

Секция 9

Вопросы фундаментальной и прикладной физики

Содержание

Алиджанов Э.К., Лантух Ю.Д., Летута С.Н., Пашкевич С.Н. ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ПЛЕНКАХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	3
Клевцов Г. В., Клевцова Н. А. ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МАРТЕНСИТНЫХ ФАЗ В ПЛАСТИЧЕСКИХ ЗОНАХ У ВЕРШИНЫ ТРЕЩИНЫ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ВИДАХ НАГРУЖЕНИЯ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ.....	10
Кучеренко М.Г., Человечков В.В., Жолудь А.А., Степанов В.Н. ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ МОНИТОРИНГ КИНЕТИКИ БИМОЛЕКУЛЯРНЫХ ФОТОРЕАКЦИЙ В РАЗБАВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРАХ.....	19
Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М., Гуньков В.В., Игнатъев А.А. ЗЕРКАЛЬНО-СИММЕТРИЧНАЯ СХЕМА ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ РЕАКЦИЙ: ПОДВИЖНЫЙ МОЛЕКУЛЯРНЫЙ АГЕНТ И ЭКСИТОН – КАК ЕГО «ИЗОБРАЖЕНИЕ»	27
Кучеренко М.Г., Человечков В.В., Русинов А.П. ЛАЗЕРНАЯ ТЕРМИЧЕСКАЯ ИНТЕНСИФИКАЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ В МИКРОПОРАХ.....	35
Кучеренко М.Г., Игнатъев А.А., Жолудь А.А., Человечков В.В., Чмерева Т.М., Гуньков В.В. КИНЕТИКА КИСЛОРОДНЫХ ФОТОРЕАКЦИЙ В СТРУКТУРАХ АДСОРБИРОВАННЫХ МАКРОЦЕПЕЙ.....	41
Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М., Гуньков В.В., Игнатъев А.А. ЗЕРКАЛЬНО-СИММЕТРИЧНАЯ СХЕМА ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ РЕАКЦИЙ: ПОДВИЖНЫЙ МОЛЕКУЛЯРНЫЙ АГЕНТ И ЭКСИТОН – КАК ЕГО «ИЗОБРАЖЕНИЕ»	49
Лантух Ю.Д., Кецле Г.А., Пашкевич С.Н., Летута С.Н., Алиджанов Э.К., Раздобреев Д.А. ФОРМИРОВАНИЕ И РЕЛАКСАЦИЯ ГОЛОГРАФИЧЕСКИХ РЕШЕТОК В ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ ПВС И ДНК С ТИАЗИНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ.....	57
Помазкин В.А. О РАБОТЕ, ЗАТРАЧИВАЕМОЙ НА ПОДЪЕМ ПРЫГАЮЩЕГО ШАРИКА	62
Помазкин В.А. О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧАТЬ ДВИЖЕНИЕ ИЗОЛИРОВАННЫХ СИСТЕМ ЗА СЧЕТ ВНУТРЕННИХ СИЛ.....	66
Рамазанов К.С. НАНОТЕХНОЛОГИИ.....	71
Русинов А.П., Жолудь А.А., Кучеренко М.Г. КИНЕТИКА СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ФОТОХИМИЧЕСКОЙ ЗАПИСИ ФАЗОВЫХ РЕШЕТОК В КИСЛОРОДОПРОНИЦАЕМЫХ ПОЛИМЕРАХ.....	74
Рыскалиев Ж. И. ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ КАЛУЦЫ И ВЕЙЛЯ К РАЗРЕШЕНИЮ ПРОБЛЕМЫ ЕДИНОЙ ТЕОРИИ ПОЛЯ.....	81
Савченков Э.А. ПАРАМЕТР ПОВРЕЖДАЕМОСТИ И КЛАСТЕРНЫЙ МЕХАНИЗМ ВОДОРОДНОЙ ХРУПКОСТИ СТАЛИ	90
Чернов В. М., Краснопольский Г. С. ИССЛЕДОВАНИЕ КРУПНОМАСШТАБНЫХ ДВИЖЕНИЙ МАКРОМОЛЕКУЛ В РАСПЛАВАХ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ ИМПУЛЬСНЫМ МЕТОДОМ ЯМР.....	95
Шашкова Л.В., Шашкова В.К. СИНЕРГЕТИКА И ТЕОРИЯ ФРАКТАЛОВ – МЕТОДОЛОГИЧЕСКАЯ ОСНОВА РЕШЕНИЯ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ НАУКИ И ТЕХНИКИ.....	103

Алиджанов Э.К., Лантух Ю.Д., Летута С.Н., Пашкевич С.Н.- ФОТОВОЛЬТАИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ПЛЕНКАХ ОРГАНИЧЕ- СКИХ СОЕДИНЕНИЙ

(Оренбургский государственный университет)

Введение

Современная органическая химия предоставляет почти неограниченные возможности синтеза новых сложных органических молекул с разнообразными электронной и атомарной структурами, из которых можно создавать кристаллы с весьма широкой гаммой электронных свойств. На основе взаимодействия органической химии и физики органических кристаллов уже создано большое количество органических полупроводников и фотополупроводников, и выявлены пути синтеза органических металлов и сверхпроводников. По структурной сложности органические кристаллы занимают широкую промежуточную область между неорганическими кристаллами и молекулярными биосистемами живых организмов. Ряд органических соединений в настоящее время уже служит модельными системами для изучения электронных процессов в молекулярных биосистемах, в частности, фотофизических процессов фотосинтеза. Развивающийся симбиоз физики и химии органических твердых тел и молекулярной биофизики в области моделирования биосистем создает научные основы современной молекулярной электроники и биоэлектроники.

Оптоэлектронные приборы и датчики, созданные на основе органических полупроводников, отличаются простотой технологии изготовления и возможностью вариации их рабочих характеристик в больших пределах [1-3].

В настоящей работе нами отработана методика контролируемого формирования мультислойных систем на основе полупроводниковых органических соединений донорного (PTCDA) и акцепторного (CuPc) типа, обладающих ярко выраженным фотовольтарическим эффектом. Получены данные по их морфологическим, транспортным и электронным свойствам, изучены фотофизические характеристики.

Методика эксперимента

Мультислойная тонкопленочная структура Au/ CuPc / PTCDA /Al формировалась на стеклянной подложке методом термического вакуумного напыления. Первоначально на стеклянную подложку через маску напылялась полупрозрачная (50 нм) пленка золота. Затем из ячейки Кнудсена послойно напылялась пленка ($d = 100-200$ нм) фталоцианина меди, пленка 3,4,8,10 перилена тетракарбоксил диангидрида ($d = 200-500$ нм). На заключительном этапе через маску напыляли массивную пленку Al толщиной ~ 1 мкм. Толщина формируемых пленочных покрытий контролировалась интерференционным методом *in situ*.

При освещении сформированной структуры со стороны полупрозрачного золотого электрода на гетеропереходе CuPc/PTCDA наблюдалось появление барьерной фото-эдс.

Измерение спектральной зависимости фото-эдс и фототока проводилось на установке, состоящей из лампы накаливания КГМ-100, собирающей линзы, монохроматора и электрометрического усилителя У5-6. Свет от лампы, проходя через линзу, фокусировался на щель монохроматора и попадал на исследуемый образец. Измерение фото-эдс и фототока мультислойной структуры производилось с помощью электрометрического усилителя У5-6 при изменении длины волны зондирующего излучения с шагом 10нм. Спектральная зависимость коэффициента оптического поглощения измерялась на спектрофлуориметре «Панорама-02» (производство ООО «Люмэкс», С-Петербург).

Измерение фото-эдс и люкс–амперной характеристики

Нами формировались мультислойные системы с различными соотношениями толщин напыляемых слоев. Для каждой системы определялась величина фотовольтаического эффекта при освещении мультислойной структуры белым светом ($W = 0,2 \text{ Вт/см}^2$) со стороны золотого электрода. Результаты этих измерений сведены в таблице 1. Видно, что мультислойная система, сформированная из пленки CuPc толщиной 200 нм и пленки PTСDA толщиной 500 нм демонстрирует способность генерировать фото-эдс, достигающую 0,6 В.

Фото-эдс, mV	45	633	100	280
Толщина, нм				
CuPc	300	200	300	500
PTСDA	300	500	500	200

На рисунке 1 приведена зависимость тока короткого замыкания от интенсивности излучения, которая хорошо описывается формулой

$$I_{к.з.} \sim W^m, \quad (1)$$

где $I_{к.з.}$ – ток короткого замыкания, W – мощность падающего излучения, m – фак-

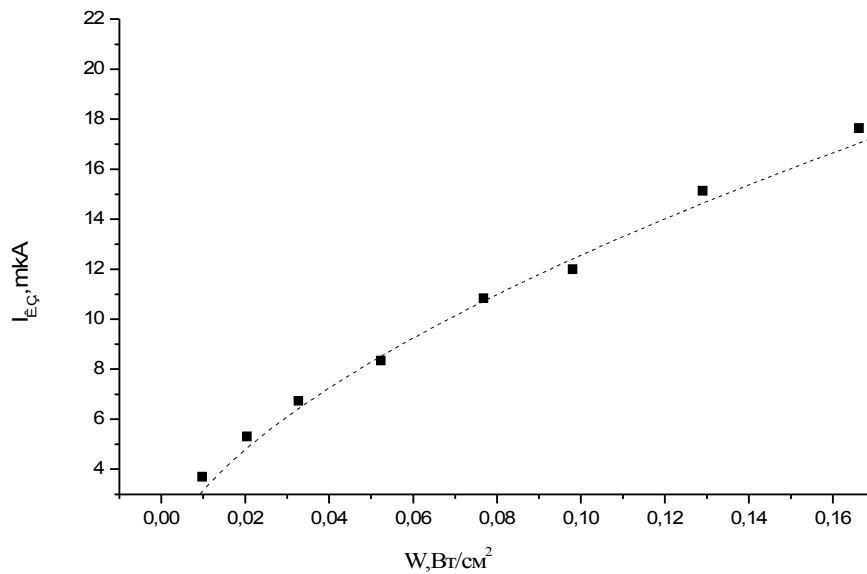


Рис1. Люкс-амперная характеристика структуры Au/CuPc/PTCDA/Al.

тор мощности, равный 0,6.

Согласно вентильной теории фото-ЭДС для разомкнутой цепи связано с интенсивностью облучения логарифмическим законом [4]. Действительно, полученные нами данные хорошо аппроксимируются следующей зависимостью:

$$\varphi_{\text{ЭДС}} = A \frac{kT}{q_0} \ln\left(\frac{I_{\Phi}}{I_{к.з.}} + 1\right) \quad (2),$$

где $I_{к.з.}$ – ток короткого замыкания, I_{Φ} – фототок, A – подгоночный параметр.

Дальнейшие исследования свойств потенциального барьера интерфейсной области CuPc/PTCDA и проводились путем измерения вольтамперных и люкс-амперных зависимостей, спектральной чувствительности, переходных характеристик гетероперехода.

Вольтамперные характеристики

Вольтамперные характеристики (ВАХ) мультислойной структуры (Au/CuPc/PTCDA/Al), измеренные в темновом режиме и при освещении белым светом ($W=0,05$ Вт/см²) в диапазоне напряжений $\pm 1,5$ В приведены на рис.2. Нелинейный вид темновой ВАХ свидетельствует о существовании потенциального барьера в интерфейсной области CuPc/PTCDA.

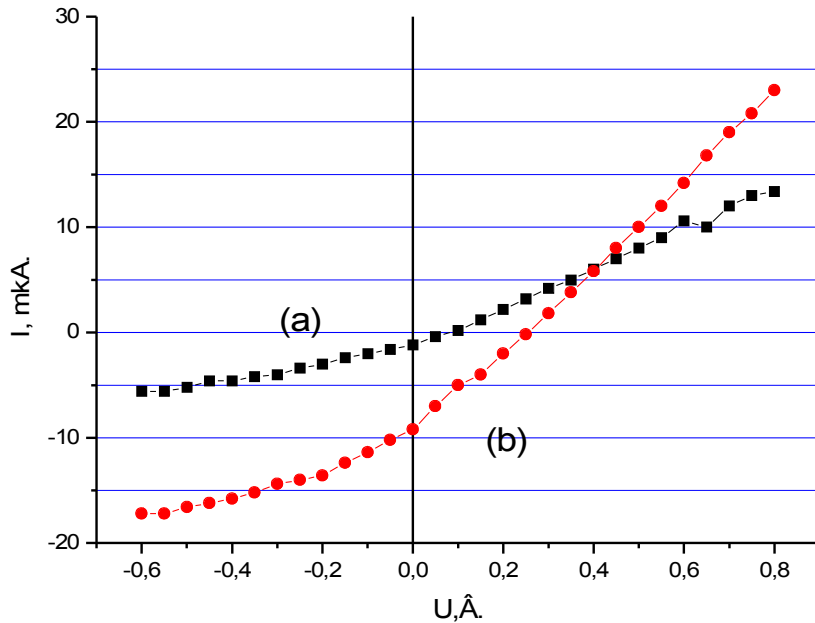


Рис.2. а- темновая ВАХ образца Au/CuPc/PTCDA/Al (CuPc-300нм PTCDA-500нм), б – ВАХ с подсветкой мощностью 0.05 Вт

Из сравнения ВАХ, полученных в темновом режиме и при освещении (Рис.2. кривая (а) и (б) соответственно), нами найдены [5] величины: фото-эдс $\phi=0,55\text{В}$, тока короткого замыкания $I_S=8\ \mu\text{А}$, фототока $I_F=10\ \mu\text{А}$, и сделана оценка коэффициента полезного действия мультислойного органического фотоэлемента ($\eta=0,01\%$).

Измерение спектральной чувствительности и оптической плотности

Изучение спектральной чувствительности мультислойной структуры проводилось путем измерения величины фототока в зависимости от длины волны света, падающего на образец.

На рисунке 3 представлены спектральная зависимость фототока от длины волны падающего излучения (кривая а) и оптическая плотность системы CuPc/PTCDA (кривая б). Видно, что между представленными кривыми наблюдается определенная корреляция.

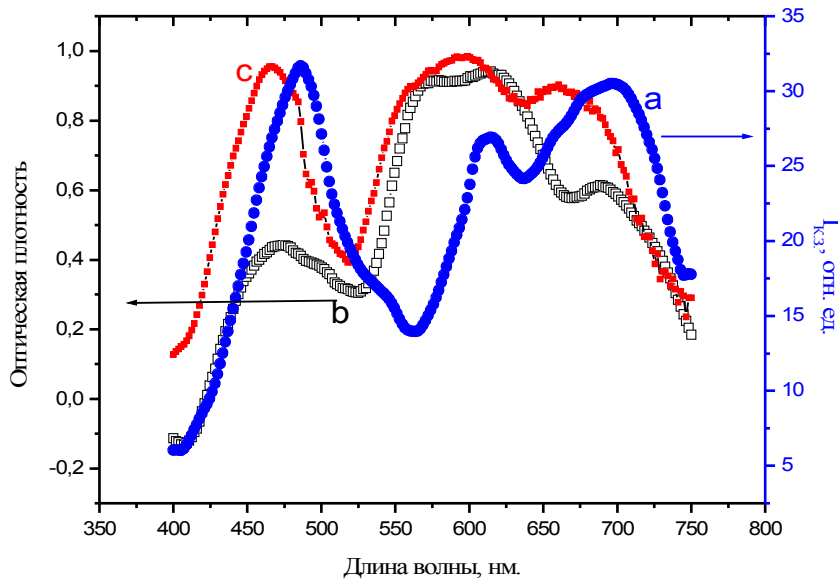


Рис.3. (а)-Спектральная зависимость фототока от длины волны падающего излучения, (b)-оптическая плотность системы CuPc/PTCDA, (c)-модельная кривая.

Для оценки пространственных характеристик потенциального барьера на границе раздела CuPc и PTCDA мы воспользовались подходом, развитым в работе [6], и провели аппроксимацию кривой спектральной чувствительности нашей мультислойной системы следующей эмпирической зависимостью:

$$I = T_{Au} \eta \phi * \{ \exp(-\alpha_{CuPc}(d_{CuPc} - w_{CuPc})) * (1 - \exp(-\alpha_{CuPc} w_{CuPc})) + \exp(-\alpha_{CuPc} d_{CuPc}) * (1 - \exp(-\alpha_{PTCDA} w_{PTCDA})) \} q \quad (3),$$

где: I-фототок, при освещении со стороны Au;

ϕ -подгоночный параметр;

η -число поглощенных фотонов;

T_{Au} -коэффициент пропускания золота;

α -коэффициент оптического поглощения в слоях;

d -толщины слоев CuPc и PTCDA;

w - ширина барьера в области гетероперехода;

q - заряд электрона.

Аппроксимация проводилась в редакторе ORIGIN путем вариации величин ширины барьера в слоях CuPc и PTCDA. Наилучшее совпадение с экспериментом было достигнуто при $w_{CuPc} = 40$ нм; $w_{PTCDA} = 30$ нм.

Измерение переходных характеристик структуры Au/CuPc/PTCDA/Al

Для исследования характера движения свободных носителей в мультислойной структуре Au/CuPc/PTCDA/Al были измерены временные характеристики переходных процессов, происходящих при включении и выключении освещения. Структура Au/CuPc/PTCDA/Al освещалась светом, модулированным по интенсивности в виде прямоугольных импульсов длительностью несколько секунд.

Зависимость величины фототока и фотопотенциала от времени представлена на рисунке 4(а) и 4(б) соответственно.

Переходные характеристики структуры Au/CuPc/PTCDA/Al, измеренные в токовом режиме, характеризуются большим временем релаксации ($\tau=0,9$ с.), что связано с небольшой подвижностью ($10^{-4}-10^{-5}$ см² / В с) свободных носителей заряда в органических соединениях [7,8].

При разомкнутой внешней цепи (режим измерения фото-эдс) переходная характеристика фотоэлемента приобретает П-образную форму, поскольку рав-

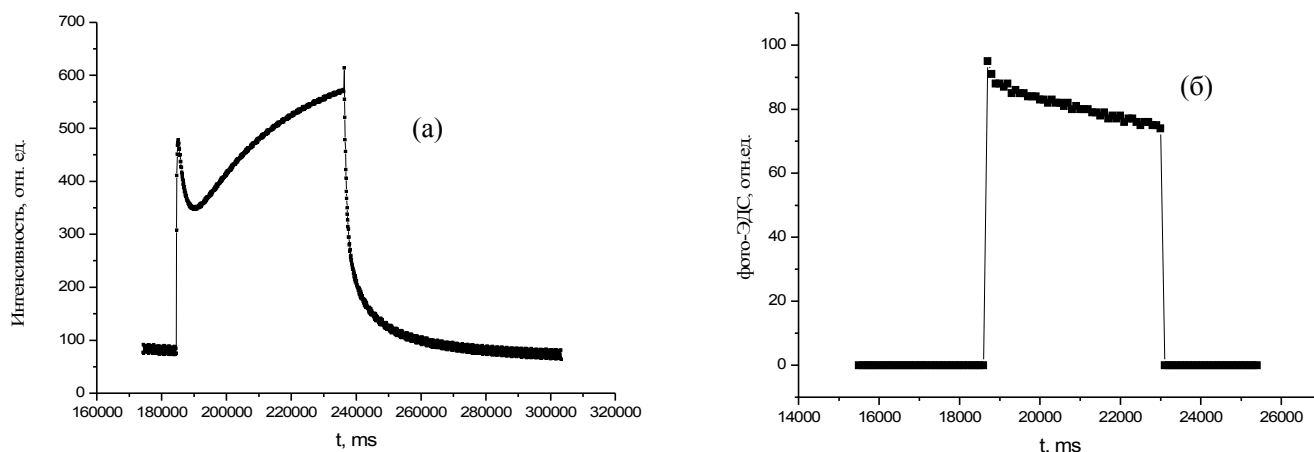


Рис.4. Переходных характеристик структуры Au/CuPc/PTCDA/Al измеренные в режиме протекания фототока (а) и режиме измерения фото-эдс (б).

новесное распределение заряда в тонкой (10-20 нм.) области обеднения формируется на порядок быстрее, чем во всей толщине мультислойной структуры.

Заключение

В настоящей работе отработана технология формирования многослойной системы из органических полупроводников донорного и акцепторного типа (CuPc и PTCDA), обладающей фотовольтаическими свойствами. Выполнено комплексное исследование ее фотофизических свойств. Показано что сформированная мультислойная структура обладает нелинейной ВАХ и генерирует фотоэдс ($\varphi_{\text{max}} = 0.6\text{В}$). Определено значение КПД сформированного фотоэлемента ($\eta = 0,01\%$). На основании исследований спектральной чувствительности сформированного фотоэлемента проведена оценка ширины потенциальных барьеров в области гетероперехода Измерение переходных характеристик фотоэлемента позволило оценить подвижность свободных зарядов в полиароматических органических соединениях.

Литература:

1. G.D.Sharma, Shailendra Sharma, M.S.Roy. Electrical and photoelectrical properties of dye-sensitized allyl viologen-doped polypyrrole solar cells // Solar Energy Materials & Solar Cells.- 2003. - V.80. - P.131 –142.
2. J.Drechsel, B.Mannig, F.Kozlowski, D.Gebeyehu, A.Werner, M.Koch, K.Leo, M.Pfeiffer. High efficiency organic solar cells based on single or multiple PIN structures// Thin Solid Films. – 2004. - V.451 –452. - P.515 –517.
3. Petritsch, J.J. Dittmer, E.A. Marseglia, R.H. Friend, Dye-based donor/acceptor solar cells //Solar Energy Materials & Solar Cells. - 2000. - V.61. - P. 63-72.
4. В.Ф.Лысов Практикум по физике полупроводников. – М.: Просвещение, 1976. - С.162-181.
5. JoKrn Rostalski, Dieter Meissner. Monochromatic versus solar efficiencies of organic solar cells // Solar Energy Materials & Solar Cells. – 2000.- V.61. - P.87-95.
6. С.В. Маслеников, М.И. Федоров. Солнечные элементы с гетеропереходом на основе органических полупроводников // Известия вузов. Физика. – 1997. - №1. - С.69-72.
7. D. J. Pinner, R. H. Friend, and N. Tessler. Transient electroluminescence of polymer light emitting diodes using electrical pulses // Journal of Applied Physics. – 1999. – V. 86. - N 9. - P. 5116-5130.
8. Комолов А.С. Фотовольтаический эффект в пленках поли (алкилтиофена) на кремниевой подложке // Физика твердого тела. - 2001. - Т 43, вып.2. - С. 379-382.

Клевцов Г. В., Клевцова Н. А. ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МАРТЕНСИТНЫХ ФАЗ В ПЛАСТИЧЕСКИХ ЗОНАХ У ВЕРШИНЫ ТРЕЩИНЫ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ВИДАХ НАГРУЖЕНИЯ АУСТЕНИТНЫХ СТАЛЕЙ

(Оренбургский государственный университет)

Введение

При разрушении метастабильных аустенитных сталей мартенситные превращения, протекающие под действием низких температур и пластической деформацией, оказывают существенное влияние на механические свойства данного класса сталей, затрудняя прогнозирование их поведения в конкретных условиях эксплуатации [1]. Наиболее слабо изучены мартенситные превращения в пластических зонах у вершины распространяющихся трещин, хотя очевидно, что вклад, образующихся в данной области мартенситных фаз в кинетику и механизм разрушения аустенитных сталей должен быть существенным.

Пластические зоны, образующиеся у вершины распространяющейся трещины, являются своего рода связующим звеном между структурой и механическими свойствами материала и отражают сопротивление данного материала развитию трещины в конкретных условиях нагружения. Сложность заключается в том, что размеры пластических зон в отдельных случаях могут составлять несколько сотен или даже десятков микрон [2]. Поэтому для изучения мартенситных превращений в пластических зонах необходимо использовать локальные методы исследования. Одним из таких локальных методов исследования является рентгеноструктурный анализ, позволяющий не только определять размеры пластических зон, но и изучать структурные изменения материала, а также распределение мартенситных фаз в данных зонах [2 - 5].

Целью настоящей работы является установление связи распределения мартенситных фаз под поверхностью изломов аустенитных сталей, полученных при различных видах нагружения с микромеханизмом разрушения данных сталей и локальным напряженным состоянием материала у вершины трещины.

Материалы и методики исследования

В качестве исследуемых материалов использовали Fe-Ni-Ti, Fe-Ni-Cr-Ti, Fe-Mn-V, Fe-Cr-Mn и Mn аустенитные стали (табл. 1) в закаленном и состаренном состоянии.

Таблица 1 - Химический состав исследуемых сталей (в % по массе)

Сталь	C	Mn	Cr	Ni	V	Ti	N
H32T3	0,030	-	-	32,10	-	3,20	-

H26T3	0,035	-	-	26,60	-	3,18	-
H26X5T3	0,030	-	4,20	26,00	-	2,70	-
40Г18Ф	0,420	17,96	0,09	-	1,22	-	-
03Х13АГ19	0,030	19,35	13,50	0,74	-	-	0,17

Образцы различной толщины и конфигурации испытывали при однократных (статическом, ударном, высокоскоростном импульсном) и циклическом видах нагружения в широком интервале температур от -196 до 150 °С. Полученные изломы исследовали методом макро- и микрофрактографии. Глубину пластических зон под поверхностью изломов и структурные изменения материала в данных зонах определяли рентгеновским методом. Использовали метод послойного стравливания поверхности излома с последующим рентгенографированием его поверхности [2 - 4]. Количество α - и ε -мартенсита как на поверхности образцов, так и в пластических зонах под поверхностью изломов, определяли рентгеновским методом по интегральной интенсивности дифракционных линий (111) $K\alpha$ γ -фазы, (110) $K\alpha$ α -фазы и (101) $K\alpha$ ε -фазы [3, 5].

Для определения локального напряженного состояния материала у вершины трещины использовали известный критерий [2] h_{\max}/t , где h_{\max} – максимальная глубина пластической зоны под поверхностью излома, t – толщина образца. Если разрушение произошло в условиях плоской деформации (ПД), то отношение $h_{\max}/t < 10^{-2}$; если в условиях плоского напряженного состояния (ПН) – то $h_{\max}/t > 10^{-1}$; если в переходной области от ПД к ПН – то $10^{-2} < h_{\max}/t < 10^{-1}$.

Результаты исследования и их обсуждение

Рассмотрим связь количества и размеров пластических зон, образованных под поверхностью статических, ударных и высокоскоростных импульсных изломов аустенитных сталей с микромеханизмами разрушения и локальным напряженным состоянием материала у вершины трещины.

В таблице 2 представлены глубина пластической микро- (h_{yh}) и макрозоны (h_y) под поверхности изломов, отношение h_{\max}/t и вид излома (механизмы разрушения) некоторых исследуемых сталей при однократных видах нагружения.

Из таблицы видно, что если разрушение сталей произошло вязко с образованием ямочного микрорельефа, то под поверхностью изломов образовались две пластические зоны: сильнодеформированная микрizona h_{yh} и слабодеформированная макрозона h_y . При этом отношение $h_{\max}/t > 10^{-1}$, т. е. разрушение произошло в условиях плоского напряженного состояния (ПН). Если же разрушение произошло по хрупкому микромеханизму или по смешанному микромеханизму, но с преобладанием хрупкой составляющей в изломе, то под поверхностью изломов образовалась одна пластическая зона h_y , а отношение h_{\max}/t не превышает $2 \cdot 10^{-2}$ (см. табл. 2). В этих случаях разрушение сталей произошло в условиях, близких к плоской деформации (ПД). И, наконец, если разрушение произошло по смешанному микромеханизму, но отношение $2 \cdot 10^{-2} < h_{\max}/t < 10^{-1}$, то под поверхностью образовалось две, но не явно выраженные пла-

стических зоны [2]. В этом случае разрушение стали произошло в переходной области от ПД к ПН. Для данного случая в таблице 2 глубина пластической микрзоны h_{yh} указана в скобках.

Таблица 2 - Глубина пластической микро- (h_{yh}) и макрозоны (h_y) под поверхность изломов, отношение h_{max}/t и вид излома (механизмы разрушения) некоторых исследуемых сталей при однократных видах нагружения

Стали и термическая обработка	T, °C	t, 10 ⁻³ м	Вид нагружения	h_{yh} , 10 ⁻⁴ м	h_y , 10 ⁻³ м	h_{max}/t	Вид излома (механизм разрушения)
Н32Т3, Закалка	-196	10	Ударное	2,5	3,4	$3,4 \cdot 10^{-1}$	Вязкий (ямочный)
	-80	10		2,5	3,5	$3,5 \cdot 10^{-1}$	Вязкий (ямочный)
03Х13АГ19, Закалка	-196	20	Статическое	7,0	6,0	$6,0 \cdot 10^{-1}$	Вязкий (ямочный)
	20	20		8,0	6,0	$6,0 \cdot 10^{-1}$	Вязкий (ямочный)
40Г18Ф, Закалка	-196	10	Ударное	(0,5)	0,38	$3,8 \cdot 10^{-2}$	Смешанный (ямочный+ квазискол)
	20	10		4,0	3,5	$3,5 \cdot 10^{-1}$	Вязкий (ямочный)
	150	10		6,5	5,0	$5,0 \cdot 10^{-1}$	Вязкий (ямочный)
Н32Т3, закалка+ старение	-196	10	Ударное	-	0,18	$1,8 \cdot 10^{-2}$	Смешанный (межзеренный со следами ямок)
	-100	10		-	0,20	$2,0 \cdot 10^{-2}$	Смешанный (межзеренный +ямочный)
Н26Х5Т3, закалка+ старение	-196	10	Ударное	(0,5)	0,65	$6,5 \cdot 10^{-2}$	Смешанный (игольчатый+ межзеренный скол)
	-100	10		2,5	3,5	$3,5 \cdot 10^{-1}$	Смешанный (ямочный+ игольчатый)
	20	10		3,5	5,0	$5,0 \cdot 10^{-1}$	Вязкий (ямочный+ игольчатый)
Н26Т3, Закалка	-196	10	Ударное	2,0	5,0	$5,0 \cdot 10^{-1}$	Вязкий (ямочный)
	-60	10		7,0	6,0	$6,0 \cdot 10^{-1}$	Вязкий (ямочный)
	20	10		8,0	6,0	$6,0 \cdot 10^{-1}$	Вязкий (ямочный)
40Г18Ф, Закалка	20	25	Высокоскоростное импульсное	-	0,22	$8,8 \cdot 10^{-3}$	Смешанный (межзеренный со следами ямок)
	-196	25		-	0,18	$7,2 \cdot 10^{-3}$	Смешанный (межзеренный хрупкий со следами ямок)

Таким образом, мы видим, что существует хорошая корреляция между микромеханизмами разрушения аустенитных сталей, количеством образовавшихся пластических зон и локальным напряженным состоянием материала у вершины трещины в момент разрушения.

Рассмотрим теперь закономерности распределения мартенситных фаз в пластических зонах под поверхностью изломов аустенитных сталей, полученных при однократных видах нагружения.

При вязком разрушении Fe-Ni аустенитных сталей с $\gamma \rightarrow \alpha$ превращениями в условиях ПН, например закаленной стали Н32Т3, как уже было сказано, под поверхностью изломов выявлены две пластические зоны (рис. 1 а). При этом, количество α -мартенсита слабо изменяется в пределах сильнодеформированной

микрозоны h_{yh} (см. рис. 1 б), несмотря на монотонное изменение искаженности кристаллической структуры материала в данной зоне (см. рис. 1 а). При переходе в слабдеформированную макрозону h_y количество α -мартенсита резко уменьшается (см. рис. 1 б). Такое распределение α -мартенсита по глубине излома в пределах микрозоны h_{yh} связано, по-видимому, со значительным локальным разогревом материала у вершины распространяющейся трещины при вязком разрушении стали, препятствующим $\gamma \rightarrow \alpha$ превращениям. После прохождения трещины поверхностные слои металла охлаждаются и в них возможно мартенситное превращение. Эти два конкурирующих процесса при вязком разрушении и определяют вышеуказанное распределение α -мартенсита в пределах сильнодеформированной микрозоны h_{yh} .

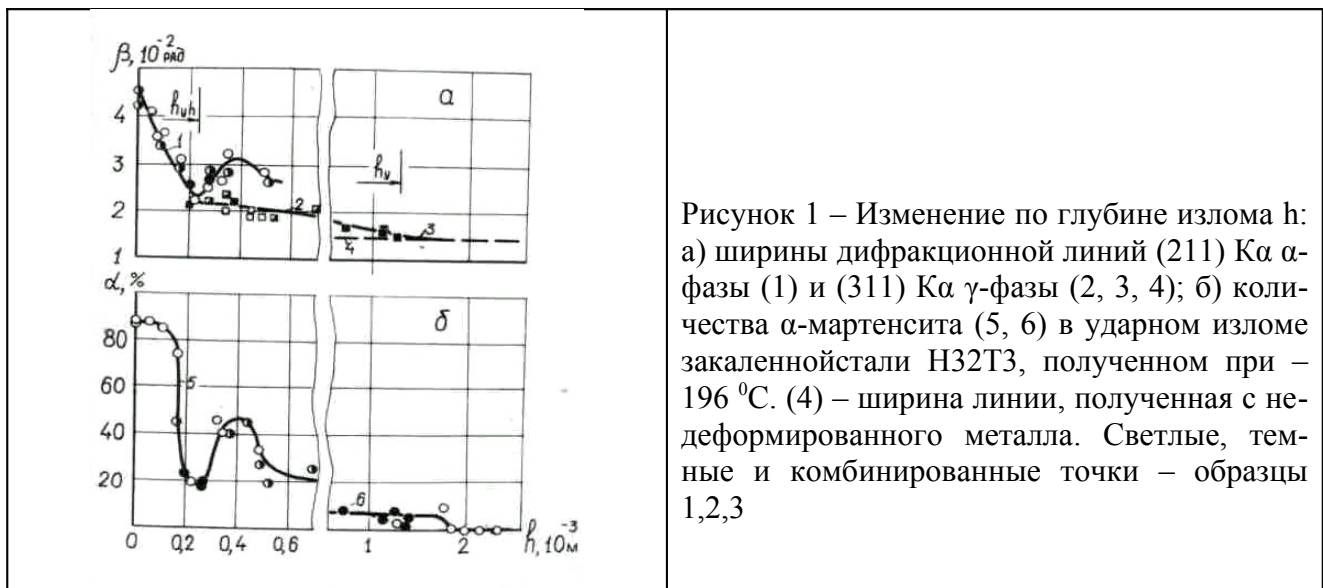


Рисунок 1 – Изменение по глубине излома h : а) ширины дифракционной линии (211) $K\alpha$ α -фазы (1) и (311) $K\alpha$ γ -фазы (2, 3, 4); б) количества α -мартенсита (5, 6) в ударном изломе закаленной стали Н32Т3, полученном при -196 °С. (4) – ширина линии, полученная с недеформированного металла. Светлые, темные и комбинированные точки – образцы 1,2,3

В пластических зонах закаленных Fe-Mn и Fe-Cr-Mn аустенитных сталей, например стали 03Х13АГ19, разрушившейся по смешанному механизму при температуре -196 °С (рис. 20), образуется как α -, так и ϵ -мартенсит. Последний выступает, по видимому, как охрупчивающая фаза. Поэтому при разрушении данных сталей не следует ожидать сильного локального разогрева материала, а само разрушение происходит в переходной области от ПН к ПД (см. табл. 2). В этом случае количество α -мартенсита непрерывно уменьшается от поверхности излома в глубь образца (см. рис 2 а,б) (сообразно изменению искаженности кристаллической структуры), однако максимальное количество ϵ -мартенсита образуется не на поверхности излома, а на некоторой глубине от поверхности излома (см. рис. 2 а) где деформация меньше, чем на поверхности излома.

Чтобы понять природу такого распределения ϵ -мартенсита под поверхностью изломов, рассмотрим кинетику мартенситных превращений в сталях данного класса при статическом растяжении образцов. На рис. 3 представлена такая зависимость для закаленной стали 110Г13Л. Видно, что максимальное количество ϵ -мартенсита образовалось при небольших деформациях стали (0,5 – 1,5 %). Следовательно можно предположить, что вышеуказанное распределе-

ние ε -мартенсита и под поверхностью изломов (см. рис 2 а) имеет ту же природу и не связано с локальным разогревом материала в вершине трещины..

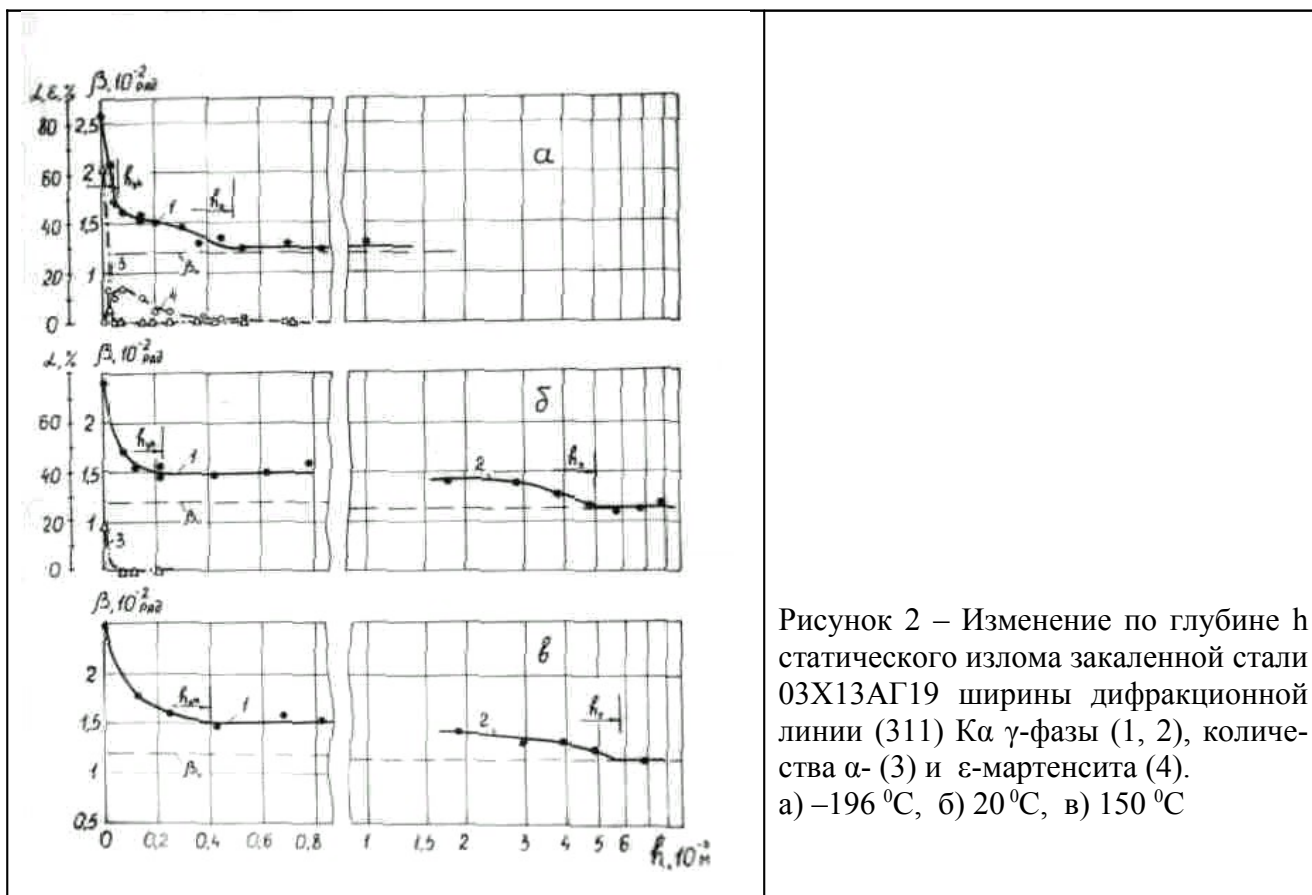


Рисунок 2 – Изменение по глубине h статического излома закаленной стали 03X13AG19 ширины дифракционной линии (311) $K\alpha$ γ -фазы (1, 2), количества α - (3) и ε -мартенсита (4). а) -196 °C, б) 20 °C, в) 150 °C

При низкотемпературном ударном разрушении состаренных Fe-Ni (например стали Н32Т3) по хрупкому межзеренному механизму в условиях плоской деформации (ПД) или близких к плоской деформации (см. табл. 2) количество α -мартенсита непрерывно уменьшается от поверхности излома вглубь образца (рис. 4).

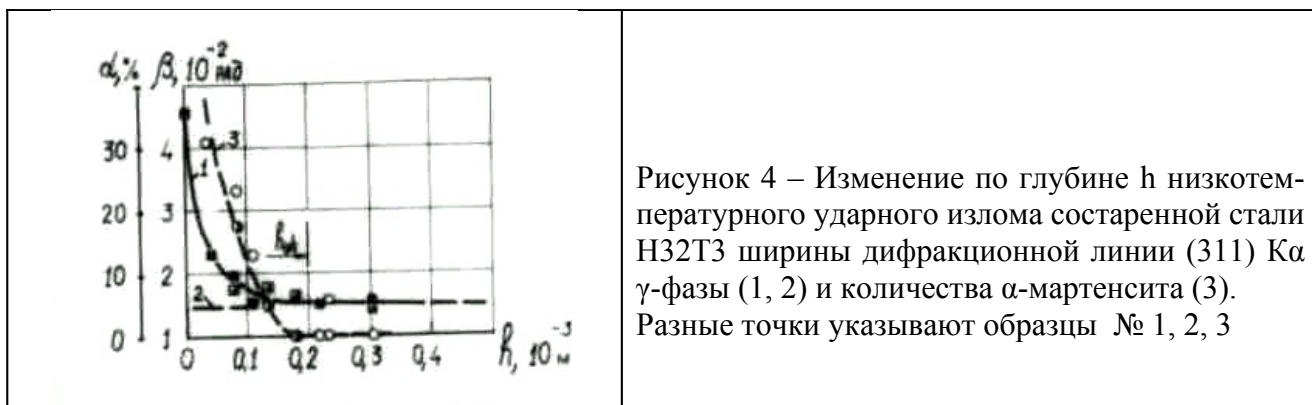
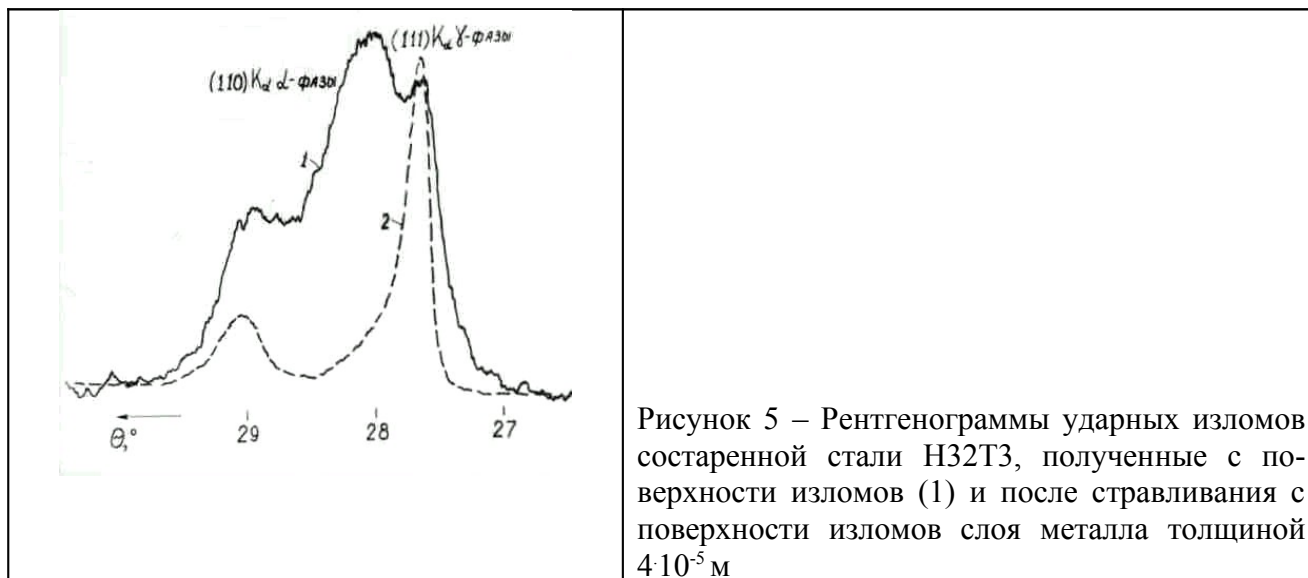


Рисунок 4 – Изменение по глубине h низкотемпературного ударного излома состаренной стали Н32Т3 ширины дифракционной линии (311) $K\alpha$ γ -фазы (1, 2) и количества α -мартенсита (3). Разные точки указывают образцы № 1, 2, 3

При рентгенографировании поверхности низкотемпературных ударных изломов стали Н32Т3, полученных в условиях, близких к ПД, на рентгенограммах обнаружены двойные дифракционные максимумы линии (110) $K\alpha$ α -фазы (рис. 5), соответствующие, по-видимому, двум видам мартенсита с различным

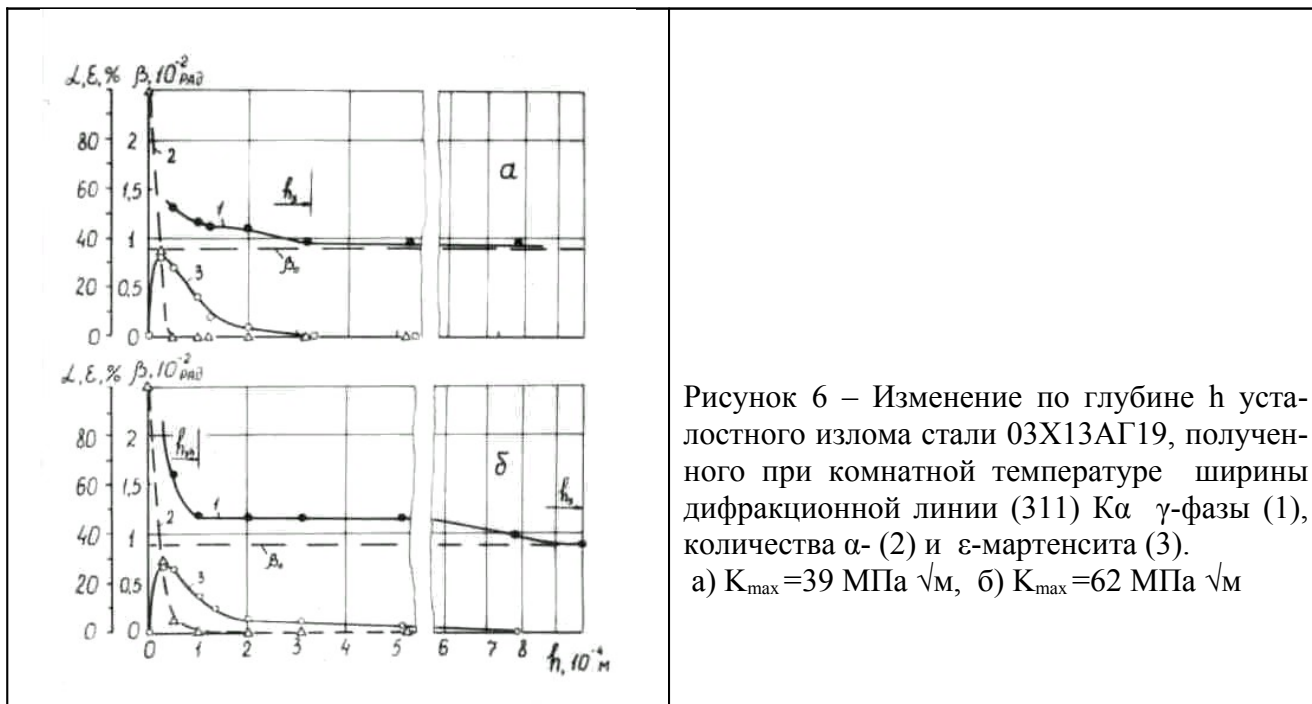
периодом решетки. Можно предположить, что α -мартенсит с меньшим периодом решетки образовался в условиях ПД в момент прохождения трещины, а с большим периодом – в условиях ПН на свободных поверхностях изломов после прохождения трещины. Об этом свидетельствует тот факт, что после стравливания с поверхности излома слоя металла толщиной $4 \cdot 10^{-5}$ м дифракционный максимум, соответствующий мартенситу с большим периодом решетки, исчез (см. рис. 5).



Таким образом, мы видим, что при вязком разрушении образцов из аустенитных сталей в условиях плоского напряженного состояния (ПН), после прохождения трещины поверхностные слои металла охлаждаются и в них возможно мартенситное превращение. Если разрушение образцов произошло хрупко в условиях, близких к плоской деформации (ПД), то после прохождения трещины в поверхностных слоях металла также возможно протекание мартенситных превращений, вызванных, на этот раз, изменением локального напряженного состояния материала от ПД к ПН. Вышерассмотренное распределение мартенситных фаз в пластических зонах характерно для всех видов однократного разрушения (статического, ударного, высокоскоростного импульсного).

Рассмотрим распределения мартенситных фаз в циклической h_{yh} и монотонной h_y [2] пластических зонах под поверхностью усталостных изломов на примере стали 03X13AG19, испытанной на усталость при комнатной температуре (рис. 6). Из приведенного рисунка видно, что при циклическом нагружении закономерности распределения α - и ε -мартенсита в пластических зонах такие же, как и при однократных видах нагружения (см., например, рис. 2), хотя природа образования пластических зон при усталостном нагружении иная, чем при однократных видах нагружения [2]. Так, под поверхностью усталостного излома количество α -мартенсита непрерывно уменьшается от поверхности излома в глубь образца, а максимальное количество ε -мартенсита обнаружено под поверхностью изломов, где деформация меньше, чем на поверхности (см. рис. 6). С увеличением длины усталостной трещины (увеличением K_{max}) возрастает глубина пластических зон, следовательно локальное напряженное состояние изме-

няется в сторону плоского напряженного состояния. Как следствие этого, наблюдается тенденция к снижению максимального количества ϵ -мартенсита под поверхностью излома.



На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что характер распределения мартенситных фаз в пластических зонах под поверхностью изломов не зависит от вида и скорости нагружения образцов из аустенитных сталей, однако связан с микромеханизмами разрушения и локальным напряженным состоянием материала у вершины трещины. Скорость нагружения оказывает влияние лишь на интенсивность мартенситных превращений в пластических зонах (табл. 3).

Таблица 3 - Количество α -мартенсита, полученное при съемке поверхности статических, ударных и усталостных изломов закаленной стали 03X13AG19, полученных при температурах $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ и $20 \text{ }^\circ\text{C}$

Вид нагружения	Статическое		Ударное		Циклическое
	$T, \text{ }^\circ\text{C}$	$\alpha, \%$	$T, \text{ }^\circ\text{C}$	$\alpha, \%$	
$T, \text{ }^\circ\text{C}$	-196	20	-196	20	20
$\alpha, \%$	60	20	30	0...5	100

Из приведенной таблицы видно, что с понижением температуры испытания от 20 до $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ количество α -мартенсита на поверхности всех изломов, полученных при однократных видах нагружения, увеличивается. Причем, на поверхности статических изломов количество α -мартенсита примерно в два раза больше, чем на поверхности ударных изломов. Следовательно, с увеличением скорости однократного нагружения образцов из аустенитных сталей интенсивность мартенситных превращений снижается за счет локального разогре-

ва металла и более жесткого локального напряженного состояния материала у вершины трещины.

При циклическом нагружении образцов из аустенитной стали интенсивность мартенситных превращений на поверхности изломов выше, чем при однократных видах нагружения.

Выводы

1. Характер распределения мартенситных фаз в пластических зонах не зависит от вида и скорости нагружения образцов из аустенитных сталей, однако связан с микромеханизмами разрушения и локальным напряженным состоянием материала у вершины трещины.
2. После разрушения образцов из аустенитных сталей на поверхности изломов возможно протекание мартенситных превращений, вызванных охлаждением поверхностных слоев металла после локального разогрева и изменением локального напряженного состояния материала в данных слоях. Причем, первый фактор доминирует при вязком разрушении в условиях ПН, а второй – при хрупком или смешанном разрушениях в условиях, близких к ПД.
3. Вблизи поверхности изломов, полученных в условиях ПД, обнаружены два вида α -мартенсита с различным периодом кристаллической решетки. Высказано предположение, что α -мартенсит с меньшим периодом решетки образовался в условиях ПД в момент прохождения трещины, а с большим периодом – в условиях ПН на свободных поверхностях изломов после прохождения трещины.
4. Циклическое нагружение лучше инициирует мартенситные превращения в аустенитных сталях, чем однократные виды нагружения.

Список использованных источников:

1. Сагарадзе В. В., Уваров А. И. Упрочнение аустенитных сталей. – М.: Наука, 1989. – 270 с.
2. Клевцов Г. В. Пластические зоны и диагностика разрушения металлических материалов. - М.: МИСИС, 1999. – 112 с.
3. Клевцова Н. А., Фролова О. А., Клевцов Г. В. Разрушение аустенитных сталей и мартенситные превращения в пластических зонах.- М.: Изд.-во Академии Естествознания, 2005.- 155 с.
4. Р 50-54-52-88. Расчеты и испытания на прочность. Метод рентгеноструктурного анализа изломов. Определение глубины зон пластической деформации под поверхностью разрушения. - М.: ВНИИНМАШ Госстандарта СССР, 1988. - 24 с.
5. Р 50-54-52/2-94. Расчеты и испытания на прочность. Метод рентгеноструктурного анализа изломов. Определение характеристик разрушения металлических материалов рентгеновским методом. - М.: ВНИИНМАШ Госстандарта России, 1994.- 28 с.

Кучеренко М.Г., Человечков В.В., Жолудь А.А., Степанов В.Н. ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ МОНИТОРИНГ КИНЕТИКИ БИ-МОЛЕКУЛЯРНЫХ ФОТОРЕАКЦИЙ В РАЗБАВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРАХ

(Оренбургский государственный университет)

Реакции между малыми молекулами в жидких растворах, содержащих макромолекулярные цепи, могут иметь кинетический режим, существенно отличающийся от случая гомогенного раствора [1-2]. Это связано с тем, что нитеобразные молекулы полимеров, образуют некоторую компактную конфигурацию, запутываясь в клубок, или сворачиваясь в более плотное образование, называемое глобулой [3-4]. Молекулы-реагенты попадая в области пространства, занятые макромолекулой испытывают влияние ее структуры. Неоднородное пространственное распределение звеньев цепи в области клубка или глобулы формирует аналогичную картину и для частиц адсорбированных цепью. При однородном линейном размещении их вдоль нити полимера величины радиальной плотности звеньев и примесных включений становятся пропорциональными друг другу. Знание функции пространственного распределения реагентов позволяет учесть влияние неоднородности на формирование кинетического режима молекулярных реакций [5-7].

В разбавленном растворе полимерные цепи обособлены, так что их влияние друг на друга становится минимальным. Можно рассматривать отдельную макромолекулу и решать задачу о радиальном распределении локальной плотности звеньев цепи относительно ее центра масс. Вид функции распределения зависит от растворителя, температуры, характера объемных взаимодействий между мономерами. В клубковом состоянии в наиболее простом случае, не учитывая объемных взаимодействий, приходим к гауссовой модели цепи, для которой объемная плотность $P_K(\mathbf{r})$ вероятности обнаружить звено с номером K на расстоянии r от первого звена, помещенного в начало координат, определяется выражением [1, 3-4]

$$P_K(\mathbf{r}) = \left(2\pi Ka^2/3\right)^{-3/2} \exp\left[-3r^2/(2Ka^2)\right], \quad (1)$$

где a – размер мономера в модели свободно-сочлененной цепи или персистентная длина для макромолекул с соответствующим механизмом гибкости. Радиальное распределение плотности $n(\mathbf{r})$ звеньев относительно начала координат можно записать в виде

$$n(\mathbf{r}) = \left\langle \sum_{K=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{p}_K) \right\rangle = \int \sum_{K=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{p}_K) P_K(\mathbf{p}_K) d\mathbf{p}_K = \sum_{K=1}^N P_K(\mathbf{r}), \quad (2)$$

где N – общее число звеньев полимерной цепи, а заменяя сумму в (2) интегралом придти к выражению [3-4]

$$n(\mathbf{r}) = \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{3/2} a^{-3} N^{-1/2} \int_0^1 q^{-3/2} \exp\left[-\frac{3\xi^2}{2q}\right] dq. \quad (3)$$

Введенные в (3) безразмерные параметры $\xi^2 = r^2 / (Na^2)$ и $q = K / N$. Выполняя в (3) тождественные преобразования для локальной плотности звеньев $n(\mathbf{r})$ в гауссовом клубке получаем

$$n(\mathbf{r}) = \frac{3}{2\pi} \frac{1}{a^2 |\mathbf{r}|} \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{3}{2}} \frac{r}{aN^{1/2}}\right), \quad \operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty \exp(-t^2) dt. \quad (4)$$

При $\xi \ll 1$ получаем гиперболический закон уменьшения концентрации звеньев $n(\mathbf{r}) \sim (a^2 |\mathbf{r}|)^{-1}$, а при $\xi \gg 1$, учитывая асимптотику функции $\operatorname{erfc}(x)$ в (4) – еще более быстрый закон убыли $n(\mathbf{r}) \sim r^{-2} \exp(-3r^2 / (2a^2 N))$.

Подчеркнем, что распределение (4) следует понимать как среднее по различным клубкам распределение звеньев, а не распределение в отдельном клубке. На это указывает сама процедура усреднения, проведенная в (2). Таким образом, учитывая зависимость (4) в кинетических задачах мы фактически производим построение модели в духе теории среднего поля. Распределение (4) для звеньев гауссова клубка получается и в том случае, когда начало координат выбирается в центре масс цепи [1].

Если же полимерная цепь находится в глобулярном состоянии, то в простейшей модели прямоугольной ямы пространственная локальная концентрация звеньев цепи $n(\mathbf{r}) = n_g(\mathbf{r})$ имеет вид [4] (Лифшиц И.М., Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р., 1979):

$$n_g(\mathbf{r}) = \left(\frac{N}{\pi R_0 r^2}\right) \sin^2\left(\frac{2\pi}{R_0} r\right), \quad (5)$$

где R_0 – радиус глобулы.

Таким образом, для макроцепи в растворе в клубковом или глобулярном состоянии реализуется неоднородное распределение плотности звеньев, определяемое зависимостями вида (4) или (5).

При равномерном высаживании на цепь малых молекул сорта А, выполняющих функцию ловушек для электронных возбуждений молекул сорта В, свободно диффундирующих в растворе, возникает распределение стоков $n_q(\mathbf{r}) = \eta n(\mathbf{r})$, где $\eta \leq 1$ – постоянная, имеющая смысл вероятности заполнения посадочного места на цепи молекулами-ловушками.

Кинетика реакции $A+B \rightarrow A$. Рассмотрим реакцию тушения возбуждений, в которой при диффузионной встрече свободно мигрирующей частицы В с ловушкой А на цепи происходит уничтожение В: $A+B \rightarrow A$.

Мигрирующая в растворе частица В может погибнуть на различных ловушках, пространственное распределение которых определяется видом функции $n_q(\mathbf{r})$, из разных сферических слоев клубка. Для частиц проникающих в клубок молекулы –ловушки сорта А, расположенные на внешних «слоях» клубка, экранируют внутренние слои, более насыщенные тушителями возбуждений.

Описание кинетики будем производить используя в качестве базовой функции распределенную концентрацию $\rho(r, t)$ возбужденных молекул В. При рассмотрении объема конечной величины и соответствующей нормировке функция $\rho(r, t)$ пропорциональна объемной плотности вероятности обнаружить возбужденную молекулу В в момент времени t на расстоянии r от центра клубка (глобулы), т.е. в сферическом слое радиуса r . Очевидно, что функция $\rho(r, t)$ удовлетворяет кинетическому уравнению с диффузионным оператором $D\nabla^2 \rho(r, t)$, управляющим межслойным обменом частицами В

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(r, t) = D\nabla^2 \rho(r, t) - \frac{1}{\tau_B} \rho(r, t) - 4\pi D_m r_0 n_q(r) \rho(r, t). \quad (6)$$

$$\rho(r, 0) = \rho_0, \quad \rho(\infty, t) = \rho_0 \exp(-t/\tau_B).$$

Здесь D_m –локальный (микроскопический) коэффициент диффузии частицы В в малой области клубка (глобулы), т.е. в пространстве между звеньями макроцепи в пределах слоя. Очевидно, что он может существенно отличаться от эффективного коэффициента диффузии D , отвечающего крупномасштабной миграции диффузанта на расстояния порядка R . Слагаемое $D\nabla^2 \rho(r, t)$ соответствует именно такой – мезоскопической – миграции и описывает изменение локальной концентрации частиц В за счет их диффузионного движения «сквозь клубок». Параметр τ_B – собственное время жизни возбужденного состояния активных молекул, так что слагаемое $-\rho(r, t)/\tau_B$ в (6) описывает их убыль по мономолекулярному каналу. Реакционное слагаемое в правой части (6) $4\pi D_m r_0 n_q(r) \rho(r, t)$ представлено моделью Смолуховского, где r_0 - радиус контактной реакции тушения; $\rho_0 = \text{const}$.

Люминесцентный сигнал от рассматриваемой системы формируется за счет свечения дезактивирующихся молекул сорта В. Его кинетика после дельта-импульсного инициирования люминофора определяется функцией $\rho(r, t)$. В разбавленном полимерном растворе вероятность $W(t)$ выживания к моменту t мигрирующей возбужденной молекулы В определяется двумя слагаемыми, одно из которых отвечает нахождению активированной частицы в области пространства занятой клубком, а другое – в чистом растворителе, не содержащем звеньев макроцепи, а значит и центров тушения

$$W(t) = \left(1 - \frac{4}{3} \pi \langle R^2 \rangle^{3/2} n_{chain} \right) \exp(-t/\tau) + \frac{4}{3} \pi \langle R^2 \rangle^{3/2} n_{chain} P(t), \quad (7)$$

где n_{chain} – концентрация полимерных цепей в растворе, $\langle R^2 \rangle = Na^2 = (R_c)^2$, R_c – среднеквадратичный радиус клубка. Весовые коэффициенты в (7) определяются среднеквадратичным объемом клубка, причем множитель $\exp(-t/\tau_B)$ описывает гибель по мономолекулярному каналу, а фактор

$$P(t) = \exp(-t/\tau_B)w(t), \quad w(t) = \exp\left[-\frac{12\pi r_0 D_m}{\rho_0 R_c^3} \int_0^t \int_0^{R_c} n(r) \tilde{\rho}(r, t') r^2 dr dt'\right]$$

– вероятность выживания для возбуждения, мигрирующего в области клубка.

Уравнение (7) представляет собой дифференциальное уравнение с переменными коэффициентами, точное решение которого получить проблематично. В связи с этим мы сосредоточили усилия на построении приближенного аналитического решения, а также проведении вычислений решеточной функции $\rho(r_k, t_i)$ на базе численных методов.

Формальное решение (7) можно записать, полагая последнее слагаемое в правой части уравнения известной функцией стока $Q(r, t) = 4\pi D_m r_0 n_q(r) \rho(r, t)$, и используя сферическую функцию Грина $G(r, \tilde{r}, t - \tau)$ для уравнения диффузии с граничными условиями первого рода

$$G(r, \tilde{r}, t - \tau) = \frac{1}{8\sqrt{\pi^3 D(t - \tau)}} \frac{1}{r\tilde{r}} \left\{ \exp\left[-\frac{(r^2 + \tilde{r}^2)}{4D(t - \tau)}\right] 2\text{sh}\left[\frac{r\tilde{r}}{2D(t - \tau)}\right] \right\}. \quad (8)$$

Для функции $\tilde{\rho}(r, t) = \rho(r, t) \exp(t/\tau_B)$ получаем

$$\tilde{\rho}(r, t) = \rho_0 - 4\pi r_0 D_m \int_0^t \tilde{\rho}(\tilde{r}, \tau) d\tau \int_0^{R_c} n_q(\tilde{r}) G(r, \tilde{r}, t - \tau) 4\pi \tilde{r}^2 d\tilde{r} \quad (9)$$

Соотношение (9) представляет собой перевод (6) в интегральное уравнение. Заменяя неизвестную функцию $\rho(r, t)$ под знаком интеграла известным выражением $\rho^{(0)}(r, t)$, получаем приближенное решение (9) на первом шаге итерационной процедуры. Нулевое приближение выбираем в виде $\tilde{\rho}^{(0)}(r, t) = \rho_0$, что отвечает картине распределения концентрации возбуждений на периферии клубка, т.е. при низкой плотности стоков. Оценочные вычисления интегралов в (9) при одношаговой итерации $\rho^{(1)}(r, t)$ приводят к выражению для функции $\rho(x, t) \approx \rho^{(1)}(r, t)$, удобному для практического использования:

$$\tilde{\rho}^{(1)}(r, t) = \rho_0 \left\{ 1 - 6 \frac{r_0 r}{a^2} \frac{D_m}{D} \left(1 - \frac{\beta}{\sqrt{1 + \beta^2}} \right) \left[\frac{1}{r} \sqrt{\frac{4Dt}{\pi}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right) - \text{erfc}\left(\frac{r}{\sqrt{4Dt}}\right) \right] \right\}$$

$$\beta = \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{a_0}{a\sqrt{N}}. \quad (10)$$

Грубость одношагового приближения (10) приводит к тому, что пользоваться им для описания кинетики тушения имеет смысл лишь на временном отрезке конечной длины $0 < t \leq t_0$, пока правая часть (10) неотрицательна ($\rho(r, t) \geq 0$). Оценка для t_0 дает

$$t_0 = \frac{1}{144} \frac{\pi}{D} \left(\frac{a^2}{r_0} \right)^2 \left(\frac{D}{D_m} \right)^2 \left(1 - \frac{\beta}{\sqrt{1 + \beta^2}} \right)^{-2}.$$

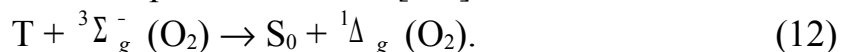
Формула (9) остается верной и для случая глобулярного состояния макромолекул. Осуществляя преобразование подынтегральной функции в (9) с функцией $n(\mathbf{r})$ вида (5), получим следующее выражение для функции $\tilde{\rho}(r, t)$, описывающей локальную концентрацию активных молекул В в глобуле:

$$\tilde{\rho}(r, t) = \rho_0 \times \left\{ 1 - \frac{2D_m r_0 N}{R} \int_0^t \exp\left[-\frac{r^2}{4D(t-\tau)}\right] \frac{[1 - \exp\{-(2\pi/R)^2 4D(t-\tau)\}]}{D(t-\tau)} d\tau \right\}. \quad (11)$$

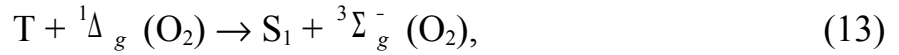
Расчеты распределений $\rho(r, t)$ на основе выражений (10) и (11) для клубка и глобулы соответственно, показывают на качественно схожее поведение этих функций во времени и с изменением параметров D, D_m, r_0 и a . График $\rho(r, t)$ построенный на основе численного решения уравнения (7) для клубковой конформации макромолекулы и график функции (10) качественно подобны на временном интервале валидности аналитического решения.

Кинетика кросс-аннигиляции $T + {}^1\Delta_g(O_2) \rightarrow 0$ в клубках и глобулах

В данном разделе рассмотрим кинетику двустадийной реакции с участием электронных возбуждений двух сортов. Пусть, теперь, на макроцепи адсорбированы фотоактивные молекулы и при электронном возбуждении часть из них трансформируется в триплетные (Т) состояния. Будем говорить о них как о Т-центрах, радиальное распределение $n_T(\mathbf{r}, t)$ концентрации которых следует закону $n_T(\mathbf{r}, t) = \eta \times f(t) n(\mathbf{r})$, где $f(t)$ - временной фактор дезактивации Т-состояний. Пусть, также, в растворе свободно диффундирует молекулярный кислород, взаимодействующий с Т-центрами по схеме [8-9]



где S_0 - основное (синглетное по спиновой мультиплетности) состояние люминофора; ${}^3\Sigma_g^-$ - основное (триплетное) состояние молекулы O_2 . Таким образом, на стадии (12) имеет место тушение Т-возбуждений кислородом. В ходе процесса (12) возникают электронно-возбужденные синглетные ${}^1\Delta_g$ -состояния молекул O_2 , некоторые из которых вступают в реакцию с Т-центрами, избежавшими дезактивации и не принявшими участие в процессе (12)



Здесь S_1 – первое возбужденное синглетное состояние люминофора, являющееся «флуорогенным». Благодаря этому процесс (13) сопровождается *замедленной* флуоресценцией (ЗФ) сенсibilизатора. Реакцию (13) принято называть кросс-аннигиляцией электронных возбуждений (синглет-триплетной аннигиляцией). Двухэтапный процесс (12)-(13) имеет и более сложную по сравнению с одностадийными реакциями кинетику. В рассматриваемом случае ее формирование зависит и от неоднородного пространственного распределения партнеров по аннигиляции.

Уравнение для концентрации $n_\Delta(r, t)$ дельта-кислорода может быть записано в виде [8-9]

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} n_\Delta(r, t) = & D_\Delta \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r n_\Delta(r, t) - \frac{1}{\tau_\Delta} n_\Delta(r, t) + \\ & + 4\pi r_0 D_m^\Sigma n_T(r, t) n_{ox}(r) - 4\pi r_0 D_m^\Delta n_T(r, t) n_\Delta(r, t) \end{aligned} \quad (14)$$

Различные коэффициенты диффузии в (14) снабжены индексами электронных состояний молекул O_2 и символом m , указывающим на микроскопический масштаб случайных блужданий кислорода в малых областях полимерной структуры. Последний член в (14) определяет мощность кросс-аннигиляционной дезактивации. При низком уровне накачки им можно пренебречь в нулевом приближении. Тогда соответствующая задача для $n_\Delta^{(0)}(r, t)$ имеет аналитическое решение, удобное для качественного исследования особенностей кинетики и проведения ускоренных расчетов. В общем случае, с учетом аннигиляционного слагаемого, определение $n_\Delta(r, t)$ возможно лишь численными методами, которые были востребованы для установления уровня накачки, при котором нелинейный режим кинетики становится существенным.

Аннигиляционное слагаемое в (14) определяет форму импульса $I_{DF}^{T\Delta}(t)$ кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции

$$I_{DF}^{T\Delta}(t) = \varphi_{SP_{T\Delta}} 4\pi r_0 D_m^\Delta \int_0^\infty n_T(r, t) n_\Delta(r, t) 4\pi r^2 dr. \quad (15)$$

Построение функции $n_\Delta^{(0)}(r, t)$ нулевого приближения и использование его в (15) эквивалентно учету первого приближения для записи $I_{DF}^{T\Delta}(t)$. Решение $n_\Delta^{(0)}(r, t)$ удобно представить с помощью сферической функции Грина $G(r, \tilde{r}, t - \tau)$, аналогичной формуле (8), но с заменой коэффициентов диффузии $D \rightarrow D_\Delta$

$$G(r, \tilde{r}, t - \tau) = \frac{1}{8\sqrt{\pi^3 D_\Delta (t - \tau)}} \frac{1}{r\tilde{r}} \left\{ \exp\left[-\frac{(r - \tilde{r})^2}{4D_\Delta (t - \tau)}\right] - \exp\left[-\frac{(r + \tilde{r})^2}{4D_\Delta (t - \tau)}\right] \right\}$$

$$n_{\Delta}^{(0)}(r, t) = 4\pi r_0 D_m^{\Sigma} \int_0^t n_T(\tilde{r}, \tau) \exp\left(\frac{\tau - t}{\tau_{\Delta}}\right) d\tau \int_0^{\infty} n_{ox}(\tilde{r}) G(r, \tilde{r}, t - \tau) 4\pi \tilde{r}^2 d\tilde{r} \quad (16)$$

Пространственно-временное распределение концентрации $n_T(\mathbf{r}, t) = \eta \times f(t) n(\mathbf{r})$ Т-центров подчиняется закону Смолуховского, а радиальный профиль следует картине размещения звеньев цепи

$$n_T(t, r) = \eta n(\mathbf{r}) \exp\left\{-\frac{t}{\tau_T} - 4\pi r_0 D_m^{\Sigma} n_{ox} \left(t + 2r_0 \sqrt{\frac{t}{\pi D_m^{\Sigma}}}\right)\right\}. \quad (17)$$

Решение $n_{\Delta}^{(0)}(r, t)$ на основе (16) справедливо как для клубковой, так и для глобулярной фаз полимерного раствора. Различие кинетических режимов в двух этих случаях связано с особенностями пространственно-временного распределения концентрации $n_T(\mathbf{r}, t) = \eta \times f(t) n(\mathbf{r})$ Т-центров в объеме, занятом макроцепью. Представление решений в виде (16-17) подразумевает неизменность коэффициента мезодиффузии D_{Δ} в областях занятых макромолекулами и свободных от них, независимо от того в клубковом или глобулярном состоянии находятся цепи. В определенных случаях это допущение может не выполняться. В следующем пункте рассматривается именно такая – особая ситуация, допустимая для глобулярных систем.

*Кинетика генерации синглетного кислорода
и кросс-аннигиляции возбуждений в «непроницаемых» глобулах*

В случае малой растворимости кислорода в чистом растворителе (без полимерных глобул) граничное условие к уравнению (14) представляет собой равенство нулю градиента плотности на поверхности глобулы. Решение уравнения (14) тогда находим методом разложения искомой функции по собственным функциям краевой задачи (конечная пространственная область). Действуя стандартными методами для функции $n_{\Delta}(r, t)$ получаем

$$n_{\Delta}(r, t) = \frac{4\pi r_0 D_m^{\Sigma} n_{ox} N_0}{(4/3)\pi R^3} \left\{ \frac{[\exp(-\alpha t) - \exp(-t/\tau_{\Delta})]}{1/\tau_{\Delta} - \alpha} + \frac{R}{3\pi} \sum_{k=1}^{\infty} C_n \frac{(1 + \lambda_k^2 R^2)}{\lambda_k^2 R^2} \frac{\{\exp(-\alpha t) - \exp[-(\lambda_k^2 D_{\Delta} + 1/\tau_{\Delta})t]\}}{\lambda_k^2 D_{\Delta} + 1/\tau_{\Delta} - \alpha} \frac{\sin(\lambda_k r)}{r} \right\} \quad (18)$$

где $C_n = 4\pi \cdot R \int_0^1 \sin^2 \frac{\pi \cdot r}{R} \cdot \frac{\sin(\lambda_n \cdot r)}{r} d(r/R)$, а $\lambda_k > 0$ – собственные значения

задачи, являющиеся корнями уравнения $\text{tg}(\lambda_k R) = \lambda_k R$. Постоянные параметры в (18): $\alpha = 1/\tau_T + K_{\Sigma} n_{ox}$ – константа скорости дезактивации Т-центров в глобуле, при наличии там молекул O_2 ; $N_0 = \eta \times f(0)N$ – начальное число Т-центров.

Первое слагаемое правой части (18), отвечающее собственному значению $\lambda_0 = 0$, в точности совпадает с решением рассматриваемой задачи, построенным на основе формально-кинетического подхода [8]

$$n_{\Delta}^{jk}(t) = K_{\Sigma} n_{ox} n_0 [\exp(-\alpha t) - \exp(-t/\tau_{\Delta})] / (1/\tau_{\Delta} - \alpha). \quad (19)$$

В общем решении (18) 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 глобуле становится близким к однородному, и для плотности $n_{\Delta}(t)$ можно использовать формально-кинетическое решение (19).

Таким образом, в работе проведен анализ люминесцентного сигнала подвижных молекулярных зондов, взаимодействующих с ловушками-стоками, закрепленными на макромолекулярной цепи, находящейся в растворе в клубковом или глобулярном состоянии. Построена математическая модель кинетики диффузионно-контролируемого тушения возбужденных молекул с учетом эффектов неоднородного пространственного распределения звеньев цепи и ловушек. Разработана теоретическая модель кинетики кросс-аннигиляции электронных возбуждений, локализованных на фрагментах макромолекулы и свободно диффундирующих в растворе молекулах O_2 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Бурлацкий С.Ф., Ошанин Г.С., Лихачев В.Н. Диффузионно- контролируемые реакции с участием полимерных цепей // Химическая физика. 1988. –Т.7. –№7. – С. 970-978.
2. Burlatsky S.F., Oshanin G.S. Diffusion-controlled reactions with polymers // Phys. Letters. A. 1990. –V. 145. - #1. – P. 61-65.
3. Лифшиц И. М., Гросберг А. Ю., Хохлов А.Р. Объемные взаимодействия в статистической физике полимерной макромолекулы // Успехи физ. наук. 1979. Т. 127. - №3. - С. 353-389.
4. Гросберг А. Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М. Наука. 1989.344 с
5. Кучеренко М.Г., Степанов В.Н. Экситонные процессы в полимерных цепях. Оренбург: ОГУ. 2005. -160 с.
6. 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 Оренбургск. гос. ун-та. 2004. –№4. –С. 121-131.
7. Кучеренко М.Г. Перенос энергии электронного возбуждения между фрагментами полимерной цепи в пределе быстрых конформационных переходов // Вестник Оренбургск. гос. ун-та. 2005. -№5. – С. 90-97.
8. 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(13). – С. 159-165.
9. 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. 2005. –Т. 99. -№5. -С. 804-809.

**Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М., Гуньков В.В., Игнатъев А.А.
ЗЕРКАЛЬНО-СИММЕТРИЧНАЯ СХЕМА ПРИПОВЕРХНОСТ-
НЫХ РЕАКЦИЙ: ПОДВИЖНЫЙ МОЛЕКУЛЯРНЫЙ АГЕНТ И
ЭКСИТОН – КАК ЕГО «ИЗОБРАЖЕНИЕ»**

(Оренбургский государственный университет)

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 фаз, 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 [1-3].

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 ре-

зультирующую 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 пористых материалах возникают дополнительные особенности, оказывающие влияние на формирование кинетического режима атомно- молекулярного энергообмена. В первую очередь – это конечность величины объема газо- фазной части системы – группы связанных полостей [4-5]. В порах нанометрового масштаба этот объем становится малым настолько, что заметно увеличивается 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. Представляется последовательной и попытка анализа десорбции из шероховатых поверхностей посредством фрактальных моделей. Постановка задачи о латеральной диффузии во фрактальном слое с учетом корреляций начального распределения Т-центров проводилась аналогично работам [1-2,6]. Учет десорбции молекулярного кислорода сделан в работах [7-11]. Для обработки и интерпретации измеряемых сигналов люминесценции адсорбатов использовалась кинетическая модель, детально учитывающая особенности транспорта и трансформаций возбужденного дельта-кислорода внутри фрактального слоя, а также десорбцию его в евклидову область и статистику возвратов.

В данной работе сделан обзор наиболее важных результатов, полученных авторами за последние 5 лет (2001-2005) по кинетике бимолекулярных фотореакций на поверхности твердых тел и в пористых сорбентах, а также процессов, имеющих отношение к экситонным трансформациям в приповерхностном слое кристалла.

В докладе 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 [1-3]. Основное внимание уделено реакции кросс-аннигиляции возбужденных состояний кислорода и сенсбилизатора, протекающей по механизму Ленгмюра-Хиншельвуда. Важным фактором, определяющим кинетику фотопроцессов на поверхности раздела «газ - твердое тело» является вероятность $W(t - \tau)$ нахождения подвижного реагента в приповерхностной реакционной зоне в момент времени t , если в момент $t = \tau$ рассматриваемая молекула

достоверно присутствовала в области границы раздела. Для нахождения функции $W(t - \tau)$ использовались известные закономерности свободного диффузионного движения частиц, а также рассматривалась кинетика десорбции частиц в потенциальном поле $V(z)$ поверхности сорбента. Анализ процесса основывался на *нестационарном* уравнении Смолуховского (Фоккера-Планка) для плотности вероятности $g(z, t)$ обнаружения молекулы в момент t в точке с координатой z , отсчитываемой от поверхности раздела вдоль нормали к ней.

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

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

$$g(z, 0) = \delta(z - \xi), \quad \begin{array}{l} 0 < z, \\ 0 < \xi \leq b, \end{array} \quad t = 0$$

$$\left[\frac{\partial g}{\partial z} + \frac{1}{k_B T} \frac{\partial V}{\partial z} g(z, t) \right]_{z \rightarrow 0} = 0, \quad 0 < t < \infty \quad (2)$$

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

Постоянная D_Z в уравнении (1) – коэффициент *фронтальной* диффузии подвижных молекул O_2 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 $V(z)$. Вероятность $W(t)$ обнаружения частицы внутри слоя толщиной b в момент времени t определялась как интеграл от плотности $g(z, t)$ на отрезке $[0, b]$

$W(t) = \int_0^b g(z, t) dz$. Таким образом, искомая величина $W(t)$ могла быть найдена

лишь после решения краевой задачи (1-2) и последующего пространственного интегрирования.

Эффективный потенциал плоской поверхности, сформированный в результате суперпозиции парных атом-атомных потенциалов 6-12 Леннард-Джонса записывался в континуальном пределе: $V(z) = V_0 \left[\left(\frac{z_0}{z} \right)^9 - 3 \left(\frac{z_0}{z} \right)^3 \right]$. Модельный барьерный потенциал с эффективным радиусом действия L выбирался в виде

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

Фактор $\theta(x)$ в (3) – единичная ступенчатая функция Хевисайда. Точка максимума барьера z_m оказалась связанной с точкой дна ямы z_0 соотношением $(z_m - z_0)/L - 1 = [1 + 2/27 \cdot (z_0/L)^2]^{1/2}$.

Численная реализация задачи (1)-(2) с потенциалом (3) произведена методом конечных разностей с использованием пакета Visual Fortran 6.0. Были получены зависимости $g(z,t)$ для различных значений параметра D_Z и постоянной температуры $T=300$ К. Уменьшение коэффициента диффузии D_Z от 10^{-10} до 10^{-11} см²/с приводило к резкому изменению кинетики десорбции, включая пространственную релаксацию в области ямы к квазиравновесному состоянию. Аналогичные, хотя и менее заметные трансформации претерпевает график $g(z,t)$ при изменении температуры от 250 до 350 К. Если зона генерации $^1\Delta_g$ -возбуждений приходилась на область барьера потенциала (3), то явно проявлялась следующая тенденция: вначале происходила быстрая (0.1-0.5 мкс) релаксация распределения населенности в область минимума ямы, а затем осуществляется десорбция в режиме, отвечающем теории Крамерса.

Форма импульса кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции $I_{DF}(t)$ адсорбированного красителя определяется, в общем случае, через интеграл от парной функции $g_\Delta(r,t)$ распределения дельта-кислорода по поверхности следующей формулой [1,7-11]:

$$I_{DF}(t) = \varphi p_s K_\Delta \tilde{n}_T(t) \int_R^\infty g_\Delta(r,t) 2\pi r dr. \quad (4)$$

Вероятность $W(t-\tau)$ позволяет осуществить корректное построение парной функции распределения $g_\Delta(r,t)$ молекул $^1\Delta_g(O_2)$ в монослое, относительно центра генерации $^1\Delta_g$ -возбуждения

$$g_\Delta(r,t) = \int_0^t \rho_\Delta(r|t,\tau) W(t-\tau) \left(\frac{dn_\Delta}{dt} \right)_{t=\tau}^+ d\tau, \quad (5)$$

Функция $\rho_\Delta(r,t-\tau)$ в (5) – плотность вероятности обнаружения $^1\Delta_g(O_2)$ -возбуждения в момент t на расстоянии r от точки его рождения в момент τ , при условии достоверного нахождения молекулы в области b -слоя. Она удовлетворяет диффузионному уравнению на плоскости с реакционным слагаемым, отвечающим кросс-аннигиляции возбуждений [1,8]. Решение этого уравнения представляется следующими выражениями

$$\rho_\Delta(r|t,\tau) = G_S(r,r_0|t-\tau) \exp \left[\frac{\tau-t}{\tau_\Delta} - \int_\tau^t \frac{4\pi D_\Delta^{(2)}}{\ln(D_\Delta^{(2)}\tau'/r_0^2)} \tilde{n}_T(\tau') d\tau' \right]; \quad (6)$$

$$G_S(r, r_0 | t) = \frac{1}{4\pi D_{\Delta}^{(2)} t} \exp\left(-\frac{r^2 + r_0^2}{4D_{\Delta}^{(2)} t}\right) I_0\left(\frac{r r_0}{2D_{\Delta}^{(2)} t}\right); \quad (7)$$

$$\tilde{n}_T(t) = \tilde{n}_0 \exp\left[-\frac{t}{\tau_T} - n_{ox} b \int_{\theta}^t \frac{4\pi D_{\Sigma}^{(2)}}{\ln(D_{\Sigma}^{(2)} \tau / r_0^2)} d\tau\right]. \quad (8)$$

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. Через временную производную

$$\left(\frac{dn_{\Delta}}{dt}\right)^+ = \left[K_{\Sigma}^{(3)} + \frac{4\pi D_{\Sigma}^{(2)} k b}{\ln(D_{\Sigma}^{(2)} t / r_0^2)}\right] n_{ox}^{(3)} \tilde{n}_T(t) \quad (9)$$

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; k – 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 ($n_{ox} \gg n_{\Delta}$); $\theta = 2r_0^2 / D_{\Delta}^{(2)}$ – начальный временной параметр, задающий отсчет двумерной диффузионной кинетики [8].

При таком подходе учитывается коррелированный характер радиального распределения реагентов на поверхности и наличие десорбционного механизма снижения эффективной численности возбужденных молекул O_2 в монослое. Функция $W(t - \tau)$ является монотонно убывающей, поэтому ее включение в (5) соответствует учету дополнительного расходного канала, роль которого выполняет десорбция.

В цикле обозреваемых работ рассмотрены, также, 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 ап-

проксимация 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.

Таким образом, в работах [7-11] 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.

Специфический случай возникает, когда на межфазной границе газ-твердое тело, или жидкость-твердое тело адсорбированы макромолекулы [12]. 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 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 качестве характерного случая дисперсной системы исследована кинетика кросс-аннигиляции электронных возбуждений в наночайках 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 времязрешенных сигналов кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции органических красителей в пористых оксидах алюминия и кремния при различных давлениях O_2 .

В зеркально-симметричной части кинетической схемы рассмотрены реакции с участием поверхностных экситонов. Произведено расширение модели Кожушнера переноса энергии с участием виртуальных экситонов на двумерный случай. Построена теоретическая модель кинетики кросс-аннигиляции «поверх-

ностный экситон- T-центр» – как зеркальный перенос теории кросс-аннигиляции возбуждений кислородсодержащих объектов на систему квазичастиц. В этом случае формулы (4)-(9) остаются практически неизменными, но под символами с индексом «дельта» следует понимать теперь не характеристики синглетного кислорода, а соответствующие параметры поверхностных T-экситонов. Функция $W(t - \tau)$ в (5) сохраняет прежний смысл, но уже по отношению к поверхностным T-экситонам, способным уйти вглубь подложки и, возвратившись, вновь локализоваться в монослое. При этом формализм (1)-(2) диффузии в потенциале (3) может оказаться по-прежнему действенным, хотя обоснования выбора вида потенциала могут быть расширены.

В доклад 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. Жолудь и А.В. Сидоров. 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 выполнялись благодаря грантам Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 02-03-96467- р2002_урал и № 04-03-97513 р2004_урал_офи), а также Центра по фундаментальным исследованиям в области естественных и точных наук Министерства образования России (проект Е02-3.2-339).

ЛИТЕРАТУРА

1. *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.
2. *Кучеренко М.Г., Кецле Г.А.* Подавление генерации синглетного кислорода мощным лазерным импульсом // *Известия АН. Серия физ.* 1999. -Т.63. - №6. -С. 1149-1154.
3. *Кучеренко М.Г., Кецле Г.А.* Датчик молекулярного кислорода на основе эффекта O₂- индуцированной флуоресценции // *Датчики и системы*. 1999. -№4. -С. 10-14.
4. *Кучеренко М.Г.* Динамика флуктуаций числа молекул в наноячейках и кинетика реакций в дисперсных средах // *Вестник Оренбургск. гос. ун-та*. 2000. - №2. -С. 57-64.
5. *Кучеренко М.Г.* Флуктуационная кинетика фотореакций в системе перколяционно - связанных наноячеек // *Вестник Оренбургск. гос. ун-та*. 2001. - №2(8). -С. 89-95.
6. *Кучеренко М.Г.* О кинетике реакции синглетного кислорода с неподвижными сенсбилизаторами // *Химическая физика*. 2001 . -Т .20. -№3. -С. 31-36.
7. *Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М.* Индуцированная колебательными переходами десорбция возбужденных молекул кислорода из поверхностного монослоя // *Вестник Оренбургск. гос. ун-та*. 2001. -№1. - С. 81-87.
8. *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(13). – С. 159-165.
9. *Чмерева Т.М., Кучеренко М.Г., Гуньков В.В.* Кинетика люминесценции адсорбатов, промодулированная десорбцией молекул кислорода из поверхностного монослоя // *Оптический журнал*. 2002. -Т. 69. -№7. –С.5-9.
10. *Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М., Гуньков В.В.* Учет десорбции молекулярного кислорода при анализе люминесцентных сигналов адсорбатов // *Сборник трудов третьей международной конференции «Фундаментальные проблемы оптики-2004»*. Конгресс «Оптика –XXI век» / Под ред. В.Г.Беспалова, С.А.Козлова. СПб: СПбГУ ИТМО. 2004. – С. 319-321.
11. *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*. 2005. –Т. 99. -№5. С. 804-809.
12. *Кучеренко М.Г., Степанов В.Н.* Экситонные процессы в полимерных цепях. Оренбург: ОГУ. 2005. -160 с.

Кучеренко М.Г., Человечков В.В., Русинов А.П. ЛАЗЕРНАЯ ТЕРМИЧЕСКАЯ ИНТЕНСИФИКАЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ РЕАКЦИЙ В МИКРОПОРАХ

(Оренбургский государственный университет)

В работе приведены результаты проведенного исследования, направленного на решение фундаментальной проблемы лазерной термохимии ультрадисперсных систем – увеличения выхода продуктов реакций в микро- и нанореакторах и возможности оперативного внешнего регулирования кинетическим режимом молекулярных процессов. Предложено осуществить управляемое локальное концентрирование компонентов в нанореакторах прозрачной пористой среды посредством организации термоинициированных диффузионных микропотоков подвижного молекулярного компонента в полости с высокой населенностью центров оптического поглощения. В качестве цели исследования были обозначены обоснование и разработка новой лазерной технологии обогащения ячеек пористой структуры, содержащих тепловые сенсibilизаторы, молекулярным кислородом, инжектируемым в разогретые поры по механизму термодиффузии. Кроме того, предложено осуществление мониторинга лазерного ускорения реакции на примере кислородопроницаемой полимерной матрицы с люминесцирующими тепловыми сенсibilизаторами.

Селективный локальный разогрев микрообластей лазерным излучением вызывает термодиффузионный поток молекул кислорода (легкий компонент в системе газ-пористая среда) из ненагретой зоны в ячейки со случайно высоким числом тепловых центров, а следовательно – и с повышенной температурой. Роль тепловых центров могут играть специальные молекулы, внедренные в структуру и вызывающие наиболее существенный разогрев тех ячеек, в которые попало наибольшее число тепловых сенсibilизаторов. Специальным подбором спектрального состава инициирующего излучения можно добиться совмещения функций теплового сенсibilизатора и реагента. Контроль за эффективностью процесса и кинетикой его протекания предлагалось производить посредством регистрации времяразрешенных сигналов люминесценции фотоактивированных молекул-зондов, также внедренных в структуру и участвующих в реакции кросс-аннигиляции с электронно- возбужденными молекулами O_2 . Для обоснования новой технологии необходимо определение теплофизических (теплопроводных, термодиффузионных и др.) характеристик пористой наноструктурированной системы и оценивание степени локального концентрирования реагентов. Стали необходимыми измерения констант скорости переноса и трансформации энергии электронного возбуждения в намеченных для исследования системах: твердых пористых материалах (пористых стеклах, оксидах), включая композиционные системы с полимерными наполнителями и поверхностно- активными веществами, а также в жидких полимерных растворах.

Нами были исследованы процессы фотосенсибилизированной генерации синглетного кислорода и преобразования энергии возбуждения на поверхности

пор с адсорбированными активаторами. Изучались различные режимы лазерной активации системы для случаев отдельных и совмещенных функций тепловых сенсibilизаторов и люминесцентных зондов. В результате работ первого этапа построены математические модели процессов термодиффузионной инжекции в наночастицы подвижных молекул O_2 и кросс-аннигиляции электронных возбуждений сенсibilизатора с кислородом, осуществлена их численная реализация и проведено сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными.

Модель базировалась на сферически-симметричном уравнении диффузии для радиально-распределенной концентрации $n_{ox}(r, t)$ молекул кислорода в наночастице (или полимерной глобуле), с учетом термодиффузионного слагаемого

$$\frac{\partial}{\partial t} n_{ox}(r, t) = D \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \left[\frac{\partial}{\partial r} n_{ox}(r, t) + \frac{\alpha_T}{T(r, t)} \left(\frac{\partial}{\partial r} T(r, t) \right) n_{ox}(r, t) \right], \quad (1)$$

с начальным условием $n_{ox}(r, 0) = \langle n \rangle$ и условием в дальней зоне $n_{ox}(r, t) \underset{r \rightarrow \infty}{=} \langle n \rangle$. Константы D и α_T в уравнении (1) – коэффициент диффузии кислорода и постоянная термодиффузии, соответственно. Температурное поле $T(r, t)$ формируется в глобуле в результате действия распределенных сферически-симметричных термических источников (молекулярных тепловых сенсibilизаторов), мощностью $w_T(r, t) = q_3 n_T(r, t) / \tau_T^{rl}$, где q_3 - количество теплоты, выделяемое в решетку при безызлучательной дезактивации триплетного (Т) состояния активированной молекулы; $n_T(r, t)$ - времязависящая концентрация Т-центров; τ_T^{rl} - время жизни Т-состояния по отношению к безызлучательному переходу $T \rightarrow S_0$.

В трехуровневой схеме теплового сенсibilизатора после безызлучательной дезактивации возбужденного электронного состояния S_1 возможно выделение тепловых квантов q_1 , q_2 или q_3 , причем $q_1 = q_2 + q_3$. Термический «выброс» энергии q_1 , q_2 происходит практически мгновенно, масштабе характерных времен τ_T жизни Т-состояний. Тогда объемная плотность мощности тепловых источников q_1 , q_2 может быть представлена следующими выражениями

$$w_1(r, t) = q_1 n_S(r) \delta(t / \tau_S) / \tau_S^{rl}, \quad w_2(r, t) = q_2 K_{ST} n_S(r) \delta(t / \tau_S). \quad (2)$$

Радиальный температурный профиль $T(r, t)$ релаксирует к однородному фону в соответствии с уравнением теплопроводности, в общем случае – нелинейным

$$\frac{\partial}{\partial t} T(r, t) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \left[a^2(T) \frac{\partial}{\partial r} T(r, t) \right] + \frac{w_T(r, t)}{c\rho}, \quad (3)$$

Импульсные тепловые источники (2) «мгновенного» действия могут быть вынесены в начальное условие

$$T(r, 0) = (q_1 + q_2 K_{ST} \tau_S^{rl}) n_S(r) / (c\rho). \quad (4)$$

Задача (3)-(4) представляет собой задачу Коши для нелинейного уравнения теплопроводности. Тепловой источник $w_T(r, t) = q_3 n_T(r, t) / \tau_T^{rl}$ «триплетного» типа является «долгодействующим», в силу медленного закона дезактивации T-состояния

$$n_T(r, t) = \eta_T n_0(r) \exp \left[- \frac{t}{\tau_T} - 4\pi r_0 D_m \int_0^t n_{ox}(t') dt' \right]. \quad (5)$$

Из выражения (5) видно, что концентрация $n_{ox}(t)$, фигурирующая в показателе под интегралом, в общем случае должна считаться координатнозависящей функцией $n_{ox} = n_{ox}(r, t)$, в силу рассматриваемого термодиффузионного эффекта. Тогда тепловая задача (3)-(4) не может считаться автономной. Получаем *связанные* тепловую и термодиффузионную задачи. Если же тепловые сенсбилизаторы нечувствительны к наличию молекул кислорода в наночейках, тепловая задача становится автономной. Приближенную обособленность динамики температурного поля можно получить и в рассматриваемом совмещенном варианте тепловых источников с индикаторами O_2 . Для этого достаточно понимать под функцией $n_{ox}(t)$ в (5) некоторую величину первого приближения, нечувствительную к изменениям температуры.

В простейшем варианте можно не принимать во внимание тепловую нелинейность (3), считая $a^2(T) = a^2 = \text{const}$. Тогда автономное температурное поле в глобуле (не зависящее от изменений локальных концентраций) может быть определено посредством сферических функций Грина $G(r, \xi | t - \tau)$ задачи Коши *линейного* уравнения теплопроводности

$$T(r, t) = \frac{(q_1 + q_2 K_{ST} \tau_S^{rl})}{c\rho} \int_0^\infty n_S(\xi) G(r, \xi | t) 4\pi \xi^2 d\xi + \int_0^t dt \exp \left[- \frac{\tau}{\tau_T} - 4\pi r_0 D_m \int_0^\tau n_{ox}(t') dt' \right] \int_0^\infty \eta_T n_0(\xi) G(r, \xi | t - \tau) 4\pi \xi^2 d\xi \quad (6)$$

Сферическая функция Грина $G(r, \xi | t - \tau)$ записывается в виде

$$G(r, \xi, t - \tau) = \frac{1}{8\sqrt{\pi^3 a^2 (t - \tau)}} \frac{1}{r\xi} \left\{ \exp \left[- \frac{(r - \xi)^2}{4a^2 (t - \tau)} \right] - \exp \left[- \frac{(r + \xi)^2}{4a^2 (t - \tau)} \right] \right\} \quad (7)$$

После определения относительного температурного градиента $\nabla T(r, t) / T$ можно считать постановку задачи (1) завершённой. В качестве примера приведем аналитическое решение термодиффузионной задачи в *адиабатическом*

приближении – когда концентрационные изменения $n_{ox}(r, t)$ «подстраиваются» под относительно медленную динамику теплового поля

$$n_{ox}(r, t) = \langle n \rangle [T_0 / T(r, t)]^{\alpha_T} . \quad (8)$$

При взаимодействии молекул кислорода с атомами матрицы в модели потенциала твердых шаров получаем $\alpha_T = -1/2$, и из (8) получаем классический результат (Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М., т. X)

$$n_{ox}(r, t) = \langle n \rangle \sqrt{T(r, t) / T_0} . \quad (9)$$

Т.е. молекулы кислорода натекают в разогретые поры (глобулы) с тепловыми сенсбилизаторами в соответствии с законами (8)-(9).

В настоящее время, в лабораториях ЦЛИБФ ОГУ проведены эксперименты с оксидом алюминия, силохромом, а также образцами алюминия, оксидированными электрохимическим методом анодирования. Разработана специальная методика оценивания эффективности локальной газовой инжекции и инициирования желаемых процессов в подготовленных микрореакторах. В будущем обнаруженные эффекты могут быть положены в основу разработки новых промышленных технологий (нанотехнологий) локального лазерного газообогащения микрореакторов.

Основное содержание исследования

Процессы тепло-массообмена в гетерогенных системах продолжают интенсивно исследоваться на протяжении многих десятилетий. Это связано с исключительно важной ролью таких исследований для конкретных приложений в технике и технологиях, а также большей сложностью проблем описания кинетики термоиндуцированных реакций в микро- и наноструктурах по сравнению со случаями гомогенных систем и сплошных однородных сред. Структурная специфика сложно устроенных объектов и дисперсных систем во многих случаях приводит к значительным изменениям универсальных законов тепло-массообмена, выполняющихся для неструктурированных сред. В настоящее время интенсивно изучаются температурные зависимости теплопроводности в пористых системах, заполненных макромолекулярными наполнителями и молекулами поверхностно активных веществ. Исследуются процессы рассеяния фононов на границах нанокристаллов, помещенных в диэлектрические матрицы типа пористых стекол (Физика твердого тела, 2003; Физ.-тех. Институт им. А.Ф. Иоффе, РАН). Массоперенос молекул газов в нанопористых структурах настолько специфичен, что требует для описания этого процесса введения представлений о концентрационной зависимости коэффициентов переноса, попыток использо-

вания фрактальной симметрии неупорядоченных структур, а в ряде случаев и нелинейных режимов теплопроводности. Большие успехи в данном направлении связаны не только с усовершенствованием методики измерений температуры, давления и концентрации, но и с возможностями численного моделирования сложных нелинейных систем уравнений тепло- массопереноса, вкуче с самыми экзотическими вариантами зависимостей параметров задачи от координат, времени, наличия обратных связей и т.п.

Особые условия протекания тепловых и диффузионных процессов возникают при использовании в качестве элементов энерговода источников лазерного излучения. Высокая спектральная селективность и пространственная плотность энергии обеспечивают избирательность поглощения определенным компонентом композитной системы и значимость нелинейных явлений для общего массо- и энергодобаванса. Применение лазеров для стимулирования и управления молекулярными процессами в гетероструктурах – пример использования высокотехнологичного оборудования для технологий соответствующего уровня. Несмотря на то, что предельные значения характеристик в лазерных технологиях приводят систему к состояниям, близким к критическим (фазовые переходы, электрический пробой и др.), отмеченные выше успехи в развитии методов измерений и математическом моделировании позволяют считать удовлетворительным макроскопическое описание тепломассопереноса в структурированных системах с заданной моделью строения.

Иначе обстоит дело при переходе к исследованию процессов, получающих развитие в областях нанометрового масштаба – то есть непосредственно в малых структурных единицах дисперсной системы. С развитием нанотехнологий описание процессов тепло- массопереноса *в среднем по системе*, то есть макроскопически, в духе физики сплошных сред перестает быть удовлетворительным. Многие важные молекулярные процессы в наноструктурах протекают в конкретных ячейках упорядоченной или случайно неоднородной системы. Рассуждения и обработка результатов наблюдений в духе *среднего по объему* могут приводить к качественно неверным выводам и невозможности осуществлять эффективный контроль процесса с требуемыми выходными характеристиками.

Работы такого уровня ведутся сейчас широким фронтом у нас в стране и особенно интенсивно – в странах Западной Европы и Северной Америки. В ряде случаев успехи и обоснования нанотехнологий имеют под собой прочный научный фундамент, основанный на адекватной и доказательной методике мониторинга получения продукта. В других случаях, в лучшем варианте – это теоретический прогноз, анализ процессов на микроуровне, без описания возможностей проверки конечных результатов.

Очевидно, что серьезная заявка на новые нанотехнологии должна обосновываться методологией контроля за выходом продукта, возможностью осуществления количественной оценки, наличием четких критериев и показателей.

Фотофизические и фотохимические процессы с участием молекулярного кислорода интенсивно изучались рядом исследовательских групп за рубежом и в СССР (сейчас - в России и постсоветских республиках). Большое внимание

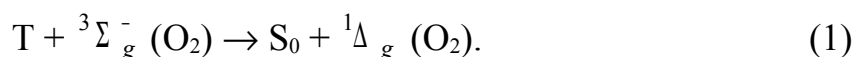
уделялось и уделяется этой теме в США (Mulliken, Kearns, Stone, Ogilby, Kenner, Khan, Iu Kai-Kong), в Белоруссии (минская школа проф. Б.М. Джагарова и др.- Институт атомной и молекулярной физики АН Беларуси) и Москве (МГУ проф. А.А.Красновский (мл.), А.П.Дарманян, Институт химической физики АН РАН). Эти группы исследователей интересовали, главным образом, вопросы, связанные с излучательной дезактивацией синглетного кислорода, способами его регистрации и условиями, при которых преобладающими становятся излучательные или безызлучательные каналы дезактивации возбужденных состояний O_2 . В работах Кеннера и Кана (США) впервые было доказано, что процесс кросс-аннигиляции электронных возбуждений ответственен за усиление замедленной флуоресценции сенсibilизатора в полимерных кислородопроницаемых матрицах. Однако особенности кинетики генерации синглетного кислорода не составляли предмета исследований этих авторов, и по этой причине, они не предложили методики определения концентрации возбужденных молекул O_2 по сигналу свечения сенсibilизатора.

Ожидаемые результаты, которые предполагается получить в рамках проводимых исследований, восполнят недостающую информацию о характеристиках термодиффузии O_2 и особенностях процесса фотосенсibilизированной генерации синглетного кислорода в пористых средах и наноструктурах.

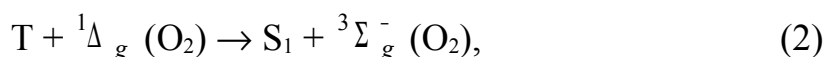
**Кучеренко М.Г., Игнатъев А.А., Жолудь А.А., Человечков В.В.,
Чмерева Т.М., Гуньков В.В. КИНЕТИКА КИСЛОРОДНЫХ
ФОТОРЕАКЦИЙ В СТРУКТУРАХ АДсорбированных МА-
КРОЦЕПЕЙ**

(Оренбургский государственный университет)

В данной работе исследована кинетика двустадийной реакции с участием электронных возбуждений молекул двух сортов. Фотоактивные молекулы сорта А однородно распределены по линейной макроцепи, адсорбированной в порах твердого сорбента или на его поверхности. При электронном возбуждении молекул А часть из них трансформируется в триплетные (Т) состояния. Такие Т-центры имеют пространственное распределение концентрации $n_T(\mathbf{r}, t)$, которое следует закону $n(\mathbf{r})$ размещения звеньев иммобилизованной полимерной цепи $n_T(\mathbf{r}, t) = \eta \times f(t) n(\mathbf{r})$, где $f(t)$ - временной фактор дезактивации Т-состояний. Пористый сорбент является кислородопроницаемым, т.е. молекулярный кислород диффундирует в структуре макроцепей, взаимодействуя с Т-центрами по схеме [1-3]



где S_0 - основное (синглетное по спиновой мультиплетности) состояние люминофора; ${}^3\Sigma_g^-$ - основное (триплетное) состояние молекулы O_2 . Таким образом, на стадии (1) имеет место тушение Т-возбуждений кислородом. В ходе процесса (1) возникают электронно-возбужденные синглетные ${}^1\Delta_g$ -состояния молекул O_2 , некоторые из которых вступают в реакцию с Т-центрами, избежавшими дезактивации и не принявшими участие в процессе (1)



Здесь S_1 – первое возбужденное синглетное состояние люминофора, являющееся «флуорогенным». Благодаря этому процесс кросс-аннигиляции электронных возбуждений (синглет-триплетная аннигиляция) (2) сопровождается *замедленной* флуоресценцией (ЗФ) сенсibilизатора. имеет и более сложную по сравнению с одностадийными реакциями. В рассматриваемом случае формирование кинетики двухэтапного процесса (1)-(2) зависит от неоднородного пространственного распределения $n_T(\mathbf{r}, t)$ и $n_\Delta(\mathbf{r}, t)$ партнеров по аннигиляции.

Изучение кросс-аннигиляционной флуоресценции с участием O_2

в порах анодированного алюминия, заполненных макромолекулами

В первой части работы проведено исследование кинетики фотореакций, протекающих в пористой дисперсной структуре, представляющей собой слой

оксида алюминия Al_2O_3 , покрытый окрашенными цепями полимера. Рассматриваемая система состоит из микропор цилиндрической формы. Поры заполнены макромолекулами с прикрепленными на них молекулами органического люминофора. Характерные размеры пор: глубина поры $L \sim 1$ мкм, радиус поры $R \sim 10$ нм. Таким образом, глубина поры намного больше ее радиуса, что учитывается при построении математической модели процесса.

Теоретическая часть исследования базируется на кинетическом уравнении, описывающем последовательные стадии тушения (1) и кросс-аннигиляции (2) триплетно-возбужденных молекул люминофора с $^1\Delta_g(O_2)$ возбуждениями кислорода:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} n_{\Delta}(r, z, t) = & -\frac{1}{\tau_{\Delta}} n_{\Delta}(r, z, t) + D_{\Delta} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] n_{\Delta}(r, z, t) + \\ & + 4\pi r_0 D_m^{\Sigma} n_T(r, z, t) n_{oz} - 4\pi r_0 D_m^{\Delta} n_T(r, z, t) n_{\Delta}(r, z, t) \end{aligned} \quad (3)$$

Даже если доля возбужденных молекул кислорода в суммарной ($n_{ox} = n_{\Sigma} + n_{\Delta}$) концентрации мала ($n_{\Delta} \rightarrow 0, n_{ox} = n_{\Sigma}$), однако вклад стадии (2) в итоговую кинетику запаздывающей люминесценции сенсibilизатора-люминофора оказывается существенным.

По оси z конфигурация цепи образует клубковую фазу, тогда как в плоскости поперечного сечения поры, в области $r \leq R_p$ – глобулярную. Тогда распределение звеньев цепи и, следовательно, радиальное $n_r(r)$ и осевое $n_z(z)$ распределение Т-центров на макромолекулах внутри пор должно подчиняться соответствующим закономерностям.

Учитывая, что по оси z формируется одномерное гауссово распределение $P_N(z) = (2\pi Na^2/3)^{-1/2} \exp[-3z^2/(2Na^2)]$, средняя по реализациям локальная линейная плотность (концентрация) имеет вид [4]:

$$n_z(z) = \sqrt{\frac{3}{2\pi}} \frac{2N^{1/2}}{a} \exp\left(-\frac{3}{2} \frac{z^2}{Na^2}\right) - \frac{3z}{a^2} \operatorname{erfc}\left(\sqrt{\frac{3}{2}} \frac{z}{\sqrt{Na^2}}\right). \quad (4)$$

Для нахождения радиального распределения двумерной плотности $n_r(r)$ в поре необходимо решать уравнение, аналогичное уравнению Шредингера в потенциальной яме с аксиальной симметрией [4]:

$$\frac{a^2}{6} \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} \Psi(r) = -\frac{\tilde{\lambda}}{k_B T} \Psi(r), \quad \Psi(r)|_{r=R} = 0, \quad \lambda = \tilde{\lambda} / k_B T, \quad (5)$$

где λ – «уровень», отвечающий основному состоянию в потенциальной яме.

Решение уравнения (5) выражается через функцию Бесселя $J_0(\sqrt{\lambda_n} r)$ нулевого порядка (где λ_n – корни уравнения $J_0(\sqrt{\lambda_n} R) = 0$) и имеет вид:

$$\Psi_n(r) = C_n J_n(\sqrt{\lambda_n} r) \quad (6)$$

Радиальное распределение концентрации звеньев можно получить из соотношения $n(r) = \Psi_0^2(r)$. Таким образом, учитывая минимальный корень λ_0 , отвечающий «основному состоянию», получаем: $n_r(r) = C_0^2 J_0^2(\sqrt{\lambda_0} r)$. Объемную концентрацию $n_0(\mathbf{r})$ можно рассчитать как произведение $n_0(r, z) = n_z(z)n_r(r)$, и тогда коэффициент C_0 вычисляется путем интегрирования по объему поры:

$$\int_0^R \int_0^L n_0(r, z) 2\pi r dr dz = N_0 = N\eta, \quad C_0^2 = N\eta / \int_0^R \int_0^L n_z(z) \{J_0(\sqrt{\lambda_0} r)\}^2 2\pi r dr dz, \quad (7)$$

где N - число звеньев полимерной цепи, η - вероятность нахождения Т-центра на одном звене, N_0 - начальное число Т-центров.

Кроме естественного канала гибели Т-центра со временем жизни τ_T , существует вероятность переноса энергии электронного возбуждения к молекуле кислорода (1). Кислородное тушение триплетных возбуждений учитывается через поток молекул O_2 на сферу, окружающую Т-центр, из чего следует временная зависимость

$$n_T(r, z, t) = \eta n_0(r, z) \exp\left(-\frac{t}{\tau_T} - 4\pi r_0 D_m^\Sigma n_{ox} t\right). \quad (8)$$

Аналитическое решение кинетического уравнения (3) получить сложно. Однако, интересным является случай с отсутствием третьего «аннигиляционного» слагаемого в правой части (3), отвечающего за процесс (2)

$$\frac{\partial}{\partial t} n_\Delta = -\frac{1}{\tau_\Delta} n_\Delta + D_\Delta \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] n_\Delta(r, z, t) + 4\pi r_0 D_m^\Sigma n_T(r, z, t) n_{oz}. \quad (9)$$

В этом случае аналитическое решение в квадратурах удалось получить методом функций Грина. Уравнение для функции Грина $G(r, \rho, z, \zeta, t - \tau)$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} G(r, \rho, z, \zeta, t - \tau) = & -\frac{1}{\tau_\Delta} G(r, \rho, z, \zeta, t - \tau) + \\ & D_\Delta \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} r \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right] G(r, \rho, z, \zeta, t - \tau) + \delta(r - \rho) \delta(z - \zeta) \delta(t - \tau) \end{aligned} \quad (10)$$

Функция Грина $G(r, \rho, z, \zeta, t - \tau)$ может быть представлена как произведение радиальной и осевой частей: $G(r, \rho, z, \zeta, t - \tau) = G_r(r, \rho, t - \tau) G_z(z, \zeta, t - \tau)$.

Соответствующие части функции Грина имеют вид:

$$G_z(z, \zeta, t - \tau) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D_\Delta (t - \tau)}} \left\{ \exp\left[-\frac{(z - \zeta)^2}{4D_\Delta (t - \tau)}\right] + \exp\left[-\frac{(z + \zeta)^2}{4D_\Delta (t - \tau)}\right] \right\} \quad (11)$$

$$G_r(r, \rho, t - \tau) = \frac{1}{\pi R^2} \left(1 + \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left[- \frac{D_{\Delta} \mu_n^2 (t - \tau)}{R^2} \right] \frac{J_0 \left(\frac{\mu_n r}{R} \right) J_0 \left(\frac{\mu_n \rho}{R} \right)}{\{J_0(\mu_n)\}^2} \right), \quad (12)$$

где μ_n - корни уравнения: $J_1(\mu_n) = 0$, а J_0, J_1 - функции Бесселя нулевого и первого порядков.

Искомую функцию $n_{\Delta}(r, z, t)$ получаем в результате интегрирования:

$$n_{\Delta}(r, z, t) = \int_0^t d\tau \int_0^R 2\pi \rho d\rho \int_0^L G(r, \rho, z, \zeta, t - \tau) 4\pi r_0 D_m^{\Delta} n_T(\rho, \zeta, \tau) n_{ox} d\zeta \quad (13)$$

Интенсивность $I_{DF}^{T\Delta}(t)$ сигнала замедленной кросс-аннигиляционной флуоресценции в данный момент времени находится интегрированием по объему поры произведения пространственно-распределенных концентраций $n_{\Delta}(r, z, t)$ и $n_T(r, z, t)$:

$$I_{DF}^{T\Delta}(t) = \varphi_S P_S 4\pi r_0 D_m^{\Delta} \int_0^R \int_0^L n_T(r, z, t) n_{\Delta}(r, z, t) 2\pi r dr dz \quad (14)$$

Численная реализация на ЭВМ полученного квадратурного решения достаточно требовательна к скорости и ресурсам используемого компьютера, из-за большого числа вложенных интегралов. Поэтому для более эффективного их использования сначала была детально исследована функция $n_{\Delta}(r, z, t)$ при различных значениях параметров задачи.

Временные зависимости концентрации синглетного кислорода в центре поры ($r = 0$) для различных значений глубины $z \in (0, L)$ изображены на рис.1. Зависимость от другой пространственной координаты – r проявляется значительно слабее. Так, на рис. 2 показаны графики временных зависимостей $n_{\Delta}(r, z_m, t)$ для двух значений r на средней глубине $z_m = L/2$. На рис. 3 отражена кинетика радиальных зависимостей плотности. Кинетические кривые обладают схожим поведением и лишь несущественно различаются по амплитуде. По этой причине можно использовать упрощенный способ вычисления интенсивности наблюдаемой величины $I_{DF}^{T\Delta}$, в котором произведен переход от интегральной (по координатам) величины $I_{DF}^{T\Delta}(t)$ к локальному сигналу $I_{DF}^{T\Delta}(t | r, z)$ на окружности (r, z)

$$I_{DF}^{T\Delta}(t | r, z) = \varphi_S P_S 4\pi r_0 D_m^{\Delta} n_T(r, z, t) n_{\Delta}(r | z, t) V \quad (15)$$

На рис. 4 представлены такие – «локальные» кинетические кривые кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции для различных концентраций молекулярного кислорода в микропорах.

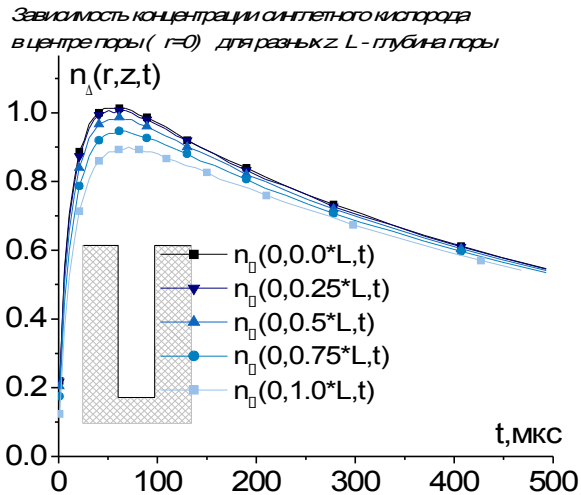


Рис. 1.

Временные зависимости концентрации $n_{\Delta}(0, z, t)$ синглетного кислорода в центре поры ($r = 0$) для уровней $z \in (0, L)$ различной глубины. Результаты расчетов. Параметры (в нм): $R = 21$; $L = 1000$; $r = 0$.

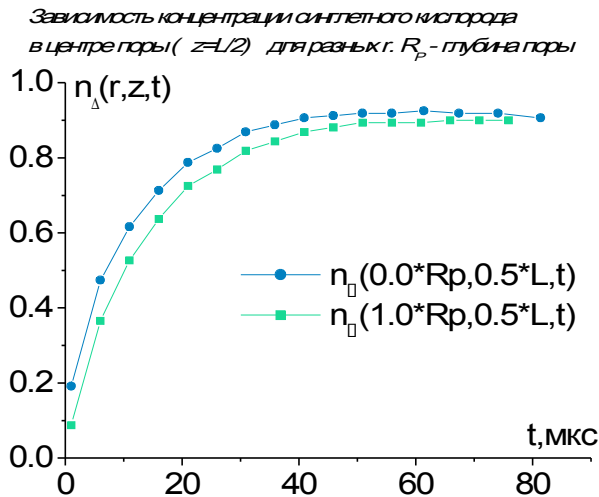


Рис. 2.

Временные зависимости концентрации $n_{\Delta}(r, z_m, t)$ синглетного кислорода в цилиндрической поре для двух значений r на средней глубине $z_m = L/2$.

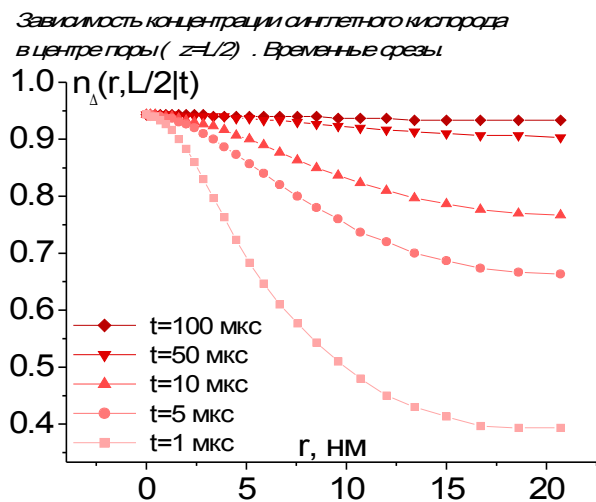


Рис. 3.

Радиальные зависимости концентрации $n_{\Delta}(r, z_m, t)$ синглетного кислорода в цилиндрической поре в различные моменты времени t на средней глубине $z_m = L/2$. $R = 21, L = 1000, z = 500$ нм

Интенсивность аннигиляционной замедленной флуоресценции
Для различных концентраций кислорода n_{ox}

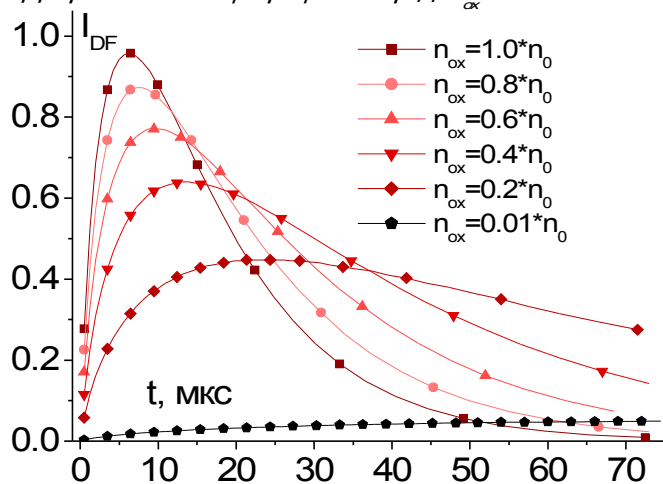


Рис. 4.

Временные зависимости интенсивности $I_{DF}^{T\Delta}(t|r,z)$ кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции люминофора при различных концентрациях молекулярного кислорода в микропорах.

$R = 21$, $L = 1000$,
 $r = 0$ и $z = 500$ нм

Замедленная флуоресценция эритрозина на лизоциме в порах Al_2O_3

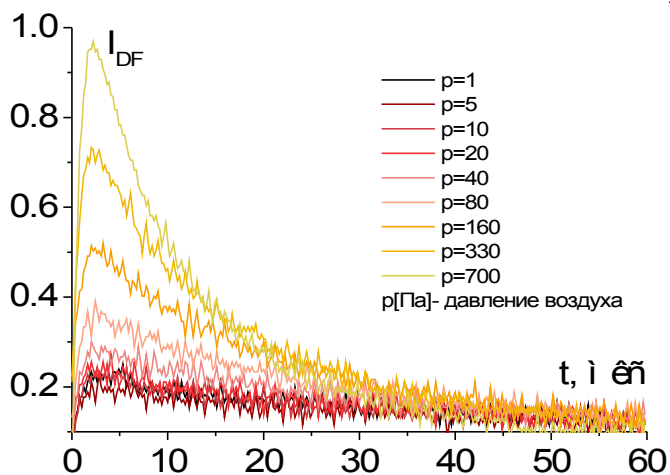


Рис. 5.

Экспериментальные временные зависимости интенсивности $I_{DF}(t)$ кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции эритрозина при различных давлениях воздуха в микропорах оксида алюминия

$R \sim 20$ нм; $L \sim 1000$ нм

Замедленная флуоресценция эритрозина на лизоциме в порах Al_2O_3

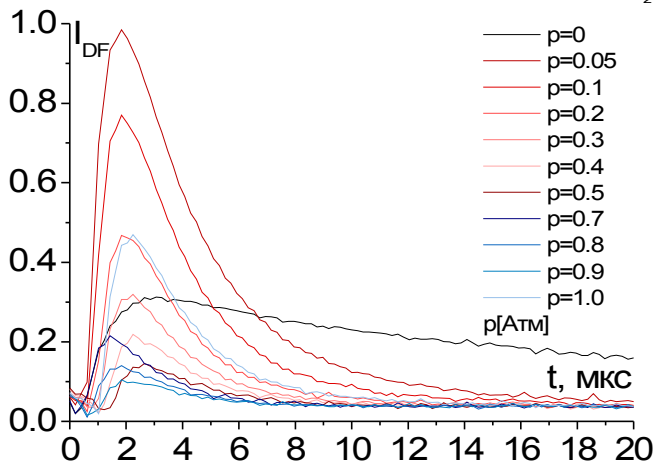


Рис. 6.

Экспериментальные временные зависимости интенсивности $I_{DF}(t)$ кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции эритрозина на лизоциме при различных давлениях воздуха в микропорах оксида алюминия

$R \sim 20$ нм; $L \sim 1000$ нм

На рис. 5 и 6 представлены экспериментальные временные зависимости интенсивности замедленной кросс-аннигиляционной флуоресценции эритрозина от концентрации кислорода в порах оксидного слоя, заполненных лизоцимом. Как видно, изменения проявляются не только в величине максимума интенсивности, но и в кинетике процесса. Нами исследованы структуры анодированного алюминия, заполненные окрашенными макроцепями лизоцима и поливинилбутираля (рис. 7). Достаточно ярко зависимость замедленной флуоресценции от концентрации кислорода проявляется для образцов с лизоцимом. Отдельно исследовался диапазон концентраций воздуха от 1 Па до 700 Па (рис. 5) и от 1 Па до 1 Атм (рис. 6). Было установлено, что имеет место отклонение от линейной зависимости светосуммы сигнала Σ в обоих вариантах. Концентрационные кривые светосумм содержат линейные участки, особенно интересные с точки зрения создания активного элемента датчика концентрации молекулярного кислорода. Таким образом, можно констатировать, что в ряде проведенных экспериментов обнаружена достаточно высокая чувствительность исследуемых образцов к концентрации O_2 .

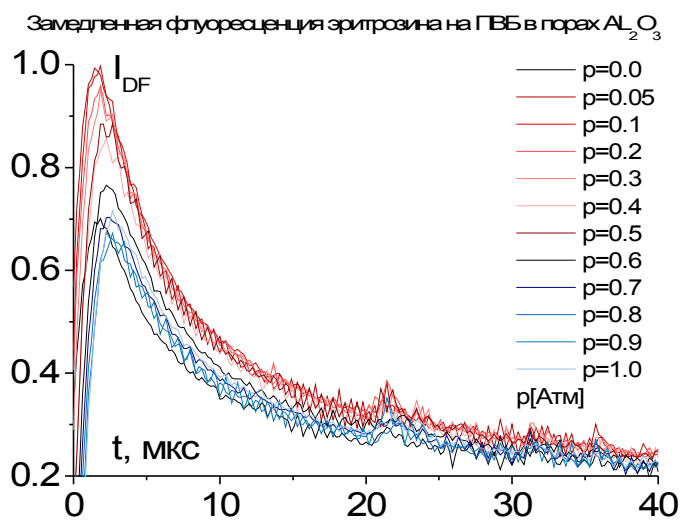


Рис. 7. Экспериментальные временные зависимости интенсивности $I_{DF}(t)$ кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции эритрозина на цепях поливинилбутираля при различных давлениях воздуха в микропорах оксида алюминия $R \sim 20$ нм; $L \sim 1000$ нм

Аналогичного рода сигналы возникают в пористых структурах силохрома, заполненных окрашенными макромолекулами. Для этих случаев разработаны математические модели, учитывающие сферическую геометрию пор и различные варианты (клубковый и глобулярный) состояний цепи в полости.

В случае адсорбции макроцепи на плоской поверхности раздела фаз газ-твердое тело кинетическое уравнение для концентрации синглетного кислорода принимает вид

$$\frac{\partial n_{\Delta}(z, t)}{\partial t} = -\frac{1}{\tau_{\Delta}} n(z, t) + D_{\Delta} \frac{\partial^2}{\partial z^2} n_{\Delta}(z, t) + 4\pi r_0 D_m^{\Sigma} n_T(z, t) n_{ox}(z, t) - 4\pi r_0 D_m^{\Sigma} n_T(z, t) n_{\Delta}(z, t)$$

В пренебрежении аннигиляционным слагаемым

$$n_{\Delta}^{(0)}(z, t) = 4\pi r_0 D_m^{\Sigma} n_{ox} \int_0^t n_T(\xi, \tau) G(z, t | \xi, \tau) dz d\tau$$

$$n_0(z) = n_{00} \exp\left(-2 \frac{z}{a} \sqrt{6(\Lambda - 1)}\right); n_T(z, t) = n_0(z) \exp\left(-\frac{t}{\tau_T} - 4\pi r_0 D_m^\Sigma n_{ox} t\right)$$

Предполагаем как и прежде, что $n_\Delta(z, t) \ll n_\Sigma(z, t) \approx n_{ox} = \text{const}$.

Учитывая принятые допущения, в итоге для интенсивности сигнала кросс-аннигиляционной флуоресценции зонда на адсорбированных макроцепях получаем:

$$I_{DF}(t) = \phi_S p_S 4\pi r_0 D_m^\Delta \int_0^\infty n_T(z, t) n_\Delta^{(0)}(z, t) dz$$

При построении графиков использовались следующие значения параметров:

$$\tau_\Delta = 40 \text{ мкс}, \tau_T = 760 \text{ мкс}, n_{ox} = 10^{-19} \text{ см}^{-3}; n_{00} = 10^{-19} \text{ см}^{-3}; r_0 = 5 \cdot 10^{-6}, a = 3 \cdot 10^{-7}$$

$$D_\Delta = 3 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}, D_m^\Delta = 3 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$$

Варьировались параметры: $D_m^\Sigma = 3 \cdot 10^{-8} \div 1.2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$, $\Lambda = 1.25 \div 2$

При увеличении коэффициента D_m^Σ время свечения красителя сокращается, а максимум смещается влево и одновременно возрастает нелинейно относительно D_m^Σ . При увеличении Λ интенсивность свечения уменьшается, а ее максимум также смещается влево.

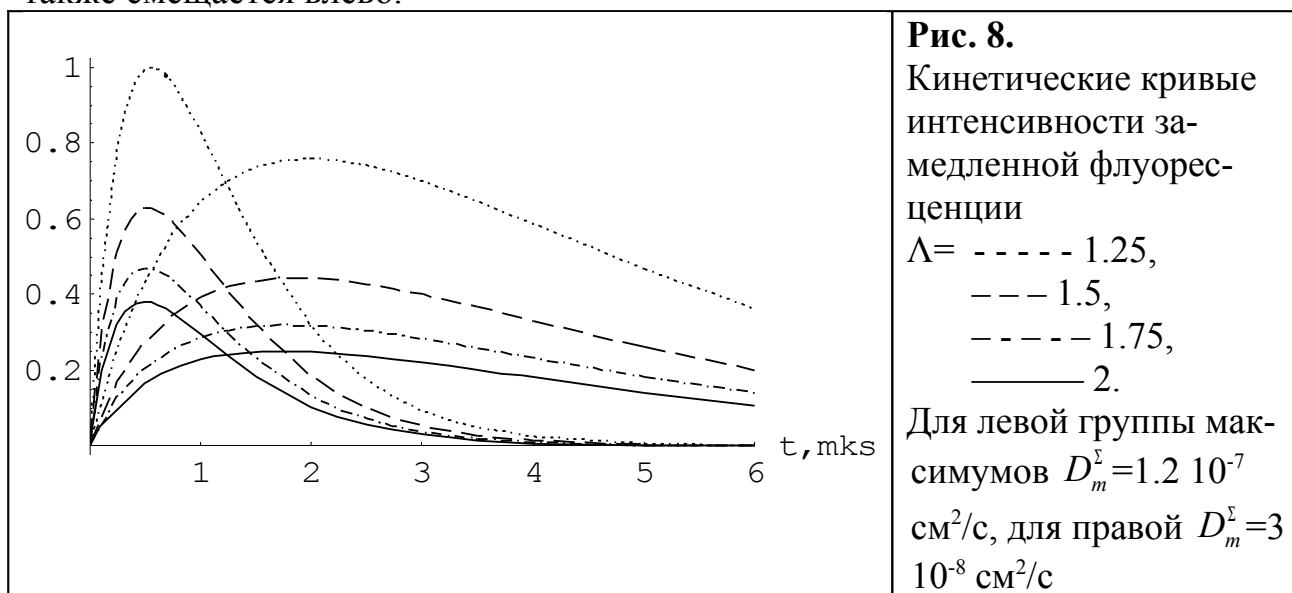


Рис. 8.
Кинетические кривые интенсивности замедленной флуоресценции
 $\Lambda =$ - - - - 1.25,
- - - 1.5,
- · - · - 1.75,
— 2.
Для левой группы максимумов $D_m^\Sigma = 1.2 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$, для правой $D_m^\Sigma = 3 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$

1. Кучеренко М.Г. О кинетике реакции синглетного кислорода с неподвижными сенсбилизаторами // Химическая физика. 2001. -Т.20. -№3. -С. 31-36.
2. Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М. Индуцированная колебательными переходами десорбция возбужденных молекул кислорода из поверхностного монослоя // Вестник Оренбургск. гос. ун-та. 2001. -№1. - С. 81-87.
3. Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М., Гуньков В.В. Влияние индуцированной фонами десорбции молекул кислорода с поверхности твердого тела на кинетику люминесценции адсорбатов // Оптика и спектр. 2005. -Т. 99. -№5. С. 804-809.
4. Гросберг А. Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука. 1989. -344 с.

Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М., Гуньков В.В., Игнатьев А.А. ЗЕРКАЛЬНО-СИММЕТРИЧНАЯ СХЕМА ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ РЕАКЦИЙ: ПОДВИЖНЫЙ МОЛЕКУЛЯРНЫЙ АГЕНТ И ЭКСИТОН – КАК ЕГО «ИЗОБРАЖЕНИЕ»

(Оренбургский государственный университет)

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 фаз, 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 [1-3].

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 ре-

зультирующую 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 пористых материалах возникают дополнительные особенности, оказывающие влияние на формирование кинетического режима атомно- молекулярного энергообмена. В первую очередь – это конечность величины объема газо- фазной части системы – группы связанных полостей [4-5]. В порах нанометрового масштаба этот объем становится малым настолько, что заметно увеличивается 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. Представляется последовательной и попытка анализа десорбции из шероховатых поверхностей посредством фрактальных моделей. Постановка задачи о латеральной диффузии во фрактальном слое с учетом корреляций начального распределения Т-центров проводилась аналогично работам [1-2,6]. Учет десорбции молекулярного кислорода сделан в работах [7-11]. Для обработки и интерпретации измеряемых сигналов люминесценции адсорбатов использовалась кинетическая модель, детально учитывающая особенности транспорта и трансформаций возбужденного дельта-кислорода внутри фрактального слоя, а также десорбцию его в евклидову область и статистику возвратов.

В данной работе сделан обзор наиболее важных результатов, полученных авторами за последние 5 лет (2001-2005) по кинетике бимолекулярных фотореакций на поверхности твердых тел и в пористых сорбентах, а также процессов, имеющих отношение к экситонным трансформациям в приповерхностном слое кристалла.

В докладе 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 [1-3]. Основное внимание уделено реакции кросс-аннигиляции возбужденных состояний кислорода и сенсбилизатора, протекающей по механизму Ленгмюра-Хиншельвуда. Важным фактором, определяющим кинетику фотопроцессов на поверхности раздела «газ - твердое тело» является вероятность $W(t - \tau)$ нахождения подвижного реагента в приповерхностной реакционной зоне в момент времени t , если в момент $t = \tau$ рассматриваемая молекула

достоверно присутствовала в области границы раздела. Для нахождения функции $W(t - \tau)$ использовались известные закономерности свободного диффузионного движения частиц, а также рассматривалась кинетика десорбции частиц в потенциальном поле $V(z)$ поверхности сорбента. Анализ процесса основывался на *нестационарном* уравнении Смолуховского (Фоккера-Планка) для плотности вероятности $g(z, t)$ обнаружения молекулы в момент t в точке с координатой z , отсчитываемой от поверхности раздела вдоль нормали к ней.

Уравнение Смолуховского с начальными и граничными условиями для

функции $g(z, t)$ записывалось в виде

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

$$g(z, 0) = \delta(z - \xi), \quad \begin{array}{l} 0 < z, \\ 0 < \xi \leq b, \end{array} \quad t = 0$$

$$\left[\frac{\partial g}{\partial z} + \frac{1}{k_B T} \frac{\partial V}{\partial z} g(z, t) \right]_{z \rightarrow 0} = 0, \quad 0 < t < \infty \quad (2)$$

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

Постоянная D_Z в уравнении (1) – коэффициент *фронтальной* диффузии подвижных молекул O_2 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 $V(z)$. Вероятность $W(t)$ обнаружения частицы внутри слоя толщиной b в момент времени t определялась как интеграл от плотности $g(z, t)$ на отрезке $[0, b]$

$W(t) = \int_0^b g(z, t) dz$. Таким образом, искомая величина $W(t)$ могла быть найдена лишь после решения краевой задачи (1-2) и последующего пространственного интегрирования.

Эффективный потенциал плоской поверхности, сформированный в результате суперпозиции парных атом-атомных потенциалов 6-12 Леннард-Джонса записывался в континуальном пределе: $V(z) = V_0 \left[\left(\frac{z_0}{z} \right)^9 - 3 \left(\frac{z_0}{z} \right)^3 \right]$. Модельный барьерный потенциал с эффективным радиусом действия L выбирался в виде

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

Фактор $\theta(x)$ в (3) – единичная ступенчатая функция Хевисайда. Точка максимума барьера z_m оказалась связанной с точкой дна ямы z_0 соотношением $(z_m - z_0)/L - 1 = \left[1 + 2/27 \cdot (z_0/L)^2\right]^{1/2}$.

Численная реализация задачи (1)-(2) с потенциалом (3) произведена методом конечных разностей с использованием пакета Visual Fortran 6.0. Были получены зависимости $g(z,t)$ для различных значений параметра D_Z и постоянной температуры $T=300$ К. Уменьшение коэффициента диффузии D_Z от 10^{-10} до 10^{-11} см²/с приводило к резкому изменению кинетики десорбции, включая пространственную релаксацию в области ямы к квазиравновесному состоянию. Аналогичные, хотя и менее заметные трансформации претерпевает график $g(z,t)$ при изменении температуры от 250 до 350 К. Если зона генерации $^1\Delta_g$ -возбуждений приходилась на область барьера потенциала (3), то явно проявлялась следующая тенденция: вначале происходила быстрая (0.1-0.5 мкс) релаксация распределения населенности в область минимума ямы, а затем осуществляется десорбция в режиме, отвечающем теории Крамерса.

Форма импульса кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции $I_{DF}(t)$ адсорбированного красителя определяется, в общем случае, через интеграл от парной функции $g_\Delta(r,t)$ распределения дельта-кислорода по поверхности следующей формулой [1,7-11]:

$$I_{DF}(t) = \varphi p_s K_\Delta \tilde{n}_T(t) \int_R^\infty g_\Delta(r,t) 2\pi r dr. \quad (4)$$

Вероятность $W(t-\tau)$ позволяет осуществить корректное построение парной функции распределения $g_\Delta(r,t)$ молекул $^1\Delta_g(O_2)$ в монослое, относительно центра генерации $^1\Delta_g$ -возбуждения

$$g_\Delta(r,t) = \int_0^t \rho_\Delta(r|t,\tau) W(t-\tau) \left(\frac{dn_\Delta}{dt} \right)_{t=\tau}^+ d\tau, \quad (5)$$

Функция $\rho_\Delta(r,t-\tau)$ в (5) – плотность вероятности обнаружения $^1\Delta_g(O_2)$ -возбуждения в момент t на расстоянии r от точки его рождения в момент τ , при условии достоверного нахождения молекулы в области b -слоя. Она удовлетворяет диффузионному уравнению на плоскости с реакционным слагаемым, отвечающим кросс-аннигиляции возбуждений [1,8]. Решение этого уравнения представляется следующими выражениями

$$\rho_\Delta(r|t,\tau) = G_S(r,r_0|t-\tau) \exp \left[\frac{\tau-t}{\tau_\Delta} - \int_\tau^t \frac{4\pi D_\Delta^{(2)}}{\ln(D_\Delta^{(2)}\tau'/r_0^2)} \tilde{n}_T(\tau') d\tau' \right]; \quad (6)$$

$$G_S(r, r_0 | t) = \frac{1}{4\pi D_{\Delta}^{(2)} t} \exp\left(-\frac{r^2 + r_0^2}{4D_{\Delta}^{(2)} t}\right) I_0\left(\frac{r r_0}{2D_{\Delta}^{(2)} t}\right); \quad (7)$$

$$\tilde{n}_T(t) = \tilde{n}_0 \exp\left[-\frac{t}{\tau_T} - n_{ox} b \int_0^t \frac{4\pi D_{\Sigma}^{(2)}}{\ln(D_{\Sigma}^{(2)} \tau / r_0^2)} d\tau\right]. \quad (8)$$

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. Через временную производную

$$\left(\frac{dn_{\Delta}}{dt}\right)^+ = \left[K_{\Sigma}^{(3)} + \frac{4\pi D_{\Sigma}^{(2)} k b}{\ln(D_{\Sigma}^{(2)} t / r_0^2)}\right] n_{ox}^{(3)} \tilde{n}_T(t) \quad (9)$$

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; k – 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 ($n_{ox} \gg n_{\Delta}$); $\theta = 2r_0^2 / D_{\Delta}^{(2)}$ – начальный временной параметр, задающий отсчет двумерной диффузионной кинетики [8].

При таком подходе учитывается коррелированный характер радиального распределения реагентов на поверхности и наличие десорбционного механизма снижения эффективной численности возбужденных молекул O_2 в монослое. Функция $W(t - \tau)$ является монотонно убывающей, поэтому ее включение в (5) соответствует учету дополнительного расходного канала, роль которого выполняет десорбция.

В цикле обозреваемых работ рассмотрены, также, 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 ап-

проксимация 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.

Таким образом, в работах [7-11] 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.

Специфический случай возникает, когда на межфазной границе газ-твердое тело, или жидкость-твердое тело адсорбированы макромолекулы [12]. 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 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 качестве характерного случая дисперсной системы исследована кинетика кросс-аннигиляции электронных возбуждений в наночайках 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 времязрешенных сигналов кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции органических красителей в пористых оксидах алюминия и кремния при различных давлениях O_2 .

В зеркально-симметричной части кинетической схемы рассмотрены реакции с участием поверхностных экситонов. Произведено расширение модели Кожушнера переноса энергии с участием виртуальных экситонов на двумерный случай. Построена теоретическая модель кинетики кросс-аннигиляции «поверх-

ностный экситон- T-центр» – как зеркальный перенос теории кросс-аннигиляции возбуждений кислородсодержащих объектов на систему квазичастиц. В этом случае формулы (4)-(9) остаются практически неизменными, но под символами с индексом «дельта» следует понимать теперь не характеристики синглетного кислорода, а соответствующие параметры поверхностных T-экситонов. Функция $W(t - \tau)$ в (5) сохраняет прежний смысл, но уже по отношению к поверхностным T-экситонам, способным уйти вглубь подложки и, возвратившись, вновь локализоваться в монослое. При этом формализм (1)-(2) диффузии в потенциале (3) может оказаться по-прежнему действенным, хотя обоснования выбора вида потенциала могут быть расширены.

В доклад 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. Жолудь и А.В. Сидоров. 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 выполнялись благодаря грантам Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 02-03-96467- р2002_урал и № 04-03-97513 р2004_урал_офи), а также Центра по фундаментальным исследованиям в области естественных и точных наук Министерства образования России (проект Е02-3.2-339).

ЛИТЕРАТУРА

1. *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.
2. *Кучеренко М.Г., Кеце Г.А.* Подавление генерации синглетного кислорода мощным лазерным импульсом // *Известия АН. Серия физ.* 1999. -Т.63. - №6. -С. 1149-1154.
3. *Кучеренко М.Г., Кеце Г.А.* Датчик молекулярного кислорода на основе эффекта O₂- индуцированной флуоресценции // *Датчики и системы*. 1999. -№4. -С. 10-14.
4. *Кучеренко М.Г.* Динамика флуктуаций числа молекул в наночайках и кинетика реакций в дисперсных средах // *Вестник Оренбургск. гос. ун-та*. 2000. -№2. -С. 57-64.
5. *Кучеренко М.Г.* Флуктуационная кинетика фотореакций в системе перколяционно - связанных наночаеек // *Вестник Оренбургск. гос. ун-та*. 2001. - №2(8). -С. 89-95.
6. *Кучеренко М.Г.* О кинетике реакции синглетного кислорода с неподвижными сенсбилизаторами // *Химическая физика*. 2001 . -Т .20. -№3. -С. 31-36.
7. *Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М.* Индуцированная колебательными переходами десорбция возбужденных молекул кислорода из поверхностного монослоя // *Вестник Оренбургск. гос. ун-та*. 2001. -№1. - С. 81-87.
8. *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(13). – С. 159-165.
9. *Чмерева Т.М., Кучеренко М.Г., Гуньков В.В.* Кинетика люминесценции адсорбатов, промодулированная десорбцией молекул кислорода из поверхностного монослоя // *Оптический журнал*. 2002. -Т. 69. -№7. –С.5-9.
10. *Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М., Гуньков В.В.* Учет десорбции молекулярного кислорода при анализе люминесцентных сигналов адсорбатов // *Сборник трудов третьей международной конференции «Фундаментальные проблемы оптики-2004».* Конгресс «Оптика –XXI век» / Под ред. В.Г.Беспалова, С.А.Козлова. СПб: СПбГУ ИТМО. 2004. – С. 319-321.
11. *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*. 2005. –Т. 99. -№5. С. 804-809.
12. *Кучеренко М.Г., Степанов В.Н.* Экситонные процессы в полимерных цепях. Оренбург: ОГУ. 2005. -160 с.

Лантух Ю.Д., Кецле Г.А., Пашкевич С.Н., Летута С.Н., Алиджанов Э.К., Раздобреев Д.А. ФОРМИРОВАНИЕ И РЕЛАКСАЦИЯ ГОЛОГРАФИЧЕСКИХ РЕШЕТОК В ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ ПВС И ДНК С ТИАЗИНОВЫМИ КРАСИТЕЛЯМИ

(Оренбургский государственный университет)

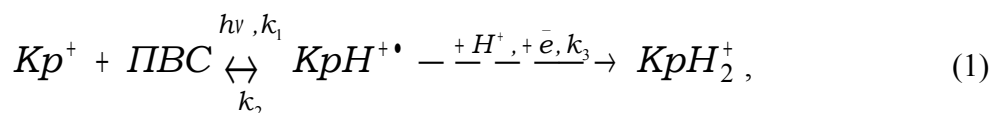
Изучение фотопроцессов, протекающих в системе органический краситель – полимер, имеет важное значение для создания новых материалов с заданными и управляемыми свойствами. Такие материалы, активно трансформирующие энергию светового воздействия и обладающие разрешающей способностью на молекулярном уровне, являются основой для разработки устройств оптоэлектронной техники, носителей для записи оптической информации.

Уникальные фотофизические и фотохимические свойства тиазиновых красителей (метиленового голубого, тионина и др.) [1, 2] являются основой для использования этих красителей в качестве генераторов синглетного кислорода, инициаторов фотополимеризации, светочувствительных компонентов в полимерных регистрирующих средах. Связывание тиазиновых красителей с ДНК позволяет влиять на процессы в клетке, получать пленочные структуры, пригодные для молекулярного конструирования и записи информации [3]. Интерес к тиазиновым красителям связан также с применением последних для сенсibilизации бихромированного желатина к красной области спектра, в частности, к излучению *He-Ne* лазера [4]. Исследованию реакций обесцвечивания тионина (ТН) и метиленового голубого (МГ), сопровождающих запись голограмм, посвящен ряд работ [5-7], однако полной ясности в механизме фотохимических превращений тиазиновых красителей (Кр) до сих пор нет.

Целью настоящей работы являлось исследование особенностей голографической записи в пленках дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) и поливинилового спирта (ПВС).

Ранее [8] нами был предложен механизм фотовосстановления тионина в твердой пленке ПВС под действием *He-Ne* лазера. ПВС, являясь донором электронов, необходимых для фотовосстановления красителя, играет роль кислородонепроницаемой матрицы, что позволяет избежать окисления красителя и продуктов его восстановления. Реакция обесцвечивания метиленового голубого, наряду с фотовосстановлением, включает параллельные процессы деметилирования. Показано, что присутствие в пленках ассоциатов (димеров) красителей существенно влияет на кинетику обесцвечивания.

Предложено процесс фотовосстановления неассоциированного тионина описывать цепочкой реакций [8]:



где Kp^+ – краситель в основном состоянии; $KpH^{+\bullet}$ – протонированный семихинон красителя; KpH_2^+ – протонированная лейкоформа красителя; k_1 – константа скорости образования протонированного семихинона красителя; k_2 – константа скорости регенерации красителя из протонированного семихинона; k_3 – константа скорости образования протонированной лейкоформы красителя.

Добавление в пленки малых количеств глицерина (пластификатора) позволяет управлять соотношением констант скоростей реакционной схемы, и может привести к полному разрушению решеток после окончания записи.

В этой работе в целях проверки предложенного механизма фотовосстановления тионина в матрице ПВХ было проведено исследование кинетики фотообесцвечивания при низкой интенсивности облучающего лазера в образцах с малым значением оптической плотности D_0 красителя, т.е. в оптически тонких слоях ($D_0 \ll 1$). В таких условиях изменение концентрации красителя от времени описывается моноэкспоненциальной зависимостью. Обычное фотометрическое детектирование в данном случае невозможно из-за недостаточной чувствительности. Для исследования кинетики фотообесцвечивания красителя в образце *He-Ne* лазером записывалась амплитудная голограмма-решетка. Описание экспериментальной установки и методики проведения экспериментов изложено в работах [3, 9]. Информация о механизме процесса фотовосстановления красителя содержалась в кинетической кривой формирования голограммы. Кинетика записи голографической решетки исследовалась на начальном участке. В этом случае [9] корень из эффективности голограммы $\eta^{1/2}$ линейно зависит от времени экспозиции.

$$\sqrt{\eta}(t) = 0,57 D_0 k_1 t. \quad (2)$$

Из тангенса угла наклона γ данной прямой к оси времени можно найти константу скорости реакции:

$$k_1 = \text{tg } \gamma / (0,57 D_0). \quad (3)$$

Рассмотренный выше случай имеет место при записи голограмм *He-Ne* лазером с интенсивностью $I_0 \sim 10^{-3}$ Вт/см² (при таких значениях I_0 константа $k_1 \sim 10^{-5}$ с⁻¹) в пленках ТН – ПВХ, пластифицированных глицерином. Пластифицирование полимерной матрицы увеличивает сегментальную подвижность макромолекул, вследствие чего реакция регенерации исходных молекул красителя из семихинона может протекать менее эффективно. Это приводит к уменьшению константы k_2 , а фотообесцвечивание красителя подчиняется закону скорости первого порядка.

На рис. 1 представлена зависимость $\sqrt{\eta} = f(t)$ для пленки ТН – ПВХ – глицерин, с содержанием глицерина 9,5 % (по массе). Достаточно

малая концентрация тионина ($C_{кр} = 2 \cdot 10^{-4}$ г/мл) необходима как для получения оптически тонкого слоя с требуемой толщиной (30 – 50 мкм), так и для избежания влияния на кинетику записи голограммы ассоциатов красителя.

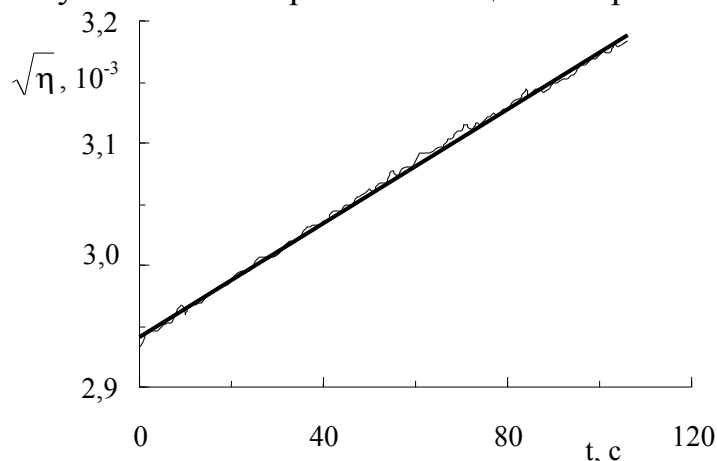


Рис. 1. Кинетическая кривая записи голограммы в пленке ТН – ПВС – глицерин. $C_{кр} = 2 \times 10^{-3}$ г/мл, $C(C_3H_5(OH)_3) = 9,5$ % (по массе), $I_0 = 3,7 \times 10^{-3}$ Вт/см²

Как видно из рис. 3, в данных координатах зависимость $\sqrt{\eta} = f(t)$ описывается прямой линией. Наличие в уравнении прямой свободного члена обусловлено примесью динамической голограммы на триплетных состояниях красителя и рассеянного света. Однако, вследствие того, что за время записи фотохимической голограммы концентрация красителя изменяется незначительно, вклад триплетной голограммы будет неизменен во всем исследуемом диапазоне времени. Отсутствие фазовой составляющей контролировалось зондированием вне полосы поглощения красителя.

Линейный вид зависимости $\sqrt{\eta} = f(t)$ подтверждает предложенный ранее механизм и позволяет определить квантовый выход реакции образования протонированного семихинона тионина в условиях оптически тонкого слоя. Полученное значение квантового выхода $\Phi_{крН} = (4,9 \pm 0,1) \times 10^{-5}$ коррелирует с результатом, рассчитанным из фотометрических данных.

Установлено, что фотохимические голограммы, записанные *He-Ne* лазером в пленках Кр-ПВС-глицерин, самопроизвольно стираются после прекращения записи. Время, за которое происходит исчезновение голографической решетки, зависит от количества пластификатора в образце.

Голограммы, записанные в аналогичных условиях в сухих пленках Кр-ДНК, также подвержены самопроизвольному стиранию [3]. Кинетика стирания фотохимических голограмм подчиняется диффузионным уравнениям, что обусловлено сегментальной подвижностью полимерных цепей. Представлялось интересным исследовать поведение голограмм в пленках Кр-ДНК с добавками воды, которая, с формальной точки зрения, для биополимера также является пластификатором.

На рис. 2 представлены нормированные кинетические кривые эволюции голографических решеток, записанных *He-Ne* лазером ($\lambda = 633$ нм) в пленочных образцах ДНК с МГ (увлажненных и сухих) после прекращения записи.

Временной ход эффективности голограмм, записанных в увлажненных пленках МГ–ДНК, отличается от ожидаемого ускоренного диффузионного разрушения после прекращения записи.

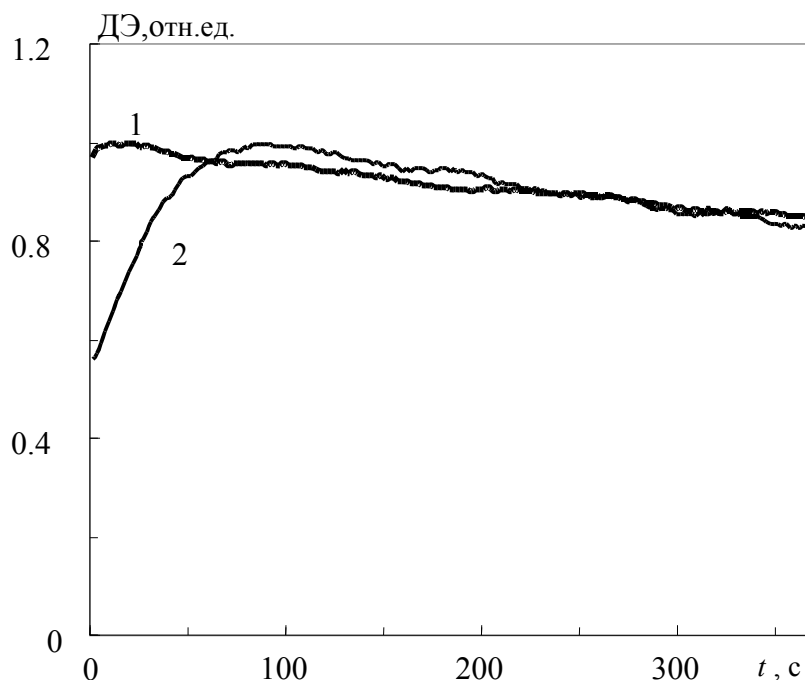


Рис. 2. Нормированные кинетические кривые эволюции голографических решеток, записанных *He-Ne* лазером ($\lambda = 633$ нм) в пленочных образцах ДНК с МГ: 1 – сухая пленка, 2 – увлажненная пленка.

Из рисунка видно, что, в отличие от системы Кр-ПВС-глицерин, система МГ-ДНК демонстрирует качественно иное развитие процесса релаксации голограммы. На начальном участке кривой дифракционной эффективности увлажненной пленки МГ-ДНК имеется заметный рост, свидетельствующий о более сложной роли воды в развитии процесса релаксации голограмм в пленке МГ-ДНК, нежели роль пластификатора в системе Кр-ПВС.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 04-02-96100р2004урал_а.

Литература

1. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1967. 616 с.
2. Кричевский Г.Е. Фотохимические превращения красителей и светостабилизация окрашенных материалов. М.: Химия, 1986. 248 с.
3. Lantukh Yu. D., Ketsle G. A., Letuta S.N., Pashkevitch S.N., Alidzhanov E. K., Ipatov I. V. Holographic Investigation of DNA Activated by Organic Dyes // Proceedings of SPIE. 2004. V. 5447. P. 375-380.
4. Ганжерли Н.М., Денисюк Ю.Н., Коноп С.П., Маурер И.А. Толстослойный бихромированный желатин для голографии, чувствительный в красной области спектра // Письма в Журнал Технической Физики. 2000. Т. 26. вып. 16. С. 22-29.
5. Capolla N., Lessard R. Real time bleaching of methylene blue or thionine sensitized gelatin // Applied Optics. 1991. V. 30. N 10. P. 1196-1200.
6. Гришина А. Д. Механизм фотообесцвечивания метиленового голубого в полимерных пленках // Высокомолекуляр. соединения; Крат. сообщ. 1977. Т. 19. № 3. С. 411-417.
7. Выговский Ю.Н., Драбатурин П.А., Коноп А.Г., Коноп С.П., Малов А.Н. Желатин – глицериновые «красные» регистрирующие системы с метиленовым голубым // Компьютерная оптика. 1998. № 18. С. 133-138.
8. Razdobreev D.A., Lantukh Yu.D., Stryapkov A.V. Investigation of thionine photobleaching under He-Ne laser irradiation // Proceedings of SPIE. 2004. № 5447. P. 380-385.
9. Lantukh Yu.D., Letuta S.N., Pashkevitch S.N., Razdobreev D.A. Holographic recording in solid solutions of methylene blue // Proceedings of SPIE. 2001. № 4644. P. 516-522.

Помазкин В.А. О РАБОТЕ, ЗАТРАЧИВАЕМОЙ НА ПОДЪЕМ ПРЫГАЮЩЕГО ШАРИКА

(Оренбургский государственный университет)

Существует такой класс сбалансированных систем, которые остаются в положении равновесия до той поры, пока внешнее воздействие не заставит их нарушить это состояние неподвижности. Тогда за счет нарушения равновесия сил, тела, составляющие эти системы, придут во взаимное движение и будут совершать затухающие колебания около положения равновесия до той поры, пока диссипативные силы не совершат работу, которая компенсирует то вмешательство, которое совершили внешние силы для того, чтобы вывести систему из положения равновесия. Этот процесс, протекающий от момента однократного воздействия внешних сил на сбалансированную систему, в результате которого она приходит в колебания, до полного восстановления её равновесия (т.е. до полного затухания колебаний) мы будем называть циклом колебаний.

При теоретических расчетах принято считать, что столкновение между твердыми телами происходит всегда по законам абсолютно упругого, или абсолютно неупругого ударов. Если абсолютно неупругий удар на практике зачастую может быть вполне реализован, то абсолютно упругий удар – это физическая абстракция, которая может быть теоретически реализована только при взаимодействии атомов или молекул. При любом реальном ударе тел часть их кинетической энергии всегда превращается в энергию теплового движения молекул этих тел.

Рассмотрим упругое взаимодействие шарика массой m и плиты, расположенной горизонтально, масса которой настолько велика, что в результате столкновения с шариком она остается неподвижной, т.е. ускорением, полученным плитой при этом, можно пренебречь. Когда шарик лежит на поверхности плиты, система "шарик – плита" находится в равновесном состоянии и взаимная механическая энергия системы минимальна. Поднимем шарик на высоту H_0 и, отпустив его, позволим свободно падать под действием силы тяжести. При этом на подъем шарика будет затрачена работа внешних сил, равная:

$$A = mgH_0, \quad (1)$$

где g – ускорение силы тяжести.

В момент удара о плиту шарик будет иметь скорость:

$$V_0 = \sqrt{2gH_0} \quad (2)$$

В силу того, что удар не будет абсолютно упругим, шарик отскочит со скоростью V_1 , меньшей, чем V_0 , и в результате полученного в момент удара импульса сил упругости он поднимется на высоту h_1

$$h_1 = V_1^2 / 2g \quad (3)$$

Далее процесс повторится так, как если бы он упал с высоты h_1 и за счет импульса сил упругости поднялся на высоту h_2 и т.д. Высота, на которую поднимется отскочивший от плиты шарик, будет зависеть не только от H_0 , но и от коэффициента восстановления, который равен

$$\varepsilon = \frac{V_1}{V_0} \quad (4)$$

Или учитывая (2) и (3)

$$\varepsilon = \sqrt{\frac{h_1}{H_0}} \quad (5)$$

Время, в течение которого шарик, уроненный с высоты H_0 , будет подсккивать до полной остановки (время одного цикла колебаний), можно определить следующим образом [1]:

$$T = \sqrt{\frac{2H_0}{g}} \left(\frac{2}{1-\varepsilon} - 1 \right). \quad (6)$$

На протяжении всего этого времени силы упругого взаимодействия шарика и плиты в сочетании с силами гравитации будут выполнять работу по подъему шарика на высоту $h_1, h_2, h_3, \dots, h_n$, где n – число прыжков шарика. Очевидно, что число его подскоков будет зависеть от первоначальной высоты его подъема над поверхностью плиты H_0 , от коэффициента восстановления ε , который определяется упругими свойствами материала, из которого изготовлены взаимодействующие предметы, от чистоты обработки их поверхностей, от формы и устройства взаимодействующих тел и др. Ниже приводим компилятивную таблицу, составленную по результатам измерений разными исследователями коэффициента восстановления ε для некоторых упруго взаимодействующих пар материалов.

Таблица 1.

Взаимодействующие материалы	ε	Источник информации
Алюминий - алюминий	0.23	[2]
Бронза - бронза	0.40	[2]
Чугун - чугун	0.60	[2]
Сталь - сталь	0.70	[2]
Слоновая кость	0.89	[1]
Полистирол - сталь	0.95	[2]

Теннисный мяч	0.71-0.78	[1]
Шарик для пинг-понга "Shiello Brand"	0.78-0.82	Собственные измерения

Если шарик уронить на плиту с высоты H_0 , то он подскочит на высоту h_1 , которая равна

$$h_1 = \varepsilon^2 H_0 \quad (7)$$

Второй, третий, четвертый и т.д. раз он подпрыгнет на высоту $h_2, h_3, h_4 \dots h_n$, где n – число прыжков:

$$\begin{aligned} h_2 &= \varepsilon^2 h_1 = \varepsilon^4 H_0; \\ h_3 &= \varepsilon^6 H_0; \\ h_4 &= \varepsilon^8 H_0; \\ &\dots\dots\dots \\ h_n &= \varepsilon^{2n} H_0 \end{aligned} \quad (8)$$

Тогда суммарная работа, которую совершит система по подъему шарика после того, как мы подняли его на высоту H_0 и отпустили, будет равна:

$$A = mg \sum_{i=1}^n h_i = mg H_0 (\varepsilon^2 + \varepsilon^4 + \varepsilon^6 + \dots + \varepsilon^{2n}) \quad (9)$$

Видно, что сумма в скобках представляет собой убывающую геометрическую прогрессию, первый член которой равен ε^2 , знаменатель прогрессии ε^2 , n – номер члена прогрессии. Тогда, учитывая формулу суммы первых n членов геометрической прогрессии, можем рассчитать зависимость h_r от ε по формуле:

$$h_r = H_0 \varepsilon^2 \frac{(1 - \varepsilon^{2n})}{1 - \varepsilon^2} \quad (10)$$

Результаты расчетов приведены в таблице 2. Видно, что начиная с некоторого рубежного значения $\varepsilon = 0.756$, суммарная работа сил по подъему шарика становится равной той, которую затратили внешние силы на подъем шарика первоначально. То есть, за счет взаимодействия сил упругости и сил гравитации система начинает выполнять работу по подъему шарика большую, чем внешние силы потратили для того, чтобы поднять шарик на высоту H_0 . Начиная со значений $\varepsilon = 0.90$ работа этих сил превысит работу, затраченную внешними силами на инициацию цикла прыжков шарика, более, чем в **два** раза, а начиная с $\varepsilon = 0,95$ (из таблицы 1 видно, что это пара полистирол - сталь) более, чем в **три** раза.

Следует заметить, что аналогичный парадокс можно наблюдать при колебании математического и физического маятников, пружинного маятника и ма-

ятника Максвелла и др. Если декремент затухания невелик, то, уже начиная с четвертого – шестого колебания, суммарная работа сил, затраченная на инициацию колебаний, превысит работу внешних сил, которые первоначально спровоцировали возникновение колебаний в этой системе.

Таким образом, приведенный расчет показывает, что существуют такие системы, которые способны за один цикл колебаний, начинающийся с момента их возникновения под действием внешней силы и продолжающийся до полного их затухания, совершать работу большую, чем внешние силы потратили на иницирование этих колебаний.

Таблица 2

ε	H_0 , см	h_1 , см	h_2 , см	h_3 , см	h_4 , см	h_5 , см	h_6 , см	$\sum h_i$, см	$\frac{\sum h_i}{H_0}$ %
0.74	100	54.76	29.99	8.99	.080	-	-	94.54	94
0.75	100	56.25	31.64	10.01	1.00	-	-	98.90	99
0.756	100	57.15	32.66	10.67	1.14	-	-	100.48	100
0.76	100	57.76	33.36	11.13	1.23	-	-	103.48	103
0.77	100	59.29	35.15	12.35	1.52	-	-	108.31	108
0.78	100	60.84	37.01	13.70	1.87	-	-	113.42	113
0.79	100	62.41	38.59	15.17	2.30	-	-	118.47	118
0.80	100	64.00	40.96	16.78	2.81	-	-	124.55	124
0.81	100	65.61	43.05	18.53	3.43	-	-	130.62	131
0.82	100	67.24	45.21	20.44	4.27	-	-	137.06	137
0.83	100	68.89	47.46	22.52	5.07	0.26	-	144.20	144
0.84	100	70.56	49.79	24.78	6.14	0.37	-	151.64	152
0.85	100	72.25	52.20	27.24	7.42	0.55	-	159.66	160
0.86	100	73.96	54.70	29.92	8.95	0.8	-	168.33	168
0.87	100	75.69	57.28	32.28	10.41	1.08	-	176.74	177
0.88	100	77.44	59.97	35.96	12.83	1.67	-	187.87	188
0.89	100	79.21	62.74	39.36	15.48	2.40	-	199.19	199
0.90	100	81.00	65.61	43.05	18.53	3.43	0.11	211.73	212
0.91	100	82.81	68.57	47.02	22.11	4.83	0.24	225.56	226
0.92	100	84.64	71.63	51.32	26.33	6.23	0.48	241.33	241
0.93	100	86.49	74.80	55.96	31.31	9.80	0.96	259.32	259
0.94	100	88.36	78.08	60.95	37.15	14.81	1.90	280.24	280
0.95	100	90.25	81.45	66.34	44.01	19.40	3.75	306.20	306
0.96	100	92.16	84.93	72.14	52.04	27.08	7.33	322.82	328

ЛИТЕРАТУРА

1. Я.И.Перельман, Занимательная механика, ВАП, Москва (1994), с.96.
2. К.А.Путилов, Курс физики, том 1, Физматгиз (1959), с.116.

Помазкин В.А. О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧАТЬ ДВИЖЕНИЕ ИЗОЛИРОВАННЫХ СИСТЕМ ЗА СЧЕТ ВНУТРЕННИХ СИЛ

(Оренбургский государственный университет)

На протяжении более, чем 300 лет, т.е. со дня обнаружения 3 закона И.Ньютона (1687г.), постулировалось, что внутренние силы не могут приводить к движению изолированной системы в целом. Однако, такое обобщение не всегда корректно и существуют ситуации, при которых выводы из этого закона следует делать с известной долей осторожности.

Рассмотрим абсолютно упругий и абсолютно неупругий удары шарика о стенку. Согласно второму закону Ньютона, импульс силы, передаваемый стенке при абсолютно упругом ударе шарика массой m , летящего со скоростью v перпендикулярно к ней, равен:

$$F_y t_y = mv - (-mv) = 2mv, \quad (1)$$

где t_y – время абсолютно упругого удара.

Импульс силы, передаваемый стенке при абсолютно неупругом ударе

$$F_n t_n = mv - 0 = mv \quad (2)$$

t_n – время абсолютно неупругого удара (см. любой Вузовский учебник по курсу "Общая физика")

То есть разность импульсов сил упругого и неупругого ударов равна:

$$\Delta(Ft) = F_n t_n - F_y t_y = mv \quad (3)$$

Возьмем замкнутую систему, состоящую куба массой M и находящихся внутри его двух шариков одинаковой массы m . Поместим этот куб в начало декартовой системы координат (XYZ) таким образом, чтобы координатные оси совпадали по направлению с ребрами куба. Левую сторону куба (лежащую в плоскости YOZ , т.е. перпендикулярно оси OX) выполним из материала, который обеспечит неупругое столкновение с ней шарика (поглотитель), а правая стенка должна испытывать с шариком упругое столкновение (отражатель). С помощью внутренних сил заставим шарики двигаться вдоль оси X от центра куба в противоположных направлениях. Тогда в результате столкновения шариков с отражателем и поглотителем вся система получит в положительном направлении оси OX , как это следует из формулы (3), не скомпенсированный импульс силы $F_x t_x$, где

$$t_x = \frac{t_n - t_y}{t_y t_y} \quad (4)$$

Сила, действующая в положительном направлении OX на нашу изолированную систему в течение времени t_x , будет равна

$$F_x = \frac{mvt_h t_y}{t_h - t_y} \quad (5)$$

В результате этого вся система получит ускорение в положительном направлении оси OX (в течение времени t_x)

$$W = \frac{F_x}{M} = \frac{mv(t_h - t_y)}{Mt_h t_y} \quad (6).$$

На рис. 1 изображена принципиальная схема установки, которая была создана для проверки нашего предположения.

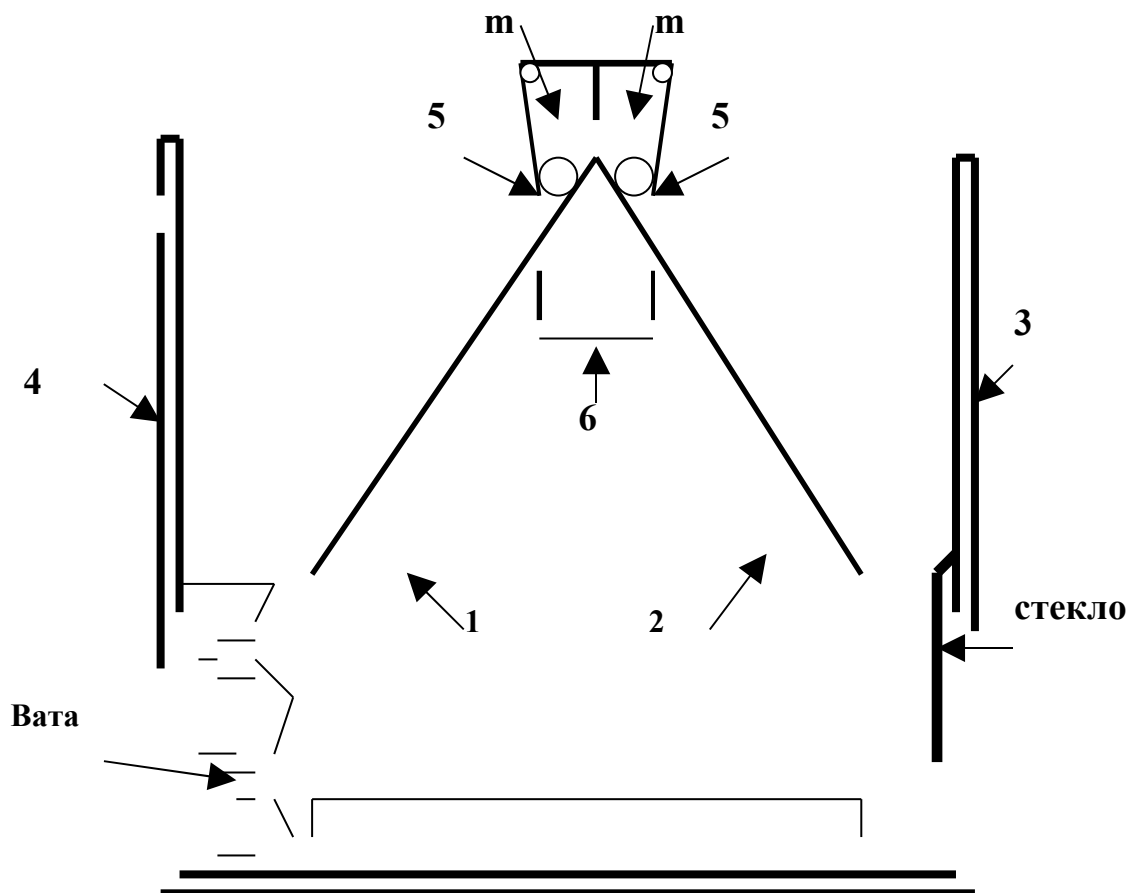


Рис. 1 Принципиальная схема установки для проверки возможности получения движения изолированной системы за счет внутренних сил.

Прибор содержит две наклонные противоположно направленные плоскости 1 и 2, две отражательные стенки - 3 (упругий отражатель, алюминий или стекло) и 4 (неупругий отражатель, поглотитель импульса тела, хорошо разрыхленная медицинская вата), двух одинаковых металлических шариков m , двух

шторок 5, которые фиксировали шарики в верхней части наклонных плоскостей. Обе шторы крепились между собой тонкой ниткой 6. При пережигании нити 6 (см. рис.1), оба шарика m под действием силы тяжести (которая каждый момент времени уравновешивается силой реакции опоры, поэтому замкнутость нашей системы не нарушает) скатываются по наклонным плоскостям 1 и 2 в противоположных направлениях, приобретая в конце пути одинаковые скорости $v_1 = v_2$. Первый шарик ударяется о стенку 3 упруго, а второй о стенку 4 не упруго. В результате этого вся наша система получит не скомпенсированный импульс силы, направленный в сторону упругого удара (в нашем случае вправо). Общеизвестно, что время абсолютно упругого удара имеет порядок 2×10^{-4} секунды. О времени неупругого удара сказать что-либо определенное не представляется возможным. Поэтому, рассчитать ускорение, которое получит наша система в результате единичного акта соударения шариков со стенками, не удастся. Однако, о величине не скомпенсированного импульса силы можно судить по длине пути, который проходит наша система после соударения шариков со стенками 3 и 4. Из формулы (3) видно, что импульс силы будет пропорционален массе шариков. Чтобы проверить это, мы при проведении эксперимента варьировали число шариков от 1 до 5, помещая их перед закрытыми шторками на вершине нашего треугольника (см. рис. 1). Число шариков справа и слева всегда брали одинаковым. Если удары о стенку 3 и о стенку 4 были упругими (убирали вату), или обе стенки были неупругими (помещали вату и справа, и слева), система после удара шариков оставалась неподвижной. Если одна из стенок была "упругой" (отражатель), а другая "неупругой" (поглотитель), то система в целом приходила в движение в сторону отражателя.

На рис. 2 приведена зависимость длины пути, проходимого системой после удара шариков о стенки (S) от числа шариков, участвующих в эксперименте, т.е. от "движущей массы" (m).

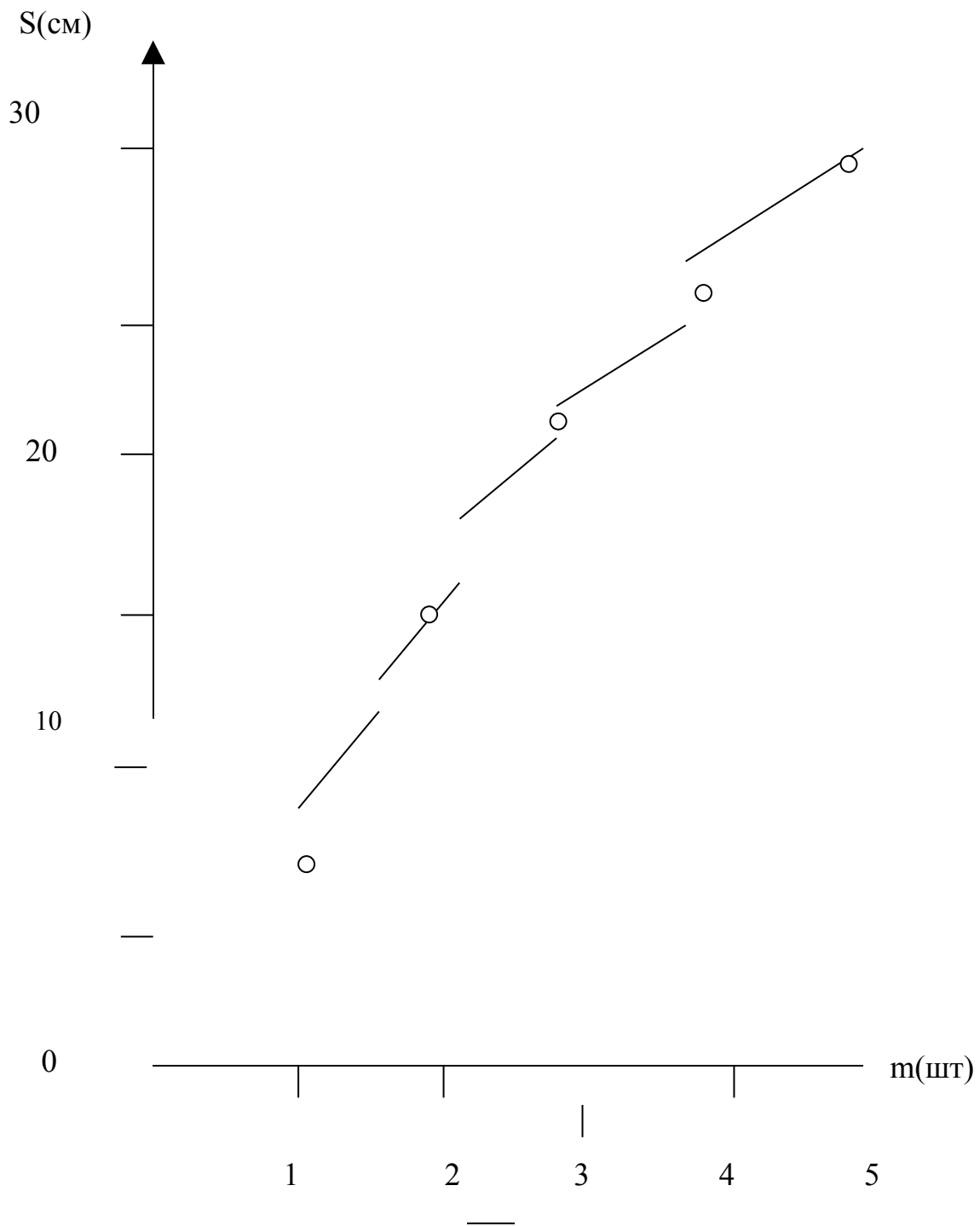


Рис. 2 Зависимость пути, проходимого системой после однократного взаимодействия шариков со стенками (S), от величины движущей массы (m).

Каждая точка – результат статистической обработки 7 измерений. Всего проведено более 300 наблюдений. Видно, что, как того требует расчет, зависимость

S от движущей массы m представляет собой практически линейную зависимость. Это свидетельствует в пользу справедливости наших предположений.

Таким образом, получение движения изолированных систем только за счет внутренних сил – объективная реальность. Подобных способов, позволяющих получать движение изолированной системы под воздействием только внутренних сил, без взаимодействия с окружающей средой и телами, не входящими в эту систему, в настоящее время не существует.

На первый взгляд этому можно противопоставить реактивный способ движения. Однако, любую ракету следует рассматривать как часть изолированной системы, состоящей из корпуса ракеты (массой M) и вылетающих из сопла реактивного двигателя газов (массой m). Однако, поскольку ракета и газы, вылетающие из ее сопла, движутся в противоположных направлениях, то исходя из закона сохранения импульса, центр массы системы "ракета-газы" остается неподвижен. То есть, внутренние силы и в данном случае не приводят к движению изолированной системы в целом.

Рамазанов К.С. НАНОТЕХНОЛОГИИ

(Бугурусланский филиал ГОУ ОГУ)

Последние десять лет бурно развивается область прикладной физики – нанотехнология. Для понятия нанотехнология, пожалуй, не существует исчерпывающего определения, но по аналогии с существующими ныне микротехнологиями следует, что нанотехнологии - это технологии, оперирующие величинами порядка нанометра. Это ничтожно малая величина, в сотни раз меньшая длины волны видимого света и сопоставимая с размерами атомов. Поэтому переход от "микро" к "нано" - это уже не количественный, а качественный переход - скачок от манипуляции веществом к манипуляции отдельными атомами.

Когда речь идет о развитии нанотехнологий, имеются в виду три направления:

- изготовление электронных схем (в том числе и объемных) с активными элементами, размерами сравнимыми с размерами молекул и атомов;
- разработка и изготовление наномашин, т.е. механизмов и роботов размером с молекулу;
- непосредственная манипуляция атомами и молекулами и сборка из них всего существующего.

Реализация всех этих направлений уже началась. Почти десять лет назад были получены первые результаты по перемещению единичных атомов и сборки из них определенных конструкций, разработаны и изготовлены первые наноэлектронные элементы. По оценкам специалистов, уже на рубеже следующего века начнется производство наноэлектронных чипов, например, микросхем памяти емкостью в десятки гигабайт.

Нанотехнологический контроль изделий и материалов, буквально на уровне атомов, в некоторых областях промышленности стал обыденным делом. Реальный пример - DVD-диски, производство которых было бы невозможно без нанотехнологического контроля матриц.

Существующие способы осаждения примесей в полупроводниках (эпитаксии) по литографическим шаблонам уже практически приблизились к своему пределу не только в смысле размеров, но и топологически. Дело в том, что нынешние технологии фотолитографии позволяют изготавливать только планарные структуры - когда все элементы и проводники расположены в одной плоскости. А это накладывает существенные ограничения схемотехнику: наиболее прогрессивные схемные решения не могут быть осуществлены по такой технологии.

В частности, таким образом невозможно воспроизвести нейронные схемы, на которые возлагаются большие надежды. В то же время, сейчас активно развиваются нанотехнологические методы, позволяющие создавать активные элементы (транзисторы, диоды) размером с молекулу и формировать из них многослойные трехмерные схемы. По-видимому, именно микроэлектроника будет первой отраслью, где "атомная сборка" будет осуществлена в промышленных масштабах.

Хотя сейчас в нашем распоряжении и имеются средства для манипуляций отдельными атомами, вряд ли их можно "напрямую" применять для того, чтобы собрать что-либо практически необходимое, уже хотя бы только из-за количества атомов, которые придется "монтировать".

Однако возможностей существующих технологий уже достаточно, чтобы соорудить из нескольких молекул некие простейшие механизмы, которые, руководствуясь управляющими сигналами извне (акустическими, электромагнитными и пр.), смогут манипулировать другими молекулами и создавать себе подобные устройства или более сложные механизмы.

Те, в свою очередь, смогут изготовить еще более сложные устройства и в конце концов, этот экспоненциальный процесс приведет к созданию молекулярных роботов - механизмов, сравнимых по размерам с крупной молекулой и обладающих собственным встроенным компьютером.

Создание молекулярных роботов-врачей, которые "жили" бы внутри человеческого организма, устраняя все возникающие повреждения, или предотвращали бы возникновение таковых, включая повреждения генетические. Прогнозируемый срок реализации - первая половина XXI века.

Достижение личного бессмертия людей за счет внедрения в организм молекулярных роботов, предотвращающих старение клеток, а также перестройки и "облагораживания" тканей человеческого организма. Оживление и излечение тех безнадежно больных людей, которые были заморожены в настоящее время методами крионики. Прогнозируемый срок реализации - третья - четвертая четверти XXI века.

Замена традиционных методов производства сборкой молекулярными роботами предметов потребления непосредственно из атомов и молекул. Вплоть до персональных синтезаторов и копирующих устройств, позволяющих изготовить любой предмет. Первые практические результаты могут быть получены в начале XXI века.

Замена "естественных машин" для производства пищи (растений и животных) их искусственными аналогами - комплексами из молекулярных роботов. Они будут воспроизводить те же химические процессы, что происходят в живом организме, однако более коротким и эффективным путем. Например, из цепочки "почва - углекислый газ - фотосинтез - трава - корова - молоко" будут удалены все лишние звенья. Останется "почва - углекислый газ - молоко (творог, масло, мясо - все, что угодно)". Стоит ли говорить о том, что подобное "сельское хозяйство" не будет зависеть от погодных условий, и не будет нуждаться в тяжелом физическом труде. А производительности его хватит, чтобы решить продовольственную проблему раз и навсегда. По разным оценкам, первые такие комплексы будут созданы во второй - четвертой четвертях XXI века.

Станет возможным "внедрение" в живой организм на уровне атомов. Последствия могут быть самыми различными - от "восстановления" вымерших видов до создания новых типов живых существ, биороботов. Прогнозируемый срок реализации середина XXI века.

Полное устранение вредного влияния деятельности человека на окружающую среду. Во-первых, за счет насыщения экосферы молекулярными робота-

ми-санитарами, превращающими отходы деятельности человека в исходное сырье, а во-вторых, за счет перевода промышленности и сельского хозяйства на безотходные нанотехнологические методы. Прогнозируемый срок реализации середина XXI века.

По-видимому, освоению космоса "обычным" порядком будет предшествовать освоение его нанороботами. Огромная армия роботов-молекул будет выпущена в околоземное космическое пространство и подготовит его для заселения человеком - сделает пригодными для обитания Луну, астероиды, ближайшие планеты, соорудит из "подручных материалов" (метеоритов, комет) космические станции. Это будет намного дешевле и безопаснее существующих ныне методов.

Произойдет переход от ныне существующих планарных структур к объемным микросхемам, размеры активных элементов уменьшаться до размеров молекул. Рабочие частоты компьютеров достигнут терагерцовых величин. Получат распространение схемные решения на нейроноподобных элементах. Появится быстродействующая долговременная память на белковых молекулах, емкость которой будет измеряться терабайтами. Станет возможным "переселение" человеческого интеллекта в компьютер. Прогнозируемый срок реализации первая - вторая четверть XXI века.

За счет внедрения логических наноэлементов во все атрибуты окружающей среды она станет "разумной" и исключительно комфортной для человека. Прогнозируемый срок реализации - после XXI века

Немаловажный интерес в нанотехнологии вызывают квантовые точки.

Квантовые точки представляют собой маленькие, размерами порядка нанометра, "ящики", которые могут задерживать и выпускать электроны. Квантовые точки позволяют изучать обычные квантовые структуры, о которых можно прочесть в учебнике, в лабораторных условиях (например, "частица в ящике") на максимальном пределе нулевого измерения (т.е. никакой периодичности), и изучать необычное поведение, на чем могут быть основаны новые концепции различных устройств. В числе последних, высокоэкономичный квантовый лазер, диоды, излучающие свет, ячейки солнечных батарей и одноэлектронные транзисторы. Таким образом, эта область интересна теоретикам квантовой физики, экспериментаторам в области электроскопии, передачи информации и, вероятно, специалистам в области оптоэлектроники. Фактически, сегодня сложно найти конференцию по физике, химии или материаловедению, одним из ключевых вопросов которых не являлся бы вопрос о квантовых точках

Русинов А.П., Жолудь А.А., Кучеренко М.Г. КИНЕТИКА СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЙ ФОТОХИМИЧЕСКОЙ ЗАПИСИ ФАЗОВЫХ РЕШЕТОК В КИСЛОРОДОПРОНИЦАЕМЫХ ПОЛИМЕРАХ

(Оренбургский государственный университет)

Обсуждаются вопросы записи стационарных фазовых решеток в антраценсодержащих полимерных средах по окислительному механизму. Подробно рассмотрена кинетика диффузионно-контролируемой реакции окисления молекул ароматики синглетным O_2 и влияние на процесс концентрационных и корреляционных факторов взаимного распределения реагентов. Выявлены механизмы искажения профиля решетки и эффект конкуренции центров реакции с центрами кросс-аннигиляции.

Регистрирующие среды, механизмом записи которых служит фотоокисление антрацена, получили широкое распространение в голографии [1]. В качестве примера такой среды может служить реоксан. В этом случае запись решетки осуществляется по следующему механизму: (1) свет поглощается молекулами фотосенсибилизатора (это, как правило, органический краситель с большим квантовым выходом в триплетное состояние); (2) от триплетного (Т) состояния молекулы красителя энергия электронного возбуждения передается молекуле кислорода (кислородное тушение Т-состояния). Далее, возбужденные молекулы O_2 , диффундируя по конденсированной матрице, окисляют молекулы антрацена (А), что приводит к изменению локального показателя преломления среды в зоне реакции. При этом, для записи решеток необходимо чтобы, во-первых, матрица, содержащая краситель и антрацен, была кислородопроницаемой и, во-вторых, молекулы антрацена в матрице были неподвижными. В этом случае, как правило, краситель тоже является неподвижным. В символьном виде данная схема также записывается как двухстадийная: $T + {}^3\Sigma_g^-(O_2) \rightarrow S_0 + {}^1\Delta_g(O_2)$, ${}^1\Delta_g + A \rightarrow AO_2$. Однако, помимо реакции с антраценом и спонтанной дезактивации, возбужденный кислород может вступать в реакцию кросс-аннигиляции с другими Т-центрами по схеме $T + {}^1\Delta_g(O_2) \rightarrow 0$. Таким образом, триплетные состояния красителя выступают не только в качестве источников возбуждения молекул кислорода, но и в качестве центров дезактивации, конкурирующих за вступление в реакцию с молекулами ароматики [2]. Это приводит к нелинейной зависимости скорости и глубины фотореакции от интенсивности накачки.

Для записи голограмм по рассмотренному механизму рядом авторов [1] использовались кислородопроницаемые полимерные слои с производными антрацена (А) – в качестве фотохромного компонента, и ксантеновыми красителями – в качестве фотосенсибилизатора. Регистрация градаций освещенности в этом случае производится в результате окисления молекул ароматики А синглетным кислородом ${}^1\Delta_g(O_2)$, генерация которого обеспечивается безызлуча-

тельной передачей энергии от Т-центров сенсibilизатора. В данной работе исследован эффект обратного влияния активированного кислорода на Т-сенсibilизатор. Он заключался в развитии реакции кросс-аннигиляции возбуждений $T+{}^1\Delta_g(O_2) \rightarrow 0$, которая ограничивает скорость процесса фотоокисления А при увеличении накачки [3]. Как следствие этого может наблюдаться стабилизация или даже падение дифракционной эффективности голограммы по достижении некоторых пороговых значений освещенности, а также искажение профиля решетки [4-7]. Покажем, что нелинейные процессы такого рода существенны для фотохимической записи голограмм лишь в случае выраженной отрицательной корреляции в относительном пространственном Т-А-распределении.

Диффузия молекул синглетного кислорода в полимерной матрице разворачивается на двух характерных пространственных масштабах, существенно различающихся по величине. На микроуровне (и с большим коэффициентом D_m^Δ) происходят блуждания O_2 на расстояния порядка молекулярных размеров или радиусов корреляции R или R_A распределений Т-Т или Т-А. Мезодиффузия (с коэффициентом $D < D_m^\Delta$) развивается уже на масштабе Λ периода решетки, и потребность в ее учете может возникнуть, если Λ не превышает существенно, по порядку величины, характерную диффузионную длину $L \sim \sqrt{D\tau_\Delta}$, где τ_Δ - собственное время жизни ${}^1\Delta_g(O_2)$ -возбуждения. На этом уровне происходит межслойный обмен подвижными частицами. В приближенном описании мы не будем рассматривать диффузионное расплывание концентрационной решетки молекул ${}^1\Delta_g(O_2)$, сконцентрировав внимание на кинетике процессов, имеющих молекулярный масштаб протяженности.

Кинетическое уравнение для плотности вероятности $\rho_\Delta(r, t; \tau | x)$ обнаружения ${}^1\Delta_g(O_2)$ -возбуждения в момент t на расстоянии r от точки его рождения в момент времени τ , в слое пленки полимера с координатой x имеет вид

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_\Delta(r, t; \tau | x) = D_m^\Delta \frac{1}{r} \frac{\partial^2}{\partial r^2} r \rho_\Delta(r, t; \tau | x) - \frac{1}{\tau_\Delta} \rho_\Delta(r, t; \tau | x) - K_\Delta n_T(x, t) \rho_\Delta(r, t; \tau | x) \theta(r - R) - K_A n_A \rho_\Delta(r, t; \tau | x) \theta(r - R_A) \quad (1)$$

$$\rho_\Delta(r, t; 0 | x) = \delta(r) / (4\pi r^2), \quad \rho_\Delta(r \rightarrow \infty, t; \tau | x) = 0.$$

Постоянные K_Δ, K_A - константы скорости кросс-аннигиляции возбуждений и окисления синглетным кислородом антраценоподобного соединения, соответственно. Функция $\theta(r - R)$ в (1) – 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 $R = R_{SS} \sim 40-60 \text{ \AA}$ дистанционной S-S-анниги-

ляции. Аналогичную роль играет и функция $\theta(r - R_A)$, отражающая коррелированное распределение вида Т-А. На основе плотности $\rho_\Delta(r, t; \tau | x)$ может быть сформирована функция локальной концентрации $n_\Delta(x, t)$ синглетного кислорода в слое x

$$n_\Delta(x, t) = n_\Sigma \int_0^\infty \int_0^t \rho_\Delta(r, t; \tau | x) K_{Sm}(\tau) n_T(x, \tau) d\tau 4\pi r^2 dr,$$

где $K_{Sm}(t) = 4\pi r_0 D_m^\Sigma [1 + r_0 / \sqrt{\pi D_m^\Sigma t}]$ – удельная скорость бимолекулярной реакции (в данном случае – кислородного тушения Т-центров) по Смолуховскому. Уравнение для окисляемого компонента А записывается в следующем виде

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} n_A(x, t) &= - K_A n_\Delta(x, t) n_A(x, t) \\ n_A(x, 0) &= n_A. \end{aligned} \quad (2)$$

Для концентрации $n_A^{ox}(x, t) = n_A - n_A(x, t)$ окисленной формы получаем

$$n_A^{ox}(x, t) = n_A \left[1 - \exp\left(- K_A \int_0^t n_\Delta(x, \tau) d\tau\right) \right]. \quad (3)$$

Что касается построения решения кинетического уравнения (1), то в квазилинейном приближении [2] оно может быть получено посредством использования сферической функции Грина $G(r, t - \tau)$, со стартовой точкой в начале координат

$$G(r, t - \tau) = \frac{1}{[2\sqrt{\pi D_\Delta(t - \tau)}]^3} \exp\left[-\frac{r^2}{4D_\Delta(t - \tau)}\right].$$

Учет корреляционных факторов в реакционных членах уравнения (1) может быть произведен методом введения характерных времен запаздывания τ_R и τ_{RA}

$$\begin{aligned} \rho_\Delta(r, t; \tau | x) &= G(r, t - \tau) \times \\ &\times \exp\left[-\frac{t - \tau}{\tau_\Delta} - K_A n_A(t - \tau - \tau_{RA}) - \theta(t - \tau - \tau_R) \int_{\tau + \tau_R}^t K_{Sm}^\Delta(\tau') n_T(x, \tau') d\tau'\right], \end{aligned} \quad (4)$$

причем $\tau_R = R^2 / (6D_m^\Delta)$, $\tau_{RA} = R_A^2 / (6D_m^\Delta)$.

Возникновение окисленной формы А в матрице приводит к локальному изменению показателя преломления $\tilde{n}(x, t)$ в слое x (фазовая запись): $\tilde{n}(x, t) \sim n_A^{ox}(x, t)$. Тогда амплитуда $E^{(1)}(\theta, t)$ электрического поля зондирующего пучка

излучения после рассеяния волны с длиной λ в направлении θ на участке голограммы протяженностью в один период Λ определяется интегралом

$$E^{(1)}(\theta, t) \sim \int_{-\Lambda/2}^{\Lambda/2} E(x) \exp\left\{-i \frac{2\pi}{\lambda} [x \sin \theta - \Lambda \tilde{n}(x, t)l]\right\} dx,$$

в котором $E(x)$ - амплитуда поля падающей волны; $\Delta \tilde{n}(x, t) = \tilde{n}(x, t) - \tilde{n}(0, t)$; l - толщина голограммы. Для времязависящей дифракционной эффективности $\eta_m(t)$ порядка m фазовой решетки получаем [6]

$$\eta_m(t) = \left| \frac{1}{\Lambda} \int_{-\Lambda/2}^{\Lambda/2} \exp\left\{-i \frac{2\pi}{\Lambda} \left[mx - \frac{\Lambda}{\lambda} \Delta \tilde{n}(x, t)l \right]\right\} dx \right|^2. \quad (5)$$

Поскольку пространственное Т-Т-распределение является коррелированным – имеет место «провал» в области тесных Т-Т-пар, эффект конкуренции будет наиболее заметным в случае коррелированного относительного распределения Т-центров и молекул антрацена. В противоположном случае «тесного» взаимного расположения молекул красителя и антрацена реакция окисления будет протекать эффективно, а кросс-аннигиляция не будет играть существенной роли.

Для изучения обсуждаемых эффектов и нахождения динамики профиля фазовой решетки помимо расчетов на основе изложенной аналитической модели (1)-(5) была написана программа прямого численного моделирования и визуализации процесса записи решетки в пленке, содержащей триплетные центры красителя и молекулы антрацена, окисляемые диффундирующим кислородом. Для проведения имитационного моделирования использовалась двумерная матрица-решетка размером 600x600 точек (узлов). Расстояние между соседними точками (пространственный шаг) dx принимался равным 1 нм. Процесс диффузии моделировался последовательными случайными перемещениями молекулы кислорода в любую из соседних точек. Поскольку коэффициент диффузии кислорода в полимерных пленках имеет типичное значение $D=10^{-8}$ см²/с, среднее время dt , за которое молекула O₂ сместится на расстояние dx , равно $dt=dx^2/D=10^{-6}$ с (шаг по времени). Диффузионный поток на границах принимался равным нулю. Программно это легко учитывается как условие зеркального отражения кислорода от границы. Так как пленка на данном масштабе толщин является объемной, мы рассматриваем матрицу как тонкий слой, вырезанный вдоль штриха решетки перпендикулярно поверхности пленки в глубину с шириной $dh=2$ нм поперек штриха. При этом, на каждом из соседних слоев интенсивность накачки изменяется по гармоническому закону. Следовательно, в случае линейного отклика системы на фотовоздействие таким же образом будет меняться и концентрация Т-центров в слое. Вследствие того, что ширина слоя составляет 2 нм, а период решетки порядка 1 мкм, будем считать распределение

молекул в соседних слоях близким, и не будем учитывать «поперечной» диффузии кислорода, считая число ушедших из слоя молекул равным числу пришедших.

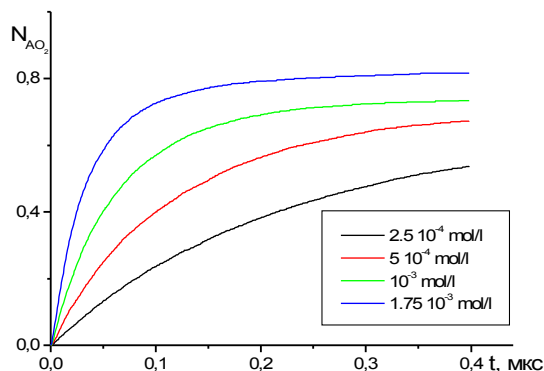


Рис. 1. Кинетика фотоокисления антрацена с концентрацией $c=3 \cdot 10^{-3}$ моль/л в полимерной пленке, активированной Т-центрами с плотностью $n=6 \cdot 10^{-3}$ моль/л при различных концентрациях кислорода.

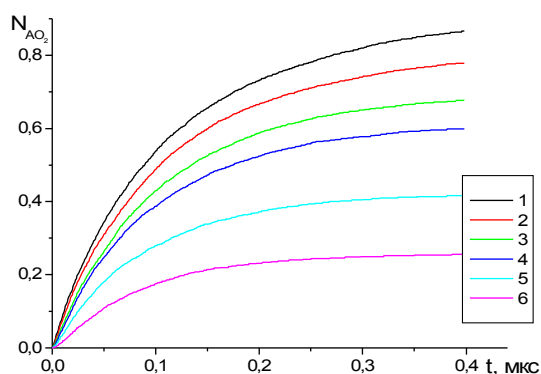


Рис. 2. Кинетика фотоокисления антрацена ($c=3 \cdot 10^{-3}$ моль/л) кислородом с концентрацией $6 \cdot 10^{-4}$ моль/л в полимерной пленке активированной Т-центрами с концентрациями 1 – $2 \cdot 10^{-2}$, 2 – 10^{-2} , 3 – $6 \cdot 10^{-3}$, 4 – $4 \cdot 10^{-3}$, 5 – $2 \cdot 10^{-3}$, 6 – 10^{-3} моль/л.

С помощью программы имитационного моделирования была рассчитана кинетика фотоокисления антрацена в слое с данной концентрацией реагентов. Из рис.1-2 можно видеть, что фотоотклик системы антрацен-краситель в кислородопроницаемом полимере является существенно нелинейным по концентрации всех трех реагентов (кислород, антрацен, эритрозин). Нелинейность фотоотклика проявляет себя как во временной динамике фотореакции (кривая фотоотклика линейна лишь в начальный момент времени, и только затем следует отклонение от линейности и выход на стационарный уровень), так и в пространственном профиле записанной на оксиде антрацена фазовой решетки.

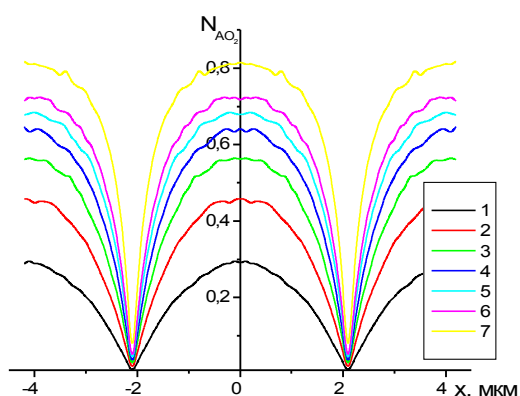


Рис. 3. Профиль решетки из окисленного антрацена $c=3 \cdot 10^{-3}$ моль/л при концентрациях n Т-центров 1 – $1.2 \cdot 10^{-3}$, 2 – $2.4 \cdot 10^{-3}$, 3 – $3.6 \cdot 10^{-3}$, 4 – $4.8 \cdot 10^{-3}$, 5 – $6 \cdot 10^{-3}$, 6 – $7.2 \cdot 10^{-3}$, 7 – $1.2 \cdot 10^{-2}$ моль/л и синусоидальной накачке, концентрация кислорода $c=6 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

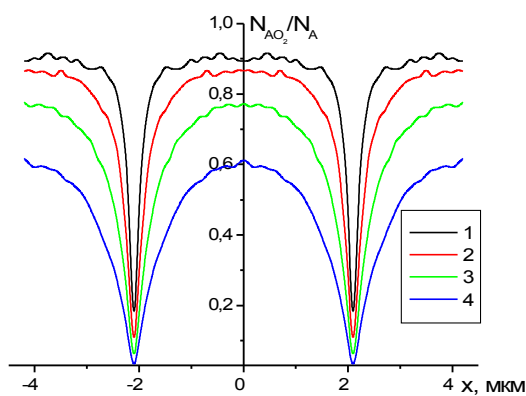


Рис. 4. Профиль решетки из окисленного антрацена с концентрациями 1 – $5 \cdot 10^{-4}$, 2 – 10^{-3} , 3 – $2 \cdot 10^{-3}$, 4 – $4 \cdot 10^{-3}$ моль/л при концентрации Т-центров $n=6 \cdot 10^{-3}$ моль/л и синусоидальной накачке, концентрация кислорода $c=6 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Так, из рис. 1 видно, что увеличение концентрации кислорода влияет только на скорость фотореакции (время выхода на стационарный уровень уменьшается). Из рис. 2 заключаем, что с увеличением концентрации эритрозина и уменьшением концентрации антрацена растет глубина фотореакции (доля прореагировавшего фотохрома) и слабо замедляется скорость процесса окисления. Даже полагая профиль решетки из возбужденных T-центров подобным профилю накачки, т.е. синусоидальным, получаем достаточно сильно искаженный профиль решетки AO_2 . Рис. 3 показывает, что с увеличением концентрации эритрозина усиливаются искажения профиля решетки относительно синусоидального профиля накачки и увеличивается глубина фотореакции. Расчеты дают основания заключить, что с увеличением концентрации кислорода профиль решетки практически не изменяется, увеличивается только глубина фотореакции. Рис. 4 показывает, что, наоборот, с уменьшением концентрации антрацена, искажения профиля решетки относительно синусоидального эталона значительно усиливаются, и также увеличивается глубина фотореакции.

Таким образом, выявлены и продемонстрированы основные нелинейные эффекты формирования сенсibilизированной фотохимической записи, имеющие следующие особенности:

1. Насыщение фотоотклика проявляет себя в характерной динамике процесса и зависимости реакции от концентрации кислорода
2. Конкурирующая с основной реакцией окисления кросс-аннигиляция синглет-возбужденных молекул кислорода проявляется в зависимости выхода фотореакции от концентрации триплетных возбуждений эритрозина.

Использованная для расчетов программа позволяет учитывать пространственные корреляции триплетных центров и молекул антрацена, как и основная теоретическая модель (1)-(5). Физическими причинами подобных корреляций могут выступать пространственные корреляции T-центров вследствие S-S аннигиляции возбуждений-предшественников, или регулярное расположение в пространстве активных участков макроцепей, способных сорбировать молекулы эритрозина и антрацена. С увеличением радиуса корреляции R в распределении T-центров кинетика фотоокисления изменяется: незначительно растет скорость и увеличивается глубина реакции (квантовый выход). Изменения в динамике для амплитудных значений выходного параметра достигают 5-7%. При коррелированном расположении антрацена данный эффект заметно слабее.

Вопрос о роли синглет-возбужденной формы молекулярного кислорода при записи голограмм в жидких растворах биополимеров [8] остается открытым.

Работа поддержана грантом РФФИ_офи (проект № 04-03- 97513).

ЛИТЕРАТУРА

1. Лашков Г.И. Перенос энергии с участием триплетных состояний в фазовой регистрации света // Успехи физ. наук. 1986. -Т. 148. -вып. 3. С. 539-541.
2. Кучеренко М.Г. О кинетике реакции синглетного кислорода с неподвижными сенсбилизаторами // Химическая физика. 2001 . -Т .20. -№3. -С. 31-36
3. Жолудь А.А., Кучеренко М.Г., Русинов А.П. Особенности голографической записи в полимерах с триплетной сенсбилизацией и триплетным фотохромизмом // Тез. докл. Третьей междунаод. научной конфер. «Фундаментальные проблемы физики». - Казань: КГУ. 2005. – С. 72-73.
4. Кучеренко М.Г., Русинов А.П. Оптическая запись нестационарных пространственных структур в системе насыщаемых трехуровневых центров // Квантовая электроника. 2004. –Т. 34. -№8. –С. 458-463.
5. Кучеренко М.Г., Русинов А.П. Дифракционная эффективность нестационарных фазовых решеток в системе трехуровневых центров // Труды третьей международной конференции «Фундаментальные проблемы оптики». С.-Петербург. 2004. СПб: СПбГУ ИТМО. –С. 214-216.
6. Кучеренко М.Г., Русинов А.П. Запись и распад нестационарных решеток в системе насыщаемых трехуровневых центров // Оптика и спектр. 2004. –Т.97. -№6. –С. 1026-1033.
7. Kucherenko M.G., Rusinov A.P. Photo-thermal response in three-level mediums dynamics // In Technical Digest International Conference Coherent and Nonlinear Optics 2005 and International Conference on Lasers, Applications, and Technologies ICONO/LAT 2005, St-Petersburg, Russia, P. IFM10 (2005).
8. Кучеренко М.Г., Степанов В.Н., Жолудь А.А., Русинов А.П. Голографические методы регистрации распределений длин фрагментов при лазерной деструкции ДНК и релаксационных процессов в ДНК-конденсатах // III Съезд биофизиков России. Тез. докл. Воронеж. ИПФ «Воронеж». 2004. -Т.1. -С. 147-149.

Рыскалиев Ж. И. ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ КАЛУЦЫ И ВЕЙЛЯ К РАЗРЕШЕНИЮ ПРОБЛЕМЫ ЕДИНОЙ ТЕОРИИ ПОЛЯ

(ЗКГУ им. М Утемисова)

Калибровочная инвариантность

Раскроем понятие потенциала поля. Действие для частицы, движущейся в заданном электромагнитном поле, складывается из двух частей: из действия

$$S = -mc \int_a^b ds \quad (1) \text{ описывающего взаимодействие частицы с полем и}$$

$$- \frac{e}{c} \int_a^b A_i dx^i \quad (2),$$

которая определяет свойства поля, характеризуемая 4-вектором A_i , так называемым 4-потенциалом, три пространственные компоненты 4-вектора A_i образуют трехмерный вектор A , называемый *векторным потенциалом* поля, временную компоненту называют *скалярным потенциалом*; обозначим ее как $A^0 = \varphi$, где функция A_i берутся в точках мировой линии частицы. Множитель $1/c$ введен здесь для удобства. Таким образом

$$A^i = (\varphi, A) \quad (3)$$

При этом скалярный потенциал не меняется, а векторный меняет знак, т.е.

$$\varphi \rightarrow \varphi, \quad A \rightarrow -A$$

Если заданы потенциалы A и φ , то этим согласно

$$E = -\frac{1}{c} \frac{\partial A}{\partial t} - \text{grad} \varphi, \quad H = \text{rot} A \quad (4)$$

вполне однозначно определены E и H , а значит и поле. Однако одному и тому же полю могут соответствовать различные потенциалы. Чтобы убедиться в этом, прибавим к каждой компоненте потенциала A_k величину $-\frac{\partial f}{\partial x^k}$, где f – произвольная функция от координат и времени.

Тогда потенциал A_k переходит в

$$A'_k = A_k - \frac{\partial f}{\partial x^k} \quad (5)$$

Если вместо 4-мерного потенциала ввести векторный и скалярный и вместо координат x^i – координаты ct, x, y, z , то 4 равенства (5) можно записать в виде

$$A' = A + \text{grad} f, \quad \varphi' = \varphi - \frac{1}{c} \frac{\partial f}{\partial t} \quad (6)$$

Легко убедиться, что электрическое и магнитное поля, определяемые равенствами (4) не изменяется при подстановке вместо A и φ потенциалов A' и φ' , определенных согласно (5).

Таким образом преобразование потенциалов (5) не изменяет поля. Потенциалы определены поэтому не однозначно – векторный определен с точностью

до градиента произвольной функции и скаляр – с точностью до произвольной по времени от той же функции.

В частности, к векторному потенциалу можно добавить рассматриваемый постоянный вектор, а к скалярному потенциалу – рассмотренную постоянную.

Это видно и непосредственно из того, что в определении E и H входят только производные A и φ , и поэтому прибавляется к последнему постоянных не влияет на напряженность поля.

Описываемая неоднозначность потенциалов дает всегда возможность выбрать их так, чтобы они удовлетворяли одному произвольному дополнительному условию – одному, так как мы можем произвольно выбрать одну функцию f в (6). В частности, всегда можно выбрать потенциалы поля так, чтобы скалярный потенциал φ был равен нулю. Сделать же векторный потенциал равным нулю вообще говоря, невозможно, так как условия $A=0$ представляет собой 3 дополнительных условия (для трех компонент A).

Выведем тензор электромагнитного поля.

Не будем рассматривать вывод уравнения движения заряда в поле (исходит она из функции Лагранжа), а перейдем к выводу антисимметричного тензора электромагнитного поля. Принцип наименьшего действия гласит

$$\delta S = \delta \int_a^b \left(-mc ds - \frac{e}{c} A_i dx^i \right) \quad (1)$$

Замечая, что $ds = \sqrt{dx_i dx^i}$, находим (пределы интегрирования a и b мы будем ниже для краткости опускать):

$$\delta S = \int \left(mc \frac{dx_i \delta x^i}{ds} + \frac{e}{c} A_i d\delta x^i + \frac{e}{c} \delta A_i dx^i \right) = 0 \quad (2)$$

Первые два члена в подынтегральном выражении проинтегрировать по частям. Кроме того, в первом члене введем 4-скорость $dx_i / ds = u_i$.

Тогда

$$\int \left(mc du_i + \frac{e}{c} \delta x^i dA_i - \frac{e}{c} \delta A_i dx^i \right) - \left(mc u_i + \frac{e}{c} A_i \right) \delta x^i = 0 \quad (3)$$

Второй член этого равенства равен нулю, так как интеграл варьируется при заданных значениях координат на пределах. Далее,

$$\delta A = \frac{\partial A_i}{\partial x^k} \delta x^k, \quad dA = \frac{\partial A_i}{\partial x^k} dx^k \quad (4)$$

и поэтому

$$\int \left(mc du_i + \frac{e}{c} \frac{\partial A_i}{\partial x^k} \delta x^i dx^k - \frac{e}{c} \frac{\partial A_i}{\partial x^k} dx^i \delta x^k \right) = 0 \quad (5)$$

Напишем в первом члене $du_i = \frac{du_i}{ds} ds$, во втором и третьем $dx_i = u^i ds$ кроме того, в третьем члене поменяем местами индексы i и k (это ничего не изменит, так как по значкам i и k производится суммирование). Тогда

$$\int \left[mc \frac{du_i}{ds} - \frac{e}{c} \left(\frac{\partial A_i}{\partial x^k} - \frac{e}{c} \frac{\partial A_i}{\partial x^k} \right) u^k \right] \delta x^i ds = 0 \quad (6)$$

Ввиду произвольности δx^i отсюда следует, что подынтегральное выражение равно нулю:

$$mc \frac{du_i}{ds} = \frac{e}{c} \left(\frac{\partial A_i}{\partial x^k} - \frac{e}{c} \frac{\partial A_i}{\partial x^k} \right) u^k \quad (7)$$

Введем обозначение:

$$F_{ik} = \frac{\partial A_i}{\partial x^k} - \frac{\partial A_k}{\partial x^i} \quad (8)$$

Антисимметричный тензор F_{ik} называется тензором электромагнитного поля.

А теперь рассмотрим как интерпретирует Вейль и Калуца в своих 5-мерных теориях эти потенциалы. Коротко остановимся на этих теориях.

Пятимерные пространства

Вейль

Желание свести гравитационное и электромагнитное поля в одно единое по своей сущности поле в последние годы владеет умами теоретиков.

Навстречу этим идет математическое открытие, сделанное Леви-Чивитой и Вейлем: тензор кривизны Римана, имеющей фундаментальное значение для ОТО, наиболее естественным путем можно получить с помощью «параллельного переноса» векторов («аффинная связь»):

$$\delta A^\mu = -\Gamma_{\alpha\beta}^\mu A^\alpha dx^\beta \quad (1)$$

Этот закон сводится к формуле $ds^2 = g_{\mu\nu} dx^\mu dx^\nu$

Если постулировать, что длина вектора при параллельном переносе не меняется; однако этот шаг не является логически необходимым.

Впервые Г.Вейль, построившей на нем обобщение римановой геометрически, которое по его мнению, содержало теорию электромагнитного поля. Вейль придает инвариантный смысл не длине линейного элемента ds или вектора, а только отношению длин двух линейных элементов или векторов, исходящих из первой точки.

Параллельный перенос должен быть таким, чтобы это отношение сохранялось. Основу этой теории можно назвать полуметрической.

Зная работы Гаусса по описанию 2-мерных искривленных поверхностей, он обобщил его метод на случай “трехкратно-протяженного” многообразия, т.е. на 3-мерное (и далее на n -мерное) пространство. Видимо это был первый пример плодотворности увеличения размерности на единицу.

Согласно Риману, геометрия основывается на следующих двух положениях:

1). Пространство есть n -мерный континуум, многообразии точек которого всюду допускает представление посредством набора трех координат x_1, x_2, x_3 .

2) (Теорема Пифагора). Квадрат ds^2 расстояния между двумя бесконечно близкими точками

$$P = (x_1, x_2, x_3) \quad \text{и} \quad P = (x_1 + dx_1, x_2 + dx_2, x_3 + dx_3) \quad (2)$$

есть (в произвольных координатах) квадратичная форма размерностей координат

$$ds^2 = \sum_{ik} g_{\mu\nu} dx^\mu dx^\nu \quad (g_{ki} = g_{ik}) \quad (3)$$

второе положение кратко выражается так: пространство есть метрический континуум. Вполне духа современной математики и физики, требующей близкодействия, мы принимаем, что теорема Пифагора строго выполняется лишь для бесконечно малых областей.

Так как в теории Вейля рассматривается параллельный перенос векторов, то совокупность векторов в точке P можно назвать векторным пространством в точке P .

Оно обладает свойствами:

- линейности, или аффинности, т.е. при умножении вектора на число в P на число и при сложении двух таких векторов всегда снова получается некоторый вектор P ;

- метричности, т.е. каждым двум векторам ξ и η с компонентами ξ^i и η^i .

Инвариантным образом сопоставляется скалярное произведение

$$\xi \eta = \eta \xi = \sum_{ik} g_{ik} \xi^i \eta^i \quad (4)$$

отвечающей симметричной билинейной форме типа (3).

Правда при нашем подходе эта форма определена лишь с точностью до остающегося произвольного положительного коэффициента пропорциональности.

Если многообразие точек пространства представляется координатами x_i , то метрикой в точке P определяется лишь отношение компонент g_{ik} . И прямой физический смысл имеют лишь отношения компонент g_{ik} . Уравнению

$$\sum_{ik} g_{ik} dx_i dx_k = 0 \quad (6)$$

в данной начальной точке P удовлетворяют те бесконечно близкие соседние точки P' в которые приходит испущенный из P световой сигнал точки.

Перенос вектора ξ^i в точке P переходят в точку P' $\xi^i + d\xi^i$

Компоненты которого линейно зависят от ξ^i

$$d\xi^i = - \sum_r d\gamma_r^i \xi^r \quad (7)$$

Коммутативность векторов означает, что $d\gamma_r^i$ должны быть линейными дифференциальными формами:

$$d\gamma_r^i = \sum_s d\Gamma_{rs}^i dx_s \quad (8)$$

Коэффициенты которых обладают свойством

$$\Gamma_{sr}^i = \Gamma_{rs}^i \quad (9)$$

Если два вектора ξ^i и η^i в точке P при параллельном переносе в точку P' переходят в векторы $\xi^i + d\xi^i$ и $\eta^i + d\eta^i$, то согласно аффинности величина

$$\sum_{ik} (g_{ik} + dg_{ik})(\xi^i + d\xi^i)(\eta^k + d\eta^k) \quad \text{должны быть пропорционально величине}$$

$$\sum_{ik} g_{ik} d\xi^i d\eta^k$$

Примем, что коэффициенты пропорционально бесконечно мало отличается от 1 и равен $1 + d\varphi$, а операция опускания индекса определим, как обычно, формулой

$$a_i = \sum_k g_{ik} a^k \quad (10)$$

$$dg_{ik} - (d\gamma_{ki} + d\gamma_{ik}) = g_{ik} d\varphi \quad (11)$$

$$d\varphi = \sum_i d\varphi_i dx_i \quad (12)$$

то уравнение (6) и уравнение

$$\Gamma_{i>kr} \Gamma_{k>ir} = \frac{\partial g_{ik}}{\partial x_r} - g_{ik} \varphi_r \quad (13)$$

Вместе с условиями симметрии (5) дает однозначно величины Γ . Итак, внутренняя связь мер пространства зависит, кроме квадратичной формы (2) (определенной с точностью до произвольного коэффициента пропорциональности), также и от линейной формы (12). Не изменяя систему координат, заменим g_{ik} на λg_{ik} ; тогда величины $d\gamma_{ik}^i$ не изменяется, но у $d\gamma_{ik}^i$ появляется множитель λ , а dg_{ik} перейдет в $\lambda dg_{ik} + g_{ik} d\lambda$. Уравнение (11) показывает, что при этом $d\varphi$ перейдет в

$$d\varphi + \frac{d\lambda}{\lambda} = d\varphi + d \ln \lambda \quad (14)$$

Таким образом в линейной форме $\sum_i d\varphi_i dx_i$ не остается неопределенного коэффициента пропорциональности, который можно было бы зафиксировать произвольным выбором масштаба, но соответствующая степень произвола вносится аддитивным полным дифференциалом. С точки зрения, аналитического описания геометрической формы

$$g_{ik} dx_i dx_k, \varphi_i dx_i \text{ эквивалентны формам } \lambda g_{ik} dx_i dx_k, \varphi_i dx_i + d \ln \lambda$$

где λ - произвольная положительная функция точки. Поэтому инвариантный смысл имеет лишь антисимметричный тензор с компонентами

$$F_{ik} = \frac{\partial \varphi_i}{\partial x_k} - \frac{\partial \varphi_k}{\partial x_i} \quad (15) \text{ т.е. форма } F_{ik} dx_i dx_k = \frac{1}{2} F_{ik} \Delta x_{ik} \quad (16)$$

билинейно зависящая от двух произвольных сдвигов dx и δx в точке P или лучше от элемента поверхности, натянутого на эти два сдвига с компонентами

$$\Delta x_{ik} = dx_i \delta x_k - dx_k \delta x_i$$

Прежняя теория в которой элемент длины произвольно выбранный в некоторой точке можно переносить во все точки пространства параллельно самому себе независимо от пути переноса получается здесь как частный случай, когда компоненты g_{ik} можно определить абсолютно в том смысле, что величины φ_i обращается в нуль. Тогда компоненты Γ_{rs}^i становится не чем иным как трехиндексовыми символами Кристоффеля. Инвариантное условие необходимо и достаточное для того, что реализуется этот случай, сводится к равенству нулю тензора F_{ik} .

Теперь само собой напрашивается истолкование в геометрии мира величины φ_i как 4-потенциала, а тогда F , следовательно, как напряженности электромагнитного поля.

Калуца

Вейль и Эддингтон пытались достигнуть этого обобщения геометрии Римана, используя некоторое общее выражение для параллельного переноса вектора. Калуца напротив, пошел принципиально другим путем.

Он оставил метрику Римана и воспользовался пятимерным континуумом, который он сводил до некоторой степени к 4-мерному континууму при помощи условия “цилиндричности”.

Можно сказать, что они пришли разными путями к одному выводу.

Коротко остановимся на теории Калуцы

1. Рассмотрим пятимерное пространство ($4+1$ измерение) с метрикой

$$d\sigma^2 = \gamma_{\mu\nu} dx^\mu dx^\nu \quad (1)$$

2. Предположим, что пространство «цилиндрическое» по отношению к определенному векторному полю. Аналитически, это означает следующее, Существует контравариантный вектор A^ν , такой что, если τ - бесконечно малая постоянная, то $\delta x^\nu = \tau A^\nu$ (2)

есть малое смещение точек пространства. Линейный элемент не должен менять своей длины определенной формулой (1), если его концы смещаются согласно соотношению (2). Это условие выражается уравнением

$$\gamma_{\mu\nu} A^\sigma + \gamma_{\mu\sigma} A_{\nu;\sigma} + \gamma_{\nu\sigma} A_{\mu;\sigma} = 0 \quad (3a)$$

Нетрудно доказать инвариантный характер этого уравнения. Полагая

$$\gamma_{\mu\sigma} A^\sigma = A_\mu, \text{ получаем } A_{\mu;\nu} = A_{\nu;\mu} - A^\sigma (\gamma_{\mu\sigma;\nu} + \gamma_{\nu\sigma;\mu} + \gamma_{\mu\nu;\sigma}) = 0 \quad (3б) \text{ или}$$

$$\{A_{\mu;\nu} - A_{\nu;\mu} - A_\sigma \Gamma_{\mu\nu}^\sigma\} + \{A_{\nu;\mu} + A_\sigma \Gamma_{\nu\mu}^\sigma\} = 0 \quad (3в)$$

где Γ_{ik}^λ - символы Кристоффеля второго рода. В терминах абсолютного тензорного исчисления уравнения (3в) имеет вид

$$A_{\mu;\nu} + A_{\nu;\mu} = 0 \quad (3)$$

Из уравнения (3) следует, что $\gamma_{\mu\nu} A^\mu A^\nu$, т.е. норма A^μ постоянна вдоль линий, к которым A^μ является касательным, умножая уравнение (3) на $A^\mu A^\nu$, получаем

$$A^\nu A^\mu A_{\mu;\nu} + A^\mu A^\nu A_{\nu;\mu} = A^\nu (A^\mu A_\mu)_{;\nu} = 0 \quad (4)$$

3. Теория Калуцы налагает на векторное поле A^μ другое ограничение помимо выраженного в уравнении (3); линии, к которым поле A^μ является касательным (“A” - линии), должны быть геодезическими. Аналитически это означает, что линии, определяемая уравнением

$$\frac{\partial x^\nu}{\partial \sigma} = \lambda A^\nu \quad (5), \text{ где } \frac{1}{\lambda^2} \text{ равно норме } A, \text{ удовлетворяет уравнению}$$

$$\frac{\partial^2 x^\nu}{\partial \sigma^2} + \Gamma_{\alpha\beta}^\nu \frac{dx^\alpha}{d\sigma} \frac{dx^\beta}{d\sigma} = 0 \quad (6a) \text{ или, согласно (5), } \frac{\partial \ln \lambda}{\partial x^\alpha} A^\alpha A^\nu + A^\alpha A_{;\alpha}^\nu = 0 \quad (6б)$$

Первый член этого уравнения благодаря соответственно (4) обращается в нуль ($\frac{\partial \ln \lambda}{\partial x^\alpha} A^\alpha$ – производная функции от нормы A , по направлению A). Поэтому

$$A^\alpha A_{;\alpha}^\nu = 0 \text{ (6в) или } A^\alpha A_{\nu;\alpha} = 0 \text{ (6в)}$$

Из уравнения (3), следует

$$A^\alpha A_{\alpha;\nu} = \frac{1}{2}(A^\alpha A_\alpha)_{;\nu} = 0 \text{ (6)}$$

Это означает, что норма A постоянна не только вдоль A -линий, но и во всем пространстве. Таким образом, мы характеризуем структуру пространства в теории Калуцы.

Замечание. Из “цилиндричного” характера пространства следует существование вектора A , симметричное произведение которого обращается в нуль. Но остаются антисимметричные A_μ , которые в теории Калуцы представляют электромагнитное поле.

Специальная система координат

Рассмотрим четырехмерную поверхность, из A -линий один и только один раз. Введем на этой поверхности 4 координаты x^α ($\alpha = 1, \dots, 4$) и положим, что координата $x^0 = 0$ на этой поверхности. через каждую точку поверхности проходит A -линий, на которой одно из двух направлений выбирается в качестве положительного; этот выбор должен быть одинаков во всех A -линиях, вычисленное с помощью формулы (1), отправляясь из начальной 4-мерной поверхности $x^0 = 0$; знак определяется по выбранному направлению.

поэтому на x^0 -линии

$$x^0 = \int_0^{x^0} \sqrt{\gamma_0^0} dx^0 \text{ (7а)}$$

в силу последнего соотношения во всем пространстве

$$\gamma_0^0 = 1 \text{ (7)}$$

так как абсолютное значение A всегда равна единице, мы имеем

$$\gamma_0^0 A^0 A^0 = 1 \text{ (8а) или } A^0 = 1 \text{ (8)}$$

Поскольку благодаря выбору нашей системы координат $A^1 = A^2 = A^3 = A^4 = 0$. Отсюда и из уравнения (3а) получаем условие цилиндричности

$$\gamma_{\mu\nu;0} = 0 \text{ (9)}$$

Поскольку вообще

$$A_\mu = \gamma_{\mu\nu} A^\nu$$

в специальной системе координат $A_m = \gamma_{0m}$, $A_0 = \gamma_{00} = 1$ (10)

Ни одна из компонент A_μ , в силу соотношения (9) не зависит от x^0 .

Поэтому в антисимметричных производных

$$A_{\mu\nu} = A_{\mu;\nu} - A_{\nu;\mu}$$

все компоненты с одним из индексов, равным нулю, тождественно обращаются в нуль.

В нашей специальной системе координат структура пространства описывается десятью функциями γ_{mn} и четырьмя функциями $\gamma_{0m}(A_m)$, которые не зависят от x^0 . Здесь возникает вопрос, какие преобразования координат еще разрешены при сохранении нашей специальной системы координат.

а) координаты x^a были выбраны произвольно на 4-мерной поверхности (x^0). Поэтому еще допустимы следующие преобразования:

$$\bar{x}^a = \bar{x}^a(x^1, \dots, x^4)$$

$$\bar{x}^0 = x^0 \quad (11)$$

Мы назовем их 4-преобразованиями.

б) 4-мерная поверхность была выбрана произвольно. Ее можно заменить на другую поверхность, не меняя координат x^a , отвечающих A -линиям.

Соответствующие преобразования будут

$$\bar{x}^a = x^a$$

$$\bar{x}^0 = x^0 + f(x^1, \dots, x^4) \quad (12)$$

Мы назовем его 0-преобразованием

Величины γ_{mn} ведут себя при 4-преобразовании как 4-мерный тензор, а A_n ($= \gamma_{0n}$) - как 4-вектор. При 0-преобразовании получаем

$$\bar{A}_m = A_m - \frac{\partial f}{\partial x^m} \quad (13)$$

$$\bar{\gamma}_{mn} = \gamma_{mn} = \gamma_{0m} \frac{\partial f}{\partial x_0^n} - \gamma_{n0} \frac{\partial f}{\partial x^m} + \frac{\partial f}{\partial x^m} \frac{\partial f}{\partial x^n} \quad (14)$$

Вместо величин γ_{mn} , которые не инвариантны относительно

0-преобразования (согласно 14), мы введем новые величины g_{mn} , рассуждая следующим образом. Пусть два бесконечно близкие A -линии L и L' проходят через две бесконечно близкие точки P и P' . Между L и L' существует экстремальное расстояние благодаря существованию метрики. Это расстояние определяется формулой

$$g_{\mu\nu} = \gamma_{\mu\nu} - A_\mu A_\nu \quad (15)$$

Определяя таким образом величины $g_{\mu\nu}$ является компоненты пятимерного тензора. В специальной системе координат не обращается в нуль лишь те его компоненты у которых нет нулевого индекса, т.е. его компонентами является лишь g_{mn} . Компоненты g_{mn} ведут себя как 4-мерный тензор при 4-преобразовании и инвариантны относительно 0-преобразования.

Поэтому весьма естественно выбрать в качестве переменных поля в специальной системе координат g_{mn} и A_m ; g_{mn} - компоненты физического метрического тензора. Относительно 0-преобразования инварианты антисимметричного производные от A_m (т.е. $A_{m,n} - A_{n,m}$), но не сами компоненты A_m . Это отвечает тому факту, что электромагнитные потенциалы лишь определены лишь с точностью до аддитивных членов - градиентов произвольной функций.

Исследовав теории по пространствам Вейля и Калуцы, прихожу к следующему выводу:

Теорема. Инвариантное условие необходимо и достаточно для того, чтобы сводился равенство к нулю тензора F_{ik} .

Теорема. Пятимерное пространство эквивалентно 4-мерному с метрическим тензором (g_{mn}) и векторным полем A_m , определенными с точностью только до аддитивных градиентов произвольных функций.

Список использованной литературы

1. А.Эйнштейн Сборник научных трудов, Т.2.М.: Наука, 1966
2. А.Эйнштейн и теория гравитации, Сборник статей, М.: Мир, 1979
3. Баимбетов Ф.Б., Борискин А.Ф., Мурзагалиев Г.Д. Математический аппарат электродинамики Алматы: Қазақ университеті, 1999 г.
4. Владимиров Ю.С. Пространство-время: явные и скрытые размерности, М.: Наука, 1989
5. Зоммерфельд А., Электродинамика, М.: 1958 г.
6. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Курс теоретической физики. Т.2. Теория поля, - М.: Наука, 1973
7. Философский словарь

Савченков Э.А. ПАРАМЕТР ПОВРЕЖДАЕМОСТИ И КЛАСТЕРНЫЙ МЕХАНИЗМ ВОДОРОДНОЙ ХРУПКОСТИ СТАЛИ

(Оренбургский государственный университет)

Результаты экспериментального исследования кинетики (синергетики) влияния диффузионного водорода на механические свойства стали в обобщенном виде представляет феноменологический закон водородной повреждаемости: понижение сопротивления стали отрыву (микросколу) $\Delta S/S$, отнесенное к функции концентрации (активности) $\Gamma(c)$ водорода в металле, определяет структурно-чувствительную характеристику (ω) материала – параметр его водородной повреждаемости (ПВП) [1]:

$$\omega = (\Delta S/S)/\Delta\Gamma(c) \quad (1)$$

В работе [1] выполнен термодинамический анализ соотношения (1), которое рассмотрено также с позиций современной структурной и кинетической теорий физики пластической деформации и разрушения. Установлено, что ПВП определяет работу микродеформации и разрушения материала в локальной области $V_{акт}$ металл-водородного взаимодействия (работа образования субмикротрещины):

$$\omega = \kappa T / \sigma V_{акт} \quad (2)$$

Водород в металле индуцирует локальные микронапряжения $\Delta\sigma$:

$$\Delta\sigma \cdot V_{акт} = \kappa T \cdot \Delta\Gamma(c), \quad (3)$$

где κT - характерная тепловая энергия атомов; $\kappa T \cdot \Gamma(c)$ - потенциал (статистическая сумма) водорода в модели решеточного газа.

Физический анализ соотношений (1-3) с позиций дилатонной модели разрушения, структурной теории микроскола и теории кооперативных эффектов при сильных возмущениях показал правомерность различных подходов [1]. Полученные результаты выявили различные грани явления водородной хрупкости (ВХ) и экспериментально подтвердились при разрушении высокопрочной или пластичной стали. В работе [1] сделан принципиальный вывод, что сочетание регулируемой локальной нагрузки на металл, определяемой индуцированными водородом микронапряжениями, и аномально высокого коэффициента диффузии, делает водород уникальным агентом для инициирования структурных взаимодействий и изучения свойств неравновесной металлической системы.

Дальнейшие испытания неравновесной системы железо (сталь) – водород последний вывод подтвердили [2]. В условиях нестационарной диффузии водорода через мембраны и измерениях *in situ* кинетической микротвердости диффузионной стороны мембран из кремнистого железа и стали 30ХМА (улучшение) обнаружено явление сверхупругости (водородоупругости): модуль упругости металлов понижался соответственно в тридцать и четыре раза. Разупрочнение происходит за счет увеличения упругой податливости системы металл-водород. Кратность увеличения абсолютных значений упругой деформации вдавливания на кремнистом железе после одного часа диффузии водорода составила 8, а на стали 30ХМА – 2,5 [2]. Сделан вывод, что водородоупругость и де-

эффект модуля упругости ОЦК сплавов железа в условиях нестационарной диффузии водорода и нагружения металла обусловлены возмущением водородом электронной подсистемы и бомбардировкой узлов прочности кристаллов [2]. Водородоупругость проявляется как кинетический фазовый переход Ме-Н системы по типу мартенситного превращения. При стационарной диффузии водорода эффект сверхупругости исчезал.

Использование ПВП в задачах диагностики и зондирования свойств структур стали на микроуровне позволило впервые экспериментально обнаружить фрактальную зависимость энергетического спектра разрыва структур стали, контролируемую фундаментальными свойствами кристаллической решетки [3]. Тем самым экспериментально подтверждена синергетическая гипотеза мультифрактальности перестраивания потенциального рельефа материалов, и установлена возможность энергетической параметризации структур.

Ниже, в развитие работ [1-3], по значениям ПВП исследуются локальные зоны металл-водородного взаимодействия – активационные объемы разрушения стали. В таблице представлены экспериментальные значения ПВП и активационные характеристики микроскопа различных марок стали [3]. Полагая, что активационный объем $V_{акт}$ металл-водородного взаимодействия имеет форму шара, рассчитали диаметры металл-водородных кластеров. Из таблицы видно, что диаметры Ме-Н кластеров для разных структур стали принимают значения, кратные параметру решётки феррита. Схема типо-размеров Ме-Н кластеров представлена на рис. 1. Естественно, для вытянутых в одном направлении (плоскостных) кластеров их линейный размер на порядок возрастает. В любом случае это нано-масштабный уровень.

В условиях нестационарной диффузии водорода Ме-Н кластеры, в соответствии с [2], являются сверхупругими зонами с дефектом модуля упругости, повышенной упругой деформацией, то есть, зонами понижения потенциального рельефа. Ме-Н кластеры – это зоны облегченного, но заторможенного матрицей металла сдвига. Микрорельеф пластической деформации вблизи кромки разрушения при кручении такого металла выявил короткие, с различной ориентацией линии деформирования, расширенные линии сдвига, петли [4].

Металл-водородные кластеры как источники микродеформации и образования микротрещин наблюдал Tabata при наводороживании и деформировании моно- и поликристаллов железа *in situ* в колонне электронного микроскопа – рис.2 [5]. Кластеры образовались на эквивалентных гранях куба $\{100\}$ и семействах плоскостей $\{110\}$.

Представления о кластерном механизме ВХ железа и стали ранее развивал Fujita [6]. Он оценил изменение энергии кристаллической решетки при выделении водорода в плоскостные (тарельчатые) кластеры – диски, учитывая процесс агрегатирования водорода в локальной зоне, влияние внешних растягивающих напряжений и энергии петли дислокации, возникающей вокруг кластера. Автор [6] рассматривал водородные кластеры как выделения водорода в дефектных местах решетки, стимулированные концентрацией напряжений, то есть как этап необратимой ВХ.

В нашем случае подчеркивается, что Ме-Н атомные кластеры возникают в локализованных зонах переноса водорода как эффект водородоупругости на стадии нестационарной диффузии водорода и приложения внешней нагрузки. Размеры кластеров определяются параметром водородной повреждаемости структуры. В дальнейшем развивается необратимость ВХ. Кластерные водородоупругие зоны – очаги заторможенных сдвигов (фрустронов [7]) – источник хрупкого разрушения.

Таблица. Параметр водородной повреждаемости (ω) и активационные характеристики хрупкого разрушения стали *

№ п/п	Сталь	S, МПа	$\sigma_{0,2}$, МПа	ω , %	$W_{акт}$		$V_{акт}$ $\times 10^{-30}$, м ³	Диаметр кластера, А°
					эВ	МДж/м ³		
1	30 ХМА, закалка и отпуск 400°С	2200	870	30	0,09	1170	16	3,12
2	AISI 4340	-	1720	30	0,09	1170	8	2,48
3	18ХГМФ, отпуск 740°С	1500	650	18	0,14	1950	36	4,09
4	Сталь 20, нормализация	960	300	5	0,52	7022	276	8,06
5	Х46, контролируемая прокатка	1150	380	2,8	0,93	12540	389	9,04
6	30ХМА, улучшение	1630	670	2,6	0,99	13500	238	7,68
7	Сталь 20 с ячеисто - полигональной субструктурой после ВЗТО	1050	350	1,5	1,73	23400	790	11,45

* Примечание. Период кристаллической решетки α – фазы железа $d=2,87 \times 10^{-10}$ м ; $kT = 4,14 \times 10^{-21}$ Дж = 0,026 эВ, температура комнатная; ВЗТО - взрывная и термическая обработка.

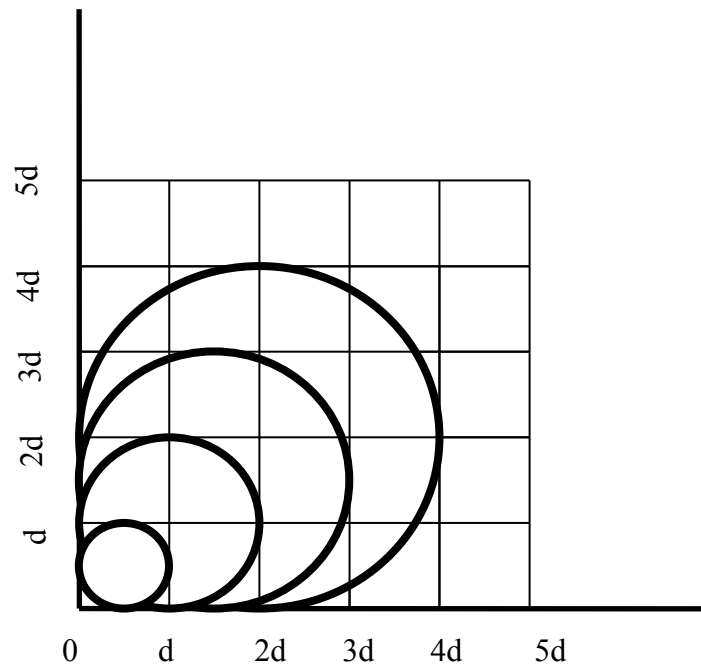


Рис.1 – Типо – размерная схема металл – водородных кластеров – источников хрупкого разрушения структур стали. Экпериментальные данные представлены в таблице; d – период кристаллической решетки феррита.



Рис.2 – Металл – водородные кластеры и деформационный рельеф вокруг них после катодного наводороживания и растяжения монокристаллов железа *in situ* в колонне высоковольтного электронного микроскопа [5].

Список использованной литературы:

1. Савченков Э.А. Отклик конструкционной стали на водородное воздействие//Изв. РАН. Металлы, 1992.-№ 4.-с.202-208.
2. Савченков Э.А., Шашкова Л.В. Сверхупругость железа и стали в условиях нестационарной диффузии водорода//Изв. РАН. Металлы, 1995.- № 2.-с. 118-122.
3. Савченков Э.А. Фрактальный спектр энергий разрушения структур диффузионно-активированной водородом стали//ВЕСТНИК ОГУ, 2004.-№ 2.-с.158-162.
4. Савченков Э.А., Айткулов Р.Р. Особенности упрочнения и разупрочнения стали водородом//Металлофизика.- Киев: Наукова думка, 1984.-т. 6.-№ 2.-с.106-108.
5. Tabata Teizo. Direct Observation of the Effect of Hydrogen on the Mechanical Properties of Iron//Нихон киндзуку гаккай найхо, Bull. Jap. Inst. Metals, 1985.-v.24.-№ 6.-p.458-493.
6. Fujita F.E. The Role of Hydrogen in the Fracture of Iron and Steel//Trans. Japan Inst. Metals, 1976.-v.17.-p.232-238.
7. Олемской А.И., Кацнельсон А.А. Синергетика конденсированной среды.- М.: Едиториал УРСС, 2003.-336с.

Чернов В. М., Краснопольский Г. С. ИССЛЕДОВАНИЕ КРУПНО-МАСШТАБНЫХ ДВИЖЕНИЙ МАКРОМОЛЕКУЛ В РАСПЛАВАХ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ ИМПУЛЬСНЫМ МЕТОДОМ ЯМР

(Челябинский государственный университет)

Введение

Молекулы расплавов полимеров участвуют в очень сложном движении в широких пространственных и временных масштабах. В настоящее время существует ряд теорий, описывающих динамику цепных молекул полимеров в высокоэластическом и вязкотекучем состояниях (трубная рептационная модель де Жена-Доя-Эдвардса [1, 2], ренормированная модель Рауза [3], дважды ренормированная модель Рауза [4]. По одним данным (ядерная спин-решеточная релаксация) работает ренормированная [5, 6] или дважды ренормированная [4] модель Рауза, по другим [7] (спектроскопия нейтронного спинового эхо) – рептационная модель. В работах [8] (спиновое и солид-эхо) и [9] (двумерная ЯМР-спектроскопия высокого разрешения) получены результаты, частично подтверждающие рептационную модель. Однозначной интерпретации полученных экспериментальных данных и окончательного выбора в пользу той или иной теории сейчас не существует. Цель настоящей работы заключается в разработке методики, позволяющей давать однозначную интерпретацию экспериментальных данных по ЯМР-релаксации в полимерах выше температуры стеклования, и в попытке выбора модели движения составляющих их молекул.

Образцы и методика исследования

В данной работе проведено комплексное исследование ЯМР-релаксации в расплавах линейных полимеров – натуральном каучуке НК (со средней молекулярной массой $M \approx 1,0 \cdot 10^6$) и его синтетическом аналоге СКИ-3 (с $M \approx 0,8 \cdot 10^6$) в интервале температур от 22 до 120°C на импульсном спектрометре ЯМР, работающем на резонансной частоте протонов 25 МГц. Эксперимент заключался в проведении комплекса измерений. С помощью метода Хана регистрировался спад поперечной намагниченности (СПН) и по его затуханию в e раз от начального значения определялось время релаксации поперечной намагниченности T_2 . Методом восстановления намагниченности после 90° - τ - 90° -последовательности импульсов измерялось время спин-решеточной релаксации T_1 . Кроме того, определялось время T_{2ef} – время затухания сигналов солид-эхо, возникающих в отклике на модифицированную нами введением серии 180° -ных импульсов последовательность MW-4 [10] – $90^\circ_{0^\circ}$ - $(\tau/2-180^\circ_{90^\circ}$ - $\tau/2-90^\circ_{90^\circ}$ - $\tau/2-180^\circ_{90^\circ}$ - $\tau/2$ -) $_n$. Такая модификация позволила устранить деструктивное влияние неоднородности внешнего магнитного поля и проводить измерения при любых, в том числе и очень больших, раздвижках между импульсами τ .

Результаты

Затухание сигналов солид-эхо в последовательности импульсов MW-4 в пределах уменьшения сигнала в e раз от начального значения даже при высоких температурах и низких частотах τ^{-1} было экспоненциальным. В обоих образцах СПН при всех температурах на начальном участке имел гауссовоподобную форму, а на конечном содержал медленнозатухающую неэкспоненциальную компоненту (хвост). На рис. 1 представлены значения T_1 в образце НК и T_2 в образцах НК и СКИ-3 при различных температурах T . Времена T_1 в НК и СКИ-3 совпадают с точностью проведения эксперимента. Для каждой

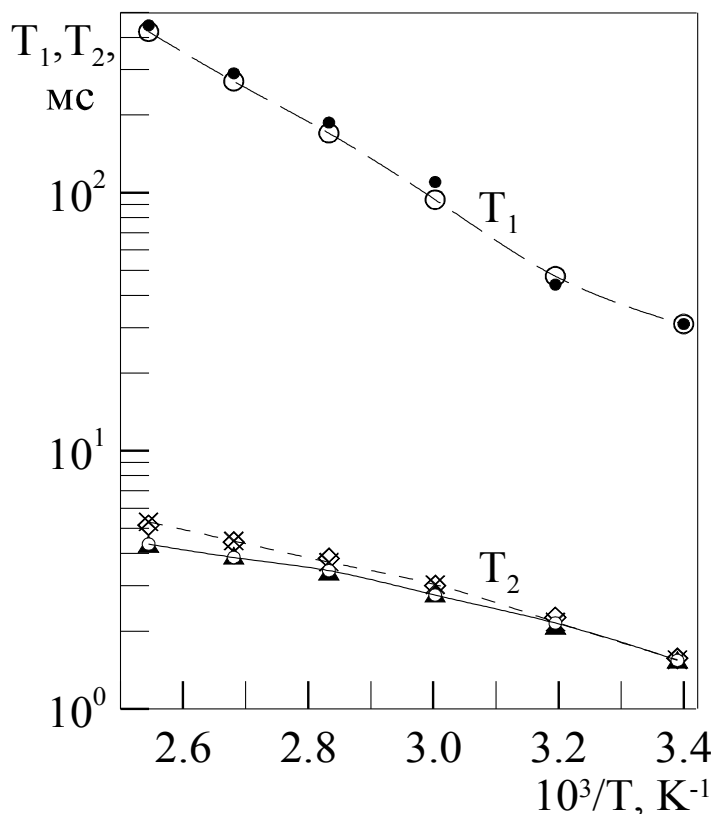


Рис. 1. Температурные зависимости времен релаксации T_1 и T_2 . T_1 : экспериментальные данные для НК (кружочки), расчетные значения (точки). T_2 : экспериментальные данные для НК (треугольники) и СКИЗ (крестики); расчетные значения для НК (открытые кружочки) и для СКИЗ (открытые ромбики).

температуры были построены в двойных логарифмических координатах дисперсионные зависимости $T_{2ef}(\tau^{-1})$ с вычетом несекулярного вклада T_n^{-1} [11], которые приведены на рис. 2.

Для описания полученных результатов было сделано предположение о том, что спиновая система однородна [12] и движения ядер, связанных диполь-дипольным взаимодействием, представляется спектром времен корреляции (СВК) $G(\tau_c)$ или $F(S)$, если ввести величину $S = \ln(\tau_c/\tau_{c0})$, где τ_{c0} – наивероятнейшее время корреляции. Для этого случая были записаны модифицированные с учетом СВК выражения для T_{2ef} [13] и для СПН в предположении гауссова распределения локальных полей $A_2(t)$ [14]:

$$T_{2ef}^{-1} = \sigma^2 \int_0^{\infty} G(\tau_c) \tau_c \left(1 - \frac{\text{th}(\tau/\tau_c)}{\tau/\tau_c} \right) d\tau_c + T_H^{-1},$$

$$\frac{1}{T_H} = \frac{1}{3} \sigma^2 \frac{\beta}{\omega_0} \left[\frac{5(\omega_0 \tau_{c0})^\beta}{1 + (\omega_0 \tau_{c0})^{2\beta}} + \frac{(2\omega_0 \tau_{c0})^\beta}{1 + (2\omega_0 \tau_{c0})^{2\beta}} \right],$$
(1)

где T_H^{-1} – несекулярный вклад - вклад, обусловленный спин-решеточной релаксации в лабораторной системе координат.

$$A_2(t) = \exp \left[- \int_0^{\infty} G(\tau_c) \sigma^2 \tau_c^2 \left(\frac{t}{\tau_c} - 1 + \exp\left(\frac{t}{\tau_c}\right) \right) d\tau_c \right],$$
(2)

где σ^2 – второй момент жесткой решетки.



Рис. 2. Дисперсионные кривые для НК без вычета (открытые фигуры) и с вычетом (заполненные фигуры) несекулярного вклада при температурах 22 (1), 40 (2), 60 (3), 80 (4), 100 (5) и 120 (6)°С.

Для T_1 было записано соотношение, учитывающее СВК Фуосса-Кирквуда [15]:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{2}{3} \sigma^2 \frac{\beta}{\omega_0} \left[\frac{(\omega_0 \tau_{c0})^\beta}{1 + (\omega_0 \tau_{c0})^{2\beta}} + 2 \frac{(2\omega_0 \tau_{c0})^\beta}{1 + (2\omega_0 \tau_{c0})^{2\beta}} \right],$$
(3)

где β – параметр ширины и формы спектра.

Поскольку (из-за асимметрии СВК) в минимуме T_{1min} экспериментальное значение T_1 превышает расчетное, при последующих вычислениях перед функ-

цией $G(\tau_c)$ был введен поправочный множитель $k=\omega_0/T_{1min}\beta\sigma^2$. Согласно принципу температурно-частотной суперпозиции дисперсионные кривые путем перемещения были объединены в одну объединенную дисперсионную кривую (ОДК). При переходе от 60 к 80°C совмещение кривых было лишь частичным – совмещались либо высокочастотные, либо низкочастотные области. Поэтому было получено два варианта (ОДК): в первом из них были общими высокочастотные, а во втором – низкочастотные области. При этом в каждом из вариантов ОДК содержались, соответственно, низкотемпературная и высокотемпературная ветви. Затем с помощью подбора СВК под объединенные дисперсионные кривые была подогнана функция $T_{2ef}(\tau^{-1})$. В высокочастотной части СВК представлял собой спектр Фуосса-Кирквуда, затухающий на крыле по закону $\exp(-\beta S)$. При определенных значениях S_i закон затухания крыла в спектре изменялся на $\exp(-\alpha_i S_i)$. Количество изломов в спектре i и значения S_i и α_i после каждого излома определялись условиями подгонки. Сначала функция $T_{2ef}(\tau^{-1})$ была подогнана под каждый вариант и каждую ветвь ОДК, приведенной к $T=22^\circ\text{C}$, при которой T_1 имеет минимум и для которой, следовательно, из условия $\omega_0\tau_{c0}\approx 0,62$ известно значение $\tau_{c0}\approx 3,9\cdot 10^{-9}\text{c}$. В первую очередь были подобраны значения β (0,808) и k (0,648), а затем S_i и α_i . Оба варианта подгоночных дисперсионных кривых дали очень близкие результаты для спектров для низких и высоких температур. Спектры, полученные для первого варианта подгоночных ОДК, показаны на рис. 3, а их параметры приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Значения параметров спектра S_i , α_i и γ_i .

i	НК						СКИ-3					
	Т е м п е р а т у р ы											
	Низкие			Высокие			Низкие			Высокие		
	S	α	γ	S	α	γ	S	α	γ	S	α	γ
1	7,5	0,70	0,30	7,5	0,70	0,30	7,5	0,70	0,30	7,5	0,70	0,30
2	9,6	0,39	0,61	10,0	0,39	0,61	9,6	0,39	0,61	10,0	0,39	0,61
3	14,4	0,25	0,75	14,4	0,25	0,75	14,4	0,25	0,75	14,4	0,25	0,75
4	18,5	0,50	0,50	18,5	0,50	0,50	16,7	0,50	0,50	16,7	0,50	0,50

Путем осуществляемого с помощью изменения τ_{c0} перемещения подгоночной кривой $T_{2ef}(\tau^{-1})$ до совмещения последовательно с каждой из экспериментальных дисперсионных кривых были найдены значения τ_{c0} для тех температур, при которых они были сняты. При построении графика зависимости $\ln\tau_{c0}=f(T^1)$ было обнаружено, что ее наклон с повышением температуры падает. Это свидетельствует об уменьшении энергии активации молекулярного движения при увеличении температуры полимерного образца и указывает на соответствие с принципом Вильямса-Ланделла-Ферри [16].

Обсуждение

Используя параметры τ_{c0} , β и k , мы рассчитали значения времен релаксации T_1 и T_2 и форму СПН, а затем произвели их сравнение с экспериментальными (Рис. 1). Удовлетворительное совпадение экспериментальных данных с расчетными свидетельствует о правильном выборе методики расчета, с одной стороны, и о самосогласованности результатов проведенного эксперимента – с другой. Наличие в спектре времен корреляции следующих друг за другом участков с параметрами затухания α , равными 0,39, 0,25 и 0,5, свидетельствует в пользу трубно-рептационной модели движения полимерных цепей де Жена-Доя-Эдвардса [2]. В этой теории существуют характерные времена корреляции: τ_e – равновесное время раузовских мод и τ_R – время перехода от локальной рептации к “чистой”. Полагая, что τ_e соответствует переходу от быстрого затухания спектра ($\alpha=0,7$) к медленному ($\alpha=0,39$), а τ_R – излому, соответствующему

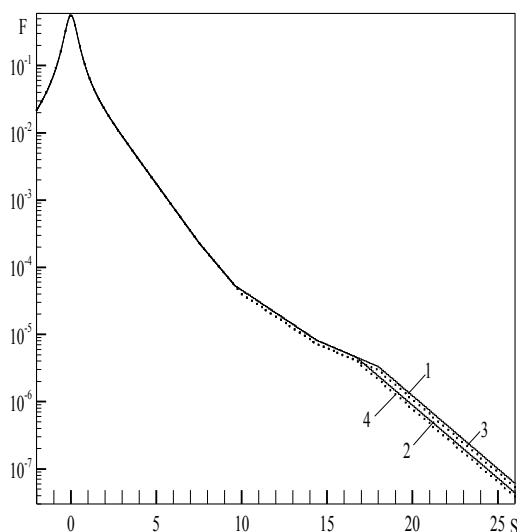


Рис. 3. Спектр времен корреляции для низких температур (сплошные линии) в НК (1) и SKI-3 (2) и высоких температур (точечные линии) в НК (3) и SKI-3 (4).

переходу параметра α от 0,25 к 0,5, произведем расчеты количества зацеплений Z , приходящихся на одну молекулу натурального каучука при комнатной температуре, двумя способами. В первом из них определим сначала число сегментов Куна N_e , заключенных между двумя последовательными зацеплениями, исходя из формулы [17]

$$q = \frac{9}{25 \cdot N_e^2}, \quad (4)$$

где q – доля второго момента диполь-дипольного взаимодействия, усредняемого рептационным движением, равная относительной части спектра после τ_e ($S=9.6$). Величина q согласно расчетам равна $1,42 \cdot 10^{-4}$. Количество зацеплений найдем из соотношения

$$Z = \frac{M}{M_{\text{зв}} N_e s}, \quad (5)$$

где $M_{\text{зв}}$ - молекулярная масса мономерного звена, s – число мономерных звеньев в одном сегменте Куна. Взяв $M_{\text{зв}}=68$ и $s=6$, мы получим $Z=49$. Во втором способе величину Z согласно модели де Жена-Доя-Эдвардса [1,2] рассчитаем по формуле

$$Z = \sqrt{\frac{\tau_R}{\tau_e}}. \quad (6)$$

Из (6) следует, что $Z=86$. Близкие значения полученной разными способами одной и той же величины Z свидетельствуют как о правильном отнесении времен корреляции τ_e и τ_R к участкам найденного СВК, так и о соответствии полученного результата модели [1,2]. На описание наших данных моделью [1,2] указывает и увеличение времени τ_R (смещение перегиба в спектре с точки с $S=18,5$ в точку с $S=16,7$) при переходе от образца СКИ-3 к образцу НК, то есть при увеличении молекулярной массы полимера. Затухание СВК по закону $e^{-\alpha S}$ соответствует зависимости $T_{2\text{эф}} \sim (\tau^{-1})^\gamma$, где $\gamma=1-\alpha$. Значения γ приведены в таблице 1. В работе [4] из данных по дисперсии получены значения γ , равные 0,5 и 0,44, которые значительно меньше значений 0,61 и 0,75, найденных нами. Поэтому в [4] было сделано заключение, что динамика молекул в исследуемых системах описывается дважды ренормированной моделью Рауза, а не моделью [1,2]. Однако такие низкие значения параметра наклона дисперсионной кривой были получены из-за того, что во-первых, диапазон частот со стороны низких значений в их эксперименте был существенно ограничен, а во-вторых, при объяснении данных не были учтены результаты по T_2 . В работе [8] данные самосогласованного импульсного ЯМР-эксперимента объясняются с позиции модели де Жена-Доя-Эдвардса [1,2]. Однако, поскольку при описании эксперимента авторами этой работы использовались параметры, полученные в других экспериментах, нельзя однозначно утверждать, что этот же эксперимент не может быть описан с помощью другой модели. Авторами работы [9] методом двумерного ЯМР высокого разрешения получены функции автокорреляции диполь-дипольного взаимодействия в виде

$$C(t) \sim t^{-1/4} \text{ и } C(t) \sim t^{-1/2}, \quad (7)$$

что соответствует параметрам α в спектре 0,25 и 0,5 в теории [1,2]. Однако в данной работе оказалось, что абсолютное значение функции $C(t)$ при $t < \tau_e$ (значение $F(S)$ при $\alpha = 0,25$) существенно зависит от молекулярной массы, что находится в явном противоречии с данной теорией. Таким образом, можно утверждать, что в нашей работе впервые методом ЯМР удалось показать, что динамика полимерных молекул описывается моделью де Жена-Доя-Эдвардса [1,2]. Отметим, что работа этой модели в расплавах полимеров в полной мере подтверждалась ранее только в методе нейтронного спинового эхо [7].

Заключение

В заключение работы можно сделать следующие выводы:

1. Произведена модификация последовательности импульсов MW-4, позволившая существенно расширить возможности проведения эксперимента, благодаря построению дисперсионных кривых T_{2ef} (τ^{-1}) в области низких частот.
2. Разработана самосогласованная методика проведения импульсного ЯМР-эксперимента, результатом применения которой явилось построение спектра времен корреляции молекулярных движений в расплавах полимеров.
3. Впервые методом ЯМР показано, что динамика полимерных молекул описывается трубно-рептационной моделью де Жена-Доя-Эдвардса.

Литература

1. Де Жен, Идеи скейлинга в динамической теории полимеров М.: Мир, 1982, 370с
2. Дой М., Эдвардс С. Динамическая теория полимеров, М.: Мир, 1998, 440с
3. Schweitzer K. S. // J. Chem. Phys., 1989, V.91, P.5822
4. Kimmich R., Fatkullin N. // Adv. Polym. Sci., 2004, V.170, P.1
5. Фенченко К. Б. // Высокомолек. соед., 1997, Т.39Б, №4, С.739
6. Гайсин Н. К., Миракова Т. Ю., Азанчеев Н. М. // Высокомолек. соед., 1999, Т.41А, №7, С.1123
7. Richter D., Monkenbusch M., Arbe A., Colmenero J. // Adv. Polym. Sci., 2005, V.174, P.1.
8. Callaghan P. T., Samulski E. T. // Macromolecules, 1998, V.31, P.3693
9. Graf R., Heuer A., and Spiess H. W. // Phys. Rev. Lett., 1998, V80, N26, P.5738
10. Mansfield P., Ware D. // Phys. Lett., 1966, V.22, P.133
11. Чернов В.М. Ядерная магнитная релаксация и молекулярные движения в аморфных полимерах, канд. дисс., Казань, 1980, 188с
12. Чернов В.М., Федотов В.Д. // Высокомолек. соед., 1981, Т.23А, №4, С.932
13. Gründer W. // Wiss. Zs. Karl-Marx-Univ. Leip. Math. Naturv., 1974, V.23, P.466
14. Anderson P.W., Weiss P.R. // Rev. Mod. Phys., 1953, V.25, P.269
15. Connor T.M. // Trans. Faraday Soc. , 1964, V.60, №501, P.1574
16. Ферри Дж., Вязкоупругие свойства полимеров, М.:ИЛ, 1963, 536с
17. Готлиб Ю. А., Лифшиц М. И., Шевелев В. А., Лишанский И. С., Баланина И. В. //Высокомолек. соед., 1976, Т.18А, №10, С.2299

Шашкова Л.В., Шашкова В.К. СИНЕРГЕТИКА И ТЕОРИЯ ФРАКТАЛОВ – МЕТОДОЛОГИЧЕСКАЯ ОСНОВА РЕШЕНИЯ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ НАУКИ И ТЕХНИКИ

(Оренбургский государственный университет)

XX век вошел в историю благодаря трем фундаментальным открытиям, полностью изменившим наше представление о мире: теории относительности; квантовой механики; теории Хаоса, которая включает информатику, кибернетику, голографию, нелинейную динамику и фрактальную геометрию.

«Теория относительности разделалась с иллюзиями Ньютона об абсолютном пространстве-времени, квантовая механика развеяла мечту о детерменизме физических событий и, наконец, хаос развенчал Лапласову фантазию о полной предопределенности развития систем» [1]. Так, в 1980 году декан физического факультета Кембриджского университета, лауреат Нобелевской премии Стивен Хокинг в обзорной лекции, посвященной развитию теоретической физики и названной «Не наступит ли конец физической теории?» заявил, что понимание законов природы в терминах хорошо освоенной физики элементарных частиц оставило без ответа вопрос о том, как применять эти законы к любым системам, кроме простейших. «Предопределенность бывает двух видов: одна ситуация – когда частицы, окончив свой бег между пластинами ускорителя, сталкиваются в пузырьковой камере, и совсем другая – в случае лоханки, наполненной мутной водой, или погоды, или человеческого мозга» [1]. Физика Хокинга опиралась на теорию относительности и квантовую механику, но могла исчерпать себя, если бы не «третья революция» - наука о хаосе, позволившая окончательно освободить ее (физику) из тенет ньютоновского видения мира.

Начиная с середины 1970-х годов, когда ученые осознали, что довольно простые математические уравнения позволяют моделировать неупорядоченные системы, исследователи начали активно изучать хаотические явления. Математики, физики, биологи, химики стали искать связи между различными типами беспорядочного в природе. Физиологи обнаруживают присутствие некоего порядка в хаотических сокращениях сердечных мышц, которые являются основной причиной внезапной и необъяснимой смерти. Экологи исследуют скачки численности популяций шелкопряда. Экономисты исследуют старые биржевые сводки, пробуя на них новые методы анализа рынка ценных бумаг.

Десять лет спустя понятие «Хаос» дало название стремительно развивающейся дисциплине, которая перевернула всю современную науку. В огромной степени этому способствовало создание достаточно мощных компьютеров и другого оборудования необходимого для математического и функционального анализа нашего мировоззрения. Первый подход, успешно моделирующий сложные формы (живые и неживые) и турбулентные потоки, был разработан благодаря теории Хаоса. Наука о Хаосе – это система представлений о различных формах порядка. Хаос представляет собой более высокую форму порядка, где

случайность и бессистемные импульсы становятся организующим принципом скорее, нежели более традиционные причинно-следственные отношения в теориях Ньютона и Евклида. Каковы бы ни были особенности конкретной системы, ее поведение подчиняется одним и тем же недавно открытым закономерностям.

Мир, в котором мы живем - сложноорганизован. Он открыт, т.е. является не ставшим, а становящимся, не просто существующим, а непрерывно возникающим миром. Он эволюционирует по нелинейным законам. Последнее означает, что этот мир полон неожиданных поворотов, связанных с выбором путей дальнейшего развития.

Открытые системы в отличие от идеализированных замкнутых (изолированных) систем могут обмениваться с окружающими телами как энергией и веществом, так и информацией. Спектр открытых систем чрезвычайно широк. Их роль могут играть атомы и молекулы в физике и химии, клетки и микроскопические живые существа в биологии, высокоорганизованные организмы в социологии, планеты и звезды в астрономии. В 1965 году Джон Стюарт Белл опубликовал теорему, получившую название «О нелокальности причин». Теорема Белла подвергла сомнению всю теорию причинно-следственной связи. Белл утверждал, что отдельные причины не могут быть изолированы одна от другой. Его теорема гласит, что изолированных систем не существует, и что всякая система, даже разделенная на части огромными расстояниями, между которыми отсутствуют сигналы, поля, механические силы, энергии и т. д., функционирует как Единая Система.

В открытых системах имеются широчайшие возможности для возникновения коллективных (кооперативных) явлений. С целью подчеркнуть роль коллектива, роль кооперации в процессах самоорганизации Г. Хакен ввел специальный термин «синергетика», что в переводе с греческого означает «вместе действующий». Именно заключенный в этом слове смысл коллективного эффекта позволил Г. Хаккену [2] дать название новому научному направлению, связанному с изучением закономерностей неравновесных процессов.

Синергетика занимается изучением процессов самоорганизации, устойчивости и распада структур различной природы, формирующихся в системах, далеких от равновесия. Они являются общими для живой и неживой природы. Синергетика стирает грани между физическими и химическими процессами с одной стороны, и биологическими – с другой, ибо исследует общие механизмы самоорганизации тех и других. Нелинейные системы ведут себя как живые в том смысле, что их реакция на внешнее воздействие зависит не только от величины этого воздействия, но и существенным, нелинейным образом от собственных свойств системы. В химических и физических процессах образования относительно устойчивых структур при соответствующих условиях проявляются те же свойства самодостраивания, самовоспроизведения структур, которые ранее рассматривались как специфичные для живой природы. В этом (и только в этом) смысле относительно устойчивые структуры, возникающие в нелинейных системах как бы оживают: рождаются, претерпевают направленные необратимые изменения и разрушаются, умирают.

Открытость систем приводит к диссипации энергии и порождает ее нелинейное поведение. Что такое линейное и нелинейное поведение системы? Основным признаком линейности является прямо пропорциональный отклик системы на внешнее воздействие. В этом случае результат суммы воздействий на систему равен сумме их результатов (принцип суперпозиции). Принципом нелинейности является нарушение принципа суперпозиции, т.е. в этом случае целое не есть сумма его частей. При нелинейном поведении системы сохранение ее целостности связано с самоорганизацией структур при переходе через границу неустойчивости. В точках неустойчивости даже замкнутая система становится открытой. Эти точки принято называть точками бифуркаций, характеризующих переход системы к новому качеству. Только в этих точках система способна отстраиваться от внешнего воздействия и за счет внутренней энергии и обратных связей осуществлять выбор наиболее оптимальной структуры для дальнейшего функционирования системы, как целой. Существенно, что процессы самоорганизации происходят только в диссипативных системах. Это кажется, на первый взгляд, удивительным, так как диссипация проявляется обычно в затухании движения, в рассеянии энергии, в потере информации. Однако диссипация играет в процессах самоорганизации и конструктивную роль. Без ее участия невозможно образование устойчивых пространственно-временных структур, последовательности которых и составляют процесс самоорганизации. Чтобы подчеркнуть это обстоятельство, И. Пригожин ввел емкое и точное название «диссипативные структуры» [3]. Было акцентировано внимание на том, что «... как удаленность от равновесия, так и нелинейность могут служить причиной возникновения упорядоченности в системе». Между упорядоченностью, устойчивостью и диссипацией возникает в высшей степени нетривиальная связь. Переход системы в новое стационарное состояние позволяет уменьшить энтропию. Возникают новые устойчивые неравновесные состояния. Более корректно следует говорить о производстве энтропии. Гленсдорф и Пригожин [3] под производством энтропии понимают отношение изменения энтропии к единице объема системы. Принцип производства энтропии гласит: при неравновесных фазовых переходах, т.е. в точках бифуркаций, через которые и идет процесс самоорганизации, система реализует путь, отвечающий меньшему значению производства энтропии.

Уровень диссипируемой энергии в открытых системах определяет тип и форму диссипативных структур. Самоорганизация временно упорядоченных сложных пространственных структур в неравновесных условиях (динамическая самоорганизация) означает, что в системе уменьшается число степеней свободы. Это позволяет анализировать стохастическое поведение нелинейных систем с использованием ограниченного числа переменных в рамках простых моделей. Это обусловлено тем, что в условиях динамической самоорганизации множество переменных взаимосвязаны между собой.

На этой основе базируется концепция параметра порядка. Параметрами порядка называются переменные, определяющие все другие степени свободы при достижении критических условий [4]. При описании эволюции синергетических систем необходимо учитывать ту особенность, что все они состоят из

большого числа подсистем. Это требует введения многих переменных $q_1, q_2, q_3 \dots q_n$. Их называют «переменными состояния». Для описания эволюции системы на мезоскопическом уровне, переменные $q_1, q_2, q_3 \dots q_n$ можно относит к ансамблям атомов и молекул. Так для описания роста кристаллов с помощью эволюционных уравнений вводятся переменные двух типов $q_1(x,t)$ и $q_2(x,t)$, где q_1 относится к плотности молекул в жидкой, а q_2 – в твердой фазе. Описание временных изменений системы в пространстве приводит к нелинейному стохастическому уравнению в частных производных общего типа.

Известно, что для широкого класса стохастических нелинейных дифференциальных уравнений с частными производными существует метод, позволяющий найти функцию $q_2(t) = f(q_1(t))$ при одном и том же t . В этом случае переменная q_2 подчинена переменной q_1 (принцип подчинения). Это позволяет существенно упростить решение сложных задач. Хаккен [4] назвал параметр порядка информатором порядка, так как при реализации принципа в системе устанавливается порядок.

Важным следствием процессов диссипации энергии является самоорганизация упорядоченных сложных множеств, структуру которых можно количественно описать фрактальной размерностью. Она отличается от евклидовой целочисленной размерности (0, 1, 2, 3) дробностью размерности. Самоподобные множества с дробной размерностью были названы [5] фракталами. Понятие фрактал (от лат. *fractus* – расколотый, раздробленный, состоящий из фрагментов) ввел в 1975 году французский ученый Бенуа Мандельброт для обозначения нерегулярных, но самоподобных структур, которыми он занимался. Рождение фрактальной геометрии связано с выходом в 1977 году книги Мандельброта «Фрактальная геометрия природы». Позднее Мандельброт дал такое определение фрактала: «Фракталом называется структура, состоящая из частей, которые в каком-то смысле подобны целому».

Но бесконечное дробление и подобие мельчайших частей целому – это есть принцип «устройства» природы. В настоящее время придумано множество искусственных моделей, иллюстрирующих этот принцип.

Фракталы – это геометрические фигуры с набором очень интересных особенностей (дробление на части, подобные целому, или одно и то же преобразование, повторяющееся при уменьшающимся масштабе), обладающие двумя важнейшими признаками: изломанностью и самоподобием. Изломанность фрактала понятна и визуально, и математически как отсутствие производной в каждой точке излома. Самоподобные фрактальные функции, не имеющие производной ни в одной своей точке, были открыты еще в конце XIX века (функции Вейерштрасса). Однако по эстетическим соображениям эти патологические «некрасивые» функции были решительно отвергнуты всеми математиками. Для осознания могущества этой идеи потребовалось еще сто лет. Итак, самоподобные фрактальные функции, не имеющие производной ни в одной своей точке, описывают весь реальный мир. Математики говорят: «Фрактал – бесконечно самоподобная фигура».

Фракталы могут быть линейными и нелинейными. Линейные фракталы – это фракталы, определяемые линейными функциями, то есть уравнениями пер-

вого порядка. Они проявляют самоподобие в самом бесхитросном «прямолинейном» виде: любая часть есть уменьшенная точная копия целого. Значительно богаче и разнообразнее нелинейные фракталы – это фракталы, определяемые нелинейными функциями, то есть уравнениями степени выше первой. Более разнообразным является и самоподобие нелинейных фракталов: в них часть есть неточная, а похожая деформированная копия целого.

«Фрактал, – пишет американский ученый Джеф Проузис, – это объект, обладающий бесконечной сложностью, позволяющий вблизи рассмотреть не меньше деталей, чем издалека. Классический пример – Земля. Из Космоса она выглядит как шар. Приближаясь к ней, мы обнаружим океаны, континенты, побережья и цепи гор. Позднее взору предстанут более мелкие детали: кусочек земли на поверхности горы, столь же сложный и неровный, как сама гора. Потом покажутся крошечные частички грунта, каждая из которых сама является фрактальным объектом» [1].

Итак, конец XX века ознаменовался не только открытием поразительно красивых и бесконечно разнообразных структур, названных фракталами, но и осознание фрактального характера геометрии природы. Если на заре естествознания Галилей утверждал, что книга природы написана на языке окружностей и треугольников, то к концу XX века стало ясно, что книга природы написана на языке нелинейных фракталов. Открытие Мандельбротом фрактальных объектов позволило по-новому взглянуть на удивительный мир форм, существующих в природе. Большинство этих форм не являются правильными геометрическими объектами, но могут быть охарактеризованы дробными размерностями. Например, облако является не каким – нибудь объемным телом или поверхностью, а неким промежуточным геометрическим объектом с размерностью, заключенной между 2 и 3.

Общим для фрактальных структур является их самоподобие – основное свойство, обеспечивающее выполнение во фракталах основного закона – закона единства в многообразии мироздания.

И если на начальной стадии в концепции фрактала доминировало компьютерное моделирование, сегодня все более популярным становится математический аппарат интегрирования и дифференцирования дробного порядка. Это имеет фундаментальное значение не только для самой математики, но и для развития естественных и гуманитарных направлений.

Теория фракталов, начиная с геометрических понятий, оказалось, охватывает и физические объекты, выходящие за рамки геометрической версии. Физические системы с фрактальной структурой обладают уникальными свойствами с точки зрения общеизвестных свойств. К свойствам такого рода, например, относится степенная зависимость между параметрами системы. Фракталы иначе рассеивают электромагнитное излучение, по-другому колеблются и звучат, иначе проводят электричество, по фракталам иначе происходит диффузия вещества. Аналитические методы в теории фракталов, основанные на математическом аппарате интеродифференцирования дробного порядка, позволяет наиболее тонко и тщательно исследовать фрактальные функции в физике.

Как ни парадоксально, открытие фрактальных множеств не только установило существование непрогнозируемых процессов, но и научило человека ими управлять, поскольку неустойчивость открытых систем делает их чрезвычайно чувствительными к внешнему воздействию. При этом открытые системы демонстрируют удивительную пластичность: чутко реагируя на толчок извне, они сохраняют тип движения. Теперь становится понятно, почему мир создан из хаоса. Понятие детерминированного хаоса соединило невозможное: сняло противоречие между хаосом и порядком, выведя науку на настоящее понимание природных процессов и форм. Изучение фракталов и синергетики меняет привычные представления людей об окружающем мире и вместе с тем помогает постичь этот мир в его развитии.

Принципиально новые, систематические, синергетические подходы к явлениям природы и социума позволили определить основные изменения в фундаментальной науке:

- развивается иерархичность и фрактальность сложных реальных структур материалов и природных объектов;
- наблюдается стохастичность и вероятность хода эволюции сложных реальных систем взамен детерменизма;
- определена необратимость, неравновесность, нелинейность и непредсказуемость в реальных термодинамически открытых системах;
- вскрыта автоволновость в развитии любых живых и природных объектов, социума и Вселенной;
- установлена общность единых парадигм для макро-, мезо- и микромира;
- развивается междисциплинарность подходов к явлениям природы, основанная на интеграции наук /6/.

Подходы синергетики и теории фракталов являются основой для решения проблемы получения материалов с заданными свойствами, разработки новых технологических процессов и многих других прикладных проблем физики. Использование новых представлений для описания сложных структур позволяет поднять на новую ступень моделирование физико-химических процессов при получении новых материалов. Применение принципов синергетики и теории фрактальных структур дает возможность ввести в этот анализ степень неравновесности системы и описать эволюцию процессов самоорганизации структур. Это служит базой для получения сплавов с заданными свойствами.

Поскольку самоорганизация структур в открытых системах происходит тогда, когда внешние силы и потоки энергии (вещества) превышают пороговые значения, то технологии, основанные на явлениях самоорганизации структур, можно отнести к экстремальным. Такие технологии получили широкое развитие в металлургии и металлообработке, однако теоретические основы управления структурой и свойствами материалов до недавнего времени базировались главным образом на принципах равновесной термодинамики. В условиях бифуркационной неустойчивости элементов структуры аномально возрастают коэффициенты диффузии и самодиффузии веществ. Комплексное легирование в сочетании с термомеханическими условиями воздействия на металл позволяют получать необходимые свойства сплавов в твердом состоянии. Примерами та-

ких новых технологий, повышающих степень неравновесности системы, являются инжекционная и ультразвуковая обработка расплавов, сверхбыстрое охлаждение жидкого металла (аморфные сплавы), сварка металлов взрывом, электростимулированная прокатка, самораспространяющийся высокотемпературный синтез получения материалов на основе карбидов и интерметаллидов для космической техники и др. Оптимизация физико-химических процессов получения сплавов в неравновесных условиях связана с установлением параметров неустойчивости системы. Поэтому особенно актуальным является разработка методов многопараметрической оптимизации фрактальной структуры материалов, позволяющих учесть наиболее благоприятное сочетание прочности и пластичности материала для будущих условий его службы.

Необходимо акцентировать внимание на том, что создание гетерофазных полупроводников с фрактальной на атомном уровне структурой уже привело к прорыву в получении полупроводников с уникальными свойствами, завершившимся присуждением Ж.И.Алферову Нобелевской премии. Это означает, что путь создания материалов с управляемой фрактальной структурой будет в XXI веке приоритетным.

В эстафетную цепочку развития материалов «конструкционные → функциональные → композиционные» сейчас добавляется новое поколение материалов, названных японскими исследователями «интеллектуальными», с функциями, подобными функциям живых организмов. Такие материалы еще не созданы, но эта проблема может быть решена при использовании междисциплинарного подхода и объединении ученых различного профиля. В отличие от традиционных новое поколение материалов должно быть наделено «интеллектом». Такой материал в процессе службы способен к самодиагностике различных дефектов, их устранению и выдаче информации о сроке службы материала для предотвращения аварии. Представления об интеллектуальных материалах предполагают, что такой материал способен осуществлять сенсорную, процессорную и исполнительную функции в процессе его работы в конструкциях или других объектах. Это означает, что разработки материалов нового поколения, которые явятся материалами XXI века, требуют использования теории информации. Решение проблемы включает установление связи между функциями и механизмами структурных преобразований на различных масштабных уровнях в условиях неравновесности. Очевидно, что без междисциплинарного подхода к проблеме с привлечением специалистов в области математики, информатики, фрактальной физики, синергетики, материаловедения и др. проблему решить трудно. Известно, что при создании функциональных материалов необходима информация о взаимосвязи между структурными изменениями и выраженными ими функциями. Создание интеллектуальных материалов задача неизмеримо более сложная, так как требуется введение различных взаимосвязанных скоординированных функций подобно живому организму. Техническое решение этой проблемы связано с разработкой интеллектуальных технологий. В них ключевым является информационный блок, встроенный в технологическую цепочку синтеза или обработки материала. В существующих проектах интеллектуальных технологий информация в структурных изменениях в созданном или

обрабатываемом материале базируется на традиционном материаловедении, связывающем свойства с размером зерна, фаз или их объемной долей. Развиваемое в настоящее время новое научное направление в материаловедении (ИМЕТ РАН) – фрактальное материаловедение – связывает свойства материала с их фрактальной (мультифрактальной) структурой, самоорганизующейся вблизи неравновесных фазовых переходов, и учитывает информационные свойства фрактальных структур. Есть основания ожидать, что введение в технологическую цепочку информационного блока, отслеживающего эволюцию фрактальной структуры *in situ* при синтезе и обработке материалов, позволит осуществить прорыв в синтезе интеллектуальных материалов.

В связи с этим, хотелось бы отметить, что создание и введение спецкурсов по нелинейной динамике, синергетике и теории фракталов является на сегодняшний день актуальной для высшей школы. Подготовка грамотного и квалифицированного специалиста, востребованного на рынке труда, невозможна без изучения современных направлений и достижений науки и техники и опережающего развития научных разработок в самых различных областях.

Синергетика является теорией нелинейных динамических систем, равно пригодной для анализа свойств механических, термодинамических, физических, химических, биологических и других сложных систем. Теория фракталов является базой для количественного описания диссипативных структур. Фрактальный анализ произвел революцию в характере исследований, ведущихся в различных областях науки: метеорологии, медицине, геологии, экономике, физике и т. д. В связи с этим уместно привести следующее высказывание [7] «... река знаний действительно распадается на все большее число рукавов и протоков, но это не приводит к их усыханию, ибо непрерывно идет обратный процесс». В реке знаний появились новые протоки – синергетика и представление о фракталах. Их объединение сулит прорыв в науке и технике.

Список использованных источников

- 1 Тихоплав В.Ю., Тихоплав Т.С. Гармония хаоса, или фрактальная реальность / СПб.: Весь, 2004. - 256 с.
- 2 Хакен Г. Синергетика. Иерархия неустойчивостей в самоорганизующихся системах и устройствах / М.: Мир, 1985. - 419 с.
- 3 Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры устойчивости и флуктуаций / М.: Мир, 1973. - 280 с.
- 4 Хакен Г. Информация и самоорганизация. Макроскопический подход к сложным системам / М.: Мир, 1991. - 240 с.
- 5 Mandelbrot D. B. The fractal geometry of Nature / New York: freeman, 1984. - 480 p.
- 6 Тушинский Л.И. Синергетические основы эволюции структур в современном материаловедении // 1 Междисциплинарный семинар «Фракталы и прикладная синергетика»: тез. докл. - М., 1999. - с. 17 - 18.
- 7 Моисеев Н.Н. Алгоритмы развития / М.: Наука, 1987. - 202 с.

