[-\frac{t}{\tau_D} - \tilde{n}_A^0 \int_0^t k(\tau) d\tau \right],$$

приходим к обычному уравнению диффузии в угловом пространстве

$$\frac{\partial}{\partial t} n(\theta_D, t) = D_R \nabla_{\theta_D}^2 n(\theta_D, t).$$

Начальное условие для плотности $n(\theta_D, t)$ определяется законом Малюса $n(\theta_D, 0) = 3n_0 \cos^2 \theta_D$. Тогда кинетика ориентационного распределения донорных возбуждений определяется выражением

$$\tilde{n}_D(\theta_D, t) = n_0 \left[1 + (3 \cdot \cos^2 \theta_D - 1) \cdot \exp(-6D_R t) \right] \cdot \exp \left(-\frac{t}{\tau_D} - \tilde{n}_A^0 \cdot \int_0^t k(\tau) d\tau \right), \quad (3.56)$$

а деполяризация свечения доноров будет протекать по закону Яблонского

$$r_D(t) = \frac{2}{5} \exp(-6D_R t).$$

Для парного коррелятора $f_2(\vartheta, t)$ на основе (3.54) и (3.55) получаем автономное уравнение

$$\frac{\partial}{\partial t} f_2(\vartheta, t) = D_R \nabla_{\vartheta}^2 f_2(\vartheta, t) - U(\vartheta) f_2(\vartheta, t). \quad (3.57)$$

Уравнение (3.46) для концентрации возбужденных акцепторов не изменяет своей формы и в рассматриваемом случае мигрирующих возбуждений, однако функция $K(\theta, t)$ скорости передачи энергии на акцептор определяется выражением, заменяющим (3.45)

$$K(\theta, t) = R^2 \int_0^{2\pi} d\varphi_D \int_0^{\pi} U(\vartheta) \cdot \tilde{n}_D(\theta_D, t) f_2(\vartheta, t) \sin \vartheta d\vartheta. \quad (3.58)$$

Таким образом, решение задачи о кинетике анизотропии свечения доноров и акцепторов в жидкокристаллических нанокляпях с учетом миграции возбуждений сводится к нахождению парного коррелятора $f_2(\vartheta, t)$ на основе уравнения (3.57), и определению поверхностных плотностей $\tilde{n}_D(\theta_D, t)$ и $\tilde{n}_A(\theta, t)$ на основе уравнений (3.56) и (3.46). Для расчета анизотропии $r_A(t)$ свечения акцептора по-прежнему справедливы формулы (3.47)-(3.50). На их основе получаем

$$r_A(t) = \frac{\frac{2}{5} \frac{R_0}{R} \int_0^{\pi} U(\vartheta) \cdot f_2(\vartheta, t) \cdot P_2(\cos \vartheta) \cdot \sin \vartheta d\vartheta}{\int_{R_0/R}^{\pi} U(\vartheta) \cdot f_2(\vartheta, t) \cdot \sin \vartheta d\vartheta} \cdot \exp(-6D_R t). \quad (3.59)$$

Решение уравнения (3.57) для парного коррелятора $f_2(\vartheta, t)$ в общем случае может быть получено лишь численными методами. Мы ограничимся построением приближенного варианта решения на базе стационарного предела $f(\vartheta, t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \psi_0(\vartheta)$ и асимптотического экспоненциального временного режима его установления

$$f_2(\vartheta, t) \approx \psi_0(\vartheta) + [1 - \psi_0(\vartheta)] \exp(-\lambda_1^2 D_R t), \quad (3.60)$$

где λ_1^2 – наименьшее по модулю ненулевое собственное значение спектра λ_n^2 кинетического оператора уравнения (3.57).

Разделяя переменные в (3.57), приходим к уравнению спектральной задачи

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial \vartheta^2} + \operatorname{ctg} \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \right) \psi_n(\vartheta) - \left(\lambda_n^2 - \frac{U(\vartheta)}{D_R} \right) \psi_n(\vartheta) = 0. \quad (3.61)$$

В стационарном случае ($\lambda_0^2 = 0$) и при малых угловых размерах ДА-пары $\vartheta \ll 1$ уравнение (3.61) сводится к уравнению Бесселя для цилиндрических функций $K_m(x)$ мнимого аргумента. Тогда для функции $\psi_0(\vartheta)$ стационарного донор-акцепторного распределения получаем следующее выражение

$$\psi_0(\vartheta) = \frac{K_0 \left[\sqrt{\frac{U_0}{D_R}} \sin^{-2}(\vartheta/2) \right]}{K_0 \left[\sqrt{\frac{U_0}{D_D}} \right]}, \quad U_0 = \frac{3}{2} \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_F}{2R} \right)^6. \quad (3.62)$$

Для оценки наименьшего ненулевого собственного значения λ_1^2 в духе вариационного принципа используем для $\psi_1(\vartheta)$ пробную функцию в виде сферической гармоники $Y_{10}(\vartheta) = \sqrt{3/(4\pi)} \cos \vartheta$. В результате для λ_1^2 получаем

$$\lambda_1^2 = 2 + \frac{9}{D_R \tau_D} \left(\frac{R_F}{2r_0} \right)^6 \left(\frac{r_0}{R} \right)^2. \quad (3.63)$$

Графики функции (3.60), построенной на базе (3.62)-(3.63) представлены на рис. 3.22-3.23.

Коррелятор при адиабатически медленной диффузии

При $D_R \rightarrow 0$ выражение для парного коррелятора $f_2(\vartheta, t)$ можно записать в первом порядке адиабатического приближения

$$\frac{\partial}{\partial t} f_2^{(1)}(\vartheta, t) = D_R \nabla_{\vartheta}^2 f_2^{(0)}(\vartheta, t) - U(\vartheta) f_2^{(1)}(\vartheta, t). \quad (3.64)$$

Функция нулевого приближения $f_2^{(0)}(\vartheta, t)$ определяется из (3.64) при $D_R = 0$

$$f_2^{(0)}(\vartheta, t) = \exp(-U(\vartheta)t).$$

Тогда для функции $f_2^{(1)}(\vartheta, t)$ первого приближения получаем уравнение

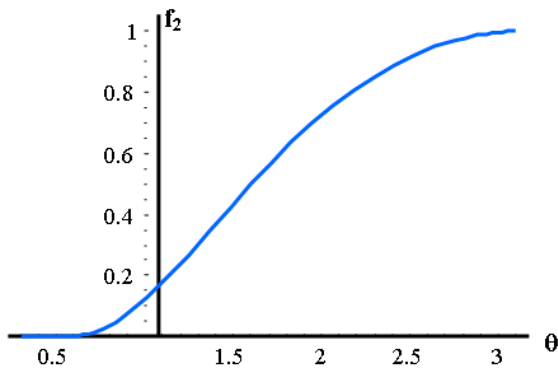


Рис. 3.22 Стационарное донор-акцепторное распределение $f_2(\vartheta, t \rightarrow \infty)$ в нанопоре как функция угла ϑ .

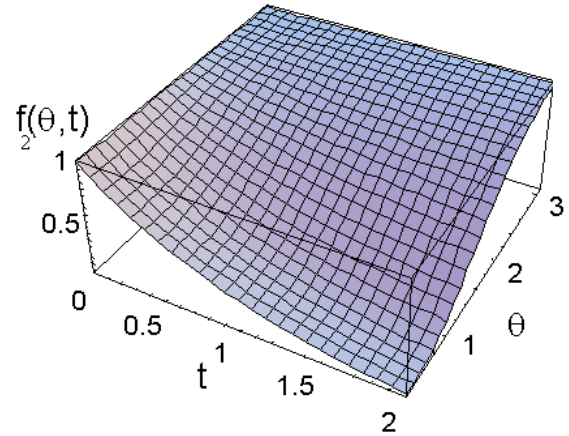


Рис. 3.23 Кинетика относительного пространственно-углового распределения донор - акцепторных пар в ходе процесса дистанционной передачи энергии в нанопоре. Время t – в единицах $\lambda_1^{-2} D_R^{-1}$.

$$\frac{\partial}{\partial t} f_2^{(1)}(\vartheta, t) = -U(\vartheta) f_2^{(1)}(\vartheta, t) + D_R \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \exp[-U(\vartheta)t]. \quad (3.65)$$

Расчет коррелятора $f_2(\vartheta, t)$ дает возможность произвести все необходимые вычисления для плотностей $\tilde{n}_D(\theta_D, t)$ и $\tilde{n}_A(\theta, t)$, а также кинетик анизотропии донорной и сенсibilизированной люминесценции по формулам, полученным в предыдущем разделе.

3.5.4 Эволюция поляризационных характеристик при миграционно-ускоренном переносе

Результаты численных расчетов кинетики анизотропии люминесценции молекул акцептора в случае миграционно-ускоренного переноса энергии к акцептору. Анализ временной зависимости анизотропии при различных размерах поры, значениях коэффициента диффузии возбуждений и радиусах наименьшего сближения компонентов.

Расчет кинетики анизотропии свечения компонентов для случая миграционно-ускоренного переноса энергии к акцептору производился на основе выражений (3.56) и (3.59), с корреляционной функцией $f_2(\vartheta, t)$ в виде (3.60). На рис. 3.24 представлены кинетические кривые анизотропии свечения донорных (верхняя кривая) и акцепторных центров в сферических нанопорах различного радиуса для коэффициента диффузии возбуждений по донорным центрам $D_R = 10^9 \text{ с}^{-1}$. На малых временах происходит перенос энергии в основном на близлежащие к донорам акцепторы, поэтому угловое распределение активированных акцепторов повторяет малюсовское распределение статичных донорных центров – миграция возбуждений еще не эффективна. Анизотропия люми-

несценции акцепторов незначительно уменьшается от уровня 0,4. Затем наступает очередь дистанционного переноса энергии на более удаленные от акцепторов центры, число которых велико, и это приводит к резкому уменьшению анизотропии сенсibilизированного свечения. На третьем этапе механизм переноса миграционный, поэтому кинетика деполяризации обоих компонентов приобретает схожие черты, а кривые анизотропии сближаются. При увеличении радиуса поры кривая деполяризации сенсibilизированного свечения повторяет кривую деполяризации свечения молекул-доноров с начала процесса.

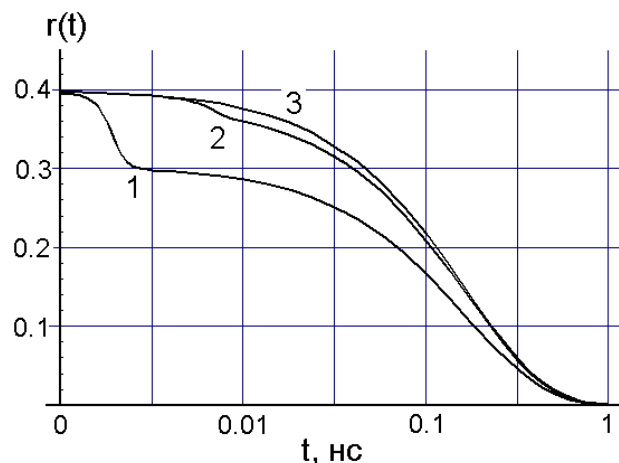


Рис. 3.24 Кинетика анизотропии сенсibilизированного свечения сферических нанопор различного радиуса R : 1– 5; 2– 10; 3– 20 нм. $R_F=5$ нм, $R_0=0,2$ нм, $\tau=10^{-8}$ с, $D_R=10^9$ с $^{-1}$. Верхняя кривая совпадает с кинетикой анизотропии свечения молекул-доноров.

Увеличение коэффициента диффузии возбуждений приводит к сдвигу кинетических кривых к началу процесса (рис. 3.25), причем глубина излома кривых анизотропии уменьшается, сходя на нет при достаточно эффективной миграции. В этом режиме статическая стадия переноса вообще не проявляется, а деполяризация свечения и донора и акцептора протекает по диффузионному закону Яблонского (3.56).

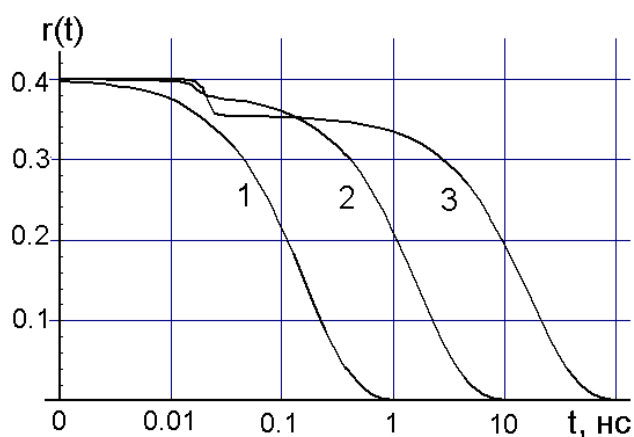


Рис. 3.25 Кинетика анизотропии сенсibilизированного свечения в сферических нанопорах при различных значениях коэффициента диффузии возбуждений D_R : 1– 10^9 ; 2– 10^8 ; 3– 10^7 с $^{-1}$. Значения других параметров: $R_F=5$ нм, $R=15$ нм, $R_0=0,2$ нм, $\tau=10^{-8}$ с.

Наконец, на рис. 3.26 представлена картина трансформации кинетических кривых анизотропии сенсibilизированного свечения в сферических нанопорах при различных значениях радиуса R_0 максимального сближения реагентов. Расчеты величины $r(t)$ рис. 3.26. произведены при значениях радиуса поры $R=15$ нм и коэффициенте диффузии возбуждений $D_R=10^9$ с $^{-1}$. При таких пара-

метрах статическая стадия дистанционного переноса проявляется вполне отчетливо, и в зависимости от расстояния максимального сближения молекул донор-акцепторной пары наблюдается перемещение по графику области излома кинетической кривой.

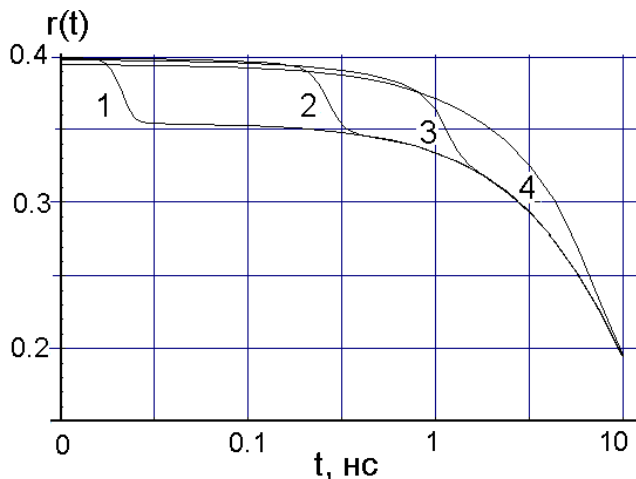


Рис. 3.26 Кинетика анизотропии сенсibilизированного свечения в сферических нанопорах при различных значениях радиуса R_0 максимального сближения реагентов: 1—0,2; 2—0,4; 3—0,8; 4—1 нм. Значения других параметров: $R_F=5$ нм, $R=15$ нм, $\tau=10^{-8}$ с, $D_R=10^9$ с $^{-1}$.

Таким образом, в двухкомпонентной системе радиально-выстроенных люминофоров, которая может быть реализована в дисперсной фазе жидкокристаллических нанокapель, может наблюдаться нетривиальный кинетический режим изменения анизотропии сенсibilизированной люминесценции, различный для случаев статического и миграционно-ускоренного переноса энергии электронного возбуждения. Это обстоятельство может быть использовано как для идентификации текстуры ЖК-фазы, так и для люминесцентно-оптического зондирования морфологии прозрачных нанопористых материалов. Кроме того, исследованная дисперсная система представляется перспективной для использования в технике жидкокристаллических индикаторов, поскольку проявляет изменения оптических характеристик, не связанные с изменением пространственных ориентаций самих ЖК-молекул и молекул-люминофоров.

3.6 Аннигиляционная деполяризация люминесценции центрально-выстроенных молекулярных зондов в микро- и нанопорах с жидкокристаллическим наполнителем

Если в сферической поре, заполненной жидкокристаллической нематической фазой реализована гомеотропная текстура последней, примесные молекулы люминесцентного зонда будут выстраиваться центральносимметричным образом, ориентируясь вдоль радиуса поры. При возбуждении системы линейно-поляризованным светом возникает осесимметричное распределение фотоактивированных молекул относительно вектора напряженности $\mathbf{E}$ электрического поля световой волны. При достаточно высоком уровне накачки возникает множественная взаимная аннигиляция возбуждений, приводящая к деполяризации

люминесцентного сигнала молекулярных зондов. Причиной деполяризации является квадратичная зависимость скорости парной аннигиляции квазичастиц от их локальной плотности. В некоторых случаях допустимо считать, что перемещения молекул зонда в пространстве и по поверхности поры малоэффективны. Тем не менее, даже в этом – статическом варианте – кинетика взаимного тушения возбуждений существенно зависит от того, как происходит миграция возбуждений по иммобилизованным центрам-носителям в результате дистанционного переноса энергии с центра на центр. В ряде работ [14, 30-32] было показано, что рано, или поздно, миграция возбуждений по неупорядоченной системе центров складывается в диффузию, с эффективным коэффициентом D , зависящим от параметров дистанционного переноса и характера пространственного распределения мест локализации энергии возбуждения.

В данном разделе мы развиваем математическую модель кинетики аннигиляционной деполяризации люминесценции молекулярных зондов в сферических микро- и нанопорах, с центрально-симметричной ориентацией диполей молекул люминофора с учетом миграции возбуждений по системе случайно размещенных неактивированных центров. Будет показано, что процесс деполяризации существенно зависит от радиуса пор – при переходе от нано- к микро-масштабу.

3.6.1 Аннигиляционная деполяризация свечения зондов, ускоренная диффузией в микропорах

Математическая модель кинетики анизотропии люминесценции молекул, адсорбированных в микропорах, при условии парной аннигиляции электронных возбуждений для двух предельных случаев: отсутствия и наличия макродиффузии. Расчет удельной скорости квазилокальной бимолекулярной реакции аннигиляции в случае несущественной макродиффузии.

В результате импульсной фотоактивации молекулярных центров, статистически однородно размещенных по поверхности микрополости, возникает угловое распределение плотности $n(\theta, t)$ возбуждений, которое носит малюсовский характер $n_0(\theta) \sim \cos^2 \theta$ лишь в начальный, после инициации, момент времени $t = 0$. В ходе *локальной* аннигиляции малюсовское распределение деформируется, причем параллельный вклад в деформацию вносит диффузионная миграция возбуждений по неактивированным центрам. Для поверхностной концентрации возбуждений в поре можем записать следующее уравнение

$$\frac{\partial}{\partial t} n(\theta, t) = \frac{D_R}{R^2} \nabla_\theta^2 n(\theta, t) - \frac{1}{\tau_C} n(\theta, t) - K(t) n^2(\theta, t), \quad (3.66)$$

где $\nabla_\theta^2 = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}$ - оператор Лапласа в сферической системе координат

для аксиально-симметричных систем; τ_c - собственное время жизни возбужденного центра; функция $K(t) = \int U(\rho) f(\rho, t) d^2 \rho$ – удельная скорость квазилокальной бимолекулярной реакции аннигиляции:

$$K(t) = \int_{r_0}^{\infty} U(\rho) f(\rho, t) 2\pi \rho d\rho. \quad (3.67)$$

Для реакций в микропорах в общем случае следует разделять диффузию в масштабе размера поры (большая длина миграции с коэффициентом диффузии D_R) и мелкомасштабную диффузию в локальной области с коэффициентом D_ρ . Как правило, $D_R < D_\rho$, а иногда и $D_R \ll D_\rho$.

При больших значениях коэффициента диффузии D_R начальная малюсовская анизотропия распределения будет релаксировать преимущественно по диффузионному механизму (закон Левшина-Перрена). Поэтому наиболее интересный случай деполяризации возникает, когда выполняется соотношение $D_R / R^2 \leq n_0 R_F^2 / \tau$. Оно реализуется при относительно медленном диффузионном перемещении возбуждений, в адиабатическом режиме. Именно для этого случая мы построим математическую модель кинетики деполяризации, учитывающую одновременное действие двух механизмов распада анизотропии люминесценции - аннигиляционного и диффузионного.

Рассмотрим случай, когда диффузия возбуждений в пределах всей микропоры (макродиффузия) несущественна для кинетики в силу быстрой аннигиляции возбуждений на малых временах. Будем учитывать, однако, диффузию возбуждений на локальных площадках (микродиффузия), в области которых, предположительно и разворачиваются аннигиляционные процессы. Такой учет может быть произведен на основе сильного неравенства $D_R \ll D_\rho$. Диффузионное движение в зоне аннигиляции тогда может рассматриваться как происходящее на плоскости.

Удельную скорость реакции определяет парная корреляционная функция $f(\rho, t)$ для возбужденных центров на поверхности, удовлетворяющая уравнению

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} f(\rho, t) = D_\rho \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho \frac{\partial}{\partial \rho} f(\rho, t) - U(\rho) f(\rho, t) + \\ + 2nf(\rho, t) \left[K(t) - \int U(\rho') f(\rho', t) f(\rho'', t) d^2 \rho'' \right]. \end{aligned} \quad (3.68)$$

При записи (3.68) для расщепления трехчастичных корреляторов использовано суперпозиционное приближение Кирквуда. В двухчастичном приближении интегральными слагаемыми в (3.68) пренебрегают. Это оправдывается, помимо других соображений, взаимной компенсацией интегральных слагаемых (3.68), имеющих различные знаки [33-35].

В общем случае скорость $U(\rho, \Omega)$ переноса энергии электронного возбуждения является не только дистанционно (ρ), но и ориентационно (Ω) зависящей функцией. В соответствии с теорией Фёрстера-Галанина:

$$U(\rho, \Omega) = \frac{1}{\tau_D} \frac{3}{2} \chi^2(\Omega) \left(\frac{R_F}{\rho} \right)^6, \quad (3.69)$$

где χ – ориентационный фактор, учитывающий зависимость скорости переноса энергии от углов, определяющих взаимную ориентацию векторов дипольных моментов возбужденных молекул

$$\chi(\Omega) = \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 \cos(\varphi_2 - \varphi_1) - 2 \cos \vartheta_1 \cos \vartheta_2.$$

Однако в выражении (3.67) ориентационный фактор χ редуцируется к 1, поскольку в локальном варианте диполи ориентированы параллельно друг другу (элементарная площадка с аннигилирующими центрами – плоская, $\vartheta_1 = \vartheta_2 = \pi/2$, $\varphi_1 = \varphi_2$).

В парном приближении и в первом порядке адиабатической теории уравнение (3.68) записывается в виде

$$\frac{\partial}{\partial t} f^{(1)}(\rho, t) = D_\rho \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho \frac{\partial}{\partial \rho} f^{(0)}(\rho, t) - U(\rho) f^{(1)}(\rho, t), \quad (3.70)$$

где $f^{(0)}(\rho, t) = \exp[-U(\rho)t]$ – функция нулевого приближения ($D_\rho = 0$). Тогда в первом приближении из (3.70) получаем

$$f^{(1)}(\rho, t) = \exp[-U(\rho)t] \left\{ f_0(\rho) + 18 \frac{D_\rho U(\rho) t^2}{\rho^2} \left[\frac{2}{3} U(\rho) t - 1 \right] \right\}. \quad (3.71)$$

Функция $f_0(\rho)$ в (3.71) отражает начальные межчастичные корреляции в системе.

Подставляя (3.71) в (3.67) и вычисляя интеграл при $r_0 \rightarrow 0$ получаем

$$K(t) = 2\pi D_\rho + \frac{\pi U_0 R_F^2}{3(U_0 t)^{2/3}} \Gamma\left(\frac{2}{3}\right), \quad (3.72)$$

где $\Gamma(x)$ – гамма-функция.

Второе слагаемое в (3.72) представляет собой вклад дистанционного механизма реагирования. Оно затухает на больших временах, поэтому при любом конечном $D_\rho \neq 0$ процесс протекает благодаря миграции возбуждений (устано-

вившийся режим скорости реагирования). Однако при $D_p = 0$ реакция всегда нестационарна, а скорость реагирования обращается в нуль по асимптотическому закону $K(t) \rightarrow (U_0 t)^{-2/3}$.

Для построения решения уравнения (3.66) в режиме адиабатически медленной миграции вначале рассмотрим случай статической аннигиляции $D_R = 0$. Тогда уравнение (3.66) представляет собой дифференциальное уравнение типа Бернулли

$$\frac{\partial n(\theta, t)}{\partial t} = -\frac{1}{\tau_C} n(\theta, t) - K(t) \cdot n^2(\theta, t)$$

Его решение в квадратурах имеет вид

$$n_B(\theta, t) = n_0(\theta) \frac{\exp(-t/\tau_C)}{1 + n_0(\theta) S(t)}; \quad S(t) = \int_0^t K(\tau) \exp(-\tau/\tau_C) d\tau, \quad (3.73)$$

$$n_0(\theta) = n_{00} \cos^2 \theta, \quad n_{00} = N_0 / 4\pi R^2,$$

где $S(t)$ – растущий со временем размер аннигиляционной области, в данной задаче имеющей размерность площади:

$$S(t) = 2\pi D_p \tau_C [1 - \exp(-t/\tau_C)] + \pi (U_0 \tau_C)^{1/3} R_F^2 \left[\Gamma\left(\frac{4}{3}\right) - \frac{1}{3} \Gamma\left(\frac{1}{3}, \frac{t}{\tau_C}\right) \right]. \quad (3.74)$$

Здесь $\Gamma(\alpha, x)$ – неполная гамма-функция.

Начальная плотность возбужденных центров в поре $n_0(\theta) \sim \cos^2 \theta$ определяется законом Малюса. Учет миграции возбуждений в масштабе отдельных участков сферической полости произведем приближенно «размораживая» плотность $n_0(\theta)$, т.е. придавая ей временную зависимость $n_0(\theta) \rightarrow n_0(\theta, t)$, где

$$n_0(\theta, t) = \frac{1}{3} n_0 \left[1 + (3 \cos^2 \theta - 1) \exp\left(-6 \frac{D_R}{R^2} t\right) \right]. \quad (3.75)$$

Экспоненциальный закон релаксации (3.75) следует из решения диффузионного уравнения на сфере при начальном малюсовском распределении $n_0(\theta) \sim \cos^2 \theta$. В ходе аннигиляции оно деформируется, поэтому $n_0(\theta, t)$ в виде (3.75) можно использовать лишь при слабой нелинейности процесса, либо аппроксимируя угловую зависимость в знаменателе (3.73) постоянной $n_0(\theta) \sim n_0$. В окончательном виде кинетика углового распределения плотности возбуждений в полости принимает вид

$$\tilde{n}(\theta, t) = n_0(\theta, t) \frac{\exp(-t/\tau_C)}{1 + n_0(\theta, t)S(t)}, \quad (3.76)$$

с $n_0(\theta, t)$ из (3.75).

Для расчета время зависящей величины анизотропии $r(t)$ люминесценции можно использовать выражение [36-38]

$$r(t) = \frac{\int_0^{\pi/2} n(\theta, t) P_2(\cos \theta) \sin \theta d\theta}{\int_0^{\pi/2} n(\theta, t) \sin \theta d\theta}. \quad (3.77)$$

Функция $P_2(\cos \theta)$ в (3.77) – полином Лежандра второй степени.

Тогда для функции $r(t)$ получаем выражение, по внешней форме совпадающее с основной формулой работы [39] (см., также, [36])

$$r(t) = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\frac{\sqrt{n_0 S(t)}}{\arctg[\sqrt{n_0 S(t)]} - 1} - \frac{3}{n_0 S(t)}} \right), \quad (3.78)$$

но с иной временной зависимостью $S(t)$ «аннигиляционной площади», представленной выражением (3.74).

Если же миграция дает заметный вклад в кинетику углового перераспределения $n(\theta, t)$, а локальная аннигиляция, наоборот, малоэффективна, то есть $D_R/R^2 \geq n_0 R_F^2/\tau$, выражением (3.73) можно аппроксимировать нелинейный член уравнения (3.66)

$$\frac{\partial}{\partial t} n(\theta, t) = \frac{D_R}{R^2} \nabla_\theta^2 n(\theta, t) - \frac{1}{\tau_C} n(\theta, t) - K(t) n_B^2(\theta, t). \quad (3.79)$$

Вводя новую переменную $n_C(\theta, t)$ соотношением $n(\theta, t) = n_C(\theta, t) \exp(-t/\tau_C)$, получаем из (3.79) неоднородное уравнение

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} n_C(\theta, t) &= \frac{D_R}{R^2} \nabla_\theta^2 n_C(\theta, t) - Q(\theta, t), \\ Q(\theta, t) &= K(t) \frac{n_0^2(\theta) \exp(-t/\tau_C)}{[1 + n_0(\theta)S(t)]^2}, \end{aligned} \quad (3.80)$$

причем в качестве начального условия к (3.80) принимаем, по-прежнему, $n_c(\theta, 0) = n_0(\theta) \sim \cos^2 \theta$. Решение линейного уравнения (3.80) находим с помощью функции Грина $G(\theta, t | \vartheta, \tau)$ вращательного уравнения диффузии

$$\frac{\partial G(\theta, t | \vartheta, \tau)}{\partial t} = (D_R / R^2) \nabla_\theta^2 G(\theta, t | \vartheta, \tau). \quad (3.81)$$

Для начального условия в момент τ используем выражение

$$G(\theta, \tau | \vartheta, \tau) = (1/2\pi) \delta(\cos \theta - \cos \vartheta).$$

Тогда функция Грина $G(\theta, t | \vartheta, \tau)$ принимает вид

$$G(\theta, t | \vartheta, \tau) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{4\pi} \exp \left[-\frac{D_R}{R^2} l(l+1)(t-\tau) \right] P_l(\cos \theta) P_l(\cos \vartheta). \quad (3.82)$$

Функция $P_l(\cos \theta)$ в (3.82) – полином Лежандра степени l .

Для распределенной плотности $n_c(\theta, t)$ получаем

$$n_c(\theta, t) = \int_0^\pi n_0(\vartheta) G(\theta, t | \vartheta, 0) 2\pi \sin \vartheta d\vartheta + \int_0^t \int_0^\pi Q(\vartheta, \tau) G(\theta, t | \vartheta, \tau) 2\pi \sin \vartheta d\vartheta d\tau. \quad (3.83)$$

Первый интеграл в правой части (3.83) дает функцию (3.75), т.е. закон диффузионной релаксации на сфере, не возмущенной реакцией аннигиляции. Вторым интегралом в (3.83), наоборот, отвечает за вклад аннигиляции в кинетику миграции возбуждений

$$n_c(\theta, t) = n_0^D(\theta, t) + \int_0^t \int_0^\pi Q(\vartheta, \tau) G(\theta, t | \vartheta, \tau) 2\pi \sin \vartheta d\vartheta d\tau \quad (3.83)$$

$$n_0^D(\theta, t) = \frac{1}{3} n_0 \left[1 + (3 \cos^2 \theta - 1) \exp \left(-6 \frac{D_R}{R^2} t \right) \right].$$

Для расчета времязависящей величины анизотропии $r(t)$ люминесценции по-прежнему можно использовать выражение (3.77). Выполняя в нем первым интегрирование по углу θ , и учитывая ортогональность полиномов Лежандра

$$\int_0^{\pi/2} 2\pi \sin \theta \cdot P_2(\cos \theta) \cdot P_l(\cos \theta) d\theta = \frac{2\pi}{5} \delta_{2l},$$

получаем

$$\int_0^{\pi/2} \int_0^t \int_0^\pi Q(\vartheta, \tau) G(\theta, t | \vartheta, \tau) 2\pi \sin \vartheta d\vartheta d\tau \cdot P_2(\cos \theta) \sin \theta d\theta = \frac{2\pi}{5} \int_0^t \int_0^\pi Q(\vartheta, \tau) \sin \vartheta d\vartheta d\tau.$$

Тогда выражению для анизотропии свечения можно придать следующий вид

$$r(t) = \frac{\int_0^{\pi/2} n_0^D(\theta, t) P_2(\cos \theta) \sin \theta d\theta + \frac{2\pi}{5} \int_0^t \int_0^\pi Q(\vartheta, \tau) \sin \vartheta d\vartheta d\tau}{\int_0^{\pi/2} n_0^D(\theta, t) \sin \theta d\theta}.$$

Или с учетом явного вида $n_0^D(\theta, t)$

$$r(t) = \frac{2}{5} \exp\left(-6 \frac{D_R}{R^2} t\right) + \frac{2\pi}{15} n_0 \int_0^t \int_0^\pi Q(\vartheta, \tau) \sin \vartheta d\vartheta d\tau. \quad (3.84)$$

Таким образом, расчет анизотропии люминесценции молекул, адсорбированных в микропорах, при условии парной аннигиляции электронных возбуждений может быть относительно просто произведен в двух предельных случаях:

1. «замороженной» макродиффузии, когда справедливо выражение (3.78) с кинетикой роста «аннигиляционной площади» (3.74) и времязависящей удельной скоростью аннигиляции (3.72);
2. развитой макродиффузией, но малым вкладом аннигиляции в кинетику деполяризации сигнала свечения в связи со слабой нелинейностью базового уравнения (3.66). В этом случае для расчета анизотропии справедливо выражение (3.84), в котором аннигиляционный вклад имеет аддитивный характер (второе слагаемое правой части (3.84)).

3.6.2 Аннигиляционная деполяризация свечения зондов в нанопорах

Математическая модель кинетики анизотропии люминесценции молекул, адсорбированных в нанопорах. Кинетическое уравнение для концентрации поверхностных возбуждений и построение его приближенного решения путем линеаризации.

Рассматриваемая высокосимметричная ориентационная упорядоченность молекулярной системы в сферических порах приводит к зависимости ориентационного фактора χ лишь от единственного угла θ :

$$\chi(\theta) = \frac{1}{2} (3 \cos \theta - 1). \quad (3.85)$$

То же обстоятельство (высокая пространственная организация диполей в нано-

поре) позволяет свести к угловой и дистанционной зависимости и $\rho = \rho(\theta) = 2R \sin(\theta/2)$. Таким образом, для скорости переноса окончательно получаем:

$$U(\theta) = \frac{3}{64} \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_F}{R} \right)^6 \frac{(1 - 3 \cos \theta)^2}{(1 - \cos \theta)^3}. \quad (3.86)$$

Для *нелокальной* реакции в нанопоре вместо уравнения (3.60) можем записать следующее уравнение [12, 33-34]

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} n(\theta, t) = D \nabla_{\theta}^2 n(\theta, t) - \frac{1}{\tau_C} n(\theta, t) - \\ - n(\theta, t) R^2 \int\limits_{4\pi} U(\vartheta) f(\vartheta, t) n(\theta', t) \sin \theta' d\theta' d\varphi'. \end{aligned} \quad (3.87)$$

Его решение получить весьма сложно, даже если функция $f(\vartheta, t)$, удовлетворяющая уравнению парного приближения

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\vartheta, t) = \frac{D}{R^2} \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} f(\vartheta, t) - U(\vartheta) f(\vartheta, t), \quad (3.88)$$

известна заранее, то есть решение уравнения (3.88) найдено. Для нанопор используется одномасштабный коэффициент диффузии, поэтому разумно считать $D_{\rho} = D_R = D$.

Приближенное решение уравнения (3.87) можно построить посредством его линеаризации. Неизвестную функцию $n(\theta, t)$ под интегралом в правой части (3.87) можно представить в виде решения локального уравнения

$$\frac{\partial}{\partial t} n_l(\theta, t) = -\frac{1}{\tau_C} n_l(\theta, t) - K(t) n_l^2(\theta, t) \quad (3.89)$$

– аналога уравнения (3.66), но без диффузионного слагаемого. Функция $K(t)$ в (3.89) по-прежнему определяется интегралом (3.67) и формулой (3.69). Физически замена $n(\theta, t) \rightarrow n_l(\theta, t)$ под знаком интеграла означает предпочтительный учет аннигиляции близкорасположенных пар реагентов.

В адиабатическом приближении уравнение для коррелятора $f(\vartheta, t)$ записываем по аналогии с (3.70) в виде

$$\frac{\partial}{\partial t} f^{(1)}(\vartheta, t) = -U(\vartheta) f^{(1)}(\vartheta, t) + \frac{D}{R^2} \frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \sin \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \exp[-U(\vartheta)t]. \quad (3.90)$$

Решение линейного уравнения (3.90) получается элементарно, однако

расчет функции $K(t)$ скорости аннигиляции в аналитическом виде затруднителен. Тем не менее, квадратурное выражение (3.67) без труда реализуется численными методами, поэтому, по крайней мере, в адиабатическом приближении проблему расчета кинетики аннигиляции поляризованных частиц в нанопорах можно считать подготовленной для окончательного оформления решения в численном виде.

В предыдущем разделе уже отмечалось, что решение уравнения (3.88) для парного коррелятора $f(\mathcal{G}, t)$ в общем случае может быть получено лишь численными методами. При построении приближенного варианта решения при произвольных значениях коэффициента диффузии $D_\rho = D_R = D$ можно использовать стационарный предел $f(\mathcal{G}, t) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \psi_0(\mathcal{G})$ и экспоненциальную временную асимптотику его установления [37]

$$f_2(\mathcal{G}, t) \approx \psi_0(\mathcal{G}) + [1 - \psi_0(\mathcal{G})] \exp(-\lambda_1^2 Dt), \quad (3.91)$$

где λ_1^2 – наименьшее по модулю ненулевое собственное значение спектра λ_n^2 кинетического оператора уравнения (3.88). В стационарном случае ($\lambda_0^2 = 0$) и при малых угловых размерах $\mathcal{G} \ll 1$ пары возбужденных центров для функции $\psi_0(\mathcal{G})$ стационарного распределения получаем следующее выражение

$$\psi_0(\mathcal{G}) = \frac{K_0 \left[\sqrt{\frac{U_0}{D}} \sin^{-2}(\mathcal{G}/2) \right]}{K_0 \left[\sqrt{\frac{U_0}{D}} \right]}, \quad U_0 = \frac{3}{2} \frac{1}{\tau_D} \left(\frac{R_F}{2R} \right)^6. \quad (3.92)$$

Здесь $K_0(z)$ – функция Макдональда. Для оценки наименьшего ненулевого собственного значения λ_1^2 в духе вариационного принципа используем для $\psi_1(\mathcal{G})$ пробную функцию в виде сферической гармоники $Y_{10}(\mathcal{G}) = \sqrt{3/(4\pi)} \cos \mathcal{G}$. В результате для λ_1^2 получаем

$$\lambda_1^2 = 2 + \frac{9}{D\tau_D} \left(\frac{R_F}{2r_0} \right)^6 \left(\frac{r_0}{R} \right)^2. \quad (3.93)$$

Здесь r_0 – радиус молекулы люминофора. Выражения (3.91) и (3.92)-(3.93) позволяют рассчитать скорость $K(t)$ аннигиляции на основе (3.67) и (3.69). После этого можно использовать выражения (3.73) – для расчетов кинетики плотности возбуждений в нанопорах и (3.78) или (3.84) – для расчетов анизотропии свечения.

3.6.3 Результаты численных расчетов кинетики распада возбуждений и деполяризации люминесценции

Расчеты парных радиальных функций распределения аннигилирующих центров в микропорах в разные моменты времени. Расчеты кинетики деполяризации сигнала свечения в микропорах разного радиуса.

Предварительные результаты расчетов кинетики распада возбуждений и деполяризации люминесценции пористых матриц с внедренными молекулами люминофоров получены для наиболее простых случаев микропор и «замороженной» макродиффузии молекул в них. Так, на рис. 3.27 представлены графики парных радиальных функций распределения аннигилирующих центров в микропорах радиуса 5 мкм для различных моментов времени после начала процесса. Расчеты производились на основе выражений (3.71) и (3.69) для плоского участка поверхности и единичного ориентационного фактора χ .

Эволюция кривых рис. 3.27 достаточно типична для кинетики парной аннигиляции. С ростом коэффициента микродиффузии D_ρ продвижение распределений в сторону больших расстояний ускоряется, что также представляет собой достаточно очевидную картину. Однако появление в результате вычисления интеграла (3.67) не зависящей от времени части в выражении для скорости $K(t)$ бинарной аннигиляции (3.72) неочевидно и нетипично для квазидвумерной кинетики

$$K(t) = 2\pi D_\rho + \frac{\pi U_0 R_F^2}{3(U_0 t)^{2/3}} \Gamma\left(\frac{2}{3}\right).$$

Этот результат, неоспоримый с позиций корректности расчетов, требует дополнительного осмысления, поскольку прямой предельный переход в (3.71) при $t \rightarrow \infty$ не дает отличного от нуля стационарного распределения.

На рис. 3.28 представлены кривые временных зависимостей анизотропии люминесценции микропористых систем различного радиуса. Расчеты кинетики деполяризации сигнала свечения произведены на основе формулы (3.78), справедливой для случая локальной квазистатической аннигиляции («замороженная» макродиффузия). Обращает на себя внимание эффект снижения скорости и изменения амплитуды анизотропии при переходе от предельного случая малых микропор (больших нанопор) радиуса 0.1 мкм к порам микрометрового радиуса.

В приближении замороженной макродиффузии в модели микропор кинетика распада возбуждений и деполяризации люминесценции не должна зависеть от радиуса поры в том смысле, что ни скорость аннигиляции $K(t)$, ни растущая со временем площадь аннигиляционной зоны не включают в себя параметр R . Зависимость кинетики распада анизотропии на рис. 3.28 в порах различного радиуса возникает при фиксации числа возбужденных молекул в поре.

Другими словами, поверхностная плотность возбужденных частиц изменяется. Это находит отражение в кинетике (3.73). Аналогичного типа кинетические кривые были получены в [36], где, вслед за [39], рассматривалась аннигиляционная деполяризация в молекулярных доменах.

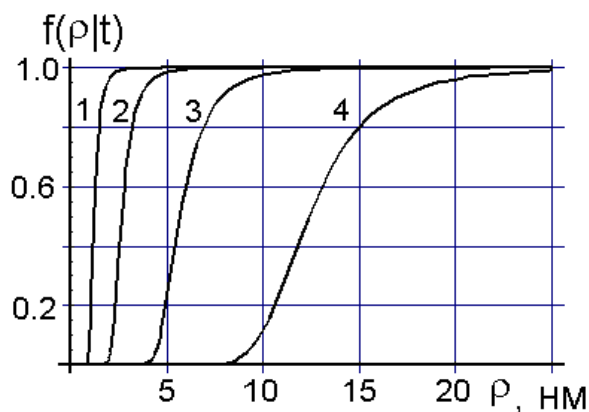


Рис. 3.27 Графики зависимости корреляционной функции $f^{(1)}(\rho, t)$ в первом порядке адиабатического приближения от парного радиуса ρ при $R_F = 5$ нм, $\tau_c = 10^{-8}$ с, $D_\rho = 10^{-12}$ м²/с, $R = 5$ мкм для различных времен t : 1 – 10^{-12} с; 2 – 10^{-10} с; 3 – 10^{-8} с; 4 – 10^{-6} с

Совершенно иная ситуация возникает при развитии реакции аннигиляции возбуждений в нанопорах. Как следует из выражений (3.86)–(3.93) определяющие кинетический режим процессов времязависящие функции парного распределения, удельной скорости аннигиляции и площади аннигиляционной зоны содержат в себе параметрические зависимости от радиуса поры. Это означает, что в случае нанопористой системы кинетика наблюдаемых фотопроцессов будет существенным образом зависеть от ее геометрических характеристик.

Специфичность формируемого кинетического режима аннигиляции в микро- и наноструктурированных системах может быть использована для изучения особенностей строения таких систем, тем более, что детали дистанционного механизма фотореакций в сплошных квазиоднородных средах успешно изучены [40] и продолжают изучаться [41] на все более глубоком уровне.

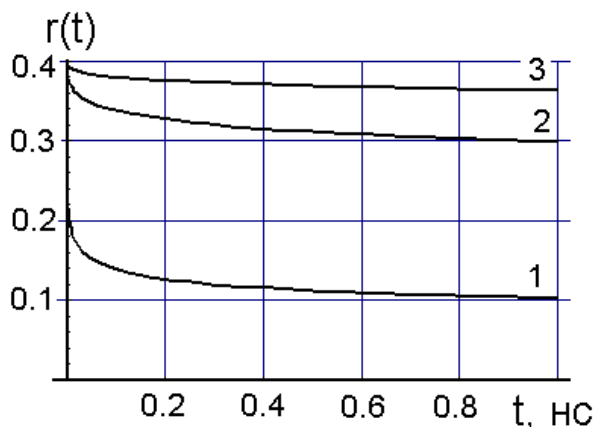


Рис. 3.28 Графики зависимости анизотропии свечения $r(t)$ бимолекулярного зонда, внедренного в сферические микропоры, заполненные молекулами жидкого кристалла от времени t при $R_F = 5$ нм, $\tau_c = 10^{-8}$ с, $D_\rho = 10^{-8}$ см²/с для различных значений радиуса поры R : 1 – 0,1 мкм; 2 – 0,5 мкм; 3 – 1 мкм

3.7 Кинетика статической аннигиляции квазичастиц в полидисперсной наноструктуре

Исследованы особенности аннигиляции односортных электронных возбуждений в полидисперсной пористой матрице. Показано, что специфическая структурная организация системы приводит к новым законам затухания импульсной люми-

несценции. Определены зависимости кинетики сигналов свечения от концентрации реагентов, параметров структуры и механизмов взаимодействия.

Процессы межмолекулярной передачи энергии электронного возбуждения имеют характерный радиус $\rho_{exc} \sim 0.5 \div 1$ нм для обменных реакций и $\rho_{ind} \sim 3 \div 5$ нм для индуктивно-резонансных [42]. По этой причине кинетика транспорта квазичастиц-возбуждений и их аннигиляции в дисперсных системах с неоднородностями нанометрового масштаба (полостями или плотными включениями) отличается от таковой в случае сплошной однородной среды. Концентрирование реагентов в микрообъемах дисперсной фазы приводит к повышению значимости приповерхностной области. Возрастает влияние границ поверхностей на развитие процесса. Это было наглядно продемонстрировано в работе [33], в которой исследовалась аннигиляционная замедленная флуоресценция молекул, солюбилизованных в равновеликих сферических мицеллах.

В данном разделе рассмотрим особенности формирования кинетики аннигиляции электронных возбуждений в полидисперсной пористой матрице, на стенках полостей которой адсорбированы фотоактивные молекулы. Последние выполняют функцию центров локализации возбуждений и остаются неподвижными на протяжении всего времени процесса. Таким образом, будем рассматривать статическую аннигиляцию квазичастиц, пренебрегая миграцией возбуждения по молекулам адсорбата. Два возбужденных центра в поре взаимодействуют друг с другом на расстоянии $r \leq 2R$, где R – радиус шаровой полости, со скоростью U (вероятностью перехода в единицу времени), зависящей от этого расстояния $U = U(r)$. Очевидно, что в силу этой зависимости распределение пор по радиусу R со средним $\langle R \rangle \sim 0.5 \div 5$ нм будет приводить к специфическому кинетическому закону статического реагирования квазичастиц. Это связано с тем обстоятельством, что формально число потенциальных партнеров по аннигиляции для каждого выделенного в полости возбужденного центра увеличивается с возрастанием радиуса R . Для $R \gg \langle R \rangle$ будет возникать эффект насыщения в связи с конечностью эффективного радиуса взаимодействия ρ_{exc} или ρ_{ind} . Таким образом, специфическая кинетика тушения-аннигиляции должна наблюдаться в ультрадисперсных пористых материалах с $\langle R \rangle \sim 0.5 - 1$ нм – для процессов с обменным механизмом реагирования и скоростью $U_{exc}(r)$, и в структурах большего масштаба пористости с $\langle R \rangle \sim 3 - 5$ нм и выше – для процессов с индуктивным (диполь-дипольным) механизмом и скоростью $U_{ind}(r)$.

В случае плоской неограниченной поверхности, при статистически однородном распределении на ней возбужденных центров ($n_0 = \text{const}$) исчезают распределения по N_0 и R . Кинетика средней по поверхности плотности $n(t)$ возбуждений определяется тогда замкнутой системой уравнений [12], которые содержат парную корреляционную функцию $f(r, t)$ для системы частиц, участвующих в реакции $A + A \rightarrow 0$

$$\frac{d}{dt}n(t) = -\frac{1}{\tau_c}n(t) - K(t)n^2(t), \quad (3.94)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}f(r,t) = -U(r)f(r,t) + 2nf(r,t)\left[K(t) - \int U(r')f(r',t)f(r'',t)d^2r'\right], \quad (3.95)$$

где $K(t) = \int U(r)f(r,t)d^2r$ – удельная скорость бимолекулярной реакции; τ_c – собственное время жизни возбужденного центра. При записи (3.95) для расщепления трехчастичных корреляторов использовано суперпозиционное приближение Кирквуда. Получить точное аналитическое решение системы (3.94)-(3.95) представляется проблематичным. В то же время нет принципиальных препятствий для использования численных методов [43] и развития приближенных подходов. Решение задачи (3.94)-(3.95) позволяет представить кинетику статической аннигиляции идентичных центров на плоской поверхности не апеллируя к статистическим распределениям.

Очевидно, что при $\langle R \rangle \gg \rho_{exc}$ или ρ_{ind} временное развитие процессов в пористой структуре будет следовать зависимостям, определяемым уравнениями (3.94)-(3.95) на плоскости. Таким образом, задача (3.94)-(3.95) представляет собой тестовый вариант кинетики, с которым можно сравнивать результаты моделирования, адресованного наноструктурам, и к которому должна сводиться кинетика пористой системы при увеличении размеров пор.

При рассмотрении пористых структур (рис. 3.29) в большинстве случаев полагают, что число молекул люминофора, попавших в отдельную полость (и соответственно число N_0 возбужденных центров в полости), подчинено распределению Пуассона [12,33]. Для уменьшения числа варьируемых параметров задачи будем считать, что во всех полостях, независимо от их радиуса R , устанавливается единая средняя поверхностная плотность возбужденных центров $\langle n_0 \rangle = \langle N_0(R) \rangle / (4\pi R^2) = \text{const}$, сразу после δ – импульсного лазерного возбуждения системы. Это представляется разумным в предположении о контролируе-

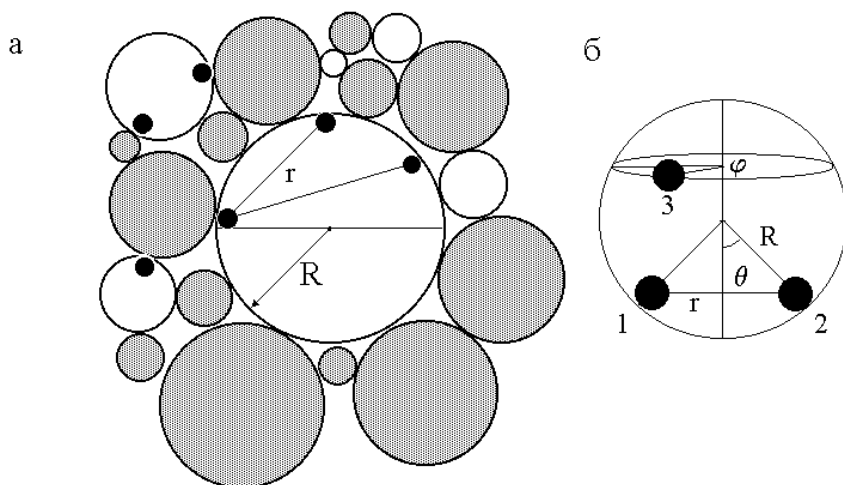


Рис. 3.29 Структура полидисперсной пористой матрицы, образованной из разнокалиберных фракций наночастиц (а); R – радиус произвольной сферической полости, r – расстояние между адсорбированными молекулами люминофора. (б) – трехчастичный кластер из возбужденных центров в сферической полости и выбор системы отсчета угловых координат.

мости величины $\langle n_0 \rangle$ числом «посадочных мест» на единицу поверхности сорбента. Таким образом, среднее $\langle N_0(R) \rangle$ является параметром пуассоновского распределения, а средний радиус $\langle R \rangle$ – параметром распределения по размерам пор.

Относительно вида последнего распределения могут быть использованы различные соображения и вытекающие из них соответствующие модели. Мы остановим свой выбор на логнормальном распределении, которое широко применяется для анализа свойств наноструктур [2]. Аргументом в его пользу служит доказанный акад. А.Н. Колмогоровым факт подчинения логнормальному закону распределений частиц по фракциям при дроблении. Если технология получения пористого материала опирается на использование полидисперсных фракций наночастиц, разумно полагать, что и размеры пор образованного из них конгломерата будут следовать аналогичному закону распределения (рис. 3.30).

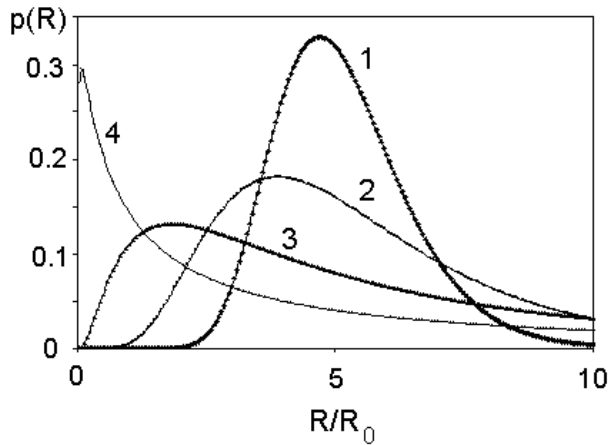


Рис. 3.30 Кривые логарифмически нормального распределения радиуса пор. Рост дисперсии σ смещает максимум распределения в область малых R : $\sigma=0.25$ (1), 0.5 (2); 1 (3) и 2 (4).

Логнормальное распределение по радиусу R имеет вид

$$p(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \left(\frac{R_0}{R} \right) \exp \left\{ -\frac{[\ln(R/R_0) - \alpha]^2}{2\sigma^2} \right\}, \quad (3.96)$$

где R_0 – характерный масштаб пор наноструктуры; $\alpha = \langle \ln(R/R_0) \rangle$;
 σ^2 – дисперсия распределения.

Если молекулы люминофора размещены по наноячейкам случайно и независимо, то начальное распределение $P(N_0 | R)$ возбужденных центров по порам является пуассоновым

$$P(N_0 | R) = \frac{\langle N_0(R) \rangle^{N_0} \exp[-\langle N_0(R) \rangle]}{N_0!}; \quad (3.97)$$

$$\langle N_0(R) \rangle = 4\pi R^2 \langle n_0 \rangle.$$

Кинетические уравнения (3.94)-(3.95) для отдельной сферической полос-

ти радиуса R , с начальным числом возбуждений N_0 в ней, содержат зависимость поверхностной плотности возбужденных центров $n(t | N_0)$ от параметра N_0 , а выражение для удельной скорости реакции $K(t)$ принимает вид

$$K(t | R) = R^2 \int_{\delta\theta(R)}^{\pi} U(r(\theta)) f(r(\theta), t) 2\pi \sin \theta d\theta, \quad (3.98)$$

где $r(\theta) = R\sqrt{2(1 - \cos \theta)}$ – расстояние между точками локализации 2-х возбужденных центров на сфере (рис. 3.29 б).

Интегрирование в (3.98) по углу эквивалентно интегрированию по поверхности сферы S_R за вычетом «пятна непроницаемости» – круговой области радиуса $r_0 = R\delta\theta$; $\delta\theta(R)$ – угол раствора конуса «запрещенной зоны» – в модели, учитывающей собственные размеры r_0 молекулы люминофора, ограничивающие сближение центров при размещении их в полости.

Интегральное слагаемое в (3.95) содержит конфигурационные параметры трех центров на поверхности полости S_R

$$2n(t | N_0) f(r, t) \int_{S_R} U(r_{13}) f(r_{13}, t) f(r_{23}, t) d^2 r_3. \quad (3.99)$$

Подынтегральные множители в (3.99) зависят от расстояний между частицами 2 и 3, а также 1 и 3. Расстояние r между частицами 1 и 2 входит в интеграл как параметр, поскольку интегрирование ведется лишь по местоположениям частицы 3. Для удобства записи интеграла выберем систему отсчета наиболее симметричным для данного случая образом (рис. 3.29 б). В выбранной системе координат частицы 2 и 3 лежат в плоскости рисунка, симметрично относительно вертикального диаметра сферы. По этой причине, их сферические координаты: $\theta = \vartheta$, $\varphi = 0$ и $\theta = \vartheta$, $\varphi = \pi$. Тогда

$$\begin{aligned} r_1 & (R \sin \vartheta, \quad 0, \quad R \cos \vartheta) \\ r_2 & (-R \sin \vartheta, \quad 0, \quad R \cos \vartheta) \\ r_3 & (R \sin \theta \cos \varphi, \quad R \sin \theta \sin \varphi, \quad R \cos \theta) \end{aligned}$$

Декартово представление евклидовой метрики

$$r_{ij} = \sqrt{(x_j - x_i)^2 + (y_j - y_i)^2 + (z_j - z_i)^2}$$

позволяет просто определить расстояние между частицами через углы сферической системы координат

$$r_{\pm,3} = R\sqrt{(\sin \theta \cos \varphi \pm \sin \vartheta)^2 + (\sin \theta \sin \varphi)^2 + (\cos \theta - \cos \vartheta)^2} ; \quad (3.100)$$

$$r = r_{-+} = r_{12} = 2R \sin \vartheta$$

Знак «минус» в (3.100) относится к частице 1, а знак «плюс» – к частице 2.

Расчет интеграла в (3.99) тогда может быть относительно просто осуществлен, если все подынтегральные функции заданы заранее. Именно так и обстоит дело при решении интегро-дифференциального уравнения (3.99) методами итераций. В нулевом приближении уравнение (3.95) решается в пренебрежении интегральными слагаемыми

$$f^{(0)}(r, t) = \exp[-U(r)t] ; \quad (3.101)$$

$$K^{(0)}(t | R) = R^2 \int_{\delta\theta(R)}^{\pi} U(r(\theta)) \exp[-U(r(\theta))t] 2\pi \sin \theta \, d\theta \quad (3.102)$$

и уравнение (3.94) может быть использовано для расчета среднеполостной концентрации $n^{(0)}(t)$ в нулевом приближении

$$\frac{d}{dt} n^{(0)}(t) = -\frac{1}{\tau_c} n^{(0)}(t) - K^{(0)}(t) [n^{(0)}(t)]^2 . \quad (3.103)$$

После нахождения функции $n^{(0)}(t)$ на основе (3.95) может быть записано уравнение для парной корреляционной функции $f^{(1)}(r, t)$ в первом приближении

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} f^{(1)}(r, t) = & -U(r) f^{(1)}(r, t) + \\ & + 2n^{(0)} f^{(1)}(r, t) \left[K^{(0)}(t) - \int U(r_{23}) f^{(0)}(r_{23}, t) f^{(0)}(r_{13}, t) d^2 r_3 \right]. \end{aligned} \quad (3.104)$$

Интеграл в (3.104)

$$Q^{(0)}(r, t) = \int U(r_{23}) f^{(0)}(r_{23}, t) f^{(0)}(r_{13}, t) d^2 r_3$$

может быть рассчитан непосредственно, т.к. все функции, в него входящие, уже заранее определены. В результате интегрирования по всем доступным для частицы 3 местоположениям на сфере, получаем функцию $Q^{(0)}(r, t)$, которая, помимо времени t , зависит лишь от расстояния между частицами 1 и 2: $r_{12} = r$. Тогда решение для парной корреляционной функции $f^{(1)}(r, t)$ первого приближения может быть записано в виде

$$f^{(1)}(r, t) = \exp \left[-U(r)t + 2 \int_0^t n^{(0)}(\tau) [K^{(0)}(\tau) - Q^{(0)}(r, \tau)] d\tau \right]. \quad (3.105)$$

Использование последнего выражения для расчета удельной скорости аннигиляции по формуле (3.98) дает функцию $K^{(1)}(t)$ первого приближения. Подстановка ее в (3.94) позволяет определить плотность $n^{(1)}(t)$, на чем первый этап итерационной процедуры можно считать завершенным. При необходимости он может быть продолжен без видимых ограничений, однако заметим, что уже первый цикл итерации приводит к качественно иному виду скорости $K^{(1)}(t)$, поскольку, как следует из (3.105), у $K^{(1)}(t)$ появляется параметрическая зависимость от уровня накачки n_0 : $K^{(1)}(t) = K^{(1)}(t | n_0)$. В нулевом приближении $K^{(0)}(t)$ такая зависимость отсутствовала. В итоге, в приближениях выше нулевого, это приводит к тому, что степень нелинейности уравнения (3.94) эффективно становится более высокой, чем вторая. На этот результат уже указывали в ряде публикаций некоторые авторы [44, 45], хотя их аргументация выстраивалась на совершенно ином материале.

Кинетическое уравнение для поверхностной плотности $n^{(k)}(t)$ возбужденных центров, записанное в k -м приближении (результат k итерационных циклов) для отдельной полости радиуса R с начальным числом N_0 возбуждений имеет вид

$$\frac{d}{dt} n^{(k)}(t | N_0) = -\frac{1}{\tau} n^{(k)}(t | N_0) - K^{(k)}(t | R) [n^{(k)}(t | N_0)]^2. \quad (3.106)$$

Функция $K^{(k)}(t | R)$ представляет собой « k »-ю итерацию удельной скорости аннигиляции, рассчитанную на основе (3.98) по определенной до этого парной корреляционной функции $f^{(k)}(r, t)$, удовлетворяющей уравнению, аналогичному (3.104). Для упрощения записи далее мы опускаем индекс, указывающий шаг итерации, полагая, что в расчетах используется приближение заданного уровня. Уравнение (3.106) представляет собой дифференциальное уравнение типа Бернулли. Его решение в квадратурах имеет вид

$$n(t | N_0) = n_0 \frac{\exp(-t/\tau_c)}{1 + n_0 S(t | R)}; \quad S(t | R) = \int_0^t K(\tau | R) \exp(-\tau/\tau_c) d\tau, \quad (3.107)$$

где $S(t | R)$ – растущий со временем размер аннигиляционной области, в данной задаче имеющий размерность площади; $n_0 = N_0 / 4\pi R^2$ – начальная плотность возбужденных центров в поре.

В упрощенном подходе, при использовании понятия фронта аннигиляционной реакции, считаем, что превращение *достоверно* осуществляется в пре-

дельно узкой, приграничной фронту зоне, так, что на поверхности фронта $U(r)t=1$. Разрешая это уравнение относительно r , получаем закон движения $r_f(t)$ фронта во времени. Тогда вместо плавного перехода от 0 до 1, отвечающего зависимости $f(r,t)$, получаем прямоугольную ступеньку $\Theta[r-r_f(t)]$ – функцию Хэвисайда триггерного типа, с переключением в «плавающей» точке $r=r_f(t)$. Использование ступенчатой тета-функции существенно упрощает расчет интегралов и может обеспечить приемлемую точность оценочных расчетов. Так, вместо формулы (3.98), например, получаем

$$K(t|R) = R^2 \int_{\delta\theta(R)}^{\pi} U(r(\theta)) \Theta[r(\theta) - r_f(t)] 2\pi \sin \theta \, d\theta. \quad (3.108)$$

В случае обменного механизма реагирования

$$U(r) = U_0 \exp[-2(r - r_0)/L]. \quad (3.109)$$

Тогда закон распространения фронта реакции принимает вид

$$r_f^{exc}(t) = r_0 + (L/2) \ln(U_0 t); \quad t \geq U_0^{-1}. \quad (3.110)$$

В случае индуктивно-резонансной реакции (диполь-дипольное реагирование возбужденных центров)

$$U(r) = U_0 (r_0/r)^6 \quad (3.111)$$

для $r_f(t)$ получаем простую зависимость $r_f^{ind}(t) = r_0 \sqrt[6]{U_0 t}$, а с учетом равенства $R\sqrt{2(1 - \cos \vartheta(t))} = r_0 \sqrt[6]{U_0 t}$ приходим к временной зависимости углового «обзора» зоны реакции

$$\vartheta(t) = \arccos \left[1 - \frac{1}{2} \left(\frac{r_0}{R} \right)^2 \sqrt[6]{U_0 t} \right]. \quad (3.112)$$

Триplet-триpletная аннигиляция и замедленная флуоресценция

В случае аннигиляции триплетных возбуждений $T + T \rightarrow S_1 + S_0$, локальная спиновая мультиплетность молекул-реагентов изменяется, что в большинстве случаев обуславливает протекание реакции по обменно-резонансному механизму. Исключения из этого правила могут иметь место лишь когда молекулы содержат тяжелые атомы, и из-за сильного спин-орбитального взаимодействия одномолекулярные чистые спиновые состояния перемешиваются. Свечение

люминофора, сопровождающее реакцию $T+T$, наблюдается в спектральной полосе его флуоресценции, т.к. соответствует переходам $S_1 \rightarrow S_0$, но имеет «затяжной» характер («замедленная флуоресценция»).

Выражение для интенсивности сигнала замедленной флуоресценции (ЗФ) от отдельной полости радиуса R может быть записано в виде

$$I_{DF}(t | R, N_0) = \frac{1}{2} \varphi p_s 4\pi R^2 K_{exc}(t | R) n_T^2(t | N_0), \quad (3.113)$$

где φ – квантовый выход флуоресценции; p_s – квантовая эффективность образования S_1 – состояния в реакции ТТА. Удельная скорость аннигиляции определяется формулами (3.102) или (3.108), а закон распада Т-центров $n_T(t)$ – формулами (3.107). Множитель $R^2 K_{exc}(t | R) \sim R^4$ обеспечивает относительно высокий вклад полостей с большим радиусом в интегральную интенсивность замедленной флуоресценции $I_{DF}(t)$.

Интегральная интенсивность замедленной флуоресценции пористой наноструктуры представляет собой усреднение парциального сигнала (3.113) по логнормальному распределению $p(R)$ (3.96) радиуса полости и пуассоновскому распределению $P(N_0 | R)$ (3.97) начального числа N_0 возбужденных Т-центров в группе полостей радиуса R :

$$I_{DF}(t) = \sum_{N_0=20}^{N_{\max}} \int I_{DF}(t | R, N_0) p(R) P(N_0 | R) d(R/R_0), \quad (3.114)$$

$$I_{DF}(t) = \frac{1}{2} \varphi p_s 4\pi R_0^4 \sum_{N_0=2} n_T^2(t | N_0) \int_0^\infty \left(\frac{R}{R_0} \right)^2 K_{exc}(t | R) p(R) P(N_0 | R) d(R/R_0).$$

Результаты расчетов зависимостей $I_{DF}(t)$, полученные на основе выражений (3.108)-(3.110), (3.113)-(3.114), представлены на рис. 3.31-3.32. Так, при среднем радиусе поры $\langle R \rangle = 1$ нм (рис. 3.31) с увеличением дисперсии логнормального распределения σ от 0.25 до 2 заметно увеличивается скорость затухания сигнала свечения. Рост дисперсии σ смещает максимум распределения в область малых R (рис. 3.29). Для пор такого радиуса характерен ускоренный закон аннигиляционной дезактивации, поэтому увеличение доли малых пор в суперпозиции (3.114) определяет общий, быстро затухающий характер временной зависимости $I_{DF}(t)$. Однако увеличение среднего радиуса поры на порядок ($\langle R \rangle = 10$ нм) приводит к полному исчезновению эффекта зависимости кинетики от параметра распределения σ (кривые затухания неразличимы на графике). Как отмечалось в начале раздела, крупномасштабные поры, радиус которых существенно превышает ферстеровский радиус реакции, в кинетическом смысле эквивалентны плоской двумерной структуре. При одинаковой начальной по-

верхностной плотности Т-центров законы дезактивации возбуждений в таких порах будут совпадать.

Аналогичная картина наблюдается при рассмотрении влияния параметра r_0 на характер затухания интенсивности ЗФ (рис. 3.32). Уменьшение расстояния r_0 максимального сближения реагентов при фиксированной скорости U_0 элементарного акта фактически эквивалентно снижению эффективности взаимодействия Т-центров. Увеличение r_0 ведет к росту скорости затухания люминесцентного сигнала. Но, как и в предыдущем случае, увеличение среднего радиуса пор до 10 нм практически нивелирует этот эффект.

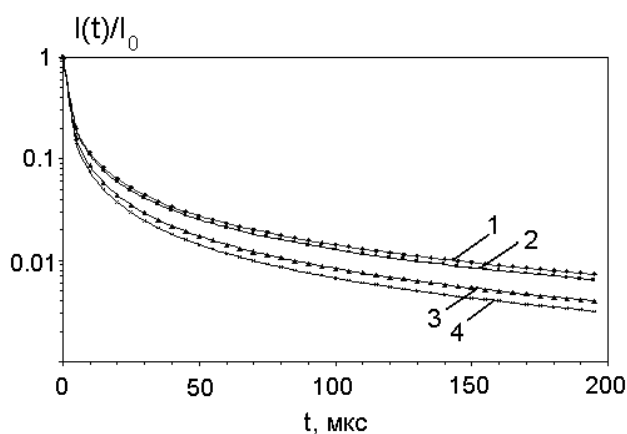


Рис. 3.31 Временные зависимости интенсивности $I_{DF}(t)$ аннигиляционной замедленной флуоресценции молекул, адсорбированных в полидисперсной пористой наноструктуре, при различных величинах дисперсии σ логнормального распределения радиуса пор: $\sigma=0.25$ (1), 0.5 (2); 1 (3) и 2 (4). Значения других параметров: $\langle R \rangle = 1$ нм; $U_0 = 10^6$ с $^{-1}$; $L = 1$ нм; $\langle n_0 \rangle = 3 \cdot 10^{12}$ см $^{-2}$; $\alpha = \langle \ln(R/R_0) \rangle = 1.6$; $r_0 = 0.4$ нм; $\tau_T = 4 \cdot 10^{-3}$ с.

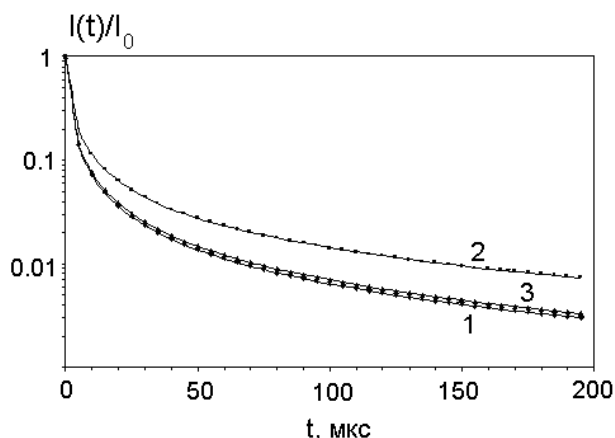


Рис. 3.32 Временные зависимости интенсивности $I_{DF}(t)$ аннигиляционной замедленной флуоресценции активированной наноструктуры при различных величинах радиуса r_0 пары возбужденных Т-центров: $r_0 = 0.3$ (1), 0.4 (2) и 0.5 нм (3). $\sigma = 0.25$. Значения остальных параметров, те же, что и для рис. 3.30.

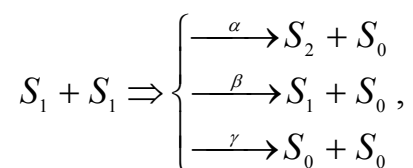
Изменение закона затухания сигнала ЗФ наблюдалось и при увеличении среднего радиуса пор от 1 до 10 нм и сравнительно большом значении дисперсии $\sigma=2$. Как и в случае рис. 3.31, когда варьировалась дисперсия, кинетическая кривая с более быстрым затуханием отвечала системе с малым размером пор (1 нм). Переход к узкому распределению с величиной $\sigma=0.25$ приводил к тому, что ускоренное затухание в малых порах переставало давать заметный вклад в общую картину дезактивации, и обе кинетические кривые с параметрами среднего радиуса пор 1 и 10 нм сливались в одну.

Концентрационный эффект (интенсивность накачки) и влияние пуассоновского распределения частиц по порам исследовались в работах [12,33], поэтому здесь отметим лишь, что с ростом концентрации аннигилирующих центров различия в кривых затухания $I_{DF}(t)$ будут увеличиваться. Это подтвер-

ждает и проведенные нами расчеты. Отдельное исследование представляет собой учет в кинетике аннигиляции квазичастиц пространственных корреляций высших порядков, который приводит к зависимости эффективной скорости реагирования $K(t)$ от накачки.

Синглет-синглетная аннигиляция и нелинейное тушение флуоресценции

Процессы аннигиляции синглетных возбуждений могут быть реализованы по различным каналам



но в каждом из вариантов на выходе населенность S_1 -состояний уменьшается. Характерный временной масштаб, лимитирующий протекание такой реакции, определяется временем жизни τ_S ($\tau_S \ll \tau_T$) S_1 -состояния. Парная аннигиляция S_1 -состояний, в отличие от ТТА, не приводит к появлению какого-то дополнительного свечения. Однако наличие этого процесса может быть установлено по сублинейной зависимости сигнала флуоресценции от интенсивности накачки. Уравнения (3.94)-(3.95) по-прежнему справедливы и для описания кинетики гибели аннигилирующих S-возбуждений. Достаточно лишь положить в них $\tau = \tau_S$ и $U(r) = U_{ind}(r)$. Формулы (3.107) в данном случае определяют не только закон дезактивации S-возбуждений, но и в силу следующего равенства для интенсивности $I(t)$ флуоресценции

$$I(t) = [\dot{n}_S(t)]_{rad} = (\varphi / \tau_S) n_S(t),$$

позволяют записать закон затухания парциального сигнала флуоресценции от выделенной полости

$$I(t | R, N_0) = 4\pi R^2 \frac{\varphi}{\tau_S} \frac{n_0 \exp(-t/\tau_c)}{1 + n_0 S_{ind}(t | R)}; \quad (3.115)$$

$$S_{ind}(t | R) = \int_0^t K_{ind}(\tau | R) \exp(-\tau/\tau_S) d\tau$$

Из (3.115) следует, что в отличие от (3.113) парциальная интенсивность $I(t | R)$ содержит лишь одну R-зависящую функцию $S_{ind}(t | R) \sim R^2$ и общий множитель $4\pi R^2$. В результате можем записать $I(t | R) \sim R^2 / (1 + f(t)R^2)$, что характеризует вес емких пор в формировании суммарного сигнала свечения.

Интегральная интенсивность люминесценции полидисперсной наноструктуры будет характеризоваться следующим законом затухания

$$I(t) = \sum_{N_0=1}^{N_{\max}} \int_0^{\infty} I(t | R, N_0) p(R) P(N_0 | R) d(R/R_0), \quad (3.116)$$

$$I(t) = 4\pi \frac{\varphi}{\tau_s} R_0^2 \sum_{N_0=1} n_s(t | N_0) \int_0^{\infty} \left(\frac{R}{R_0} \right)^2 p(R) P(N_0 | R) d(R/R_0).$$

Графики расчетных зависимостей интенсивности $I(t)$ флуоресценции представлены на рис. 3.33. Все наблюдаемые для кинетики 3Ф наноструктурные эффекты проявляют себя в случае S-S-аннигиляции прямо противоположным образом. Так, при $\langle R \rangle = 1$ нм кривые $I(t)$ построенные для различных значений параметров практически неразличимы. С другой стороны, в крупномасштабных наноструктурах с $\langle R \rangle = 10$ нм, изменение дисперсии σ , и ферстеровского радиуса ρ_{ind} аннигиляции, приводит к заметной трансформации закона затухания $I(t)$. Соответственно также иначе ведут себя временные зависимости интенсивности свечения при изменении σ : все кривые сливаются в одну при больших дисперсиях ($\sigma = 2$) и расходятся при $\sigma = 0.25$ для $\langle R \rangle = 1$ нм и $\langle R \rangle = 10$ нм. В крупнопористой структуре более заметно отклонение от экспоненциального закона затухания, чем в микропористой.

Экспериментальное изучение кинетики аннигиляции односортовых возбуждений в наноструктурах может производиться как непосредственным измерением временных зависимостей сигналов 3Ф после импульсной или модулированной активации системы [33], так и измерением квантового выхода люминесценции с использованием источника стационарной накачки [46].

Для исследования многочастичных эффектов в кинетике статической ТТ-аннигиляции интеграл в (3.104)

$$Q^{(0)}(r, t) = \int U(r_{23}) f^{(0)}(r_{23}, t) f^{(0)}(r_{13}, t) d^2 r_3$$

рассчитывался непосредственно прямым численным методом, после предварительного определения входящих в него функций нулевого шага итерации (3.101):

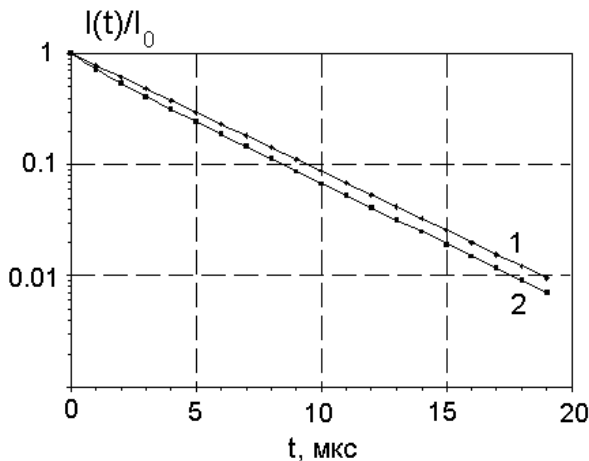


Рис. 3.33 Временные зависимости интенсивности $I(t)$ флуоресценции наноструктуры, при парной аннигиляции центров свечения, для различных величин среднего радиуса $\langle R \rangle$ пор: $\langle R \rangle = 1$ (1) и 10 нм (2), $\sigma = 0.25$. Значения других параметров: $\tau_s = 4 \cdot 10^{-8}$ с; $r_F = 4$ нм; $\langle n_0 \rangle = 3 \cdot 10^{12}$ см $^{-2}$; $\alpha = \langle \ln(R/R_0) \rangle = 1.6$.

$$f^{(0)}(r, t) = \exp[-U(r)t].$$

В результате интегрирования по всем доступным для частицы «3» местоположениям на сфере, получаем функцию $Q^{(0)}(r, t)$, которая, помимо времени t , зависит лишь от расстояния между частицами «1» и «2»: $r_{12} = r$. Решение первого приближения (3.105) для парной корреляционной функции $f^{(1)}(r, t)$ использовалось для расчета удельной скорости аннигиляции по формуле (3.98) и дало возможность определить функцию $K^{(1)}(t)$ первого приближения. Как показали расчеты – уже первый итерационный шаг приводит к качественно новому виду скорости $K^{(1)}(t)$, поскольку, как это и следует из (3.105), у $K^{(1)}(t)$ появляется параметрическая зависимость от уровня накачки n_0 : $K^{(1)}(t) = K^{(1)}(t | n_0)$. В нулевом приближении $K^{(0)}(t)$ такая зависимость отсутствовала.

Было произведено сравнение удельных скоростей реакции $K^{(0)}(t | R_p)$ в “нулевом” и $K^{(1)}(t | R_p)$ в “первом” приближениях. Кроме того, скорость $K^{(1)}(t | R_p)$ первого приближения рассчитывалась для различных начальных объемных концентраций возбужденных центров (Рис. 3.34). Из графиков видно, что учет трехчастичных корреляций приводит к качественно новой физике процесса. При увеличении концентрации Т-центров в пределах от 10^{13} см^{-3} до

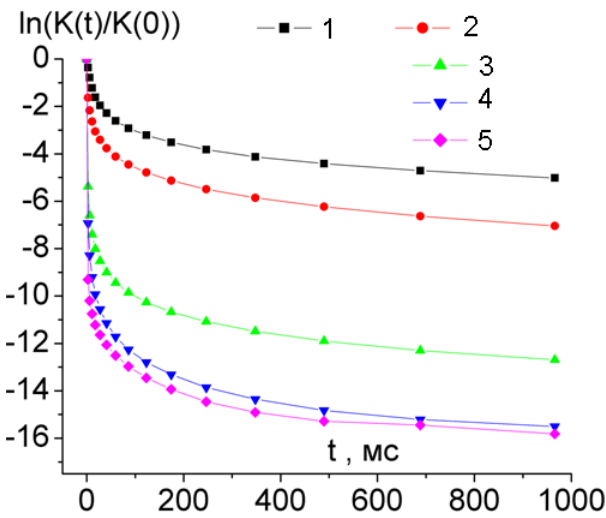


Рис. 3.34 Временные зависимости удельной скорости статической триплет-триплетной аннигиляции возбуждений для различных начальных плотностей частиц

$n_0 [\text{см}^{-3}]$: 1 - $K^{(0)}(t)$, 2 - $K^{(1)}(t)$;
 $n_0 = 10^{13}$; 3 - $n_0 = 5 \cdot 10^{13}$; 4 - $n_0 = 10^{14}$;
 5 - $n_0 = 5 \cdot 10^{14}$; $U_0 = 1,28 \times 10^6 \text{ с}^{-1}$;
 $R_p = 3 \text{ нм}$; $L = 1,2 \text{ Å}$; $r_0 = 1 \text{ Å}$; $\tau_c = 10^{-3} \text{ с}$

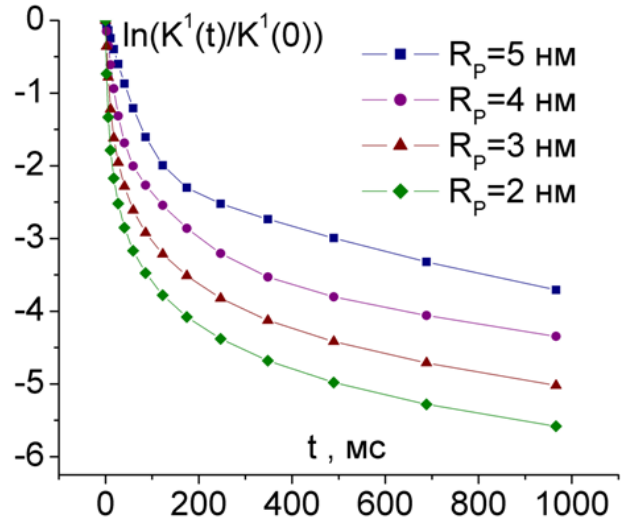


Рис. 3.35 Временные зависимости удельной скорости статической триплет-триплетной аннигиляции возбуждений для различных средних радиусов пор

$n_0 = 10^{13} \text{ см}^{-3}$; $U_0 = 1,28 \times 10^6 \text{ с}^{-1}$
 $L = 1,2 \text{ Å}$; $r_0 = 1 \text{ Å}$; $\tau_c = 10^{-3} \text{ с}$

10^{14} см^{-3} изменение поведения функции $K^{(1)}(t | R_p)$ происходит особенно резко, а далее от 10^{14} см^{-3} и примерно до $5 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$ оно становится менее выраженным, а по достижению плотности порядка 10^{15} см^{-3} наступает эффект насыщения.

Таким образом, данная математическая модель достаточно реалистично описывает аннигиляционные процессы, происходящие в полидисперсных пористых матрицах, в тех случаях, когда диффузионным переносом энергии можно пренебречь, и имеет смысл говорить лишь о статическом реагировании. В результате из временной зависимости удельной скорости реакции $K^{(1)}(t | R_p)$ можно извлечь уникальную информацию о динамике распределения частиц. Кроме того, посредством сравнения теоретических кривых $K^{(1)}(t | R_p)$ с экспериментальными можно исследовать структуру самой пористой матрицы. Например, в результате обработки теоретических кривых, изображенных на рис. 3.35, и кривых, полученных из люминесцентного эксперимента по методу наименьших квадратов, можно определить средний радиус пор исследуемого образца.

3.8 Триплет-триплетная аннигиляция адсорбатов

Построена математическая модель кинетики люминесценции молекул люминофора, адсорбированных на плоской поверхности твердого тела или на поверхности микропоры, при взаимной дезактивации возбужденных триплетных состояний.

При импульсной активации молекул красителя, однородно распределенных по поверхности, уравнение для поверхностной плотности триплетных возбуждений $n_T(t)$ записывается в виде [12]

$$n_T(t) = -\frac{1}{\tau_T} n_T(t) - K_{TT}(t) n_T^2(t), \quad (3.117)$$

где τ_T - собственное время жизни триплетного состояния. Удельная скорость парной аннигиляции возбуждений $K_{TT}(t)$ определяется интегралом

$$K_{TT}(t) = 2\pi \int_{r_0}^{\infty} U(\rho) f(\rho, t) \rho d\rho. \quad (3.118)$$

Удельную скорость определяет парная корреляционная функция $f(\rho, t)$ для возбужденных центров на поверхности, удовлетворяющая в парном приближении уравнению [12]

$$\frac{\partial}{\partial t} f(\rho, t) = D \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho \frac{\partial}{\partial \rho} f(\rho, t) - U(\rho) f(\rho, t) \quad (3.119)$$

с начальным условием $f(\rho, 0) = 1$ и граничными условиями $f(\infty, t) = 1$ и $\left. \frac{\partial f(\rho, t)}{\partial t} \right|_{\rho=r_0} = 0$.

Здесь D – коэффициент поверхностной диффузии реагентов, $U(\rho)$ – скорость переноса энергии электронного возбуждения. В случае триплет-возбужденных молекул [27]

$$U(\rho) = U_0 \exp[-2(\rho - r_0)/L]. \quad (3.120)$$

Построим решение уравнения (3.119) для случая медленной диффузии $D \rightarrow 0$. Функцию $f(\rho, t)$ будем искать в виде ряда по степеням $\varepsilon = D/(r_0^2 U_0)$

$$f(\rho, t) = f^{(0)}(\rho, t) + \varepsilon f^{(1)}(\rho, t) + \dots \quad (3.121)$$

Подставим это разложение в уравнение (3.119) и, приравняв выражения при одинаковых степенях ε , получим для функций $f^{(0)}(\rho, t)$ и $f^{(1)}(\rho, t)$ следующую систему уравнений

$$\begin{aligned} \frac{\partial f^{(0)}(\rho, t)}{\partial t} &= -U(\rho) f^{(0)}(\rho, t), \\ \frac{\partial f^{(1)}(\rho, t)}{\partial t} &= \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \rho \frac{\partial}{\partial \rho} f^{(0)}(\rho, t) - U(\rho) f^{(1)}(\rho, t). \end{aligned}$$

Ее решение при начальных условиях $f^{(0)}(\rho, 0) = 1$ и $f^{(1)}(\rho, 0) = 0$ имеет вид

$$f^{(0)}(\rho, t) = \exp[-U(\rho)t] \text{ и } f^{(1)}(\rho, t) = \left(\frac{A(\rho)}{2} t^2 + \frac{B(\rho)}{3} t^3 \right) \exp[-U(\rho)t], \quad (3.122)$$

где $A(\rho) = -\frac{\partial^2 U(\rho)}{\partial \rho^2} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial U(\rho)}{\partial \rho}$, $B(\rho) = \left(\frac{\partial U(\rho)}{\partial \rho} \right)^2$.

Оценим величину коэффициента диффузии D , при которой решение уравнения (3.119) можно искать в виде (3.121). Очевидно, это возможно, когда член, содержащий D , мал по сравнению с двумя другими. Если величина U_0 имеет значение 10^8 с^{-1} , то член с производной по времени имеет тот же порядок.

Величина $\nabla_{\rho}^2 f(\rho, t) \sim U_0/L^2$ при $L = 0.1$ нм на 20 порядков больше, поэтому, чтобы сделать это слагаемое малым, необходимо брать $D < 10^{-11}$ см²с⁻¹ при решении задачи в микросекундной области. Для больших значений коэффициента диффузии уравнение (3.119) нужно решать численно.

На рис. 3.36 представлены результаты расчетов парной корреляционной функции для случая малого коэффициента диффузии $D = 1 \cdot 10^{-11}$ см²с⁻¹ а) по формулам (3.121), (3.122), б) методом сеток.

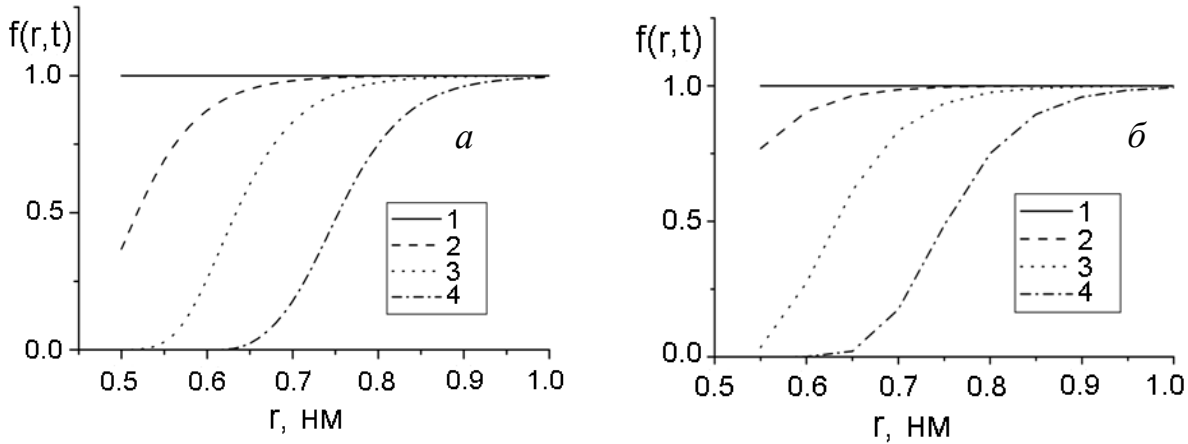


Рис. 3.36 Пространственная зависимость парной корреляционной функции в разные моменты времени t : 1 – 0 нс; 2 – 10 нс; 3 – 100 нс; 4 – 1 мкс. а- теоретический расчет; б – численный расчет

Из сравнения рисунков видно небольшое расхождение результатов аналитических и численных расчетов при малых временах, что объясняется использованным приближением при построении аналитического решения. На рис. 3.37 приведены результаты численных расчетов радиальной зависимости парной корреляционной функции в момент времени $t = 1$ мкс для разных коэффициентов диффузии.

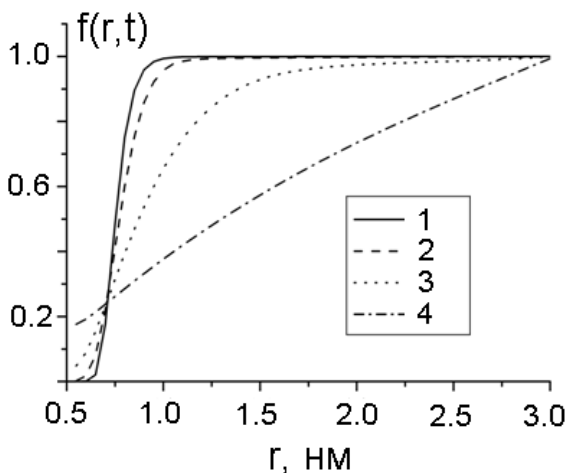


Рис. 3.37 Радиальная зависимость парной корреляционной функции в момент времени $t = 1$ мкс для разных коэффициентов диффузии D : 1 – 10^{-11} см²с⁻¹; 2 – 10^{-10} см²с⁻¹; 3 – 10^{-9} см²с⁻¹; 4 – 10^{-8} см²с⁻¹.

С ростом коэффициента диффузии расширяется область, занятая возможными партнерами по аннигиляции.

Теперь, зная парную корреляционную функцию, можно вычислить удельную скорость парной аннигиляции по формуле (3.119). Интеграл в (3.119) берется только численно. Однако можно получить приближенное его значение, воспользовавшись построенным аналитическим выражением для парной корреляционной функции, и учитывая, что наибольший вклад в интеграл дает область $\rho \approx r_0$. Тогда, заменив $\rho d\rho$ на $r_0 d\rho$, получим

$$K_{TT}(t) = \frac{\pi r_0 L}{t} (1 - \exp[-U_0 t]) + \pi D \left(1 + \frac{2r_0}{L} \right) (1 - (U_0 t + 1) \exp[-U_0 t]) + \\ + \frac{8\pi D r_0}{3L} \left(1 - \left(\frac{(U_0 t)^2}{2} + U_0 t + 1 \right) \exp[-U_0 t] \right).$$

Свое максимальное значение удельная скорость принимает в начальный момент времени $K_{TT}(0) = \pi r_0 L U_0$, а на больших временах

$$K_{TT} \rightarrow \pi D \left(1 + \frac{2r_0}{L} + \frac{8r_0}{3L} \right).$$

На рис. 3.38 представлены результаты численных расчетов зависимости удельной скорости аннигиляции от времени для случая медленной диффузии ($D = 1 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$).

Определив $K_{TT}(t)$, можно найти решение уравнения (3.117). Оно в квадратурах имеет следующий вид

$$n_T(t) = n_0 \frac{\exp(-t/\tau_T)}{1 + n_0 S(t)}; \quad S(t) = \int_0^t K_{TT}(t') \exp(-t'/\tau_T) dt',$$

где $S(t)$ – растущий со временем размер аннигиляционной области, имеющий размерность площади. Зависимость размера аннигиляционной области и поверхностной концентрации триплет-возбужденных молекул люминофора от времени показана на рис. 3.39 и рис. 3.40. В расчетах использовались следующие значения параметров $\tau_T = 1 \text{ мс}$, $r_0 = 0.5 \text{ нм}$, $L = 0.1 \text{ нм}$, $n_0 = 10^{14} \text{ см}^{-2}$ [46].

Наблюдаемая интенсивность сигнала фосфоресценции пропорциональна поверхностной плотности триплетных центров, а интенсивность сигнала аннигиляционной замедленной флуоресценции пропорциональна ее квадрату

$$I_{Ph} \sim n_T(t); \quad I_{ADF} \sim n_T^2(t) K_{TT}(t).$$

Таким образом, в данном параграфе проведено исследование поведения парной корреляционной функции в зависимости от величины коэффициента

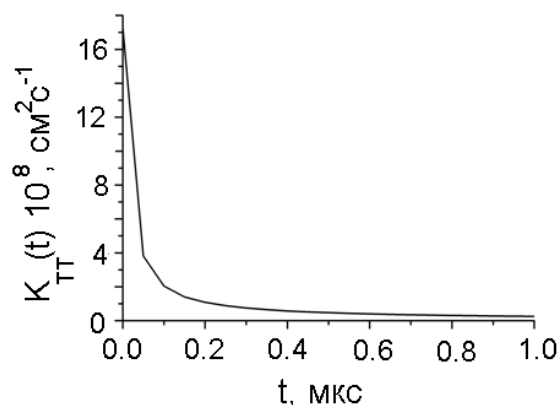


Рис. 3.38 Временная зависимость удельной скорости аннигиляции

диффузии, и рассмотрен способ ее построения для случая медленной диффузии. Получено приближенное аналитическое выражение для удельной скорости парной аннигиляции и рассчитана зависимость поверхностной концентрации триплет-возбужденных молекул люминофора от времени, которая определяет наблюдаемую интенсивность люминесцентных сигналов адсорбатов.

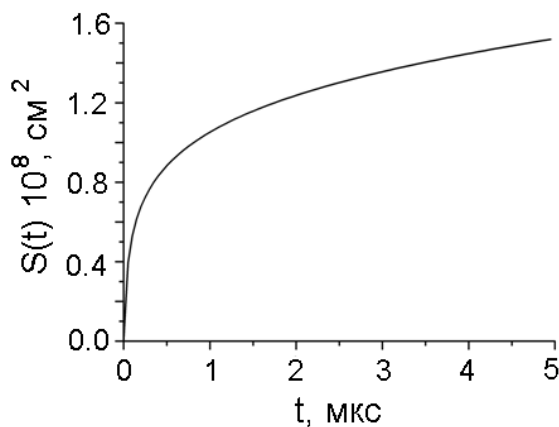


Рис. 3.39 Временная зависимость размера аннигиляционной области

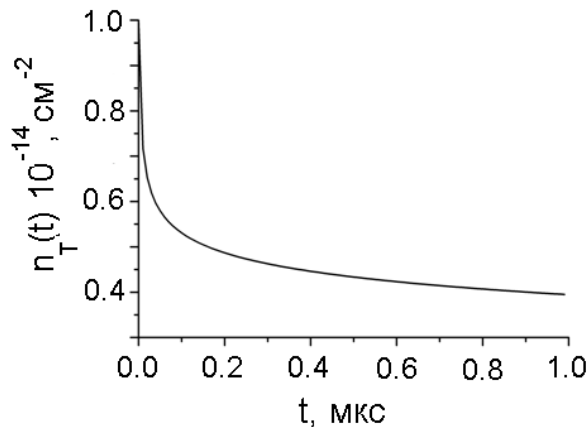


Рис. 3.40 Временная зависимость поверхностной концентрации триплет-возбужденных молекул люминофора

Литература к Главе 3

1. Суздаев И.П. Нанокластеры и нанокластерные системы. // Вестник РФФИ. 1999. -Т.1. -С.10.
2. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. М.:Физматлит. 2000. -224 с.
3. Бурлацкий С.Ф., Иванов И.Ф. Кинетика гибели на ловушках в допороговых перколяционных системах // ЖЭТФ. 1988. -Т.94. -С. 331.
4. Балагуров В.Я., Вакс В.Т. // ЖЭТФ. 1973. -Т. 65. -С.1939.
5. Овчинников А.А., Зельдович Я.Б. // ЖЭТФ. 1978. -Т.74. -С.1571.
6. Борман В.Д., Тепляков В.В., Тронин В.Н., Тронин И.В., Троян В.И. Молекулярный транспорт в субнанометровых каналах // ЖЭТФ. 2000. -Т.117. -С. 1094.
7. Борман В.Д., Грехов А.Н., Троян В.И. Исследование перколяционного перехода в системе несмачивающая жидкость - нанопористое тело // ЖЭТФ. 2000. -Т. 118. -С.193.
8. Борман В.Д., Крылов С.Ю., Просянов А.В. // ЖЭТФ. 1990. -Т.97. -С.1795.
9. Drake J.M., Levitz P., Turro J.N., Nitsche K.S., Cassidy K.F. // J. Phys. Chem. 1988. -V.92. -P.4680.
10. Levitz P., Drake J.M., Klafter J. // J. Chem. Phys. 1988. -V.89, -P.5224.
11. Drake J.M., Levitz P., Sinha S.K., Klafter J. // Chem. Phys. 1988. -V.128. -P.199.
12. Кучеренко М.Г. Кинетика нелинейных фотопроцессов в конденсированных молекулярных системах Оренбург:ОГУ. 1997. -386 с.
13. Левин П.П. Кинетика замедленной флуоресценции при тушении триплетного состояния эозина молекулярным кислородом на пористой поверхности окиси алюминия // Хим. физика. 2000. -Т.19. -С. 100.
14. Буриштейн А.И. Концентрационное тушение некогерентных возбуждений в растворах // Успехи физ. наук. 1984. -Т.160. -Р. 553.
15. Кучеренко М.Г. О кинетике реакции синглетного кислорода с неподвижными сенсibilизаторами // Химическая физика. -Т. 20. -С. 31.
16. Базаров И.П., Геворкян Э.В., Николаев П.Н. Неравновесная термодинамика и физическая кинетика // Москва:МГУ. 1989. -240с.
17. Кучеренко М.Г., Мельник М.П., Кеңде Г.А., Летута С.Н. Селективное лазерное усиление флуктуаций скорости реакции $A + B \rightarrow 0$ // Изв. РАН. Сер. физическая. -Т.57. -С. 175.
18. Кеңде Г.А., Кучеренко М.Г. Управление кинетикой фотопроцессов лазерным излучением // Краткие сообщ. по физике ФИАН. 1996. -Т. 93. -С.5-6.
19. Кучеренко М.Г. Динамика флуктуаций числа молекул в наноячейках и кинетика реакций в дисперсных средах // Вестник Оренбургск. гос. ун-та. 2000. - № 2(5). -С. 57.
20. Кучеренко М.Г., Кеңде Г.А. Подавление генерации синглетного кислорода мощным лазерным импульсом // Известия АН. Серия физ. 1993. -Т. 63. - С.1149.

21. *Игнатьев А.А.* Кинетика фотопроцессов в системах с ограниченной геометрией, в низкоразмерных структурах и фракталах. Дисс...канд. физ. мат. наук. Москва. МГУ. 2006. -221 с.
22. *Дюсембаев Р.Н., Кучеренко М.Г., Roganov A.B.* Эффект магнитного поля в аннигиляции триплетных электронных возбуждений в сферических нанопорах // «Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук». Труды 51-ой научной конференции МФТИ: Часть IV. Молекулярная и биологическая физика. Москва: МФТИ. 2008. - С. 118-122.
23. *Томилин М.Г.* Взаимодействие жидких кристаллов с поверхностью. СПб.: Политехника. 2001. -325 с.
24. *Зырянов В.Я.* Структурные, оптические и электрооптические свойства одноосно ориентированных пленок капсулированных полимером жидких кристаллов // Автореф. дисс...доктора физ. мат. наук. Красноярск: ИФ СО РАН. 2002. - 39 с.
25. *Аверьянов Е.М.* Эффекты локального поля в оптике жидких кристаллов. Новосибирск: Наука. 1999. - 552 с.
26. *Исаев М.В., Коншина Е.А., Онохов А.П.* Влияние структуры поверхности конденсированных слоев на ориентацию ЖК. // Журнал техн. физики. 1995. - Т. 65. - Вып. 10. - С. 175-179.
27. *Агранович В.М., Галанин М.Д.* Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. М.: Наука. 1978. -384 с.
28. *Кучеренко М. Г.* Квантовый выход люминесценции молекулярных систем: примесное тушение и взаимная дезактивация возбуждений // Вестник Оренбургского гос. университета. - 2002. - № 2. - С. 176-184.
29. *Кучеренко М.Г., Палем А.А.* Анизотропия люминесценции парных молекулярных зондов в заполненных жидкими кристаллами пористых наноструктурах // Материалы Всеросс. научно-практ. конфер. «Развитие университетского комплекса как фактор повышения инновационного и образовательного потенциала региона». Секция 16 «Вопросы фундаментальной и прикладной физики». 2007. - С. 44-50.
30. *Джепаров Ф.С.* Случайные блуждания в неупорядоченных системах с диполь-дипольным взаимодействием. Коэффициент диффузии // Письма в ЖЭТФ. 2006. - Т. 52. - Вып. 5. - С. 894-898.
31. *Аиуоров М.Х., Басиев Т.Т., Буриштейн А.И., Воронько Ю.К., Осико В.В.* Диффузионная делокализация электронных возбуждений по неупорядоченной системе центров // Письма в ЖЭТФ. 1984. - Т. 40. - Вып. 3. - С. 98-101.
32. *Джепаров Ф.С., Львов Д.В., Нечаев К.Н., Шестопал В.Е.* Диффузия в неупорядоченной системе с диполь-дипольным взаимодействием // Письма в ЖЭТФ. 1995. - Т. 62. - Вып. 8. - С. 639-643.
33. *Кучеренко М.Г.* Кинетика статического нелинейного самотушения люминесценции в коллоидных системах // 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.

34. Кучеренко М.Г., Сидоров А.В. Кинетика статической аннигиляции квазичастиц в полидисперсной наноструктуре // Вестник Оренбургск. гос. ун-та. 2003. - №2(12). - С. 51-57.
35. Кучеренко М.Г., Игнатьев А.А. Кинетика диффузионно-зависимой аннигиляции квазичастиц на фракталах в условиях их коррелированного начального распределения // Электронный журнал «Исследовано в России». 2006. - Т.138. - С.1289-1298. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2006/138.pdf>
36. Левшин Л.В., Салецкий А.М., Кучеренко М.Г., Палем А.А. Деполяризация люминесценции упорядоченных молекулярных агрегатов // Вестник ОГУ. 2005. - №1. - С. 134-144.
37. Кучеренко М.Г., Палем А.А. Кинетика анизотропии свечения парных молекулярных зондов в жидкокристаллических нанокляпях // Вестник ОГУ. 2007. - № 6. - С. 125-133.
38. Кучеренко М.Г., Палем А.А. Кинетика переноса поляризации в бинарной системе молекулярных центров люминесценции в нанопорах с ЖК-наполнителем // Письма в журнал. тех. физики. 2008. - Т. 34. - №8. С. 43-53.
39. Juzeliunas G. Fluorescence depolarization due to exciton annihilation in molecular domains // Journal of Luminescence. 1990. - V.46. - P. 201-207.
40. Pilling M.J., Rice S.A. Long range energy transfer by dipole-dipole and exchange interactions in rigid media and in liquids // J. C.S. Faraday II. 1976. - V. 72. - P. 792-801.
41. Кучеренко М.Г., Дюсембаев Р.Н. Двухимпульсная лазерная активация органических молекул и их реакций в полимерных матрицах // Вестник ОГУ. 2008. - № 5. - С. 94-101.
42. Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешиникова Е.Б., Шахвердов Т.А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Ленинград: Наука. 1977. - 311 с.
43. Kotomin E., Kuzovkov V. Many-particle effects in kinetics of bimolecular diffusion - controlled reactions // Chem. Phys. Let. 1985. - V.117. - №3. - P. 266-270.
44. Бендерский В.А., Брикентейн В.Х., Кожушнер М.А., Кузнецова И.А., Филиппов П.Г. Нелинейное тушение флуоресценции локализованных электронных возбуждений при их высокой плотности в молекулярных кристаллах // Ж. exper. теорет. физ. 1976. - Т.70. - №2. - С. 521-530.
45. Кузовков В.Н. Диффузионный хаос в стохастической модели Лотка - Вольтерра // Теорет. и эксперим. химия. 1988. - Т.24. - №1. - С. 1-8.
46. Кучеренко М.Г. Квантовый выход люминесценции молекулярных систем: примесное тушение и взаимная дезактивация возбуждений // Вестник Оренбургск. гос. ун-та. 2002. - №2 (10). - 14 с.

Глава 4

Кинетика люминесценции красителей, локализованных на полимерной цепи, адсорбированной диэлектрической подложкой

При решении проблем создания функциональных наноустройств часто приходится исследовать конформационные свойства макромолекулярной цепи в полости пористого сорбента или на поверхности дисперсной наночастицы. Так, примером структуры с регулярными цилиндрическими порами служит оксидный слой поверхности алюминия, предварительно подвергнутый электрохимическому анодированию. Параллельные друг другу цилиндрические поры имеют характерный радиус 10–12 нм и глубину ~1–10 мкм. Пористые стекла являются структурами со сферическими порами радиусом 30–100 нм. В качестве сердцевины системы «наночастица – полимерная цепь» могут использоваться сфероидальные углеродные молекулы (фуллерены), или цилиндрические углеродные нанотрубки - тубулены.

Двустадийные фотореакции с участием электронно-возбужденных молекул, протекающие в приповерхностном слое с макроцепной «опушкой» обладают специфической кинетикой, определяемой характером размещения одного из реагентов в структуре полимера. Если молекулы, представляющие собой фотоактивные центры, адсорбированы цепью однородно по ее длине, характер пространственного распределения их концентрации будет повторять усредненный профиль плотности полимерных субъединиц. Неоднородное пространственное распределение молекул оказывает существенное влияние на формирование в нанобласти кинетического режима реакций с их участием. При детальном описании кинетики фотореакций в наносистемах и расшифровке сопутствующих люминесцентных сигналов необходим учет в явном виде образовавшегося радиального профиля полимерных звеньев.

В данной главе исследованы свойства математических моделей процесса кросс-аннигиляции электронных возбуждений молекул кислорода и триплетных (Т) возбуждений органического красителя (2.1), (2.2), учитывающих неоднородный характер распределения звеньев полимерной цепи на частично проницаемой поверхности наночастицы цилиндрической или сферической формы. Локальная концентрация $n_{\Delta}(r, t)$ электронных возбуждений кислорода определяется радиальным профилем молекулярных донорных центров, связанных со звеньями макромолекулы. Зависимость коэффициента диффузии молекул O_2 от плотности мономеров в опушечном слое во внимание не принималась.

4.1 Описание конформации макромолекул во внешнем поле

4.1.1 Конфигурация полимерной цепи с линейной памятью

Вероятность образования пространственной конфигурации свободной N -звенной идеальной полимерной цепи. Переходный оператор и его собственные значения. Клубковое и глобулярное состояние макромолекулы. Пространственное распределение плотности звеньев полимерной цепи.

Как известно [1], вероятность образования пространственной конфигурации свободной N -звенной идеальной полимерной цепи, отражающая ее линейную память, может быть записана через произведение условных плотностей $g(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_{n+1})$ вероятности нахождения концов линейного « n »-го звена в точках с координатами $\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_{n+1}$

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_{N-1}, \mathbf{r}_N) = g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) g(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) \dots g(\mathbf{r}_{N-1}, \mathbf{r}_N). \quad (4.1)$$

В случае нахождения идеальной цепи во внешнем потенциальном поле $V(\mathbf{r})$ каждое звено приобретает дополнительную потенциальную энергию, в связи с чем вероятность (4.1) дополняется соответствующими больцмановскими факторами

$$P(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{N-1}, \mathbf{r}_N) = \exp[-V(\mathbf{r}_0)/kT] g(\mathbf{r}_0, \mathbf{r}_1) \exp[-V(\mathbf{r}_1)/kT] \times \\ g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \exp[-V(\mathbf{r}_2)/kT] \dots \exp[-V(\mathbf{r}_{N-1})/kT] g(\mathbf{r}_{N-1}, \mathbf{r}_N) \exp[-V(\mathbf{r}_N)/kT]. \quad (4.2)$$

В случае свободной идеальной цепи вводится переходный оператор $\hat{g}$, определяемый следующим равенством

$$\hat{g}\psi(\mathbf{r}) = \int g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d^3 r'.$$

Если длина цепи между соседними точками превышает длину куновского сегмента, то корреляция между этими точками гауссова

$$g(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = (2\pi a^2/3)^{-3/2} \exp[-3(\mathbf{r} - \mathbf{r}')^2 / (2a^2)],$$

здесь a – размер звена. В этом случае оператор $\hat{g}$ может быть записан в виде [1]

$$\hat{g} = \exp\left[\frac{a^2}{6} \Delta\right].$$

Спектр собственных значений этого оператора непрерывный, а собственные функции – просто плоские волны.

Если макроцепь находится во внешнем поле $V(\mathbf{r})$, переходный оператор $\hat{g}$ приобретает дополнительный экспоненциальный множитель $\exp[-V(\mathbf{r})/kT]$.

Уравнение на собственные значения и собственные функции переходного оператора записывается в виде

$$\exp(-V(\mathbf{r})/kT)\hat{g}\psi - \Lambda\psi = 0. \quad (4.3)$$

Если спектр собственных значений дискретный и максимальное собственное значение Λ_0 отделено от предыдущего широкой щелью, то говорят о доминировании основного состояния, при этом распределение средней концентрации звеньев в пространстве определяется формулой [1]

$$n(\mathbf{r}) = \psi_0^2(\mathbf{r})\exp(V(\mathbf{r})/kT), \\ N = \int n(\mathbf{r})d^3r,$$

где $\psi_0(\mathbf{r})$ – собственная функция, отвечающая максимальному собственному значению.

Когда характерный масштаб изменения поля $V(\mathbf{r})$ намного превышает a , в уравнении (4.3) можно сделать замену

$$\hat{g} \rightarrow 1 + (a^2/6)\Delta,$$

и оно примет вид

$$(a^2/6)\Delta\psi = [(V(\mathbf{r}) - \lambda)/kT]\psi, \quad (4.4)$$

где введено дополнительное обозначение $\lambda = -kT \ln \Lambda$. Полученное уравнение совпадает по виду с уравнением Шредингера для квантовой частицы, движущейся во внешнем потенциальном поле $V(\mathbf{r})$. Плотность звеньев цепи в приближении доминирования основного состояния теперь записывается в виде

$$n(\mathbf{r}) = \text{const} \psi_0^2(\mathbf{r}). \quad (4.5)$$

Формула (4.5) аналогична формуле для квантово-механической плотности вероятности.

Спектр собственных значений переходного оператора, определяемый уравнением (4.4) может быть как дискретным, так и непрерывным. Если собственные значения принадлежат непрерывному спектру, то молекула находится в клубковом состоянии, а если – дискретному, то молекула находится в глобулярном состоянии. Согласно [1], глобулярным называется малофлуктуирующее со-

стояние полимерной цепи, в котором радиус корреляции флуктуаций концентрации звеньев гораздо меньше размеров макромолекулы. Клубковым называется сильнофлуктуирующее состояние, в котором радиус корреляции порядка размера макромолекулы. Переход из глобулярного в клубковое состояние происходит при $\Lambda_0 = 1$, это фазовый переход второго рода. Предпереходная область соответствует $(\Lambda_0 - 1) \ll 1$. Вблизи перехода глобула постепенно разбухает, толщина ее опушки порядка $D \sim a(\Lambda_0 - 1)^{-1/2}$. Вблизи точки перехода структура глобулы представляет собой плотное ядро, вокруг которого флуктуируют длинные гауссовы петли.

4.1.2 Приближение независимых звеньев

Переходная плотность вероятности. Уравнение Фоккера-Планка. Распределение независимых звеньев полимерной цепи в полостях сферической и цилиндрической формы.

В другом, альтернативном подходе, игнорирующем линейные корреляции макроцепи, для описания распределения несвязанных звеньев в поле $V(\mathbf{r})$ полости различной формы (цилиндрической, сферической или в виде плоской щели) размера R , можно использовать уравнение Фоккера-Планка для переходной плотности вероятности $g(r, \rho; t)$ обнаружить звено в точке с координатой r в момент времени t , если в начальный момент оно находилось в точке ρ [2]

$$\frac{\partial}{\partial t} g(r, t) = D \operatorname{div} \left[\nabla g + \frac{1}{k_B T} (\nabla V) g(r, t) \right], \quad (4.6)$$

$$\left[\frac{\partial g}{\partial r} + \frac{1}{k_B T} \frac{\partial V}{\partial r} g(r, t) \right]_{r \rightarrow R} = 0. \quad (4.7)$$

Так, например, вероятность $W(t)$ пребывания частицы в приповерхностной области шириной b сферической ямы радиуса R

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

не убывает до нуля с течением времени, а приходит к равновесному значению $W \rightarrow W_{eq}$, отвечающему больцмановскому распределению населенности g_{eq}

$$W_{eq} = \int_{R-b}^R g_{eq}(r) 4\pi r^2 dr, \quad (4.8)$$

где

$$g_{eq}(r) = \frac{\exp[-V(r)/k_B T]}{\int_0^R \exp[-V(r)/k_B T] 4\pi r^2 dr}. \quad (4.9)$$

Для полости цилиндрической симметрии вместо (4.8) и (4.9) получаем

$$W_{eq} = \int_{R-b}^R g_{eq}(r) 2\pi r dr, \quad (4.10)$$

и

$$g_{eq}(r) = \frac{\exp[-V(r)/k_B T]}{\int_0^R \exp[-V(r)/k_B T] 2\pi r dr}. \quad (4.11)$$

Таким образом, в приближении независимых звеньев распределения (4.9), (4.11) фактически не «чувствуют» геометрии сорбирующего нанообъекта (поры или частицы), включая и такую его геометрическую характеристику как размерность доступного для звеньев пространства, если не считать, конечно, подинтегрального фактора в нормировочной постоянной. В то же время, как видно из уравнения (4.3), учет линейной памяти цепи приводит к существенной зависимости распределений плотности от пространственной размерности задачи через d-мерный лапласиан в этом уравнении.

4.2 Эффективный потенциал поверхности

4.2.1 Взаимодействие атома с плоской поверхностью твердого тела в континуальной модели

Межатомные потенциалы Морзе и Леннарда – Джонса. Континуальная модель твердого тела. Потенциальная энергия взаимодействия атома газа с плоской поверхностью.

Эффективный потенциал поверхности $V(r)$ формируется в результате суперпозиции парных атом-атомных потенциалов $v(r)$ [3]

$$V(\mathbf{r}) = \sum_j v(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|), \quad (4.12)$$

где $\mathbf{r}$ – радиус-вектор атома газа, $\mathbf{r}_j$ – радиус-вектор j -го атома твердого тела. В записи потенциала $V(\mathbf{r})$ не учитываются тепловые смещения атомов твердого

тела, поэтому потенциал не зависит от времени и представляет собой термически усредненный потенциал системы атом – поверхность. Суммирование в (4.12) редко ведет к аналитическому результату. Поэтому при построении потенциалов газ – поверхность предполагают, что атом газа ведет себя так, как будто поверхность твердого тела есть поверхность континуума. В этом случае сумма в (7.4) заменяется интегралом [3]

$$V(z) = \left(2\pi/d^3\right) \int_z^{\infty} (r^2 - zr) \nu(r) dr, \quad (4.13)$$

где z – расстояние от атома газа до поверхности, d – ребро куба, по которому «размазан» атом твердого тела в континуальной модели.

Наиболее часто используемыми потенциалами межатомного взаимодействия являются потенциалы Морзе и Леннарда – Джонса. Потенциал Морзе записывается в виде суперпозиции двух экспонент [3]

$$\nu(r) = D(\exp[2a(r_0 - r)] - 2\exp[a(r_0 - r)]), \quad (4.14)$$

где D – положительная величина, имеющая размерность энергии, a – положительный параметр с размерностью равной обратной длине и r_0 – равновесное расстояние. Использование потенциала Морзе оправдывается тем, что при описании экспериментальных данных по спектроскопии колебательных энергетических уровней двухатомных молекул получается хорошее согласие теории и эксперимента. Он особенно полезен потому, что соответствующие квантовомеханические волновые функции выражаются в аналитическом виде и некоторые связанные с ним уравнения движения классической механики решаются точно.

Наряду с потенциалом Морзе взаимодействие двух атомов описывают потенциалом 6 - 12 Леннарда-Джонса [3]

$$\nu(r) = D \left[(r_0/r)^{12} - 2(r_0/r)^6 \right]. \quad (4.15)$$

Этот потенциал в отличие от потенциала Морзе содержит два регулируемых параметра (равновесное расстояние r_0 и глубину ямы D). Главный недостаток этого потенциала заключается в том, что соответствующие квантовомеханические волновые функции не выражаются в аналитической форме.

Используя (4.13) и (4.14) и (4.15), можно получить аналитический вид потенциала взаимодействия атома с поверхностью. Если межатомный потенциал представить как $\nu(r) = D(r_0/r)^m$, $m > 3$, тогда

$$V(z) = \frac{2\pi D}{(m-3)(m-2)} \left(\frac{r_0}{d}\right)^3 \left(\frac{r_0}{z}\right)^{m-3}.$$

Отсюда, если $\nu(r)$ – потенциал Леннарда-Джонса, то

$$V(z) = W \left[(z_0/z)^9 - 3(z_0/z)^3 \right], \quad (4.16)$$

где $W = \frac{\sqrt{5}\pi r_0^3}{9d^3} D$ – глубина ямы для потенциала газ – поверхность, и $z_0 = r_0/5^{1/6}$ – соответствующее равновесное расстояние. Отметим, что степенная зависимость z^{-3} для притягивательной части потенциала (4.16) является точным результатом и не зависит от выбора конкретной модели парного потенциала $\nu(r)$. Так, в [4] и [5] изложены основные положения теории Е.М.Лифшица (1955), использующей для описания ван-дер-ваальсова взаимодействия атома с поверхностью лишь частотную зависимость диэлектрической проницаемости среды и динамическую дипольную поляризуемость атома. При этом, как и в (4.16), притяжение атома к поверхности характеризуется зависимостью z^{-3} . Однако, хотя потенциал притяжения газ – поверхность z^{-3} считается точным, он редко используется в расчетах, поскольку соответствующие волновые функции не выражаются в аналитическом виде.

Если парный потенциал имеет вид $\nu(r) = D \exp[a(r_0 - r)]$, тогда

$$V(z) = D \left[4\pi/(ad)^3 \right] (1 + az/2) \exp[a(r_0 - z)],$$

и можно выписать потенциал, соответствующий парному потенциалу Морзе. Однако, удобнее аппроксимировать потенциал системы атом – поверхность другим потенциалом Морзе

$$V(z) = W (\exp[2a(z_0 - z)] - 2 \exp[a(z_0 - z)]), \quad (4.17)$$

и рассматривать W , a , z_0 как самостоятельные эмпирические параметры, не связанные с параметрами парного потенциала D , a , r_0 .

4.2.2 Взаимодействие атома со сферической поверхностью твердого тела в континуальной модели

Аналитический вид потенциалов взаимодействия атома со сферической поверхностью (стенками нанополости или поверхностью наночастицы). Предельный случай поверхности бесконечно большого радиуса.

Рассмотрим атом газа, находящийся в сферической полости (рис. 4.1). В качестве парного атом – атомного потенциала выберем потенциал вида

$$v(\rho) = D(r_0/\rho)^m,$$

где $\rho^2 = r'^2 + r^2 - 2rr' \cos \theta$ и $m > 3$. Потенциал взаимодействия атома газа с атомами среды, заключенными в элементе объема

$$dv = 2\pi r'^2 dr' \sin \theta d\theta,$$

равен $dV = v(\rho)n_0 dv$, где n_0 – концентрация атомов твердого тела. Тогда полный потенциал взаимодействия атома газа со всеми атомами среды находится в результате интегрирования по сплошной среде

$$V(r) = 2\pi D n_0 r_0^m \int_R^\infty \int_0^\pi \frac{r'^2 dr' \sin \theta d\theta}{(r'^2 + r^2 - 2rr' \cos \theta)^{m/2}}.$$

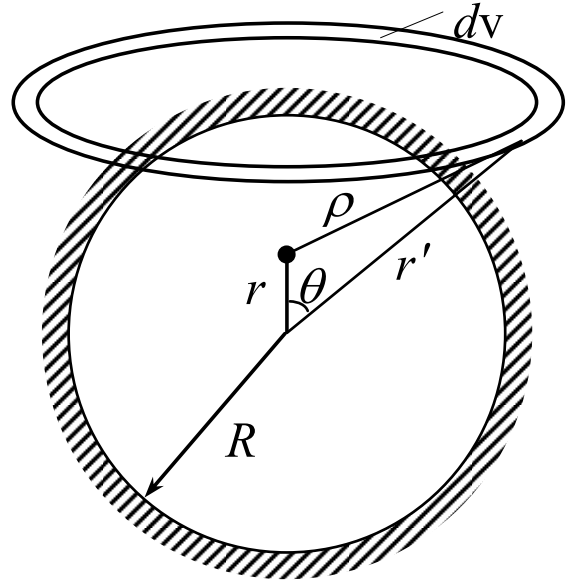


Рис. 4.1 Схема интегрирования по сплошной области вне сферической поры

Обозначим $n = m/2$ и вычислим интеграл по углу θ

$$\int_0^\pi \frac{\sin \theta d\theta}{(r'^2 + r^2 - 2rr' \cos \theta)^n} = \frac{1}{2rr'(n-1)} \left[\frac{1}{(r' - r)^{2n-2}} - \frac{1}{(r' + r)^{2n-2}} \right].$$

В результате интегрирования по r' получим

$$\int_R^\infty \frac{r' dr'}{(r' - r)^{2n-2}} = \frac{(2n-3)R - r}{(2n-3)(2n-4)(R-r)^{2n-3}},$$

и

$$\int_R^\infty \frac{r' dr'}{(r' + r)^{2n-2}} = \frac{(2n-3)R + r}{(2n-3)(2n-4)(R+r)^{2n-3}}.$$

Подставим найденные интегралы в выражение для потенциальной энергии

$$V(r) = \frac{\pi D n_0 r_0^m}{r(n-1)} \left(\frac{(2n-3)R - r}{(2n-3)(2n-4)(R-r)^{2n-3}} - \frac{(2n-3)R + r}{(2n-3)(2n-4)(R+r)^{2n-3}} \right).$$

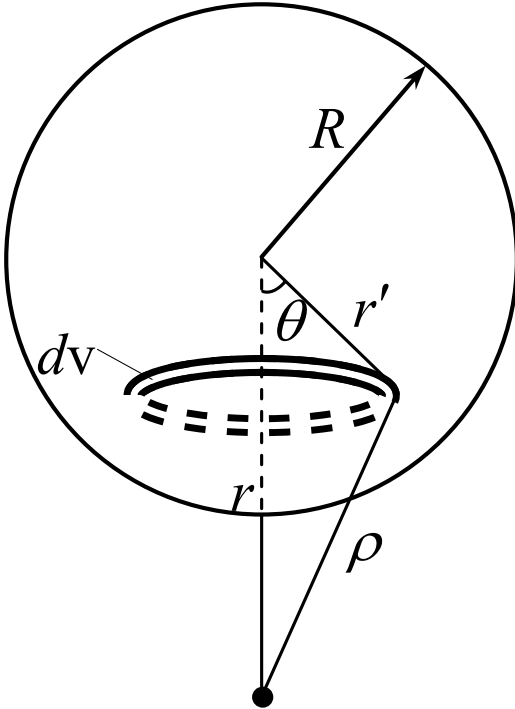
Используя полученное выражение, легко найти потенциальную энергию для парного потенциала 6 – 12 Леннарда – Джонса (4.15) [6]

$$V(r) = \frac{\pi D n_0 r_0^6}{6r} \left(\frac{r_0^6}{60} \left[\frac{9R-r}{(R-r)^9} - \frac{9R+r}{(R+r)^9} \right] - \left[\frac{3R-r}{(R-r)^3} - \frac{3R+r}{(R+r)^3} \right] \right). \quad (4.18)$$

Интересно рассмотреть предельный случай $R \rightarrow \infty$. Обозначим $z = R - r$ и будем считать эту разность конечной, тогда

$$\begin{aligned} \lim_{R \rightarrow \infty} V(r) &= \lim_{R \rightarrow \infty} \frac{\pi D n_0 r_0^6}{3(R-z)} \left(\frac{r_0^6}{120} \left[\frac{8R+z}{z^9} - \frac{10R-z}{(2R-z)^9} \right] - \frac{1}{2} \left[\frac{2R+z}{z^3} - \frac{4R-z}{(R+r)^3} \right] \right) = \\ &= \frac{\pi D n_0 r_0^6}{3R} \left(\frac{r_0^6}{15} \left[\frac{R}{z^9} \right] - \left[\frac{R}{z^3} \right] \right) = \frac{\sqrt{5} \pi D n_0 r_0^3}{9} \left[(z_0/z)^9 - 3(z_0/z)^3 \right], \end{aligned}$$

где $z_0 = r_0/5^{1/6}$, и так как $n_0 = 1/d^3$, полученное выражение совпадает с (4.16).



Аналогичным образом можно рассмотреть потенциал взаимодействия атома со сферической частицей радиуса R . Поступая также как в случае полости, сначала рассмотрим упрощенный парный потенциал $v(\rho) = D(r_0/\rho)^m$, где $\rho^2 = r'^2 + r^2 - 2rr' \cos \theta$ и $m > 3$ (рис.4.2). Тогда полный потенциал взаимодействия атома газа со всеми атомами сферической частицы находится в результате интегрирования по объему частицы

$$V(r) = 2\pi D n_0 r_0^m \int_0^R \int_0^\pi \frac{r'^2 dr' \sin \theta d\theta}{(r'^2 + r^2 - 2rr' \cos \theta)^n},$$

где $n = m/2$.

Рис. 4.2 Схема интегрирования по сплошной области внутри сферической частицы

Видно, что интеграл по углу θ такой же, как в предыдущем случае, а интегралы по r' будут равны

$$\int_0^R \frac{r' dr'}{(r' - r)^{2n-2}} = \frac{r - (2n-3)R}{(2n-3)(2n-4)(R-r)^{2n-3}} - \frac{r}{(2n-3)(2n-4)(-r)^{2n-3}}$$

и

$$\int_0^R \frac{r' dr'}{(r' + r)^{2n-2}} = \frac{-(2n-3)R - r}{(2n-3)(2n-4)(R+r)^{2n-3}} + \frac{r}{(2n-3)(2n-4)(r)^{2n-3}}.$$

Подставляя вычисленные интегралы в выражение для энергии взаимодействия атома с частицей, получим

$$V(r) = \frac{\pi D n_0 r_0^m}{r(n-1)} \left(\frac{(2n-3)R+r}{(2n-3)(2n-4)(R+r)^{2n-3}} - \frac{(2n-3)R-r}{(2n-3)(2n-4)(R-r)^{2n-3}} \right),$$

и потенциальная энергия для парного потенциала 6 – 12 Леннарда – Джонса записывается в виде [7]

$$V(r) = \frac{\pi D n_0 r_0^6}{6r} \left(\frac{r_0^6}{60} \left[\frac{9R+r}{(R+r)^9} - \frac{9R-r}{(R-r)^9} \right] - \left[\frac{3R+r}{(R+r)^3} - \frac{3R-r}{(R-r)^3} \right] \right). \quad (4.19)$$

Примечательно, что полученная формула имеет структуру, подобную (4.18). Рассмотрим и в этом случае предельный переход $R \rightarrow \infty$. Обозначим $z = r - R$ и будем считать эту разность конечной, тогда

$$\begin{aligned} \lim_{R \rightarrow \infty} V(r) &= \lim_{R \rightarrow \infty} \frac{\pi D n_0 r_0^6}{3(R+z)} \left(\frac{r_0^6}{120} \left[\frac{10R+z}{(2R+z)^9} - \frac{8R-z}{(-z)^9} \right] - \frac{1}{2} \left[\frac{4R+z}{(2R+z)^3} - \frac{2R-z}{(-z)^3} \right] \right) = \\ &= \frac{\pi D n_0 r_0^6}{3R} \left(\frac{r_0^6}{15} \left[\frac{R}{z^9} \right] - \left[\frac{R}{z^3} \right] \right) = \frac{\sqrt{5} \pi D r_0^3}{9d^3} \left[(z_0/z)^9 - 3(z_0/z)^3 \right], \end{aligned}$$

и это выражение также совпадает с (4.16).

4.2.3 Взаимодействие атома с цилиндрической поверхностью твердого тела в континуальной модели

Континуальная модель в случае цилиндрической поверхности. Построение результирующего эффективного потенциала «атом – поверхность» в цилиндрической поре.

В этом пункте приведем вывод выражения для потенциальной энергии взаимодействия атома со стенками цилиндрической нанопоры радиуса R . Результирующий потенциал $V(r)$ глубокой цилиндрической поры радиуса R , сформированный из парных потенциалов вида $v(r) = D[(r_0/r)^{12} - 2(r_0/r)^6]$, представляется тройным интегралом

$$V(r) = \int_0^{2\pi} \int_{R-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} n_0 v(\rho) r' dr' d\varphi dz,$$

где $\rho^2 = r'^2 + r^2 - 2rr' \cos \varphi + z^2$, как видно из рис. 4.3.

Интегрирование по z дает

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dz}{(r'^2 + r^2 - 2rr' \cos \varphi + z^2)^n} = \frac{\sqrt{\pi} \Gamma(n-1/2)}{\Gamma(n) (r'^2 + r^2 - 2rr' \cos \varphi)^{n-1/2}},$$

где $\Gamma(n)$ – гамма – функция, $n=3; 6$.

Интеграл по φ также вычисляется аналитически

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} \frac{d\varphi}{(r'^2 + r^2 - 2rr' \cos \varphi)^{n-1/2}} &= \pi (r' - r)^{1-2n} {}_2F_1 \left[\frac{1}{2}, n - \frac{1}{2}, 1, -\frac{4rr'}{(r' - r)^2} \right] + \\ &+ \pi (r' + r)^{1-2n} {}_2F_1 \left[\frac{1}{2}, n - \frac{1}{2}, 1, -\frac{4rr'}{(r' - r)^2} \right], \end{aligned}$$

здесь ${}_2F_1(a, b; c, z) = \frac{\Gamma(c)}{\Gamma(a)\Gamma(b)} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\Gamma(a+n)\Gamma(b+n)}{\Gamma(c+n)} \frac{z^n}{n!}$ – гипергеометрическая функция.

Интеграл по r' аналитически не берется. Тогда для определения резуль-

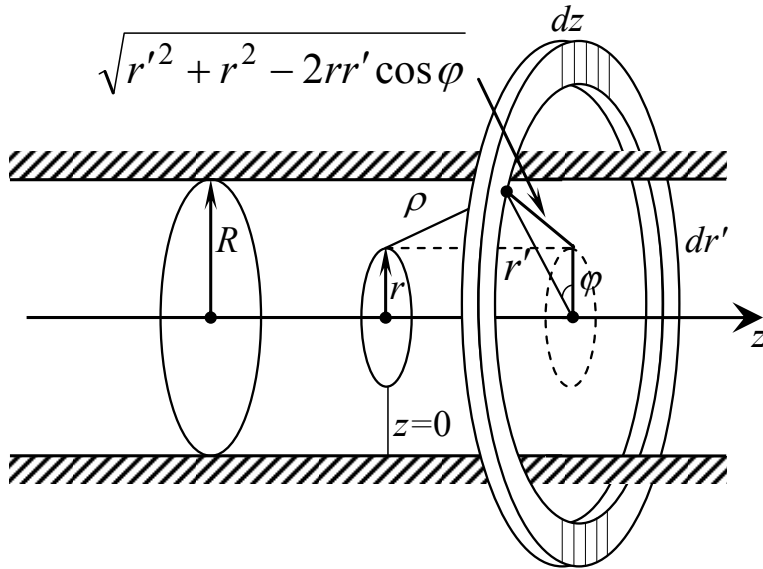


Рис. 4.3 Схема интегрирования по сплошной области вне цилиндрической поры

тирующего потенциала $V(r)$ в цилиндрической поре можно интегрирование заменить суммированием по радиусам r'_i коаксиальных тонких цилиндрических поверхностей

$$V(r) = \sum_{\substack{i=1 \\ r'_i=R}}^{\infty} V_1(r | r'_i), \quad (4.20)$$

где $V_1(r | r'_i)$ – потенциал бесконечно тонкой (толщиной $\Delta r'$) цилиндрической поверхности радиуса r' , который имеет вид

$$V_1(r | r') = Dn_0 \pi \sqrt{\pi} \left[r_0^{12} \frac{\Gamma(11/2)}{\Gamma(6)} \left((r - r')^{-11} {}_2F_1 \left(\frac{1}{2}, \frac{11}{2}, 1, -\frac{4rr'}{(r - r')^2} \right) + \right. \right.$$

$$\begin{aligned}
& + (r + r')^{-11} {}_2F_1\left(\frac{1}{2}, \frac{11}{2}; 1, \frac{4rr'}{(r + r')^2}\right) - \\
& - 2r_0^6 \frac{\Gamma(5/2)}{\Gamma(3)} \left[(r - r')^{-5} {}_2F_1\left(\frac{1}{2}, \frac{5}{2}; 1, -\frac{4rr'}{(r - r')^2}\right) + \right. \\
& \left. + (r + r')^{-5} {}_2F_1\left(\frac{1}{2}, \frac{5}{2}; 1, \frac{4rr'}{(r - r')^2}\right) \right] r' \Delta r'.
\end{aligned}$$

На рис. 4.4 представлены суммы (4.20) с разным числом слагаемых. Из рисунка видно, что с ростом числа слагаемых в сумме глубина потенциальной ямы растет с тенденцией выхода на насыщение.

Точно таким же образом можно рассмотреть взаимодействие атома с поверхностью цилиндрической наночастицы. Очевидно, что и в этом случае аналитического выражения получить не удастся, однако потенциал также будет представлять собой мелкую яму с крутой отталкивательной ветвью в приповерхностной области.

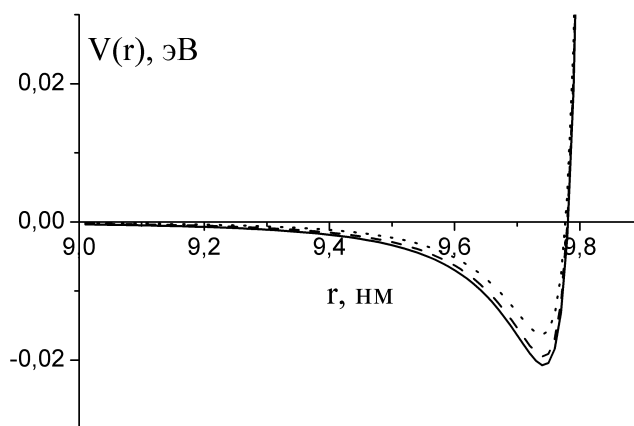


Рис. 4.4 Потенциал поля в цилиндрической полости радиуса $R = 10$ нм. Пунктирная кривая соответствует двум слагаемым в сумме (4.20), штриховая – четырем слагаемым, сплошная кривая – одиннадцати. Толщина слоя $\Delta r' = 0.1$ нм.

4.3 Распределение звеньев полимерной цепи в потенциальных полях различной симметрии и структуры

4.3.1 Распределение звеньев полимерной цепи вблизи поверхностей разной геометрии без учета притяжения «мономер - поверхность»

Радиальное распределение концентрации звеньев полимерной цепи в полостях с непроницаемыми стенками. Условия применимости уравнения на собственные значения переходного оператора.

Если полимерная цепь находится внутри сферической полости радиуса R и не взаимодействует со стенками, то поле полости можно описать как потенциальную яму с бесконечно высокими стенками [1]. Решение уравнения на собственные функции и собственные значения переходного оператора (4.4) в этом случае имеет вид

$$\psi = \frac{C}{r} \sin\left(\sqrt{(6\lambda)/(a^2 kT)} r\right).$$

Найденная функция должна обращаться в ноль при $r = R$. Это условие определяет спектр собственных значений

$$\lambda = kT\pi^2 n^2 a^2 / (6R^2), \quad (4.21)$$

где $n=1$ для наименьшего λ , и таким образом собственная функция окончательно запишется в виде

$$\psi(r) = \begin{cases} \frac{C \sin(\pi r/R)}{r}, & r \leq R, \\ 0, & r > R. \end{cases} \quad (4.22)$$

Определив постоянную C из условия нормировки, для радиального распределения локальной плотности звеньев внутри полости можем записать

$$n(r) = N \frac{\sin^2(\pi r/R)}{2\pi R r^2}, \quad (4.23)$$

где N – общее число звеньев. При таком распределении внутри полости плотность существенно выше, чем на периферии. Это следствие не взаимодействия звеньев друг с другом: звеньям выгодно скапливаться в центре поры, так как их энтропия при этом повышается [1].

Аналогия с уравнением Шредингера справедлива для плавно меняющейся функции ψ . Из (4.22) следует, что $a^2 \Delta \psi / \psi = a^2 \pi^2 / R^2 \sim (a/R)^2$, т.е. условие плавности выполнено для большой ямы ($R \gg a$).

Теперь необходимо убедиться в справедливости предположения о доминировании основного состояния, которое должно быть отделено от следующего собственного значения достаточно большой щелью

$$N\delta\lambda/(kT) \gg 1.$$

Из (4.21) следует $\delta\lambda = \lambda(2) - \lambda(1) \sim a^2 kT / R^2$. Отсюда получаем $Na^2/R^2 \gg 1$. Таким образом, макромолекула образует внутри полости глобулярное состояние, если ее размеры много меньше размера свободного клубка, в противном случае клубок свободно перемещается внутри полости, и его конформация остается клубковой.

Перейдем к рассмотрению радиального распределения концентрации звеньев полимерной цепи в цилиндрической полости радиуса R . Как и в преды-

дущем случае, потенциальную энергию звеньев будем описывать потенциальной ямой с бесконечно высокими стенками. Решение уравнения на собственные функции переходного оператора (4.4) соответствующее наименьшему собственному значению имеет вид

$$\psi(\rho) = CJ_0\left(\sqrt{\frac{6\lambda}{a^2kT}}\rho\right),$$

где $J_0(x)$ – функция Бесселя нулевого порядка.

Поскольку цепь находится в яме с бесконечно высокими стенками, то $\psi(R) = 0$, из этого условия следует, что

$$\sqrt{\frac{6\lambda_k}{a^2kT}}R = \alpha_{0k},$$

где α_{0k} – k -ый корень функции Бесселя нулевого порядка. Минимальным значение λ будет при $k = 1$ ($\alpha_{01} = 2.4$). Таким образом, минимальное собственное значение переходного оператора имеет вид

$$\lambda = \frac{a^2kT\alpha_{01}^2}{6R^2}.$$

Этому собственному значению соответствует собственная функция

$$\psi = CJ_0\left(\frac{\alpha_{01}}{R}\rho\right).$$

Определим постоянную C из условия нормировки

$$C^2 2\pi h \int_0^R J_0^2\left(\frac{\alpha_{01}}{R}\rho\right) \rho d\rho = 1,$$

где h – глубина поры, получим $C^2 = \left(\pi h R^2 J_1^2(\alpha_{10})\right)^{-1}$.

Окончательно для радиального распределения концентрации звеньев полимерной цепи имеем

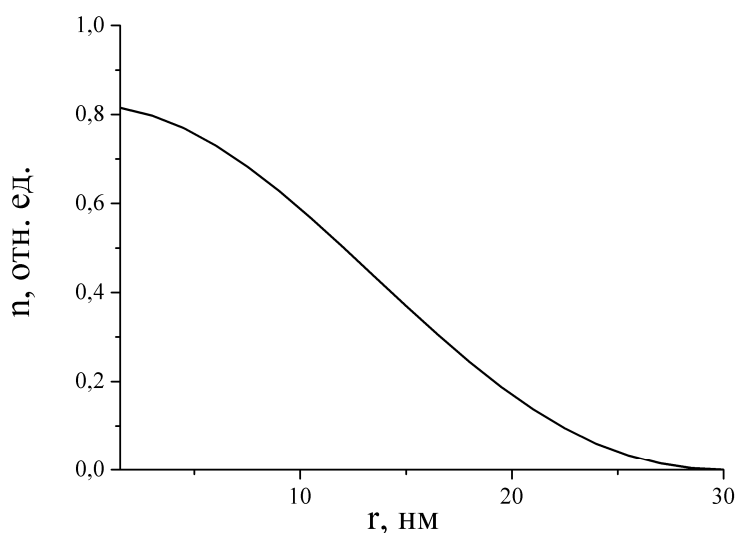


Рис. 4.5 Радиальное распределение концентрации звеньев полимерной цепи в цилиндрической поре радиуса 30 нм.

$$n(\rho) = N \frac{J_0(\alpha_{01}\rho/R)}{\pi h R^2 J_1^2(\alpha_{10})}, \quad (4.24)$$

где N – число звеньев полимерной цепи. Найденная зависимость изображена на рис. 4.5.

4.3.2 Распределение звеньев полимерной цепи вблизи поверхностей разной геометрии с учетом притяжения «цепь-поверхность»

Замена интегральных потенциалов наноструктурированных сорбентов модельными потенциалами, составленными из потенциалов твердой стенки и дельта-функциональной ямы с соответствующим образом подобранным фактором глубины. Молекулярно-динамические расчеты.

При адсорбции полимерной цепи на плоской притягивающей поверхности различают сильную и слабую адсорбции [1]. В первом случае силы притяжения настолько велики, что цепь расплывается по поверхности, во втором – профиль локальной концентрации звеньев сильно расплывается. Для слабой адсорбции легко найти распределение концентрации звеньев. Если направить ось z перпендикулярно поверхности, то $V(z) = 0$ практически везде, кроме небольшой области вблизи поверхности. Тогда уравнение (4.4) можно записать в виде [1]

$$(a^2/6) \frac{d^2\psi}{dz^2} = (\Lambda - 1)\psi.$$

Его решение имеет вид

$$\psi(z) = C \exp\left(-(z/a)\sqrt{6(\Lambda - 1)}\right). \quad (4.25)$$

Так как $n(z) \sim \psi^2(z)$, получается экспоненциальный характер убывания концен-

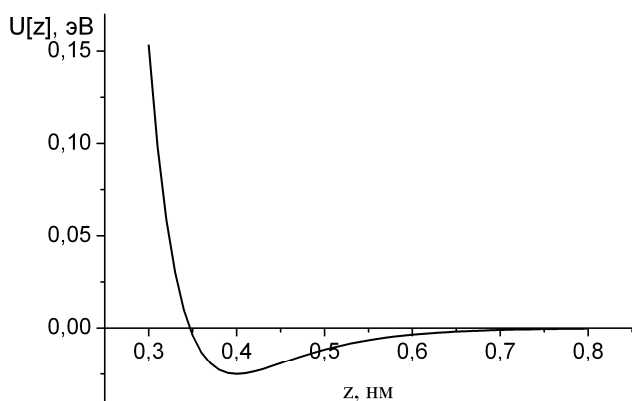


Рис. 4.6 Вид потенциала Морзе для типичных значений молекулярных параметров

трации звеньев при удалении от поверхности

Рассмотрим подробнее распределение звеньев полимерной цепи вблизи плоской поверхности с учетом реального потенциала взаимодействия звеньев с поверхностью. Взаимодействие молекулы с поверхностью будем описывать потенциалом Морзе (4.17), вид которого изображен на рис. 4.6.

Уравнение (4.6) с таким потенциалом имеет аналитическое решение

$$\begin{aligned} \psi(z) &\sim \exp\left(-\frac{\alpha}{2} \exp(-b(z-z_0))\right) \times \\ &\times \alpha^s \exp(-bs(z-z_0)) \times \\ &\times F(-n, 2s+1, \alpha \exp(-b(z-z_0))) , \end{aligned}$$

где $F(a, b, x)$ – вырожденная гипергеометрическая функция, $s = \sqrt{\frac{-6\lambda}{a^2 b^2 kT}}$ и $\alpha = \frac{2}{ab} \sqrt{\frac{6W}{kT}}$. При этом спектр собственных значений λ_n переходного оператора представляется следующим выражением

$$-\lambda_n = W - \frac{2ab\sqrt{WkT}}{\sqrt{6}} \left(n + \frac{1}{2}\right) + \frac{a^2 b^2 kT}{6} \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 .$$

Наибольшему значению Λ_n соответствует наименьшее значение λ_n , поэтому нужно взять только $n=0$. Зависимость концентрации $n(z)$ звеньев от расстояния z до поверхности, полученная в такой модели, изображена штриховой кривой на рис. 4.8. При расчетах использовались следующие параметры: $z_0 = 0,4 \text{ нм}$, $a = 0,5 \text{ нм}$, $T = 300 \text{ К}$, $W = 0,025 \text{ эВ}$, $b = 13 \text{ нм}^{-1}$. Получено собственное значение $\Lambda_0 = 1.135$ [2].

Потенциал Морзе в нашем случае представляет собой мелкую потенциальную яму. Из квантовой механики известно, что мелкую потенциальную яму произвольной формы хорошо моделирует δ -потенциал притяжения

$$V(z) = -\alpha \delta(z - z_0),$$

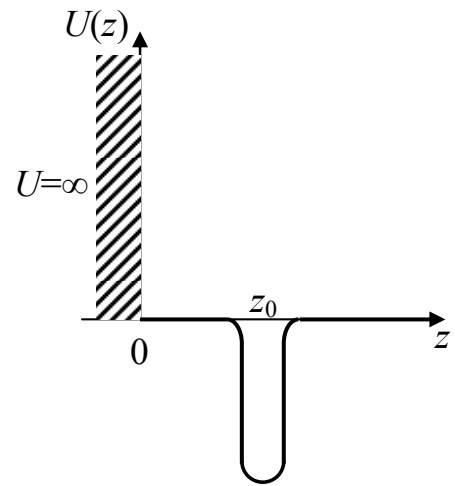
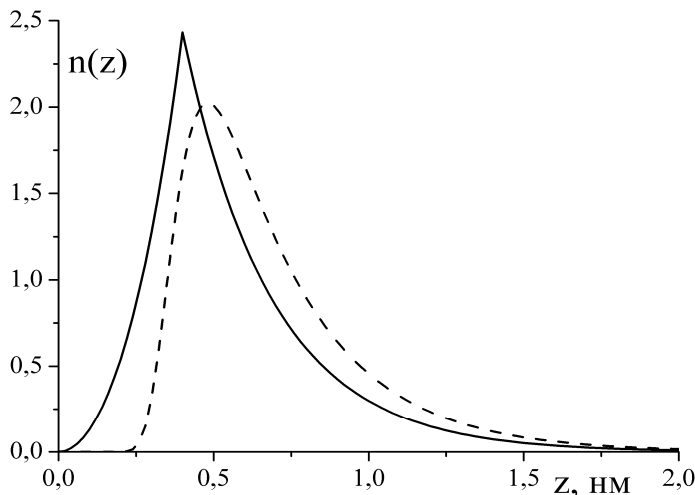


Рис. 4.7 Вид δ -функционального потенциала в виде ямы с бесконечно высокой стенкой.

Рис. 4.8 Одномерное распределение звеньев в поле с потенциалом Морзе плоской поверхности – штриховая кривая и потенциалом в виде δ -функциональной ямы – сплошная кривая.

при этом соотношение параметров сопоставляемых потенциалов определяется выражением

$$-\alpha = \int V(z) dz.$$

С другой стороны, заявление о том, что потенциальная яма произвольных конечных размеров вблизи перехода клубок-глобула действует на полимерную цепь как точечная [1], представляет собой, по сути, аналогичное утверждение. Поэтому можно рассмотреть решение уравнения (4.4) с δ -потенциалом следующего вида (рис. 4.7) [2]

$$V(z) = \begin{cases} -\alpha\delta(z - z_0), & z > 0, \\ \infty, & z = 0, \end{cases}$$

с типичным значением $\alpha = 0.005$ эВ нм.

При этом в области $z \neq z_0$ потенциальная энергия $V(z) = 0$ и функция $\psi(z)$ меняется медленно, поэтому опять можно воспользоваться уравнением (4.4). Его решение с δ -потенциалом имеет вид

$$\begin{cases} \psi_I = A(\exp(qz) - \exp(-qz)), & z < z_0, \\ \psi_{II} = A(\exp(2qz_0) - 1)\exp(-qz) & z > z_0, \end{cases}$$

где A – постоянная, а параметр q находится из решения уравнения

$$q = \frac{3\alpha}{a^2 kT} (1 - \exp(-2qz_0)).$$

Это уравнение является следствием сшивания функций в точке $z = z_0$. В этой точке сама функция должна быть непрерывной, а ее производная должна удовлетворять следующему равенству

$$\psi'_{II}(z_0) - \psi'_I(z_0) = -\frac{6\alpha}{a^2 kT} \psi_{II}(z_0).$$

Зная коэффициент q , определяем, затем, собственное значение $\lambda_0 = -q^2 a^2 kT / 6$, а вслед за ним и числовое значение $\Lambda_0 = 1.125$.

Зависимость концентрации звеньев от расстояния до поверхности в этом случае изображена сплошной кривой на рис. 4.8. Из рисунка видно, что распределения плотностей звеньев в разных потенциалах подобны, поэтому для определения зависимости концентрации звеньев от расстояния до поверхности удобнее пользоваться более простым δ -функциональным потенциалом. На

рис. 4.9 представлены результаты молекулярно – динамического моделирования распределения звеньев 70 – звенного фрагмента молекулы лизоцима вблизи плоской поверхности кварца [8]. На рис. 4.9а показана начальная рыхлая структура макромолекулы в начальный момент времени. С течением времени часть звеньев прилипает к поверхности, и структура полимерной цепи становится более плотной, что видно из рис. 4.9б. Из рис. 4.9в, на котором изображено линейное распределение концентрации $n(z)$ атомов макромолекулы вдоль нормали к поверхности, видно, что результаты теоретических расчетов концентрации, представленные на рис. 4.8, согласуются с молекулярно – динамическими расчетами. Таким образом, молекулярно – динамическое моделирование так же подтверждает целесообразность использования δ - функционального потенциала при рассмотрении распределения звеньев полимерной цепи вблизи плоской поверхности.

Перейдем к рассмотрению радиального распределения концентрации звеньев полимерной цепи в цилиндрической полости радиуса R при учете взаимодействия атомов макромолекулы со стенками полости. Воспользуемся уравнением (4.4) в полярных координатах с потенциальной энергией (4.20) взаимодействия каждого атома макромолекулы с атомами среды, окружающими пору. Радиальная зависимость потенциальной энергии изображена на рис. 4.4, из которого видно, что она представляет собой мелкую потенциальную яму вблизи стенок поры с резко растущей отталкивательной ветвью. Аналитического решения уравнения (4.4) с такой потенциальной энергией не существует, поэтому целесообразно заменить потенциал (4.20) модельным δ - функциональным потенциалом

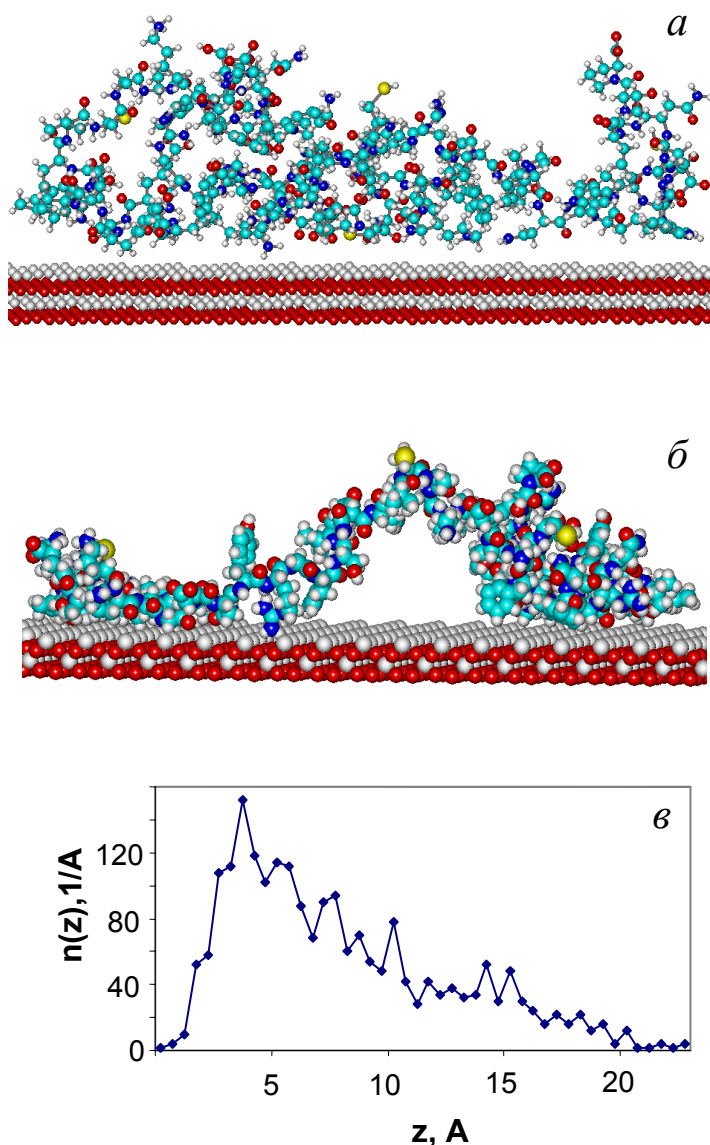


Рис. 4.9 Распределение 70 – звенного фрагмента лизоцима вблизи кварцевой подложки. а) Исходная конформация фрагмента лизоцима при 400 К; б) конформация фрагмента лизоцима через 185 пс от начала изменения исходной структуры; в) линейное распределение концентрации $n(z)$ атомов макромолекулы вдоль нормали к поверхности.

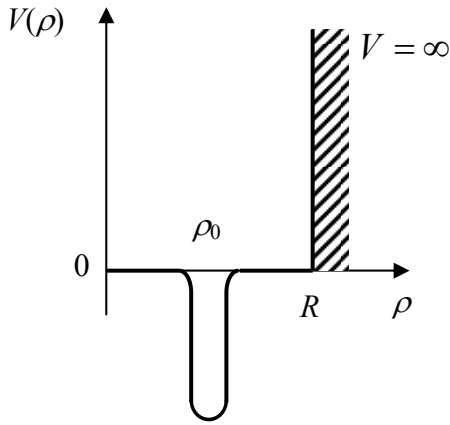


Рис. 4.10 δ -функциональная потенциальная яма с бесконечно высокой стенкой

$$V(\rho) = \begin{cases} -\alpha\delta(\rho - \rho_0), & 0 \leq \rho < R \\ \infty, & \rho \geq R \end{cases},$$

график которого изображен на рис. 4.10.

Уравнение (4.4) для областей $0 < \rho < \rho_0$ и $\rho_0 < \rho < R$ совпадает с уравнением (4.23), так как в этих областях потенциальная энергия равна нулю. Его решение записывается в виде

$$\begin{cases} \psi_I = AI_0(q\rho), & 0 < \rho < \rho_0, \\ \psi_{II} = BI_0(q\rho) + CK_0(q\rho), & \rho_0 < \rho < R, \end{cases}$$

где $I_0(x)$ и $K_0(x)$ – модифицированные функции Бесселя и $q^2 = -\frac{6\lambda}{a^2kT}$, так как в этом случае собственное значение $\lambda < 0$.

В точке $\rho = \rho_0$ должны выполняться условия

$$\psi_I(\rho_0) = \psi_{II}(\rho_0), \quad (4.26)$$

$$\psi'_{II}(\rho_0) - \psi'_I(\rho_0) = -\frac{6\alpha}{a^2kT}\psi_I(\rho_0), \quad (4.27)$$

а в точке $\rho = R$ функция ψ_{II} должна обращаться в ноль

$$\psi_{II}(R) = 0. \quad (4.28)$$

Из (4.28) следует, что $C = -BI_0(qR)/K_0(qR)$, и из (7.26) получаем

$$A = B \left(1 - \frac{I_0(qR)K_0(q\rho_0)}{K_0(qR)I_0(q\rho_0)} \right).$$

Подставляем найденные коэффициенты A и C в (4.27), находим уравнение для определения q

$$\begin{aligned} qI'_0(q\rho_0) - q \frac{I_0(qR)}{K_0(qR)} K'_0(q\rho_0) - q \left(1 - \frac{I_0(qR)K_0(q\rho_0)}{K_0(qR)I_0(q\rho_0)} \right) I'_0(q\rho_0) = \\ = -\frac{6\alpha}{a^2kT} \left(1 - \frac{I_0(qR)K_0(q\rho_0)}{K_0(qR)I_0(q\rho_0)} \right) I_0(q\rho_0). \end{aligned}$$

Учитывая, что разность $I_0(q\rho_0)K'_0(q\rho_0) - K_0(q\rho_0)I'_0(q\rho_0)$ есть определитель Вронского W , который равен $W = -1/q\rho_0$, уравнение для определения q можно упростить

$$K_0(q\rho_0)I_0(q\rho_0) = \frac{a^2 kT}{6\alpha \rho_0} + I_0^2(q\rho_0) \frac{K_0(qR)}{I_0(qR)}.$$

Определив q , находим собственное значение $\lambda = -q^2 a^2 kT/6$. Соответствующая ему ψ -функция имеет вид

$$\begin{cases} \psi_I = A \left(1 - \frac{K_0(q\rho_0)}{I_0(q\rho_0)} \frac{I_0(qR)}{K_0(qR)} \right) I_0(q\rho), & 0 < \rho < \rho_0, \\ \psi_{II} = A \left(I_0(q\rho) - \frac{I_0(qR)}{K_0(qR)} K_0(q\rho) \right), & \rho_0 < \rho < R. \end{cases} \quad (4.29)$$

Постоянную A находим из условия нормировки и затем определяем радиальное распределение плотности звеньев полимерной цепи по формуле (4.5).

На рис. 4.11 представлены результаты расчетов радиального распределения концентрации звеньев при следующих значениях параметров: радиус поры $R=20$ нм, положение δ - функциональной ямы $\rho_0 = 19.5$ нм, параметр $\alpha = 0.005$ эВ·нм и температура системы $T=300$ К. Из рисунка видно, что чем меньше размер звена, тем плотнее звенья примыкают к поверхности, с увеличением размера звена растет количество звеньев, более удаленных от поверхности.

Аналогичным образом можно рассмотреть радиальное распределение концентрации звеньев полимерной цепи в сферической полости радиуса R при учете взаимодействия атомов макромолекулы со стенками полости. В этом случае потенциальная энергия взаимодействия атома молекулы с атомами среды в континуальной модели имеет аналитический вид (4.18), однако уравнение (4.4) с таким потенциалом аналитического решения не имеет. Поэтому опять удобно воспользоваться δ

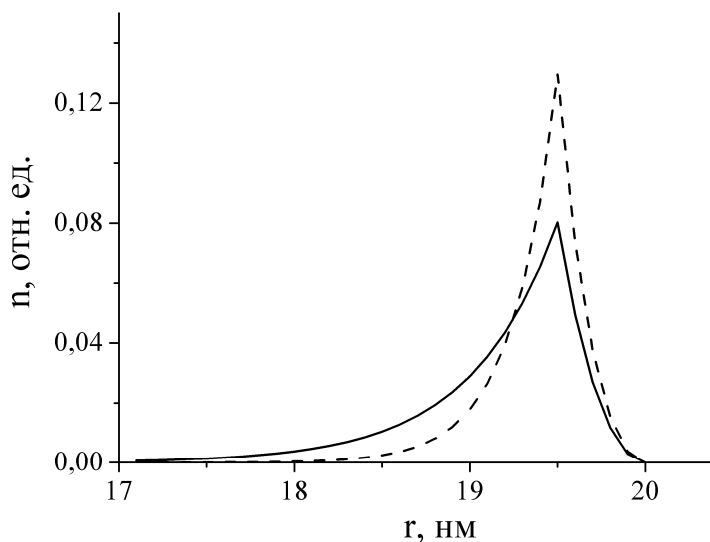


Рис. 4.11 Радиальное распределение плотности звеньев в цилиндрической поре. Штриховая кривая – размер звена 0.5 нм, сплошная кривая – 0.6 нм.

- функциональным потенциалом

$$V(r) = \begin{cases} -\alpha\delta(r-r_0), & 0 \leq r < R, \\ \infty, & r > R. \end{cases},$$

Решение уравнения (4.4) с таким потенциалом записывается в виде

$$\begin{cases} \chi_I = Ae^{-qr} + Be^{qr}, & 0 < r < r_0, \\ \chi_{II} = Ce^{-qr} + De^{qr}, & r_0 < r < R, \end{cases}$$

где $q^2 = -\frac{6\lambda}{a^2 kT}$.

Функции χ_I и χ_{II} должны удовлетворять следующим граничным условиям:

$$\chi_I(0) = 0, \quad \chi_{II}(R) = 0, \quad \chi_I(r_0) = \chi_{II}(r_0) \quad \text{и} \quad \chi'_{II}(r_0) - \chi'_I(r_0) = -\frac{6\alpha}{a^2 kT} \chi_I(r_0).$$

Из первых трех условий следует связь между коэффициентами $C = -De^{2qR}$, $A = -B = D \frac{e^{qr_0} - e^{2qR}e^{-qr_0}}{e^{-qr_0} - e^{qr_0}}$. Подставляем χ -функции в четвертое условие, находим уравнение для определения q

$$\begin{aligned} & qe^{2qR}e^{-qr_0} + qe^{qr_0} + q \frac{e^{qr_0} - e^{2qR}e^{-qr_0}}{e^{-qr_0} - e^{qr_0}} (e^{-qr_0} + e^{qr_0}) = \\ & = -\frac{6\alpha}{a^2 kT} \frac{e^{qr_0} - e^{2qR}e^{-qr_0}}{e^{-qr_0} - e^{qr_0}} (e^{-qr_0} - e^{qr_0}), \end{aligned}$$

которое после упрощения преобразуется к виду

$$q(\text{cth}(qr_0) + \text{cth}(q(R-r_0))) = \frac{6\alpha}{a^2 kT}.$$

Из этого уравнения определяем q , а затем и λ . Также как и для цилиндрической поры, в этом случае имеется только одно собственное значение, которому соответствует ψ -функция вида

$$\begin{cases} \psi_I = A \frac{\text{sh}(qr)}{r}, & 0 < r < r_0, \\ \psi_{II} = A \frac{\text{sh}(qr_0)}{\text{sh}(q(R-r_0))} \frac{\text{sh}(q(R-r))}{r} & r_0 < r < R, \end{cases} \quad (4.30)$$

квадрат которой определяет радиальное распределение звеньев полимерной цепи.

На рис. 4.12 представлены результаты расчетов радиального распределения концентрации звеньев при следующих значениях параметров: радиус поры $R=20$ нм, положение δ - функциональной ямы $r_0=19.5$ нм, параметр $\alpha = 0.005$ эВ·нм и температура системы $T=300$ К. Из рисунка видно, что при изменении размера звена поведение распределения концентрации в сферической поре аналогично поведению в цилиндрической поре.

На рис. 4.13 представлены результаты молекулярно – динамического моделирования расположения 70 – звенного фрагмента лизоцима в сферической поре [9]. Из рисунков видно, что с течением времени звенья полимерной цепи прилипают к стенкам сферической полости. Рисунок 4.13 в иллюстрирует хорошее согласие результатов моделирования с теоретическими расчетами радиального распределения плотности звеньев.

Перейдем к рассмотрению характера распределения звеньев

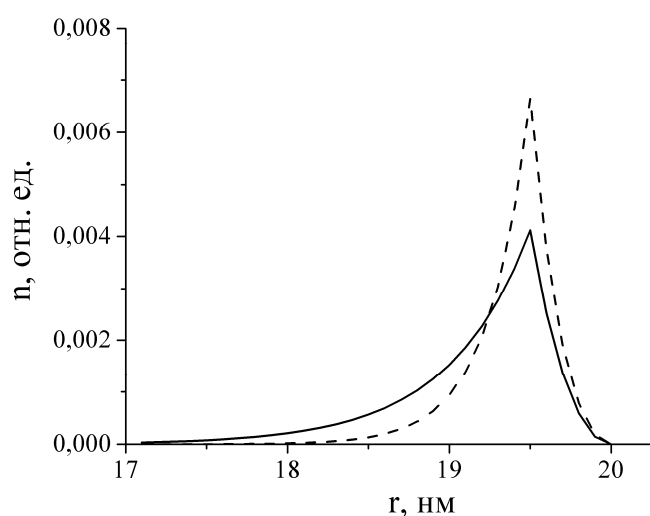


Рис. 4.12 Радиальное распределение плотности звеньев в сферической поре. Штриховая кривая – размер звена 0.5 нм, сплошная кривая – 0.6 нм.

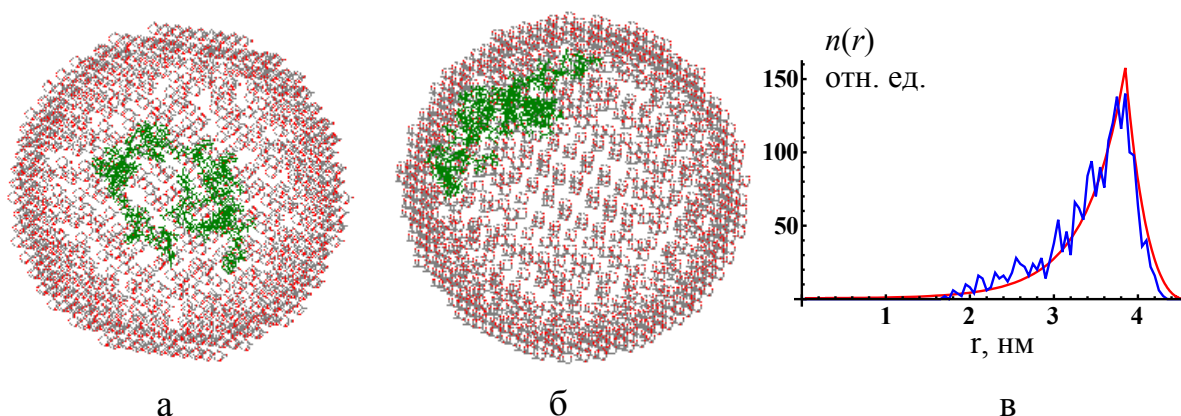


Рис. 4.13 Результаты молекулярно-динамического моделирования конформации 70 – звенного фрагмента лизоцима в сферической поре. а) Начальная конформация, б) конформация через 250 пс, в) сравнение результатов моделирования (ломаная линия) с теорией (плавная кривая).

полимерной цепи, адсорбированной цилиндрической нанотрубкой радиуса R . В данной задаче потенциальную энергию взаимодействия атома с нанотрубкой также моделируем δ - функциональной ямой и бесконечно высокой стенкой

$$V(\rho) = \begin{cases} -\alpha\delta(\rho - \rho_0), & \rho > R, \\ \infty, & \rho \leq R. \end{cases}$$

Уравнение на собственные функции и собственные значения переходного оператора в этом случае такое же, как в случае нанотрубки, но решения надо выбирать в следующем виде

$$\begin{cases} \psi_I(\rho) = AI_0(q\rho) + BK_0(q\rho), & R < \rho < \rho_0, \\ \psi_{II}(\rho) = CK_0(q\rho), & \rho > \rho_0, \end{cases}$$

где $I_0(x), K_0(x)$ – модифицированные функции Бесселя, $q^2 = -\frac{6\lambda}{a^2 kT}$. ψ - функции должны удовлетворять следующим граничным условиям

$$\psi_{II}(R) = 0, \quad \psi_I(\rho_0) = \psi_{II}(\rho_0), \quad \psi'_{II}(\rho_0) - \psi'_I(\rho_0) = -\frac{6\alpha}{a^2 kT} \psi_{II}(\rho_0).$$

Из первых двух условий следует

$$B = -A \frac{I_0(qR)}{K_0(qR)} \quad \text{и} \quad C = A \left[\frac{I_0(q\rho_0)}{K_0(q\rho_0)} - \frac{I_0(qR)}{K_0(qR)} \right].$$

Подстановка функций в третье граничное условие дает

$$\begin{aligned} q \left[\frac{I_0(q\rho_0)}{K_0(q\rho_0)} - \frac{I_0(qR)}{K_0(qR)} \right] K'_0(q\rho_0) - q I'_0(q\rho_0) + q \frac{I_0(qR)}{K_0(qR)} K'_0(q\rho_0) = \\ = -\frac{6\alpha}{a^2 kT} \left[\frac{I_0(q\rho_0)}{K_0(q\rho_0)} - \frac{I_0(qR)}{K_0(qR)} \right] K_0(q\rho_0), \end{aligned}$$

которое после упрощения приводит к уравнению для определения q

$$I_0(q\rho_0)K_0(q\rho_0) = \frac{a^2 kT}{6\alpha\rho_0} + K_0^2(q\rho_0) \frac{I_0(qR)}{K_0(qR)}.$$

Единственному корню этого уравнения отвечает ψ - функция

$$\begin{cases} \psi_I(\rho) = A \left[I_0(q\rho) - K_0(q\rho) \frac{I_0(qR)}{K_0(qR)} \right], & R \leq \rho \leq \rho_0, \\ \psi_{II}(\rho) = AK_0(q\rho) \left[\frac{I_0(q\rho_0)}{K_0(q\rho_0)} - \frac{I_0(qR)}{K_0(qR)} \right], & r \geq \rho_0, \end{cases} \quad (4.31)$$

квадрат которой дает искомое выражение для радиального распределения плотности звеньев [10].

На рис. 4.14 представлены результаты молекулярно – динамического моделирования прилипания 70 – звенного фрагмента лизоцима к углеродной нанотрубке радиуса $R=2\text{нм}$. Из рисунка видно хорошее согласие результатов моделирования и теоретических расчетов.

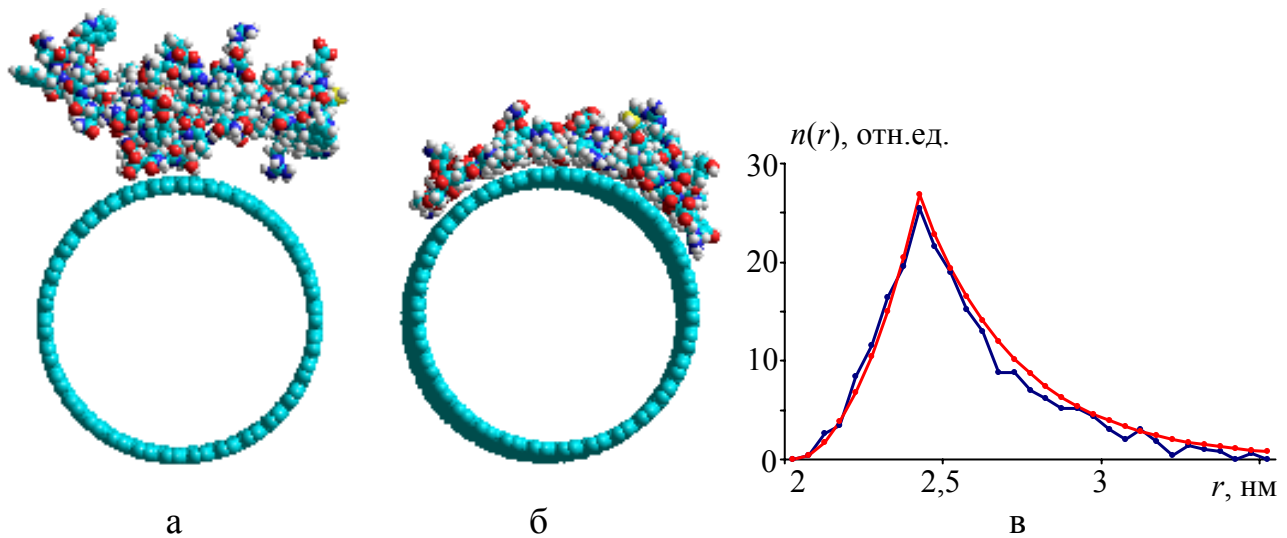


Рис. 4.14 Результаты молекулярно-динамического моделирования адсорбции 70 – звенного фрагмента лизоцима на углеродной нанотрубке. а) Начальная конформация, б) конформация через 150 пс, в) сравнение результатов моделирования (ломаная линия) с теорией (плавная кривая).

И в заключение этого раздела найдем радиальное распределение концентрации звеньев полимерной цепи адсорбированной сферической наночастицей радиуса R . Как и во всех предыдущих задачах моделируем потенциальную энергию взаимодействия атома с наночастицей δ - функциональной ямой и бесконечно высокой стенкой

$$V(r) = \begin{cases} -\alpha\delta(r-r_0), & r > R, \\ \infty, & r \leq R. \end{cases}$$

Решение уравнения на собственные функции и собственные значения переходного оператора записываем в виде

$$\begin{cases} r\psi_I = \chi_I = Ae^{-qr} + Be^{qr}, & R < r < r_0, \\ r\psi_{II} = \chi_{II} = Ce^{-qr}, & r > r_0. \end{cases}$$

Граничные условия такие же, как в предыдущем случае

$$\chi_I(R) = 0, \quad \chi_I(r_0) = \chi_{II}(r_0) \quad \text{и} \quad \chi'_{II}(r_0) - \chi'_I(r_0) = -\frac{6\alpha}{a^2 kT} \chi_{II}(r_0).$$

Из них получаем связь между коэффициентами

$$B = -Ae^{-2qR}, \quad C = A(1 - e^{-2qR}e^{2qr_0})$$

и уравнение для определения собственного значения

$$-q(1 - e^{-2qR}e^{2qr_0})e^{-qr_0} + qe^{-qr_0} + qe^{-2qR}e^{qr_0} = -\frac{6\alpha}{a^2 kT}(1 - e^{-2qR}e^{2qr_0})e^{-qr_0}.$$

Упростив его, найдем

$$e^{-2q(r_0-R)} = 1 - \frac{a^2 kT q}{3\alpha}.$$

Собственную функцию окончательно запишем в виде

$$\begin{cases} \psi_I = \frac{A}{r}(e^{-qr} - e^{-2qR}e^{qr}), & R < r < r_0, \\ \psi_{II} = \frac{A}{r}(1 - e^{-2qR}e^{2qr_0})e^{-qr}, & r > r_0. \end{cases} \quad (4.32)$$

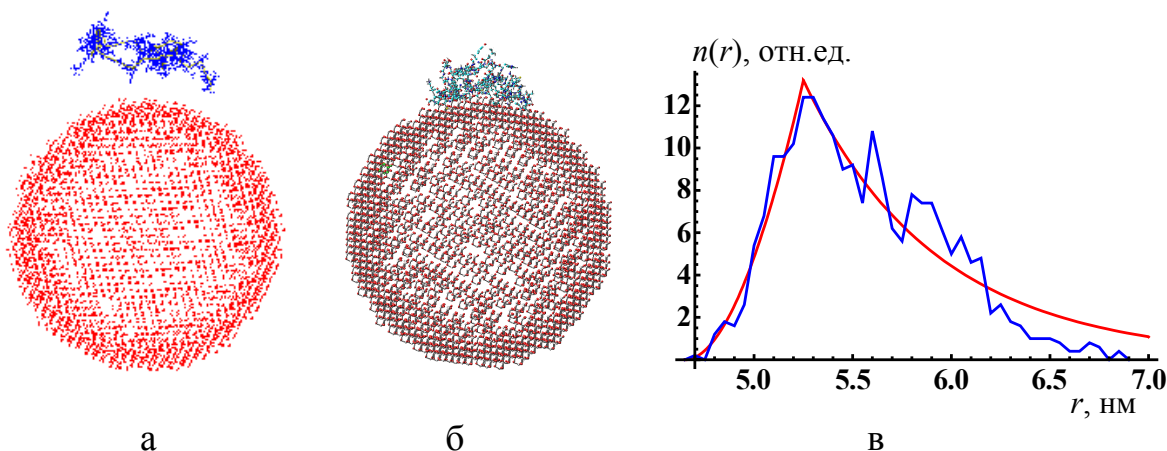


Рис. 4.15 Результаты молекулярно-динамического моделирования адсорбции 70 – звенного фрагмента лизоцима на наночастице оксида алюминия. а) Начальная конформация, б) конформация через 200 пс, в) сравнение результатов моделирования (ломаная линия) с теорией (плавная кривая).

Найдя q , подставив в аргумент функции и возведя ее в квадрат, определим искомое распределение плотности звеньев.

Результаты молекулярно – динамического моделирования адсорбции 70 – звенного фрагмента лизоцима на наночастице оксида алюминия радиуса $R=4.5\text{нм}$ изображены на рис. 4.15 [10]. Рисунок еще раз подтверждает правомерность применения модельного δ - функционального потенциала при описании взаимодействия полимерной цепи с поверхностью твердого тела.

4.4 Влияние структуры полимерной цепи на кинетику бимолекулярных фотореакций в приповерхностном слое

4.4.1 Кинетика аннигиляционной замедленной флуоресценции красителей в нанополостях, заполненных полимерными цепями

Математическая модель кинетики аннигиляционной замедленной флуоресценции красителей, однородно распределенных по звеньям полимерных цепей, внедренных в сферическую или цилиндрическую нанополости. Результаты расчетов при разных параметрах модели.

В данном разделе мы рассмотрим реакции (2.1) и (2.2), протекающие в нанополостях, заполненных макроцепями. Если молекулы красителей, адсорбированы цепью однородно по ее длине, то пространственное распределение их концентрации будет повторять распределение плотности звеньев. Неоднородная концентрация молекул оказывает существенное влияние на формирование в нанообласти кинетики указанных фотореакций. Форма импульса $I_{DF}(t)$ кросс - аннигиляционной замедленной флуоресценции определяется как интеграл по объему поры от произведения концентраций $n_T(r,t)$ триплетных возбуждений молекул красителя и $n_\Delta(r,t)$ синглетных возбуждений молекул кислорода [11].

$$I_{DF}(t) \sim \int_0^R n_T(r,t) n_\Delta(r,t) 2(d-1)\pi r^{d-1} dr, \quad (4.33)$$

где $d=2$ для цилиндрической и $d=3$ для сферической полости.

Временное распределение концентрации $n_T(r,t)$ Т-центров подчиняется закону дезактивации Смолуховского

$$n_T(r,t) = \eta n(r) \exp \left\{ -\frac{t}{\tau_T} - 4\pi r_m D_m^\Sigma n_{ox} \left(t + 2r_m \sqrt{\frac{t}{\pi D_m^\Sigma}} \right) \right\}, \quad (4.34)$$

где D_m^Σ – коэффициент микродиффузии невозбужденных молекул O_2 ; τ_T – вре-

мя жизни Т-состояния; r_m – радиус реакции тушения Т-центра невозбужденной молекулой кислорода, а радиальный профиль $n(r)$ в (4.34) следует картине размещения звеньев цепи, адсорбированной на поверхности нанопоры (4.29) и (4.30).

Кинетическое уравнение для концентрации дельта – кислорода может быть записано в виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} n_{\Delta}(r, t) = & -\frac{1}{\tau_{\Delta}} n_{\Delta}(r, t) + D_{\Delta} \frac{1}{r^{d-1}} \frac{\partial}{\partial r} r^{d-1} \frac{\partial}{\partial r} n_{\Delta}(r, t) + \\ & + 4\pi r_m D_m^{\Sigma} n_T(r, t) n_{ox}(r) - 4\pi r_m D_m^{\Delta} n_T(r, t) n_{\Delta}(r, t), \end{aligned} \quad (4.35)$$

где τ_{Δ} – время жизни возбужденного состояния молекул кислорода и D_m^{Δ} – коэффициент микродиффузии возбужденных молекул O_2 . Получаемое при этом решение справедливо при неизменном коэффициенте мезодиффузии D_{Δ} молекул O_2 в областях, занятых макромолекулами и свободных от них. Кроме того, величина D_{Δ} предполагается не зависящей от конформационного состояния макроцепи.

Аналитическое решение кинетического уравнения (4.35) получить сложно. Однако достаточно часто реализуемым на практике является случай, когда допустимо рассматривать кинетику процесса на основе (4.35), но в отсутствие последнего - «аннигиляционного» слагаемого в правой части, отвечающего за процесс слияния возбуждений. В таком варианте построения кинетической модели процесса кросс - аннигиляции удастся получить точное аналитическое решение $n_{\Delta}(r, t)$ в квадратурах, как для случая цилиндрической, так и для случая сферической полости, методом функций Грина $G_d(r, \rho, t - \tau)$ уравнения диффузии [12]

$$n_{\Delta}(r, t) = 4\pi r_m D_m^{\Sigma} n_{ox} e^{-t/\tau} \int_0^t \int_0^R e^{-\tau/\tau_{\Delta}} n_T(\rho, \tau) G_d(r, \rho, t - \tau) 2(d-1)\pi \rho^{d-1} d\rho d\tau. \quad (4.36)$$

Уравнение для функции Грина $G_d(r, \rho, t - \tau)$ имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} G_d(r, \rho, t - \tau) = & -\frac{1}{\tau_{\Delta}} G_d(r, \rho, t - \tau) + \\ & + D_{\Delta} \frac{1}{r^{d-1}} \frac{\partial}{\partial r} r^{d-1} \frac{\partial}{\partial r} G_d(r, \rho, t - \tau) + \frac{\delta(r - \rho)}{2\pi(d-1)r^{d-1}} \delta(t - \tau). \end{aligned}$$

Его решение для цилиндрической поры записывается в виде

$$G_2(r, \rho, t - \tau) = \frac{1}{\pi R^2} \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left[-\frac{D_{\Delta} \mu_n^2 (t - \tau)}{R^2} \right] \frac{J_0 \left(\frac{\mu_n r}{R} \right) J_0 \left(\frac{\mu_n \rho}{R} \right)}{\{J_0(\mu_n)\}^2} \right),$$

где μ_n – корни уравнения: $J_1(\mu_n) = 0$, а J_0, J_1 – функции Бесселя нулевого и первого порядков.

В случае сферической поры решение уравнения для функции Грина имеет вид

$$G_3(r, \rho; t - \tau) = \frac{3}{4\pi R^3} \left[1 + \frac{2}{3} \frac{R^2}{r\rho} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(1 + \lambda_k^2 R^2)}{\lambda_k^2 R^2} \sin(\lambda_k \rho) \sin(\lambda_k r) \exp(-\lambda_k^2 D_{\Delta} (t - \tau)) \right],$$

где $\lambda_k > 0$ – корни уравнения $\operatorname{tg}(\lambda_k R) = \lambda_k R$.

Проводя интегрирование (4.36) в случае сферической поры, можно получить аналитическое выражение для концентрации синглетного кислорода при распределении макроцепей с максимумом в центре поры (4.23) [13, 14]

$$n_{\Delta}(r, t) = \frac{4\pi r_0 D_m^{\Sigma} n_{ox} N_0}{(4/3)\pi R^3} \left\{ \frac{\exp(-\alpha t) - \exp(-t/\tau_{\Delta})}{1/\tau_{\Delta} - \alpha} C_0 + \frac{R}{3\pi} \sum_{k=1}^{\infty} C_k \frac{1 + \lambda_k^2 R^2}{\lambda_k^2 R^2} \times \right. \\ \left. \times \frac{\left\{ \exp(-\alpha t) - \exp[-(\lambda_k^2 D_{\Delta} + 1/\tau_{\Delta})t] \right\} \sin(\lambda_k r)}{\lambda_k^2 D_{\Delta} + 1/\tau_{\Delta} - \alpha} \frac{1}{r} \right\}, \quad (4.37)$$

где $C_0 = 1$, $C_k = 4\pi R \int_0^1 \sin^2(\pi r/R) \sin(\lambda_k r/r) d(r/R)$. Другими параметрами в

представленной формуле являются $K_{\Sigma} = 4\pi r_0 D_m^{\Sigma}$ – константа скорости реакции тушения триплетного центра невозбужденной молекулой кислорода (2.1), $\alpha = 1/\tau_T + K_{\Sigma} n_{ox}$ – константа дезактивации триплетного центра в присутствии кислорода, N_0 – начальное число триплетных центров.

При учете адсорбции полимерной цепи поверхностью сферической полости (4.30) для концентрации дельта-кислорода также получается аналитическое выражение, аналогичное 4.37 [13, 14], с коэффициентами

$$C_0 = \frac{\pi}{q} \left[\sinh(2qr_0) + \frac{\sinh^2(qr_0)}{\sinh^2(q(R - r_0))} (\sinh(2qr_0) - \sinh(2qR)) \right] +$$

$$\begin{aligned}
& + 2\pi \left[\frac{\sinh^2(qr_0)}{\sinh^2(q(R-r_0))} (r_0 - R) - r_0 \right], \\
C_k &= 8\pi^2 R \left[\int_0^{r_0} \sinh^2(q\rho) \frac{\sin(\lambda_k \rho)}{\rho} d\rho + \right. \\
& \left. + \frac{\sinh^2(qr_0)}{\sinh^2(q(R-r_0))} \int_{r_0}^R \sinh^2(q(R-\rho)) \frac{\sin(\lambda_k \rho)}{\rho} d\rho \right].
\end{aligned}$$

На рис. 4.16 приведены графики пространственно – временных зависимостей концентрации дельта-кислорода в сферической поре, полученные при следующих значениях параметров модели: $\tau_T = 760$ мкс, $\tau_\Delta = 40$ мкс,

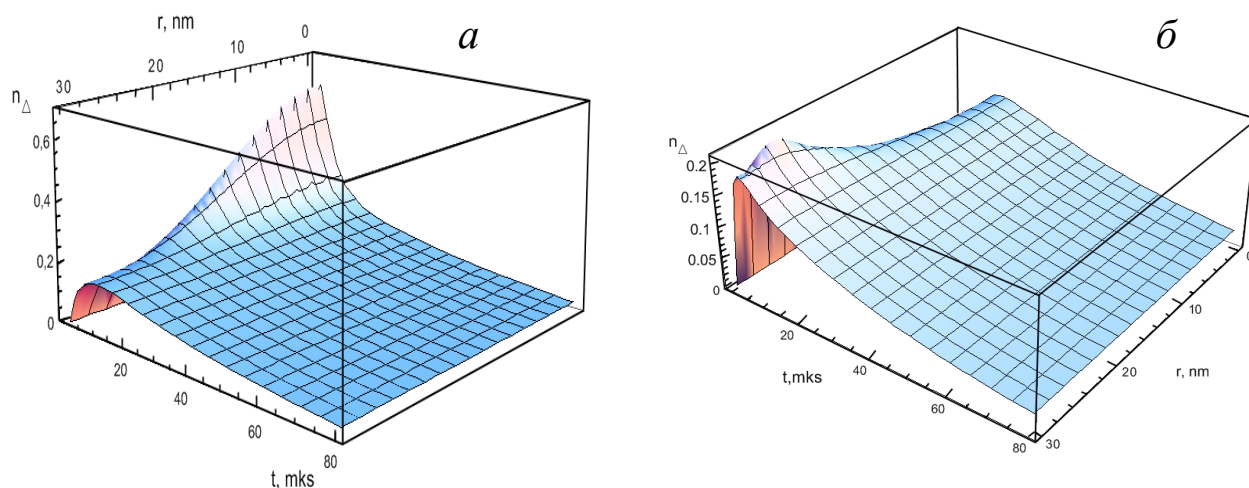


Рис. 4.16 Пространственно – временные распределения концентрации синглетного кислорода в сферической поре с максимумом плотности полимерных звеньев в центре (а) и с максимумом плотности полимерных звеньев у стенок поры

$n_{ox} = 1 \text{ нм}^{-3}$, $D_m^\Delta = D_m^\Sigma = 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$, $R = 3 \text{ нм}$. Из рисунка видно, что максимальная концентрация дельта – кислорода наблюдается в области максимума плотности полимерных звеньев, поскольку там концентрация триплетных центров наибольшая, и реакции (2.1) и (2.2) протекают интенсивнее.

Для цилиндрической поры интегрирование в (4.36) проводилось численно. Результаты расчетов распределения дельта-кислорода в цилиндрической поре приведены на рис. 4.17, из которого видно, что поведение $n_\Delta(r, t)$ качественно повторяет картину для сферической поры.

На рис. 4.18 представлены результаты расчетов интенсивности сигнала замедленной флуоресценции для сферической поры. Кривые на рис. 4.18а получены с учетом притяжения полимерной цепи к поверхности поры. Они иллюстрируют изменение формы импульса с ростом радиуса поры: чем больше радиус, тем сигнал больше «затянут» по времени. Кривые на рис 4.18б рассчита-

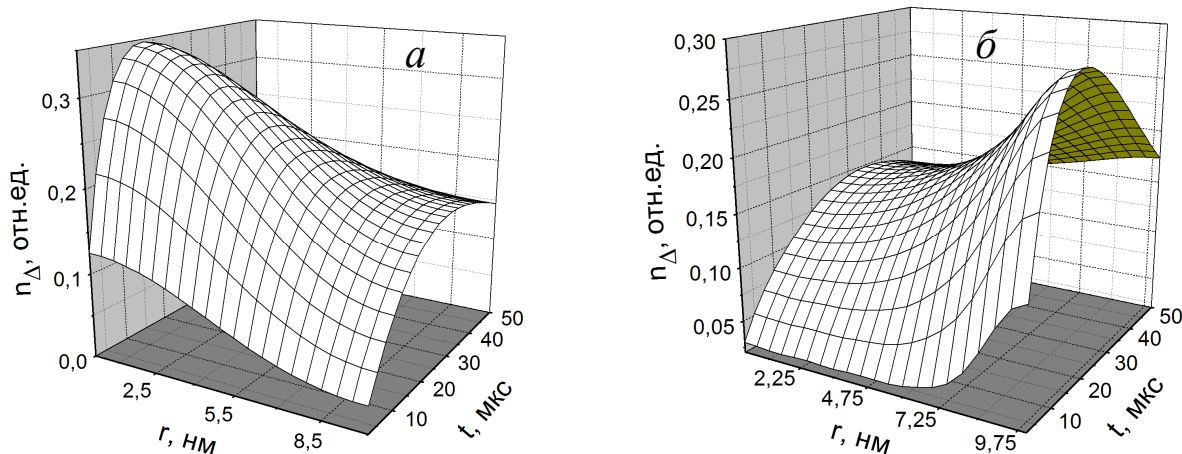


Рис. 4.17 Пространственно – временные распределения концентрации синглетного кислорода в цилиндрической поре с максимумом плотности полимерных звеньев в центре (а) и с максимумом плотности полимерных звеньев у стенок поры (б). Радиус поры 10 нм.

ны без учета притяжения полимерной цепи к стенкам полости. Они показывают зависимость сигнала от концентрации кислорода в полости: с ростом концентрации максимум интенсивности смещается в область меньших времен.

На рис. 4.19 представлены результаты расчетов интенсивности сигнала замедленной флуоресценции, выполненные для полимерной цепи в цилиндрической поре радиусом 10 нм.

Рисунки показывают, что изменение конформации макроцепи в полости приводит к изменению сигнала аннигиляционной замедленной флуоресценции

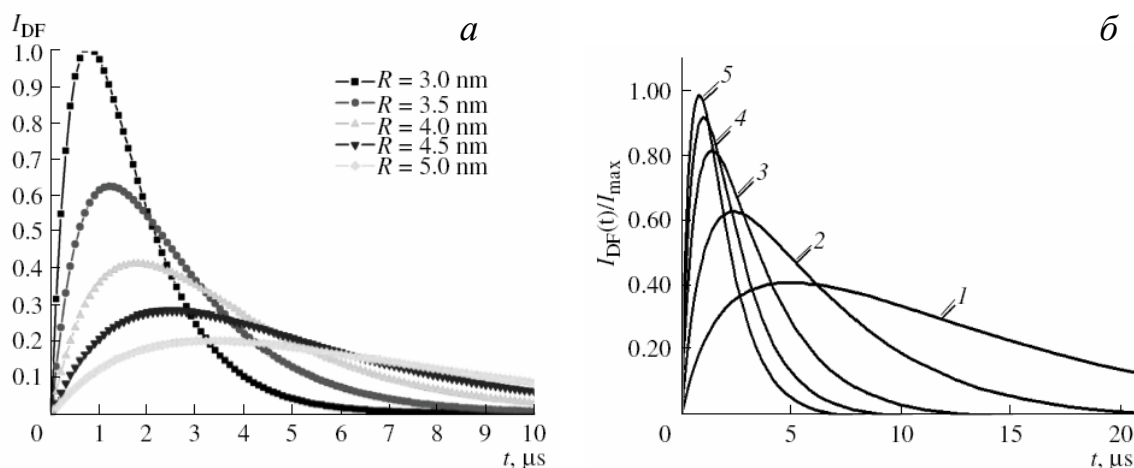


Рис. 4.18 Временные зависимости интенсивности замедленной флуоресценции красителя, однородно распределенного по звеньям макроцепи, адсорбированной поверхностью сферической поры при разных значениях радиуса (а) и при разных значениях концентрации кислорода (б): 1 - 10^{16} см^{-3} , 2 - $2.25 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, 3 - $5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, 4 - $7.5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, 5 - 10^{17} см^{-3} . Другие параметры модели $r_0 = 0.5 \text{ нм}$, $D_\Delta = 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$, $D_m^\Delta = D_m^\Sigma = 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$

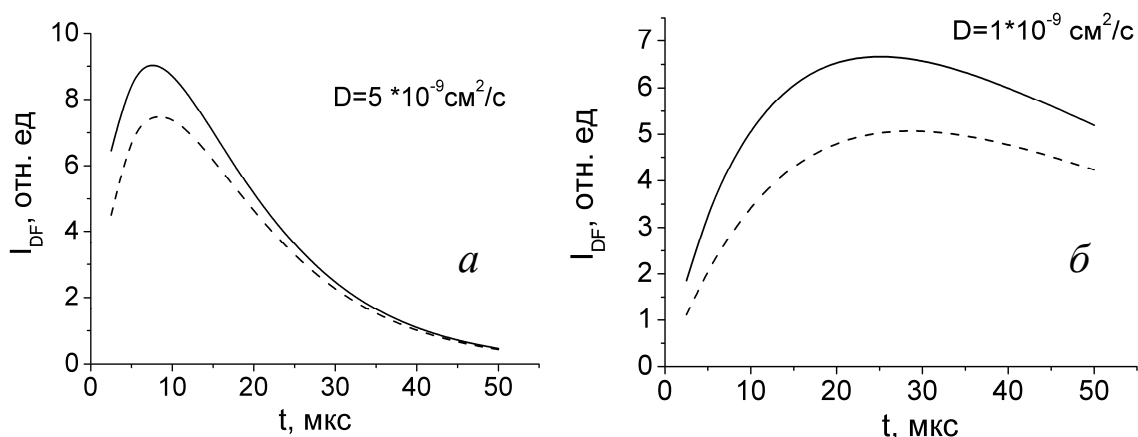


Рис. 4.19 Временные зависимости интенсивности замедленной флуоресценции при различных распределениях Т – центров и коэффициентах диффузии кислорода. Сплошная кривая – максимум концентрации Т – центров у стенок поры, штриховая кривая – максимум концентрации Т – центров в центре поры. Концентрация кислорода 10^{19} см^{-3}

красителей, распределенных по звеньям. Имеет место различие в интенсивностях сигналов и небольшая сдвигка максимума сигнала по времени.

4.4.2 Кинетика аннигиляционной замедленной флуоресценции красителей в приповерхностном слое наночастиц с адсорбированными макроцепями

Математическая модель кинетики аннигиляционной замедленной флуоресценции красителей, однородно распределенных по звеньям полимерных цепей, адсорбированных поверхностью сферической или цилиндрической наночастицы. Результаты расчетов при разных параметрах модели.

Теперь перейдем к рассмотрению реакций (2.1) и (2.2), протекающих в опушечном слое из макромолекул, окружающем наночастицу. Математическую модель кинетики аннигиляционной замедленной флуоресценции красителей, распределенных по звеньям макромолекулы, рассмотренную в предыдущем разделе, можно применить с некоторыми изменениями и в данном случае. Форма импульса $I_{DF}(t)$ кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции будет определяться как интеграл по объему области пространства, заполненному макроцепями, от произведения концентраций $n_T(r,t)$ триплетных возбуждений молекул красителя и $n_\Delta(r,t)$ синглетных возбуждений молекул кислорода [15].

$$I_{DF}(t) \sim \int_R^\infty n_T(r,t) n_\Delta(r,t) 2(d-1) \pi r^{d-1} dr, \quad (4.38)$$

где $d=2$ для цилиндрической и $d=3$ для сферической полости.

Временное распределение концентрации $n_T(r, t)$ Т-центров описывается выражением (4.34), где радиальный профиль $n(r)$ определяется формулами (4.31) и (4.32).

Аналитическое решение кинетического уравнения (4.35) в этом случае также строится методом функций Грина $G_d(r, \rho, t - \tau)$ уравнения диффузии [15]

$$n_{\Delta}(r, t) = 4\pi r_m D_m^{\Sigma} n_{ox} e^{-t/\tau} \int_0^t \int_R^{\infty} e^{-\tau/\tau_{\Delta}} n_T(\rho, t) G_d(r, \rho, t - \tau) 2(d-1)\pi \rho^{d-1} d\rho d\tau. \quad (4.39)$$

В пределе малых концентраций возбуждений, в случае проницаемых для молекул кислорода сферических и цилиндрических наночастиц (например, фуллерена или углеродной нанотрубки), можно воспользоваться известными выражениями для цилиндрической $G_2(r, \rho, t - \tau)$ и сферической $G_3(r, \rho, t - \tau)$ функций Грина диффузионной задачи без дополнительных граничных условий (и без учета конечности времени жизни τ_{Δ})

$$G_2(r, \rho, t - \tau) = \frac{1}{4\pi D_{\Delta}^{(2)}(t - \tau)} \exp\left(-\frac{r^2 + \rho^2}{4D_{\Delta}^{(2)}(t - \tau)}\right) I_0\left(\frac{r\rho}{2D_{\Delta}^{(2)}(t - \tau)}\right)$$

где $I_0(x)$ – функция Бесселя мнимого аргумента,

$$G_3(r, \rho, t - \tau) = \frac{1}{4\sqrt{\pi^3 D_{\Delta}(t - \tau)}} \exp\left(-\frac{r^2 + \rho^2}{4D_{\Delta}(t - \tau)}\right) \text{sh}\left(\frac{r\rho}{2D_{\Delta}(t - \tau)}\right).$$

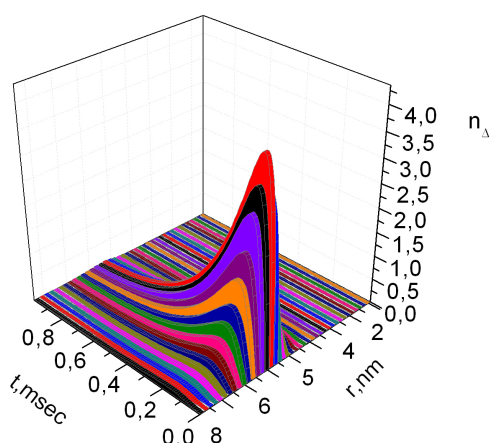


Рис. 4.20 Кинетика радиального распределения концентрации $n_{\Delta}(r, t)$ синглетного кислорода в приповерхностном слое сферической наночастицы радиуса $R=5$ nm.

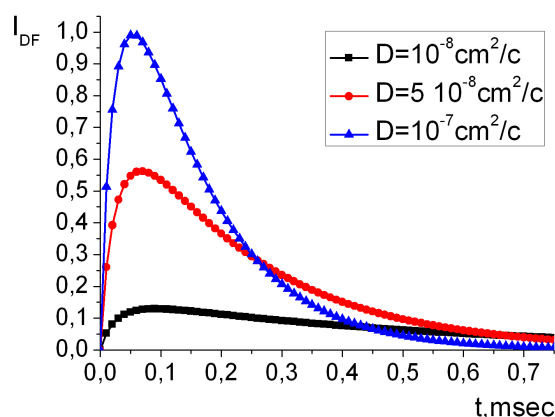


Рис. 4.21 Кинетика кросс-аннигиляционной 3Ф в приповерхностном слое фуллереноподобной наночастицы для различных значений коэффициента диффузии молекул синглетного кислорода. $R=5$ nm.

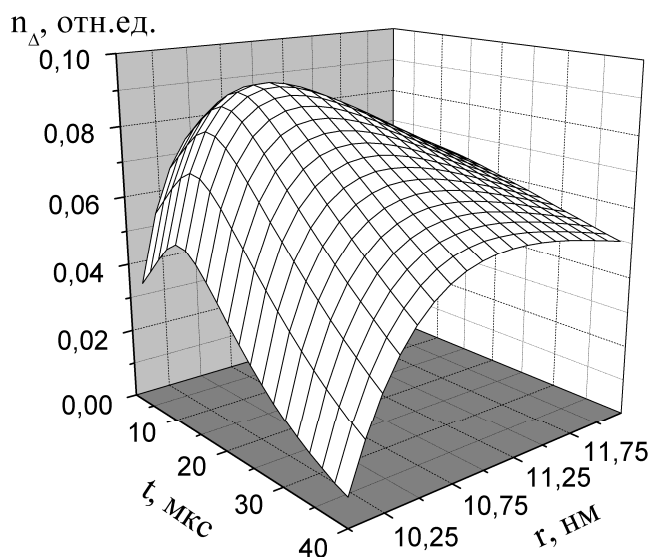


Рис. 4.22 Пространственно–временное распределение молекул Δ -кислорода вблизи поверхности наноцилиндра радиусом 10 нм

Результаты расчетов динамики профиля концентрации дельта-кислорода и интенсивности сигнала замедленной флуоресценции в приповерхностном слое сферической наночастицы представлены на рис. 4.20 и 4.21.

Рис. 4.22 иллюстрирует пространственно – временную зависимость концентрации молекул синглетного (Δ) кислорода вблизи наноцилиндра при коэффициенте их диффузии $D = 5.0 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$. Из рисунков 4.20 и 4.22 видно, что образование Δ - кислорода происходит преимущественно в приповерхностной области, где концентрация полимерных звеньев, и соответственно Т-

центров наибольшая.

На рис. 4.23 представлены графики временных зависимостей интенсивности замедленной флуоресценции адсорбированных молекулярных центров при различных значениях параметров модели. Рисунки показывают, что рост размера звена полимерной цепи приводит к уменьшению абсолютной величины сигнала и к смещению его максимума вправо – в область больших времен – по сравнению с максимумом в случае распределения Т – центров по поверхности цилиндра без оболочки. Наиболее явно это заметно при наименьшем коэффициенте диффузии $D = 1.0 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$. С уменьшением коэффициента диффузии все кривые «растягиваются» во времени.

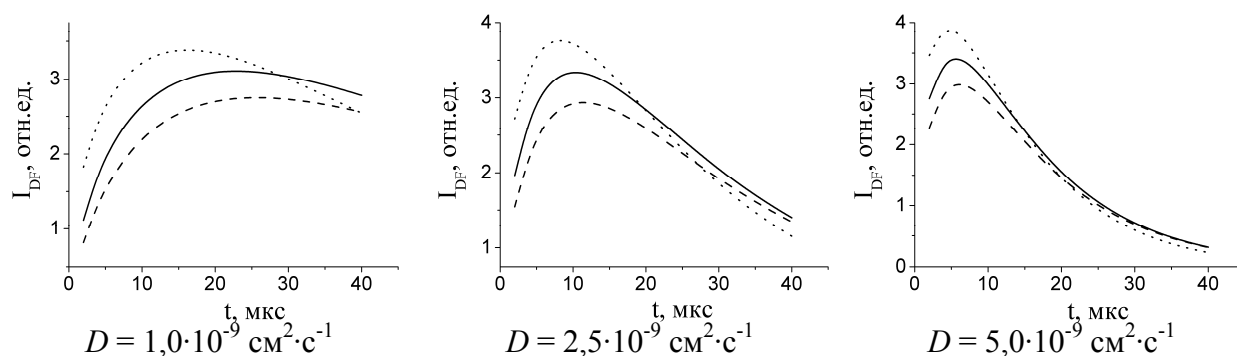


Рис. 4.23 Временные зависимости интенсивности замедленной флуоресценции при различных распределениях Т – центров. Сплошная кривая – однородное распределение Т-центров по полимерным звеньям при $a = 0,5$ нм, штриховая кривая – то же при $a = 0,6$ нм, пунктирная кривая – распределение Т-центров по поверхности цилиндра. Концентрация кислорода 10^{19} см^{-3}

Полученные результаты подтверждают предположение о чувствительности кинетики реакции кросс-аннигиляции к пространственному распределению возбужденных молекул красителя и дельта-кислорода.

4.5 Влияние термодиффузии на кинетику реакций кислорода с красителями, адсорбированными полимерными макромолекулами

4.5.1 Термодиффузионные процессы, индуцированные лазерным излучением в структурах макроцепей на твердой подложке

Математическая модель кинетики кросс-аннигиляции электронных возбуждений молекул кислорода и органических красителей, однородно распределенных по звеньям макромолекулы, адсорбированной на плоской поверхности твердого тела. Оценка величины термодиффузионного эффекта и его влияния на кинетику аннигиляционной замедленной флуоресценции.

Увеличение выхода продуктов реакций в микро- и наноструктурах с возможностью оперативного внешнего управления кинетическим режимом молекулярных процессов представляет собой актуальную задачу лазерной термохимии. В данном разделе рассматривается способ осуществления управляемого локального концентрирования компонентов в структуре макроцепей посредством организации термоинициированных диффузионных микропотоков подвижного молекулярного компонента в области с высокой населенностью центров оптического поглощения (интенсивного локального тепловыделения).

Явление термодиффузии в газовых, жидких и твердых средах продолжает вызывать интерес у представителей естественных наук [16-22] в связи с наблюдаемыми особенностями его реализации в различных системах, возможной важной ролью термодиффузии в биологии [16], а также отчетливо просматриваемыми перспективами технических приложений [23-24].

Рассмотрим полимерную структуру, представляющую собой адсорбированные подложкой макромолекулы, вдоль цепей которых однородно распределены молекулы красителя (рис. 4.24). Адсорбированные макромолекулы образуют на поверхности раздела фаз («твердое тело – газ», или «твердое тело – жидкость») специфический «опушечный» слой, характеристики которого зависят от особенностей взаимодействия полимера с адсорбентом и растворителем. Такого рода объект достаточно типичен для физико-химии коллоидных систем и часто встречается в ряде технологий [11]. Будем полагать, что молекулы, выполняющие функцию тепловых сенсibilизаторов, расположены непосредственно на поверхности подложки. Они поглощают лазерное излучение и в результате безызлучательных переходов осуществляют локальный разогрев системы [25]. Вследствие этого возникает термодиффузионный поток срав-

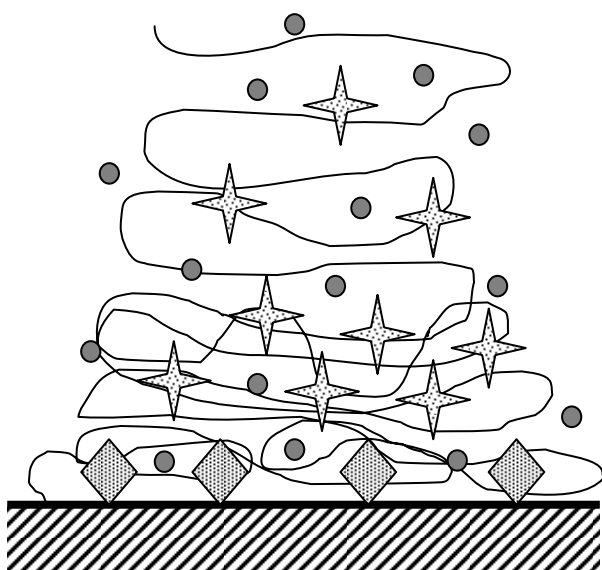


Рис. 4.24 Структура молекулярного комплекса на поверхности

● - молекула кислорода



- молекула красителя



◆ - молекула теплового сенситизатора

нительно легких (по сравнению с фрагментами цепи) молекул кислорода к поверхности. Формируется неоднородное концентрационное поле подвижного реагента, наложенное на пространственно-распределенную систему молекул красителя. В результате этого кинетика термоактивированной бинарной реакции кислород-краситель (2.1) – (2.2) отличается от кинетики в условиях однородного температурного поля. Численная оценка величины термодиффузионного эффекта в фотореакции кросс-аннигиляции электронных возбуждений молекул кислорода и красителя может быть произведена на основе сравнения выхода характерных продуктов реакции [26]. Мы приведем ее в заключительной части раздела, после обсуждения свойств модели и спецификации термодиффузионных процессов в обсуждаемой системе.

Миграция молекул кислорода в среде с градиентом температуры, описывается уравнением (ось z направляем вдоль нормали к поверхности)

$$\frac{\partial}{\partial t} n_{ox}(z,t) = D \frac{\partial}{\partial z} \left[\frac{\partial}{\partial z} n_{ox}(z,t) + \frac{\alpha_T}{T(z,t)} \left(\frac{\partial}{\partial z} T(z,t) \right) n_{ox}(z,t) \right], \quad (4.40)$$

с начальным условием $n_{ox}(z,0) = n_0$ и граничными условиями на поверхности $\left. \frac{\partial n_{ox}(z,t)}{\partial z} \right|_{z=0} = 0$ и на бесконечности $n_{ox}(z,t) \xrightarrow{z \rightarrow \infty} n_0$. Константы D и α_T в уравнении – коэффициент диффузии кислорода и термодиффузионный фактор соответственно [27-28].

Для описания релаксации создаваемого в приповерхностном слое подложки температурного поля $T(z,t)$ использовалось одномерное уравнение теплопроводности с постоянными коэффициентами. Граничные условия на поверхности раздела сопряженных областей устанавливались как условия непрерывности температур и тепловых потоков. Решение для $T(z,t)$ может быть записано на основе функции Грина $G(z,\zeta,t-\tau)$ поставленной выше тепловой задачи [29]

$$T(z,t) = T_0 + \int_0^t \int_0^\infty f(\zeta,\tau) G(z,\zeta,t-\tau) d\zeta d\tau, \quad (4.41)$$

где T_0 – исходная температура системы;

$$G(z, \zeta, t - \tau) = \frac{1}{2a_2\sqrt{\pi(t-\tau)}} \exp\left[-\frac{(z-\zeta)^2}{4a_2^2(t-\tau)}\right] + \frac{\frac{\lambda_2}{a_2} - \frac{\lambda_1}{a_1}}{\frac{\lambda_2}{a_2} + \frac{\lambda_1}{a_1}} \cdot \frac{1}{2a_2\sqrt{\pi(t-\tau)}} \exp\left[-\frac{(z+\zeta)^2}{4a_2^2(t-\tau)}\right], \quad z > 0 \quad (4.42)$$

$f(z, t)$ – функция тепловых источников, которая выбиралась в виде

$$f(z, t) = f_0 \theta(l - z) \theta(t - T_p),$$

где $f_0 = \frac{q n_s}{c_2 \rho_2 l \tau_s}$, q – квант тепловой энергии, n_s – поверхностная концентрация

тепловых сенсibilизаторов, c_2 , ρ_2 – удельная теплоемкость и массовая плотность полимерной среды, τ_s – время жизни возбужденной молекулы сенсibilизатора, $\theta(x)$ – ступенчатая функция Хевисайда. Таким образом, предполагается, что выделение тепла молекулами тепловых сенсibilизаторов происходит в пространственной области толщины l , в течение времени T_p действия лазерного импульса. Постоянные λ_1 , a_1 и λ_2 , a_2 в (4.42) – коэффициенты теплопроводности и температуропроводности подложки и полимерной среды соответственно.

На рис. 4.25 представлены результаты численных расчетов, выполненных на основе предложенной модели, для зависимостей относительной концентрации кислорода от расстояния до поверхности подложки в разные моменты времени [26]. Наиболее интересные результаты получены при следующих значениях параметров: термодиффузионный фактор $\alpha_T = -1/2$, коэффициент диффузии кислорода $D = 10^{-3}$ см²/с, коэффициенты температуропроводности

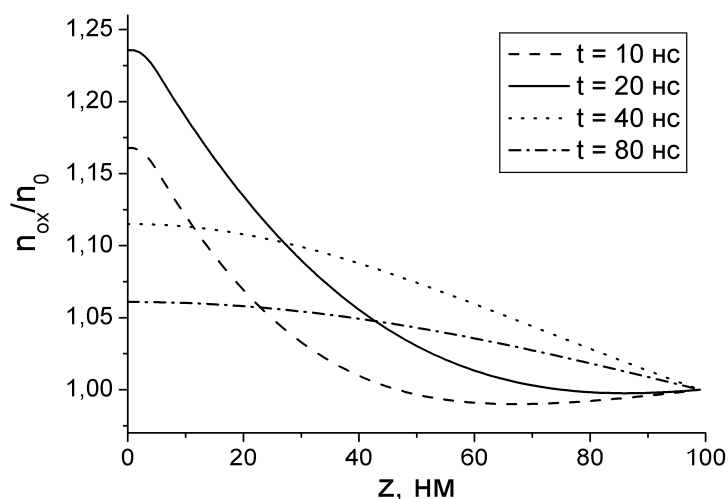


Рис. 4.25 Динамика концентрационного поля молекул кислорода в приповерхностном слое после термоиницирования

$a_1^2 = 6 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{с}$ и $a_2^2 = 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ подложки и полимерной среды, коэффициенты теплопроводности $\lambda_1 = 0.08 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ и $\lambda_2 = 0.15 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$ подложки и полимерной «среды» соответственно, начальная температура системы $T_0 = 200 \text{ К}$, длительность лазерного импульса $T_p = 20 \text{ нс}$, размер области, занятой тепловыми сенсбилизаторами $l = 5 \text{ нм}$. Температура полимерной среды сначала нарастает, достигая максимального значения в момент времени T_p , а затем релаксирует к исходной. Наибольшая величина скачка температуры при этом составляет значение порядка 100 К . При данных параметрах виден заметный термодиффузионный эффект, величина которого нарастает по мере прогревания среды, причем натекание молекул кислорода к поверхности подложки сопровождается временным обеднением прилегающих областей. На больших временах наблюдается выравнивание концентрации кислорода и стремление к начальному ее значению. Следует отметить, что величина термодиффузионного эффекта растет с уменьшением начальной температуры системы и увеличением коэффициента диффузии.

Для оценки влияния термодиффузии на процессы с участием молекулярного кислорода были произведены расчеты интенсивностей импульсных сигналов фосфоресценции и замедленной флуоресценции красителей, высаженных на полимерную цепь. Именно эти характеристические типы люминесценции регистрируются экспериментально [31]. Наблюдаемая интенсивность люминесцентных сигналов определяется интегралами от концентраций $n_T(z, t)$ триплетных возбуждений красителя (фосфоресценция) и молекул кислорода в основном $n_{ox}(z, t)$ и возбужденном $n_\Delta(z, t)$ состояниях (кросс-аннигиляционная замедленная флуоресценция).

Интенсивность сигнала фосфоресценции в рамках рассматриваемого подхода определяется следующим интегралом [31-32]

$$I_{ph}(t) \sim \int_0^\infty n_T(z, t) dz,$$

где $n_T(z, t) = n_0(z) \exp \left[-\frac{t}{\tau_T} - K_\Sigma \int_0^t n_{ox}(z, t') dt' \right]$ – концентрация триплетных

центров, τ_T и K_Σ – время жизни триплетного состояния и константа скорости переноса энергии от триплетного центра к молекуле кислорода. В модели использовано предположение об экспоненциальном начальном распределении по координате z плотности $n_0(z)$, связанное с аналогичным характером пространственной зависимости числа полимерных звеньев адсорбированной цепи [1], поэтому

$$n_0(z) = n_{00} \exp \left(-2 \frac{z}{a_0} \sqrt{6(\Lambda - 1)} \right),$$

где a_0 – характерная для макроцепи величина, определяющая размер звена, Λ –

собственное значение оператора перехода клубок–глобула, пропорциональное свободной энергии глобулы [1]. Согласно проведенным расчетам, влияние термодиффузии на кинетику фосфоресценции незначительно и не превышает 1%. Натекание молекул кислорода к поверхности приводит к возрастанию числа актов тушения триплетных возбуждений красителей, и поэтому кинетическая кривая сигнала фосфоресценции характеризуется более резким спадом по сравнению со случаем отсутствия термодиффузии.

Интенсивность сигнала замедленной флуоресценции определяется интегралом от произведения распределенных концентраций T - и Δ -возбуждений [31]

$$I_{DF}(t) \sim \int_0^{\infty} n_T(z, t) n_{\Delta}(z, t) dz.$$

Концентрация синглетного кислорода $n_{\Delta}(z, t)$ в данном подходе определяется следующим интегралом [31]

$$n_{\Delta}(z, t) = K_{\Sigma} \int_0^t n_{ox}(z, \tau) n_T(z, \tau) \exp \left[\frac{\tau - t}{\tau_{\Delta}} - (K_{\Sigma} + K_{\Delta}) \int_{\tau}^t n_T(\tau' | n_{ox}) d\tau' \right] d\tau,$$

где τ_{Δ} и K_{Δ} – время жизни синглетного состояния и константа скорости кросс-аннигиляции T - и $^1\Delta_g$ возбуждений, соответственно.

На рис. 4.26 представлены результаты численных расчетов интенсивностей сигнала замедленной флуоресценции. Рост интенсивности сигнала замедленной флуоресценции при учете термодиффузии кислорода объясняется увеличением выхода синглетного кислорода при стремлении невозбужденных его молекул к поверхности, то есть в область, где концентрация триплетных центров наиболее высока.

Сравнение кинетических кривых, рассчитанных на основе предлагаемой модели с кривыми, полученными без учета термодиффузии, позволяет выявить наиболее значимые проявления лазерной термоактивации поверхностной наноструктуры в кинетике рассмотренных процессов.

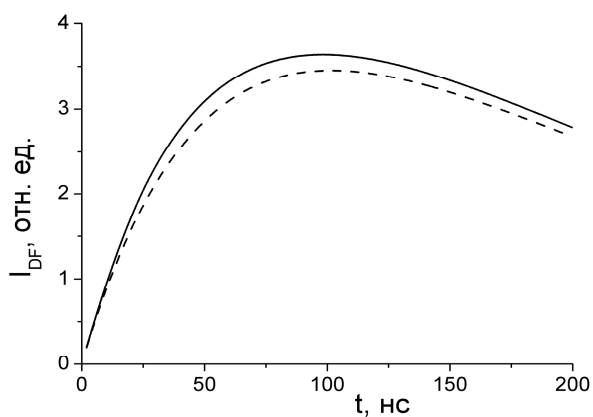


Рис. 4.26 Временные зависимости интенсивности замедленной флуоресценции молекул красителей с учетом термодиффузии (сплошная кривая) и без ее учета (штриховая кривая) при следующих значениях параметров: $D = 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$, $a^2 = 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$, $\tau_{\Delta} = 10 \text{ мкс}$, $\tau_T = 5 \text{ мс}$, $n_{ox} = 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $a_0 = 3 \text{ нм}$, $\Lambda = 1.001$, $K_{\Sigma} = K_{\Delta} = 5 \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/\text{с}$, $n_{00} = 10^{18} \text{ см}^{-3}$

4.5.2 Учет термодиффузии в кинетике фотореакций молекул кислорода с Т-центрами полимерных цепей на поверхности углеродных нанотрубок

Математическая модель кинетики кросс-аннигиляции электронных возбуждений молекул кислорода и органических красителей, однородно распределенных по звеньям макромолекулы, адсорбированной на поверхности цилиндрической наночастицы. Оценка величины термодиффузионного эффекта и его влияния на кинетику аннигиляционной замедленной флуоресценции в адиабатическом приближении.

В этом разделе показано влияние термодиффузии молекул кислорода, возникающей в результате формирования температурных градиентов, на кинетику фотореакций в нанопоре. Появление тепловых полей в системе обусловлено безызлучательными переходами в Т-центрах, неоднородно размещенных по радиусу цилиндрической оболочки.

В результате термодиффузии молекулы O_2 перемещаются преимущественно в разогретую приповерхностную область наночастицы. Характер радиального распределения тепловых центров определяется взаимодействием звеньев макромолекулы с поверхностью тубулена. В случае нанотрубки зависимость характерных величин задачи (концентрации реагентов, температуры и т.п.) от осевой координаты z , может игнорироваться в первом приближении по причине большой длины тубулена. Радиально распределенная концентрация $n_{ox}(r, t)$ молекул кислорода в невозбужденном (триплетном) состоянии определяется как решение следующего диффузионного уравнения, содержащего характерное термодиффузионное слагаемое

$$\frac{\partial}{\partial t} n_{ox}(r, t) = D \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \left[\frac{\partial}{\partial r} n_{ox}(r, t) + \frac{\alpha_T}{T(r, t)} \left(\frac{\partial}{\partial r} T(r, t) \right) n_{ox}(r, t) \right], \quad (4.43)$$

где постоянная α_T представляет собой термодиффузионное отношение. В начальный момент (до фотоинициации системы) радиальное распределение молекул кислорода можно считать однородным $n_{ox}(r, 0) = \text{const}$. Неоднородное распределение $n_{ox}(r, t)$ формируется за счет температурного градиента и вызванной им термодиффузии.

Нестационарный концентрационный профиль $n_{ox}(r, t)$ порождается радиально-зависимым температурным полем, сформированным радиально-распределенными тепловыми источниками $w_T(r, t)$

$$\frac{\partial}{\partial t} T(r, t) = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \left[a^2(T) \frac{\partial}{\partial r} T(r, t) \right] + \frac{w_T(r, t)}{c\rho}. \quad (4.44)$$

Распределение $n_T(r, t)$ Т-центров по радиусу опушечного слоя совпадает с радиально-распределенной концентрацией $n_{Chain}(r)$ звеньев макромолекулы лишь на начальном этапе $n_T(r, 0) = n_0(r) \sim n_{Chain}(r)$ (до начала формирования термодиффузионного потока молекул кислорода)

$$n_T(r, t) = \eta_T n_0(r) \exp \left[-\frac{t}{\tau_T} - 4\pi r_0 D_m \int_0^t n_{ox}(r, t') dt' \right]. \quad (4.45)$$

После определения относительного температурного градиента $\nabla T(r, t) / T$ (на основе решения соответствующего уравнения теплопроводности (4.44)) постановку задачи (4.42) можно считать завершенной. В *адиабатическом приближении*, когда концентрационные изменения $n_{ox}(r, t)$ «подстраиваются» под относительно медленную динамику теплового поля, вместо интегрирования уравнения (4.43) в общем виде допустимо представление решения термодиффузионной задачи в аналитической форме – через предварительно найденное температурное поле $T(r, t)$

$$n_{ox}(r, t) = \langle n \rangle [T_0 / T(r, t)]^{\alpha_T}, \quad (4.46)$$

где $n_{ox}(r, 0) = \langle n \rangle$.

При взаимодействии молекул кислорода с атомами наноструктуры в модели потенциала твердых шаров $\alpha_T = -1/2$, и из (4.46) получаем известный результат

$$n_{ox}(r, t) = \langle n \rangle \sqrt{T(r, t) / T_0}. \quad (4.47)$$

Т.е. невозбужденные молекулы кислорода концентрируются в макроцепной оболочке цилиндрической наночастицы в соответствии с законами *тепловой релаксации* (4.46)-(4.47), установленными распределением тепловых сенсibilizаторов в опушечном слое наноструктуры.

На рис. 4.27 показаны пространственно-временные распределения температурного поля и концентрации $n_{ox}(r, t)$ кислорода, определенной на основе (4.47) для наночастицы цилиндрической формы. Расчеты проводились при следующих значениях параметров: коэффициент температуропроводности $a^2 = 3 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$; радиус цилиндрической наночастицы $R = 10 \text{ нм}$; удельная теплоемкость материала оболочки, окружающей цилиндр $c = 10^3 \text{ Дж}/(\text{кг} \cdot \text{К})$; плотность среды $\rho = 10^3 \text{ кг}/\text{м}^3$; плотность энергии лазерного излучения $w = 5 \text{ мкДж}/\text{мм}^2$; исходная температура системы $T_0 = 300 \text{ К}$; начальная концентрация кислорода $n_{ox}(r, 0) = 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Представленные на рис. 4.27 результа-

ты расчетов показывают, что в адиабатическом приближении распределение концентрации кислорода прямо следует распределению температурного поля, причем эффект натекания кислорода в более нагретую область (вблизи поверхности цилиндра) является достаточно заметным – концентрация молекул O_2 в этой зоне возрастает на 35%.

С развитием термодиффузии профиль распределения $n_T(r, t)$ искажается за счет изменяющегося со временем радиус-содержащего интеграла в показателе экспоненты (4.45).

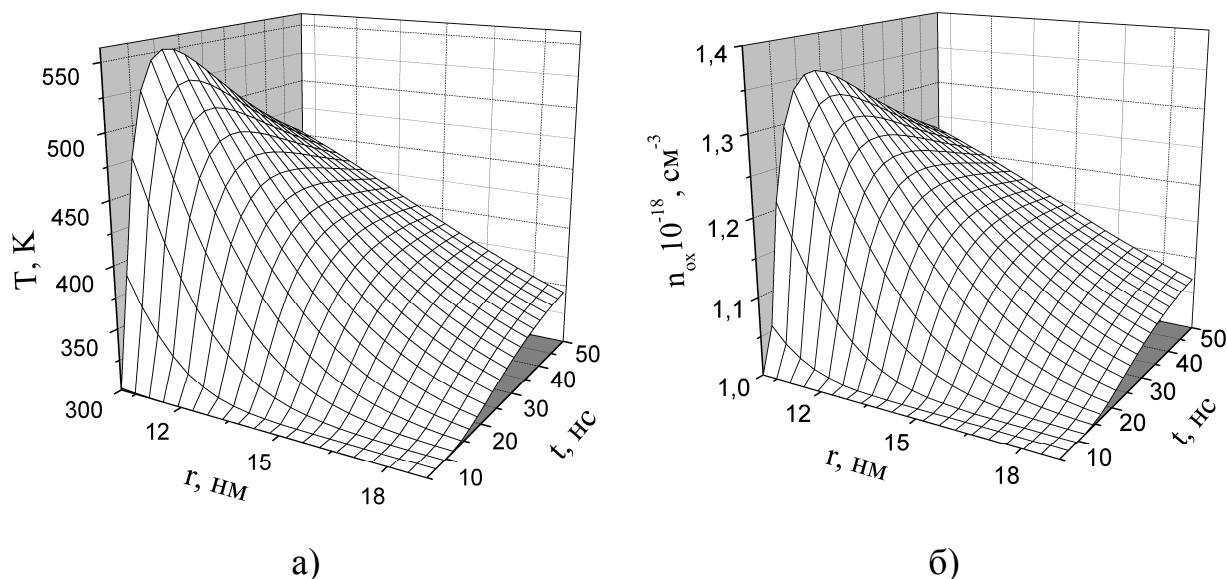


Рис. 4.27 Пространственно-временные распределения температурного поля $T(r, t)$ (а) и концентрации $n_{ox}(r, t)$ кислорода (б).

Для простоты в данной модели использовано приближение, в котором формирование радиальных диффузионных потоков *синглетного* кислорода в оболочке макроцепей не принималось во внимание. Для нахождения радиального распределения концентрации $n_{\Delta}(r, t)$ синглетного кислорода записывалось *формально-кинетическое уравнение* с параметрической зависимостью от радиальной координаты (через концентрацию триплетного кислорода и Т-центров). Концентрация синглетного кислорода $n_{\Delta}(r, t)$ в таком подходе определяется следующим интегралом

$$n_{\Delta}(r, t) = K_{\Sigma} \int_0^t n_{ox}(r, \tau) n_T(r, \tau) \exp \left[\frac{\tau - t}{\tau_{\Delta}} - (K_{\Sigma} + K_{\Delta}) \int_{\tau}^t n_T(\tau' | n_{ox}) d\tau' \right] d\tau, \quad (4.48)$$

$$K_{\Sigma} + K_{\Delta} = 4\pi r_r (D_{\Sigma} + D_{\Delta}).$$

r_r – радиус реакции переноса энергии от триплетного центра к молекуле кислорода или реакции кросс-аннигиляции.

Интенсивность кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции по-

прежнему определялась интегралом (4.38). На рис. 4.28 представлены результаты численных расчетов интенсивностей $I_{DF}^{T\Delta}(t)$ сигнала замедленной флуоресценции. Рост интенсивности сигнала замедленной флуоресценции при учете термодиффузии кислорода в макроцепном опушечном слое объясняется увеличением выхода синглетного кислорода при стремлении невозбужденных его молекул к поверхности цилиндра, то есть в область, где концентрация сенсibiliзирующих триплетных центров наиболее высока.

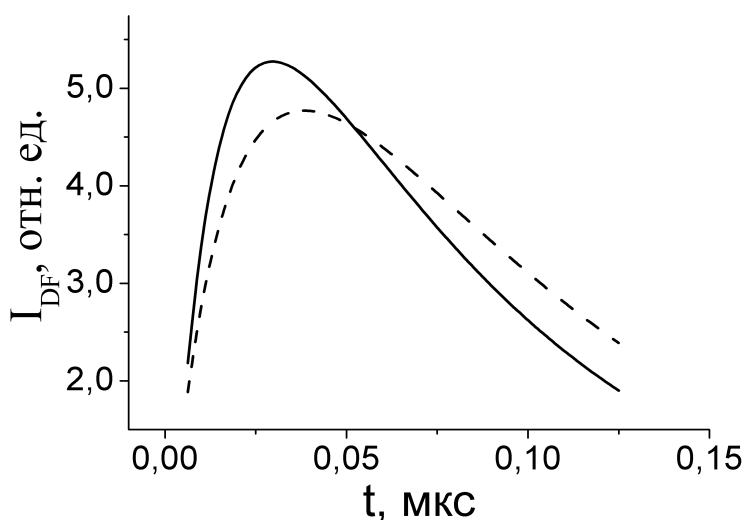


Рис. 4.28 Временные зависимости интенсивности замедленной флуоресценции молекул красителей с учетом термодиффузии (сплошная кривая) и без ее учета (штриховая кривая) при следующих значениях параметров: $D_{\Delta} = D_{\Sigma} = 10^{-6}$ см²/с, $a^2 = 5 \cdot 10^{-5}$ см²/с, $\tau_{\Delta} = 40$ мкс, $\tau_T = 760$ мкс, $n_{ox} = 10^{19}$ см⁻³, $a_0 = 0.5$ нм, $r_r = 1$ нм, $n_{00} = 10^{20}$ см⁻³

4.5.3 Влияние анизотропии потенциала межмолекулярного взаимодействия на величину термодиффузионного фактора

Температурная зависимость термодиффузионного фактора в модели газа Лоренца. Оценка влияния анизотропии потенциала межмолекулярного взаимодействия на величину термодиффузионного отношения в модели газа Лоренца для двухатомных молекул.

Величина термодиффузионного эффекта и его влияние на кинетику аннигиляционной замедленной флуоресценции в пунктах 4.5.1 и 4.5.2 оценивалась при термодиффузионном отношении $\alpha_T = -1/2$, получающемся в модели твердых сфер. В действительности термодиффузионное отношение является сложной функцией температуры [33]. Для вычисления коэффициента термодиффузии молекул кислорода в полимерной среде воспользуемся моделью газа Лоренца. Газ Лоренца представляет собой двухкомпонентную газовую смесь, в которой молекулы одного газа намного легче молекул другого $m_1 \ll m_2$ и концентрация легких молекул много меньше концентрации тяжелых $n_1 \ll n_2$. В качестве молекул тяжелого газа будут выступать звенья молекулы полимера. Выражение для термодиффузионного фактора двухкомпонентной смеси было получено в работах [27,28]. В специальных обозначениях оно записывается следующим образом

$$\alpha_T = x_1 x_2 (6C_{12}^* - 5) \frac{S_1 x_1 - S_2 x_2}{Q_1 x_1^2 + Q_2 x_2^2 + Q_{12} x_1 x_2}, \quad (4.49)$$

где $x_{1,2} = n_{1,2}/n$ – мольные доли компонентов смеси 1 и 2. Величины $S_{1,2}$, $Q_{1,2}$ и C_{12}^* выражаются через Ω –интегралы и их можно найти в вышеуказанных работах. Под Ω –интегралом понимают интегралы вида

$$\Omega_{12}^{(l,s)} = \sqrt{\frac{2\pi kT}{\mu_{12}}} \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-\gamma^2} \gamma^{2s+3} (1 - \cos^l \chi) b db d\gamma, \quad (4.50)$$

где μ_{12} – приведенная масса сталкивающихся молекул, $\gamma = \sqrt{\frac{\mu_{12}}{2kT}} g$ – приведенная начальная относительная скорость сталкивающихся молекул, g – относительная скорость сталкивающихся молекул, b – прицельный параметр, χ – угол отклонения молекул при столкновении в системе центра масс. Угол рассеяния χ в центральном поле находится по формуле классической механики [33]

$$\chi = \pi - 2 \int_{r_0}^\infty \frac{b dr}{r^2 \sqrt{1 - b^2/r^2 - 2U(r)/\mu_{12} g^2}}, \quad (4.51)$$

где r_0 – корень выражения, стоящего под знаком радикала, $U(r)$ – энергия межмолекулярного взаимодействия.

В случае газа Лоренца $x_1 \rightarrow 0$, $x_2 \rightarrow 1$, и формула термодиффузионного фактора упрощается

$$\alpha_T = (5 - 6C_{12}^*) \frac{S_2}{Q_2}$$

и после подстановки S_2 и Q_2 приобретает окончательный вид

$$\alpha_T = \frac{5 - 6C_{12}^*}{5 - 12B_{12}^*/5}, \quad (4.52)$$

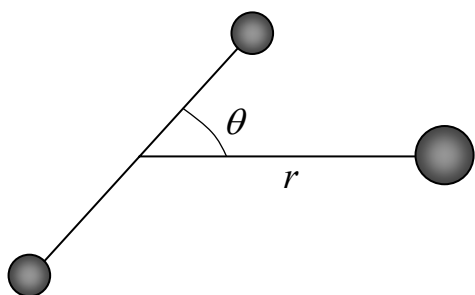


Рис. 4.29 Геометрия задачи о взаимодействии атома с двухатомной молекулой

где коэффициент B_{12}^* так же выражается через Ω –интегралы.

Взаимодействие между молекулой кислорода и звеном полимерной цепи не является центральным, поэтому в качестве потенциала взаимодействия мы взяли потенциал наиболее подходящей системы: линейная мо-

лекула (молекула кислорода) – инертный атом (звено полимерной цепи). Потенциал такой системы зависит от расстояния r и полярного угла θ (рис. 4.29). В общем виде он может быть разложен в ряд по полиномам Лежандра. В случае гомоядерных молекул в разложение входят только четные полиномы, причем достаточно ограничиться двумя членами ряда [4]. Часто для описания таких систем пользуются анизотропным потенциалом типа Леннарда-Джонса

$$U(r, \theta) = U_0 \left\{ \left[\left(\frac{r_m}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right] + \left[\alpha_s \left(\frac{r_m}{r} \right)^{12} - 2\alpha_l \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right] P_2(\cos \theta) \right\}, \quad (4.53)$$

который содержит четыре параметра. Параметры U_0 и r_m определяют глубину потенциальной ямы и равновесное расстояние, величина коэффициентов α_l и α_s характеризует относительный вес анизотропной составляющей потенциала для отталкивания и притяжения соответственно.

Существует другая модификация анизотропного потенциала Леннарда-Джонса

$$U(r, \theta) = U_0(\theta) \left\{ \left[\frac{r_m(\theta)}{r} \right]^{12} - 2 \left[\frac{r_m(\theta)}{r} \right]^6 \right\}, \quad (4.54)$$

где $U_0(\theta) = \bar{U}_0(1 + aP_2(\cos \theta))$ и $r_m = \bar{r}_m(1 + bP_2(\cos \theta))$.

Потенциал (4.53), так же как и (4.54), содержит четыре параметра. Однако этот потенциал более чувствителен к изменению параметров a и b , отвечающих за анизотропию.

Поскольку потенциал взаимодействия анизотропен, возникают сложности в вычислении угла рассеяния частиц при столкновении. Одним из подходов, позволяющих учесть свойства потенциала, является метод Мончика и Мезона [27]. Авторами показано, что максимальные изменения скоростей молекул при столкновениях происходят в области наибольшего их сближения и, следовательно, в течение отрезка времени, составляющего довольно малую часть от полного времени взаимодействия. Поскольку молекулы в среднем за время соударения успевают сделать один оборот, максимальное изменение их скоростей происходит при фиксированной взаимной ориентации. Авторы предложили вычислять Ω -интегралы для фиксированной относительной ориентации молекул, а затем усреднять их по всевозможным ориентациям молекул исходя из равной вероятности любой ориентации. В случае потенциала: линейная молекула – инертный атом получаем

$$\langle \Omega_{12}^{(l,s)} \rangle = \frac{1}{2} \int_0^\pi \Omega_{12}^{(l,s)} \sin \theta d\theta.$$

Затем усредненные Ω -интегралы нужно подставить в формулы для расчета

коэффициентов B_{12}^* и C_{12}^* .

Результаты расчетов коэффициентов B_{12}^* и C_{12}^* для потенциала (4.53) представлены в таблице 4.1 [34]. Вычисления были проведены при следующих параметрах $U_0 = 300K$, $r_m = 0.35$ нм, $\alpha_s = 0.38$ и $\alpha_l = 0.19$. Как видно из таблицы, эти коэффициенты близки к единице, что согласуется с расчетами других авторов [27,28]. Учет анизотропии потенциала приводит к незначительному их изменению.

Таблица 4.1 Температурные зависимости коэффициентов B_{12}^* и C_{12}^* для изотропного и анизотропного потенциалов Леннарда – Джонса

Т, К	Изотропный потенциал		Анизотропный потенциал $\theta=0^\circ$		Анизотропный потенциал $\theta=90^\circ$		Усреднение по углам	
	B_{12}^*	C_{12}^*	B_{12}^*	C_{12}^*	B_{12}^*	C_{12}^*	B_{12}^*	C_{12}^*
180	1.2646	0.8242	1.2705	0.8223	1.2646	0.8284	1.2664	0.8239
200	1.2510	0.8243	1.2564	0.8220	1.2520	0.8281	1.2595	0.8238
220	1.2376	0.8256	1.2425	0.8231	1.2393	0.8290	1.2391	0.8250
240	1.2248	0.8278	1.2294	0.8251	1.2269	0.8307	1.2262	0.8271
260	1.2129	0.8307	1.2172	0.8278	1.2153	0.8332	1.2142	0.8299
280	1.2020	0.8339	1.2060	0.8309	1.2045	0.8360	1.2032	0.8331
300	1.1922	0.8374	1.1958	0.8343	1.1947	0.8392	1.1932	0.8366
320	1.1832	0.8410	1.1866	0.8380	1.1857	0.8425	1.1842	0.8402

На рис. 4.30а изображена зависимость термодиффузионного фактора от температуры для потенциала (4.53). Сплошная кривая получена в результате усреднения Ω -интегралов по всевозможным ориентациям молекул, пунктирная кривая рассчитана при фиксированном полярном угле $\theta = 90^\circ$, штриховая кривая – при угле $\theta = 0^\circ$, штрихпунктирная кривая получена для изотропного потенциала Леннарда-Джонса. Для потенциала (4.54) с параметрами $\bar{U}_0 = 300K$, $\bar{r}_m = 0.35$ нм, $a = 0.2$ и $b = 0.2$ аналогичные зависимости представлены на рис.

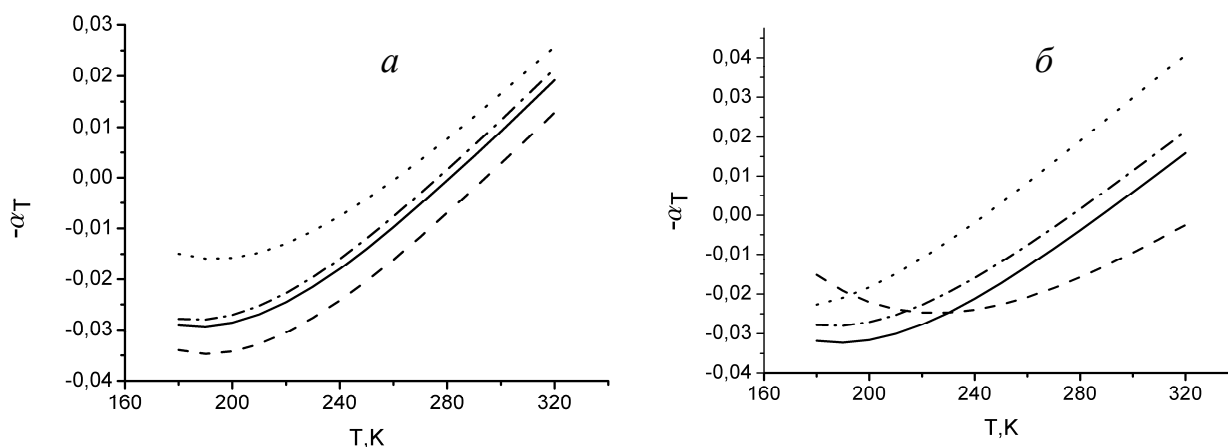


Рис. 4.30 Температурная зависимость термодиффузионного фактора α_T бинарной системы «двухатомная молекула – атом» для анизотропного потенциала Леннарда – Джонса (4.53) – а, (4.54) – б

4.30 б. Из рисунков видно существенное влияние на термодиффузионный фактор взаимной ориентации молекул кислорода и среды, однако усреднение по ориентациям молекул приводит к тому, что учет анизотропии потенциала дает малую добавку к величине α_T , рассчитанной в случае изотропного потенциала.

Рисунок 4.31 иллюстрирует зависимость термодиффузионного фактора от глубины ямы U_0 потенциала (4.53). Сплошная кривая получена при $U_0 = 300K$, штриховая – при $U_0 = 350K$, штрихпунктирная – при $U_0 = 250K$, пунктирная – при $U_0 = 200K$. Из рисунков видно, что с уменьшением притяжения между молекулами величина α_T возрастает. Так как чем меньше притяжение, тем траектория молекулы кислорода в среде менее извилистая. В случае полного отсутствия притяжения, например, в модели потенциала твердых сфер $\alpha_T = -1/2$.

Таким образом, проведенные расчеты показывают слабое влияние несферичности потенциалов системы «линейная молекула – атом» на величину постоянной термодиффузии Лоренцевого газа. Поэтому в рассматриваемых задачах о влиянии термодиффузии на кинетику фотореакций в приповерхностных слоях хорошим приближением является использование изотропных потенциалов.

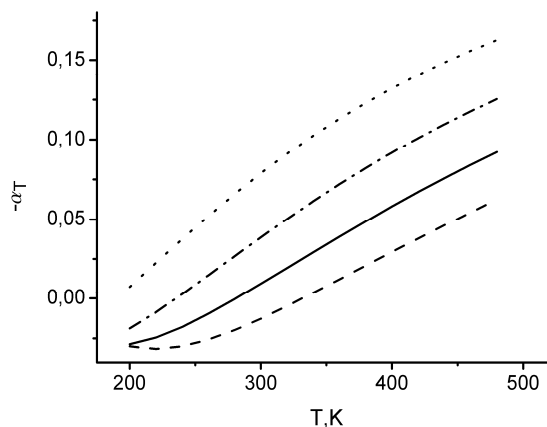


Рис. 4.31 Зависимость термодиффузионного фактора от глубины потенциальной ямы U_0 от 200K до 350K с шагом $\Delta U_0 = 50K$ сверху вниз

4.6 Кинетика квазистатического тушения в приповерхностном слое макромолекулярных цепей в нанопорах и вблизи наночастиц

Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения между специально введенными в систему молекулами давно используется для зондирования структуры неоднородных сред и нанобъектов искусственного и природного происхождения [35-37], включая биологическое. Характерный радиус R_F переноса составляет величину 4-5 нм для ферстеровского механизма [38], основанного на межмолекулярном диполь-дипольном взаимодействии, и 0,7-1 нм – для обменного, декстерова механизма [39]. И тот и другой масштаб длин оказывается пригодным для измерения расстояний и размеров нанотел. Кинетика затухания люминесцентного сигнала донорных центров позволяет получить информацию о протяженности субъединиц наноструктуры относительно простым способом, если реализован статический режим переноса [40]. Однако, в ряде случаев, молекулы донора или акцептора, входящие в состав бинарного

люминесцентного зонда, способны изменять свое местоположение, затрудняя, тем самым, оценку пространственного масштаба нанообъекта. В пределе быстрой миграции молекул бинарный зонд практически перестает «чувствовать» размеры неоднородности структуры, и характерной длиной, в этом случае, служит лишь эффективных радиус R_{eff} переноса, параметрически зависящий от коэффициента диффузии реагентов [40-41].

Одной из типичных наносистем является нанополость в твердом пористом образце, на стенках которой адсорбированы полимерные цепи, образующие рыхлую приповерхностную структуру [11,13,15]. Сопряженным вариантом такой системы является сферическая (цилиндрическая) наночастица в жидком растворе с адсорбированными макромолекулами на ее поверхности [12]. Указанные структуры не представляют собой жестких образований, поскольку звенья макроцепи способны перемещаться в малой пространственной области, с размерами от одного до нескольких ангстрем (внутри полости или вблизи наночастицы). В более редких случаях возможны даже высокоамплитудные сдвиги сегментов при существенных конформационных перестройках макромолекулы. С повышением температуры малоамплитудные смещения звеньев увеличивают свой размах, а крупномасштабные конформационные сдвиги становятся более частыми. Очевидно, что в случае закрепления на цепи молекул бинарного зонда кинетика безызлучательного переноса энергии в донор-акцепторной паре будет зависеть от характера связанного движения звеньев макромолекулы.

4.6.1 Метод эффективной скорости переноса. Типичные конформационные потенциалы

Развита математическая модель квазистатического переноса энергии между молекулой донора, адсорбированной поверхностью нанополости, и молекулой акцептора, высаженной на полимерную цепь, находящуюся внутри полости. Модель учитывает случайные изменения конформации макромолекулы, которые приводят к модуляции радиуса донорно-акцепторной пары. Конформационная динамика фрагментов цепи представлена диффузионным блужданием выделенного звена в окрестности минимума некоторого потенциального поля простой симметрии (сферическая прямоугольная яма, двумерная миграция на сфере, параболическая яма). Посредством введения представления о времязависящей эффективной скорости квазистатического переноса энергии получено выражение для кинетики распада возбужденного донора вблизи системы акцепторных молекул, совершающих стохастические колебания вместе со звеньями «дрожащей» полимерной цепи.

Для разработки математической модели квазистатического переноса энергии в полимерсодержащих пористых материалах будем рассматривать случай, когда возбужденные донорные центры размещены на поверхности сферической нанополости (рис. 4.32), радиусом R от нескольких десятков до нескольких сотен ангстрем. Звенья полимерной цепи, внедренной в полость, могут либо адсорбироваться ее стенками, либо концентрироваться в центральной части поры – в зависимости от характера взаимодействия между атомами ад-

сорбента и полимера. Мы рассмотрим оба варианта радиального распределения звеньев, и установим, в каком случае конформационная подвижность сегментов полимера будет оказывать более существенное влияние на процесс тушения доноров. Акцепторные молекулы предполагаются жестко связанными со звеньями макроцепи, либо, в другом варианте, сегменты полимера сами являются тушителями возбуждений. На малых временах t наиболее эффективными в тушении донорных центров будут те конфигурации акцепторов, которые находятся на малых расстояниях $r \leq R$ от возбужденных центров, то есть располагаются в сферическом слое радиуса $\rho \leq R$ (сформированная в полости молекулярная система предполагается сферически симметричной).

Эти конфигурации реагентов вначале статичны, поэтому первичная кинетическая стадия тушения представляет собой статическое тушение возбуждений приповерхностного слоя неоднородно распределенными по радиусу поры акцепторами.

Кинетика статического тушения $n_D(t)$ донорных молекул представляется следующим интегралом

$$n_D(t) = n_{D0} \exp \left[-\frac{t}{\tau_D} - 2\pi N_{A0} \int_0^R \int_0^\pi f(r') [1 - \exp(-U(r)t)] r'^2 dr' \sin \theta d\theta \right], \quad (4.55)$$

$$r^2 = R^2 + r'^2 - 2Rr' \cos \theta.$$

Здесь функция $f(r')$ – радиальное, нормированное на 1, распределение звеньев макроцепи в сферической поре; $U(r)$ – скорость (с^{-1}) переноса энергии в донор-акцепторной паре; $N_{A0}f(r)$ – радиальное распределение концентрации акцепторов. При ферстеровском переносе энергии по диполь-дипольному механизму $U(r) = U_0(R_F/r)^6$, а по обменному механизму $U(r) = U_0 \exp(-2(r - r_0)/L)$. Параметр L представляет собой характерный масштаб перекрытия электронных оболочек взаимодействующих молекул и имеет величину ~ 0.1 нм; r_0 – минимальный радиус донор-акцепторной пары.

Будем учитывать, далее, случайные смещения акцептора, происходящие вместе со звеньями цепи, т.е. конформационными переходами макромолекулы.

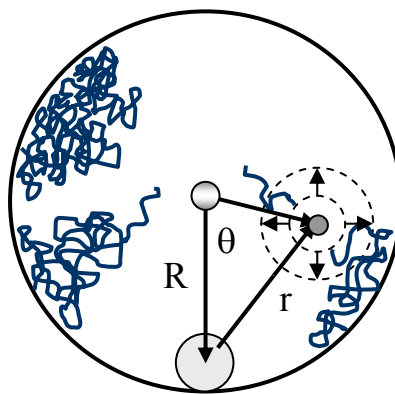


Рис. 4.32 Размещение донорных молекул на поверхности сферической нанополости и подвижных акцепторных сегментов на полимерных цепях. Стрелками на пунктирной окружности показаны направления смещения молекулы-тушителя, приводящего к изменению межмолекулярного расстояния в донор-акцепторной паре.

Такие перемещения представляют собой случайное блуждание в потенциале $V(\rho)$, форма которого может быть аппроксимирована кривой с двумя минимумами (двумный потенциал, наиболее общий случай), либо параболой, или даже прямоугольной потенциальной ямой (простейшая модель).

Тогда для функции $g(r, \rho, \theta, t)$ плотности донор-акцепторного распределения в полимерном опущечном слое можем записать уравнение Фоккера-Планка, дополненное реакционным слагаемым $U(|\mathbf{r} + \boldsymbol{\rho}|)g(r, \rho, \theta, t)$, учитывающим передачу энергии от донорной молекулы на поверхности к акцепторам во внутренних слоях $\rho \leq R$ «опущечного» покрова

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} g(r, \rho, \theta, t) = & -U(|\mathbf{r} + \boldsymbol{\rho}|)g(r, \rho, \theta, t) + \\ & + D \frac{1}{\rho^2} \left\{ \frac{\partial}{\partial \rho} \rho^2 \left[\frac{\partial}{\partial \rho} + \frac{1}{k_B T} \left(\frac{\partial}{\partial \rho} V(\rho) \right) \right] + \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right\} g(r, \rho, \theta, t), \end{aligned} \quad (4.56)$$

здесь D – коэффициент диффузии акцептора, находящегося на полимерной цепи («коэффициент диффузии» звеньев макроцепи в поле $V(\rho)$), k_B, T – постоянная Больцмана и температура.

Решение уравнения (4.56) в общем виде для произвольных функций $V(\rho)$ и $U(r)$ сопряжено с большими трудностями, поэтому для практических применений имеет смысл построить приближенный вариант теории, который использовал бы концепцию квазистатического тушения, с учетом смещений звеньев относительно их равновесных положений. В приближенном подходе, тем не менее, достаточно корректно учитываются диффузионные флуктуации позиционирования акцептора. Для этого вводится эффективная скорость $U_{eff}(r, t)$ квазистатического дистанционного переноса энергии следующим соотношением

$$U_{eff}(r, t) = 2\pi \int_0^{R_0} U(|\mathbf{r} + \boldsymbol{\rho}|) g_0(\rho, t) \rho^2 d\rho \sin \theta d\theta. \quad (4.57)$$

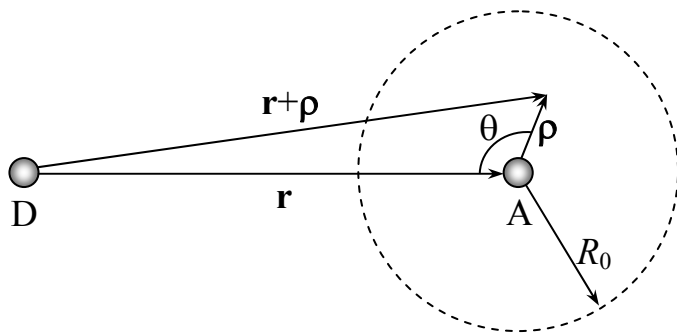


Рис. 4.33 Взаимное расположение молекул донора и акцептора с учетом смещения молекулы акцептора вследствие конформационных переходов макроцепи.

Радиус-векторы, входящие в (4.57) изображены на рис. 4.33. Подынтегральная функция $g_0(\rho, t)$ плотности распределения в (4.57) получается как решение уравнения (4.56) в пренебрежении первым (реакционным) слагаемым $-U(|\mathbf{r} + \boldsymbol{\rho}|)g(r, \rho, \theta, t)$ правой части (4.56). В таком подходе плотность распределения $g(r, \rho, \theta, t)$ становится функцией

нулевого приближения $g(r, \rho, \theta, t) \rightarrow g_0(\rho, t)$, при этом плотность $g_0(\rho, t)$ утрачивает зависимость от аргументов – пространственных координат r и θ . Само выражение (4.57) становится формулой первого приближения по скорости $U(r)$ реагирования.

Тогда из уравнения $\dot{P}(r, t) = -U_{eff}(r, t)P(r, t)$ для вероятности $P(r, t)$ отсутствия переноса в донор-акцепторной паре радиуса r к моменту времени t получаем

$$P(r, t) = \exp\left(-\int_0^t U_{eff}(r, t') dt'\right). \quad (4.58)$$

Наблюдаемая 3d-кинетика квазистатической дезактивации доноров будет определяться выражением

$$n_D(t) = n_{D0} \exp\left[-\frac{t}{\tau_D} - 2\pi N_{A0} \int_0^R \int_0^\pi f(r') \left[1 - \exp\left(-\int_0^t U_{eff}(r, t') dt'\right)\right] r'^2 dr' \sin \theta d\theta\right],$$

$$r^2 = R^2 + r'^2 - 2Rr' \cos \theta, \quad 0 \leq r \leq 2R,$$

которое приходит на смену (4.55) в случае учета флуктуационных смещений тушителей относительно их равновесных положений.

Представление кинетики дистанционного тушения посредством введения эффективной скорости $U_{eff}(r, t)$ переноса, учитывающей стохастические изменения конфигураций без изменения размера донор-акцепторной пары по сути были использованы в [31] для описания квазистатического тушения вращающимся акцептором.

В случае выбора потенциала в виде сферически симметричной прямоугольной ямы

$$V(\rho) = \begin{cases} 0, & \rho < R_0, \\ \infty, & \rho \geq R_0, \end{cases}$$

где R_0 – амплитуда смещения акцептора, решение уравнения (4.56) $g_0(\rho, t)$ должно удовлетворять граничному условию $\partial g_0(\rho, t)/\partial \rho|_{\rho=R_0} = 0$. Это решение имеет следующий вид

$$g_0(\rho, t) = \frac{3}{4\pi R_0^3} \left[1 + \frac{2}{3} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{(1 + \lambda_k^2 R_0^2)}{\lambda_k \rho} \sin(\lambda_k \rho) \exp(-\lambda_k^2 D t) \right],$$

где λ_k – положительные корни уравнения $\text{tg}(\lambda_k R_0) = \lambda_k R_0$. Выполняя интегрирование в (4.57) по углу θ для случая диполь-дипольного взаимодействия, по-

лучаем

$$U_{eff}(r, t) = 4\pi \int_0^{R_0} U_0 \left(\frac{R_F}{r} \right)^6 \frac{1 + \rho^2/r^2}{(1 - \rho^2/r^2)^4} g_0(\rho, t) \rho^2 d\rho.$$

Интеграл (4.57) вычисляется аналитически для обоих (диполь-дипольного и обменного) механизмов передачи энергии. Однако при малых значениях R_0/r скорость $U_{eff}(r, t)$ достаточно записать с точностью до членов порядка $(R_0/r)^2$:

$$U_{eff}(r, t) = U_0 \left(\frac{R_F}{r} \right)^6 \left[1 + 3 \left(\frac{R_0}{r} \right)^2 + 20 \sum_{k=1}^{\infty} (1 + \lambda_k^2 R_0^2) \frac{\cos \lambda_k R_0}{(\lambda_k r)^2} \exp(-\lambda_k^2 D t) \right].$$

На рис. 4.34 изображены пространственно-временные зависимости эффективной скорости переноса энергии, из которых видны различия U_{eff} для разных механизмов передачи энергии. Количественное различие составляет несколько порядков, так как для указанных расстояний скорость передачи энергии по индуктивно-резонансному механизму намного превышает скорость передачи по обменному механизму. В обоих случаях с ростом времени U_{eff} увеличивается, стремясь к постоянной величине $U_{eff}(r)$ по мере установления равновесного распределения $g_0(\rho, t) \rightarrow g_0^{eq}(\rho)$.

Причем, если в случае индуктивно-резонансного переноса статическая и эффективная скорости переноса имеют одинаковый порядок величины, то для случая обменного механизма переноса эффективная скорость превышает скорость статического переноса более чем на порядок.

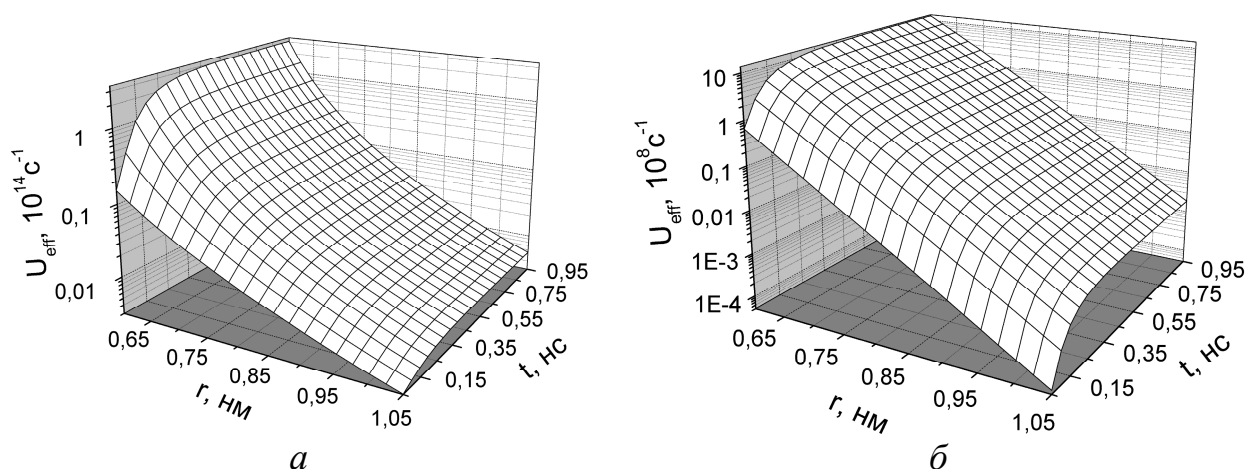


Рис. 4.34 Пространственно-временные зависимости эффективной скорости переноса энергии в случае индуктивно-резонансного механизма (а) и обменного механизма (б). Значения параметров модели: $U_0 = 10^8 \text{ с}^{-1}$, $R_F = 4 \text{ нм}$, $r_0 = 0.5 \text{ нм}$, $L = 0.1 \text{ нм}$, $R_0 = 0.5 \text{ нм}$, $D = 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$.

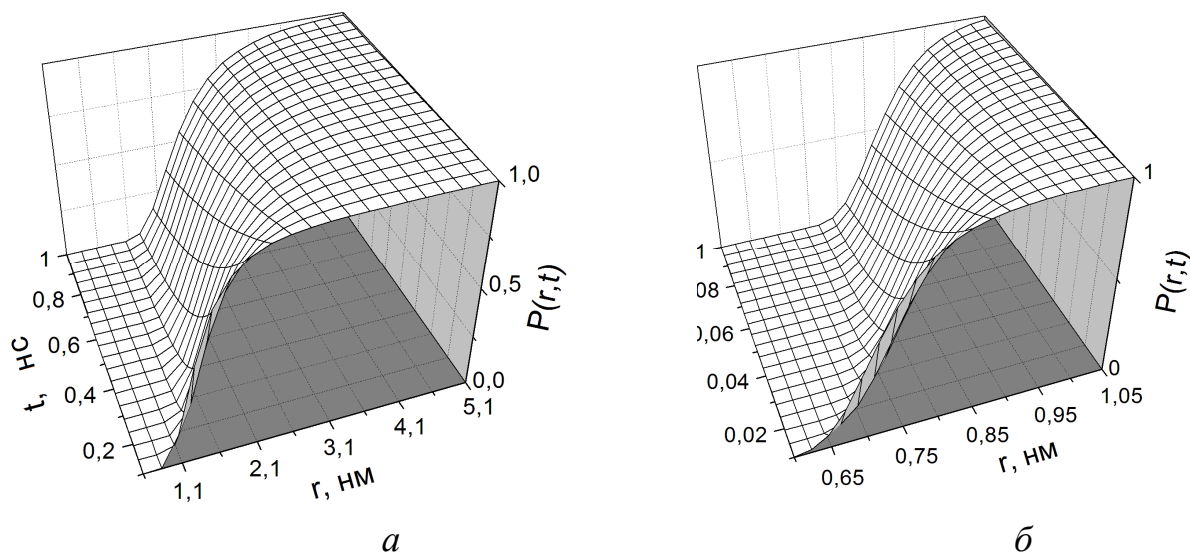


Рис. 4.35 Пространственно-временные зависимости вероятности отсутствия переноса с донорного центра в случае индуктивно-резонансного (а) и обменного (б) механизмов.

На рис. 4.35 приведены пространственно-временные зависимости вероятности $P(r, t)$, из которых видна более быстрая передача энергии в случае индуктивно-резонансного механизма. На расстояниях 1 нм от донора акцепторы переходят в возбужденное состояние уже через время порядка 1 нс. При обменном механизме акцепторы остаются в основном состоянии, при том же расстоянии от донора даже через время порядка 1 мкс.

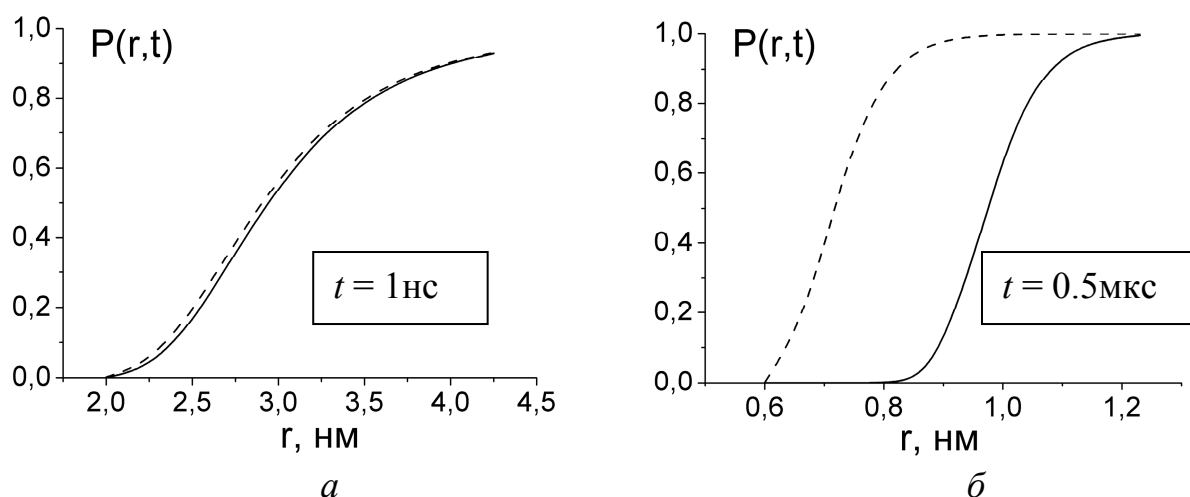


Рис. 4.36 Пространственные распределения вероятностей отсутствия дезактивации донора с учетом смещения акцептора – сплошная кривая, и в статическом случае – штриховая кривая для индуктивно-резонансного механизма (а) и обменного механизма (б) передачи энергии. $R_0 = 0.5$ нм.

Чтобы оценить вклад смещения акцептора в вероятность $P(r, t)$, сравним ее с вероятностью в статическом случае $P_0(r, t) = \exp[-U(r)t]$. Пространственные зависимости этих вероятностей при фиксированном времени приведены на рис. 4.36. Рисунки иллюстрируют слабое влияние смещения акцептора на веро-

ятность $P(r,t)$ в случае индуктивно-резонансного механизма передачи энергии и существенное влияние при обменном механизме передачи. Смещение акцептора приводит к ускорению передачи энергии, поскольку эффективно увеличивается доля донор-акцепторных пар, удаленных друг от друга на меньшие расстояния, чем в случае «замороженной» конфигурации.

На рис. 4.37 представлены дистанционные зависимости вероятности $P(r,t)$ для различных значений коэффициента диффузии акцептора в потенциальном поле $V(\rho)$ типа сферической ямы с бесконечно высокими стенками и соответствующие кинетические кривые дезактивации возбужденных донорных центров, локализованных на поверхности сферической нанопоры.

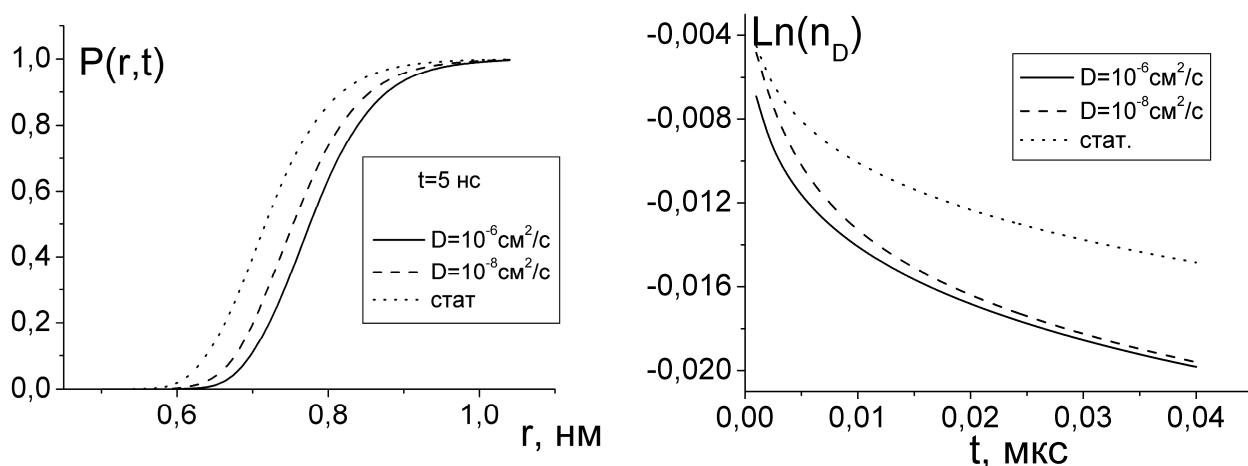


Рис. 4.37 Графики временных зависимостей вероятности $P(r,t)$ и кинетики дезактивации донорных возбуждений $n_D(t)$ при различных коэффициентах диффузии центров тушения в случае обменного механизма переноса энергии при следующих параметрах: радиус зоны смещения акцептора $R_0 = 0.2$ нм; $U_0 = 10^{10} \text{ c}^{-1}$; число акцепторов вблизи наночастицы $N_{A0} = 10$; радиус наночастицы $R = 5$ нм.

Для сравнения на этих рисунках представлены кривые для статического режима тушения, то есть при $D=0$. Как и следовало ожидать, увеличение мобильности акцептирующих звеньев макроцепи приводит к эффективному ускорению процесса дистанционного переноса энергии от донорных центров. Амплитуда смещения акцепторов относительно их равновесных положений для кривых рис. 4.37 уменьшена до 0.2 нм. Как было установлено в МД-симуляции, этому размаху колебаний отвечают относительно низкие температуры системы – около 300 К. Вклад малоамплитудных флуктуаций в формирование кинетического режима тушения, естественно, ниже, чем высокоамплитудных ($R_0 = 0.5$ нм для рис. 4.34 - 4.36). Тем не менее, для обменного процесса он все еще остается достаточно заметным и чувствительным к изменению коэффициента диффузии D .

Как видно из рисунков, зависимость от коэффициента диффузии проявляется в наносекундной области. При таких параметрах задачи влияние смещений акцептора на перенос энергии по Ферстеру пренебрежимо мало.

На этом же уровне сложности описания может быть реализована другая

модель конформационной подвижности звеньев – в виде случайных блужданий акцепторной частицы на сфере. Этот режим миграции естественным образом связан с моделью свободно-сочлененной подвижности макроцепи. Функция Грина $G(\theta, t | \theta_0, t)$ для вращательного уравнения диффузии

$$\frac{\partial G(\theta, t | \theta_0, t)}{\partial t} = (D_r / R_0^2) \nabla_\theta^2 G(\theta, t | \theta_0, t),$$

где $\nabla_\theta^2 = \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta}$ – оператор Лапласа в сферической системе координат для аксиально-симметричных систем. Для начального условия в момент t_0 выполняется

$$G(\theta, t | \theta_0, t) = (1/2\pi) \delta(\cos \theta - \cos \theta_0),$$

и тогда функция Грина $G(\theta, t | \theta_0, t)$ принимает вид

$$G(\theta, t | \theta_0, t) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{4\pi} \exp\left[-\frac{D_r}{R_0^2} l(l+1)(t-t_0)\right] P_l(\cos \theta) P_l(\cos \theta_0). \quad (4.59)$$

Функция $P_l(\cos \theta)$ в данном выражении (4.59) – полином Лежандра степени l . Полагая $\theta_0 = 0$ и $t_0 = 0$, приходим к плотности $g_0(\theta, t) = G(\theta, t | 0, 0)$

$$g_0(\theta, t) = \sum_{l=0}^{\infty} \frac{2l+1}{4\pi} \exp\left[-\frac{D_r}{R_0^2} l(l+1)t\right] P_l(\cos \theta).$$

Здесь $g_0(\theta, t)$ – решение аксиально-симметричного уравнения Фоккера–Планка, без реакционного слагаемого $U(|\mathbf{r} + \mathbf{R}_0|)g_0(\theta, t | R_0, r)$ с начальным условием в точке «ближнего полюса» $\theta_0 = 0$.

В этом варианте модели

$$U_{eff}(r, t) = 2\pi R_0^2 \int_0^\pi U(|\mathbf{r} + \mathbf{R}_0|) g_0(\theta, t | R_0) \sin \theta d\theta,$$

$$|\mathbf{r} + \mathbf{R}_0| = \sqrt{r^2 + R_0^2 - 2rR_0 \cos \theta}, \quad R_0 = const.$$

С точностью до членов порядка $(R_0/r)^2$ можем записать выражение для эффективной скорости ферстеровского переноса

$$U_{eff}(r, t) \approx U_0 \left(\frac{R_F}{r} \right)^6 \times \left[\left(1 + 5 \left(\frac{R_0}{r} \right)^2 \right) \pm 6 \left(\frac{R_0}{r} \right) \exp \left(-2 \frac{D_r}{R_0^2} t \right) + 16 \left(\frac{R_0}{r} \right)^2 \exp \left(-6 \frac{D_r}{R_0^2} t \right) \right]. \quad (4.60)$$

Если стартовая точка для акцептора выбирается на противоположном, «дальнем полюсе» $\theta_0 = \pi$, для $U_{eff}(r, t)$ выбираем знак «минус» в третьем слагаемом. Тогда с течением времени $U_{eff}(r, t)$ будет увеличиваться, выходя на асимптоту $U_{eff}(r, \infty)$. При выборе стартовой позиции на «экваторе» ($\theta_0 = \pi/2$) слагаемое в $U_{eff}(r, t)$, пропорциональное (R_0/r) исчезает:

$$U_{eff}(r, t) \approx U_0 \left(\frac{R_F}{r} \right)^6 \left[1 + \left(\frac{R_0}{r} \right)^2 \left(5 - 8 \exp \left(-6 \frac{D_r}{R_0^2} t \right) \right) \right],$$

а эффективная скорость $U_{eff}(r, t)$ также возрастает до $U_{eff}(r, \infty)$.

На рис. 4.38 представлены временные зависимости фактора $U_{eff}(r, t)(r/R_F)^6$ для различных значений радиуса донор-акцепторной пары, рассчитанные в модели (4.60) с начальным условием в точке «ближнего полюса» $\theta_0 = 0$. Как и следует из этого варианта модели, временные зависимости эффективной скорости переноса имеют убывающий характер, проявляющийся на временном масштабе порядка единиц наносекунд.

На рис. 4.39 представлены временные зависимости эффективного объема тушения $V(t)$ при различных значениях коэффициента вращательной диффузии $D_r = D$ акцептирующего сегмента и разных картинах радиального распределения звеньев макроцепей в сферической нанополости.

$$V(t) = 2\pi \int_0^R \int_0^\pi f(r') \left[1 - \exp \left(- \int_0^t U_{eff}(r, t') dt' \right) \right] r'^2 dr' \sin \theta d\theta \quad (4.61)$$

При интегрировании по объему поры в (4.61) область размещения донора окружалась «зоной недоступности», с тем, чтобы не нарушалось неравенство $R_0/r < 1$.

При выборе конформационного потенциала в виде сферически симметричной параболической ямы $V(\rho) = K\rho^2/2$ учитывается возвратный характер движения акцептирующего звена макроцепи в квазиупругом силовом поле. В то же время, в этом случае температура системы включается в модель явным образом. Для одномерного уравнения Фоккера-Планка с параболическим по-

тенциалом $V(x) = Kx^2/2$ известно его аналитическое решение [41, 42], представимое в виде ряда по собственным функциям задачи – полиномам Эрмита $H_n(x)$. С целью его использования в рассматриваемом 1d-случае, удобнее считать, что случайные перемещения относительно неподвижного донора осуществляет акцептор, удаленный от донора в среднем на расстояние r и смещающийся на x вдоль r . Текущее расстояние между молекулами люминофора и тушителя определяется как $r+x$. Для дистанционного тушения, ускоренного стохастическими осцилляциями частицы в донорно-акцепторной паре, достаточно типичной может оказаться ситуация, когда до совершения элементарного акта передачи энергии акцептор успевает осуществить многократные осцилляции в параболическом потенциале. Таким образом, осуществляется дистанционная передача энергии электронного возбуждения, а конформационные переходы макромолекулы лишь модулируют этот процесс. В нулевом порядке теории возмущений по скорости переноса $U(r)$, решение задачи для потенциала параболического типа может быть представлено в виде [43, 44]

$$g^{(0)}(x, t) = \sum_n \frac{q}{\sqrt{2^n n! \pi}} \exp(-q^2 x^2) H_n(qx) \exp(-n \nu t) A_n; \quad (4.62)$$

$$A_n = (2^n n!)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} g^{(0)}(x, 0) H_n(qx) dx; \quad \nu = \frac{DK}{k_B T}; \quad q = \sqrt{\frac{K}{2k_B T}}.$$

При необходимости одномерный вариант решения (4.62) может быть обобщен на трехмерный случай, поскольку уравнение Фоккера-Планка с параболическим потенциалом $V(\rho) = K\rho^2/2$ допускает разделение переменных в прямоугольных декартовых координатах. Для эффективной скорости переноса в этом случае получаем

$$U_{eff}(r, t) = \iiint_{x y z} U \left(\sqrt{x^2 + y^2 + (r - z)^2} \right) g_0(x, y, z, t) dx, dy, dz.$$

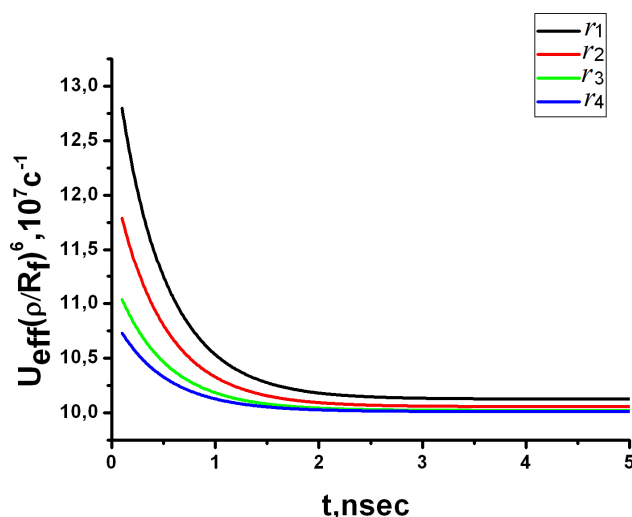
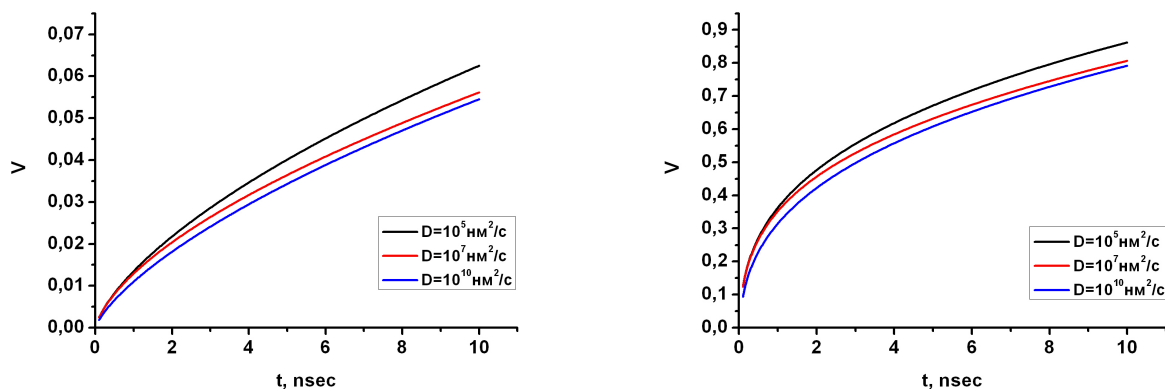


Рис. 4.38 Графики временных зависимостей приведенной эффективной скорости $U_{eff}(r, t)(r/R_F)^6$ квазистатического дистанционного переноса энергии по дипольному механизму, при различных расстояниях между донором и акцептором $r_1 = 2$ нм, $r_2 = 3$ нм, $r_3 = 3$ нм, $r_4 = 4$ нм.



Радиальное распределение звеньев макроцепи $f(r) = \frac{N}{2\pi R r^2} \sin^2\left(\frac{\pi r}{R}\right)$ при отталкивании от стенок и максимуме плотности акцепторов в центре сферической полости

Радиальное распределение звеньев макроцепи $f(r) = \psi^2(r)$ в случае притяжения к стенкам полости и максимуме плотности акцепторов вблизи поверхности нанопоры

Рис. 4.39 Временные зависимости эффективного объема тушения $V(t)$ для различных значений коэффициента вращательной диффузии $D_r = D$ акцептирующего сегмента. Радиус поры $R = 8$ нм; ферстеровский радиус $R_F = 40$ А.

4.6.2 Конформационная динамика лизоцима в нанопорах и вблизи наночастиц с закрепленными на них молекулами-метками

Молекулярно-динамическое моделирование конформаций белковой макромолекулы в сферической полости и вблизи наночастицы. Результаты расчетов временной зависимости расстояния между молекулой акцептора, высаженной на сегмент белка, и молекулой донора, адсорбированной поверхностью полости или частицы.

В качестве модельной системы была рассмотрена [45] белковая макромолекула (лизоцим, 129 аминокислотных остатков) в сферической полости адсорбента (оксид алюминия) или вблизи наночастицы (фуллерен C720), с двумя молекулами органических красителей, одна из которых адсорбировалась на сегменте белка (акцептор), а другая (донор) – на поверхности полости или наночастицы. Осуществлялось МД-моделирование конформаций указанной системы при температурах 300 и 600 К (термостат Берендсена, NAMD 2.7, силовое поле CHARMM) на участке траектории 1000 пс из упорядоченной начальной конфигурации. Стартовая позиция акцепторной молекулы (малахитовый зеленый (МЗ)) выбиралась вблизи макромолекулы лизоцима. Донорный центр (родамин 6G (Р6G)) размещался вблизи поверхности оксида алюминия (радиус полости – 4.5 нм) или молекулы C720, в последующие моменты наблюдалась его адсорбция. В ходе МД-эксперимента имели место конформационные колебания фрагментов белка, в результате чего изменялось расстояние $r(t)$ между молекулой МЗ и Р6G. Обработка результатов моделирования заключалась в вычис-

лении расстояния $r(t)$ между молекулами донор-акцепторной пары на пикосекундном масштабе времен, а также между молекулой МЗ и точкой начального местоположения молекулы Р6G – в случае перемещения донора по поверхности адсорбента. Кроме того, вычислялись два первых момента случайной функции $r(t)$: средний радиус $\bar{r}(t)$ и дисперсия.

В результате проведенного МД-моделирования конформационной динамики меченого лизоцима в сферической нанопоре адсорбента из оксида алюминия сформирована картина временных модуляций размера $r(t)$ донор-акцепторной пары молекул красителей, представленная на рис. 4.40. При температуре 300 К амплитуда модуляций $\delta r(t)$ достигала значений 0.3 нм, тогда как среднеквадратичное отклонение составляло лишь $\sigma=0.061$ нм.

Однако, с увеличением температуры до 600 К наблюдался рост амплитуды флуктуаций $\delta r(t)$ вплоть до 1 нм, при увеличившемся среднеквадратичном отклонении $\sigma=0.23$ нм. Кроме того, на начальном участке до 100 пс характерны еще более существенные конформационные изменения макромолекулы, связанные с неравновесной стартовой конфигурацией белка и тепловой активацией переходов в нем. Именно они обусловили изменение среднего расстояния $\bar{r}(t)$ до значения 3.57 нм при $T=600$ К. Очевидно, что наблюдаемые высокоамплитудные флуктуации геометрических характеристик системы являются серьезным основанием для учета стохастических осцилляций акцептирующих сегментов полимерной цепи при создании кинетической модели межмолекулярного безызлучательного переноса энергии в наноструктурах рассматриваемого типа. Выбор внутримолекулярных потенциалов исключал разрывы связей в молекулах не только при 600 К, но и при более высоких температурах.

Также была рассмотрена и внешняя задача. Лизоцим с молекулой МЗ, связанной макроцепью, размещался в клубковой стартовой конформации вбли-

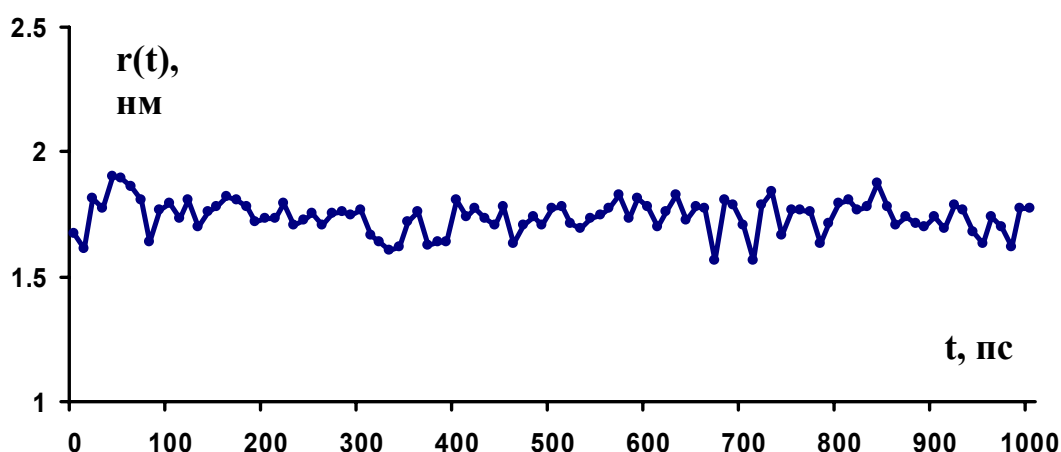


Рис. 4.40 Временная зависимость расстояния $r(t)$ между молекулой МЗ, связанной с сегментом лизоцима и молекулой Р6G, локализованной на поверхности полости оксидного адсорбента. На временном участке 100-1000 пс среднее значение расстояния $\bar{r}(t)=1.74$ нм, среднеквадратичное отклонение $\sigma=0.061$ нм. $T=300$ К.

зи поверхности фуллерена C720 (диаметр около 2.5 нм), с адсорбированной на его поверхности молекулой P6G (рис. 4.41). Как и в предыдущем случае внутриполостной структуры, было проведено МД-моделирование конформационной динамики макроцепи при температурах 300 и 600 К (термостат Берендсена, NAMD 2.7, силовое поле CHARMM) на участке траектории 1000 пс из квазиравновесной начальной конфигурации белково-фуллеренового кластера.

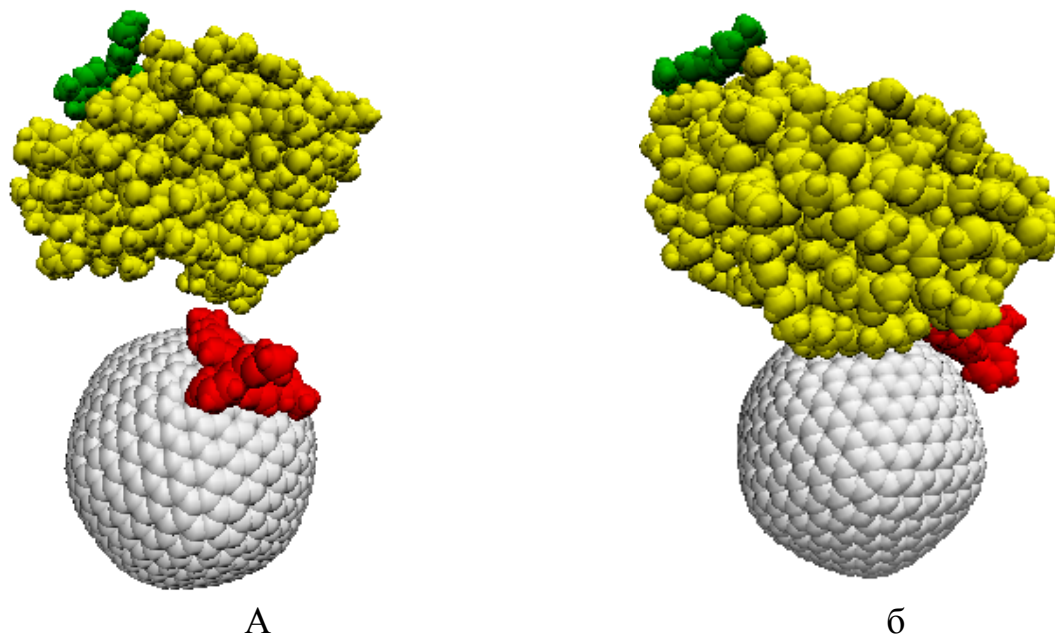


Рис. 4.41 Лизоцим в равновесной конформации, с адсорбированной на макромолекулярной цепи молекулой красителя (малахитовый зеленый), вблизи поверхности фуллерена C720, с молекулой родамина 6G на ней: в начальный момент времени (а) и спустя 1000 пс (б) от начала моделирования при температуре 300 К.

Картина временных модуляций размера $r(t)$ донор - акцепторной пары молекул красителей, в кластере лизоцим - фуллерен представлена на рис. 4.42. При температуре 300 К амплитуда модуляций $\delta r(t)$ достигала значений 0.25 нм, а среднеквадратичное отклонение составляло лишь $\sigma=0.061$ нм. Крупномасштабные флуктуации размера пары МЗ-Р6G, наблюдаемые на начальном и финальном участках траектории, связаны с перемещениями больших фрагментов макроцепи белка и /или молекулы красителя на фуллерене.

При увеличении температуры до 600 К расчеты показывают рост амплитуды флуктуаций $\delta r(t)$ вплоть до 2 нм и выше, при соответственно возросшем среднеквадратичном отклонении $\sigma=0.6$ нм. Следует констатировать более масштабные конформационные изменения макромолекулы для кластерной геометрии, по сравнению со случаем внутриполостной структуры. Таким образом, флуктуации расстояния $r(t)$ между молекулами в нанокластере белок-фуллерен могут оказывать влияние на кинетический режим дистанционного переноса энергии электронного возбуждения, если учесть, что скорость такого переноса имеет сильную дистанционную зависимость, особенно в случае обменного механизма.

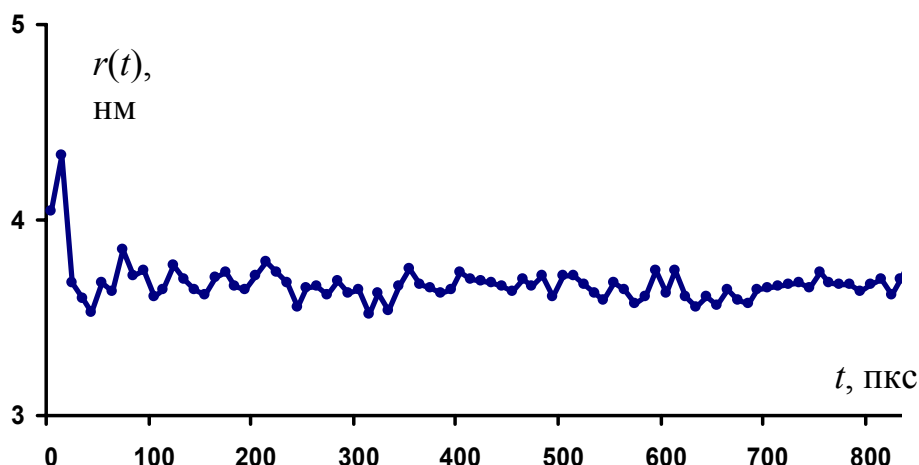


Рис. 4.42 Зависимость расстояния $r(t)$ между молекулой МЗ (на лизоциме) и Р6G (на фуллерене) от времени моделирования. На временном отрезке 100-1000 пс среднее значение расстояния $\bar{r}(t)=3.73$ нм, среднеквадратичное отклонение $\sigma=0.17$ нм. $T=300$ К.

4.6.3 Кинетика квазистатического переноса энергии при подвижном акцепторе в опушечном полимерном слое у поверхности наночастицы

Результаты расчетов кинетики дезактивации донорных центров, адсорбированных поверхностью сферической или цилиндрической наночастицы, акцепторами, связанными с сегментами полимерной цепи, в модели квазистатического переноса энергии.

В случае «внешней» задачи кинетика дезактивации донорных центров на поверхности сферической наночастицы с полимерными цепями, содержащими акцепторные сегменты, дается формулой

$$n_D(t) = n_{D0} \exp \left[-\frac{t}{\tau_D} - 2\pi N_{A0} \int_R^\infty \int_0^{\theta_0} f(r') \left[1 - \exp \left(-\int_0^t U_{eff}(r, t') dt' \right) \right] r'^2 dr' \sin \theta d\theta \right],$$

$$r^2 = R^2 + r'^2 - 2Rr' \cos \theta, \quad \cos \theta_0 = R/r'. \quad (4.63)$$

Геометрия задачи представлена на рис. 4.43.

Функция распределения звеньев $f(r) = \psi^2(r)$ в случае сферической частицы определяется выражениями (4.42).

Результаты расчетов временной зависимости концентрации доноров, высаженных на поверхность сферической частицы, приведены на рис. 4.44, из ко-

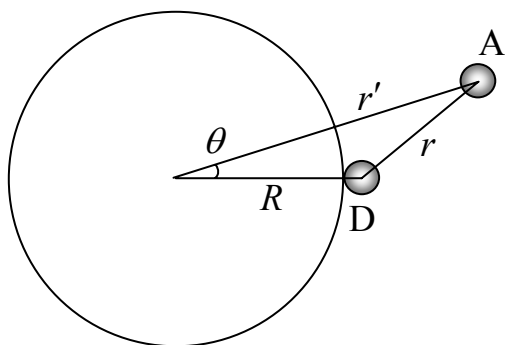


Рис. 4.43 Относительное расположение молекул донора и акцептора на поверхности частицы

торого видно ускорение тушения люминесценции донора при учете смещения акцепторов вследствие конформационных переходов в макромолекуле. Важно отметить, неэкспоненциальный характер временной зависимости, обусловленный слагаемым, отвечающим за квазистатическое тушение, в показателе экспоненты (4.63). Расчеты показывают слабую зависимость кинетики люминесценции донора от коэффициента диффузии акцептора, находящегося на полимерной цепи.

На рис. 4.45 изображены временные зависимости кинетики тушения доноров при обменном взаимодействии с акцепторами для сферических наночастиц разного радиуса. Параметры модели такие же, как для рис. 4.44. Рисунок 4.45 показывает, что с ростом радиуса наночастицы тушение доноров происходит медленнее. Это связано с тем обстоятельством, что при неизменном количестве акцепторов N_{A0} на полимерной цепи, после ее адсорбции на наночастице меньшего радиуса концентрация акцепторов получается выше, чем при адсорбции на наночастице большего радиуса.

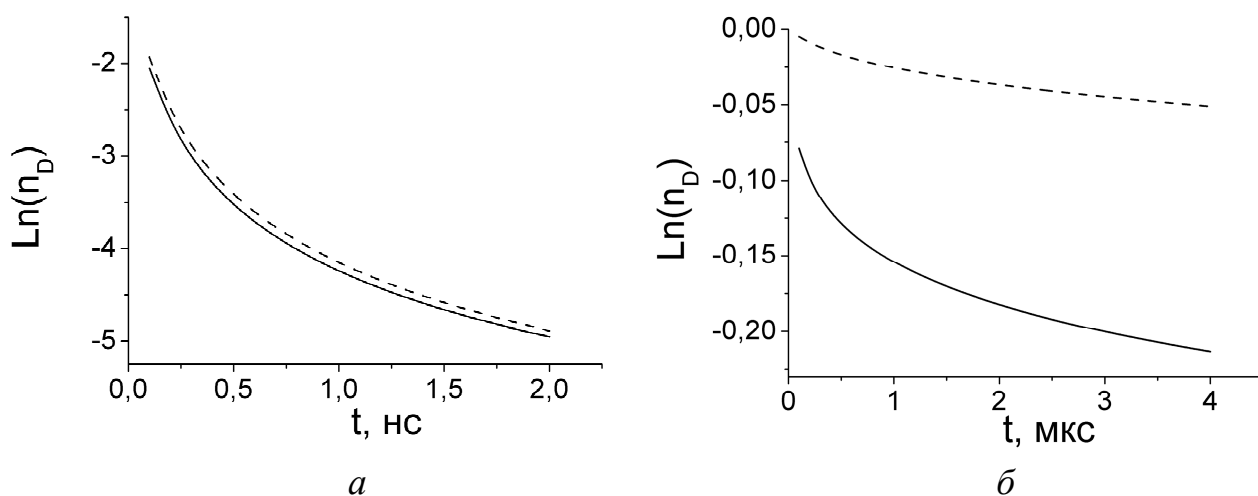


Рис. 4.44 Временные зависимости логарифма концентрации доноров в случае индуктивно-резонансного механизма передачи энергии (а) и в случае обменного механизма (б) с учетом (сплошная кривая) и без учета (штриховая кривая) случайных смещений акцептора. Параметры модели: коэффициент диффузии $D = 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, радиус частицы $R = 5 \text{ нм}$, число молекул акцептора $N_{A0} = 100$, $\tau_D = 10 \text{ нс}$ (а) и 1 мс (б)

В случае наночастицы цилиндрической формы кинетика распада донорных центров на ее поверхности принимает вид

$$n_D(t) = n_{D0} \exp \left[-\frac{t}{\tau_D} - n_{A0} \int_{R-\infty}^{\infty} \int_{-\varphi_0}^{\varphi_0} \int f(r') \left(1 - \exp \left(-\int_0^t U_{eff}(r, \tau) d\tau \right) \right) r' dr' dz d\varphi \right],$$

где $r^2 = r'^2 + R^2 - 2Rr' \cos \varphi + z^2$, $\cos \varphi_0 = R/r'$ и распределение звеньев определяется ψ -функцией вида (4.31)

На рис. 4.46 представлены результаты расчетов временной зависимости концентрации доноров, высаженных на поверхность наноцилиндра радиусом $R = 5$ нм и длиной $h = 20$ нм для обменного механизма передачи энергии. Параметры модели и обозначения такие же, как на рис. 4.44. В случае диполь-дипольного взаимодействия между донором и акцептором влияние смещения акцептора на кинетику тушения акцептором мало, как и для сферических частиц (рис 4.44a).

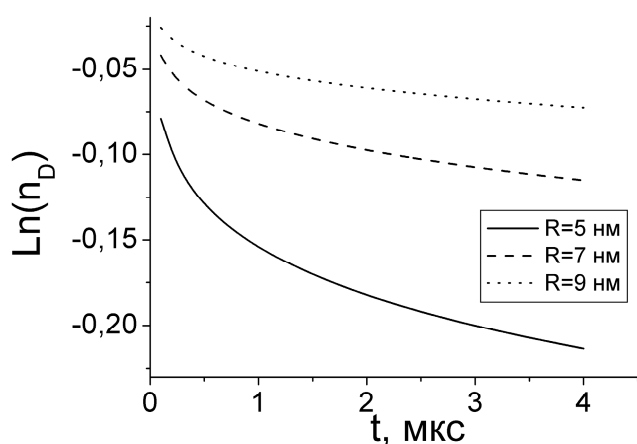


Рис. 4.45 Временные зависимости логарифма концентрации доноров в случае обменного механизма передачи энергии для разных радиусов наночастиц.

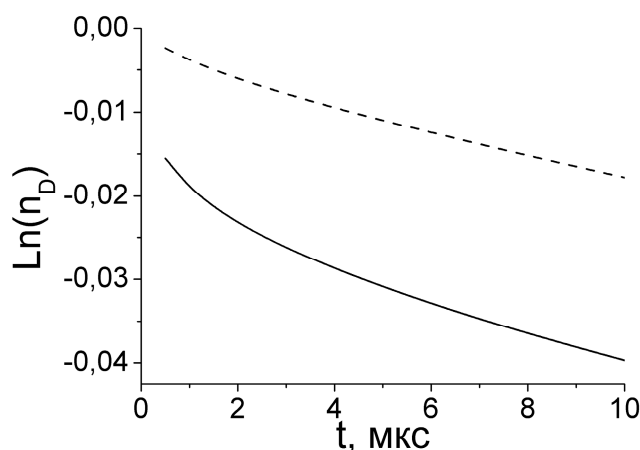


Рис. 4.46 Временные зависимости логарифма концентрации доноров для обменного механизма передачи энергии с учетом (сплошная кривая) и без учета (штриховая кривая) смещения акцептора.

4.7 Стохастическая модуляция скорости переноса энергии между фрагментами макромолекул, адсорбированных на твердой поверхности

Представлена теоретическая модель тушения люминесценции окрашенных полимерных цепей на твердой подложке при адсорбции молекул люминофора и тушителя на подвижных фрагментах макромолекул. Учитывались стохастические изменения доступных пространственных конфигураций макроцепей, а также быстрые вращения самих зондов. Получены выражения для дистанционно-зависящей скорости переноса энергии и исследована кинетика процесса на поверхности адсорбента. Обсуждаются эксперименты по наблюдению рассмотренных эффектов с привлечением методов лазерной кинетической спектроскопии.

В предыдущих разделах данной главы, а также работах [45-46] мы рассматривали модели тушения люминесценции полимерных цепей в нанополостях и на поверхности наночастиц сферической и цилиндрической формы, при стохастических изменениях пространственных конфигураций макромолекул в

результате конформационных переходов. Модели [45-46] базировалась на уравнениях Фоккера-Планка для плотности вероятности обнаружения на цепи донорно-акцепторной пары радиуса r . В результате конформационных переходов этот радиус представляет собой случайный процесс, модулирующий дистанционно-зависящую скорость передачи энергии электронного возбуждения в донор-акцепторной паре. Динамика изменения формы макроцепи определялась выбором конформационного потенциала $V(r)$. Мы использовали для этой цели параболический потенциал, и полагали стохастические броуновские осцилляции в нем (процесс Орнштейна-Уленбека) не зависящими от стохастических переориентаций молекул зондов, также влияющих на скорость реагирования. Случайный процесс Орнштейна-Уленбека исследован достаточно детально, что дает возможность использовать его наглядные аналитические результаты для описания индуцированных шумом реакций. В данном разделе мы предлагаем другую математическую базу для построения модели кинетики процесса, которая прямо связана со структурным устройством изучаемой системы. Речь идет о гребнеобразных полимерах, имеющих достаточно протяженные боковые отростки от основной линейной остоной части. Примесные фотоактивные молекулы, на которых локализуется электронное возбуждение, могут адсорбироваться на фрагментах боковых цепей. Тогда изменения расстояния между молекулами донор-акцепторной пары возникают из-за вращательного движения того фрагмента макроцепи, на котором закреплен зонд. При этом доступная область углового пространства для фрагмента – телесный угол 2π , над плоскостью подложки (рис. 4.47). Такой механизм подвижности типичен для модели свободно-сочлененной цепи. В случае поворотного-изомерного механизма гибкости макромолекул вращающийся фрагмент остается на поверхности полуконуса (рис. 4.48). В усовершенствованном варианте модели ось конуса испытывает стохастические изменения направления в плоскости, которые, в свою очередь, могут складываться в одномерный процесс случайного блуждания, либо осуществляться по триггерному механизму внезапного переключения между двумя устойчивыми состояниями.

Рассматриваемая гребневидная макроцепь с выделенными характерными степенями свободы в режиме случайного изменения соответствующих координат со временем представляет собой типичный случай *системы с ограниченной диффузией*. При плавном изменении пространственной однородности блужда-

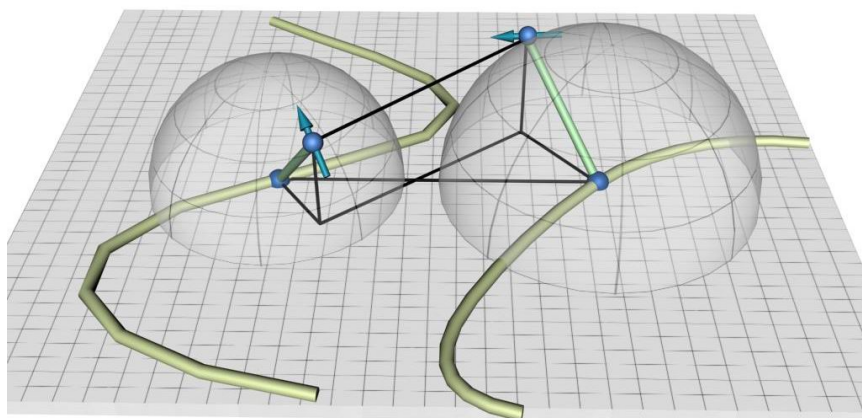


Рис. 4.47 Конформации боковых цепей адсорбированных гребенчатых полимеров в модели полусфер. Движение боковых фрагментов с закрепленными молекулами-зондами происходит по поверхностям полусфер.

ние изображающей точки целесообразно рассматривать как диффузию в потенциальном поле. При резком изменении доступности различных точек пространства удобнее учитывать градиенты потенциала заданием граничных условий для плотности вероятности изображающей точки, а процесс блуждания представлять как свободную диффузию в ограниченной области.

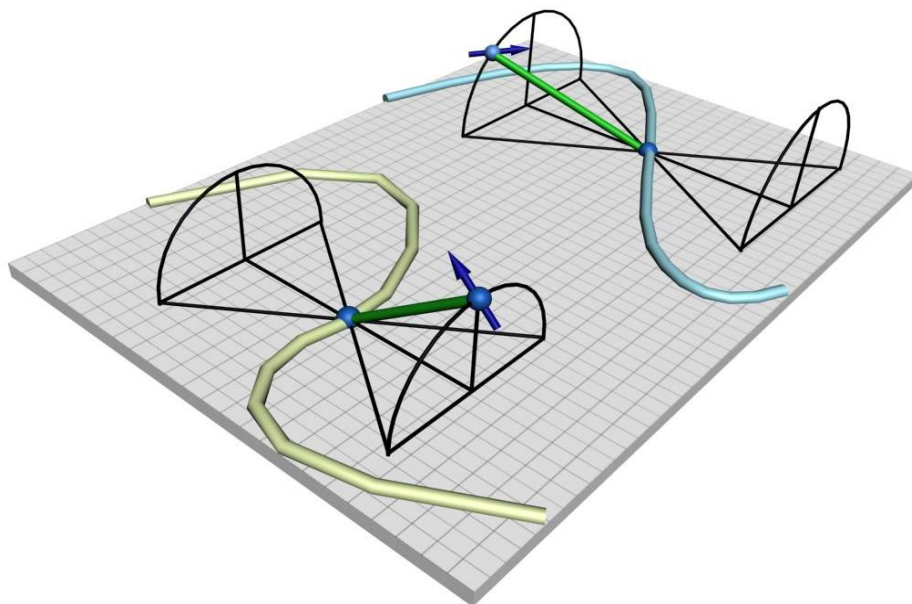


Рис. 4.48 Конформации боковых отростков адсорбированных гребенчатых полимеров в модели полуконусов с фиксированным углом раствора.

Движение боковых фрагментов с закрепленными на них молекулами-зондами происходит по части конических поверхностей.

4.7.1 Перенос энергии и аннигиляция возбуждений в режиме «быстрого реагирования» модели Ферстера-Декстера

Будем считать фиксированным положение основной цепи макромолекулы, адсорбированной на твердой плоской поверхности, но ориентации боковых ее фрагментов полагаем случайно изменяющимися со временем. Рассмотрим донорно-акцепторную пару молекул, закрепленных на достаточно близко расположенных различных боковых ветвях макроцепи (рис. 4.49). Малые молекулы хромофоров считаем точечными объектами, но обладающими некоторыми векторными характеристиками (дипольными моментами, нормальными к плоскостям симметрии или другими подобными величинами). Кроме того, полагаем их способными вращаться относительно центров фиксации в угловом пространстве 4π .

В присутствии регулярных силовых полей со стороны фрагментов макроцепи ориентационное движение хромофорных молекул будет представлять собой «вращательную диффузию в потенциале», поскольку наряду с регулярными силами поля на них действуют ланжевеновские силы.

Боковым отросткам полимерной цепи, в рамках принятой модели, при их переориентациях, доступно угловое подпространство 2π , или даже лишь некоторая его часть. Взаимодействие V боковых фрагментов между собой, с другими частями макроцепей и с поверхностью твердой подложки, в свою очередь позволяет рассматривать вращательное движение субцепей как «несвободную диффузию» – как и в случае переориентаций адсорбированных молекул-зондов.

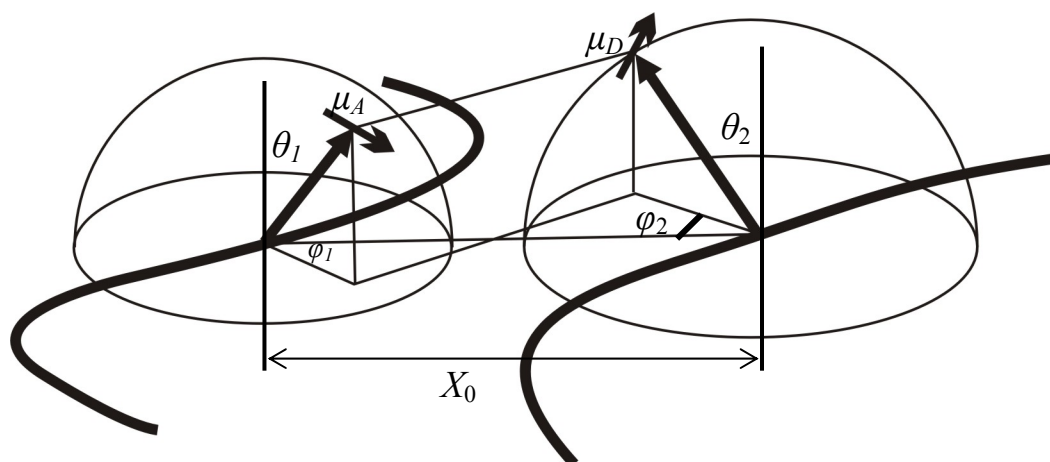


Рис. 4.49 Конфигурационные параметры боковых фрагментов адсорбированной макроцепи с закрепленными на них молекулами-зондами

Для определенности, говоря о векторной характеристике хромофоров, будем иметь в виду векторы дипольных моментов молекул 1 и 2 – до того случая, пока не понадобится использовать другие векторные характеристики. Нетрудно заметить (рис. 4.49), что диффузионное вращение боковых фрагментов по углам $\Omega_1 = \Omega_1(\theta_1, \phi_1)$ и $\Omega_2 = \Omega_2(\theta_2, \phi_2)$ влечет за собой изменение угловых конфигураций $\omega_1 = \omega_1(\vartheta_1, \phi_1)$ и $\omega_2 = \omega_2(\vartheta_2, \phi_2)$ диполей. Таким образом, указанные типы вращательных движений скоррелированы. В предельном случае фиксированных локальных ориентаций $\omega_1^{loc} = \omega_{01}(\vartheta_{01}, \phi_{01})$ и $\omega_2^{loc} = \omega_{02}(\vartheta_{02}, \phi_{02})$ молекул пары относительно боковых фрагментов изменения конфигураций $\Omega_1 = \Omega_1(\theta_1, \phi_1)$ и $\Omega_2 = \Omega_2(\theta_2, \phi_2)$ субцепей жестко определяют ориентации ω_1, ω_2 хромофоров в лабораторной системе координат. «Размораживание» собственных вращений диполей приводит к необходимости решения задачи для диффузионного кинетического уравнения в объединенном пространстве восьми угловых переменных. Каждому набору углов отвечают различные транспортные операторы L_ω, L_Ω .

Введем функцию плотности вероятности $G(\Omega_1, \Omega_2; \omega_1, \omega_2 | t)$ (векторные обозначения углов далее опускаем), задающую распределение ориентаций в угловом пространстве восьми переменных в данный момент времени t .

Кинетическое уравнение, которому удовлетворяет функция $G(\Omega_1, \Omega_2; \omega_1, \omega_2 | t)$, имеет вид

$$\frac{\partial G}{\partial t} = \hat{\mathbf{L}}G(\Omega_1, \Omega_2; \omega_1, \omega_2 | t) - U(\Omega_1, \Omega_2; \omega_1, \omega_2)G(\Omega_1, \Omega_2; \omega_1, \omega_2 | t). \quad (4.64)$$

Оператор $\hat{\mathbf{L}} = \hat{L}_{1\Omega} + \hat{L}_{2\Omega} + \hat{L}_{1\omega} + \hat{L}_{2\omega}$ представляет собой дифференциальный оператор Фоккера-Планка, в общем случае учитывающий анизотропию вращений в силовых полях для диполей молекул 1 и 2, а также для боковых субцепей с теми же индексами. Оператор скорости межмолекулярного переноса

энергии $U(\Omega_1, \Omega_2; \omega_1, \omega_2)$ зависит от расстояния $\rho(\Omega_1, \Omega_2)$ между хромофорами и от взаимной ориентации ω_1, ω_2 диполей 1 и 2. В простейшем случае, когда силовые взаимодействия игнорируются (при этом непроницаемость подложки для фрагментов макромолекул, безусловно, по-прежнему имеется в виду!) оператор Фоккера-Планка редуцируется к сумме соответствующих операторов вращательной диффузии, с коэффициентами $D_1, D_2, \mathcal{D}_1, \mathcal{D}_2$.

Для упрощения рассматриваемой проблемы будем считать, что вращательная диффузия диполей происходит намного быстрее, чем стохастическая переориентация отростков цепи. Другими словами, соответствующие коэффициенты диффузии удовлетворяют сильному неравенству $D_1, D_2 \gg \mathcal{D}_1, \mathcal{D}_2$. В этом случае вращения диполей и отростков полимера становятся независимыми, а уравнения диффузии для соответствующих угловых пространств расцепляются.

Скорость передачи энергии $U(\Omega_1, \Omega_2; \omega_1, \omega_2)$ в теории Ферстера-Галанина [41] определяется известным выражением

$$U(\Omega_1, \Omega_2; \omega_1, \omega_2) = \frac{1}{\tau_D} \left[\frac{R_F}{\rho(\Omega_1, \Omega_2)} \right]^6 \frac{3}{2} \chi^2(\omega_1, \omega_2). \quad (4.65)$$

Постоянные параметры τ_D, R_F в (4.65) означают собственное (мономолекулярное) время жизни возбужденного состояния донора и ферстеровский радиус безызлучательного переноса энергии по диполь-дипольному (индуктивно-резонансному механизму). Вид ориентационного фактора $\chi^2(\omega_1, \omega_2)$ приводился ранее в разделе 3.6

$$\sqrt{\chi^2(\omega_1, \omega_2)} = \sin \vartheta_1(t) \sin \vartheta_2(t) \cos[\varphi_2(t) - \varphi_1(t)] - 2 \cos \vartheta_1(t) \cos \vartheta_2(t). \quad (4.66)$$

В результате быстрой вращательной диффузии происходит усреднение фактора $\chi^2(\omega_1, \omega_2)$ (квадрата (4.66)) до числового множителя $2/3$ [41]. Полагая это усреднение осуществленным, будем записывать вместо (4.65) соответствующее упрощенное выражение для скорости $U(\Omega_1, \Omega_2)$ переноса

$$U(\Omega_1, \Omega_2) = \frac{1}{\tau_D} \left[\frac{R_F}{\rho(\Omega_1, \Omega_2)} \right]^6. \quad (4.67)$$

Квадрат расстояния $\rho(\Omega_1, \Omega_2)$ между молекулами рассматриваемой пары можно записать в виде

$$\rho^2(\Omega_1, \Omega_2) = X_0^2 [1 + \delta(\Omega_1, \Omega_2)], \quad (4.68)$$

$$\rho^2(\Omega_1, \Omega_2) = X_0^2 \left[1 - 2(R_D \sin \theta_1 \cos \phi_1 - R_A \sin \theta_2 \cos \phi_2) / X_0 + \rho_0^2(\Omega_1, \Omega_2) / X_0^2 \right],$$

где X_0 – расстояние между точками закрепления рассматриваемых боковых отростков к остову макроцепи; $\rho_0(\Omega_1, \Omega_2)$ – расстояние между молекулами в ДА-паре при совпадении точек закрепления субцепей (т.е. при $X_0=0$):

$$\begin{aligned} \rho_0^2(\Omega_1, \Omega_2) = & (R_D \sin \theta_1 \cos \phi_1 - R_A \sin \theta_2 \cos \phi_2)^2 + \\ & (R_D \sin \theta_1 \sin \phi_1 - R_A \sin \theta_2 \sin \phi_2)^2 + (R_D \cos \theta_1 - R_A \cos \theta_2)^2 \end{aligned} \quad (4.69)$$

или, перегруппировывая слагаемые

$$\begin{aligned} \rho_0^2(\Omega_1, \Omega_2) = & R_D^2 + R_A^2 - \\ & - 2R_D R_A [\sin \theta_1 \sin \theta_2 (\cos \phi_1 \cos \phi_2 + \sin \phi_1 \sin \phi_2) + \cos \theta_1 \cos \theta_2]. \end{aligned} \quad (4.70)$$

Из (4.70) в частности следует, что $\max \rho_0(\Omega_1, \Omega_2) = R_D + R_A$ и, кроме того, $\min \rho_0(\Omega_1, \Omega_2) = |R_D - R_A|$.

Из уравнения (4.64) видно, что с утратой угловых зависимостей функции $U=U(\omega_1, \omega_2)$ эти аргументы исчезают и у плотности $G(\Omega_1, \Omega_2; \omega_1, \omega_2 | t) \rightarrow G(\Omega_1, \Omega_2 | t)$.

Дальнейшее упрощение проблемы, обеспечивающее ее успешный анализ, заключается в использовании приближения «нереагирующих молекул», т.е. пренебрежении последним слагаемым в правой части уравнения (4.64), содержащем функцию скорости переноса $U(\Omega_1, \Omega_2)$. Это приближение уже было использовано нами ранее в других задачах (раздел 3), где было показано, что оно соответствует первому порядку теории возмущений для функции удельной скорости бимолекулярной реакции $K(t)$ (g_0 -приближение). Отказ от учета функции $U(\Omega_1, \Omega_2)$ в кинетической задаче переноса энергии производится на уровне упрощенного построения функции плотности $G(\Omega_1, \Omega_2 | t)$. Определение населенности $n(t)$ (среднеобъемной концентрации) возбужденных молекул донора базируется на функции $U(\Omega_1, \Omega_2)$:

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{1}{\tau_D} n(t) - n_A n(t) \iint_{2\pi} U(\Omega_1, \Omega_2) G(\Omega_1, \Omega_2 | t) d^2 \Omega_1 d^2 \Omega_2. \quad (4.71)$$

Таким образом, для удельной скорости $K(t)$ безызлучательного переноса энергии между молекулами, закрепленными на вращающихся боковых отростках адсорбированной макроцепи справедливо равенство

$$K(t) = \iint_{2\pi} U(\Omega_1, \Omega_2) G(\Omega_1, \Omega_2 | t) d^2 \Omega_1 d^2 \Omega_2. \quad (4.72)$$

Далее мы осуществим построение функции плотности $G(\Omega_1, \Omega_2 | t)$ в случае свободной диффузии боковых субцепей с коэффициентами $\mathcal{D}_1, \mathcal{D}_2$ на полусферах различного радиуса: R_D, R_A рис. 4.47. В используемом нулевом приближении по скорости реагирования вместо уравнения (4.64) получаем

$$\frac{\partial G}{\partial t} = (\mathcal{D}_1 \nabla_{1\Omega}^2 + \mathcal{D}_2 \nabla_{2\Omega}^2) G(\Omega_1, \Omega_2 | t), \quad (4.73)$$

где $\nabla_{j\Omega}^2$ – угловая часть оператора Лапласа

$$\nabla_{j\Omega}^2 = \frac{1}{\sin \theta_j} \frac{\partial}{\partial \theta_j} \sin \theta_j \frac{\partial}{\partial \theta_j} + \frac{1}{\sin^2 \theta_j} \frac{\partial^2}{\partial \phi_j^2}.$$

Записывая функцию $G(\Omega_1, \Omega_2 | t)$ в виде $G(\Omega_1, \Omega_2 | t) = G_D(\Omega_1, t) G_A(\Omega_2, t)$ и подставляя факторизованную форму в уравнение (4.73), приходим к автономным уравнениям для плотностей вероятностей $G_D(\Omega_1, t)$, $G_A(\Omega_2, t)$ каждой из молекул пары

$$\frac{\partial G_D}{\partial t} = \mathcal{D}_1 \nabla_{1\Omega}^2 G_D(\Omega_1, t), \quad \frac{\partial G_A}{\partial t} = \mathcal{D}_2 \nabla_{2\Omega}^2 G_A(\Omega_2, t). \quad (4.74)$$

Решения уравнений (4.74) в полупространстве (угол 2π) с заданным начальным условием в виде дельта-функции

$$G_M(\Omega_j, 0) = \delta(\theta_j) / (2\pi \sin \theta_j) \quad (4.75)$$

может быть получено тем же способом, что и в случае полного телесного угла 4π [47, 48]. Построение решений удобно производить в базисе шаровых функций $Y_{lm}(\theta_1, \phi_1)$, $Y_{lm'}(\theta_2, \phi_2)$ отдельных молекул, хотя в случае полусфер ортогональность этих функций нарушается. Исходя из соображений симметрии, можем заключить, что начальную ориентацию отростков целесообразно выбирать в направлении на полюсы полусфер (т.е. в виде (4.75)). Тогда в процессе диффузионной релаксации аксиальная симметрия каждой подсистемы сохраняется и зависимость плотностей вероятности $G_D(\Omega_1, t)$, $G_A(\Omega_2, t)$ от азимутальных углов исчезает, равно как и от индексов m . Другими словами, для построения решения симметричной задачи вместо шаровых функций $Y_{lm}(\theta_1, \phi_1)$, $Y_{lm'}(\theta_2, \phi_2)$ достаточно использовать функции $Y_{l0}(\theta_j, \phi_j)$ с нулевыми индексами m – $Y_{l0}(\theta_j) = \sqrt{(2l+1)/(4\pi)} P_l(\cos \theta_j)$, пропорциональные полиномам Лежандра $P_l(\cos \theta_j)$. Наличие непроницаемой твердой поверхности требует постановки условия отражения субцепи на границе раздела. Это приводит к тому, что в ре-

шение будут входить лишь сферические гармоники с четными индексами $l=2k$, а в суперпозиции базисных функций появится множитель 2.

Таким образом, плотности $G_D(\Omega_1, t)$, $G_A(\Omega_2, t)$ – функции Грина уравнений диффузии на полусферах ($j=1,2$), могут быть записаны в виде

$$G_M(\theta_j, t) = 2 \sum_{l=0} \frac{4l+1}{4\pi} \exp[-\mathcal{D}_j 2l(2l+1)t] P_{2l}(\cos \theta_j). \quad (4.76)$$

График функции $G_M(\theta_j, t)$ представляет собой типичную релаксационную картину. Наблюдаются осцилляции графика при малых t , которые обусловлены аппроксимацией ряда (4.76) конечным числом слагаемых суммы.

Определяя парную плотность $G(\Omega_1, \Omega_2 | t) = G_D(\Omega_1, t)G_A(\Omega_2, t)$ на основе (4.76), далее можем осуществить расчет удельной скорости $K(t)$ переноса по формуле (4.72). Интегрирование в аналитическом виде представляется проблематичным, учитывая сложную зависимость скорости $U(\Omega_1, \Omega_2)$ от углов. Однако, при достаточно больших расстояниях $X_0 \gg R_D, R_A$ между точками фиксации боковых субцепей, выражение (4.67) может быть разложено в степенной ряд по малому параметру $R_{D(A)} / X_0$. С учетом выражения (4.68) получаем

$$\rho^{-6}(\Omega_1, \Omega_2) = X_0^{-6} [1 + \delta(\Omega_1, \Omega_2)]^{-3} \approx X_0^{-6} [1 - 3\delta(\Omega_1, \Omega_2) + 6\delta^2(\Omega_1, \Omega_2)], \quad (4.77)$$

причем в линейном по δ члене оставляем *все* слагаемые

$$3\delta(\Omega_1, \Omega_2) = -6(R_D \sin \theta_1 \cos \phi_1 - R_A \sin \theta_2 \cos \phi_2) / X_0 + 3\rho_0^2(\Omega_1, \Omega_2) / X_0^2,$$

а в квадратичном члене – лишь слагаемые, порядок которых не выше $(R_{D(A)} / X_0)^2$:

$$6\delta^2(\Omega_1, \Omega_2) = 24(R_D \sin \theta_1 \cos \phi_1 - R_A \sin \theta_2 \cos \phi_2)^2 / X_0^2.$$

Таким образом, для скорости переноса $U(\Omega_1, \Omega_2)$, определяемой выражением (4.67), можем использовать приближение

$$U(\Omega_1, \Omega_2) = \frac{1}{\tau_D} \left[\frac{R_F}{X_0} \right]^6 [1 - 3\delta(\Omega_1, \Omega_2) + 6\delta^2(\Omega_1, \Omega_2)]. \quad (4.78)$$

Представление $U(\Omega_1, \Omega_2)$ в виде (4.78) позволяет осуществить расчет удельной скорости (4.72) в аналитическом виде. Для этого, входящие в (4.77)-(4.78) функции углов Ω_1, Ω_2 удобно выразить через сферические гармоники

$Y_{lm}(\theta_j, \phi_j)$. Далее следует учесть соотношение ортогональности¹ для *присоединенных полиномов Лежандра*, из которого следует, что вклад сферических гармоник с ненулевым m в интеграл (4.72) отсутствует.

Кроме того, на полусфере выполняются следующие равенства для интегралов от полиномов Лежандра $P_l(x)$:

$$C_{nk} = \int_0^1 P_n(x) P_k(x) dx = \begin{cases} 1/(2n+1), & n = k \\ 0, & n - k = 2l, n \neq k \\ \frac{(-1)^{(n+k-1)/2} n! k!}{2^{n+k-1} (n-k)(n+k+1)[(n/2)!((k-1)/2)!]} & n = 2l, \quad k = 2l'+1 \end{cases} \quad (4.79)$$

Связь между нормированными сферическими гармониками $Y_{lm}(\theta, \phi)$ и присоединенными полиномами Лежандра $P_l^{|m|}(\cos \theta)$ устанавливается соотношением

$$Y_{lm}(\theta, \phi) = (-1)^{(m+|m|)/2} \left[\frac{2l+1}{4\pi} \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_l^{|m|}(\cos \theta) \exp(im\phi).$$

С помощью него выражаем фигурирующие в формулах (4.68)-(4.70) и (4.77)-(4.78) синусы и косинусы через сферические гармоники $Y_{lm}(\theta, \phi)$

$$\begin{aligned} 1 &= \sqrt{4\pi} Y_{00}(\theta, \phi), \\ \cos \theta &= \sqrt{4\pi/3} Y_{10}(\theta, \phi), \\ \sin \theta \cos \phi &= \sqrt{2\pi/3} [-Y_{11}(\theta, \phi) + Y_{1-1}(\theta, \phi)], \\ \sin \theta \sin \phi &= -i\sqrt{2\pi/3} [Y_{11}(\theta, \phi) - Y_{1-1}(\theta, \phi)], \\ \sin^2 \theta \cos^2 \phi &= \sqrt{2\pi/15} [Y_{22}(\theta, \phi) + Y_{2-2}(\theta, \phi)] - \sqrt{4\pi/45} Y_{20}(\theta, \phi) + \sqrt{4\pi/9} Y_{00}. \end{aligned}$$

Из данных выражений следует, что вклад в интеграл (4.72) будут давать только постоянные слагаемые $\sim Y_{00}(\theta, \phi)$, а также члены $\cos \theta \sim Y_{10}(\theta, \phi)$ и $\sin^2 \theta \cos^2 \phi$, содержащие $Y_{20}(\theta, \phi)$, Y_{00} .

Оставляя в (4.77) лишь члены, дающие ненулевой вклад в интеграл (4.72), можем записать их совокупность, обозначая ее в виде символической проекции $\hat{\mathbf{P}}_{\text{int}} \rho^{-6}(\Omega_1, \Omega_2)$

¹ Ортогональность полиномов Лежандра по индексу m сохраняется и на полусфере

$$\hat{\mathbf{P}}_{\text{int}} \rho^{-6}(\Omega_1, \Omega_2) = X_0^{-6} \left[\left(1 + 5 \frac{(R_D^2 + R_A^2)}{X_0^2} \right) P_0(\theta_1) P_0(\theta_2) - \right. \\ \left. - 8 \left(\frac{R_D^2}{X_0^2} P_2(\theta_1) P_0(\theta_2) + \frac{R_A^2}{X_0^2} P_0(\theta_1) P_2(\theta_2) \right) + 6 \frac{R_D R_A}{X_0^2} P_1(\theta_1) P_1(\theta_2) \right]. \quad (4.80)$$

Более всего слагаемых от двух сумм (4.76) сохраняется в итоговом интеграле (4.72) благодаря последнему члену в (4.80). Вычисляя интеграл (4.72) по двум полусферам доступных точек, для удельной скорости $K(t)$ переноса энергии получаем

$$K(t) = \frac{1}{\tau_D} \left[\frac{R_F}{X_0} \right]^6 \left[\left(1 + 5 \frac{(R_D^2 + R_A^2)}{X_0^2} \right) - 8 \left(\frac{R_D^2}{X_0^2} \exp(-6\mathcal{D}_1 t) + \frac{R_A^2}{X_0^2} \exp(-6\mathcal{D}_2 t) \right) + \right. \\ \left. + 6 \frac{R_D R_A}{X_0^2} \sum_{l=0}^{\infty} (4l+1) C_{1,2l} \exp[-2l(2l+1)\mathcal{D}_1 t] \sum_{k=0}^{\infty} (4k+1) C_{1,2k} \exp[-2k(2k+1)\mathcal{D}_2 t] \right]. \quad (4.81)$$

На достаточно больших временах $t \gg \mathcal{D}_1^{-1}, \mathcal{D}_2^{-1}$ асимптотику функции $K(t)$ будут определять экспоненты в (4.81) с наименьшими по модулю величинами показателей. В этой связи имеет смысл вычислить на основе (4.79) несколько первых коэффициентов $C_{1,2l}, C_{1,2k}$ с наименьшими значениями индексов $l, k = 0, 1$, а затем перегруппировать слагаемые (4.81), определив, тем самым, новые коэффициенты асимптотических членов (постоянная и экспоненты с наименьшими по модулю показателями). Из (4.79) находим $C_{10} = -1/2$, $C_{12} = -1/8$. Тогда вместо формулы (4.81) можем записать

$$K(t) = \frac{1}{\tau_D} \left[\frac{R_F}{X_0} \right]^6 \left[\left(1 + 5 \frac{(R_D^2 + R_A^2)}{X_0^2} + \frac{3 R_D R_A}{2 X_0^2} \right) - \right. \\ \left. - 8 \left(\frac{R_D^2 - (15/64) R_D R_A}{X_0^2} \exp(-6\mathcal{D}_1 t) + \frac{R_A^2 - (15/64) R_D R_A}{X_0^2} \exp(-6\mathcal{D}_2 t) \right) + \right. \\ \left. + 6 \frac{R_D R_A}{X_0^2} \sum_{l=1}^{\infty} (4l+1) C_{1,2l} \exp[-2l(2l+1)\mathcal{D}_1 t] \sum_{k=1}^{\infty} (4k+1) C_{1,2k} \exp[-2k(2k+1)\mathcal{D}_2 t] \right], \quad (4.82)$$

где в отличие от (4.81) суммирование по l и k начинается с 1. При $t \gg \mathcal{D}_1^{-1}, \mathcal{D}_2^{-1}$ эти суммы могут быть отброшены.

4.7.2 Перенос энергии при движении бокового фрагмента макромолекулы по поверхности полуконуса

В случае движения бокового фрагмента по поверхности полуконуса (рис. 4.48) изложенный метод расчета удельной скорости переноса энергии испытывает несущественные – чисто технические – изменения, оставаясь прежним по сути. Формула (4.68) для квадрата расстояния $\rho(\psi_1, \psi_2)$ между молекулами донор-акцепторной пары в данном случае принимает следующую форму (ψ_1, ψ_2 – углы внутреннего вращения, α_1, α_2 – валентные углы)

$$\begin{aligned} \rho^2(\psi_1, \psi_2) = & (R_D \sin \alpha_1 \cos \psi_1 - X_0 - R_A \sin \alpha_2 \cos \psi_2)^2 + \\ & + (R_D \sin \alpha_1 \sin \psi_1 - R_A \sin \alpha_2 \sin \psi_2)^2 + (R_D \cos \alpha_1 + R_A \cos \alpha_2)^2. \end{aligned} \quad (4.83)$$

Функция Грина $G(\psi_1, \psi_2 | t) = G_D(\psi_1, t)G_A(\psi_2, t)$ задачи диффузионного движения боковых субцепей находится на основе системы уравнений (4.74), начальных условий (4.75) и условий отражения на границах отрезков $[0, \Lambda_j]$. Движение по направляющей дуге конуса одномерно, поэтому выражение для функции Грина $G_M(\psi_j, t)$ находится элементарно

$$G_M(\psi_j, t) = \frac{1}{\Lambda_0} + \frac{2}{\Lambda_0} \sum_{n=1} \exp \left[-\frac{D_j n^2 \pi^2 t}{\Lambda_0^2} \right] \cos \frac{n\pi\psi_j}{\Lambda_0} \cos \frac{n\pi\psi_j}{\Lambda_0}. \quad (4.84)$$

Параметр $\Lambda_j = \eta\pi R_M \sin \alpha_j$ – длина дуги усеченного полуконуса в (4.84) выражен в радианной мере $\Lambda_0 = \Lambda_j / (R_M \sin \alpha_j) = \eta\pi$, $0 < \eta \leq 1$ (коэффициенты диффузии измерены в 1/с), а ψ_{0j} – начальное положение на дуге для концов каждой из субцепей.

В более сложной модели кроме степени свободы ψ_j может быть введена дополнительная степень свободы, связанная с «размораживанием» движения по углу α_j . Изменение этой переменной может осуществляться как в результате случайного «опрокидывания» оси конуса на 180° (триггерный механизм), так и в результате независимой диффузии по углу α_j с коэффициентом диффузии D_j . В последнем случае «эффект полуконуса» игнорируется, то есть на большей части фазы движения с изменением угла α_j рассматривается перемещение боковой ветви цепи по поверхности полного конуса ($\psi_j \in [0, 2\pi]$, $\Lambda_0 = 2\pi$). Дальнейшее развитие модели производится по той же схеме, что и в случае модели полусфер: выражение для $\rho^{-6}(\psi_1, \psi_2)$ (см. (4.83)) раскладывается в ряд по степеням малого параметра $R_M \sin \alpha_j / X_0$. В результате оно будет содержать

различные степени $\sin$ и $\cos$ углов ψ_j . Переход к сферическим гармоникам в этом случае нецелесообразен, и к итоговому результату можно прийти используя лишь только соотношения ортогональности для элементарных гармонических функций. По завершению расчетов получаем выражение для удельной скорости $K(t)$ переноса энергии, аналогичное (4.81)-(4.82).

Для каждой из рассмотренных моделей ограниченной подвижности боковых фрагментов в случае аннигиляции односортовых возбуждений для их плотности $n(t)$ вместо уравнения (4.71) можем записать

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{1}{\tau}n(t) - n^2(t) \iint_{2\pi} U(\Omega_1, \Omega_2) G(\Omega_1, \Omega_2 | t) d^2\Omega_1 d^2\Omega_2. \quad (4.85)$$

Решение уравнения подобного (4.85) уже приводилось ранее в разделе 3.7 (см. (3.107))

$$n(t) = \frac{n(0) \exp[-t/\tau]}{1 + n(0)V(t)}, \quad V(t) = \int_0^t K(t') \exp[-t'/\tau] dt', \quad (4.86)$$

где функция $K(t)$ удельной скорости аннигиляции задается выражением (4.72), или его реализацией в модели полусфер (4.81)-(4.82).

Для кинетики распада возбуждений в результате переноса энергии на акцепторные центры итоговое выражение получаем интегрированием уравнения (4.71)

$$n(t) = n(0) \exp \left[-t/\tau_D - n_A \int_0^t K(t') dt' \right], \quad (4.87)$$

где $K(t)$, по прежнему, задается (4.81)-(4.82) или аналогичными формулами для модели полуконуса.

Таким образом, изложенный в данном разделе подход дает возможность анализа кинетики бимолекулярных фотореакций в случае локализации возбуждений на подвижных фрагментах адсорбированных макроцепей, при условии справедливости теории переноса Ферстера-Галанина. В ситуации, когда движение боковых субцепей является настолько быстрым, что условия применимости теории Ферстера-Галанина не выполнены, необходим расчет скорости переноса вне рамок этой модели [49,50].

Подставляя (4.83), (4.84) в выражение для удельной скорости, аналогичное (4.72), и произведя интегрирование по углам, получаем схожий с (4.81) результат:

$$K(t) = X_0^3 \frac{R_F}{X_0^6} \frac{1}{\tau_D} \left(1 + \frac{24R^2 \sin^2 \alpha}{\pi^2 X_0^2} + \frac{R^2 (24 \sin^2 \alpha - 3(3 + \cos 2\alpha))}{X_0^2} + \right.$$

$$\begin{aligned}
& + \frac{6R}{X_0} \exp[-Dt](\cos\psi_{01} - \cos\psi_{02}) - \frac{42R^2 \sin^2 \alpha}{X_0^2} \exp[-2Dt] \cos\psi_{01} \cos\psi_{02} + \\
& + \frac{12R^2 \sin^2 \alpha}{X_0^2} \exp[-4Dt](\cos(2\psi_{01}) - \cos(2\psi_{02})) - \\
& - \frac{48R^2}{\pi X_0^2} \sum_{k=1}^{\infty} \frac{\exp[-D(2k)^2 t]}{4k^2 - 1} (\cos(2k\psi_{01}) - \cos(2k\psi_{02})) + \\
& + \frac{96R^2 \sin^2 \alpha}{X_0^2 \pi^2} \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{s=1}^{\infty} \frac{\exp[-D(2k)^2 t] \exp[-D(2s)^2 t] \cos(2k\psi_{01}) \cos(2s\psi_{02})}{(4k^2 - 1)(4s^2 - 1)} \Bigg\}.
\end{aligned} \tag{4.88}$$

Выражения (4.86) после подстановке в них (4.88) и несложного интегрирования дают аннигиляционный объем и концентрацию аннигилирующих центров в аналитическом виде, однако, ввиду громоздкости соответствующих выражений, здесь они не приводятся.

4.7.3 Результаты расчета для моделей полусферы и полуконуса

Выбор скорости индуктивно-резонансного переноса энергии теории Ферстера в виде скорости $U(r)$ бимолекулярного реагирования вовсе не означает, что развиваемая кинетическая модель будет описывать только синглет-синглетные переходы в парах реагирующих молекул. Как было отмечено в [40], триплет-синглетный механизм безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения в некоторых красителях с сильным спин-орбитальным взаимодействием (например, эритрозин и подобные ему другие ксантеновые красители) также реализуется за счет диполь-дипольного межмолекулярного взаимодействия. В работе [40] также отмечается, что некоторые эксперименты указывают на ферстеровский механизм передачи энергии при триплет-синглетных переходах в твердых растворах. Таким образом, в проведенных модельных расчетах кинетики переноса и аннигиляции время жизни τ_D возбужденного донорного состояния выбиралось равным либо 700 мкс, что отвечало внутримолекулярному триплет-синглетному переходу $T_1 \rightarrow S_0$, либо 7 нс, что соответствовало синглет-синглетному переходу $S_1 \rightarrow S_0$. Были рассчитаны временные зависимости среднеобъемной концентрации $n(t)$ для двух случаев варьирования параметров модели: 1) коэффициентов вращательной диффузии сегментов макроцепи и 2) начальных концентраций возбужденных доноров. Начальное условие для функции Грина задачи полуконусов выбиралось в виде однородного: $\psi_{i0} |_{t=0} = 0$. В общем случае начальное положение регентов на дуге направляющей полуконуса необходимо выбирать в некоторой произвольной точке дуги, а затем усреднять конечные выражения для локальной кинетики выживания по всем таким положениям, полагая, что все они равнодоступны для появления начального возбуждения. Однако это приводит к значительному усложнению

расчетов. Анализ проведенных расчетов показал, что выбор начального положения в некоторой характерной точке дуги без последующего усреднения дает полезную информацию об особенностях кинетики реакций между ограниченно-подвижными центрами на адсорбированных макроцепях.

Обсудим результаты моделирования кинетики при выборе времени жизни возбужденного состояния донора продолжительностью в 700 мкс. Вначале рассмотрим случай выбора следующей начальной конфигурации системы: $\psi_{01} = \pi, \psi_{02} = 0$. Очевидно, что в этом случае молекулы-реагенты максимально удалены друг от друга и любое их движение по дуге не может развести их еще дальше, увеличив начальное расстояние. Тогда ограниченная диффузия мобильных отрезков макроцепи лишь способствует поставке реагентов в область реакции, т. е. с увеличением коэффициента диффузии скорость реагирования (тушения) растет. Расчет кинетики квазистатической аннигиляции при начальной концентрации возбуждений $6.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ для такой ситуации приведен на рис. 4.50.

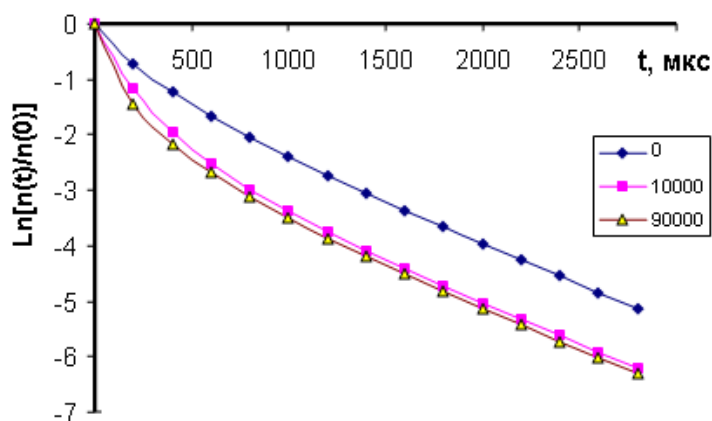


Рис. 4.50 Кинетика распада возбуждений в результате квазистатической аннигиляции при различной подвижности на конфигурационно-доступных дугах и начальной концентрации $6.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $\tau_D = 700$ мкс. Врезка-легенда отражает коэффициенты диффузии, 1/с. Случай максимального начального удаления реагентов

На рис. 4.50 построены графики логарифма концентрации возбужденных центров, нормированной на ее начальное значение $n(0)$. Из графиков видно, что во временном диапазоне 0–600 мкс имеет место явное отклонение их от прямой зависимости, т. е. кинетика $n(t)$ неэкспоненциальна. Это обуславливается вкладом растущего аннигиляционного объема $V(t)$ в (4.85), отвечающим за бимолекулярное тушение. Далее процесс выходит на экспоненту, поскольку, как показал расчет, функция $V(t)$ выходит на асимптоту. Параметром графика является коэффициент диффузии сайта локализации возбуждения по дуге. Хорошо видно, что «включение» диффузии увеличивает скорость тушения, т. е. диффузия поставляет реагенты в наиболее благоприятную для реагирования область. При выбранных начальных условиях задачи подобное поведение кинетических зависимостей рис. 4.50 является разумным. Случай неподвижных реагентов (коэффициент диффузии равен 0) заметно отличается от случаев ненулевой диффузии, в то время как увеличение эффективности миграции не приводит к пропорциональному росту скорости взаимного тушения возбуждений — эффект выходит на насыщение.

Зависимости концентрации возбужденных центров от их начальных значений демонстрировали следующее поведение. При малых значениях начальных концентраций указанные зависимости носили линейный характер, а с увеличением $n(0)$ – сублинейный, с тенденцией выхода на асимптоту. Увеличение скорости миграции способствовало усилению этой тенденции, но лишь до определенных значений коэффициентов диффузии, дальнейший их рост не оказывал влияния в силу уже обсуждавшегося эффекта насыщения. Отметим также, что, концентрация возбужденных доноров, пропорциональна интенсивности их люминесценции (но не замедленной флуоресценции!), а их начальная концентрация – интенсивности возбуждения, поэтому по графикам $n(t | n(0))$ можно производить сравнение с экспериментом по снятию зависимости интенсивности люминесценции от интенсивности накачки, если регистрировать интенсивность люминесценции в некоторый фиксированный момент времени.

Рассмотрим теперь другую характерную ситуацию, обратную рассмотренной ранее, а именно конфигурацию максимально приближенных в начальный момент молекул-люминофоров: $\psi_{01} = 0, \psi_{02} = \pi$. Теперь, в противоположность предыдущему случаю, любое движение по дуге не может свести люминофоры ближе, чем они расположены в начальный момент. В этом случае диффузия может лишь «мешать» взаимодействию, удаляя люминофоры из области реакции. Эта ситуация отражена на кинетических кривых рис. 4.51. Из рисунка 4.51 видно, что с увеличением коэффициента диффузии соответствующая кривая располагается выше кривой с менее выраженной мобильностью реагентов, что отвечает указанному выше уменьшению скорости взаимного тушения с увеличением подвижности партнеров по аннигиляции.

Расчеты, аналогичные приведенным выше, были проведены и для модели полусфер. Также как и для модели полуконусов были рассчитаны кинетические кривые среднеобъемной концентрации $n(t)$ для двух случаев, когда время жизни τ_D выбиралось равным: 1) 700 мкс, что отвечало внутримолекулярному триплет-синглетному переходу $T_1 \rightarrow S_0$, 2) 7 нс, что соответствовало синглет-синглетному переходу $S_1 \rightarrow S_0$. При этом варьировались коэффициенты диффузии и начальные концентрации возбужденных центров. Как отмечалось выше,

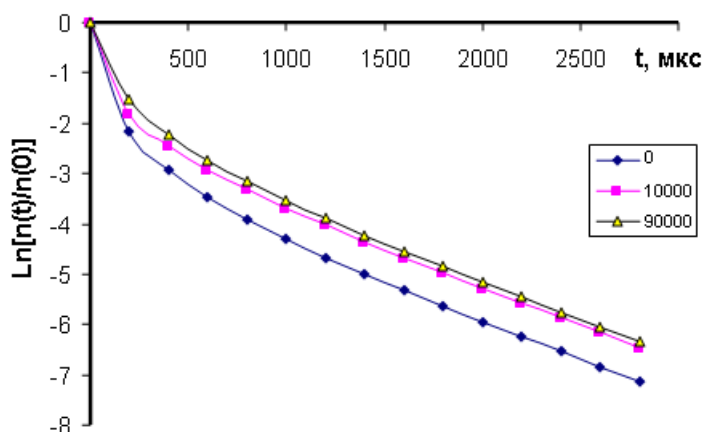


Рис. 4.51 Кинетика распада возбуждений в результате квазистатической аннигиляции при различной подвижности на конфигурационно-доступных дугах и начальной концентрации $6.7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $\tau_D = 700 \text{ мкс}$. Врезка-легенда отражает значения коэффициентов диффузии в $1/\text{с}$. Случай максимального начального сближения реагентов

уменьшение времени жизни не изменяет собственно кинетики тушения, а лишь приводит к эффективному перемасштабированию результирующих кривых затухания. По этой причине, ограничимся приведением только результатов для долгоживущих возбуждений-реагентов.

Для модели полусфер, как и в случае модели полуконусов кинетика распада взаимодействующих возбужденных центров имела отчетливо выраженный неэкспоненциальный характер, отражая вклад бимолекулярного канала дезактивации. Наблюдалась более слабая зависимость кинетики от коэффициента диффузии, по сравнению с моделью полуконусов для аналогичных диапазонов значений параметров моделей. Так и в предыдущей модели имели место эффекты насыщения при высоких значениях коэффициентов диффузии.

Представляется интересным сравнение двух предложенных моделей ограниченной подвижности боковых ветвей адсорбированных макроцепей. Сопоставляя соответствующие кинетические зависимости для данных моделей, обнаруживаем, что их поведение в целом носит схожий характер.

В качестве удобной для сравнения времязависящей характеристики процесса можно использовать увеличивающийся со временем «аннигиляционный объем» (объем тушения), отражающий эффективность бимолекулярного реагирования.

На рис. 4.52, 4.53 построены временные зависимости величины $n_0V(t)$, представляющей собой обезразмеренный «аннигиляционный объем», в модели полусфер и полуконусов соответственно. При увеличении коэффициента диффузии полимерных отростков, а значит и подвижности реагентов-люминофоров, эта величина растет, как и следовало ожидать из соображений общего характера.

Из рис. 4.52, 4.53 видно, что с увеличением времени функция $V(t)$ выходит на асимптоту (о чем уже упоминалось ранее), причем это происходит примерно в одном и том же временном интервале для обеих моделей, что находит достаточно простое объяснение. В самом деле, аннигиляционный объем $V(t)$ растет за счет вовлечения в процесс взаимного тушения все более далеко расположенных возбужденных центров до тех пор, пока не выходит на асимптоту за счет конечного времени жизни возбужденного состояния. Последнее, очевидно, не зависит от характера движения боковой группы полимерной цепи,

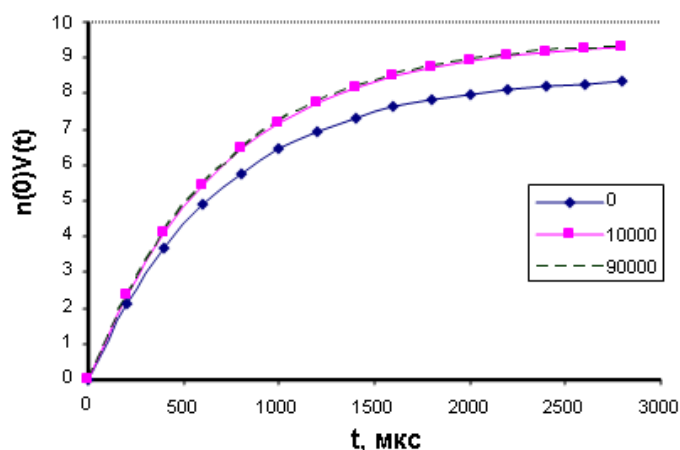


Рис. 4.52 Временные зависимости обезразмеренного аннигиляционного объема для модели полусфер при начальной концентрации $6,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $\tau_D = 700$ мкс. Врезка-легенда отражает значения коэффициента диффузии в $1/\text{с}$.

несущей молекулу-люминофор.

Из сопоставления выбранных в качестве характеристик объемов реагирования хорошо прослеживается также различная чувствительность моделей к изменениям коэффициента диффузии: видно, что объем тушения для модели полуконусов сильнее зависит от коэффициента диффузии. Можно предположить, что последний факт связан с более жестким ограничением смещений при движении по дуге по сравнению с движением по полусфере. В случае движения по полусфере число посещаемых в процессе движения точек велико, т. к. эти точки образуют двумерное множество против одномерного (1D) в случае движения по дуге.

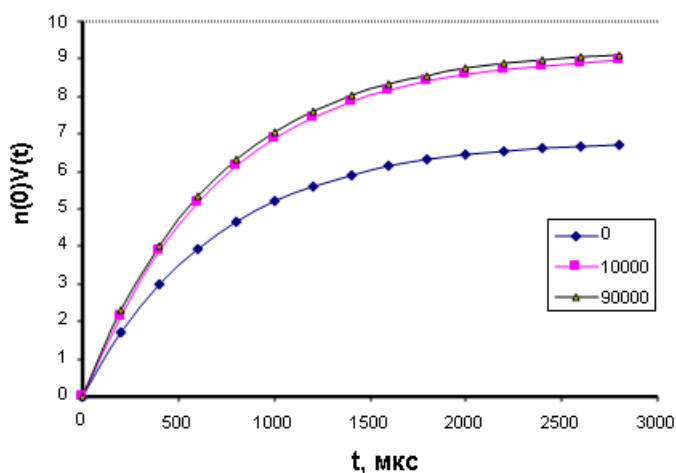


Рис. 4.53 Временные зависимости обезразмеренного аннигиляционного объема для модели полуконусов при начальной концентрации $6,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, $\tau_D = 700 \text{ мкс}$. Врезка-легенда отражает значения коэффициента диффузии в $1/\text{с}$.

Литература к Главе 4

1. *Гросберг А. Ю., Хохлов А.Р.* Статистическая физика макромолекул. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит. 1989. -344 с.
2. *Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М.* Размещение звеньев полимерной цепи в поле гладкой твердой поверхности и в нанополостях пористого сорбента // Вестник ОГУ. 2008. -№6. -С.177-184.
3. *Гудман Ф., Вахман Г.* Динамика рассеяния газа поверхностью. М.: Мир. 1980. - 436 с.
4. *Каплан И.Г.* Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука. 1982. - 312 с.
5. *Бараш Ю.С.* Силы Ван-дер-Ваальса. М.: Наука. 1988. - 344 с.
6. *Кучеренко М.Г.* К вопросу о кинетике молекулярной десорбции. // Вестник ОГУ. 2002. -№5(15). -С. 92-97.
7. *Рудяк В.Я., Краснолуцкий С.Л.* Диффузия наночастиц в разреженном газе // Журнал технической физики. 2002. -Т. 72. -Вып. 7. -С. 13-20.
8. *Кучеренко М.Г., Кручинин Н.Ю.* Адсорбция фрагментов лизоцима на поверхности кристалла кварца. МД-моделирование. Матер. Всеросс. научно-практ. конфер. «Интеграция науки и образование как условие повышения качества подготовки специалистов». Секция 21 «Вопросы фундаментальной и прикладной физики». Оренбург: ОГУ. 2008. -С. 3-11.
9. *Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М., Измоденова С.В., Кручинин Н.Ю.* Влияние структуры полимерной цепи в кислородсодержащих нанополостях пористых сред на кинетику аннигиляционной замедленной флуоресценции красителей // Матер. Международ. конфер. "Фотоника молекулярных наноструктур". Оренбург: ОГУ. 2009. - С. 26-28.
10. *Кучеренко М.Г., Измоденова С.В., Кручинин Н.Ю.* Кинетика бимолекулярных диффузионно-контролируемых фотореакций в приповерхностном слое наночастиц // Матер. Международ. конфер. "Фотоника молекулярных наноструктур". Оренбург: ОГУ. 2009. - С. 29-31.
11. *Кучеренко М.Г., Русинов А.П., Чмерева Т.М., Кислов Д.А., Кручинин Н.Ю., Игнатьев А.А.* Кинетика фотореакций в регулярной пористой наноструктуре с цилиндрическими ячейками, заполненными активаторсодержащими макромолекулами // Оптика и спектроскопия. 2009. -Т. 107. -№3. -С.510-516.
12. *Кучеренко М.Г., Гуньков В.В., Игнатьев А.А., Жолудь А.А., Человечков В.В., Чмерева Т.М.* Кинетика кислородных фотореакций в структурах адсорбированных макроцепей. Матер. Всеросс. научно-практ. конфер. «Вызовы XXI века и образование». Секция 9 «Вопросы фундаментальной и прикладной физики». Оренбург: ОГУ. 2006. -С. 41-48.
13. *Kucherenko M. G., Izmodenova S. V., Kruchinin N. Yu., and Chmereva T. M.* Change in the Kinetics of Delayed Annihilation Fluorescence During Rearrangement of Polymer-Chain Structure in a Nanocavity of a Solid Adsorbent // High Energy Chemistry. 2009. -Vol. 43. -No. 7. -P. 592-598.

14. Кучеренко М.Г., Измоденова С.В., Кручинин Н.Ю., Чмерева Т.М. Изменение кинетики аннигиляционной замедленной флуоресценции при перестройке структуры полимерной цепи в нанополости твердого адсорбента // Сборник трудов Международной конференции «Органическая фотоника» (ICON-RUSSIA 2009), Санкт-Петербург 2009. -С. 103-113.
15. Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М., Измоденова С.В., Кручинин Н.Ю., Подрезова Н.С. Диффузионная кинетика реакций в макроцепных оболочках фуллереновых и тубуленовых ядер // Матер. Всеросс. научно-практ. конфер. «Интеграция науки и практики в профессиональном развитии педагога». Секция 19 «Вопросы фундаментальной и прикладной физики». Оренбург: ОГУ. 2010. -С. 1381-1392.
16. Wiegand S. Thermal diffusion in liquid mixtures and polymer solutions // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. -V.16. -P. R357-R379.
17. Braun D., Libchaber A. Trapping of DNA by Thermophoretic Depletion and Convection // Phys. Rev. Lett. 2002. -V. 89. -№ 18. -P. 1-4.
18. Berend-Jan de Gans, Kita Rio, Wiegand S., Luettmmer-Strathmann J. Unusual Thermal Diffusion in Polymer Solutions // Phys. Rev. Lett. 2003. -V. 91. -№ 24. -P. 1-4.
19. Braun D., Libchaber A. Thermal force approach to molecular evolution // Phys. Biol. 2004. -V. 1. -P. 1-8.
20. Debuschewitz C., Köhler W. Molecular Origin of Thermal Diffusion in Benzene 1 Cyclohexane Mixtures // Phys. Rev. Lett. 2001. -V. 87. -№5. -P.1-4.
21. Reith D., Müller-Plathe F. On the nature of thermal diffusion in binary Lennard-Jones liquids // J. Chem. Phys. 2000. -V. 112. -№5. -P. 2436-2443.
22. Rauch J., Köhler W. Collective and thermal diffusion in dilute, semidilute, and concentrated solutions of polystyrene in toluene // J. Chem. Phys. 2003. -V. 119. -№22. -P. 11977-11988.
23. Щукин Е.Р., Карева Н.Н., Яламов Ю.И., Шулиманова З.Л. Термофоретический перенос в двухкомпонентных газах умеренно крупных сферических и цилиндрических частиц // Журнал технич. физики. 1999. -Т. 69. -№8. -С. 21-27.
24. Дьяконов С.Н., Ефремов Э.В., Морозов А.А. Влияние коэффициента испарения на термофорез летучей однокомпонентной капли в бинарной смеси газов // Журнал технич. физики. 2002. -Т. 72. -№3. -С. 11-16.
25. Кучеренко М.Г., Русинов А.П., Человечков В.В. Лазерная термическая интенсификация молекулярных реакций в микропорах. // Труды международной научно практической конференции «Вызовы XXI века и образование». Секция 9. Оренбург.: ОГУ. 2006. -С.35-40.
26. Чмерева Т.М., Кучеренко М.Г. Учет термодиффузии в кинетике реакций кислорода с красителями, адсорбированными полимерными наноструктурами // Тез. докл. XIX Симпозиума "Современная химическая физика". Туапсе, 2007. -С. 108.
27. Ферцигер Дж., Канер Г. Математическая теория процессов переноса в газах. М.: Мир. 1976. -554 с.

28. Гинзбург И.П. Трение и теплопередача при движении смеси газов. Л.: Изд-во ЛГУ. 1975. - 278 с.
29. Будак Б.М., Самарский А.А., Тихонов А.Н. Сборник задач по математической физике. М.: Наука. 1979. - 686 с.
30. Кучеренко М.Г. О кинетике реакции синглетного кислорода с неподвижными сенсibilизаторами // Хим. физика. 2001. - Т. 20. - №3. - С. 31-36.
31. Кучеренко М.Г. Кинетика нелинейных фотопроцессов в конденсированных молекулярных системах. Оренбург: ОГУ. 1997. - С. 386.
32. Кучеренко М.Г., Гуньков В.В., Чмерева Т.М. Модель переноса энергии электронного возбуждения с участием молекулярного кислорода на поверхности твердого сорбента // Хим. физика. 2006. - Т. 25. - № 8. С. 95-102.
33. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т.1 Механика. М.: Наука, 1988, - 216с.
34. Чмерева Т.М., Кучеренко М.Г. Использование анизотропных потенциалов Леннарда-Джонса для расчетов температурной зависимости термодиффузионного фактора в модели газа Лоренца. // Труды всеросс. научно-практич. конфер. «Развитие университетского комплекса как фактор повышения инновационного и образовательного потенциала региона», секция 16. Оренбург: ОГУ. 2007. - С. 60-65
35. Лакович Дж. Основы флуоресцентной спектроскопии. М.: Мир. 1986. - 496 с.
36. Секацкий С.К., Летохов В.С. Сканирующая оптическая микроскопия нанометрового разрешения с резонансным возбуждением флуоресценции образцов от одноатомного возбужденного центра // Письма в ЖЭТФ. 1996. - Т. 63. - Вып. 5. - С. 311-315.
37. Day Richard N., Periasamy Ammasi, Schaufele Fred Fluorescence Resonance Energy Transfer Microscopy of Localized Protein Interactions in the Living Cell Nucleus // METHODS. 2001. - V. 25. - P. 4-18.
38. Forster Th. Ann. Phys. 1948. - V. 2. - №1-2. - P. 55-75.
39. Dexter D.L. A theory of sensitized luminescence in solids // J. Chem. Phys. 1953. - V. 21. - №5. - P. 836-850.
40. Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения // Ленинград: Наука. 1977. - 311 с.
41. Агранович В.М., Галанин М.Д. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. М.: Наука. 1978. - 384 с.
42. Yokota M., Tanimoto O. J. Phys. Soc. Japan. 1967. - V. 22. - P. 779.
43. Кучеренко М.Г., Игнатьев А.А., Жолудь А.А. Люминесценция органических молекул, связанных с полимерными цепями в жидких растворах: кинетика переноса энергии к тушителям и квантовый выход свечения, управляемые конформационными переходами // Вестник ОГУ. 2004. - №4. - С. 121-131.
44. Кучеренко М.Г., Жолудь А.А., Игнатьев А.А. Учет конформационной подвижности макромолекул при анализе сигналов люминесцентных зондов // Биофизика. 2006. - Т. 51. - №1. - С. 44-56.

45. Кучеренко М.Г., Кручинин Н.Ю., Чмерева Т.М. Кинетика квазистатического тушения возбужденных центров приповерхностного слоя сегментами макромолекулярных цепей в нанопорах и вблизи наночастиц // Вестник ОГУ. 2010. -№ 5. -С. 124-135.
46. Кучеренко М.Г., Кручинин Н.Ю., Чмерева Т.М. Кинетика резонансного переноса энергии в нанокompозитных системах с флуктуирующими конфигурационными параметрами // Материалы XII международной конференции «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы». Ульяновск: УлГУ. 2010. -С. 90-91.
47. Александров И.В. Теория магнитной релаксации. М.: Наука. 1975. - 400 с.
48. Базаров И.П., Геворкян Э.В., Николаев П.Н. Неравновесная термодинамика и физическая кинетика. М.: МГУ. 1989. - 240 с.
49. Кучеренко М.Г. Перенос энергии электронного возбуждения между фрагментами полимерной цепи в пределе быстрых конформационных переходов // Вестник ОГУ. 2005. -№5. - С. 90-97.
50. Кучеренко М.Г., Степанов В.Н. Экситонные процессы в полимерных цепях. 2005. Оренбург: ОГУ. -160 с.

Глава 5

Перенос энергии между адсорбатами поверхностными возбуждениями

В последние годы в связи с развитием нано- и молекулярной электроники, особое внимание уделяется процессам, протекающим на поверхности твердого тела, так как размер изучаемых объектов становится сравнимым с молекулярным кластером. А в таких малых системах поверхностные явления очень актуальны. Появление сканирующих микроскопов позволяет экспериментально разрешать положение молекул на различных поверхностях. Кроме того оптические микроскопы ближнего поля позволяют проводить и спектральную селективность адсорбированных молекул. В работе [1] показано, что поле переменного диполя, наведенное светом на конце зонда микроскопа ближнего поля, обеспечивает его более высокую разрешающую способность (20 - 50 нм) по сравнению с обычным оптическим микроскопом. Сканирующий оптический микроскоп с разрешающей способностью до нескольких нанометров предложен в работе [2]. Принцип его действия основан на диполь-дипольной передаче энергии от молекулы донора, находящейся на острие иглы, к флуоресцирующей молекуле образца. В связи с этим особенную актуальность приобретает рассмотрение механизмов передачи энергии электронного возбуждения между молекулами, находящимися вблизи поверхности твердого тела. Как известно [3] диэлектрические свойства подложки сильно влияют на затухание электронно-возбужденных состояний адсорбатов. Если молекулы или атомы находятся вблизи шероховатых поверхностей металлов или вблизи наночастиц, то имеет место увеличение скорости запрещенных переходов [4], изменение скорости спонтанного излучения атомов [5], значительный рост сечения комбинационного рассеяния [6]. В рамках классического подхода эти наблюдаемые эффекты объясняются изменением дипольного момента осциллятора, которым моделируется атом, вблизи нанотела (шероховатости) [7]. Осциллятор с дипольным моментом $\mathbf{d}_0$ поляризует нанообъект, в результате этого возникает наведенный дипольный момент атома $\delta \mathbf{d}$, и скорость спонтанного излучения определяется суммарным моментом «атом + нанотело» $\mathbf{d}_{tot} = \mathbf{d}_0 + \delta \mathbf{d}$. Гигантское комбинационное рассеяние объясняется усилением напряженности электрического поля электромагнитной волны вблизи нанообъектов, т.е. в месте расположения адсорбата.

Однако, даже плоская поверхность влияет на тушение электронно- и колебательно-возбужденных адсорбционных состояний. В работе [8] измерялось время жизни флуоресцирующих молекул красителя, содержащих ионы Eu^{3+} , в зависимости от расстояния до серебряной подложки. Время жизни молекулы вблизи поверхности равно времени жизни изолированной молекулы τ_0 только

на больших расстояниях от подложки. На расстояниях 100-500 нм наблюдаются сильные осцилляции около значения τ_0 , которые объясняются интерференцией волны, излученной диполем молекулярного осциллятора, и волны, отраженной от металлической поверхности. На указанных расстояниях дезактивация возбужденных молекул осуществляется путем испускания фотонов. Если расстояние между молекулой и подложкой уменьшается до нескольких нанометров, время жизни возбужденной молекулы резко падает. Это связано с появлением нового канала – безызлучательного переноса энергии к подложке [3].

Таким образом, энергия возбуждения адсорбированной молекулы может безызлучательно передаваться твердому телу с образованием поверхностных плазмонов в металле или поверхностных экситонов в молекулярном кристалле. Кроме того, в работах [9-12] говорится о возможном увеличении скорости безызлучательного переноса энергии от донора к акцептору, которые адсорбированы наносистемами разной геометрии: металлической наночастицей, плоской слоистой структурой, металлической сферой с диэлектрической оболочкой, диэлектрическим цилиндром.

В данной главе мы рассмотрим безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения между адсорбатами посредством элементарных возбуждений среды.

5.1 Экситонная передача энергии между адсорбатами

5.1.1 Перенос энергии с участием виртуальных экситонов

Виртуальные возбуждения уровней молекул среды. Приближение эффективной массы экситона вблизи дна экситонной зоны. Триплет-триплетная и синглет-синглетная передачи энергии в рамках теории возмущений.

Поверхность кристалла представляет собой не только его границу, но и область, где существенно меняется межмолекулярное взаимодействие. Вследствие этого поверхностный слой обладает иными диэлектрическими свойствами, чем объем кристалла, и в нем могут возникать поверхностные возбуждения - экситоны. Поверхностные экситоны наблюдались при отражении поляризованного света от граней кристалла антрацена при гелиевых температурах [13,14]. Авторами было показано, что поверхностные экситоны образуются не на всякой поверхности, а лишь в том случае, когда изменение потенциала взаимодействия между молекулами в поверхностном слое по отношению к глубинному велико по сравнению с матричным элементом резонансного взаимодействия в данном направлении. Т.е. вероятность передачи энергии между молекулами в поверхностном слое значительно больше, чем между слоями. Другими словами, в направлении, перпендикулярном слою, экситонная полоса должна быть узкой.

Возбужденная адсорбированная молекула в результате взаимодействия с молекулами поверхности может передать им энергию, другими словами породить поверхностные экситонные состояния. Если энергия возбуждения адсорбированной молекулы попадает в экситонную зону молекулярного кристалла, то процесс передачи энергии можно рассматривать как движение реального экситона от донора к акцептору. Если нет, то возможно взаимодействие между последними через виртуальные возбуждения уровней молекул среды [15]. На время $\tau \sim \hbar/\Delta$ возбужденное состояние донора может породить виртуальные экситоны (Δ – «энергетический дефицит» – разница между уровнем донора и краем экситонной зоны). Если за это время экситон успевает дойти до акцептора, передача энергии может иметь место.

Перенос энергии с участием виртуальных экситонов в рамках теории возмущений был рассмотрен в работах [15,16]. Параметром малости теории служило отношение энергии взаимодействия молекул примеси с молекулами среды к энергии взаимодействия между молекулами среды. Согласно автору [16] взаимодействие между донором и акцептором через виртуальные экситоны приводит к смещению уровня возбуждения примеси $E_D(E_A)$ на величину δE_D , значительно меньшую расстояния Δ между ним и краем экситонной зоны (рис. 5.1). Величиной этого смещения определяется матричный элемент перехода возбуждения с донора на акцептор

$$|W_{DA}| = \left(1 + \sum_k \frac{|V_D(\mathbf{k})|^2}{(E_D - \varepsilon_k)^2} \right)^{-1/2} \left(1 + \sum_k \frac{|V_A(\mathbf{k})|^2}{(E_A - \varepsilon_k)^2} \right)^{-1/2} \left| \sum_k \frac{V_D^*(\mathbf{k})V_A(\mathbf{k})}{E_D - \varepsilon_k} \right|, \quad (5.1)$$

где $V_{D,A}(\mathbf{k}) = \langle \Psi_{\mathbf{k}} | \hat{V}_{D,A} | \Psi_{D,A} \rangle$ – матричные элементы взаимодействия атомов примесей с атомами кристалла, связывающие возбужденные состояния примесей и кристалла, ε_k – энергия экситона отсчитанная от основного (электронно невозбужденного состояния кристалла), суммирование по волновому вектору

$\mathbf{k}$ происходит в пределах первой зоны Бриллюэна. В одномерном и трехмерном случаях зависимость $|W_{DA}|$ от расстояния R_{DA} между донором и акцептором является экспоненциальной и возникает из последнего множителя (5.1) [16]. В частности, в одномерном случае для экситонного спектра использовалось выражение [17]

$$\varepsilon_k = E_0 - \varepsilon_0 \cos(kd),$$

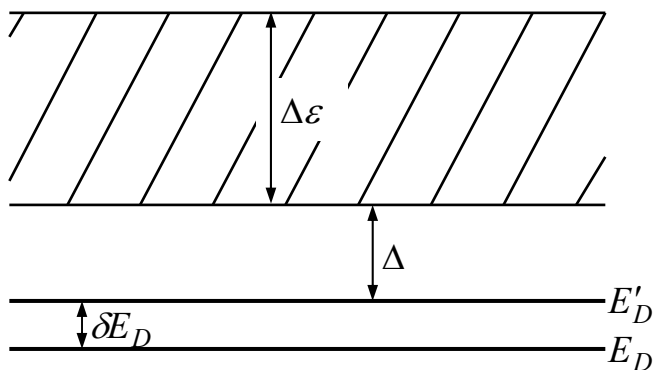


Рис. 5.1 Схема взаимного расположения электронно-возбужденного уровня энергии адсорбата и экситонной зоны.

где $2\varepsilon_0$ – ширина экситонной зоны, $-\pi/d \leq k \leq \pi/d$, d – период одномерной структуры, например, полимерной цепочки. Для матричных элементов взаимодействия атомов примесей с атомами кристалла предполагалась периодическая зависимость

$$V_D(k) = \frac{1}{\sqrt{N}} v_D \exp(ikR_D), \quad V_A(k) = \frac{1}{\sqrt{N}} v_A \exp(ikR_A).$$

Замена суммирования по k в (5.1) интегрированием и предположение, что $\varepsilon_0 \gg \Delta$, где $\Delta = E_0 - \varepsilon_0 - E_D$ – разница энергий между дном экситонной зоны и уровнем примеси, дают

$$|W_{DA}| = \frac{|v_D||v_A|}{\sqrt{2\varepsilon_0}\Delta} \left[1 + \frac{|v_D|^2}{2\sqrt{2\varepsilon_0}^{1/2}\Delta^{3/2}} \right]^{-1/2} \left[1 + \frac{|v_A|^2}{2\sqrt{2\varepsilon_0}^{1/2}\Delta^{3/2}} \right]^{-1/2} \exp\left\{ -\frac{R_{DA}}{d} \sqrt{2\Delta/\varepsilon_0} \right\}.$$

Проделанные автором [16] расчеты для трехмерного случая основаны на приближении эффективной массы экситона μ и приводят к следующей формуле для матричного элемента передачи энергии

$$|W_{DA}| = \frac{2\hbar\sqrt{\Delta}}{\sqrt{\mu}} \frac{1}{n} \left| \sum_i \exp(ik_{0i} \mathbf{R}_{DA}) \right| \frac{1}{R_{DA}} \exp\left(-R_{DA} \frac{\sqrt{2\mu\Delta}}{\hbar} \right),$$

где n – число минимумов экситонной зоны, суммирование проводится по всем минимумам экситонной зоны. При выводе этой формулы предполагалось, что эффективная масса экситона изотропна, $v_{D,A}(\mathbf{k}_{0i})$ одинаковы для всех $\mathbf{k}_{0i}$ и достаточно велики, а также равны все Δ_i . Как видно из формулы, если имеется несколько минимумов в экситонной зоне, то вклады от них интерферируют.

Рассмотрим теперь передачу энергии между молекулами донора и акцептора, которые адсорбированы поверхностью кристалла. Данный двумерный случай не исследован в работе [16]. При триплет-триплетной передаче, как известно [17-18], ограничиваются рассмотрением только ближайших соседей в кристалле. Тогда для описания структуры поверхностной экситонной зоны можно использовать приближение эффективной массы экситона вблизи дна зоны. Разложив энергию экситона в ряд вблизи минимума, приняв, для простоты, равными главные значения тензора эффективной массы и заменив в (5.1) суммирование интегрированием, получаем следующее выражение для матричного элемента переноса энергии с донора на акцептор

$$|W_{DA}| = \frac{S\mu|v_D||v_A|}{\pi\hbar^2} \left[1 + \frac{S\mu|v_D|^2}{2\pi\hbar^2\Delta} \right]^{-1/2} \left[1 + \frac{S\mu|v_A|^2}{2\pi\hbar^2\Delta} \right]^{-1/2} K_0\left(\frac{R_{DA}\sqrt{2\mu\Delta}}{\hbar} \right), \quad (5.2)$$

где $K_0(x)$ – функция Макдональда, μ – эффективная масса экситона, $v_{D,A}$ – матричный элемент, содержащий операторы диполь-дипольного и обменного взаимодействия молекулы примеси с молекулами среды, S – площадь элементарной ячейки поверхности кристалла.

Формула (5.2) в случае $v_A, v_D \gg \hbar\sqrt{\Delta/\mu S}$ и большого расстояния между донором и акцептором преобразуется к виду

$$|W_{DA}| = \left[\frac{\sqrt{2\Delta^3} \pi \hbar}{R_{DA} \sqrt{\mu}} \right]^{1/2} \exp \left[-\frac{R_{DA} \sqrt{2\mu\Delta}}{\hbar} \right]. \quad (5.3)$$

Таким образом, и в двумерной системе для матричного элемента $|W_{DA}|$ получается экспоненциальная зависимость от расстояния между донором и акцептором.

Чтобы определить вероятность передачи энергии в единицу времени от донора к акцептору, необходимо сделать предположение, имеющее экспериментальное обоснование: скорость переноса возбуждения с энергией E_D значительно меньше скорости установления равновесной населенности колебательных подуровней данного электронного состояния, благодаря взаимодействию примеси с фононами решетки. Таким образом, вычисленная для конкретной частоты перехода вероятность передачи энергии должна быть термодинамически усреднена по всевозможным энергиям перехода донора из возбужденного состояния в основное [16]

$$U_{DA} = \frac{2\pi}{\hbar} \int |W_{DA}|^2 \rho_D(\Delta) \rho_A(\Delta) d\Delta,$$

где $\rho_D(\Delta), \rho_A(\Delta)$ – числа переходов при дезактивации донора и возбуждении акцептора, соответственно, отнесенные к единичному энергетическому интервалу. Для получения оценочных соотношений можно использовать тот факт, что по порядку величины эти числа совпадают с обратными энергетическими ширинами полос испускания донора и поглощения акцептора

$$\rho_D(\Delta) \approx 1/\delta E_D^{rad}, \quad \rho_A(\Delta) \approx 1/\delta E_A^{abs}.$$

Тогда

$$U_{DA} = C \frac{2\pi}{\hbar} \frac{1}{\delta E_D^{rad} \delta E_A^{abs}} \int_{\Delta_{min}}^{\Delta_{max}} |W_{DA}(\Delta)|^2 d\Delta, \quad (5.4)$$

Здесь $\Delta_{max}, \Delta_{min}$ – энергетические щели от края экситонной полосы поглощения до границ перекрытия полосы испускания донора с полосой поглощения акцептора, C – коэффициент порядка единицы, $\delta E_D^{rad}, \delta E_A^{abs}$ – энергетические шири-

ны полос испускания донора и поглощения акцептора.

Таким образом, пользуясь (5.4), для вероятности передачи энергии в единицу времени от донора к акцептору посредством виртуальных поверхностных экситонов получаем формулу

$$U_{DA} = C \frac{2\pi^2 \hbar}{R_{DA}^2 \mu \delta E_D^{rad} \delta E_A^{abs}} \left(\Delta_{\min}^2 \exp \left[-\frac{2R_{DA} \sqrt{2\mu \Delta_{\min}}}{\hbar} \right] - \Delta_{\max}^2 \exp \left[-\frac{2R_{DA} \sqrt{2\mu \Delta_{\max}}}{\hbar} \right] \right). \quad (5.5)$$

Для сравнения укажем, что в одномерном случае предэкспоненциальный множитель содержит R_{DA}^{-1} и $\Delta^{5/2}$, а в трехмерном случае – R_{DA}^{-3} и $\Delta^{3/2}$.

Формула (5.5) получена в приближении малости расстояния между энергией возбуждения адсорбата и дном экситонной зоны по сравнению с ее шириной. Однако, как указано в работах [19,20], в молекулярных кристаллах ароматических углеводородов зоны триплетных экситонов достаточно узкие. Например, в кристалле антрацена ширина зоны порядка 40 см^{-1} . Поэтому Δ должно быть малым, несколько обратных сантиметров, что находится на пределе экспериментальной точности определения энергии адсорбата. Условию $\Delta \ll \Delta \varepsilon$ лучше удовлетворяют синглетные экситонные состояния, для которых ширина зоны несколько сотен см^{-1} . Как известно [21, 22], в кристалле антрацена ее величина составляет $\sim 700 \text{ см}^{-1}$.

Рассмотрим ситуацию, когда энергия возбуждения донора близка к зоне синглетных экситонов. У таких экситонов энергия зависит не только от величины волнового вектора $\mathbf{k}$, но и от его направления. При малых $\mathbf{k}$ энергию можно представить в виде двух частей, одна из которых квадратична по $\mathbf{k}$, а вторая зависит от угла φ , задающего направление волнового вектора [18]. По аналогии с объемным случаем [17] в антрацене энергию можно записать как

$$\varepsilon_{\mathbf{k}} = \sum_{\alpha=x,y} \frac{\hbar^2}{2\mu_{\alpha}} (\mathbf{k})_{\alpha}^2 + A \cos^2 \varphi,$$

где A – параметр одного порядка величины с шириной экситонной зоны, φ – угол между волновым вектором $\mathbf{k}$ и базисным вектором решетки $\mathbf{b}$, который по направлению совпадает с дипольным моментом перехода. В этом случае последний сомножитель в (5.1) может быть найден лишь путем численного интегрирования.

Нами были проведены расчеты вероятности передачи энергии с донора на акцептор для двух случаев: параллельного переноса, когда вектор $\mathbf{R}_{DA}$ параллелен вектору дипольного момента перехода, и в случае, когда указанные

векторы перпендикулярны. Для простоты главные значения тензора эффективной массы экситона считались одинаковыми и оценивались по формуле [18]

$$\mu = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2 \Delta \varepsilon a^2},$$

где a – период решетки.

Результаты расчетов вероятности U_{DA} представлены на рис. 5.2. Вычисленные значения изображены квадратиками для параллельного переноса и кружками для перпендикулярного. В случае параллельного переноса результаты расчетов хорошо аппроксимируются степенной зависимостью $R_{DA}^{-2.3}$

(сплошная кривая на рисунке). В случае перпендикулярного переноса приемлема экспоненциальная аппроксимация $e^{-0.8R}$ (штриховая кривая).

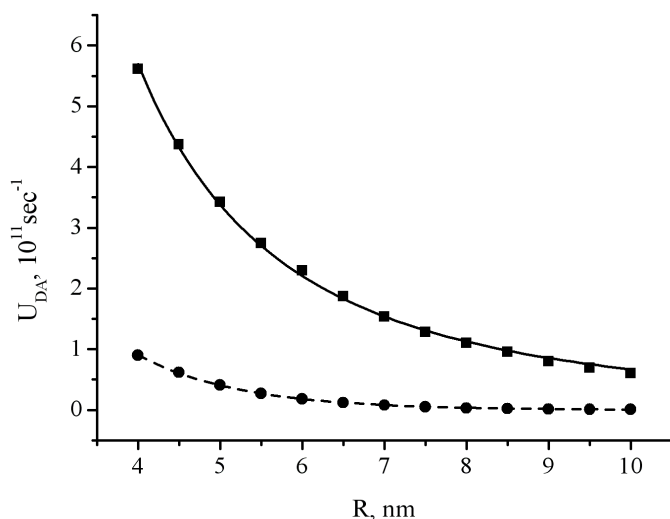


Рис. 5.2 Зависимость вероятности в единицу времени синглет-синглетной передачи энергии от расстояния между адсорбатами для параллельного (сплошная кривая) и перпендикулярного (штриховая кривая) переносов. Графики получены при следующих значениях параметров $\Delta \varepsilon = 700 \text{ см}^{-1}$, $a = 0.8 \text{ нм}$, $A = 220 \text{ см}^{-1}$, $\Delta_{\min} = 10 \text{ см}^{-1}$, $\delta E_D^{\text{rad}} = \delta E_A^{\text{abs}} = 40 \text{ см}^{-1}$, $\Delta_{\max} = 40 \text{ см}^{-1}$.

Таким образом, проделанные вычисления показывают, что процесс передачи энергии между адсорбатами через виртуальные коллективные возбуждения молекул среды, моделирующие влияние поверхности, происходит с вероятностью, зависящей экспоненциально от расстояния между донором и акцептором для триплет-триплетной передачи, и с вероятностью, уменьшающейся с расстоянием по степенному закону, для синглет-синглетного параллельного переноса и по экспоненциальному закону для перпендикулярного переноса.

5.1.2 Передача энергии при быстрой миграции экситонов

Математическая модель безызлучательной передачи энергии к примесным центрам на поверхности в случае быстрой миграции виртуальных или реальных экситонов, приводящей к многократному изменению расстояния между центрами локализации возбуждений. Вероятность перехода в единицу времени, индуцированного шумовым возмущением. Расчет корреляционной функции с помощью переходной плотности условной вероятности.

Если поверхностные экситоны, образованные в окрестности донорного адсорбата, быстро мигрируют к месту локализации акцептора, но могут поглощаться последним лишь дистанционно на расстоянии R , с некоторой конечной вероятностью, формируется специфический режим переноса, связанный с многократным изменением расстояния R за время жизни поверхностного экситона. Аналогичная задача уже рассматривалась нами ранее [23] применительно к одномерному случаю дистанционного энергетического переноса в полимерных цепях. Тогда стохастическая модуляция радиуса R происходила либо в результате конформационных переходов в макромолекуле, либо за счет ограниченной миграции одномерных экситонов, “запертых” на участке полимерной цепи, вследствие энергетических барьеров, образованных дефектами структуры [24].

Молекулы, адсорбированные на поверхности кристалла, деформируют решетку в окрестности центра адсорбции. Это приводит к возникновению зоны экситонной недоступности с характерным радиусом R_a , от границ которой экситоны отражаются и продолжают мигрировать по поверхности, если не происходит их поглощения адсорбатом-акцептором.

При построении теоретической модели процесса будем исходить из выражения для вероятности перехода в единицу времени U_ω , индуцированного шумовым возмущением $W_0 f(t)$ [25], где $f(t)$ – стационарный случайный процесс, а W_0 – не зависящий от времени оператор возмущения. Скорость U_ω определяется спектральной плотностью $J(\omega_{if})$ шума $W_0 f(t)$ на частоте перехода $\omega_{if} = (E_f - E_i)/\hbar$ в бимолекулярной системе ($E_f = E_D + E_A^*$, $E_i = E_D^* + E_A$ – энергии конечного и начального состояний донор-акцепторной пары, символ * относится к возбужденному состоянию):

$$U_\omega = \frac{2\pi |W_{if}|^2}{\hbar^2} J(\omega_{if}); \quad J(\omega_{if}) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} B(t) \exp(i\omega_{if}t) dt. \quad (5.6)$$

Таким образом, ω_{if} представляет собой частоту отстройки от точного резонанса $E_f - E_i = 0$. Функция $B(t) = \langle f(t+t')f(t') \rangle$ в (5.6) – смешанный момент второго порядка, совпадающий с временной корреляционной функцией для $f(t)$ в случае равного нулю среднего $\langle f(t) \rangle = 0$. Эффективную скорость переноса $U(R)$ определим как усредненную по ансамблю отстроенных от резонанса донор-акцепторных пар величину

$$U(R_{DA}) = \frac{2\pi}{\hbar^2} \iint |W_{if}(E_i, E_f)|^2 J(E_f - E_i) g(E_f) g(E_i) dE_f dE_i, \quad (5.7)$$

где $g(E_j)$ – функция распределения по энергиям для j -го бимолекулярного со-

стояния. Подынтегральный множитель $|W_{if}(E_i, E_f)|^2$ выражается через факторы Франка-Кондона внутридонорных (F_D) и внутриакцепторных (F_A) переходов $E_D^* \rightarrow E_D$, $E_A \rightarrow E_A^*$. Если функции $g(E_j)$ отвечают равновесным распределениям, величина $|W_{if}(E_i, E_f)|^2$ определяется интегралом перекрытия радиационных спектров реагентов. Таким образом, для нахождения отождествляемой с наблюдаемой величиной скорости переноса $U(R_{DA})$ необходимо вычислить матричные элементы $W_{if}(E_i, E_f) = \langle i | W_0 | f \rangle$ нестохастического фактора оператора возмущения между начальным i и конечным f стационарными квантовыми (электронно-колебательными) состояниями системы; определить смешанный момент второго порядка $B(t) = \langle f(t+t')f(t') \rangle$ для случайного процесса $f(t)$; рассчитать спектральную плотность $J(\omega_{if})$ шума $f(t)$ на частоте перехода ω_{if} как фурье-образ временного коррелятора (смешанного момента) $B(t)$; наконец, усреднить скорость $U_\omega(R_{DA})$ перехода при фиксированной отстройке по энергиям начального и конечного состояний пар реагентов. Получаемая в результате величина $U(R_{DA})$ может быть использована в дальнейшем для построения кинетической модели переноса энергии между адсорбатами.

Рассмотрим индуктивно – резонансный процесс безызлучательной передачи возбуждения, управляемый диполь-дипольным взаимодействием в донор-акцепторной паре. В результате генерации поверхностного экситона донор дезактивируется и взаимодействующую пару составляют частицы «экситон-акцептор». Обозначим за μ_1 вектор дипольного момента некогерентного экситона, блуждающего по поверхностным узлам решетки подобно броуновской частице, а за μ_2 – вектор дипольного момента акцептора.

При стохастическом изменении расстояния r между диполями величина взаимодействия изменяется случайным образом. В рассматриваемом случае $r(t) = R_a + \delta r(t)$, где $\delta r(t)$ – случайные изменения расстояния между диполями, а $r(t)$ – текущее значение этого расстояния. Тогда гамильтониан диполь-дипольного взаимодействия удобно записать в виде

$$W = \frac{\mu_1 \mu_2}{[R_a + \delta r(t)]^3} \chi, \quad (5.8)$$

где χ – угловой фактор.

Квадрат матричного элемента перехода $\left| \langle i | \hat{W}_0 | f \rangle \right|^2 = |W_0^{if}|^2$ принимает вид

$$|W_0^{if}|^2 = \frac{|\mu_1^{if}|^2 |\mu_2^{if}|^2}{[R_a + \delta r(t)]^6} \chi^2 F_D(E_D^*, E_D) F_A(E_A, E_A^*). \quad (5.9)$$

Заметим, что среднее по реализациям случайных значений $\langle r^{-3} \rangle \neq 0$. Для организации случайного процесса $\delta\eta(t)$ с нулевым средним необходимо вычесть из шума $r^{-3}(t)$ стационарное среднее $\langle r^{-3} \rangle = 1/\bar{r}^3$:

$$W = W_0 f(t) = \frac{\mu_1 \mu_2}{\bar{r}^3} \chi[1 + \delta\eta(t)],$$

$$\delta\eta(t) = \eta(t) - 1 = [\bar{r}/r(t)]^3 - 1.$$

Ниже будет показано, что $\bar{r} \sim R_{DA}$ и в частности можно обеспечить $\bar{r} = R_{DA}$. Тогда вероятность в единицу времени $U_\omega(R_{DA})$ (скорость перехода при фиксированной отстройке от резонанса) для донор-акцепторной передачи энергии электронного возбуждения может быть записана в соответствии с (5.6) в следующем виде

$$U_\omega(R_{DA}) = \frac{|\mu_1^{if}|^2 |\mu_2^{if}|^2}{\hbar^2 R_{DA}^6} F_D F_A \chi^2 \int_0^\infty [1 + \langle \delta\eta(t) \delta\eta(0) \rangle] \exp[i\omega_{if} t] dt, \quad (5.10)$$

где корреляционная функция вида $\langle \delta\eta(t) \delta\eta(0) \rangle$ определяется интегралом

$$\langle \delta\eta(t) \delta\eta(0) \rangle = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \delta\eta(r) \delta\eta(r') G(r, r' | t, 0) P(r'), \quad (5.11)$$

в котором $G(r, r' | t, 0)$ – переходная плотность условной вероятности и $P(r')$ – начальное распределение экситонов.

С учетом соотношения $\langle \delta\eta(t) \delta\eta(0) \rangle = \langle \eta(t) \eta(0) \rangle - 1$, удобнее вычислять

$$\langle \eta(t) \eta(0) \rangle = \left\langle \left(\frac{\bar{r}}{r(t)} \right)^3 \left(\frac{\bar{r}}{r(0)} \right)^3 \right\rangle$$

вместо $\langle \delta\eta(t) \delta\eta(0) \rangle$.

В зависимости от того, какой вид имеет поверхностная область, доступная для блуждающих 2d-экситонов, можно выделить несколько случаев.

1. Если радиус зоны недоступности R_a пренебрежимо мал по сравнению с характерной диффузионной длиной $L = \sqrt{D\tau} \gg R_a$ блуждания экситона и, кроме того, радиус R_b внешней границы зоны блуждания велик $R_b \gg L = \sqrt{D\tau} \gg R_a$, эффект отражения от границ зоны несущественен. Тогда для расчета коррелятора (5.11) может быть использована в качестве функции

переходной плотности вероятности функция $G(r, \rho | t)$ свободного (без геометрических ограничений) 2d блуждания

$$G(r, \rho | t) = \frac{1}{4\pi D_{ex}^{(2)} t} \exp\left(-\frac{r^2 + \rho^2}{4D_{ex}^{(2)} t}\right) I_0\left(\frac{r\rho}{2D_{ex}^{(2)} t}\right), \quad (5.12)$$

где $D_{ex}^{(2)}$ – коэффициент диффузии экситонов в поверхностном слое; $I_0(x)$ – функция Бесселя мнимого аргумента.

Расчет коррелятора (5.11) можно выполнить, используя для функции $r^{-3}(t) = [R_a + \delta r(t)]^{-3}$ либо степенное разложение (для малых $\delta r(t)$), либо численные методы.

2. Если внутренний радиус зоны недоступности R_a не может считаться малым по сравнению с характерной диффузионной длиной $L = \sqrt{D\tau}$ (τ – время жизни экситона), а радиус $R_b \sim R_a$, важен учет отражения от границ с радиусами R_a и R_b . Этот случай может быть физически реализован при появлении области притяжения $R_a \leq r \leq R_b$ поверхностного экситона к молекуле-адсорбату. При такого рода условиях *surface*-экситон блуждает в образовавшейся потенциальной яме кольцевой формы до тех пор, пока не произойдет его дистанционного поглощения адсорбированным молекулярным центром акцепторного типа, либо он не дезактивируется спонтанно (со скоростью $1/\tau$).

Для функции Грина $G(r, \rho | t)$ в этом случае устанавливаются два однородных граничных условия второго рода

$$\left(\frac{\partial G}{\partial r}\right)_{R_a} = 0, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial r}\right)_{R_b} = 0,$$

и она принимает следующий вид

$$G(r, \rho | t) = \frac{1}{\pi(R_b^2 - R_a^2)} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\varphi_r(\lambda_n \rho) \varphi_r(\lambda_n r)}{\|\varphi_r(\lambda_n r)\|^2} \exp(-\lambda_n^2 D_{ex}^{(2)} t), \quad (5.13)$$

где $\varphi_r(\lambda_n r) = \lambda_n J_1(\lambda_n R_a) Y_0(\lambda_n r) - \lambda_n Y_1(\lambda_n R_a) J_0(\lambda_n r)$ – собственные функции краевой задачи – комбинации Бесселевых функций J_0, Y_0 , с квадратом нормы

$$\|\varphi_r(\lambda_n r)\|^2 = \frac{2}{\pi^2} \left[\frac{J_0'^2(\lambda_n R_a)}{J_0'^2(\lambda_n R_b)} - 1 \right].$$

Собственные числа λ_n представляют собой положительные корни уравнения

$$\lambda_n^2 [J_1(\lambda_n R_a) Y_1(\lambda_n R_b) - Y_1(\lambda_n R_a) J_1(\lambda_n R_b)] = 0.$$

Стационарное среднее $\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle$ в кольцевой зоне определим как интеграл

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \int_{R_a}^{R_b} \frac{1}{r^3} \frac{2\pi r dr}{\pi(R_b^2 - R_a^2)} = \frac{1}{R_a R_b (R_a + R_b)/2}.$$

Полученную величину можно отождествить с $1/R_{DA}^3$, зафиксировав при этом параметр

$$R_b = \frac{R_a}{2} \left[\sqrt{1 + \left(2 \frac{R_{DA}}{R_a} \right)^3} - 1 \right].$$

Стационарным распределением $G(r, \rho | t \rightarrow \infty)$ в кольцевой зоне является статистически однородное распределение $G(r, \rho | t \rightarrow \infty) = P_1 = [\pi(R_b^2 - R_a^2)]^{-1}$.

3. Если уход из зоны притяжения экситонов имеет высокую вероятность при приближении их к внешней границе R_b , то для функции Грина $G(r, \rho | t)$ в этом случае устанавливаются смешанные граничные

$$\left(\frac{\partial G}{\partial r} \right)_{R_a} = 0, \quad G(R_b, \rho | t) = 0.$$

Собственные функции смешанной задачи для кругового кольца имеют вид

$$\varphi_r(\lambda_n r) = \lambda_n Y_1(\lambda_n R_a) J_0(\lambda_n r) - \lambda_n J_1(\lambda_n R_a) Y_0(\lambda_n r),$$

С квадратом нормы

$$\|\varphi_r(\lambda_n r)\|^2 = \frac{2}{\pi^2} \left[\frac{J_0'^2(\lambda_n R_a)}{J_0^2(\lambda_n R_b)} - 1 \right].$$

Собственные числа λ_n в этом случае являются корнями уравнения

$$\lambda_n^2 [J_0'(\lambda_n R_a) Y_0(\lambda_n R_b) - Y_0'(\lambda_n R_a) J_0(\lambda_n R_b)] = 0.$$

Стационарное распределение $G(r, \rho | t \rightarrow \infty)$ в кольцевой зоне является в этом случае нулевым $G(r, \rho | t \rightarrow \infty) = 0$. По этой причине решение для функции Грина

на $G(r, \rho | t)$ по-прежнему будет определяться выражением (5.13), но без первого стационарного слагаемого в правой части.

Использование функций Грина $G(r, \rho | t)$ в виде выражений (5.12) или (5.13), позволяет вычислить коррелятор (5.11), а вместе с ним и спектральную плотность скорости дистанционного переноса энергии (5.10). После этого становится возможным расчет эффективной скорости $U(R_{DA})$ энергопередачи, представленной спектральным интегралом (5.7).

Сопоставление наблюдаемым кинетическим кривым дезактивации возбужденных состояний адсорбированных молекул в режиме быстрого движения поверхностных экситонов можно производить, если ограничиться приближениями фиксированного размера донор-акцепторной пары. Тогда временная зависимость интенсивности $I(t)$ люминесценции донора будет представляться следующим выражением

$$I(t) = I_0 \exp\{-t/\tau_D - 2\pi R_A n_A \delta r [1 - \exp(-U(R_{DA})t)]\}. \quad (5.14)$$

Постоянные параметры в (5.14): τ_D – собственное время жизни возбужденного (флуорогенного) состояния донора; n_A – поверхностная концентрация акцепторов; δr – ширина узкого кольцевого слоя, окружающего центр тушения (акцептор) ($\delta r \ll R_{DA}$), в пределах которого осуществляется эффективная миграция поверхностных экситонов.

Учет удаленных тушителей (акцепторных молекул 2-й, 3-й и т.д. координационных сфер) приводит к иному закону затухания люминесценции

$$I(t) = I_0 \exp\left\{-t/\tau_D - 2\pi n_A \int_{R_A}^{\infty} [1 - \exp(-U(R_{DA})t)] R_{DA} dR_{DA}\right\}. \quad (5.15)$$

Таким образом, в данном разделе сформулирована математическая модель для расчета формы спектрального контура скорости резонансного переноса в случаях диполь-дипольного взаимодействия, стохастически изменяющегося по величине из-за быстрой миграции поверхностных экситонов. Приведены формулы для эффективных скоростей переноса и кинетики дезактивации возбужденных состояний адсорбированных молекул, пригодные для сопоставления с данными измерений. Эти результаты могут быть использованы при обработке экспериментов по тушению поверхностных центров люминесценции адсорбированными молекулами-акцепторами.

5.1.3 Кинетика кросс-аннигиляции электронных возбуждений с участием поверхностных экситонов

Теоретическая модель кинетики кросс-аннигиляции «поверхностный экситон- T-центр» – как зеркально-симметричная версия теории кросс-аннигиляции

возбуждений кислородсодержащих объектов, адаптированная для системы квази-частиц.

Кинетика фотопроцессов с участием адсорбированных молекул и поверхностных экситонов может формироваться не только как совокупность актов дистанционной передачи энергии, но и как цепочка диффузионно-контролируемых реакций, подвижными агентами в которых выступают 2d-экситоны. В этом случае константа скорости собственно реагирования либо вводится как феноменологический параметр задачи, либо определяется через коэффициент диффузии мобильного компонента в духе модели Смолуховского. В данном разделе мы рассматриваем теоретическую модель кинетики кросс-аннигиляции «поверхностный экситон - возбужденный адсорбированный центр» – как «зеркальный» аналог теории кросс-аннигиляции возбуждений в кислородопроницаемых матрицах [25-27].

Форма импульса кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции $I_{DF}(t)$ адсорбированного красителя определяется, в общем случае, через интеграл от парной функции $g_{ex}(r, t)$ распределения поверхностных экситонов относительно возбужденных адсорбированных молекул [25]:

$$I_{DF}(t) = \varphi p_s K_{ann} n_T(t) \int_{r_0}^{\infty} g_{ex}(r, t) 2\pi r dr. \quad (5.16)$$

$$g_{ex}(r, t) = \int_0^t \rho(r | t, \tau) W(t - \tau) \left(\frac{dn_{ex}}{dt} \right)_{t=\tau}^+ d\tau, \quad (5.17)$$

Функция $W(t - \tau)$ имеет смысл вероятности обнаружения возбуждения в области поверхностного слоя в момент времени t , с учетом того, что поверхностные экситоны были способны уйти вглубь подложки но, возвратившись, вновь локализоваться в монослое. Энергия поверхностных состояний несколько выше объемных, однако время передачи энергии в поверхностном слое значительно меньше времени передачи между слоями, поэтому трансформация «поверхностный экситон – объемный экситон» по-видимому представляет собой надбарьерный переход.

Функция $\rho(r, t - \tau)$ в (5.17) – плотность вероятности обнаружения экситона в момент t на расстоянии r от точки его рождения в момент τ , при условии достоверного нахождения возбуждения в области поверхностного слоя. Она удовлетворяет диффузионному уравнению на плоскости с реакционным слагаемым, отвечающим кросс-аннигиляции возбуждений [25]. Решение этого уравнения представляется следующим выражением

$$\rho(r | t, \tau) = G(r, r_0 | t - \tau) \exp \left[\frac{\tau - t}{\tau_{ex}} - \theta(t - \vartheta - \tau) \int_{\vartheta + \tau}^t \frac{4\pi D_{ex}^{(2)}}{\ln(D_{ex}^{(2)} \tau' / r_0^2)} n_T(\tau') d\tau' \right]$$

$$n_T(t) = n_0 \exp\left[-t/\tau_T - K_{ex}^{(2)} n_c^{(3)} b\right].$$

Здесь $\theta(x)$ – функция Хэвисайда, $G(r, r_0 | t - \tau)$ – функция Грина, определенная формулой (5.12). Через временную производную

$$\left(\frac{dn_{ex}}{dt}\right)^+ = K_{ex}^{(2)} b n_c^{(3)} n_T(t)$$

обозначена скорость генерации средней по поверхности плотности n_{ex} для 2d-возбуждений. Верхние индексы в скобках указывают на пространственную размерность d соответствующих величин. Таким образом, $K_{ex}^{(2)}$ – бимолекулярная (поверхностная) константа скорости тушения Т-центров узловыми молекулами решетки, в результате чего и продуцируются 2d-экситоны. τ_T , τ_{ex} – времена жизни возбужденных Т- и exciton- состояний; $n_c^{(3)}$ – объемная концентрация невозбужденных решеточных узлов матрицы ($n_c \gg n_{ex}$); $\mathcal{G} = 2r_0^2 / D_{ex}^{(2)}$ – начальный временной параметр, задающий отсчет двумерной диффузионной кинетики [25], r_0 – радиус реакции.

При таком подходе учитывается коррелированный характер радиального распределения реагентов на поверхности и наличие трансформного (2d→3d) механизма снижения эффективной численности 2d-экситонов в монослое. Функция $W(t - \tau)$ является монотонно убывающей, поэтому ее включение в (5.17) соответствует учету дополнительного расходного канала перехода экситонов в объем кристалла.

В данном параграфе не рассмотрены методы построения функции $W(t - \tau)$. Для этой цели могут быть использованы ранее разработанные варианты теории молекулярной десорбции, изложенные в главе 2. Действительно, оба процесса имеют много схожих черт, что и позволяет производить их формальное описание в едином подходе. В то же время для детального учета трансформации «surface-экситон – объемный экситон» микропараметры обсуждаемого элементарного акта неизвестны.

На рисунке 5.3 представлены результаты расчетов формы импульса сигнала замедленной флуоресценции, проведенные в рамках рассмотренной модели. Из рисунков видно качественное сходство графиков с расчетными кривыми кинетики реакций кросс-аннигиляции с участием молекулярного кислорода [26,27]. Сдвиг максимумов кривых влево с увеличением концентрации возбужденных молекул красителя объясняется увеличением скорости аннигиляционных процессов, а сдвиг вправо с уменьшением концентрации узлов решетки связан с увеличением эффективного времени жизни триплетного состояния донорных центров. Таким образом, данные результаты показывают, что поверхностные экситоны могут эффективно влиять на кинетику аннигиляционных процессов электронно-возбужденных адсорбатов.

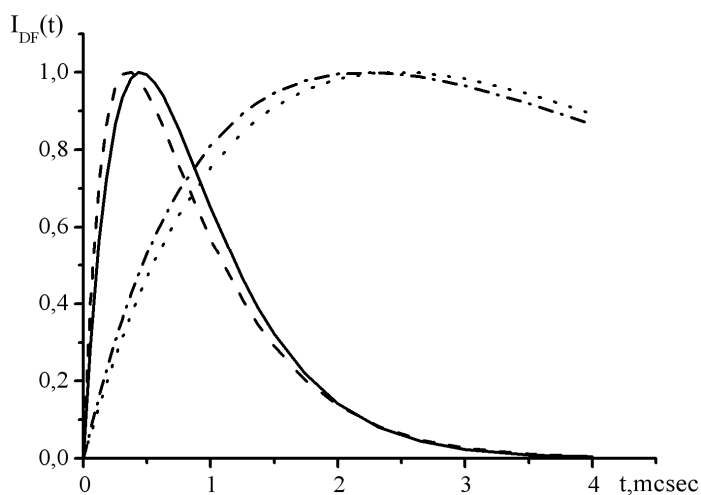


Рис. 5.3 Графики временных зависимостей интенсивностей сигналов замедленной флуоресценции. Все кривые получены при следующих значениях параметров: $\tau_T = 1$ мс, $b = 1$ нм, $r_0 = 0,5$ нм, $\tau_{ex} = 1$ мкс, $D_{ex}^{(2)} = 10^{-5}$ см²/с, $K_{ex}^{(2)} = 10^{-6}$ см²/с. Сплошная и штриховая кривые рассчитаны при $n_c^{(3)} = 10^{19}$ см⁻³ и $n_0 = 2 \cdot 10^9$ см⁻² и $2 \cdot 10^{11}$ см⁻², соответственно. Пунктирная и штрихпунктирная кривые — при $n_c^{(3)} = 10^{18}$ см⁻³ и $n_0 = 2 \cdot 10^9$ см⁻² и $2 \cdot 10^{10}$ см⁻².

5.2 Передача энергии между адсорбатами посредством плазмонов

5.2.1 Безызлучательный перенос энергии между молекулами, адсорбированными плоской поверхностью металла

Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения между молекулами, адсорбированными плоской поверхностью проводника через поверхностные плазмоны. Дистанционная зависимость и характеристики анизотропии скорости переноса энергии в донор-акцепторной паре адсорбатов. Сравнительные оценки эффективностей прямого диполь-дипольного и плазмонного каналов переноса энергии, показывающие доминирующий (превышающий на 1-2 порядка скорость переноса в системе без проводящих тел) вклад плазмонного механизма в общую скорость энергопередачи при близком расположении молекул от поверхности металла.

На поверхности раздела металла и диэлектрика может распространяться поверхностная электромагнитная волна, напряженность поля в которой затухает экспоненциально при удалении от границы раздела [28]. Существование такой волны следует из решения системы уравнений Максвелла. Эта локализованная у поверхности волна называется *поверхностным плазмонным поляритоном* [3] и представляет собой связанную моду поля излучения с модами электронной системы. В случае медленной волны ($v_\phi = \omega/k \ll c$) применимо квазистатическое приближение, в котором нет необходимости использовать полную теорию Максвелла, так как запаздывание несущественно. В рамках этого приближения можно ввести электростатический потенциал, удовлетворяющий уравнению Лапласа, во всем пространстве за исключением поверхности раздела, где имеется возмущение зарядовой плотности. Следуя автору монографии [3], *поверхностным плазмоном* будем называть локализованное у по-

верхности волнообразное изменение плотности заряда. Экспериментально поверхностные плазмоны возбуждаются при пропускании электронов через тонкую металлическую пленку или при отражении от нее [29]. Световыми волнами поверхностные плазмоны возбуждаются в методе нарушенного полного внутреннего отражения, в методе локализованных источников света и в методе поверхностных дифракционных решеток [7].

Данный параграф посвящен плазмонному механизму переноса энергии между молекулами, расположенными вблизи поверхности металла. Дезактивация возбужденной молекулы донора, адсорбированной металлической поверхностью, приводит к рождению поверхностного плазмона, который, затем, поглощается молекулой акцептора. Как известно [3], частота поверхностных плазмонов равна $\omega_s = \omega_p / \sqrt{2}$, где $\omega_p = \sqrt{4\pi N e^2 / m}$ – объемная плазменная частота (m – масса электрона, N – концентрация свободных электронов). Для реализации такого механизма необходимо, чтобы энергия кванта $\hbar\omega_s$ была близка к энергиям $E_{d,a}$ возбуждения молекул донора и акцептора, которые предполагаются равными. На время $\tau \sim \hbar/\Delta$ возбужденное состояние донора может порождать поверхностные плазмоны ($\Delta = E_d - \hbar\omega_s$ – разница между уровнем донора и энергией плазмона). Передача энергии произойдет, если за это время плазмон успеет дойти до акцептора. Возникающие в такой ситуации плазмоны можно считать виртуальными, из-за отсутствия равенства энергии возбуждения молекулы и энергии плазмона. Очевидно, что эффективность плазмонного механизма будет высокой лишь в случае достаточно малой величины Δ отстройки от резонанса.

В работе Кожушнера [16], вероятность передачи энергии в единицу времени с донора на акцептор посредством виртуальных возбуждений кристалла основы определялась интегралом от матричного элемента $V_{da}(\Delta)$ донор-акцепторного взаимодействия по энергии отстройки Δ

$$w \approx \frac{2\pi}{\hbar \delta E_d^{em} \delta E_a^{abs}} \int_{\Delta_{\min}}^{\Delta_{\max}} |V_{da}(\Delta)|^2 d\Delta. \quad (5.18)$$

В рассматриваемом нами случае поверхностных возбуждений – плазмонов это взаимодействие $V_{da}(\Delta)$ будем представлять через составной матричный элемент по промежуточным плазмонным состояниям $|n_{\mathbf{k}} + 1\rangle$

$$V_{da} = \sum_{\mathbf{k}} \frac{\langle n_{\mathbf{k}} | \psi_{a1} | \hat{V}_{a-s} | \psi_{a0} | n_{\mathbf{k}} + 1 \rangle \langle n_{\mathbf{k}} + 1 | \psi_{d0} | \hat{V}_{d-s} | \psi_{d1} | n_{\mathbf{k}} \rangle}{E_d - \hbar\omega_s + i\hbar/\tau}. \quad (5.19)$$

Здесь $\hat{V}_{a-s}$ и $\hat{V}_{d-s}$ – операторы энергии взаимодействия акцептора и донора с плазмонами соответственно; ψ_{a0} , ψ_{d0} – волновые функции не-

возбужденных электронных состояний молекул акцептора и донора, ψ_{a1} , ψ_{d1} – то же для возбужденных состояний; τ – время жизни поверхностного плазмона; $|n_{\mathbf{k}}\rangle$, $|n_{\mathbf{k}}+1\rangle$ – волновые функции состояний с n и $n+1$ плазмонами с волновым вектором $\mathbf{k}$. Суммирование производится по всем возможным волновым векторам плазмона. В формуле (5.18) δE_d^{em} ,

δE_a^{abs} – энергетические шири-

ны полос испускания донора и поглощения акцептора, $\Delta_{\min}$, $\Delta_{\max}$ – наименьшее и наибольшее энергетические отклонения энергии поверхностного плазмона от границ перекрытия полосы испускания донора с полосой поглощения акцептора (рис. 5.4).

Операторы $\hat{V}_{a-s}$ и $\hat{V}_{d-s}$ представляют собой энергии взаимодействия диполей с моментами $\mathbf{p}_a$ и $\mathbf{p}_d$ с электрическим полем поверхностного плазмона. Согласно [30], потенциал электрического поля поверхностного плазмона во вторичном квантовании имеет вид

$$\varphi(\mathbf{r}, z) = 2\pi e \sqrt{\frac{\hbar N}{2\omega_s m S}} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\sqrt{k}} (a_{\mathbf{k}} + a_{-\mathbf{k}}^+) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \exp(-k|z|), \quad (5.20)$$

где $a_{\mathbf{k}}$ и $a_{-\mathbf{k}}^+$ – операторы уничтожения и рождения плазмонов с волновыми векторами $\mathbf{k}$ и $-\mathbf{k}$, параллельными плоскости поверхности, соответственно, S – площадь поверхности металла. Вывод формулы (5.20) дан в Приложении В.

Так как энергия взаимодействия диполя с электрическим полем напряженности $\mathbf{E}$ равна $-(\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}) = (\mathbf{p} \cdot \nabla \varphi)$, то при расположении диполей как на рис.5.5 для операторов $\hat{V}_{d-s}$ и $\hat{V}_{a-s}$, используя (5.20), получаем

$$\begin{aligned} \hat{V}_{d-s} &= -2\pi e \hat{\mathbf{p}}_d \sqrt{\frac{\hbar N}{2\omega_s m S}} \sum_{\mathbf{k}} (\cos \theta_1 + i \sin \theta_1 \cos \beta_1) \sqrt{k} a_{\mathbf{k}}^+ \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_d) \exp(-kz_d), \\ \hat{V}_{a-s} &= -2\pi e \hat{\mathbf{p}}_a \sqrt{\frac{\hbar N}{2\omega_s m S}} \sum_{\mathbf{k}} (\cos \theta_2 - i \sin \theta_2 \cos \beta_2) \sqrt{k} a_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_a) \exp(-kz_a), \end{aligned}$$

где θ_1 (θ_2) – угол между вектором $\mathbf{p}_d$ ($\mathbf{p}_a$) и нормалью к поверхности, β_1 (β_2) – угол между векторами $\mathbf{k}$ и проекцией $\mathbf{p}_d$ ($\mathbf{p}_a$) на плоскость.

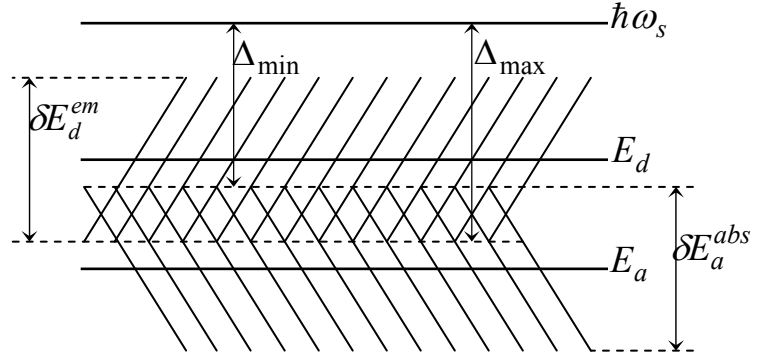


Рис. 5.4 Относительное расположение энергетических уровней донор-акцепторной пары молекул и поверхностного плазмона

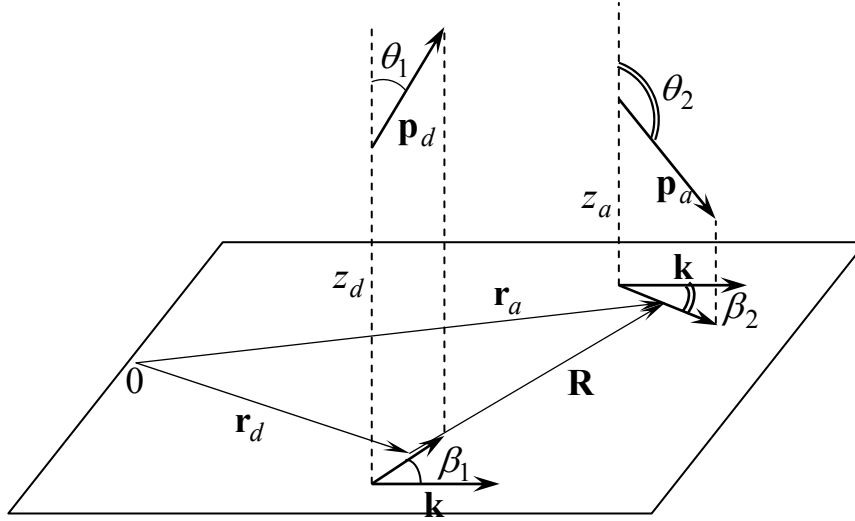


Рис. 5.5 Расположение диполей с моментами $\mathbf{p}_d$ и $\mathbf{p}_a$ молекул донора и акцептора над поверхностью металла

В операторе $\hat{V}_{d-s}$ взаимодействия донора с плазмонами оставлен оператор рождения, так как донор, переходя в основное состояние, рождает плазмон, в операторе $\hat{V}_{a-s}$ взаимодействия акцептора с плазмонами сохранен оператор уничтожения, так как акцептор поглощает энергию плазмона и переходит в возбужденное состояние.

Вычисление матричных элементов, входящих в составной матричный элемент (5.19), дает следующий результат

$$\begin{aligned} \langle n_{\mathbf{k}} + 1 | \psi_{d0} | \hat{V}_{d-s} | \psi_{d1} | n_{\mathbf{k}} \rangle &= \\ &= -2\pi e |\hat{\mathbf{p}}_d|_{01} \sqrt{\frac{\hbar N(n+1)}{2\omega_s m S}} \sqrt{k} (\cos \theta_1 + i \sin \theta_1 \cos \beta_1) \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{r}_d) \exp(-kz_d), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle n_{\mathbf{k}} | \psi_{a1} | \hat{V}_{a-s} | \psi_{a0} | n_{\mathbf{k}} + 1 \rangle &= \\ &= -2\pi e |\hat{\mathbf{p}}_a|_{10} \sqrt{\frac{\hbar N(n+1)}{2\omega_s m S}} \sqrt{k} (\cos \theta_2 - i \sin \theta_2 \cos \beta_2) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_a) \exp(-kz_a), \end{aligned}$$

где $|\hat{\mathbf{p}}_d|_{01}$ и $|\hat{\mathbf{p}}_a|_{10}$ – матричные элементы дипольных моментов переходов донора и акцептора.

Заменив в (5.18) суммирование по $\mathbf{k}$ интегрированием $\sum_{\mathbf{k}} \rightarrow \frac{S}{(2\pi)^2} \int d\mathbf{k}$

и учитывая, что при нормальных условиях число равновесных плазмонных состояний $n \approx 0$, для составного матричного элемента V_{da} получаем

$$\begin{aligned} V_{da} &= \frac{|\hat{\mathbf{p}}_d|_{01} |\hat{\mathbf{p}}_a|_{10} \hbar N e^2}{2\omega_s m} \times \\ &\times \int \frac{k \exp(i\mathbf{k}\mathbf{R}) \exp(-k(z_d + z_a)) (\cos \theta_1 + i \sin \theta_1 \cos \beta_1) (\cos \theta_2 - i \sin \theta_2 \cos \beta_2) d\mathbf{k}}{E_d - \hbar\omega_s + i\hbar/\tau}, \end{aligned}$$

где $\mathbf{R} = \mathbf{r}_a - \mathbf{r}_d$ – расстояние между донором и акцептором.

Если не учитывать дисперсию, то $\hbar\omega_s$ не зависит от $\mathbf{k}$. Тогда интеграл, входящий в полученную формулу для матричного элемента V_{da} , вычисляется аналитически. В результате составной матричный элемент принимает вид

$$V_{da} = \frac{\pi |\hat{\mathbf{p}}_d|_{01} |\hat{\mathbf{p}}_a|_{10} \hbar N e^2}{\omega_s m (E_d - \hbar\omega_s + i\hbar/\tau) ((z_d + z_a)^2 + R^2)^{5/2}} \times \\ \times \left[\cos \theta_1 \cos \theta_2 (2(z_d + z_a)^2 - R^2) + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cdot ((2(z_d + z_a)^2 - R^2) \cos(\alpha_1 - \alpha_2) - 3R^2 \cos(\alpha_1 + \alpha_2)) + \right. \\ \left. + 3R(z_d + z_a) (\cos \theta_1 \sin \theta_2 \cos \alpha_2 - \cos \theta_2 \sin \theta_1 \cos \alpha_1) \right],$$

где α_1 – угол между вектором $\mathbf{R}$ и проекцией $\mathbf{p}_d$ на плоскость и α_2 – угол между вектором $\mathbf{R}$ и проекцией $\mathbf{p}_a$.

Окончательно для вероятности переноса энергии между донором и акцептором получаем

$$w = \frac{\pi |\hat{\mathbf{p}}_d|_{01}^2 |\hat{\mathbf{p}}_a|_{10}^2 \tau \omega_s^2 (\arctan(\tau \Delta_{\max}/\hbar) - \arctan(\tau \Delta_{\min}/\hbar))}{2 \delta E_d^{em} \delta E_a^{abs} ((z_d + z_a)^2 + R^2)^5} \times \\ \times \left[\cos \theta_1 \cos \theta_2 (2(z_d + z_a)^2 - R^2) + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sin \theta_1 \sin \theta_2 \cdot ((2(z_d + z_a)^2 - R^2) \cos(\alpha_1 - \alpha_2) - 3R^2 \cos(\alpha_1 + \alpha_2)) + \right. \\ \left. + 3R(z_d + z_a) (\cos \theta_1 \sin \theta_2 \cos \alpha_2 - \cos \theta_2 \sin \theta_1 \cos \alpha_1) \right]^2. \quad (5.21)$$

При равновероятных ориентациях векторов $\mathbf{R}$, $\mathbf{p}_d$ и $\mathbf{p}_a$ выражение (5.21) для скорости передачи энергии можно усреднить по углам

$$\langle w \rangle = \frac{1}{(4\pi)^2} \int_0^\pi \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^{2\pi} w \sin \theta_1 \sin \theta_2 d\theta_1 d\theta_2 d\alpha_1 d\alpha_2 = \\ = \frac{\pi |\hat{\mathbf{p}}_d|_{01}^2 |\hat{\mathbf{p}}_a|_{10}^2 \tau \omega_s^2 (\arctan(\tau \Delta_{\max}/\hbar) - \arctan(\tau \Delta_{\min}/\hbar))}{3 \delta E_d^{em} \delta E_a^{abs} ((z_d + z_a)^2 + R^2)^3}. \quad (5.22)$$

Из полученных формул (5.21) и (5.22) видно, что когда расстояния z_d и z_a стремятся к нулю, зависимость скорости переноса по плазмонному механизму принимает привычную для индуктивно-резонансного переноса форму $w \sim R^{-6}$. Этот результат можно объяснить, если воспользоваться для наглядной

интерпретации электростатическим методом изображений, согласно которому энергия взаимодействия диполя с плоской поверхностью металла равна, с точностью до константы, энергии взаимодействия диполя с его зеркальным изображением. Поэтому перенос энергии между молекулами, адсорбированными поверхностью металла, посредством поверхностных плазмонов можно рассматривать как перенос энергии вследствие диполь-дипольного взаимодействия изображений.

Как известно, энергия объемных плазмонов лежит в пределах от 4 до 30 эВ, в зависимости от материала проводника. Тогда энергия поверхностных плазмонов будет изменяться, соответственно, от 2.8 до 21 эВ. В связи с этим, можно подобрать системы, в которых рассмотренный механизм передачи энергии будет наиболее вероятен. Например, в качестве донора энергии могут выступать молекулы эозина, а в качестве акцептора - эритрозина, если те и другие высажены на калиевую подложку. Другое сочетание компонентов: натриевой подложкой адсорбированы молекулы 1,2-бензантрацена и антрацена. Для первой системы $\hbar\omega_s(K) \approx 2.80$ эВ, $E_d \approx 2.36$ эВ и $E_a \approx 2.30$ эВ. Для второй системы $\hbar\omega_s(Na) \approx 3.50$ эВ, $E_d \approx 3.30$ эВ, $E_a \approx 3.24$ эВ. Ширины полос испускания донора и поглощения акцептора можно оценить как $\delta E_d^{em} \approx \delta E_a^{abs} \approx 0.12$ эВ. В таком случае $\Delta_{\min} = 0.44$ эВ, $\Delta_{\max} = 0.50$ эВ для калиевой подложки и $\Delta_{\min} = 0.20$ эВ, $\Delta_{\max} = 0.26$ эВ – для натриевой. Величины матричных элементов дипольных моментов перехода донора и акцептора оценим по формуле

$$|\mathbf{p}|_{01}^2 = \frac{\hbar e^2}{2m\omega} f \sim e^2 a_B^2,$$

где f – сила осциллятора перехода $0 \rightarrow 1$, ω – частота внутримолекулярного электронного перехода, a_B – боровский радиус. При $f \approx 1$ получаем $|\mathbf{p}_d|_{01}^2 \approx |\mathbf{p}_a|_{01}^2 \approx (2 \cdot 10^{-29} \text{ Кл} \cdot \text{м})^2$ – в единицах СИ, или $|\mathbf{p}|_{01}^2 \sim 10^{-35} (\text{СГСЕ см})^2$ – в единицах СГСЕ.

Подставляя указанные величины в формулу (5.22), находим, что множитель перед R^{-6} имеет порядок $10^{13} \text{ нм}^6/\text{с}$. Согласно формуле Ферстера, вероятность переноса энергии с донора на акцептор при диполь-дипольном взаимодействии

$$w = U_0 \left(\frac{R_F}{R} \right)^6,$$

где R_F – ферстеровский радиус переноса, характерные значения которого составляют 4 -5 нм [25], $U_0 \sim 10^8 - 10^9 \text{ с}^{-1}$ – число переносов в единицу времени.

Тогда множитель перед R^{-6} лежит в пределах $10^{11} - 10^{12}$ нм⁶/с. Следовательно, можно считать процессы переноса энергии при прямом индуктивно-резонансном механизме и через поверхностные плазмоны, по крайней мере, сопоставимыми по эффективности. Покажем теперь, что плазмонный механизм, более того, в ряде случаев приводит к существенному увеличению скорости безызлучательного переноса энергии.

Скорость дистанционного переноса энергии при диполь-дипольном взаимодействии зависит и от взаимной ориентации диполей

$$w_{dist} = \frac{2\pi}{\hbar} \chi^2(\Omega_1, \Omega_2) \frac{|\mathbf{p}_d|_{01}^2 |\mathbf{p}_a|_{10}^2}{R^6} \rho(\Delta E), \quad (5.23)$$

где $\rho(\Delta E) = 1/\delta E$ – плотность конечных состояний, которую можно отождествить с $(\Delta_{\max} - \Delta_{\min})/(\delta E_d^{em} \delta E_a^{abs})$, $\chi^2(\Omega_1, \Omega_2)$ – квадрат углового фактора

$$\chi(\Omega_1, \Omega_2) = \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 \cos(\phi_1 - \phi_2) - 2 \cos \vartheta_1 \cos \vartheta_2,$$

ϑ_1 и ϑ_2 – углы между диполями и прямой, соединяющей донор с акцептором, которая принята за полярную ось, ϕ_1 и ϕ_2 – азимутальные углы. Если дипольный момент перехода донора ориентирован перпендикулярно поверхности $\vartheta_1 = \pi/2$, а дипольный момент перехода акцептора параллелен поверхности $\vartheta_2 = \pi/2$ и $\phi_1 - \phi_2 = \pi/2$, то согласно (5.23) $w_{dist} = 0$. Для такой же ориентации диполей формула (5.21) также дает нулевую вероятность. Обе формулы дают максимальную вероятность, если диполи ориентированы параллельно поверхности и перпендикулярно соединяющей их прямой. Сходная угловая зависимость еще раз свидетельствует об аналогии между диполь-дипольным взаимодействием изображений и плазмонным механизмом передачи энергии.

Полная скорость переноса w_{tot} получается в результате интегрирования по энергии отстройки Δ квадрата модуля суммы составного матричного элемента и матричного элемента прямого диполь-дипольного взаимодействия.

$$w_{tot} \approx \frac{2\pi}{\hbar \delta E_d^{em} \delta E_a^{abs}} \int_{\Delta_{\min}}^{\Delta_{\max}} \left| \frac{p_d|_{01} p_a|_{10}}{r_{da}^3} \chi(\Omega_1, \Omega_2) + V_{da}(\Delta) \right|^2 d\Delta$$

При z_d и $z_a \rightarrow 0$ для скорости w_{tot} можем записать

$$\begin{aligned}
w_{tot} = & \frac{2\pi}{\hbar} \frac{|\hat{\mathbf{p}}_d|_{01}^2 |\hat{\mathbf{p}}_a|_{10}^2}{R^6 \delta E_d^{em} \delta E_a^{abs}} \left[(\Delta_{\max} - \Delta_{\min}) \chi^2(\Omega_1, \Omega_2) + \right. \\
& + \frac{\hbar \tau \omega_s^2}{4} \psi^2(\alpha_{1(2)}, \theta_{1(2)}) (\arctan(\tau \Delta_{\max} / \hbar) - \arctan(\tau \Delta_{\min} / \hbar)) + \\
& \left. + \frac{\hbar \omega_s \chi(\Omega_1, \Omega_2) \psi(\alpha_{1(2)}, \theta_{1(2)})}{2} \ln \frac{\Delta_{\max}^2 + \hbar^2 / \tau^2}{\Delta_{\min}^2 + \hbar^2 / \tau^2} \right], \quad (5.24)
\end{aligned}$$

где $\psi^2(\alpha_{1(2)}, \theta_{1(2)})$ – квадрат безразмерного углового фактора плазмонной скорости переноса, представляющий собой, как и фактор $\chi^2(\Omega_1, \Omega_2)$, величину порядка единицы $\psi^2(\alpha_{1(2)}, \theta_{1(2)}) \sim \chi^2(\Omega_1, \Omega_2) \sim 1$. Тогда множитель перед фактором $\psi^2(\alpha_{1(2)}, \theta_{1(2)})$ в (5.24) определяет вклад от плазмонного механизма в суммарную скорость w_{tot} передачи энергии. Величины энергий, входящих в него, были оценены выше. Для множителя при $\psi^2(\alpha_{1(2)}, \theta_{1(2)})$ получаем значение порядка 10 для ксантовых красителей на калиевой подложке и 10^2 – для ароматических молекул, адсорбированных поверхностью кристалла натрия.

На рис. 5.6 сплошной кривой изображен график зависимости усредненной по углам вероятности (5.22) переноса энергии через плазмоны от расстояния z между калиевой подложкой и молекулами красителей $z_d = z_a = z$ [32]. Расстояние между молекулами $R = 7$ нм. Штриховой линией на этом рисунке показана усредненная по углам вероятность прямого дистанционного переноса энергии (5.23). Из рисунка видно, что

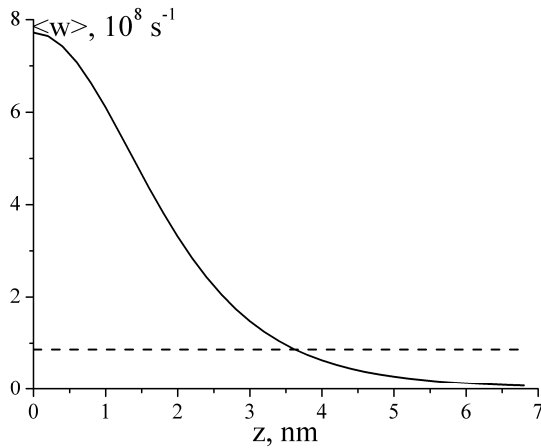


Рис. 5.6 График зависимости вероятности переноса энергии (5.22) от расстояния донора и акцептора до подложки – сплошная кривая. Штриховая прямая – вероятность дистанционного переноса энергии. Расстояние между молекулами $R = 7$ нм.

при контактном высаживании молекул на поверхность (z_d и $z_a \rightarrow 0$) скорость передачи энергии по плазмонному механизму в адсорбированной донор-акцепторной паре превышает скорость дистанционной передачи почти порядок. Однако уже при z_d и $z_a \approx R/2$ эффективности дистанционного и плазмонного механизмов передачи энергии становятся сравнимыми по величине. При дальнейшем удалении молекул от поверхности проводника z_d и $z_a > R$ дистанционный механизм становится преобладающим, а влияние поверхности невелико.

5.2.2 Электродинамическая модель влияния поверхности проводника на межмолекулярный перенос энергии

Предложена математическая модель, в которой наличие границы конденсированной фазы учитывается введением эффективного диполя - изображения и диэлектрической проницаемости среды на частоте электронного перехода в молекуле донора. Установлен вид дистанционной зависимости и характеристики анизотропии скорости переноса энергии в донор-акцепторной паре адсорбатов.

Согласно Ферстеру [33] волновые функции начального ψ_{in} и конечного ψ_{fin} электронно-колебательных состояний молекулярной донор-акцепторной пары могут быть записаны в факторизованном виде

$$\psi_{in} = \varphi_D^1 \varphi_A^0 \Phi_D^1(E_D^1) \Phi_A^0(E_A^0), \quad (5.25)$$

$$\psi_{fin} = \varphi_D^0 \varphi_A^1 \Phi_D^0(E_D^0) \Phi_A^1(E_A^1) \quad (5.26)$$

Индекс 1 означает возбужденное, а индекс 0 – невозбужденное состояние молекулы D или A (рис. 5.7). Через $\varphi_D^{1(0)}, \varphi_A^{0(1)}$ обозначены электронные волновые функции изолированных молекул D и A (нулевое приближение по межмолекулярному взаимодействию), а через $\Phi_D^{1(0)}(E_D^{1(0)}), \Phi_A^{0(1)}(E_A^{0(1)})$ – колебательные волновые функции этих молекул.

Скорость перехода между состояниями непрерывного спектра определяется «золотым правилом» Ферми

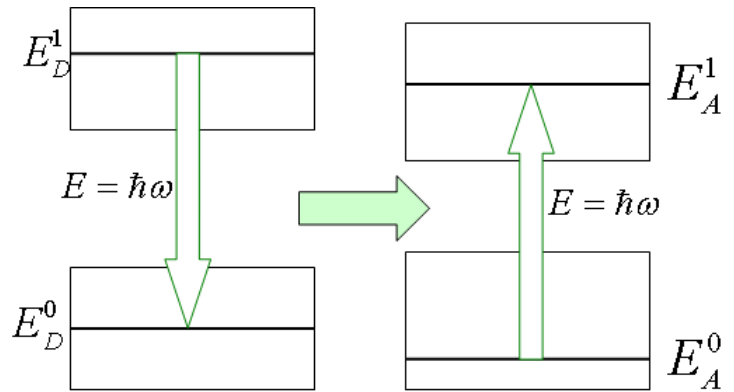


Рис. 5.7 Относительное расположение энергетических уровней в донор-акцепторной паре молекул, включенных в акт переноса энергии

$$dU = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_{in} | V | \psi_{fin} \rangle|^2 \delta(E_D^1 - E_D^0 - (E_A^1 - E_A^0)). \quad (5.27)$$

Матричный элемент $\langle \psi_{in} | V | \psi_{fin} \rangle$ в теории Ферстера записывается через электронные дипольные моменты перехода в виде

$$\langle \psi_{in} | V | \psi_{fin} \rangle = \frac{\chi(\Omega)}{R^3} \langle \varphi_D^0 | \mathbf{p}_D | \varphi_D^1 \rangle \langle \varphi_A^1 | \mathbf{p}_D | \varphi_A^0 \rangle S_D(E_D^1, E_D^0) S_A(E_A^0, E_A^1), \quad (5.28)$$

где $\mathbf{p}_D$ и $\mathbf{p}_A$ – векторные операторы электронных дипольных моментов,

$\chi(\Omega) = \sin \vartheta_D \sin \vartheta_A \cos(\phi_D - \phi_A) - 2 \cos \vartheta_D \cos \vartheta_A$ – ориентационный фактор для $\mathbf{p}_D$ и $\mathbf{p}_A$, а $S_D(E_D^1, E_D^0)$ и $S_A(E_A^0, E_A^1)$ – интегралы перекрытия колебательных волновых функций донора и акцептора:

$$S_D(E_D^1, E_D^0) = \langle \Phi_D^1(E_D^1) | \Phi_D^0(E_D^0) \rangle,$$

$$S_A(E_A^0, E_A^1) = \langle \Phi_A^0(E_A^0) | \Phi_A^1(E_A^1) \rangle.$$

Дельта-функция в (5.27) может быть заменена интегралом

$$\delta(E_D^1 - E_D^0 - (E_A^1 - E_A^0)) = \int_{-\infty}^{\infty} \delta(E_D^1 - E_D^0 - E) \delta(E_A^0 - E_A^1 + E) dE.$$

Вводя функции распределения $g^1(E_D^1)$, $g^0(E_A^0)$ по колебательным подуровням молекул донора и акцептора, можем определить полную вероятность (скорость) $U(r)$ донор - акцепторного переноса через тройной интеграл по энергиям E_D^1 , E_A^0 и E от (5.27)

$$U(r) = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{\chi^2(\Omega)}{r^6} \int [\langle p_D \rangle^2 \int g^1(E_D^1) S_D^2(E_D^1, E_D^1 - E) dE_D^1] \times$$

$$\times [\langle p_A \rangle^2 \int g^0(E_A^0) S_A^2(E_A^0, E_A^0 - E) dE_A^0] dE. \quad (5.29)$$

Внутренние интегралы в (5.29) по энергиям E_D^1 и E_A^0 приводят к следующим частотным $\omega = E/\hbar$ зависимостям

$$\hbar \int g^1(E_D^1) S_D^2(E_D^1, E_D^1 - E) dE_D^1 = G_D(\omega),$$

$$\hbar \int g^0(E_A^0) S_A^2(E_A^0, E_A^0 - E) dE_A^0 = G_A(\omega),$$

нормированным на 1:

$$\int G_D(\omega) d\omega = \int G_A(\omega) d\omega = 1.$$

Тогда вместо (5.29) для скорости переноса можем записать

$$U(r) = \frac{2\pi}{\hbar^2} \frac{\chi^2(\Omega)}{r^6} \int \langle p_D \rangle^2 \langle p_A \rangle^2 G_D(\omega) G_A(\omega) d\omega. \quad (5.30)$$

В свою очередь, экспериментально регистрируемый спектральный контур

$F_D(\omega)$ люминесценции донора может быть представлен через функцию $G_D(\omega)$ соотношением

$$F_D(\omega) = \frac{4\omega^3}{3\hbar c^3} |\langle p_D \rangle|^2 \tau_D G_D(\omega),$$

а показатель поглощения акцептора

$$\mu_A(\omega) = \frac{4\pi^2 \omega}{3\hbar c} |\langle p_A \rangle|^2 \tau_D n_A G_A(\omega).$$

В данных выражениях c , τ_D , n_A – скорость света в вакууме, время жизни возбужденного состояния донора и концентрация акцептора, соответственно. Тогда для скорости переноса вместо (5.30) можем записать итоговую формулу в виде, не содержащем микроскопических параметров системы

$$U(r) = \frac{9c^4}{8\pi n_A \tau_D} \frac{\chi^2(\Omega)}{r^6} \int F_D(\omega) \mu_A(\omega) \frac{d\omega}{\omega^4}. \quad (5.31)$$

Выражение (5.31) представляет собой широко известный результат Ферстера [33], подтвержденный, впоследствии М.Д.Галаниным уже на основе модели классического осциллятора.

Для ферстеровского радиуса R_F переноса получаем

$$R_F^6 = \frac{9c^4 \chi^2}{8\pi n_A} \int F_D(\omega) \mu_A(\omega) \frac{d\omega}{\omega^4}.$$

От показателя поглощения можно перейти к сечению $\sigma_A(\omega) = \mu_A(\omega)/n_A$ поглощения акцептора. С учетом поляризуемости среды и введением волновых чисел $k = \omega/(2\pi c)$ получаем формулу, удобную для практического использования

$$R_F^6 = \frac{3\eta_0}{2(2\pi)^5 n^4} \int F_D(k) \sigma_A(k) k \frac{dk}{\omega^4}.$$

Для того чтобы третье тело (проводник) оказывало влияние на донор-акцепторный перенос энергии необходимо чтобы имело место изменение подынтегральных факторов в (5.29). Однако все они являются функциями внутримолекулярных переменных. Можно рассматривать промежуточные квантовые состояния, вводя плазмонные возбуждения в металле [9,34,35], которые анализировались в предыдущем параграфе. В то же время, несомненный интерес представляет собой электродинамический анализ проблемы – без квантова-

ния колебаний электронной плотности в проводнике. При этом можно предположить, что влияние поля полуограниченной среды на процесс происходит либо за счет изменения переходных электронных дипольных моментов $\langle p_D \rangle$ и $\langle p_A \rangle$ в молекулах, либо за счет дополнительного, опосредованного через проводник, диполь-дипольного взаимодействия молекул.

Проведенный нами анализ показал, что в большинстве случаев более важным является второй механизм. При размещении донор-акцепторной пары вблизи плоской поверхности металла необходимо учитывать индуцированные молекулярными диполями плазменные колебания электронной плотности на поверхности проводника. В квазиэлектростатическом приближении, справедливом в ближней зоне диполей, наведенные колебания зарядовой плотности могут быть учтены построением диполя-изображения в зеркально-симметричной точке объема проводника.

Матричный элемент $\langle \psi_{in} | V | \psi_{fin} \rangle$ при наличии поверхности раздела, возмущающей поле донорного диполя, записывается в виде

$$\begin{aligned} \langle \psi_{in} | V_{DA} + V_{ImA} | \psi_{fin} \rangle = & S_D(E_D^1, E_D^0) S_A(E_A^0, E_A^1) \times \\ & \times \left[\frac{\chi(\Omega)}{\varepsilon_1 r_{DA}^3} \langle \varphi_D^1 | p_D | \varphi_D^0 \rangle \langle \varphi_A^0 | p_A | \varphi_A^1 \rangle + \right. \\ & \left. + \frac{1}{\varepsilon_1 r^3} \left\langle \varphi_D^1 \varphi_A^0 \left| \left((\mathbf{p}_{Im} \mathbf{p}_A) - 3 \frac{(\mathbf{p}_{Im} \mathbf{r})(\mathbf{p}_A \mathbf{r})}{r^2} \right) \right| \varphi_D^0 \varphi_A^1 \right\rangle \right]. \end{aligned} \quad (5.32)$$

Здесь $r_{DA} = \sqrt{(z_D - z_A)^2 + R^2}$, $r = \sqrt{(z_D + z_A)^2 + R^2}$ – расстояния между точечными диполями, включая и диполь-изображение $\mathbf{p}_{Im}$ (рис. 5.8).

Дипольные моменты $\mathbf{p}_D$, $\mathbf{p}_{Im}$ донора и его изображения связаны друг с другом следующим соотношением

$$\mathbf{p}_{Im} = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2(\omega)} (\mathbf{n}_x p_{Dx} - \mathbf{n}_z p_{Dz}) = \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2(\omega)} (\mathbf{p}_D - 2\mathbf{n}_z p_{Dz}), \quad (5.33)$$

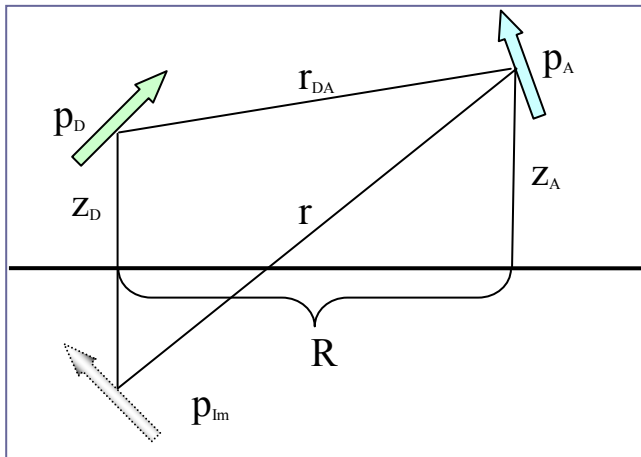


Рис. 5.8 Пространственная конфигурация молекулярных диполей донора $\mathbf{p}_D$, акцептора $\mathbf{p}_A$ и диполя-изображения $\mathbf{p}_{Im}$ вблизи поверхности проводника

где $\mathbf{p}_D = \mathbf{n}_x p_{Dx} + \mathbf{n}_z p_{Dz}$, ε_1 – диэлектрическая проницаемость среды над проводником, а диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_2(\omega)$ металла вычисляется на частоте ω электронного перехода в молекуле донора. Подставляя (5.33) в (5.32) получаем

$$\begin{aligned} \langle \psi_{in} | V_{DA} + V_{ImA} | \psi_{fin} \rangle = & S_D(E_D^1, E_D^0) S_A(E_A^0, E_A^1) \times \\ & \times \left[\frac{\chi(\Omega)}{\varepsilon_1 r_{DA}^3} \langle \varphi_D^1 | p_D | \varphi_D^0 \rangle \langle \varphi_A^0 | p_A | \varphi_A^1 \rangle + \right. \\ & \left. + \frac{\chi(\Omega_{ImA})}{\varepsilon_1 r^3} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2(\omega)} \langle \varphi_D^1 | (p_D - 2n_z p_{Dz}) | \varphi_D^0 \rangle \langle \varphi_A^0 | p_A | \varphi_A^1 \rangle \right]. \end{aligned}$$

Для элементарной скорости переноса тогда можно записать

$$\begin{aligned} dU = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_{in} | V | \psi_{fin} \rangle|^2 \delta(\Delta E_D - \Delta E_A) = \frac{2\pi}{\hbar} \left\{ \frac{\chi^2(\Omega_{DA})}{\varepsilon_1^2 r_{DA}^6} |\langle \varphi_D^1 | p_D | \varphi_D^0 \rangle|^2 |\langle \varphi_A^0 | p_A | \varphi_A^1 \rangle|^2 + \right. \\ \frac{\chi^2(\Omega_{ImA})}{\varepsilon_1^2 r^6} \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2(\omega)} \right)^2 |\langle \varphi_D^1 | p_{Im} | \varphi_D^0 \rangle|^2 |\langle \varphi_A^0 | p_A | \varphi_A^1 \rangle|^2 + \frac{\chi(\Omega_{DA})}{\varepsilon_1^2 r_{DA}^3} \frac{\chi(\Omega_{ImA})}{r^3} \text{Re} \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2(\omega)} \times \\ \left. 2 |\langle \varphi_D^1 | p_D | \varphi_D^0 \rangle| |\langle \varphi_D^1 | p_{Im} | \varphi_D^0 \rangle| |\langle \varphi_A^0 | p_A | \varphi_A^1 \rangle|^2 \right\} S_D^2(E_D^1, E_D^0) S_A^2(E_A^0, E_A^1) \delta(\Delta E_D - \Delta E_D). \end{aligned}$$

После интегрирования последнего выражения в соответствующих спектральных полосах эмиссии и поглощения молекул получаем следующее выражение для полной скорости межмолекулярного безызлучательного переноса энергии вблизи поверхности проводника

$$\begin{aligned} U(z_D, z_A, R, \Omega_{DA}) = \frac{2\pi}{\hbar^2 \varepsilon_1^2} \chi^2(\Omega_{DA}) \frac{|\langle \varphi_D^1 | p_D | \varphi_D^0 \rangle|^2 |\langle \varphi_A^0 | p_A | \varphi_A^1 \rangle|^2}{[(z_D - z_A)^2 + R^2]^{\frac{3}{2}}} J(\omega_{0D} - \omega_{0A}) + \\ + \frac{2\pi}{\hbar^2 \varepsilon_1^2} \chi^2(\Omega_{ImA}) \frac{|\langle \varphi_D^1 | p_D | \varphi_D^0 \rangle|^2 |\langle \varphi_A^0 | p_A | \varphi_A^1 \rangle|^2}{[(z_D + z_A)^2 + R^2]^{\frac{3}{2}}} \times \\ \int \left[\left| \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2(\omega)} \right|^2 + 2 \text{Re} \left[\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2(\omega)} \right] \frac{\chi(\Omega_{DA})}{\chi(\Omega_{ImA})} \left(\frac{(z_D + z_A)^2 + R^2}{(z_D - z_A)^2 + R^2} \right)^{3/2} \right] G_D(\omega) G_A(\omega) d\omega. \end{aligned} \quad (5.34)$$

Интеграл перекрытия молекулярных спектров $J(\omega_{0D} - \omega_{0A})$ может представлять собой либо лоренцев, либо гауссов спектральный контур

$$J(\omega_{0D} - \omega_{0A}) = \begin{cases} \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_D + \gamma_A}{[(\omega_{0D} - \omega_{0A})^2 + (\gamma_D + \gamma_A)^2]}, \\ \frac{1}{\sqrt{\pi(\alpha_D^{-1} + \alpha_A^{-1})}} \exp\left[-\frac{(\omega_{0D} - \omega_{0A})}{(\alpha_D^{-1} + \alpha_A^{-1})}\right], \end{cases} \quad (5.35)$$

– в зависимости от формы исходных перекрывающихся спектральных контуров люминесценции и поглощения, с характерными полуширинами γ_D, γ_A (Лоренц) или $\alpha_D^{-1}, \alpha_A^{-1}$ (Гаусс).

Первое слагаемое в правой части (5.34) представляет собой стандартное выражение для скорости переноса в теории Ферстера. Влияние проводника на процесс определяет второе – интегральное слагаемое. Частотно-зависящими функциями в нем являются не только усредненные франк-кондоновские распределения $G_D(\omega)G_A(\omega)$ молекул, но и факторы, содержащие диэлектрическую проницаемость $\varepsilon_2(\omega)$ проводника, с учетом ее частотной дисперсии в модели Друде-Лоренца

$$\varepsilon_2(\omega) = 1 + \frac{\omega_{pl}^2}{\omega_T^2 - \omega^2 + i\omega\gamma}. \quad (5.36)$$

Здесь ω_{pl} – объемная плазменная частота; $\omega_T \neq 0$ – характерная частота колебаний связанных электронов, если рассматривается плохо проводящая среда (полупроводник). Для типичных металлов $\omega_T = 0$.

Важно отметить, также, наличие в подынтегральной функции (5.36) последнего – интерференционного слагаемого, вклад которого в общую скорость переноса не мал. Его появление связано с когерентностью колебаний прямого и переотраженного электромагнитных полей, создаваемых колеблющимся донорным диполем.

Как и в случае (5.32), выражение для скорости переноса (5.34), может быть приведено к виду, содержащему лишь экспериментально измеряемые спектральные характеристики

$$\begin{aligned} U(z_D, z_A, R, \Omega_{DA}) = & \frac{9c^4}{8\pi n_A \tau_D \varepsilon_1^2} \frac{\chi^2(\Omega_{DA})}{[(z_D - z_A)^2 + R^2]^3} \times \\ & \times \int F_D(\omega) \mu_A(\omega) \frac{d\omega}{\omega^4} + \frac{9c^4}{8\pi n_A \tau_D \varepsilon_1^2} \frac{\chi^2(\Omega_{ImA})}{[(z_D + z_A)^2 + R^2]^3} \times \int \left[\frac{|\varepsilon_1 - \varepsilon_2(\omega)|^2}{|\varepsilon_1 + \varepsilon_2(\omega)|} + \right. \\ & \left. + 2 \operatorname{Re} \left[\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2(\omega)} \right] \frac{\chi(\Omega_{DA})}{\chi(\Omega_{ImA})} \left(\frac{(z_D + z_A)^2 + R^2}{(z_D - z_A)^2 + R^2} \right)^{3/2} \right] F_D(\omega) \mu_A(\omega) \frac{d\omega}{\omega^4}. \end{aligned} \quad (5.37)$$

Примем, для простоты, что в результате эффективного вращательного движения диполей угловые факторы в (5.37) выходят на свои средние значения $\chi^2(\Omega_{DA}) = \chi^2(\Omega_{ImA}) = 2/3$. Второй интеграл в (5.37) содержит плазмонно-резонансный фактор $\alpha(\omega) = y_1(\varepsilon_1, \varepsilon_2(\omega); z_D, z_A)$, который при фиксированной конфигурации молекул у поверхности принимает свое максимальное значение на частоте ω , обеспечивающей $\min|\varepsilon_1 + \varepsilon_2(\omega)|$

$$y_1(\omega) = \left| \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2(\omega)} \right|^2 + 2 \operatorname{Re} \left[\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2(\omega)} \right] \frac{\chi(\Omega_{DA})}{\chi(\Omega_{ImA})} \left(\frac{(z_D + z_A)^2 + R^2}{(z_D - z_A)^2 + R^2} \right)^{3/2},$$

$$y_2(\omega) = \left| \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2(\omega)} \right|^2, \quad y_3(\omega) = 2 \operatorname{Re} \left[\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2(\omega)} \right].$$

Заметим, что одного плазмонного резонанса недостаточно для максимизации скорости $U(z_D, z_A, R, \Omega_{DA})$ переноса. Помимо условия $\min|\varepsilon_1 + \varepsilon_2(\omega)|$ важна его согласованность по частоте с максимумом перекрытия спектров $F_D(\omega)\mu_A(\omega)$. Другими словами, наибольшее увеличение скорости $U(z_D, z_A, R, \Omega_{DA})$ будет наблюдаться в условиях *двойного резонанса*: эмиссионно-абсорбционного и плазмонного. Выбор компонентов донор - акцепторной пары, равно как и металла в качестве среды для плазмонной интенсификации энергопереноса, должен принимать во внимание это обстоятельство. В чисто квантовой интерпретации условие *двойного резонанса* вполне очевидно и сводится к равенству квантов энергий молекулярных возбуждений и энергии плазмона. Для модельных расчетов [36], иллюстрирующих эффект плазмонного увеличения (подавления) скорости безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения использовались следующие значения параметров: концентрация акцептора $n_A = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ($n_A = 5 \cdot 10^{-5}$ в моль/л); время жизни донора $\tau_D = 10^{-8}$ с; радиус Фёрстера $R_F = 5.74 \cdot 10^{-7}$ см; $\varepsilon_1 = 1$ – диэлектрическая проницаемость среды; плазменная частота $\omega_{pl}^{Au} = \omega_{pl}^{Ag} = 13.87 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$; $\omega_{pl}^{Cu} = 13.33 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$; $\omega_{pl}^{Cu} = 13.33 \cdot 10^{15}$; $\omega_{pl}^K = 3.96 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$) $\gamma = 1 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$, – время затухания плазмона ($\gamma^{Ag} = 2.5 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$, $\gamma^{Au} = 1 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$ – по данным работы [37], $\gamma = 7.5 \cdot 10^{12}$ – по данным работы [9]).

На рис. 5.9 и 5.10 показано как замена проводящей среды и связанное с ней изменение плазменной частоты ω_{pl} от большего значения к меньшему $13.87 \cdot 10^{15} \rightarrow 5.37 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ приводит к реализации условия двойного резонанса при безызлучательном переносе энергии в бинарной молекулярной системе «акридиновый желтый (донор) – родамин 6G (акцептор)». В результате площадь под итоговой спектральной кривой возрастает, что означает увеличение

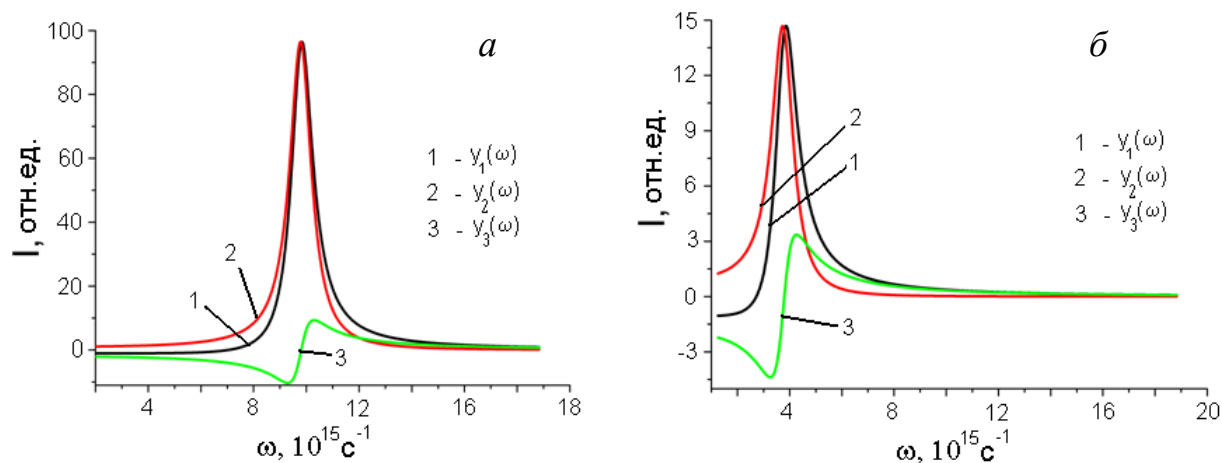


Рис. 5.9 Спектральный сдвиг плазмонно-резонансного фактора и его составляющих в модели Друде-Лоренца при изменении плазменной частоты: *а*) $\omega_{pl} = 13.87 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$, *б*) $\omega_{pl} = 5.37 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$. Расстояние от молекул донора и акцептора до поверхности 0.4 нм. Другие параметры модели: $n_A = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$; $\tau_D = 10^{-8} \text{ с}$; $R_F = 5.74 \cdot 10^{-7} \text{ см}$; $\varepsilon_1 = 1$; $\gamma = 1 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$ [36]

скорости безызлучательного переноса энергии, инициированное поверхностными плазменными колебаниями в металле.

На рис. 5.11 приведены дистанционные зависимости скорости межмолекулярного переноса энергии. При нарушении условий двойного резонанса, имеющих место в системе «акридиновый желтый– родамин 6G» для металла с плазменной частотой $\omega_{pl} = 13.87 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$ (Au, Ag) внесение проводника в «ближнюю зону» приводит к снижению скорости энергопереноса. Особенно заметным этот эффект становится при взаимном дистанцировании молекул-

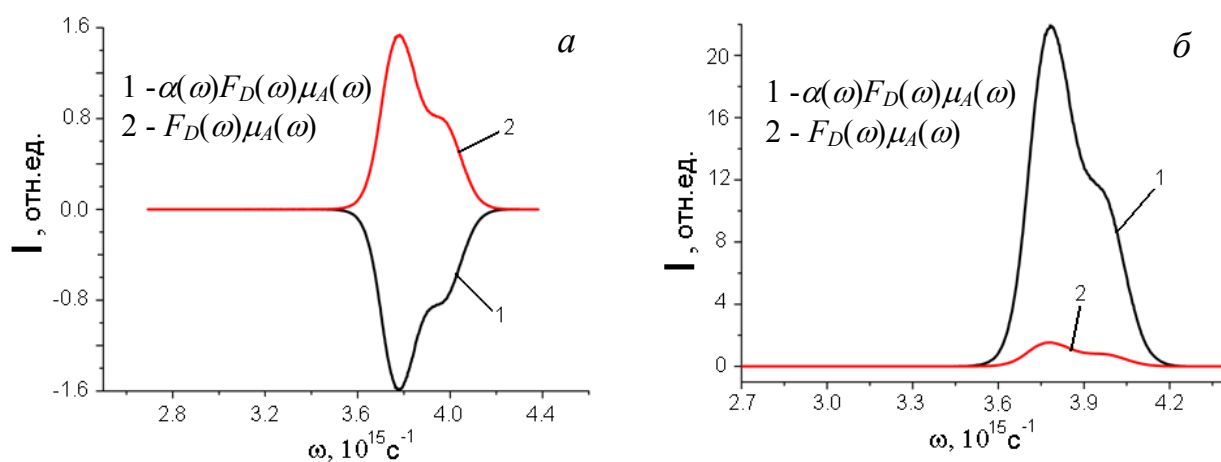


Рис. 5.10 Двойное перекрытие спектральных полос плазмонного резонанса, эмиссии донора и абсорбции акцептора (кривые 1); перекрытие спектральных полос эмиссии донора и абсорбции акцептора (кривые 2) *а*) $\omega_{pl} = 13.87 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$, *б*) $\omega_{pl} = 5.37 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$. Расстояние от молекул донора и акцептора до поверхности 0.4 нм. Другие параметры такие же, как на рис. 5.9 [36]

реагентов, но их близком расположении от поверхности проводника (рис. 5.11а).

На рис. 5.11б наблюдается эффект плазмонного увеличения скорости безызлучательного межмолекулярного переноса энергии. Он имеет место при любых межмолекулярных расстояниях и более ярко выражен в приповерхностной области у граничной плоскости. Сравнение кривых на рис. 5.11а и -5.11б показывает, что инверсия дистанционных зависимостей скоростей переноса связана со сдвигом спектрального контура плазмонного резонанса и его составляющих в низкочастотную область. Расчеты показывают, что на межмолекулярных расстояниях от 4 до 8 нм увеличение скорости переноса достигает одного порядка величины по сравнению со случаем однородной диэлектрической среды. Таким образом, перемещение молекул-реагентов относительно поверхности проводника позволяет произвольно изменять скорость процесса.

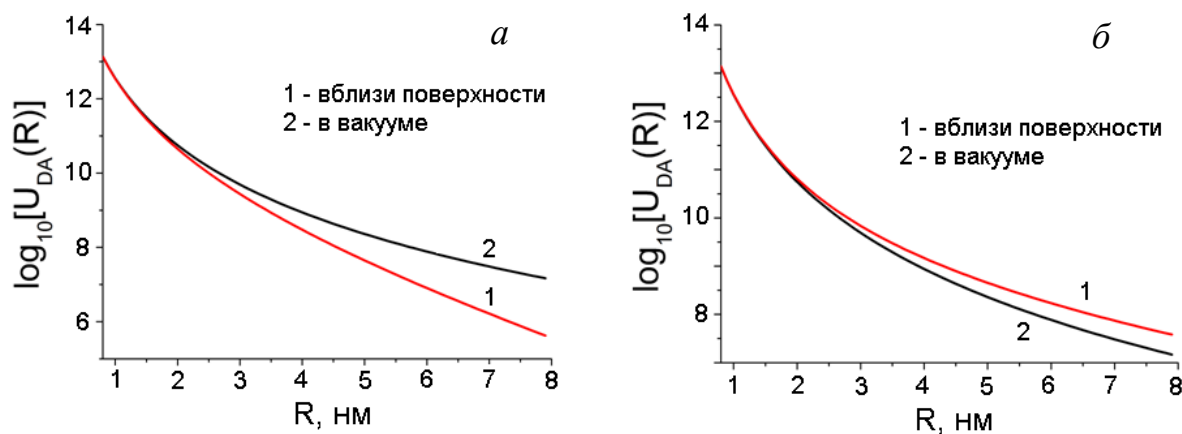


Рис. 5.11 Дистанционные зависимости скорости безызлучательного переноса энергии а) $\omega_{pl} = 13.87 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$, б) $\omega_{pl} = 3.87 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$. Расстояние от молекул донора и акцептора до поверхности 2 нм. [36]

5.2.3 Безызлучательный перенос энергии между молекулами, находящимися вблизи металлической сферической наночастицы

Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения между молекулами, адсорбированными металлической сферической наночастицей посредством локализованных плазмонов. Дистанционная зависимость скорости переноса энергии в донор-акцепторной паре адсорбатов. Сравнительные оценки эффективностей прямого диполь-дипольного и плазмонного каналов переноса энергии.

Размещение атомов или молекул вблизи малых металлических частиц или шероховатых проводящих поверхностей существенно влияет на их оптические свойства. Так в работах [5,7,38-41] сообщается об изменении скорости радиационных переходов в атомах, находящихся в окрестности наночастиц из проводящих материалов. Давно известно о гигантском комбинационном рассеянии на молекулах, адсорбированных негладкими поверхностями металлов,

что широко используется в спектроскопической диагностике биологических макромолекул [42-43]. С другой стороны, сообщения о влиянии малых частиц металлов и проводящих поверхностей на процессы безызлучательной передачи энергии электронного возбуждения хотя и появляются, в последнее время, в печати [9,44-45], но не являются завершенными настолько, чтобы можно было говорить об окончательном решении этой проблемы. Недавно, в работах [32,36] было показано, каким образом может быть осуществлена безызлучательная передача энергии электронного возбуждения между молекулами, адсорбированными на плоской поверхности проводника. При соблюдении ряда условий эффективным может оказаться механизм энергопередачи с участием виртуальных поверхностных плазмонов.

При переходе к малым металлическим частицам свойства поверхностных плазмонов претерпевают существенные изменения [7]. По этой причине они даже получили специальное название – локализованные плазмоны. Спектр коллективных колебаний электронов в наночастицах зависит от их размеров, и что очень существенно – сдвигается в длинноволновую область, попадая в видимый диапазон. Это обстоятельство, в частности, находит свое объяснение в модели металлических нанокластеров [46], основанной на теории Томаса-Ферми, которая учитывает свойства вырожденного электронного газа.

Будем рассматривать задачу о плазменных колебаниях в сферической частице в рамках квазистатического приближения, когда фазовая скорость распространения плазменных колебаний мала по сравнению со скоростью света. Если на поверхности шара радиуса R есть возмущение зарядовой плотности – локализованные плазмоны, то электростатический потенциал должен удовлетворять уравнению Лапласа во всем пространстве за исключением поверхности шара. Решения уравнения Лапласа имеют вид

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_{lm} b_{lm} \begin{cases} \left(\frac{r}{R}\right)^l Y_{lm}(\theta, \alpha), & r \leq R \\ \left(\frac{R}{r}\right)^{l+1} Y_{lm}(\theta, \alpha), & r > R. \end{cases} \quad (5.38)$$

Непрерывность нормальной компоненты вектора $\mathbf{D}$ на границе приводит к равенству

$$\varepsilon(\omega) \frac{\partial \varphi}{\partial r} \Big|_{r \rightarrow R-0} = \frac{\partial \varphi}{\partial r} \Big|_{r \rightarrow R+0},$$

откуда следует

$$\varepsilon_l(\omega) = \frac{-l-1}{l}, \quad (5.39)$$

и если воспользоваться выражением $\varepsilon(\omega) = 1 - \omega_p^2 / \omega^2$, то для частоты плазменных колебаний в шаре получим

$$\omega_l^2 = \frac{l}{2l+1} \omega_p^2, \quad (5.40)$$

где ω_p – объемная плазменная частота.

Формулу (5.38) можно записать через операторы рождения и уничтожения локализованного плазмона, воспользовавшись методом работы [30]. Вектор электрического смещения связан с вектором поляризации выражением

$$\mathbf{D}_{lm} = \mathbf{E}_{lm} + 4\pi\mathbf{P}_{lm},$$

поскольку $\mathbf{D}_{lm} = \varepsilon_l \mathbf{E}_{lm}$, вектор поляризации равен

$$\mathbf{P} = \frac{1}{4\pi} \sum_{lm} (\varepsilon_l - 1) \mathbf{E}_{lm}.$$

С другой стороны, вектор поляризации можно выразить через смещение электронов среды $\mathbf{u}$ относительно положения равновесия

$$\mathbf{P} = eN\mathbf{u},$$

где N – концентрация электронов. Учтя, что $\mathbf{E}_{lm} = -\nabla \varphi_{lm}$, найдем $\mathbf{u}$

$$\mathbf{u} = \frac{1}{4\pi Ne} \sum_{lm} \frac{2l+1}{l} \nabla \varphi_{lm}, \quad (5.41)$$

$$\text{где } \nabla \varphi_{lm} = \begin{cases} b_{lm} \frac{r^{l-1}}{R^l} \sqrt{l(2l+1)} \mathbf{Y}_{lm}^{l-1}(\theta, \alpha), & r \leq R, \\ b_{lm} \frac{R^{l+1}}{r^{l+2}} \sqrt{(l+1)(2l+1)} \mathbf{Y}_{lm}^{l+1}(\theta, \alpha), & r > R, \end{cases}$$

здесь $\mathbf{Y}_{lm}^{l\pm 1}(\theta, \alpha)$ – шаровые векторы.

Движения электронов при $l=1$ (дипольные колебания) изображены на рис. 5.12а. Все электроны как единое целое смещаются в одну сторону на одну величину, в результате одна половина сферы заряжается положительно, а другая – отрицательно. Движения электронов при $l=2$ (квадрупольные колебания) изображены на рис. 5.12б. При таких движениях объемной плотности заряда не возникает, а заряжается только поверхность сферы.

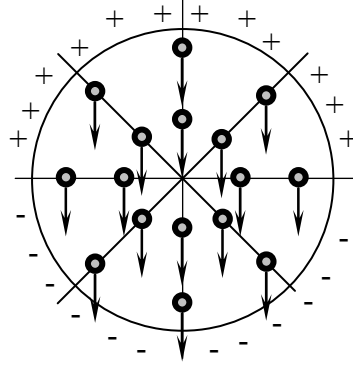
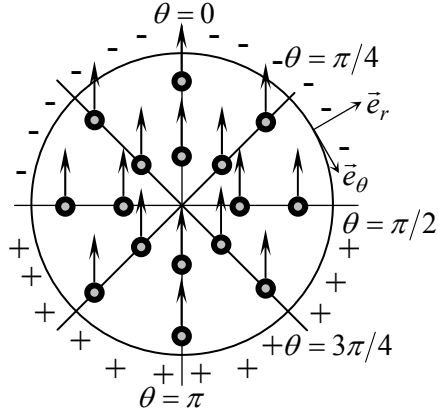


Рис. 5.12а Движение электронов при дипольных колебаниях электронного газа

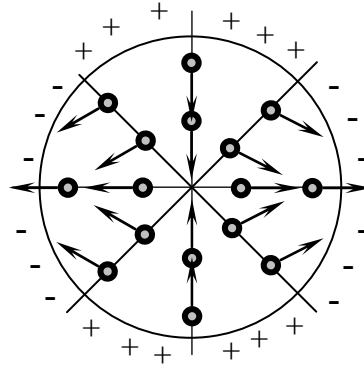
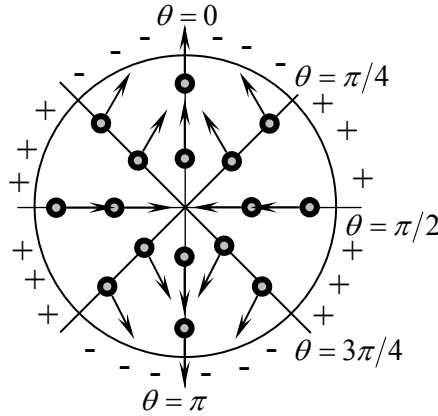


Рис. 5.12б Движение электронов при квадрупольных колебаниях электронного газа

Рассмотрим функцию

$$\psi_{lm} = c_{lm} \frac{r^{l-1}}{R^l} Y_{lm}^{l-1}(\theta, \alpha), \quad r \leq R$$

Определим коэффициенты c_{lm} из условия нормировки

$$\int |\psi_{lm}|^2 dV = 1 = |c_{lm}|^2 \int_0^R \frac{r^{2l-2}}{R^{2l}} r^2 dr \int Y_{lm}^{l-1}(\theta, \alpha) Y_{lm}^{l-1*}(\theta, \alpha) d\Omega = \frac{R}{2l+1} |c_{lm}|^2.$$

Отсюда $c_{lm} = \sqrt{\frac{2l+1}{R}}.$

Разложим смещение $\mathbf{u}$ в области сферы по функциям ψ_{lm}

$$\mathbf{u} = \frac{1}{\sqrt{R}} \sum_{lm} A_{lm}(t) \frac{r^{l-1}}{R^l} \sqrt{2l+1} Y_{lm}^{l-1}(\theta, \alpha). \quad (5.42)$$

Из условия действительности $\mathbf{u}$ следует

$$\frac{1}{\sqrt{R}} \sum_{lm} A_{lm}(t) \frac{r^{l-1}}{R^l} \sqrt{2l+1} Y_{lm}^{l-1}(\theta, \alpha) = \frac{1}{\sqrt{R}} \sum_{lm} A_{lm}^*(t) \frac{r^{l-1}}{R^l} \sqrt{2l+1} (Y_{lm}^{l-1})^*(\theta, \alpha).$$

Так как

$$(Y_{lm}^{l-1})^* = (-1)^{l+l-1+m+1} Y_{l,-m}^{l-1}(\theta, \alpha) = (-1)^m Y_{l,-m}^{l-1}(\theta, \alpha),$$

в правой сумме сделаем замену $m \rightarrow -m$, тогда получим, что

$$A_{lm}(t) = (-1)^m A_{l,-m}^*(t).$$

Сравнивая (5.41) и (5.42), выразим коэффициенты b_{lm} через обобщенные координаты A_{lm}

$$b_{lm} = \frac{4\pi Ne}{\sqrt{R}} \frac{\sqrt{l}}{2l+1} A_{lm}.$$

Теперь выражение для потенциала принимает вид

$$\varphi = \frac{4\pi Ne}{\sqrt{R}} \sum_{lm} \frac{\sqrt{l}}{2l+1} \times \begin{cases} \left(\frac{r}{R}\right)^l A_{lm} Y_{lm}(\theta, \alpha), & r \leq R \\ \left(\frac{R}{r}\right)^{l+1} A_{lm} Y_{lm}(\theta, \alpha), & r > R. \end{cases} \quad (5.43)$$

Используя (5.42) и (5.43), для гамильтониана системы можно получить (Приложение Г)

$$H = \frac{1}{2} \sum_{lm} \left[\frac{1}{m_e N} (-1)^m P_{lm} P_{l,-m} + m_e N \omega_l^2 (-1)^m A_{lm} A_{l,-m} \right].$$

От обобщенных координат и импульсов перейдем к операторам

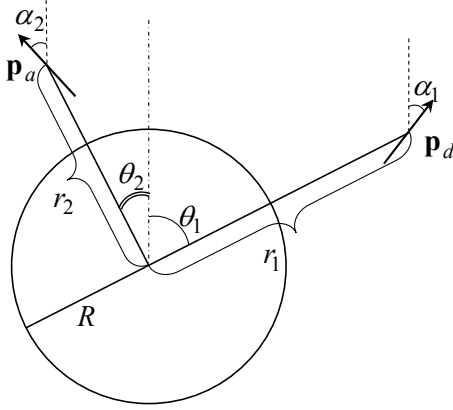
$$A_{lm} \rightarrow \hat{A}_{lm} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m_e \omega_l N}} (a_{lm} + (-1)^m a_{l,-m}^+),$$

$$A_{l,-m} \rightarrow \hat{A}_{l,-m} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m_e \omega_l N}} (a_{l,-m} + (-1)^m a_{lm}^+).$$

Если зависимость $A_{lm}(t) = A_{lm}(0) \exp(-i\omega_l t)$, тогда

$$P_{lm} \rightarrow \hat{P}_{lm} = i\sqrt{\frac{\hbar m_e \omega_l N}{2}} (a_{lm}^+ - (-1)^m a_{l,-m}),$$

$$P_{l,-m} \rightarrow \hat{P}_{l,-m} = i\sqrt{\frac{\hbar m_e \omega_l N}{2}} (a_{l,-m}^+ - (-1)^m a_{lm}),$$



где a_{lm}^+ и a_{lm} – операторы рождения и уничтожения плазмона с моментом l и проекцией m . Операторы $\hat{A}_{lm}$ и $\hat{P}_{lm}$ удовлетворяют коммутационному соотношению $[\hat{A}_{lm}, \hat{P}_{lm}] = i\hbar$. Окончательно, гамильтониан системы приводится к виду

$$H = \sum_{lm} \hbar \omega_l \left(a_{lm}^+ a_{lm} + \frac{1}{2} \right).$$

Рис. 5.13 Расположение диполей с моментами $\mathbf{p}_d$ и $\mathbf{p}_a$ вблизи наночастицы

Теперь потенциал плазмонного поля, выраженный через операторы рождения и уничтожения, записывается следующим образом:

$$\varphi = \frac{4\pi e \sqrt{\hbar N}}{\sqrt{2m_e R}} \sum_{lm} \frac{\sqrt{l}}{(2l+1)\sqrt{\omega_l}} \times$$

$$\times \begin{cases} \left(\frac{r}{R}\right)^l (a_{lm} Y_{lm}(\theta, \alpha) + a_{lm}^+ Y_{lm}^*(\theta, \alpha)), & r \leq R \\ \left(\frac{R}{r}\right)^{l+1} (a_{lm} Y_{lm}(\theta, \alpha) + a_{lm}^+ Y_{lm}^*(\theta, \alpha)), & r > R. \end{cases} \quad (5.44)$$

Вероятность передачи энергии в единицу времени с донора на акцептор будем рассчитывать согласно формуле (5.18). Запишем энергию взаимодействия донора с моментом $\mathbf{p}_d$, находящегося на расстоянии r_1 от центра шара, с полем плазмонов (рис. 5.13)

$$V_{d-s} = (\mathbf{p}_d \cdot \nabla \varphi) = \frac{4\pi e \sqrt{\hbar N}}{\sqrt{2m_e R}} \sum_{lm} \frac{\sqrt{l(l+1)}}{\sqrt{\omega_l(2l+1)}} \frac{R^{l+1}}{r_1^{l+2}} \left(\mathbf{p}_d \cdot \mathbf{Y}_{lm}^{l+1*} \right) a_{lm}^+.$$

Здесь оставлен оператор рождения плазмонов, т.к. донор, переходя в основное состояние, рождает плазмон.

В выражении для энергии взаимодействия акцептора с полем плазмонов оставляется оператор уничтожения плазмона

$$V_{a-s} = (\mathbf{p}_a \cdot \nabla \varphi) = \frac{4\pi e \sqrt{\hbar N}}{\sqrt{2m_e R}} \sum_{lm} \frac{\sqrt{l(l+1)}}{\sqrt{\omega_l(2l+1)}} \frac{R^{l+1}}{r_2^{l+2}} (\mathbf{p}_a \cdot \mathbf{Y}_{lm}^{l+1}) a_{lm}.$$

Матричные элементы, входящие в составной матричный элемент (5.19), имеют вид

$$\begin{aligned} \langle n_{lm} + 1 | \psi_{d0} | \hat{V}_{d-s} | \psi_{d1} | n_{lm} \rangle &= \frac{4\pi e \sqrt{\hbar N(n_{lm} + 1)}}{\sqrt{2m_e R}} \frac{\sqrt{l(l+1)}}{\sqrt{\omega_l(2l+1)}} \frac{R^{l+1}}{r_1^{l+2}} ((\mathbf{p}_d)_{01} \cdot \mathbf{Y}_{lm}^{l+1*}(\theta_1, \alpha_1)), \\ \langle n_{lm} | \psi_{a1} | \hat{V}_{a-s} | \psi_{a0} | n_{lm} + 1 \rangle &= \frac{4\pi e \sqrt{\hbar N(n_{lm} + 1)}}{\sqrt{2m_e R}} \frac{\sqrt{l(l+1)}}{\sqrt{\omega_l(2l+1)}} \frac{R^{l+1}}{r_2^{l+2}} ((\mathbf{p}_a)_{01} \cdot \mathbf{Y}_{lm}^{l+1}(\theta_2, \alpha_2)). \end{aligned}$$

Рассмотрим случай, когда дипольные моменты молекул направлены вдоль радиус – векторов, проведенных из центра сферы. Тогда скалярные произведения, входящие в матричные элементы имеют наиболее простой вид

$$\begin{aligned} ((\mathbf{p}_d)_{01} \cdot \mathbf{Y}_{lm}^{l+1*}(\theta_1, \alpha_1)) &= -|\mathbf{p}_d|_{01} (-1)^{2l+2+m} (\mathbf{n}_1 \cdot \mathbf{Y}_{l,-m}^{l+1}(\theta_1, \alpha_1)) = -|\mathbf{p}_d|_{01} \sqrt{\frac{l+1}{2l+1}} Y_{lm}^*(\theta_1, \alpha_1) \\ ((\mathbf{p}_a)_{10} \cdot \mathbf{Y}_{lm}^{l+1}(\theta_2, \alpha_2)) &= -|\mathbf{p}_a|_{10} (\mathbf{n}_2 \cdot \mathbf{Y}_{lm}^{l+1}(\theta_2, \alpha_2)) = -|\mathbf{p}_a|_{01} \sqrt{\frac{l+1}{2l+1}} Y_{lm}(\theta_2, \alpha_2), \end{aligned}$$

где $\mathbf{n}_1$ – орт со сферическими углами θ_1, α_1 и $\mathbf{n}_2$ – орт со сферическими углами θ_2, α_2 .

И для составного матричного элемента с учетом того, что при нормальных условиях $n_{lm} \approx 0$, получаем формулу

$$\begin{aligned} V_{da} &= \sum_{lm} \frac{\langle n_{lm} | \psi_{a1} | \hat{V}_{a-s} | \psi_{a0} | n_{lm} + 1 \rangle \langle n_{lm} + 1 | \psi_{d0} | \hat{V}_{d-s} | \psi_{d1} | n_{lm} \rangle}{E_d - \hbar \omega_l + i \hbar / \tau} = \\ &= \frac{8\pi^2 e^2 \hbar N |\mathbf{p}_d|_{01} |\mathbf{p}_a|_{10}}{m_e R} \sum_{lm} \frac{l(l+1)^2}{\omega_l(2l+1)^2 (E_d - \hbar \omega_l + i \hbar / \tau) r_1^{l+2} r_2^{l+2}} Y_{lm}^*(\theta_1, \alpha_1) Y_{lm}(\theta_2, \alpha_2). \end{aligned}$$

Согласно теореме сложения

$$\sum_{m=-l}^l Y_{lm}^*(\theta_1, \alpha_1) Y_{lm}(\theta_2, \alpha_2) = \frac{2l+1}{4\pi} P_l(\cos \vartheta),$$

где ϑ – угол между ортами $\mathbf{n}_1$ и $\mathbf{n}_2$.

Окончательно для составного матричного элемента получаем

$$V_{da} = \frac{\hbar |\mathbf{p}_d|_{01} |\mathbf{p}_a|_{10}}{2} \sum_l \frac{\omega_l (l+1)^2}{(E_d - \hbar \omega_l + i \hbar / \tau)} \frac{R^{2l+1}}{r_1^{l+2} r_2^{l+2}} P_l(\cos \vartheta). \quad (5.45)$$

При вычислении вероятности переноса энергии ограничимся дипольным приближением, т.е. оставим в формуле (5.45) одно слагаемое с $l = 1$

$$w = \frac{8\pi\tau |\mathbf{p}_d|_{01}^2 |\mathbf{p}_a|_{10}^2}{\delta E_d^{em} \delta E_a^{abs}} \frac{\omega_1^2 R^6}{r_1^6 r_2^6} (\arctan(\tau \Delta_{\max} / \hbar) - \arctan(\tau \Delta_{\min} / \hbar)) \cos^2 \vartheta. \quad (5.46)$$

На рис. 5.14 приведены результаты расчетов вероятности переноса по формулам (5.23) и (5.46) в зависимости от расстояния между молекулой донора (акцептора) и центром шара радиуса 5 нм при постоянных углах $\vartheta = \pi/3$, $\vartheta_1 = \pi/3$, $\vartheta_2 = 2\pi/3$, $\phi_1 = \phi_2 = 0$ [32]. В расчетах использовались те же значения дипольных моментов, энергий возбуждения молекул донора и акцептора, что и для плоской поверхности. Из рисунка виден доминирующий вклад плазмонного механизма при малых расстояниях до поверхности. На рис. 5.15 изображены зависимости вероятностей переноса энергии через плазмоны и по диполь-дипольному механизму от угла $\theta = \vartheta/2$ при постоянном расстоянии между молекулой донора (акцептора) и центром шара $r_1 = r_2 = 6$ нм. Из рисунка следует, что вероятность дистанционного переноса убывает, так как с ростом угла увеличивается расстояние между молекулами донора и акцептора, а вероятность переноса по плазмонному механизму сначала убывает, а затем снова растет по закону $\cos^2 \vartheta$.

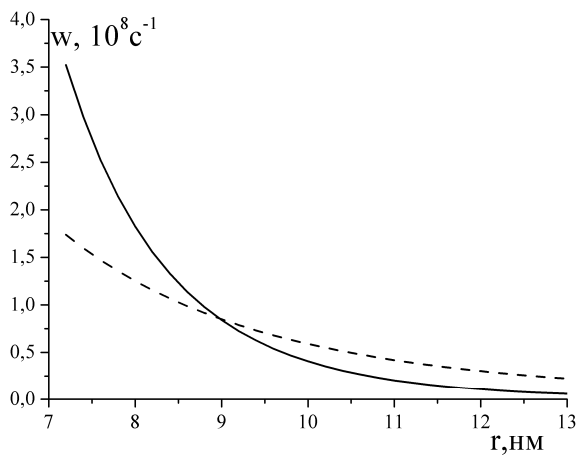


Рис. 5.14 График зависимости вероятности переноса энергии (5.46) от расстояния донора и акцептора до центра шара — сплошная кривая. Штриховая кривая — вероятность дистанционного переноса энергии.

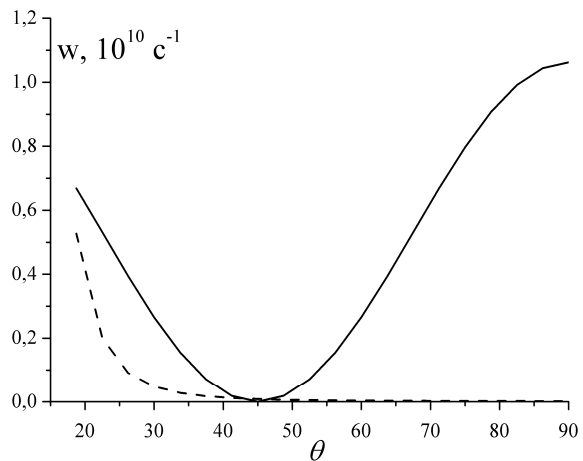


Рис. 5.15 График зависимости вероятности переноса энергии (5.46) от угла $\theta = \vartheta/2$ — сплошная кривая. Штриховая кривая — вероятность дистанционного переноса энергии.

5.2.4 Электродинамическая модель влияния сферической металлической наночастицы на межмолекулярный перенос энергии

Особенности формирования скорости безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения между молекулами, размещенными вблизи сферической металлической наночастицы (MNP) в электродинамической модели (построение эффективного диполя-изображения, учет диэлектрической проницаемости среды на частоте электронного перехода в молекуле донора). Дистанционная и угловая зависимости скорости переноса энергии в донор-акцепторной паре молекул для различных их конфигураций относительно наночастицы. Интерференционные эффекты между прямым диполь-дипольным и плазмонным каналами передачи. Увеличение скорости энергопередачи в системах донор - MNP(Au;Ag) - акцептор.

При исследовании влияния металлических тел на процесс безызлучательной передачи энергии электронного возбуждения можно рассматривать промежуточные квантовые состояния системы, вводя плазмонные возбуждения наночастицы, как это было сделано в предыдущем разделе. В то же время, безусловный интерес представляет анализ проблемы, не предусматривающий процедуру квантования колебаний электронной плотности в наночастице, а использующий лишь классическую электродинамическую трактовку явления.

Эффект отражения поля донорного диполя от MNP

При наличии наночастицы прямое диполь-дипольное донор-акцепторное (DA) взаимодействие молекул

$$V_{DA} = \frac{1}{\varepsilon_2 r_{DA}^3} \left(\mathbf{p}_D \mathbf{p}_A - 3 \frac{(\mathbf{p}_D \mathbf{r}_{DA})(\mathbf{p}_A \mathbf{r}_{DA})}{r_{DA}^2} \right) \quad (5.47)$$

дополняется взаимодействием D-MNP-A: «наведенный донором дипольный момент наночастицы – диполь акцептора»

$$V_{D-MNP-A} = \frac{1}{\varepsilon_2 r_A^3} \left(\mathbf{P}_{NP} \mathbf{p}_A - 3 \frac{(\mathbf{P}_{NP} \mathbf{r}_A)(\mathbf{p}_A \mathbf{r}_A)}{r_A^2} \right), \quad (5.48)$$

где наведенный диполь $\mathbf{P}_{NP}$ наночастицы определяется следующим выражением

$$\mathbf{P}_{NP} = \frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2}{\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_2} \left(\frac{R}{r_D} \right)^3 \left(3 \frac{(\mathbf{p}_D \mathbf{r}_D) \mathbf{r}_D}{r_D^2} - \mathbf{p}_D \right), \quad (5.49)$$

где ε_2 – диэлектрическая проницаемость среды над проводником, а диэлектри-

ческая проницаемость $\varepsilon_1(\omega)$ металла, из которого состоит наночастица, вычисляется на частоте ω электронного перехода в молекуле донора (рис. 5.16).

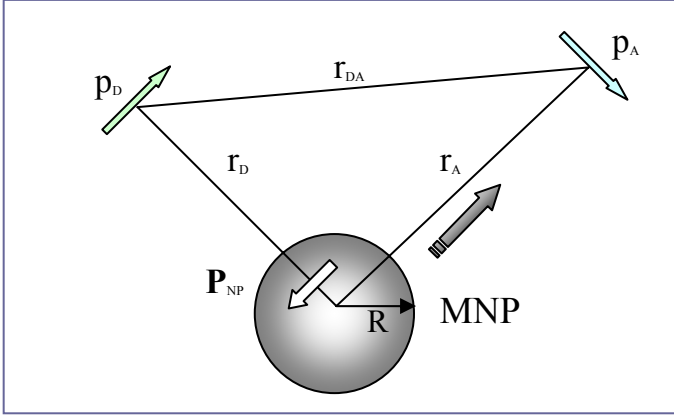


Рис. 5.16 Пространственная конфигурация молекулярных диполей донора, акцептора и наведенного диполя MNP

Опосредованное донор-акцептрное взаимодействие, связанное с наличием в системе поляризуемой наночастицы принимает вид

$$V_{D-MNP-A} = \frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2}{\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_2} \left(\frac{R}{r_D r_A} \right)^3 \frac{1}{\varepsilon_2} \times \left[\left(3 \frac{(\mathbf{p}_D \mathbf{r}_D)(\mathbf{p}_A \mathbf{r}_D)}{r_D^2} - \mathbf{p}_D \mathbf{p}_A \right) - 3 \left(3 \frac{(\mathbf{p}_D \mathbf{r}_D) \mathbf{r}_D \mathbf{r}_A}{r_D^2 r_A^2} - \frac{\mathbf{p}_D \mathbf{r}_A}{r_A^2} \right) (\mathbf{p}_A \mathbf{r}_A) \right]. \quad (5.50)$$

Заметим, что все угловые зависимости, вытекающие из некомпланарности векторов дипольных моментов, сохранены в вышеприведенных выражениях (5.48)-(5.50).

Достаточно простое выражение получается для взаимодействия $V_{D-MNP-A}$ в случае радиально выстроенных диполей D и A (рис. 5.17)

$$V_{D-MNP-A} = -\frac{4}{\varepsilon_2} \frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2}{\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_2} \left(\frac{R}{r_D r_A} \right)^3 \mathbf{p}_D \mathbf{p}_A. \quad (5.51)$$

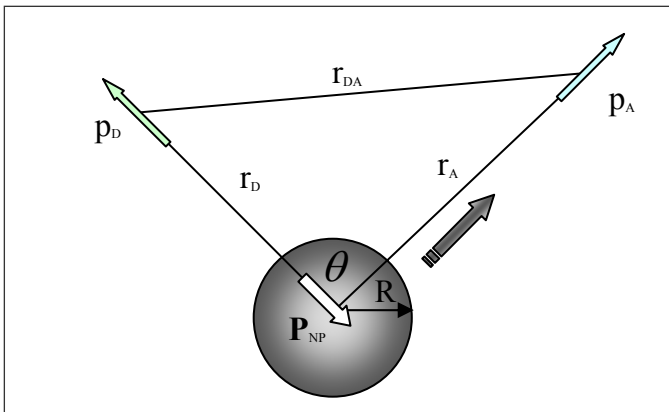


Рис. 5.17 Пространственная конфигурация радиально выстроенных молекулярных диполей донора, акцептора и наведенного диполя MNP

Очевидно, что такая конфигурация системы представляет собой частный вариант, однако из соображений простоты анализа далее будем рассматривать именно эту – упрощенную геометрию задачи.

Суммарный матричный элемент прямого и опосредованного (через наночастицу) донор-акцепторного взаимодействия $V = V_{DA} + V_{D-MNP-A}$ принимает вид

$$V(\Omega, \theta) = V_{DA} + V_{D-MNP-A} = \frac{\mathbf{p}_D \mathbf{p}_A}{\varepsilon_2} \left[\frac{1}{r_{DA}^3} \frac{\chi(\Omega)}{\cos \theta} - 4 \frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2}{\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_2} \left(\frac{R}{r_D r_A} \right)^3 \right]. \quad (5.52)$$

Для элементарной скорости переноса тогда можем записать

$$\begin{aligned} dU &= \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \psi_{in} | V(\Omega_{DA}, \theta) | \psi_{fin} \rangle \right|^2 \delta(\Delta E_D - \Delta E_A) = \\ &= \frac{2\pi}{\hbar \varepsilon_2^2} \left| \langle \varphi_D^1 | p_D | \varphi_D^0 \rangle \right|^2 \left| \langle \varphi_A^0 | p_A | \varphi_A^1 \rangle \right|^2 \left\{ \frac{\chi^2(\Omega_{DA})}{r_{DA}^6} + 16 \left| \frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2}{\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_2} \right|^2 \left(\frac{R}{r_D r_A} \right)^6 \cos^2 \theta - \right. \\ &\quad \left. - 4 \frac{\chi(\Omega_{DA})}{r_{DA}^3} \left(\frac{R}{r_D r_A} \right)^3 \cos \theta \, 2 \operatorname{Re} \left[\frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2}{\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_2} \right] \right\} S_D^2(E_D^1, E_D^0) S_A^2(E_A^0, E_A^1) \delta(\Delta E_D - \Delta E_A) \end{aligned}$$

После интегрирования последнего выражения в соответствующих спектральных полосах эмиссии донора и абсорбции акцептора получаем

$$\begin{aligned} U(r_D, r_A, r_{DA}, \Omega_{DA}, \theta) &= \frac{2\pi}{\hbar^2} \chi^2(\Omega_{DA}) \frac{\left| \langle \varphi_D^1 | p_D | \varphi_D^0 \rangle \right|^2 \left| \langle \varphi_A^0 | p_A | \varphi_A^1 \rangle \right|^2}{\varepsilon_2^2 r_{DA}^6} \times \\ &\times \int \left[1 + \left| \frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2}{\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_2} \right|^2 \left(\frac{r_{DA} R}{r_D r_A} \right)^6 \frac{16 \cos^2 \theta}{\chi^2(\Omega_{DA})} - \right. \\ &\quad \left. - \left(\frac{r_{DA} R}{r_D r_A} \right)^3 \frac{4 \cos \theta}{\chi(\Omega_{DA})} 2 \operatorname{Re} \left[\frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2}{\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_2} \right] \right] G_D(\omega) G_A(\omega) d\omega, \end{aligned} \quad (5.53)$$

где интеграл перекрытия радиационных спектров, в зависимости от формы исходных спектральных полос компонентов ДА-пары, может быть аппроксимирован либо лоренцевым, либо гауссовым спектральным контуром (5.35)

Важно отметить наличие в подинтегральном выражении (5.53) последнего – интерференционного – слагаемого, вклад которого в общую скорость переноса отнюдь не мал. Его появление связано с когерентностью колебаний прямого и переотраженного полей, создаваемых колеблющимся донорным диполем. Переходя к экспериментально измеряемым спектрам компонентов для результирующей скорости безызлучательного переноса энергии электронного

возбуждения между молекулами в присутствии сферической металлической наночастицы получаем

$$U(r_D, r_A, r_{DA}, \Omega_{DA}, \theta) = U_F(r_{DA}, \Omega_{DA}) + \frac{9c^4 \chi^2(\Omega_{DA})}{8\pi\tau_D n_A \varepsilon_2^2} \frac{1}{r_{DA}^6} \int \alpha(\omega) F_D(\omega) \mu_A(\omega) \frac{d\omega}{\omega^4}, \quad (5.54)$$

где функция $\alpha(\omega)$ спектрального отклика наночастицы определяется резонансными плазмонными факторами и конфигурационными параметрами трехчастичного комплекса

$$\alpha(\omega) = \left| \frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2}{\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_2} \right|^2 \left(\frac{r_{DA} R}{r_D r_A} \right)^6 \frac{16 \cos^2 \theta}{\chi^2(\Omega_{DA})} - \left(\frac{r_{DA} R}{r_D r_A} \right)^3 \frac{4 \cos \theta}{\chi(\Omega_{DA})} 2 \operatorname{Re} \left[\frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2}{\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_2} \right], \quad (5.55)$$

а функция $U_F(R, \Omega_{DA})$ представляет собой скорость переноса в отсутствии наночастицы, совпадающую с ферстеровским выражением (5.31).

Несколько схожее по структуре выражение было получено в разделе 5.2.2, для случая межмолекулярного переноса у плоской границы проводника. В тоже время, заметны и существенные отличия данного выражения (5.55) от его аналога для плоского интерфейса, связанные с геометрией проводника и особенностями пространственных конфигураций трехкомпонентной системы в том и другом случае.

При расчетах скоростей переноса энергии на основе (5.54)-(5.55) в [47-48] использовались экспериментально измеренные спектры $F_D(\omega)$, $\mu_A(\omega)$ различных органических молекул. Так, в качестве примера, на рис. 5.18 показаны перекрывающиеся электронно-колебательные спектры молекул органических красителей: люминесценции акридинового желтого (донор энергии) и абсорбции родамина 6G (акцептор энергии). Высокая степень перекрытия спектров обеспечивает эффективный безызлучательный перенос энергии по «прямому»

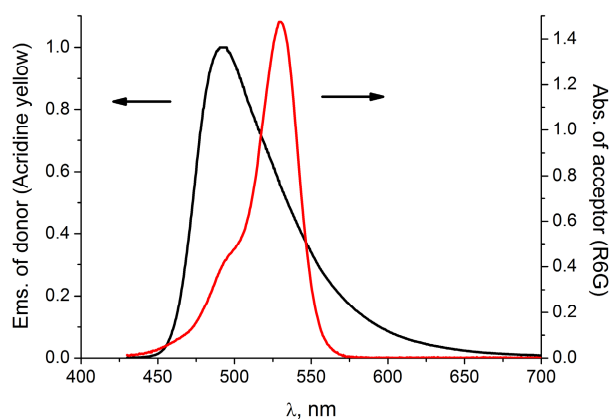


Рис. 5.18 Спектр поглощения родамина 6G (акцептор) и спектр люминесценции акридинового желтого (донор)

каналу, не возмущенному полем металлической наночастицы.

В модели свободных электронов Друде-Лоренца функцию диэлектрической проницаемости $\varepsilon_1(\omega)$ записывают в виде:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} . \quad (5.56)$$

Здесь, как и ранее, $\omega_{pl} = \sqrt{4\pi Ne^2/m}$ – объемная плазменная частота (m – масса электрона, N – концентрация свободных электронов). Однако, для благородных металлов, таких как золото и серебро, модель Друде-Лоренца не учитывает межзонные электронные переходы в области высоких частот ($\hbar\omega_g > 2$ эВ для золота и $\hbar\omega_g > 4$ эВ для серебра), в связи с чем она плохо описывает свойства реальных металлов в этом частотном диапазоне. Поэтому в работах [47-48] были использованы экспериментально измеренные частотные зависимости диэлектрической проницаемости $\varepsilon_1(\omega)$ различных металлов. Так, на рис. 5.19 – 5.20 представлены графики частотных зависимостей действительных $\text{Re}\varepsilon_1(\omega)$ и мнимых $\text{Im}\varepsilon_1(\omega)$ частей диэлектрических проницаемостей золота и серебра, измеренных экспериментально, а также рассчитанных по формуле модели Друде-Лоренца.

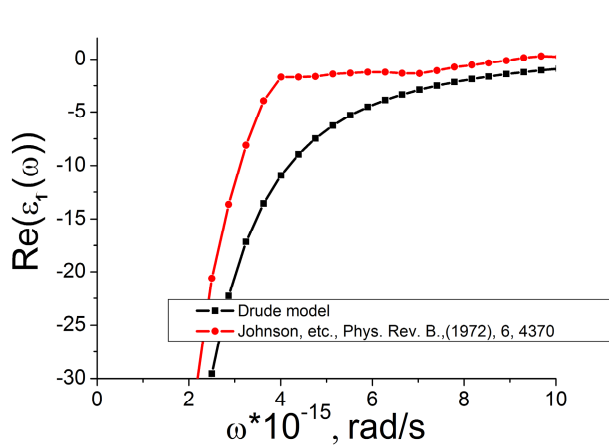


Рис. 5.19 Реальная часть диэлектрической проницаемости золота как функция частоты ω . Сравнение эксперимента с моделью Друде-Лоренца ($\omega_{pl}^{Au} = 13.87 \cdot 10^{15}$ рад/с; $\gamma = 2.2 \cdot 10^{14}$ рад/с).

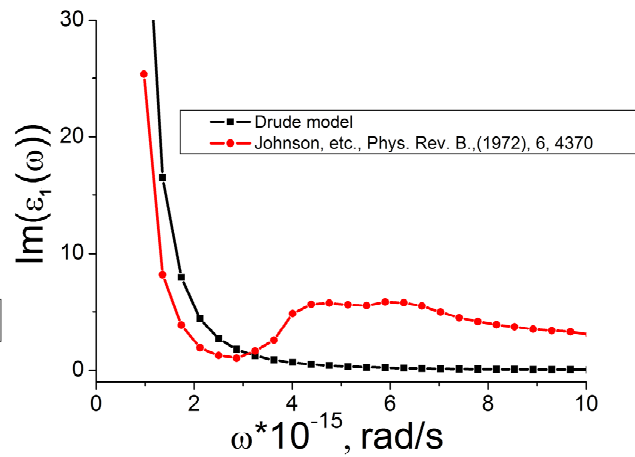


Рис. 5.20 Мнимая часть диэлектрической проницаемости золота как функция частоты ω . Сравнение эксперимента с моделью Друде-Лоренца ($\omega_{pl}^{Au} = 13.87 \cdot 10^{15}$ рад/с; $\gamma = 2.2 \cdot 10^{14}$ рад/с).

Из (5.55) видно, что влияние плоской металлической поверхности на передачу энергии между молекулами зависит от перекрытия трех функций: $\alpha(\omega)$, $F_D(\omega)$, $\mu_A(\omega)$. Функция $\alpha(\omega)$ зависит от диэлектрических свойств металла и окружающей среды. Таким образом, изменяя материал из которого изго-

товлено металлическое тело или вещество окружающей среды (варьируя ε_2) можно добиться разной степени перекрытия функций в первом слагаемом (5.55), тем самым, получая различной величины эффект увеличения или замедления скорости передачи энергии.

Таким образом, для расчета плазмон-инициированной скорости переноса энергии, в отличие от случая плоской поверхности раздела 5.2.2, здесь использована информация о частотной зависимости диэлектрической проницаемости металлической наночастицы $\varepsilon_1(\omega)$, измеренная экспериментально авторами [49], а не представленная моделью Друде-Лоренца (5.56).

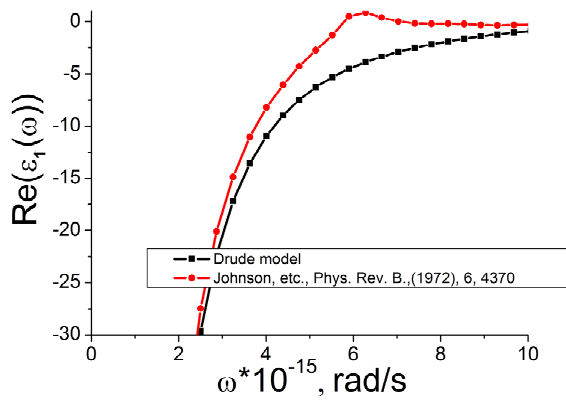


Рис. 5.21 Реальная часть диэлектрической проницаемости серебра как функция частоты. Сравнение эксперимента с моделью Друде-Лоренца ($\omega_{pl}^{Ag} = 13.87 \cdot 10^{15}$ рад/с; $\gamma = 1.57 \cdot 10^{14}$ рад/с).

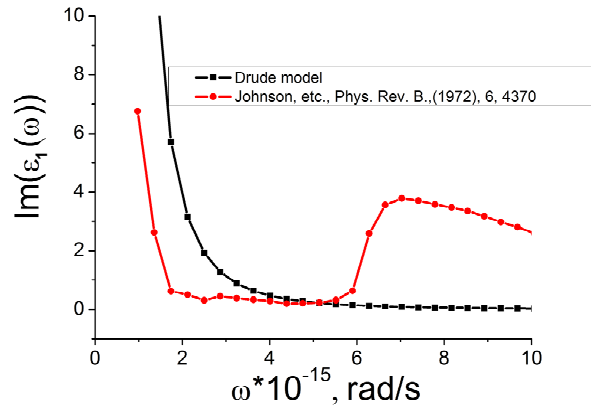


Рис. 5.22 Мнимая часть диэлектрической проницаемости серебра как функция частоты. Сравнение эксперимента с моделью Друде-Лоренца ($\omega_{pl}^{Ag} = 13.87 \cdot 10^{15}$ рад/с; $\gamma = 1.57 \cdot 10^{14}$ рад/с).

Для удобства анализа формирования функции $\alpha(\omega)$ плазмонного отклика введены следующие спектральные функции $y_1(\omega)$ и $y_2(\omega)$

$$\alpha(\omega) = y_1(\omega) \left(\frac{r_{DA} R}{r_D r_A} \right)^3 \frac{16 \cos^2 \theta}{\chi^2(\Omega_{DA})} - y_2(\omega) \frac{4 \cos \theta}{\chi(\Omega_{DA})},$$

$$y_1(\omega) = \left| \frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2}{\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_2} \right|^2, \quad y_2(\omega) = 2 \operatorname{Re} \left[\frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2}{\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_2} \right] \quad (5.57)$$

Золото

Дистанционные зависимости скорости передачи энергии вблизи сферической наночастицы представлены на рис. 5.24, 5.26 и рис. 5.28, 5.30. При расчетах расстояния между молекулой и центром наночастицы фиксировались, а изменялся лишь угол θ между радиус-векторами молекул. Эффективно это при-

водило к изменению расстояния между молекулами. На рис. 5.23, 5.25 показаны частотные зависимости плазмонно-резонансных факторов $y_1(\omega)$ и $y_2(\omega)$ и функции отклика $\alpha(\omega)$, качественно изменяющие свой вид при изменении диэлектрической проницаемости среды ε_2 . Фактор $y_2(\omega)$, например, изменяет знак и становится отрицательным. Это влечет за собой изменения в дистанционной зависимости скорости переноса. Тем не менее, для обоих случаев характерна схожая качественная перестройка дистанционной зависимости при переходе через критический угол $\theta = \pi/2$.

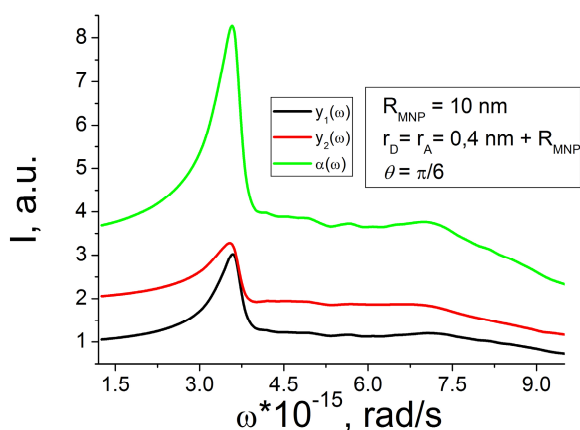


Рис. 5.23 Спектральная зависимость функций $\alpha(\omega)$, $y_1(\omega)$, $y_2(\omega)$ для золотой наночастицы при $\varepsilon_2 = 1$ [48]

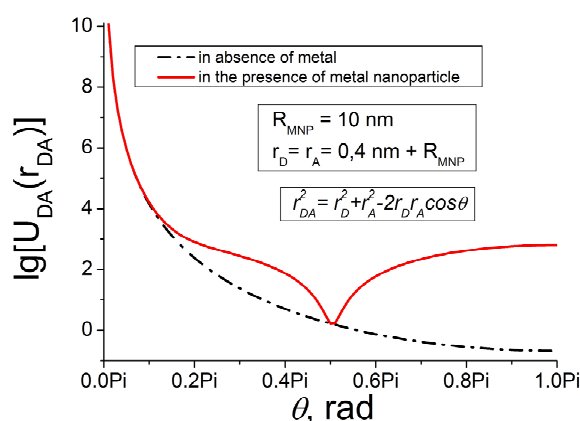


Рис. 5.24 Дистанционная зависимость скорости передачи энергии в присутствии золотой наночастицы и без нее при $\varepsilon_2 = 1$ [48]

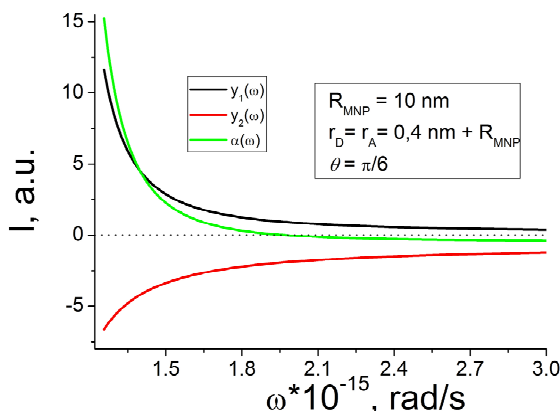


Рис. 5.25 Спектральная зависимость функций $\alpha(\omega)$, $y_1(\omega)$, $y_2(\omega)$ для серебряной наночастицы [48]

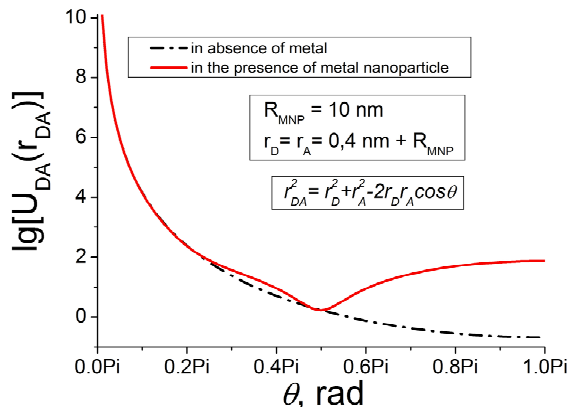


Рис. 5.26 Дистанционная зависимость скорости передачи энергии в присутствии серебряной наночастицы и без нее [48]

Серебро

Для серебряной наночастицы радиусом 10 нм наблюдаются аналогичные спектральные рис. 5.27, 5.29 трансформации резонансных факторов и дистанционные рис. 5.28, 5.30 – для скоростей переноса.

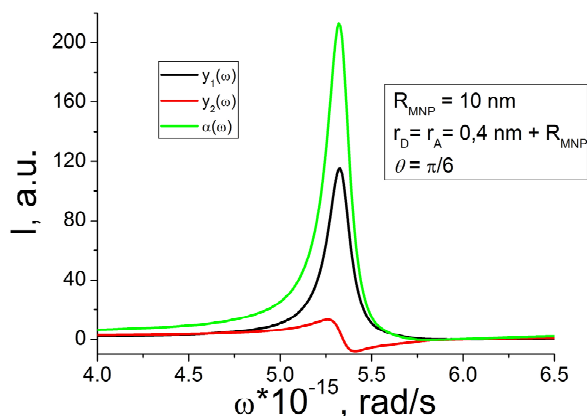


Рис. 5.27 Спектральная зависимость функций $\alpha(\omega)$, $y_1(\omega)$, $y_2(\omega)$ для серебряной наночастицы при $\varepsilon_2 = 1$ [48]

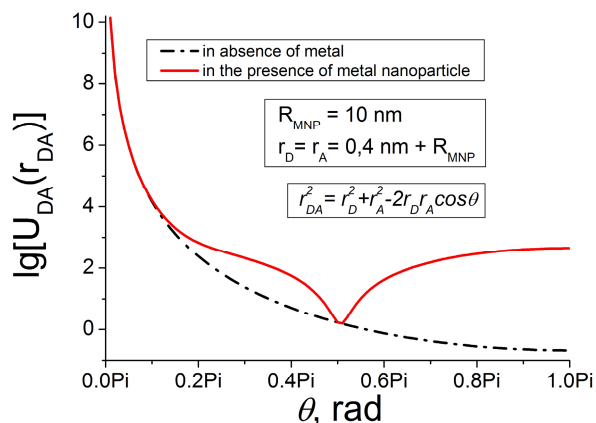


Рис. 5.28 Дистанционная зависимость скорости передачи энергии в присутствии серебряной наночастицы и без нее при $\varepsilon_2 = 1$ [48]

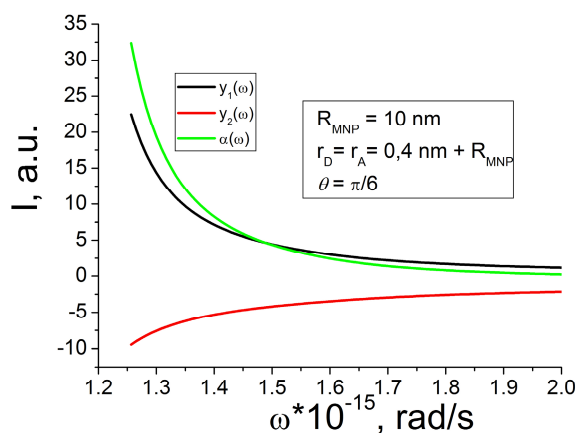


Рис. 5.29 Спектральная зависимость функций $\alpha(\omega)$, $y_1(\omega)$, $y_2(\omega)$ для серебряной наночастицы при $\varepsilon_2 = 10$ [48]

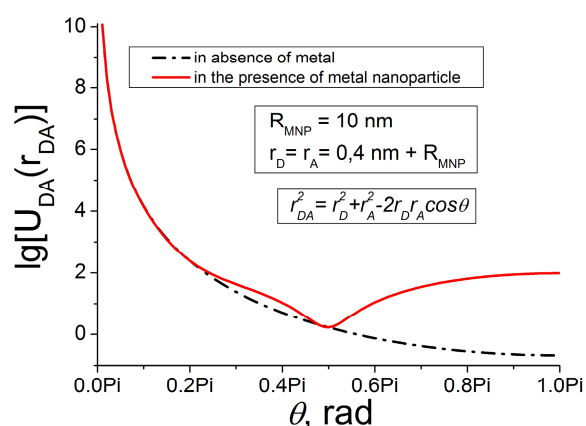


Рис. 5.30 Дистанционная зависимость скорости передачи энергии в присутствии серебряной наночастицы и без нее при $\varepsilon_2 = 10$ [48]

Следует особо подчеркнуть, что конечные выражения (5.54), (5.55) для скоростей переноса энергии, на которых базировался расчет в случае сферической наночастицы, не содержат подгоночных параметров. Все спектральные функции, формирующие подынтегральное выражение в (5.54), измеряемы экспериментально.

Таким образом, в случае, когда межмолекулярный безызлучательный перенос энергии происходит в присутствии металлической наночастицы, при определенных конфигурационных параметрах системы имеет место увеличение скорости передачи энергии на 2-3 порядка (рис. 5.24, 5.26, 5.28, 5.30). Причем максимальный коэффициент усиления получается при такой пространственной конфигурации, когда молекулы донора и акцептора находятся в диаметрально противоположных точках, вблизи поверхности частицы. И наоборот, коэффициент усиления равен нулю, когда угол θ между молекулами равен 90° .

Данные эффекты повышения эффективности переноса имеют экспериментальное подтверждение. Так, в работе [51] исследован перенос энергии в паре

молекул родамин 110 – иодид диэтилтиацианида на серебряной подложке с участием поверхностных плазмонов. Авторы сообщают об увеличении скорости передачи энергии в данной системе по сравнению с «безплазмонным» случаем.

В работе [52] проведен эксперимент по переносу энергии между молекулами красителя в присутствии металлических наночастиц. Здесь, как и в [51], также обнаружено ускорение безызлучательного переноса энергии, инициированное наночастицами.

Вариация дипольных моментов молекул в поле наночастицы.

Эффект самовоздействия донора.

Для того чтобы третье тело (наночастица) оказывало влияние на донор-акцепторный перенос, необходимо чтобы имело место эффективное изменение переходного матричного элемента от оператора взаимодействия. Помимо опосредованного ДА-взаимодействия через поляризованную наночастицу, рассматриваемого до сих пор в качестве главного, и имеющего, безусловно, первостепенное значение для проблемы безызлучательного переноса, существует эффект дополнительной поляризуемости молекул в поле поляризованной наночастицы. Этот эффект чрезвычайно важен для объяснения влияния нанотел на распад возбужденных состояний атомов [5-7,40-41]. Рассмотрим, теперь, насколько он может быть существенен для безрадиационных явлений, подобных ферстеровскому переносу. Выявить влияние поля наночастицы на процесс в этом случае можно, предположив, что переходные электронные дипольные моменты $\langle p_D \rangle$ и $\langle p_A \rangle$ в молекулах изменяются за счет наведенного поля проводника. Другими словами, в поле поляризованной наночастицы индуцируются дополнительные моменты $\delta \mathbf{p}_D \sim \nabla \varphi$ и $\delta \mathbf{p}_A \sim \nabla \varphi$. Электронный диполь $\langle p_D \rangle$ молекулы поляризует наночастицу, сообщая ей дипольный момент $\mathbf{P}_{NP}$. Именно этот диполь создает поле $\nabla \varphi$ в точках расположения молекул, участвующих в переносе. Поляризационный отклик проводника селективен по частоте, поскольку электронный газ наночастицы обладает спектром собственных частот (локализованных плазмонов). Это приводит к нетривиальной задаче вычисления скорости переноса $U(r)$ с учетом наведенных дополнительных моментов $\delta \mathbf{p}_D \sim \nabla \varphi \sim \mathbf{E}(r_D)$ и $\delta \mathbf{p}_A \sim \nabla \varphi \sim \mathbf{E}(r_A)$ перехода у взаимодействующих молекул.

Из соображений простоты анализа далее сознательно оставим без внимания основной механизм межмолекулярного переноса. Тогда матричный элемент $\langle \psi_{in} | V | \psi_{fin} \rangle$ при наличии в системе возмущающего нанотела, с учетом лишь эффектов дополнительной электронной поляризации молекул, записывается в виде

$$\langle \psi_{in} | V | \psi_{fin} \rangle = \frac{\chi(\Omega)}{R^3} \langle \varphi_D^1 | \mathbf{p}_D + \delta \mathbf{p}_D | \varphi_D^0 \rangle \langle \varphi_A^0 | \mathbf{p}_A + \delta \mathbf{p}_A | \varphi_A^1 \rangle S_D(E_D^1, E_D^0) S_A(E_A^0, E_A^1)$$

$$\begin{aligned}\delta \mathbf{p}_D &= \alpha_D \mathbf{E}(r_D) \sim \alpha_D \alpha_{MP} [3(\mathbf{p}_D \mathbf{r}_D) \mathbf{r}_D / r_D^5 + \mathbf{p}_D / r_D^3] = \xi(r_D) p_D \\ \delta \mathbf{p}_A &= \alpha_A \mathbf{E}(r_A) \sim \alpha_A \alpha_{MP} [3(\mathbf{p}_A \mathbf{r}_A) \mathbf{r}_A / r_A^5 + \mathbf{p}_A / r_A^3] = \eta(r_A) p_A,\end{aligned}$$

где α_D , α_A – электронные поляризуемости молекул донора и акцептора. Поляризуемость α_{MP} металлического наночара радиуса R на частоте ω

$$\alpha_{MP} = R^3 \frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2}{\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_2}.$$

Тогда для матричного элемента $\langle \psi_{in} | V | \psi_{fin} \rangle$ получаем

$$\begin{aligned}\langle \psi_{in} | V | \psi_{fin} \rangle &= \frac{\chi(\Omega)}{R^3} \langle \varphi_D^1 | \mathbf{p}_D (1 + \xi_{\parallel}(r_D)) + p_D \mathbf{n}_{\perp}^D \xi_{\perp}(r_D) | \varphi_D^0 \rangle \times \\ &\langle \varphi_A^0 | \mathbf{p}_A (1 + \eta_{\parallel}(r_A)) + p_A \mathbf{n}_{\perp}^A \eta_{\perp}(r_A) | \varphi_A^1 \rangle S_D(E_D^1, E_D^0) S_A(E_A^0, E_A^1),\end{aligned} \quad (5.58)$$

где величины $\xi_{\parallel}(r_D)$ и $\xi_{\perp}(r_D)$ представляют собой продольную и поперечную компоненты вектора $\xi(r_D)$ ($(\mathbf{p}_D / p_D) \perp \mathbf{n}_{\perp}^D$ – единичные векторы ортогональны):

$$\xi_{\parallel}(r_D | \omega) = \frac{\alpha_D(\omega)}{r_D^3} \left(\frac{R}{r_D} \right)^3 \frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2}{\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_2} (3 \cos^2 \theta + 1), \quad (5.59)$$

$$\xi_{\perp}(r_D | \omega) = \frac{\alpha_D(\omega)}{r_D^3} \left(\frac{R}{r_D} \right)^3 \frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2}{\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_2} (3 \cos \theta \sin \theta). \quad (5.60)$$

Аналогичные выражения для ортогональных компонент вектора $\eta(r_A)$ ($(\mathbf{p}_A / p_A) \perp \mathbf{n}_{\perp}^A$):

$$\eta_{\parallel}(r_A | \omega) = \frac{\alpha_A(\omega)}{r_A^3} \left(\frac{R}{r_A} \right)^3 \frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2}{\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_2} (3 \cos^2 \theta + 1), \quad (5.61)$$

$$\eta_{\perp}(r_A | \omega) = \frac{\alpha_A(\omega)}{r_A^3} \left(\frac{R}{r_A} \right)^3 \frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2}{\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_2} (3 \cos \theta \sin \theta). \quad (5.62)$$

Квадраты модулей матричных элементов искаженных дипольных моментов перехода, определяющие скорости переноса, без учета интерференционных слагаемых вида $\langle \mathbf{p}_D \rangle \langle \delta \mathbf{p}_A \rangle$ принимают вид

$$\begin{aligned}
|\mathbf{p}_D + \delta\mathbf{p}_D|^2 / p_D^2 &= |1 + \xi_{\parallel}(r_D)|^2 + |\xi_{\perp}(r_D)|^2 = \\
1 + 2 \frac{\alpha_D(\omega)}{r_D^3} \left(\frac{R}{r_D}\right)^3 \operatorname{Re} \left(\frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2}{\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_2} \right) (3 \cos^2 \theta + 1) + \\
+ \frac{\alpha_D^2(\omega)}{r_D^6} \left(\frac{R}{r_D}\right)^6 \left| \frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2}{\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_2} \right|^2 (15 \cos^2 \theta + 1) \\
|\mathbf{p}_A + \delta\mathbf{p}_A|^2 / p_A^2 &= |1 + \eta_{\parallel}(r_A)|^2 + |\eta_{\perp}(r_A)|^2 = \\
1 + 2 \frac{\alpha_A(\omega)}{r_A^3} \left(\frac{R}{r_A}\right)^3 \operatorname{Re} \left(\frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2}{\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_2} \right) (3 \cos^2 \theta + 1) + \\
+ \frac{\alpha_A^2(\omega)}{r_A^6} \left(\frac{R}{r_A}\right)^6 \left| \frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2}{\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_2} \right|^2 (15 \cos^2 \theta + 1)
\end{aligned}$$

Для элементарной скорости переноса можем записать

$$\begin{aligned}
dU &= \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \psi_{in} | V | \psi_{fin} \rangle|^2 \delta(\Delta E_D - \Delta E_A) = \\
&\frac{2\pi}{\hbar} \frac{\chi^2(\Omega)}{R^6} \left[|1 + \xi_{\parallel}(r_D)|^2 + |\xi_{\perp}|^2 \right] \left[|1 + \eta_{\parallel}(r_A)|^2 + |\eta_{\perp}|^2 \right] \times \\
&|\langle \varphi_D^1 | \mathbf{p}_D | \varphi_D^0 \rangle|^2 |\langle \varphi_A^0 | \mathbf{p}_A | \varphi_A^1 \rangle|^2 S_D^2(E_D^1, E_D^0) S_A^2(E_A^0, E_A^1) \delta(\Delta E_D - \Delta E_A).
\end{aligned} \tag{5.63}$$

Для вычисления полной скорости переноса интегрируем (5.63) по частоте перехода и в случае молекулярных спектральных контуров $G_D(\omega)$, $G_A(\omega)$ лоренцева типа можем записать

$$\begin{aligned}
U(R, r_D, r_A, \theta) &= 4 \chi^2(\Omega) \frac{|\langle \varphi_D^1 | \mathbf{p}_D | \varphi_D^0 \rangle|^2 |\langle \varphi_A^0 | \mathbf{p}_A | \varphi_A^1 \rangle|^2}{\pi^2 \hbar^2 R^6} \times \\
&\times \gamma_D \gamma_A \int \frac{\left[|1 + \xi_{\parallel}(r_D | \omega)|^2 + |\xi_{\perp}(r_D | \omega)|^2 \right] \left[|1 + \eta_{\parallel}(r_A | \omega)|^2 + |\eta_{\perp}(r_A | \omega)|^2 \right]}{\left[(\omega - \omega_{0D})^2 + \gamma_D^2 \right] \left[(\omega - \omega_{0A})^2 + \gamma_A^2 \right]} d\omega
\end{aligned} \tag{5.64}$$

В проведенном расчете учитывается эффект индуцирования дополнительного дипольного момента в молекуле донора в результате взаимодействия с наведенным диполем шара (самовоздействие). Он может оказаться важным при определенной пространственной конфигурации системы, когда наносphere расположен ближе к донору, с внешней стороны, но, при этом, удален от акцептора (рис. 5.31).

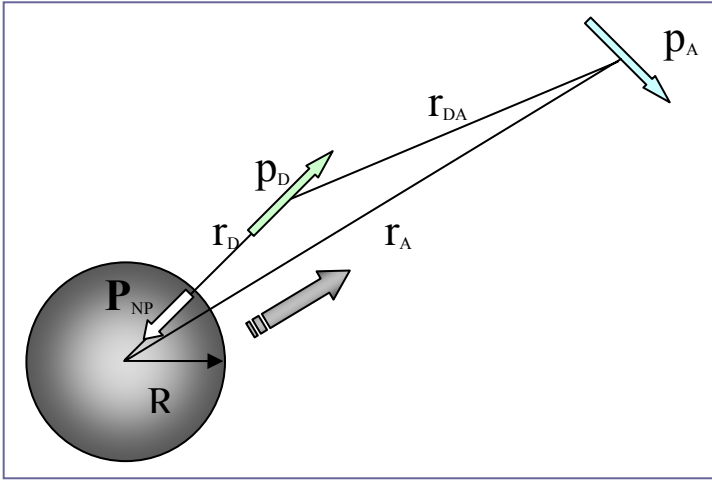


Рис. 5.31 Пространственная конфигурация молекулярных диполей донора, акцептора и наведенного диполя MNP в условиях приповерхностного расположения молекулы донора

Значимость индуцированной электронной поляризуемости молекул может быть оценена на основе (5.59)-(5.62). Из этих выражений следует, что максимум величины эффекта достигается при квазиконтактном расположении молекул у поверхности шара, когда $r_D \approx r_A \approx R$. Тогда

$$|\xi(\omega)| \sim \frac{\alpha_D(\omega)}{R^3} \left| \frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2}{\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_2} \right|. \quad (5.65)$$

Для молекулы бензола средняя квазистатическая электронная поляризуемость составляет величину $\alpha_{Benz} \approx 10,32 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$. Для атома водорода в основном состоянии $\alpha_H \approx 0,87 \cdot 10^{-24} \text{ см}^3$. В единицах радиуса Бора a_0 для водорода $\alpha_H = (9/2)a_0^3$ и тогда типичная поляризуемость молекулы $\alpha_M \sim 10a_0^3$. Из (5.65) получаем ($\varepsilon'_1 = \text{Re } \varepsilon_1$, $\varepsilon''_1 = \text{Im } \varepsilon_1$)

$$|\xi(\omega)| \sim 10 \left(\frac{a_0}{R} \right)^3 \left[\frac{(\varepsilon'_1 - \varepsilon_2)^2 + (\varepsilon''_1)^2}{(\varepsilon'_1 + 2\varepsilon_2)^2 + (\varepsilon''_1)^2} \right]^{1/2}. \quad (5.66)$$

В условиях резонанса, когда $\varepsilon'_1 \rightarrow -2\varepsilon_2$, а радиус наночастицы достаточно мал, например, $R \approx 10a_0$, получаем оценку $|\xi(\omega)| \sim 10^{-2} [9\varepsilon_2^2 + (\varepsilon''_1)^2]^{1/2} / \varepsilon''_1$. Для серебряной частицы в среде ($\varepsilon_2 = 10$) для фактора $y_1(\omega_{res})$ на частоте плазмонного резонанса получаем $y_1(\omega_{res}) \approx 4 \cdot 10^3$. В этом случае величина $|\xi(\omega_{res})| \approx 0,5$. В других случаях менее сильного резонанса $|\xi(\omega_{res})| \sim 10^{-2}$ и меньше, даже в условиях приповерхностного расположения молекул. При удалении их от наночастицы величина $|\xi(r|\omega)|$ быстро уменьшается.

Таким образом, в некоторых специфических случаях эффект модуляции электронных дипольных моментов молекул в поле поляризованной наночастицы следует принимать во внимание, определяя скорость межмолекулярного безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения.

Очевидно, однако, что в общем случае более важным для данного транспортного процесса является распределенное диполь-дипольное донор-акцепторное взаимодействие $V_{D-MNP-A}$, возникающее за счет наведенного диполя на шаре (эффект отражения поля донорного диполя от MNP).

Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения вблизи сферической наночастицы у плоской границы твердого тела

Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения между молекулами, размещенными вблизи системы более сложной геометрии: наночастицы на плоской поверхности диэлектрика или проводника, может быть исследован на основе последовательного учета поляризации простых тел в поле донорного диполя. Он вполне осуществим на основе простых представлений о поляризуемости шара и построения электрических изображений диполей в среде, заполняющей полупространство. Диэлектрические проницаемости проводящей среды и шара вычисляются на частотах электронно-колебательных переходов в молекуле донора. В отличие от ранее рассмотренных случаев в описании процесса переноса фигурируют уже три диэлектрические проницаемости, поэтому его выходные характеристики могут формироваться в результате более богатого набора сочетаний условий резонанса.

При размещении донор-акцепторной пары вблизи плоской поверхности металла и сферы, необходимо учитывать плазменные колебания электронной плотности на поверхности проводника, индуцированные как молекулярным диполем, так и наведенным диполем наночастицы. В квазиэлектростатическом приближении, справедливом в ближней зоне диполей, наведенные колебания зарядовой плотности могут быть учтены построением диполей-изображений в зеркально-симметричных точках объема проводника, занимающего полупространство (рис. 5.32).

Молекулярные диполи донора $\mathbf{p}_D = \mathbf{n}_x p_{Dx} + \mathbf{n}_z p_{Dz}$, и его изображения $\mathbf{p}'_D$ вблизи плоской граничной поверхности проводника индуцируют в MNP радиуса R дипольные моменты

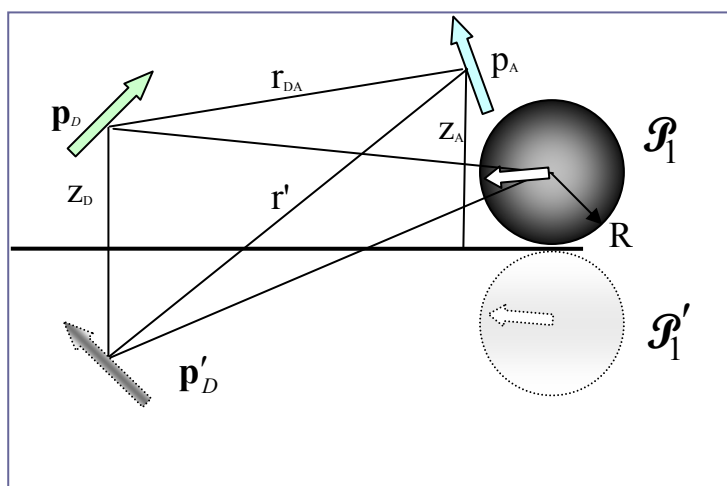


Рис. 5.32 Пространственная конфигурация молекулярных диполей донора $\mathbf{p}_D$, акцептора $\mathbf{p}_A$, диполя-изображения $\mathbf{p}'_D$ вблизи плоской граничной поверхности проводника, а также диполя $\mathcal{P}_1$ поляризованного металлического шара и его изображения $\mathcal{P}'_1$

$$\mathcal{P} = \frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2}{\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_2} \left(\frac{R}{r_D} \right)^3 \left(3 \frac{(\mathbf{p}_D \mathbf{r}_D) \mathbf{r}_D}{r_D^2} - \mathbf{p}_D \right), \quad (5.67)$$

$$\mathcal{P}' = \frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2}{\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_2} \left(\frac{R}{r'_D} \right)^3 \left(3 \frac{(\mathbf{p}'_D \mathbf{r}'_D) \mathbf{r}'_D}{r'^2_D} - \mathbf{p}'_D \right), \quad (5.68)$$

где векторный момент диполя-изображения

$$\mathbf{p}'_D = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3(\omega)}{\varepsilon_2 + \varepsilon_3(\omega)} (\mathbf{n}_x p_{Dx} - \mathbf{n}_z p_{Dz}) = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3(\omega)}{\varepsilon_2 + \varepsilon_3(\omega)} (\mathbf{p}_D - 2\mathbf{n}_z p_{Dz}), \quad (5.69)$$

ε_2 — диэлектрическая проницаемость среды над проводником, а диэлектрическая проницаемость $\varepsilon_3(\omega)$ металлической подложки вычисляется на частоте ω электронно-колебательного перехода в молекуле донора.

В результате наведенный диполь металлического шара в квазистатических условиях (без учета эффектов запаздывания) принимает значение $\mathcal{P}_1 = \mathcal{P} + \mathcal{P}'$. Поляризованный шар взаимодействует с проводящей средой нижнего полупространства, формируя зеркально-симметричный дипольный момент

$$\mathcal{P}'_1 = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3(\omega)}{\varepsilon_2 + \varepsilon_3(\omega)} (\mathbf{n}_x \mathcal{P}_{1x} - \mathbf{n}_z \mathcal{P}_{1z}) = \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_3(\omega)}{\varepsilon_2 + \varepsilon_3(\omega)} (\mathcal{P}_1 - 2\mathbf{n}_z \mathcal{P}_{1z}), \quad (5.70)$$

Таким образом, в месте нахождения молекулы акцептора создается поле от четырех дипольных источников:

- 1) молекулы донора $\mathbf{p}_D$
- 2) плоского изображения донорного диполя $\mathbf{p}'_D$
- 3) поляризованного металлического шара $\mathcal{P}_1 = \mathcal{P} + \mathcal{P}'$
- 4) плоского изображения индуцированного диполя наночастицы $\mathcal{P}'_1$.

Следует отметить, что все эти дипольные источники имеют интенсивность, пропорциональную донорному дипольному моменту $\mathbf{p}_D$, а в отсутствие запаздывания временные колебания этих диполей *синфазны*. Зависимость операторов взаимодействия от координат донорных электронов обеспечивает отличие от нуля матричных элементов вида

$$\langle \varphi_D^1 | \mathbf{p}_D | \varphi_D^0 \rangle \langle \varphi_A^0 | \mathbf{p}_A | \varphi_A^1 \rangle$$

для всех четырех типов диполь-дипольной связи:

$$\langle \varphi_D^1 | \mathbf{p}_D | \varphi_D^0 \rangle \langle \varphi_A^0 | \mathbf{p}_A | \varphi_A^1 \rangle, \quad \langle \varphi_D^1 | \mathbf{p}'_D | \varphi_D^0 \rangle \langle \varphi_A^0 | \mathbf{p}_A | \varphi_A^1 \rangle,$$

$$\langle \varphi_D^1 | \mathcal{P}_1 | \varphi_D^0 \rangle \langle \varphi_A^0 | \mathbf{p}_A | \varphi_A^1 \rangle, \langle \varphi_D^1 | \mathcal{P}_1' | \varphi_D^0 \rangle \langle \varphi_A^0 | \mathbf{p}_A | \varphi_A^1 \rangle.$$

Очевидно, что изложенная процедура построения диполей-избражений в композитной системе проводников «шар-плоскость» может быть распространена на случай нескольких шаровых наночастиц на плоской проводящей поверхности. При этом материалы шаров и их радиусы могут быть различными. Это усложняет расчет характеристик процесса переноса энергии, но только в техническом отношении, в принципиальном плане сложность процедуры не меняется существенным образом. В то же время, многочастичная композиция наносистемы может быть выстроена достаточно гибко, чтобы оптимально использовать эффекты усиления или подавления скорости безызлучательного переноса энергии в произвольным образом организованных молекулярных системах на поверхности интерфейса.

Таким образом, вблизи поверхности раздела фаз межмолекулярная передача энергии электронного возбуждения может осуществляться иначе, нежели в случае изолированной донор-акцепторной (DA) пары, поскольку появляется дополнительный канал транспорта возбуждений (экситонов [52], плазмонов и др. квазичастиц твердофазной системы).

В последнее время, благодаря использованию нанозондов для детектирования субмикронных объектов, было достигнуто субволновое пространственное разрешение (сканирующий туннельный микроскоп – STM, атомно-силовой микроскоп – AFM и сканирующий ближнепольный оптический микроскоп – SNOM (Scanning Nearfield Optical Microscopy)). Преодоление дифракционного предела в SNOM осуществляется за счет сканирования рельефа поверхности источником электромагнитного поля субволновой протяженности на столь же малом расстоянии от объекта (в ближнем поле) [1]. При этом используется атомно-силовой принцип фиксированного позиционирования зонда, что позволяет одновременно получить SNOM и AFM-изображения. Кроме того, SNOM позволяет, также, применять методы оптической спектроскопии для локальных исследований нанообъектов, оказывая на них спектрально-селективное воздействие.

В настоящее время на основе композиций из металлических нанотел заданных размеров и формы предлагается осуществить повышение качества FRET-SNOM изображений (то есть изображений в микроскопах ближнего поля с контрастированием за счет фостеровского переноса энергии - FRET) посредством плазмонного резонанса. В некоторых работах [53] обсуждается проблема создания сканирующей микроскопии ближнего поля с нанометровым пространственным разрешением, свободной от недостатков существующей сканирующей ближнепольной оптической микроскопии и составляющей реальную альтернативу распространенным AFM и STM методам сканирования. Предлагается не только повышение разрешения ближнепольного оптического микроскопа за счет эффекта FRET, но и формирование изображений анализируемых нанообъектов на основе сигналов увеличенной интенсивности, получаемых за счет

плазмонного резонанса в специально сформированных металлических наноструктурах (антеннах плазмонного резонанса). В частности, элементами наноантенн могут служить участки плоской поверхности проводника с расположенными на ней сферическими наночастицами. В других случаях, в качестве компонентов могут выступать объекты цилиндрической или сфероидальной формы.

В работе Секацкого С.К и Летохова В.С. [2] предложен способ повышения пространственного разрешения ближнеполевых микроскопов до 0,5-5 нм, используя явление безызлучательной донор-акцепторной передачи энергии электронного возбуждения (FRET) через малое отверстие зонда-наноиглы, с последующим наблюдением резонансной флуоресценции акцепторных молекул на поверхности исследуемого объекта. Было показано, что характеристики резонансной передачи энергии существенно модифицируются вблизи наноструктур (кончика наноиглы). Кроме того, усилиями ряда авторов было установлено, что нанотела простейшей формы (наносфера, наноцилиндр, наноконус) могут существенно повышать вероятность дипольного, или ранее запрещенного квадрупольного перехода по сравнению со случаем свободного радиационного перехода в атоме. Таким образом, ближнеполевой оптический наноскоп с улучшенными характеристиками может быть реализован посредством сочетания технических устройств трех видов: AFM, SNOM и FRET-модуля [54-55].

При внесении в окрестность ДА-пары, участвующей в процессе FRET, проводящего нанотела, скорость безызлучательного энергопереноса между молекулами может существенно измениться, поскольку металлическая наночастица или волокно выполняет функцию эффективной *наноантенны*. Скорость безызлучательной передачи энергии возбуждения может быть увеличена или уменьшена в зависимости от расположения наноантенны по отношению к молекулам ДА-пары, ее размеров и формы. Наличие проводящей частицы в системе изменяет ее резонансные частоты, скорость распада возбужденных состояний, в том числе и в результате межмолекулярного энергопереноса. Управляемое позиционирование наноантенны может быть использовано для увеличения скорости FRET, а вместе с ним – и для повышения качества FRET-SNOM изображений.

5.2.5 Безызлучательный перенос энергии между молекулами, находящимися вблизи проводящего наноцилиндра бесконечной длины

Математическая модель переноса энергии электронного возбуждения между молекулами донора и акцептора, находящимися вблизи поверхности проводящего наноцилиндра бесконечной длины, посредством поверхностных плазмонов. Увеличение скорости переноса по сравнению со случаем отсутствия проводящей поверхности в резонансных условиях.

В квазистатическом приближении собственные плазменные колебания электронов в наноцилиндре бесконечной длины приводят к возникновению по-

верхностного заряда, создающего электрическое поле, потенциал которого удовлетворяет уравнению Лапласа. Общее решение этого уравнения записывается в виде суммы

$$\varphi(r, \alpha, z, t) = \sum_{k_z, n} \exp(i(k_z z + n\alpha - \omega t)) \begin{cases} A_n I_n(kr), & r < R, \\ B_n K_n(kr), & r \geq R. \end{cases}$$

где k_z – z -проекция волнового вектора, n – целое число, $I_n(x)$ и $K_n(x)$ – функции Бесселя мнимого аргумента, $k = |k_z|$ – продольное волновое число и R – радиус цилиндра.

На поверхности цилиндра потенциал должен удовлетворять следующим граничным условиям

$$\varphi(r)|_{r \rightarrow R-0} = \varphi(r)|_{r \rightarrow R+0} \quad \text{и} \quad \varepsilon \frac{\partial \varphi(r)}{\partial r} \Big|_{r \rightarrow R-0} = \frac{\partial \varphi(r)}{\partial r} \Big|_{r \rightarrow R+0},$$

где $\varepsilon = 1 - \omega_p^2 / \omega^2$ – диэлектрическая проницаемость цилиндра в рамках теории Друде-Лоренца, ω_p – плазменная частота колебаний электронов. Диэлектрическая проницаемость окружающей цилиндр среды принята за единицу. Подстановка явного вида потенциала в граничные условия приводит к закону дисперсии плазменных мод

$$\omega_{k,n}^2 = \omega_p^2 \left(1 + \frac{(K_{n-1}(kR) + K_{n+1}(kR))I_n(kR)}{(I_{n-1}(kR) + I_{n+1}(kR))K_n(kR)} \right)^{-1}.$$

Как указывается в литературе [7], квазистатическое приближение, в целом, хорошо описывает закон дисперсии для нанопроволок.

Следуя методу, предложенному в работе [30], можно выразить потенциал поля через операторы рождения и уничтожения поверхностного плазмона

$$\begin{aligned} \varphi(r, z, \alpha, t) = \sum_{k_z, n} \frac{\omega_{k,n}}{\omega_p} \sqrt{\frac{2\hbar \omega_{k,n} I_n(kR)}{L R k K_n^2(kR) (I_{n-1}(kR) + I_{n+1}(kR))}} \times \\ \times \left(a_{k_z, n} e^{i(k_z z + n\alpha)} + a_{k_z, n}^+ e^{-i(k_z z + n\alpha)} \right) \begin{cases} \frac{K_n(kR)}{I_n(kR)} I_n(kr), & r < R, \\ K_n(kr), & r \geq R, \end{cases} \end{aligned} \quad (5.71)$$

где $a_{k_z, n}$ – оператор уничтожения плазмона с z -проекцией волнового вектора k_z и номером моды n , $a_{k_z, n}^+$ – оператор рождения такого же плазмона, которые предполагаются зависящими от времени. Подробный вывод выражения (5.71) дан в Приложении Г.

Перейдем к рассмотрению задачи о переносе энергии электронного возбуждения от молекулы донора к молекуле акцептора, которые находятся вблизи поверхности наноцилиндра. В рассматриваемом случае возможны два механизма передачи энергии: через поверхностные плазмоны и непосредственно из-за диполь-дипольного взаимодействия. Вероятность передачи энергии в единицу времени определяется золотым правилом Ферми

$$dw_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | V_{da} | i \rangle|^2 \delta(\Delta E_d - \Delta E_a), \quad (5.72)$$

где

$$\begin{aligned} \langle f | V_{da} | i \rangle = & \langle \psi_{d0} \psi_{a1} | \frac{\mathbf{p}_d \mathbf{p}_a \chi(\Omega_1, \Omega_2)}{r_{da}^3} | \psi_{d1} \psi_{a0} \rangle + \\ & + \sum_{k_z, n} \frac{\langle n_{k_z} | \psi_{a1} | \hat{V}_{a-s} | \psi_{a0} | n_{k_z} + 1 \rangle \langle n_{k_z} + 1 | \psi_{d0} | \hat{V}_{d-s} | \psi_{d1} | n_{k_z} \rangle}{\Delta E_d - \hbar \omega_{k,n} + i \hbar / \tau}. \end{aligned}$$

Первое слагаемое в (5.72) есть матричный элемент диполь-дипольного взаимодействия, в котором $\mathbf{p}_{d(a)}$ – оператор дипольного момента молекулы донора (акцептора), ψ_{a0} , ψ_{d0} – волновые функции невозбужденных электронных состояний молекул акцептора и донора, ψ_{a1} , ψ_{d1} – то же для возбужденных состояний, r_{da} – расстояние между молекулами. Угловой фактор $\chi(\Omega_1, \Omega_2)$ равен

$$\chi(\Omega_1, \Omega_2) = \sin \vartheta_1 \sin \vartheta_2 \cos(\varphi_1 - \varphi_2) - 2 \cos \vartheta_1 \cos \vartheta_2,$$

где ϑ_1 и ϑ_2 – углы между диполями и прямой, соединяющей донор с акцептором, которая принята за полярную ось, φ_1 и φ_2 – азимутальные углы. Второе слагаемое в (5.72) есть составной матричный элемент $\tilde{V}_{da}$, в котором $\hat{V}_{d-s}$ и $\hat{V}_{a-s}$ – операторы энергии взаимодействия донора и акцептора с плазмонами соответственно; τ – время жизни поверхностного плазмона; $\Delta E_d = E_{d1} - E_{d0}$ – энергия возбуждения молекулы донора; $|n_{k_z}\rangle$, $|n_{k_z} + 1\rangle$ – волновые функции состояний с n и $n + 1$ плазмонами с проекцией волнового вектора k_z .

Так как энергия взаимодействия диполя с электрическим полем напряженности $\mathbf{E}$ равна $-(\mathbf{p} \cdot \mathbf{E}) = (\mathbf{p} \cdot \nabla \varphi)$, то для операторов $\hat{V}_{d-s}$ и $\hat{V}_{a-s}$, используя (5.71), получим

$$\hat{V}_{d-s} = -\frac{1}{2} \sum_{k_z, n} \frac{\omega_{k,n}}{\omega_p} \sqrt{\frac{2\hbar \omega_{k,n} I_n(kR) k}{L R K_n^2(kR) (I_{n-1}(kR) + I_{n+1}(kR))}} \exp(-i(k_z z_d + n \alpha_d)) \times$$

$$\begin{aligned}
& \times ((p_d)_r [K_{n-1}(kr_d) + K_{n+1}(kr_d)] + i(p_d)_\alpha [K_{n+1}(kr_d) - K_{n-1}(kr_d)] + \\
& + 2i \operatorname{sgn}(k_z) (p_d)_z K_n(kr_d)) a_{k_z, n}^+, \\
\hat{V}_{a-s} = & -\frac{1}{2} \sum_{k_z, n} \frac{\omega_{k, n}}{\omega_p} \sqrt{\frac{2\hbar \omega_{k, n} I_n(kR) k}{L R K_n^2(kR) (I_{n-1}(kR) + I_{n+1}(kR))}} \exp(i(k_z z_a + n\alpha_a)) \times \\
& \times ((p_a)_r [K_{n-1}(kr_d) + K_{n+1}(kr_d)] - i(p_d)_\alpha [K_{n+1}(kr_d) - K_{n-1}(kr_d)] - \\
& - 2i \operatorname{sgn}(k_z) (p_a)_z K_n(kr_a)) a_{k_z, n},
\end{aligned}$$

где $(p_{d,a})_r$, $(p_{d,a})_\alpha$ и $(p_{d,a})_z$ – проекции дипольных моментов молекул донора и акцептора на орты цилиндрической системы координат. В операторе взаимодействия донора с плазмонами оставлен оператор рождения, так как донор, переходя в основное состояние, рождает плазмон, в операторе взаимодействия акцептора с плазмонами сохранен оператор уничтожения, так как акцептор поглощает энергию плазмона и переходит в возбужденное состояние.

При вычислении матричных элементов операторов взаимодействия донора и акцептора с плазмонами предполагалось, что дипольные моменты молекул ориентированы радиально, и учитывалось, что при нормальных условиях число плазменных состояний $n_{k_z} = 0$. Обозначив через $z_{da} = z_a - z_d$ разность z -координат донора и акцептора и через $\alpha_{da} = \alpha_a - \alpha_d$ – разность полярных углов донора и акцептора и заменив в составном матричном элементе суммирование интегрированием

$$\sum_{k_z} \rightarrow \frac{L}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dk_z,$$

можно записать матричный элемент $\langle f | V_{da} | i \rangle$ следующим образом

$$\begin{aligned}
\langle f | V_{da} | i \rangle = & |p_d|_{01} |p_a|_{10} S_d(E_{d1}, E_{d0}) S_a(E_{a0}, E_{a1}) \left(\frac{\chi(\Omega_1, \Omega_2)}{r_{da}^3} + \right. \\
& + \frac{\hbar}{2\pi\omega_p^2 R} \int_{-\infty}^{\infty} e^{ik_z z_{da}} \left(\frac{\omega_{k,0}^3 I_0(kR) k}{K_0^2(kR) I_1(kR) \Delta E_d - \hbar\omega_{k,0} + i\hbar/\tau} + \right. \\
& + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\omega_{k,n}^3 k I_n(kR)}{K_n^2(kR) (I_{n-1}(kR) + I_{n+1}(kR))} \times \\
& \left. \left. \frac{[K_{n-1}(kr_d) + K_{n+1}(kr_d)][K_{n-1}(kr_a) + K_{n+1}(kr_a)]}{\Delta E_d - \hbar\omega_{k,n} + i\hbar/\tau} \cos(n\alpha_{da}) \right) dk_z \right),
\end{aligned}$$

где $S_d(E_{d1}, E_{d0})$ и $S_a(E_{a0}, E_{a1})$ – интегралы перекрытия колебательных волновых функций донора и акцептора.

Дельта-функцию в (5.35) можно представить в виде интеграла

$$\delta(\Delta E_d - \Delta E_a) = \int_{-\infty}^{\infty} \delta(\Delta E_d - E) \delta(\Delta E_a - E) dE,$$

тогда полная вероятность (скорость) донор - акцепторного переноса определяется интегрированием (5.35) по функциям распределения населенностей колебательных состояний возбужденного электронного терма донора $g_{d1}(E_{d1})$ и основного электронного терма акцептора $g_{a0}(E_{a0})$ и по энергии E [33]

$$U = \frac{2\pi}{\hbar} \int |\langle f | V_{da} | i \rangle|^2 g_{d1}(E_{d1}) g_{a0}(E_{a0}) \delta(\Delta E_d - E) \delta(\Delta E_a - E) dE_{d1} dE_{a0} dE_{d0} dE_{a1} dE.$$

Если имеет место слабая зависимость чисто электронных моментов перехода от частоты, квадраты матричных элементов $|p_d|_{01}^2$ и $|p_a|_{10}^2$ можно вынести за знак интеграла и для скорости переноса энергии получить выражение

$$\begin{aligned} U = & \frac{2\pi |p_d|_{01}^2 |p_a|_{10}^2}{\hbar^2} \times \\ & \times \int_{-\infty}^{\infty} \left| \frac{\chi(\Omega_1, \Omega_2)}{r_{da}^3} + \frac{1}{\pi \omega_p^2 R} \int_0^{\infty} \cos(kz_{da}) \left(\frac{\omega_{k,0}^3 I_0(kR) k}{K_0^2(kR) I_1(kR)} \frac{K_1(kr_d) K_1(kr_a)}{(\omega - \omega_{k,0} + i/\tau)} + \right. \right. \\ & + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\omega_{k,n}^3 k I_n(kR)}{K_n^2(kR) (I_{n-1}(kR) + I_{n+1}(kR))} \times \\ & \times \left. \frac{[K_{n-1}(kr_d) + K_{n+1}(kr_d)][K_{n-1}(kr_a) + K_{n+1}(kr_a)] \cos(n\alpha_{da})}{\omega - \omega_{k,n} + i/\tau} \right|^2 dk \times \\ & \times G_d(\omega) G_a(\omega) d\omega, \end{aligned} \quad (5.73)$$

где $G_d(\omega) = \hbar \int g_{d1}(E_{d1}) S_d^2(E_{d1}, E_{d1} - E) dE_{d1}$ и

$G_a(\omega) = \hbar \int g_{a0}(E_{a0}) S_a^2(E_{a0}, E_{a0} + E) dE_{a1}$ – распределения по частотам переходов [33].

Формула (5.36) показывает, что максимальная скорость передачи энергии будет в случае наибольшего перекрытия спектра поглощения акцептора со спектром испускания донора и со спектром поверхностных плазмонов. Однако, в работах [4,6] квадрат модуля матричного элемента считается медленно меняющейся функцией частоты и выносится за интеграл по $d\omega$, что, по-видимому, не совсем корректно.

Были проведены расчеты скорости переноса энергии для различных расположений диполей донора и акцептора около цилиндра. Сначала рассматривался случай радиального расположения диполей на линии, параллельной оси цилиндра (рис. 5.33). При такой геометрии угловой фактор $\chi(\Omega_1, \Omega_2)$, входящий в матричный элемент диполь-дипольного взаимодействия, равен 1. На рис. 5.34 изображены зависимости отношения квадрата матричного элемента взаимодействия между молекулами донора и акцептора в присутствии наночилиндра к квадрату матричного элемента только диполь-дипольного взаимодействия от частоты ω . Это отношение определяет вклад плазмонного механизма в процесс передачи энергии и дается выражением

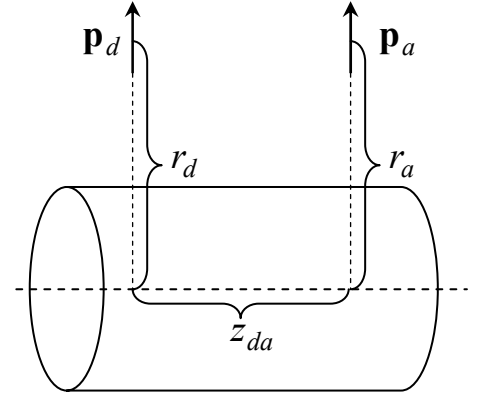


Рис. 5.33 Радиальное расположение диполей у поверхности цилиндра

$$f = \left| \frac{\chi(\Omega_1, \Omega_2)}{r_{da}^3} + \frac{1}{\pi \omega_p^2 R} \int_0^\infty \cos(kz_{da}) \left(\frac{\omega_{k,0}^3 I_0(kR) k}{K_0^2(kR) I_1(kR)} \frac{K_1(kr_d) K_1(kr_a)}{(\omega - \omega_{k,0} + i/\tau)} + \right. \right. \\ \left. \left. + \sum_{n=1}^\infty \frac{\omega_{k,n}^3 k I_n(kR)}{K_n^2(kR) (I_{n-1}(kR) + I_{n+1}(kR))} \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \frac{[K_{n-1}(kr_d) + K_{n+1}(kr_d)][K_{n-1}(kr_a) + K_{n+1}(kr_a)] \cos(n\alpha_{da})}{\omega - \omega_{k,n} + i\hbar/\tau} dk \right|^2 \right| / \left| \frac{\chi(\Omega_1, \Omega_2)}{r_{da}^3} \right|^2.$$

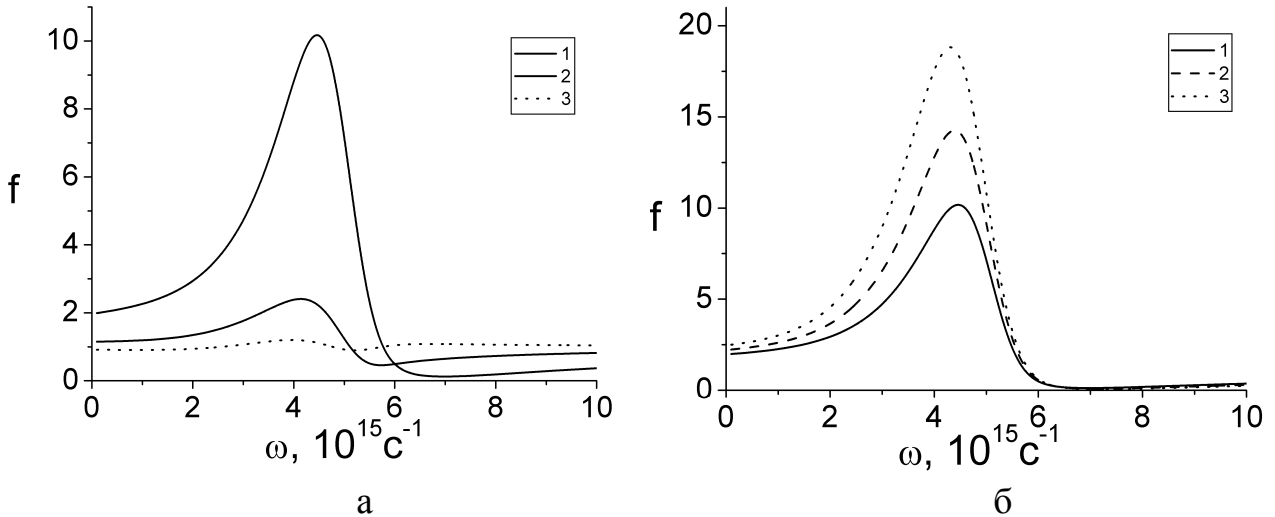


Рис. 5.34 Зависимости фактора f от частоты; *а* – при различных расстояниях от молекул донора и акцептора до центра цилиндра (1 - $r_d = r_a = 5.5$ нм, 2 - 6.5 нм, 3 - 7.5 нм) при постоянном расстоянии между ними $z_{da} = 5$ нм; *б* – при различных расстояниях между молекулами донора и акцептора (1 - $z_{da} = r_{da} = 5$ нм, 2 – 6 нм, 3 – 7 нм) и постоянном расстоянии до центра цилиндра $r_d = r_a = 5.5$ нм.

В расчетах использовалось значение плазменной частоты $\omega_p = 7.6 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$, что соответствует $\hbar\omega_p = 5 \text{ эВ}$. Такие значения энергии плазмонов наблюдаются у щелочных металлов Na и K. Другие параметры модели: радиус цилиндра $R = 5 \text{ нм}$, время жизни плазмона $\tau = 1 \text{ фс}$, матричные моменты дипольных моментов перехода $|p_d|_{01} = |p_a|_{10} \approx 10^{-18} \text{ СГСЭ} \cdot \text{см}$, число плазмонных мод $n = 10$. Из рис. 5.34 видно, что резкое (на порядок) увеличение отношения f наблюдается при частоте $\omega \approx 4.2 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$. Как следует из рис. 5.34а, с увеличением расстояния от молекул до поверхности амплитуда фактора f уменьшается, так как уменьшается вклад плазмонного механизма в процесс передачи энергии. При неизменном расстоянии до поверхности с увеличением разности между цилиндрическими координатами z молекул наблюдается возрастание максимума фактора f (рис. 5.34б), так как на расстояниях больших ферстеровского радиуса вероятность прямого диполь-дипольного переноса резко падает, а вклад плазмонного механизма еще остается существенным. Чтобы скорость передачи энергии была наибольшей, необходимо, чтобы частоты, на которые приходятся максимумы интенсивностей полос испускания донора и поглощения акцептора, были близки к частоте, на которой фактор f максимален. При проведении расчетов считалось, что спектры испускания донора и спектры поглощения акцептора имеют лорентцеву форму, полуширину которой определяет параметр $\gamma_a = \gamma_d = 0.4 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$. Максимум спектра люминесценции донора приходится на частоту $\omega_d = 4.5 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ ($\lambda \approx 420 \text{ нм}$), а максимум спектра поглощения акцептора – на частоту $\omega_a = 4.0 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ ($\lambda \approx 470 \text{ нм}$). В качестве доноров с такими характеристиками спектров могут выступать следующие молекулы: N-транс-паринароил-церамид, 1-(Фениламино)нафталин, 1,6-Дифенил-1,3,5-гексатриен. В качестве акцепторов – 2-(n-Диметиламиностирил)-1-метилпиридиний йодистый, астрафлосин, кальцеин [56].

На рис. 5.35 представлены результаты расчетов скорости переноса энергии, которые показывают ее увеличение в несколько раз при близком расположении молекул от поверхности цилиндра. Из рисунка 5.35а следует, что вероятность переноса падает с ростом расстояния между молекулами донора и акцептора и осью цилиндра, стремясь к значению вероятности в отсутствии цилиндра, которая в данной геометрии остается неизменной. При увеличении расстояния между молекулами вдоль оси z (рис. 5.35б) наблюдается уменьшение скорости переноса энергии, однако в присутствии наноцилиндра эта скорость выше и спадает медленнее, чем без него. В частности на расстоянии 5 нм скорость переноса энергии в присутствии наноцилиндра больше скорости переноса без наноцилиндра в 4 раза, а на расстоянии 8 нм – в 12 раз.

Интересно посмотреть зависимость скорости переноса энергии от полярного угла α . С увеличением угла увеличивается расстояние между донором и акцептором, поэтому вероятность переноса по диполь-дипольному механизму будет уменьшаться, и плазмонный вклад при больших углах станет доминирующим. Наиболее просто рассмотреть такую зависимость для случая, когда

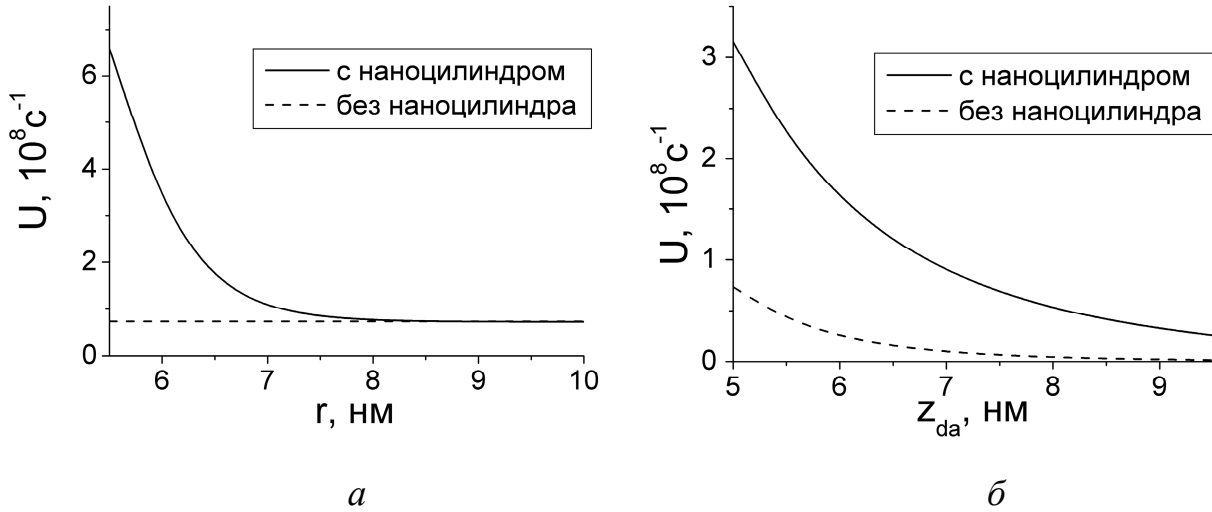


Рис. 5.35 Зависимости скорости переноса энергии от расстояния: *a* – между молекулами донора и акцептора и центром цилиндра при постоянном расстоянии между ними $z_{da} = 5$ нм; *б* – между молекулами донора и акцептора и постоянном расстоянии до центра цилиндра $r_d = r_a = 6$ нм.

дипольные моменты ориентированы параллельно оси цилиндра и $z_{da} = 0$ (рис. 5.36), так как при этом угловой фактор $\chi(\Omega_1, \Omega_2) = 1$. При такой геометрии выражение для скорости переноса энергии принимает вид

$$U = \frac{2\pi |p_d|_{01}^2 |p_a|_{10}^2}{\hbar^2} \times \int_{-\infty}^{\infty} \left| \frac{1}{r_{da}^3} + \frac{1}{\pi \omega_p^2 R} \int_0^{\infty} \left(\frac{\omega_{k,0}^3 I_0(kR) k}{K_0^2(kR) I_1(kR)} \frac{K_0(kr_d) K_0(kr_a)}{(\omega - \omega_{k,0} + i/\tau)} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{4\omega_{k,n}^3 k I_n(kR)}{K_n^2(kR) (I_{n-1}(kR) + I_{n+1}(kR))} \times \right. \right. \\ \left. \left. \times \frac{K_n(kr_d) K_n(kr_a)}{\omega - \omega_{k,n} + i\hbar/\tau} \cos(n\alpha_{da}) \right) dk \right|^2 G_d(\omega) G_a(\omega) d\omega.$$

На рисунке 5.37 изображена частотная зависимость отношения f при различных полярных углах и одинаковом расстоянии от молекул донора и акцептора до центра цилиндра $r_d = r_a = 5.5$ нм. Из рисунка видно, что при малых углах прямой диполь-дипольный механизм переноса энергии и плазменный механизм дают в перенос энергии сравнимые по величине вклады. С ростом угла преобладающим становится плазменный механизм. Максимум отношения приходится на частоту $\omega = 5 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$ и находится в области достаточно больших значений перекрытия спектров испускания донора и поглощения акцептора, поэтому должна на-

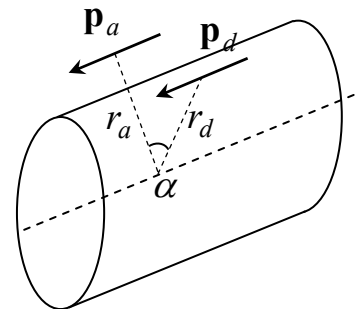


Рис. 5.36 Параллельное оси цилиндра расположение диполей

блюдаться резкая зависимость скорости переноса энергии от полярного угла. Этот факт иллюстрирует рис. 5.38. В то время как вероятность переноса энергии по прямому механизму резко убывает с увеличением угла α , вероятность, учитывающая оба механизма, сначала убывает, а затем осциллирует около значения 10^{10} с^{-1} .

Следует отметить, что ощутимое влияние металлического наноцилиндра на вероятность переноса энергии в донорно-акцепторной паре связано с тем обстоятельством, что область плазмонного резонанса (максимума отношения f) приходится на область перекрытия спектров поглощения акцептора и испускания донора. Если же область плазмонного резонанса сдвинута относительно области перекрытия спектров молекул, то влияние наноцилиндра будет слабее. Кроме наноцилиндров из щелочных металлов указанному условию удовлетворяют бариевые, для которых $\omega_p = 9.7 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$, и область плазмонного резонанса приходится на $\omega \approx 6.0 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$, если в качестве молекул донора выступают молекулы нафталина или динафтилпропана ($\omega_d = 5.7 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$, $\lambda \approx 330 \text{ нм}$), а в качестве молекул акцептора энергии - молекулы 9-ТМА-антрацена или 1,4-Дигидроксифталонитрила ($\omega_a = 4.8 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$, $\lambda \approx 380 \text{ нм}$) [56].

Таким образом, в данном параграфе проведены расчеты скорости переноса энергии в донорно-акцепторной паре, находящейся вблизи проводящего наноцилиндра бесконечной длины. Обнаружено увеличение скорости переноса энергии в присутствии наноцилиндра при определенной геометрии задачи на несколько порядков. Показано, что наиболее сильное влияние наноцилиндра проявляется в полосе двойного резонанса, когда частота плазмонного резонанса приходится на область перекрытия спектров поглощения акцептора и испускания донора. Результаты, полученные в простом квазистатическом приближении, согласуются с результатами работы [12], в которой авторы использовали метод функций Грина квантовых уравнений Максвелла.

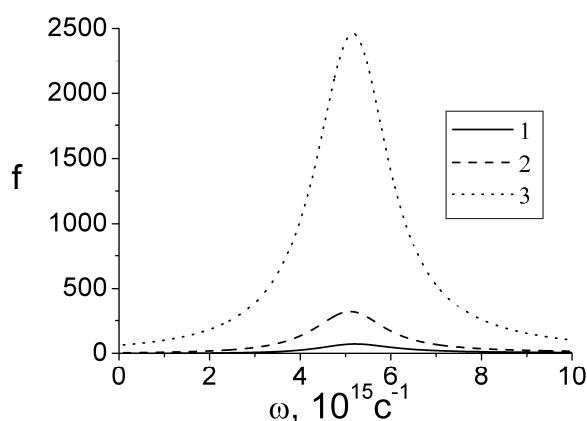


Рис. 5.37 Зависимость фактора f от частоты при разных полярных углах: 1 - $\alpha = 40^\circ$, 2 - $\alpha = 60^\circ$, 3 - $\alpha = 80^\circ$

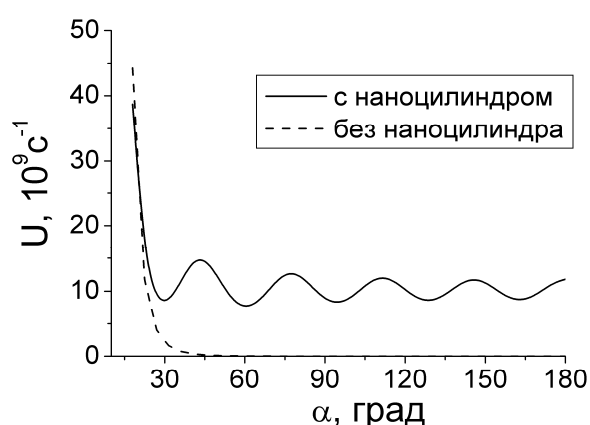


Рис. 5.38 Зависимость скорости переноса энергии от полярного угла

Литература к Главе 5

1. *Осадько И.С.* Микроскоп ближнего поля как инструмент для исследования наночастиц // УФН. 2010. -Т.180. -№ 1. -С. 83-87.
2. *Секацкий С.К., Летохов В.С.* Сканирующая оптическая микроскопия нанометрового разрешения с резонансным возбуждением флуоресценции образцов от одноатомного возбужденного центра // Письма в ЖЭТФ. 1996. -Т. 63. -№5. -С. 311-315.
3. *Зенгуил Э.* Физика поверхности. М.:Мир. 1990. -536 с.
4. *Klimov V.V., Ducloy M.* Allowed and forbidden transitions in an atom placed near an ideally conducting cylinder // Phys. Rev. A. 2000. -V.62. - P. 043818.
5. *Климов В.В., Дюклуа М., Летохов В.С.* Спонтанное излучение атома в присутствии нанотел // Квантовая электроника. 2001. -Т. 31. -№7. -С. 569.
6. *Kneipp K., Wang Y., Kneipp H., Itzkan I., Dazari R.R., Feld M.S.* // Phys.Rev.Lett. 1996. -V.76. - P. 2444.
7. *Климов В.В.* Наноплазмоника. М.:Физматлит. 2009. -480с.
8. *Chance R.R., Prock A., Silbey R.* Molecular fluorescence and energy transfer near interfaces // Adv. Chem. Phys. 1978. -V. 37. -P.1.
9. *Govorov A.O., Lee J., Kotov N.A.* Theory of plasmon-enhanced Förster energy transfer in optically excited semiconductor and metal nanoparticles // Phys. Rev. B. 2007. -V. 76. -P. 125308.
10. *Dung H.T., Knöll L., Welsch D.G.* Intermolecular energy transfer in the presence of dispersing and absorbing media // Phys. Rev. A. 2002. -V. 65. -P. 043813.
11. *Xie H.Y., Chung H.Y., Leung P.T., Tsai D.P.* Plasmonic enhancement of Förster energy transfer between two molecules in the vicinity of a metallic nanoparticle: Nonlocal optical effects // Phys. Rev. B. 2009. -V. 80. -P. 155448.
12. *Marocico C.A., Knoester J.* Intermolecular resonance energy transfer in the presence of a dielectric cylinder // Phys. Rev. A. 2009. -V. 79. -P. 053816.
13. *Бродин М.С., Дудинский М.А., Марисова С.В.* Особенности спектров поверхностных и объемных экситонов кристалла антрацена при различных направлениях волнового вектора. // Оптика и спектроскопия. 1973. -Т. 34. -№ 6. -С.1120-1125.
14. *Philpott M.R., Turllet J.M.* Surface, subsurface and bulk excitons transitions of crystal anthracene. // J. Chem. Phys. 1976. -V. 64. - P. 3852-3869.
15. *Карпунин О.Н., Кожушнер М.А.* Передача энергии путем виртуального возбуждения молекул среды // Доклады АН СССР. 1968. -Т. 182. -С. 310.
16. *Кожушнер М.А.* Теория резонансной передачи энергии возбуждения между примесями в твердом теле // ЖЭТФ. 1969. -Т. 56. -вып. 6. -С. 1940.
17. *Агранович В.М.* Теория экситонов. 1968. -382с.
18. *Давыдов А.С.* Теория твердого тела. М.:Наука. 1976. -639с.
19. *Jortner J., Rice S.A., Katz J.L., Choi S.* Triplet excitons in crystals of aromatic molecules // J.Chem. Phys. 1965. -V.42. -P.309.

20. *Avakian P., Ern V., Merrifield R.E., Suna A.* Spectroscopic approach to triplet exciton dynamic in Anthracene // *Phys. Rev.* 1968. -V.165, -P.974.
21. *Силиньш Э.А., Курик М.В., Чанек В.* Электронные процессы в органических молекулярных кристаллах. Явления локализации и поляризации. Рига: Зинатне. 1988. -329с.
22. Броуде В.Л., Рашба Э.И., Шека Е.Ф. Спектроскопия молекулярных экситонов. М.:Энергоиздат. 1981. -248с.
23. *Кучеренко М.Г.* Перенос энергии электронного возбуждения между фрагментами полимерной цепи в пределе быстрых конформационных переходов // *Вестник ОГУ.* 2005. -№5. -90.
24. *Кучеренко М.Г., Степанов В.Н., Чмерева Т.М.* Асимптотическая стадия кинетики экситонных процессов в полимерных цепях с регулярной и нарушенной структурой // *Вестник ОГУ.* 2004. -№9. -С.127.
25. *Кучеренко М.Г., Гуньков В.В., Чмерева Т.М.* Модель переноса энергии электронного возбуждения с участием молекулярного кислорода на поверхности твердого сорбента // *Химическая физика.* 2006. -Т. 25. -№ 8. -С.88.
26. *Чмерева Т.М., Кучеренко М.Г., Гуньков В.В.* Кинетика люминесценции красителей, промодулированная десорбцией молекул кислорода из поверхностного монослоя // *Оптический журнал.* 2002. -Т.69. -№7. -С. 5-9.
27. *Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М., Гуньков В.В.* Влияние индуцированной фононами десорбции молекул кислорода с поверхности твердого тела на кинетику люминесценции адсорбатов // *Оптика и спектр.* 2006. -Т. 100. -№1. -С. 804.
28. *Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.* Электродинамика сплошных сред. М.:Наука, 1982. -620 с.
29. *Киттель Ч.* Введение в физику твердого тела М.:Наука. 1982. -792 с.
30. *Evans E., Mills D.L.* Interaction of slow electrons with the surface of model dielectric: theory of surface polarons // *Phys. Rev.* 1973. -V.8. -№ 12. -P.4004.
31. *Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешникова Е.Б., Шахвердов Т.А.* Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л.:Наука. 1977. -311 с.
32. *Kucherenko M.G., Chmereva T.M., Kislov D.A.* Energy Transfer in Molecular Systems at the Surface of Metal Solids and Nanoparticles // *High Energy Chemistry.* 2009. -V. 43. -№7. -С. 587 -591.
33. *Агранович В.М., Галанин М.Д.* Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. М.:Наука. 1978. -384 с.
34. *Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М., Кислов Д.А.* Перенос энергии в молекулярных системах вблизи поверхностей металлических тел и наночастиц // Сборник трудов. Международная конференция «Органическая фотоника» (ICON-RUSSIA 2009). Симпозиум «Фундаментальные основы нанофотоники». 21-28 июня 2009 г. Санкт-Петербург. С. 94-102.
35. *Чмерева Т.М., Кучеренко М.Г., Кислов Д.А.* Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения между молекулами вблизи металлических тел и наночастиц // Матер. международ. конфер. «Фотоника молекулярных наноструктур». Оренбург: ОГУ. 2009. С. 57-59.

36. Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М., Кислов Д.А. Увеличение скорости межмолекулярного безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения вблизи плоской границы твердого тела // Вестник ОГУ. 2011.- №1.
37. Klimov V. V., Letokhov V. S. Resonance interaction between two atomic dipoles separated by the surface of a dielectric nanosphere // Phys. Rev. A. 1998. –V. 58. –N 4.
38. Trung Dung Ho, Knoll. L., Welsch D.-G. Spontaneous decay in the presence of dispersing and absorbing bodies: General theory and application to a spherical cavity // Physical Review A. 2000. -V. 62. –P. 053804 (1-13).
39. Trung Dung Ho, Knoll. L., Welsch D.-G. Decay of an excited atom near an absorbing microsphere // Physical Review A. 2001. -V. 64. –P. 013804 (1-15)
40. Зуев В.С. Поверхностные поляритоны и плазмоны: спонтанное излучение атома вблизи тела малого размера // Препринт. Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН. 2006. №3. -16 с. Optics and Spectroscopy 2006 submitted preprint.doc
41. Zuev V. S. , Frantsesson A. V., Vlasov D. V., Zueva G. Ya. Plasmon Resonance in a Nanosphere // Optics and Spectroscopy. 2004. -Vol. 96- No. 3, -P. 426–429. Translated from Optika i Spektroskopiya. 2004. - Vol. 96. -No. 3. –P. 472–476.
42. Набиев И. Р., Ефремов Р. Г., Чуманов Г. Д. Гигантское комбинационное рассеяние и его применение к изучению биологических молекул // Успехи физических наук. 1988.- Т.15.- Вып. 3.- С. 459-496.
43. Емельянов В. И., Коротеев Н. И. Эффект гигантского комбинационного рассеяния света молекулами, адсорбированными на поверхности металла // Успехи физических наук. 1981.-Т. 135. -Вып. 2. –С. 345-361.
44. Druger S.D., Arnold S., Folan L.M. Theory of enhanced energy transfer between molecules embedded in spherical dielectric particles // J. Chem. Phys. 1987. V. 87 –No 5. -P. 2649-2659.
45. Klimov V. V., Letokhov V. S. Resonance interaction between two atomic dipoles separated by the surface of a dielectric nanosphere // Phys. Rev. A. 1998. –V. 58. N 4. –P. 3235-3247.
46. Крайнов В.П., Смирнов М.Б. Эволюция больших кластеров под действием ультракороткого сверхмощного лазерного импульса // Успехи физических наук. 2000.-Т. 170. -№ 9. –С. 969-990.
47. Кислов Д.А., Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М. Ускоренный режим безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения между молекулами вблизи проводящих тел // Труды школы молодых ученых «Современные проблемы нанoeлектроники, нанотехнологий, микро- и наносистем». Ульяновск. УлГУ. 2010. С. 75-76.
48. Кислов Д.А., Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М. Ускоренный режим безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения между молекулами вблизи проводящих тел // Вестник ОГУ. 2011. -№1.
49. Johnson P.B., Christy R.W. Optical constants of the noble metals // Phys. Rev. B. 1972. -V.6. –P. 4370.

50. *Jankowski D., Bojarski P., Kwiek P., Rangelowa-Jankowska S.* Donor–acceptor nonradiative energy transfer mediated by surface plasmons on ultrathin metallic films // *Chemical Physics*. 2010. –V. 373. –P. 238.
51. *Reil F., Hohenester U., Krenn J.R., Leitner A.* Förster-Type Resonant Energy Transfer Influenced by Metal Nanoparticles // *Nano letters*. 2008. –V. 8. –P. 4128.
52. *Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М.* Экситонная передача энергии между адсорбатами // *Физика твердого тела*. 2008. –Т.50. –№3. – С. 512-518.
53. *Кучеренко М.Г., Кислов Д.А., Чмерева Т.М.* Повышение качества FRET-SNOM изображений посредством плазмонного резонанса в наноантеннах // *Сборник материалов международной научной конференции: «Наука и образование: фундаментальные основы, технологии, инновации»*. Часть 5. Оренбург: ОГУ. 2010. – 369 с. – С. 351-356.
54. *Shubeita G. T., Sekatskii S. K., Dietler G., Letokhov V. S.* Local fluorescent probes for the fluorescence resonance energy transfer scanning near-field optical microscopy // *Appl. Phys. Lett.* 2002. –Vol. 80, –No. 15. –С. 2625-2627.
55. *Образцова Е., Яминский И.* Современные достижения нанооптики // *Наноиндустрия*. 2008. –№1. – С. 18-23.
56. *Добрецов Г.Е.* Флуоресцентные зонды в исследовании клеток, мембран и липопротеинов. (таблица люминесцентных зондов) М.: Наука. 1989. –277с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Временные режимы молекулярных реакций в конденсированных средах часто бывают довольно чувствительными к структурной организации этих сред. По этой причине процессы, получающие развитие на поверхности раздела фаз, всегда привлекали внимание исследователей, в том числе благодаря их нестандартному течению на границе интерфейса и возможным перспективам использования систем с пониженной пространственной размерностью в приложениях. В еще большей степени это относится к наносистемам, малый размер которых приводит к яркому проявлению мезоскопических эффектов в кинетике. Это обстоятельство делает совершенно неправомерным применение стандартного аппарата формальных кинетических уравнений для среднеобъемных концентраций реагентов в описании процессов с участием молекулярных нанокластеров, выявлении специфических закономерностей временного поведения мезосистем, не говоря уже о получении их характерных микропараметров.

Предложенные к книге кинетические модели образуют некоторый минимальный набор средств, на основе которых, на взгляд авторов, может быть произведен адекватный анализ поведения наноструктурированных молекулярных систем в неравновесных условиях, создаваемых действием достаточно интенсивного лазерного излучения.

Другим важным обстоятельством, способствовавшим появлению данной книги, послужило бурное, особенно в последнее время, развитие наноплазмоники с ее многообещающими эффектами и отчетливо просматривающимися технологическими перспективами. Очевидно, что концепция наноантенн, как эффективных элементов управления фотопроцессами в молекулярных системах, еще далека от своей совершенной формы. На пути ее становления ожидается немало сюрпризов и неожиданных решений. Авторы надеются, что и в этом плане их труд будет полезным для разработчиков новых устройств молекулярной оптоэлектроники и фотоники.

В развитии науки о молекулярных гетеросистемах в последние годы все отчетливее проявляется тенденция широкого использования вычислительных методов молекулярной динамики, Монте-Карло и их разновидностей. Безусловно, они позволяют получать конкретную информацию о структуре и динамике систем, описание свойств которых на основе теории «общих положений», с одной стороны, представляет собой достаточно трудную задачу, а с другой — еще и недостаточно оправданную, по причине большого числа необходимых усреднений по различным распределениям. В то же время, по глубокому убеждению авторов, эпоху создания обзримых и, в то же время, достаточно адекватных моделей, адресованных сложно структурированным многочастичным системам, не стоит считать завершенной. Уверенность в этом только усиливалась в ходе работы над книгой, а будущее развитие использованных в ней подходов представляется, на взгляд авторов, необходимым и интересным.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Вывод формулы вероятности перехода молекулы между уровнями в потенциальной яме

Для определения вероятности перехода будем использовать теорию возмущений из-за малости взаимодействия молекулы кислорода с колебаниями атомов подложки

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle f | \hat{V} | i \rangle \right|^2 \rho(\omega), \quad (\text{A.1})$$

где $\rho(\omega) = \frac{V\omega^2}{2\pi^2 v^3 \hbar}$ – дебаевская плотность фононных состояний, V – объем кристалла, ω , – частота, v – скорость фонона.

Вычислим матричный элемент, входящий в (A.1). Подставим явный вид волновых функций начального

$$|i\rangle = \frac{1}{\sqrt{L_x L_y}} \exp(i\mathbf{K}_\tau \mathbf{R}_\tau) \psi_i(z) |n_\alpha\rangle,$$

конечного

$$\langle f| = \frac{1}{\sqrt{L_x L_y}} \exp(-i\mathbf{K}'_\tau \mathbf{R}_\tau) \psi_f(z) \langle n_\alpha - 1|$$

состояний системы и оператора возмущения $\hat{V}$

$$\hat{V} = \sum_{n, \mathbf{k}} i\mathbf{k} u_n U_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n^0)).$$

В рассматриваемой задаче происходит процесс поглощения фонона типа α молекулой кислорода. Учитывая действие оператора уничтожения фонона

$$a_\alpha |n_\alpha\rangle = \sqrt{n_\alpha} |n_\alpha - 1\rangle,$$

для матричного элемента получим следующее выражение

$$\begin{aligned} V_{fi} = & \frac{1}{L_x L_y} \int \psi_f^*(z) e^{-i\mathbf{K}'_\tau \mathbf{R}_\tau} \times \\ & \times \sum_{n\mathbf{k}} i\mathbf{k} U_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n^0)) \sqrt{\frac{\hbar}{2mN_s\omega_\alpha}} e^{i\mathbf{Q}_\tau \mathbf{R}_n^0} \mathbf{e}_{\alpha n} \sqrt{n_\alpha} \psi_i(z) e^{i\mathbf{K}_\tau \mathbf{R}_\tau} d\mathbf{r}. \end{aligned}$$

Разложим радиус векторы молекулы кислорода $\mathbf{r}$, атома решетки $\mathbf{r}_n^0$ и вектор $\mathbf{k}$ на два: параллельный поверхности твердого тела и перпендикулярный.

$$\mathbf{r} = \mathbf{R}_\tau + \mathbf{e}_z z, \quad \mathbf{r}_n^0 = \mathbf{R}_n^0 + \mathbf{e}_z z_n^0, \quad \mathbf{k} = \mathbf{k}_\tau + \mathbf{e}_z \kappa_z,$$

тогда матричный элемент переписывается в виде

$$V_{fi} = \frac{i}{L_x L_y} \sum_{n\mathbf{k}} \int e^{i(\mathbf{K}_\tau - \mathbf{K}'_\tau + \mathbf{k}_\tau) \mathbf{R}_\tau} d\mathbf{R}_\tau \times \\ \times \int \psi_f^*(z) \mathbf{k} U_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}_\tau \mathbf{R}_n^0} e^{i\kappa_z(z-z_n^0)} \sqrt{\frac{\hbar}{2mN_s\omega_\alpha}} e^{i\mathbf{Q}_\tau \mathbf{R}_n^0} \mathbf{e}_{\alpha n} \sqrt{n_\alpha} \psi_i(z) dz.$$

Интегрирование по поверхности дает

$$\int e^{i(\mathbf{K}_\tau - \mathbf{K}'_\tau + \mathbf{k}_\tau) \mathbf{R}_\tau} d\mathbf{R}_\tau = (2\pi)^2 \delta(\mathbf{K}_\tau - \mathbf{K}'_\tau + \mathbf{k}_\tau).$$

В случае упругого рассеяния в плоскости (xy), т.е. когда $\mathbf{K}_\tau = \mathbf{K}'$, получаем

$$V_{fi} = \frac{i(2\pi)^2}{L_x L_y} \sum_{n\mathbf{k}} \sqrt{\frac{\hbar}{2mN_s\omega_\alpha}} U_{\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{k}_\tau \mathbf{R}_n^0} e^{i\mathbf{Q}_\tau \mathbf{R}_n^0} \sqrt{n_\alpha} \delta(\mathbf{k}_\tau) \times \\ \times \int \psi_f^*(z) (\mathbf{k} \cdot \mathbf{e}_{\alpha n}) e^{i\kappa_z(z-z_n^0)} \psi_i(z) dz.$$

Скалярное произведение волнового вектора $\mathbf{k}$ и вектора поляризации фонона $\mathbf{e}_{\alpha n}$ представимо в виде $(\mathbf{k} \cdot \mathbf{e}_{\alpha n}) = (\mathbf{k}_\tau \cdot \mathbf{e}_{\alpha n_\tau} + \kappa_z e_{\alpha n_z})$, где $\mathbf{e}_{\alpha n_\tau}$ и $e_{\alpha n_z}$ – параллельная и перпендикулярная поверхности составляющие вектора поляризации. Суммирование по волновым векторам $\mathbf{k}$ представим в виде суммирования по $\mathbf{k}_\tau$ и κ_z . Так как площадь кристалла велика, суммирование по $\mathbf{k}_\tau$ заменим интегрированием

$$\sum_{\mathbf{k}_\tau} \rightarrow \frac{L_x L_y}{(2\pi)^2} \int d\mathbf{k}_\tau.$$

В результате интегрирования с δ - функцией, получаем подынтегральное выражение при $\mathbf{k}_\tau = 0$

$$V_{fi} = i \sum_{n\kappa_z} \sqrt{\frac{\hbar}{2mN_s\omega_\alpha}} U_{\kappa_z} e^{-i0\mathbf{R}_n^0} e^{i\mathbf{Q}_\tau \mathbf{R}_n^0} \sqrt{n_\alpha} \int \psi_f^*(z) (\kappa_z \cdot e_{\alpha n_z}) e^{i\kappa_z(z-z_n^0)} \psi_i(z) dz. \quad (\text{A.2})$$

Сумму по всем атомам решетки представим как последовательное суммирование сначала по атомам плоскости, а затем по плоскостям

$$\sum_n = \sum_{n_\tau n_z}.$$

Суммирование по атомам плоскости приводит к следующему результату

$$\sum_{n_\tau} e^{-i0\mathbf{R}_n^0} e^{i\mathbf{Q}_\tau \mathbf{R}_n^0} = N_s \sum_{\vec{G}} \delta_{0, \mathbf{Q}_\tau + \mathbf{G}},$$

где $\mathbf{G}$ – вектор обратной решетки. В континуальной модели $\mathbf{G} = 0$, тогда $\mathbf{Q}_\tau = 0$. Таким образом, в данной модели будут поглощаться фононы, распространяющиеся вдоль оси z . Причем эти фононы должны иметь продольную поляризацию. Теперь под индексом α нужно понимать q_z .

Подставим в (А.2) явный вид z – составляющей вектора поляризации

$$\mathbf{e}_{\alpha n} = (1/\sqrt{N_z}) \mathbf{e}_\lambda(\mathbf{Q}_\tau, \mathbf{q}_z) \cos(q_z z_n^0)$$

и воспользуемся формулой Эйлера $\cos x = (e^{ix} + e^{-ix})/2$. Тогда матричный элемент преобразуется к виду

$$V_{fi} = \frac{i}{2} \sum_{n_z \kappa_z} \sqrt{\frac{\hbar N_s}{2m\omega_{q_z} N_z}} U_{\kappa_z} \sqrt{n_{q_z}} \int \psi_f^*(z) \kappa_z e^{i\kappa_z(z-z_n^0)} (e^{iq_z z_n^0} + e^{-iq_z z_n^0}) \psi_i(z) dz.$$

Суммирование по n_z

$$\sum_{n_z} e^{i(q_z - \kappa_z)z_n^0} = N_z \delta_{\kappa_z, q_z}, \quad \sum_{n_z} e^{-i(q_z + \kappa_z)z_n^0} = N_z \delta_{-\kappa_z, q_z}$$

приводит к тому, что из суммы по κ_z остается одно слагаемое либо с $\kappa_z = q_z$, либо с $\kappa_z = -q_z$.

$$V_{fi} = \frac{i}{2} \sqrt{\frac{\hbar N n_{q_z}}{2m}} (U_{q_z} \int \psi_f^*(z) q_z e^{iq_z z} \psi_i(z) dz - U_{-q_z} \int \psi_f^*(z) q_z e^{-iq_z z} \psi_i(z) dz),$$

где $N = N_s N_z$ – число атомов подложки.

Вычислим Фурье-образ парного потенциала $U(\mathbf{r})$ взаимодействия молекулы кислорода с атомом подложки

$$U_{\mathbf{k}} = \frac{1}{V_0} \int_{V_0} e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} U(\mathbf{r}) d\mathbf{r},$$

где V_0 – объем системы газ - твердое тело. Так как объем системы велик, а парный потенциал резко убывает с расстоянием между частицами, интегрирование можно распространить до бесконечности. Выберем ось z вдоль $\mathbf{k}$ ($\kappa_z = \kappa$) и совместим начало координат с одной из молекул пары, тогда

$$U_{\mathbf{k}} = \frac{2\pi}{V_0} \int_0^\infty \int_0^\pi e^{-i\kappa r \cos \theta} U(r) \sin \theta d\theta r^2 dr = \frac{4\pi}{\kappa V_0} \int_0^\infty U(r) \sin(\kappa r) r dr.$$

Заметим, что $U_{\mathbf{k}} = U_{-\mathbf{k}}$. Тогда для матричного элемента окончательно получаем

$$V_{fi} = - \sqrt{\frac{\hbar N n_{q_z}}{2m\omega_{q_z}}} U_{q_z} q_z \int_0^\infty \psi_f^*(z) \sin(q_z z) \psi_i(z) dz.$$

Далее опустим индекс z у волнового числа q как несущественный. Подставим полученное выражение для матричного элемента в формулу (А.1) для вероятности перехода. Учтем, что объем твердого тела равен половине объема газ – твердое тело $V = V_0/2$, и выразим число атомов подложки через плотность материала $N = \frac{\rho V}{m}$, тогда для вероятности перехода между уровнями имеем формулу

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{\rho \omega}{m^2 v^3} \left(\int_0^\infty U(r) r \sin q r dr \right)^2 \left(\int_0^\infty \psi_f(z) \sin(qz) \psi_i(z) dz \right)^2 n_q(T),$$

где $n_q(T) = (e^{\hbar\omega/kT} - 1)^{-1}$ – функция распределения фононов в зависимости от температуры подложки, которая дает среднее значение числа фононов при данной температуре.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Аналитический вид уровней энергии и волновых функций в потенциале Морзе

Рассмотрим одномерное движение частицы массы m в потенциале Морзе

$$V(z) = V_0(1 - \exp[-a(z - z_0)])^2.$$

Запишем уравнение Шредингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\psi}{dz^2} + V(z)\psi = E\psi.$$

Перейдем к новой переменной $x = \alpha \exp(-a(z - z_0))$, где $\alpha = \sqrt{8mV_0}/(a\hbar)$, тогда уравнение Шредингера преобразуется к виду

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{d\psi}{dx} + \left(-\frac{s^2}{x^2} - \frac{1}{4} + \frac{n+s+1/2}{x} \right) \psi = 0,$$

где введены обозначения

$$s = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{a\hbar} \quad \text{и} \quad n + s + \frac{1}{2} = \frac{\sqrt{2mV_0}}{a\hbar}.$$

Полученное уравнение заменой

$$\psi = \exp(-x/2)x^s u(x)$$

сводится к гипергеометрическому

$$x \frac{d^2u}{dx^2} + (2s+1-x) \frac{du}{dx} + nu = 0,$$

решением которого является вырожденная гипергеометрическая функция

$$u(x) = F(-n, 2s+1, x).$$

Если величина s принимает положительные значения (дискретный

спектр), функция $u(x)$ обращается в ноль при $z \rightarrow +\infty$. Чтобы волновая функция обращалась в ноль при $z \rightarrow -\infty$, необходимо, чтобы $F(-n, 2s+1, x)$ сводилась к полиномам, т.е. n было неотрицательным целым числом. Это условие определяет энергетический спектр

$$E_n = \hbar\omega(n+1/2) - \frac{\hbar^2\omega^2}{4V_0}(n+1/2)^2,$$

где $\omega = a\sqrt{2V_0/m}$. Волновая функция, соответствующая этой энергии окончательно записывается в виде

$$\begin{aligned} \psi(z) = & C \exp\left(-\frac{\alpha}{2} \exp(-a(z-z_0))\right) \alpha^s \times \\ & \times \exp(-as(z-z_0)) F(-n, 2s+1, \alpha \exp(-a(z-z_0))). \end{aligned}$$

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Вывод формулы для потенциала поля поверхностного плазмона во вторичном квантовании

В квазистатическом приближении собственные плазменные колебания электронов в металле приводят к возникновению поверхностного заряда, создающего электрическое поле, потенциал которого удовлетворяет уравнению Лапласа во всем пространстве, за исключением плоской поверхности $z = 0$, где имеется заряженный слой. Решение этого уравнения экспоненциально спадает по мере удаления от поверхности

$$\varphi(\mathbf{r}, z) = \sum_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \exp(-k|z|). \quad (\text{B.1})$$

Тангенциальная составляющая напряженности электрического поля непрерывна на границе раздела $z = 0$, нормальная составляющая имеет разрыв.

$$E_z(z = 0^+) = -\varphi_{\mathbf{k}} k \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}); \quad E_z(z = 0^-) = \varphi_{\mathbf{k}} k \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}).$$

Из условия непрерывности нормальной составляющей вектора электрического смещения D_z следует

$$E_{z, \text{вак}} = \varepsilon(\omega) E_{z, \text{плазм}}.$$

Подстановка в это равенство выражений для нормальных компонент напряженности приводит к требованию

$$\varepsilon(\omega) = -1. \quad (\text{B.2})$$

Если воспользоваться моделью Друде-Лоренца $\varepsilon(\omega) = 1 - \omega_p^2 / \omega^2$, где $\omega_p = \sqrt{4\pi N e^2 / m}$ – объемная плазменная частота, то для частоты поверхностных плазмонов получим

$$\omega_s = \omega_p / \sqrt{2}.$$

Пусть $\mathbf{u}$ – смещение заряда, связанное с поверхностными плазмонами, тогда дипольный момент единицы объема равен

$$\mathbf{P} = Ne\mathbf{u}.$$

Так как $\mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi \mathbf{P}$, при выполнении условия (В.2), получаем следующую связь между напряженностью поля и вектором поляризации

$$\mathbf{E} = -2\pi \mathbf{P} = -2\pi Ne \mathbf{u}. \quad (\text{В.3})$$

Напряженность электрического поля имеет вид

$$\mathbf{E} = -\nabla \varphi = -\sum_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k}} k (i\mathbf{e}_{\mathbf{k}} - \mathbf{e}_z \operatorname{sgn} z) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \exp(-k|z|), \quad (\text{В.4})$$

где $\mathbf{e}_{\mathbf{k}}$ и $\mathbf{e}_z$ – единичные векторы вдоль $\mathbf{k}$ и оси z соответственно. Подставив (В.4) в (В.3), для смещения заряда получим формулу

$$\mathbf{u} = \frac{1}{2\pi Ne} \sum_{\mathbf{k}} \varphi_{\mathbf{k}} k (i\mathbf{e}_{\mathbf{k}} + \mathbf{e}_z) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \exp(kz). \quad (\text{В.5})$$

С другой стороны, рассмотрим функцию

$$\psi = C \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) (i\mathbf{e}_{\mathbf{k}} + \mathbf{e}_z) \exp(kz).$$

Постоянная C определяется из условия нормировки $\int_V |\psi|^2 dV = 1$. Интегрируя, находим $C = \sqrt{k/S}$, где S – площадь поверхности металла. Разложим $\mathbf{u}$ по функциям ψ в области $z < 0$

$$\mathbf{u} = \sum_{\mathbf{k}} \sqrt{\frac{k}{S}} A_{\mathbf{k}} (i\mathbf{e}_{\mathbf{k}} + \mathbf{e}_z) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \exp(kz). \quad (\text{В.6})$$

Сравнивая (В.5) и (В.6), выразим $\varphi_{\mathbf{k}}$ через $A_{\mathbf{k}}$

$$\varphi_{\mathbf{k}} = \frac{2\pi Ne}{\sqrt{Sk}} A_{\mathbf{k}}.$$

Окончательно для потенциала имеем следующее выражение

$$\varphi(\mathbf{r}, z) = \frac{2\pi Ne}{\sqrt{S}} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\sqrt{k}} A_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \exp(-k|z|). \quad (\text{В.7})$$

Теперь найдем гамильтониан системы $H = T + U$. Вычислим энергию электрического поля $U = \frac{1}{2} \int \rho \varphi dV$, $\rho = \sigma \delta(z)$ – плотность заряда. Поверхност-

ная плотность заряда σ определяется из условия

$$\left. \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right|_{z \rightarrow -0} - \left. \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right|_{z \rightarrow +0} = 4\pi\sigma.$$

Подставляя выражение для потенциала (В.7), получим поверхностную плотность заряда в виде

$$\sigma = \frac{Ne}{\sqrt{S}} \sum_{\mathbf{k}} \sqrt{k} A_{\mathbf{k}} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}).$$

Подставив её в формулу энергии, получим

$$U = \frac{\pi(Ne)^2}{S} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \sqrt{\frac{k}{k'}} A_{\mathbf{k}} A_{\mathbf{k}'} \int_S \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}'\mathbf{r}) dS \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-k|z|) \delta(z) dz.$$

По правилу интегрирования с дельта – функцией $\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-k|z|) \delta(z) dz = 1$.

Интеграл по поверхности берется $\int_S \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}'\mathbf{r}) dS = S \delta_{\mathbf{k}, -\mathbf{k}'}$, и из двух сумм остается одна.

$$U = \pi N^2 e^2 \sum_{\mathbf{k}} A_{\mathbf{k}} A_{-\mathbf{k}} = \frac{mN}{2} \omega_s^2 \sum_{\mathbf{k}} A_{\mathbf{k}} A_{-\mathbf{k}}.$$

Кинетическая энергия находится следующим образом, если единичный вектор $\mathbf{e}_{\mathbf{k}}$ удовлетворяет условию $\mathbf{e}_{\mathbf{k}} = -\mathbf{e}_{-\mathbf{k}}$

$$T = \frac{mN}{2} \int \dot{\mathbf{u}}^2 dV = \frac{mN}{2S} \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \dot{A}_{\mathbf{k}} \dot{A}_{\mathbf{k}'} \sqrt{kk'} \int_S \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}'\mathbf{r}) dS (i\mathbf{e}_{\mathbf{k}} + \mathbf{e}_z)(i\mathbf{e}_{\mathbf{k}'} + \mathbf{e}_z) \cdot$$

$$\int_{-\infty}^0 \exp((k+k')z) dz = \frac{mN}{2} \sum_{\mathbf{k}} \dot{A}_{\mathbf{k}} \dot{A}_{-\mathbf{k}}.$$

Заменим обобщенные координаты $A_{\mathbf{k}}$ операторами, содержащими операторы рождения и уничтожения

$$\hat{A}_{\mathbf{k}} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_s N}} (a_{\mathbf{k}} + a_{-\mathbf{k}}^+), \quad (\text{В.8})$$

тогда оператор энергии поверхностных плазмонов приобретает вид

$$\hat{H} = \hbar \omega_s \sum_{\mathbf{k}} \left(a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}} + \frac{1}{2} \right).$$

Заменяя в (В.7) обобщенные координаты операторами (В.8), для потенциала электрического поля находим

$$\varphi(\mathbf{r}, z) = 2\pi e \sqrt{\frac{\hbar N}{2\omega_s m S}} \sum_{\mathbf{k}} \frac{1}{\sqrt{k}} (a_{\mathbf{k}} + a_{-\mathbf{k}}^+) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) \exp(-k|z|).$$

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Вычисление гамильтониана системы локализованных плазмонов

Запишем гамильтониан системы $H = T + U$, где кинетическая энергия $T = \frac{m_e N}{2} \int_{V_{c\phi}} \dot{\mathbf{u}}^2 dV$, а потенциальная $U = \frac{1}{2} \int \rho \phi dV$. Вычислим кинетическую энергию

$$T = \frac{m_e N}{2R} \int \sum_{lm} \dot{A}_{lm} \frac{r^{l-1}}{R^l} \sqrt{2l+1} Y_{lm}^{l-1}(\theta, \alpha) \sum_{l'm'} \dot{A}_{l'm'} \frac{r^{l'-1}}{R^{l'}} \sqrt{2l'+1} Y_{l'm'}^{l'-1}(\theta, \alpha) dV.$$

Так как $\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{lm}^{l\pm 1}(\theta, \alpha) Y_{l'm'}^{l'\pm 1}(\theta, \alpha) \sin \theta d\theta d\alpha = (-1)^m \delta_{ll'} \delta_{m, -m'}$, то

$$T = \frac{m_e N}{2R} \sum_{lm} (-1)^m \dot{A}_{lm} \dot{A}_{l, -m} (2l+1) \int_0^R \frac{r^{2l-2}}{R^{2l}} r^2 dr = \frac{m_e N}{2} \sum_{lm} (-1)^m \dot{A}_{lm} \dot{A}_{l, -m}.$$

Плотность заряда определим как

$$\rho(\mathbf{r}) = \sigma(\theta, \alpha) \delta(r - R).$$

Поверхностную плотность $\sigma(\theta, \alpha)$ определим из условия

$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial r} \right|_{r \rightarrow R-0} - \left. \frac{\partial \phi}{\partial r} \right|_{r \rightarrow R+0} = 4\pi\sigma,$$

откуда

$$\sigma(\theta, \alpha) = \frac{Ne}{R\sqrt{R}} \sum_{lm} \sqrt{l} A_{lm} Y_{lm}(\theta, \alpha).$$

Теперь для потенциальной энергии получаем

$$U = \frac{4N^2 e^2 \pi}{2R^2} \int \sum_{lm} \sqrt{l} A_{lm} Y_{lm}(\theta, \alpha) \delta(r - R) \sum_{l'm'} \frac{\sqrt{l'}}{2l'+1} \left(\frac{r}{R} \right)^{l'} A_{l'm'} Y_{l'm'}(\theta, \alpha) dV.$$

Так как $\int_0^{2\pi} \int_0^\pi Y_{l'm'}(\theta, \alpha) Y_{lm}(\theta, \alpha) \sin \theta d\theta d\alpha = (-1)^m \delta_{ll'} \delta_{m,-m'}$ и интегрирование с δ – функцией дает R^2 , то потенциальная энергия приобретает вид

$$U = 2N^2 e^2 \pi \sum_{lm} \frac{l}{2l+1} (-1)^m A_{lm} A_{l,-m} = \frac{m_e N}{2} \sum_{lm} \omega_l^2 (-1)^m A_{lm} A_{l,-m}.$$

Введем обобщенный импульс согласно правилу

$$P_{lm} = \frac{\partial(T-U)}{\partial \dot{A}_{lm}} = m_e N (-1)^m \dot{A}_{l,-m},$$

тогда гамильтониан приобретает вид

$$H = \frac{1}{2} \sum_{lm} \left[\frac{1}{m_e N} (-1)^m P_{lm} P_{l,-m} + m_e N \omega_l^2 (-1)^m A_{lm} A_{l,-m} \right].$$

ПРИЛОЖЕНИЕ Д

Вывод формулы для потенциала поля одномерного плазмона во вторичном квантовании

Свяжем возникающее электрическое поле с колебаниями электронов в нанопилиндре, воспользовавшись следующим соотношением для вектора дипольного момента единицы объема

$$\mathbf{P} = \frac{1}{4\pi}(\mathbf{D} - \mathbf{E}) = \frac{1}{4\pi}(\varepsilon - 1)\mathbf{E} = eN\mathbf{u},$$

где $\mathbf{u}$ – вектор смещения электрона, N – концентрация электронов. Поскольку $\mathbf{E} = -\nabla\varphi$, для вектора смещения получаем

$$\mathbf{u} = -\frac{1}{4\pi eN} \sum_{k_z, n} B_n \exp(i(k_z z + n\alpha - \omega_{k,n} t)) \frac{K_n(kR)}{I_n(kR)} (\varepsilon - 1) k \times \left(\frac{1}{2} \mathbf{e}_r [I_{n-1}(kr) + I_{n+1}(kr)] + \frac{i}{2} \mathbf{e}_\alpha [I_{n-1}(kr) - I_{n+1}(kr)] + i \operatorname{sgn}(k_z) \mathbf{e}_z I_n(kr) \right). \quad (\text{Д.1})$$

С другой стороны, представим вектор смещения в виде разложения по функциям $\psi_{k_z, n}$

$$\psi_{k_z, n} = C_{k, n} \exp(i(k_z z + n\alpha)) \times \left(\frac{1}{2} \mathbf{e}_r [I_{n-1}(kr) + I_{n+1}(kr)] + \frac{i}{2} \mathbf{e}_\alpha [I_{n-1}(kr) - I_{n+1}(kr)] + i \operatorname{sgn}(k_z) \mathbf{e}_z I_n(kr) \right),$$

где коэффициент $C_{k, n} = \sqrt{k / \{\pi L R I_n(kR) [I_{n-1}(kR) + I_{n+1}(kR)]\}}$ находится из условия нормировки, L – длина цилиндра.

Таким образом, разложение для вектора смещения $\mathbf{u}$ будет иметь вид

$$\mathbf{u} = \sum_{k_z, n} A_{k_z, n}(t) C_{k, n} \exp(i(k_z z + n\alpha)) \times \left(\frac{1}{2} \mathbf{e}_r [I_{n-1}(kr) + I_{n+1}(kr)] + \frac{i}{2} \mathbf{e}_\alpha [I_{n-1}(kr) - I_{n+1}(kr)] + i \operatorname{sgn}(k_z) \mathbf{e}_z I_n(kr) \right). \quad (\text{Д.2})$$

Из условия вещественности смещения $\mathbf{u} = \mathbf{u}^*$ следует, что $A_{k_z, n}^*(t) = A_{-k_z, -n}(t)$.

Сравнивая (Д.1) и (Д.2), находим связь между коэффициентами B_n и $A_{k_z,n}(t)$ и записываем выражение для потенциала в виде

$$\varphi = -4\pi eN \sum_{k_z,n} \frac{C_{k,n} A_{k_z,n}(t) I_n(kR)}{k(\varepsilon_{k,n} - 1) K_n(kR)} \exp(i(k_z z + n\alpha)) \times \begin{cases} \frac{K_n(kR)}{I_n(kR)} I_n(kr), & r < R, \\ \frac{I_n(kR)}{K_n(kR)}, & r \geq R. \end{cases} \quad (\text{Д.3})$$

Здесь диэлектрическая проницаемость ε снабжена индексами k и n , чтобы подчеркнуть ее зависимость от волнового числа и номера моды.

Используя формулы (Д.1) и (Д.3), найдем гамильтониан системы. Кинетическая энергия электронов дается выражением

$$T = \frac{mN}{2} \int_{V_{\text{цпл}}} \dot{\mathbf{u}}^2 dV = \frac{mN}{2} \sum_{k_z} \dot{A}_{k_z,n}(t) \dot{A}_{-k_z,-n}(t).$$

Чтобы найти потенциальную энергию системы, определим плотность заряда как

$$\rho = \sigma \delta(r - R),$$

где $\delta(x)$ – дельта функция Дирака.

Поверхностную плотность заряда σ найдем из условия

$$\left. \frac{\partial \varphi(r)}{\partial r} \right|_{r \rightarrow R-0} - \left. \frac{\partial \varphi(r)}{\partial r} \right|_{r \rightarrow R+0} = 4\pi\sigma.$$

Подставив в него выражение для потенциала (6), получим

$$\sigma = -\frac{eN}{2} \sum_{k_z} \frac{C_{k,n} A_{k_z,n}(t)}{\varepsilon_{k,n} - 1} \exp(i(k_z z + n\alpha)) \times \left(I_{n-1}(kR) + I_{n+1}(kR) + \frac{I_n(kR)}{K_n(kR)} [K_{n-1}(kR) + K_{n+1}(kR)] \right).$$

Для электростатической энергии имеем

$$U = \frac{1}{2} \int_V \rho \varphi dV = \pi e^2 N^2 \sum_{k_z,n} C_{k,n}^2 A_{k_z,n}(t) A_{-k_z,-n}(t) \frac{2\pi L R I_n(kR)}{k(\varepsilon_{k,n} - 1)^2} (I_{n-1}(kR) + I_{n+1}(kR)) \frac{\omega_p^2}{\omega^2}.$$

Учтя, что $(\varepsilon_{k,n} - 1)^2 = \omega_p^4 / \omega_{k,n}^4$, и подставив явный вид $C_{k,n}^2$, получим

$$U = \frac{mN}{2} \sum_{k_z, n} \omega_{k, n}^2 A_{k_z, n}(t) A_{-k_z, -n}(t).$$

Таким образом, гамильтониан системы записывается в виде

$$H = \frac{mN}{2} \sum_{k_z, n} (\dot{A}_{k_z, n}(t) \dot{A}_{-k_z, -n}(t) + \omega_{k, n}^2 A_{k_z, n}(t) A_{-k_z, -n}(t)).$$

Заменяем коэффициенты $A_{k_z, n}$ операторами

$$A_{k_z, n} \rightarrow \hat{A}_{k_z, n} = \sqrt{\frac{\hbar}{2m\omega_{k, n}N}} (a_{k_z, n} + a_{-k_z, -n}^+),$$

где $a_{k_z, n}$ – оператор уничтожения плазмона с z -проекцией волнового вектора k_z , $a_{-k_z, -n}^+$ – оператор рождения плазмона с z -проекцией волнового вектора $-k_z$, получим следующее выражение для оператора Гамильтона

$$\hat{H} = \sum_{k_z, n} \hbar \omega_{k, n} (a_{k_z, n}^+ a_{k_z, n} + 1/2).$$

Теперь можно во вторично квантованном виде записать потенциал поля плазмонов, подставив явный вид коэффициентов $A_{k_z, n}$ и $C_{k, n}$ в (Д.3).

$$\begin{aligned} \varphi(r, z, \alpha, t) = & \sum_{k_z, n} \frac{\omega_{k, n}}{\omega_p} \sqrt{\frac{2\hbar\omega_{k, n}I_n(kR)}{LRkK_n^2(kR)(I_{n-1}(kR) + I_{n+1}(kR))}} \times \\ & \times (a_{k_z, n} e^{i(k_z z + n\alpha)} + a_{k_z, n}^+ e^{-i(k_z z + n\alpha)}) \begin{cases} \frac{K_n(kR)}{I_n(kR)} I_n(kr), & r < R, \\ K_n(kr), & r \geq R. \end{cases} \end{aligned}$$

Научное издание

М. Г. Кучеренко, Т. М. Чмерева

ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ НА ПОВЕРХНОСТЯХ ТВЕРДЫХ АДсорбЕНТОВ

Лицензия № ЛР020716 от 02.11.98.

Формат 60x84 $\frac{1}{16}$. Бумага писчая.

Усл. печ. листов 21,5. Тираж 500 (1-й завод – 100, 2-й завод - 400). Заказ 494.

ИПК ГОУ ОГУ

460018, г. Оренбург, ГСП, пр-т Победы, 13.

Государственное образовательное учреждение
«Оренбургский государственный университет»
