

ИНДУЦИРОВАННАЯ КОЛЕБАТЕЛЬНЫМИ ПЕРЕХОДАМИ ДЕСОРБЦИЯ ВОЗБУЖДЕННЫХ МОЛЕКУЛ КИСЛОРОДА ИЗ ПОВЕРХНОСТНОГО МОНОСЛОЯ

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.

Процессы на поверхностях раздела фаз вызывают сегодня повышенный интерес исследователей в связи с развитием нанотехнологий, гетерогенным катализом и широким использованием дисперсных систем. Участие молекулярного кислорода в фотореакциях, получающих развитие в гетероструктурах, ставит задачу изучения кинетики адсорбции и транспорта O_2 в приповерхностном слое конденсата в ряд актуальных проблем. В этом отношении удобным методом исследования является нестационарная лазерная люминесцентная спектроскопия совокупных реакций молекулярного кислорода в $^3\Sigma_g^-$, $^1\Sigma_g^+$ и $^1\Delta_g$ – электронных состояниях, с триплетными (Т) молекулами органических люминофоров (ароматических углеводов и красителей), адсорбированных на твердых диэлектрических подложках.

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

са V-T-релаксации. (При давлении P газа в 1 Атм время V-T- релаксации $\tau_{VT} \sim 10^{-4}$ с. [2]).

Сорбционная потенциальная яма, захватившая «горячую» молекулу O_2 , в случае физической сорбции имеет типичную глубину $D \sim 300$ К [3], что на порядок меньше величины кванта внутримолекулярных колебаний O_2 $\varepsilon = \hbar\omega = 0.187$ эВ [4]. Переход молекулы кислорода в основное колебательное состояние с $n_v = 0$, которое, при этом, относится к электронно-возбужденному терму $^1\Delta_g$, влечет за собой выход из ямы (энергия десорбции $D < \varepsilon$), и удаление десорбированной молекулы в газовую фазу (рисунок 1). Если процессы с участием молекул O_2 в $^1\Delta_g$ -состоянии происходят на поверхности раздела фаз, очевидно, что кинетика таких процессов будет зависеть от частоты актов десорбции, которые, в свою очередь, определяются наличием (или отсутстви-

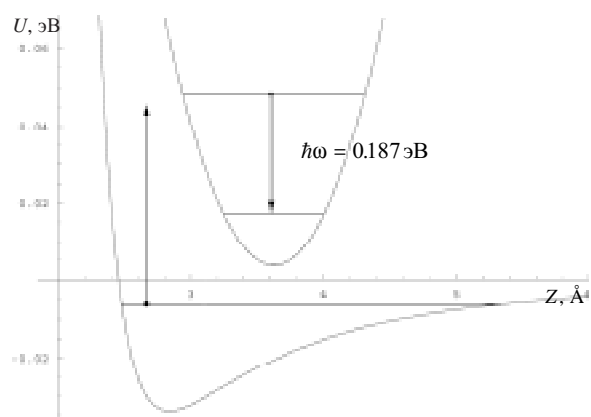


Рисунок 1. Иллюстрация процесса десорбции в результате внутримолекулярного колебательного перехода.

ем) колебательно «горячих» молекул кислорода в системе.

В настоящей работе мы произведем расчет вероятности десорбции молекулы O_2 находящейся в колебательно - возбужденном состоянии электронного терма $^1\Delta_g$, для случая, когда сорбирующей кислород пленкой является монослой амфифильных молекул на поверхности твердой диэлектрической подложки. Мы покажем, каким образом изменение весовой доли десорбирующихся молекул влияет на кинетику бимолекулярных фотореакций в монослое.

Эффективный потенциал поверхности

Эффективный потенциал поверхности $U(r)$ формируется в результате суперпозиции парных атом-атомных потенциалов $v(r)$ [5]

$$U(r) = \sum_j v(|\vec{r} - \vec{r}_j|) \quad (1)$$

В континуальной модели вместо суммы (1) получаем интеграл

$$U_{cont}(Z) = \frac{2\pi}{b^3} \int_z^\infty (Z^2 - Zr)v(r) dr, \quad (2)$$

где b - толщина монослоя;

Z - расстояние от поверхности до атома.

Используя в качестве $v(r)$ степенной потенциал 6-12 Леннарда-Джонса, из (2) находим

$$U_{cont}(Z) = D \left[\left(z_0 / Z \right)^9 - 3 \left(z_0 / Z \right)^3 \right] \quad (3)$$

$$D = D_0 \left(5^{1/2} \pi / 9 \right) \left(r_0 / b \right)^3 ; \quad z_0 / r_0 = 5^{-1/6},$$

где D_0 , r_0 - параметры парного потенциала $v(r)$ с размерностью энергии и длины соответственно.

Отметим, что степенная зависимость Z^{-3} для притягивательной части потенциала (3) является точным результатом и не зависит от выбора конкретной модели парного потенциала $v(r)$. Так, в [3] и [6] изложены основные положения теории Е.М.Лифшица (1955), использующей для описания ван-дер-ваальсова взаимодействия атома с поверхностью лишь частотную зависимость диэлектрической проницаемости среды и динамическую дипольную поляризуемость атома. При этом, как и в (3), притяжение атома к поверхности характеризуется зависимостью Z^{-3} .

Мы будем использовать потенциал (3) в качестве возмущения, индуцирующего переходы между колебательными состояниями терма $^1\Delta_g$ молекулы O_2 . В используемой модели, в отличие от [7], мы не будем детализировать структуру твердого тела, а ограничимся континуальной моделью. Нам представляется оправданным такой огрубленный способ описания процесса, поскольку надежные данные о фоновом спектре системы монослой ПАВ - поверхность отсутствуют. Очевидно, также, что наличие на поверхности подложки монослоя чужеродных молекул вызовет деформацию потенциальной кривой (3), однако мы не будем учитывать здесь и это обстоятельство по той же причине недостатка информации о характере возможного изменения функции (3), не говоря уже о количественных оценках. Заметим лишь, что в [8] сообщалось о влиянии монослоя ПАВ (стеариновая кислота, фосфатидилхолин, предельные длинноцепочечные спирты) на диффузионный поток атмосферного кислорода через границу раздела воздух-вода, причем уменьшение потока в присутствии монослоев авторы [8] объясняют образованием энергетического барьера, препятствующего физической сорбции O_2 . К сожалению, данный вывод сделан на основе отдельного эксперимента, и корректировка потенциала (3) на его основе представляется нам преждевременной.

Модель переходов

Будем характеризовать эффективность десорбции O_2 вероятностью w в единицу времени (числом квантовых переходов) для элементарного акта молекулярной эмиссии из поверхностного слоя. Для задания конфигурации двухатомной молекулы относительно поверхности используем координатную ось Z , на которой фиксируется расстояние от поверхности до центра масс молекулы. При этом будем игнорировать различные ориентации молекулярной оси, рассматривая лишь единственное направление вдоль нормали. В более общем подходе угловое усреднение потенциала для произвольной конфигурации не представляет собой технической сложной задачи, однако перегружает модель излишними деталями, от которых мы отказываемся здесь в целях наибольшей наглядности и простоты анализа. Используемое приближение позволяет уменьшить число степеней свободы системы, сводя задачу к одномерной гео-

метрии с двумя линейными динамическими переменными: координатой центра масс Z и внутренней координатой x , определяющей расстояние между атомами в молекуле O_2 , как показано на рисунке 2. Тогда гамильтониан систе-

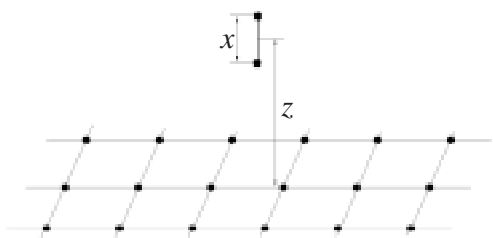


Рисунок 2. Расположение молекулы относительно поверхности

мы «адсорбат - поверхность» может быть представлен в виде суммы следующих трех слагаемых:

$$\hat{H} = \hat{H}_{osc} + \hat{T} + \hat{U}(Z, x), \quad (4)$$

где $\hat{H}_{osc} = \frac{\hat{p}^2}{2\mu} + \frac{\mu\omega_0^2 y^2}{2}$ - гамильтониан линей-

ного гармонического осциллятора, моделирующего колебания атомов в молекуле O_2 ; μ - приведенная масса двух атомов кислорода; $y = x - x_0$ - отклонение от равновесного меж-

атомного расстояния x_0 ; $\hat{T} = -\frac{\hbar^2}{2M} \frac{\partial^2}{\partial Z^2}$ - оператор кинетической энергии движения молекулы как целого, $M=2m = 4\mu$ - масса молекулы; $\hat{U}(Z, x)$ - оператор потенциальной энергии взаимодействия молекулы с поверхностью, зависящий от Z и от x . Если пространственный масштаб z_0 , на котором происходит существенное изменение потенциала, много больше амплитуды колебаний атомов в молекуле, гамильтониан системы можно представить в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad (5)$$

где $\hat{H}_0 = \hat{H}_{osc} + \hat{T} + \hat{U}(Z, x_0)$, а возмущение \hat{V} представляет собой первый член разложения потенциала $\hat{U}(Z, x)$ по малым смещениям атомов от равновесного расстояния

$$\hat{V} = (x - x_0) \left. \frac{\partial U(Z, x)}{\partial x} \right|_{x=x_0} = yF(Z, x_0). \quad (6)$$

В континуальной модели потенциал

$U(Z, x_0)$ имеет вид:

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

а оператор возмущения $\hat{V} = y \cdot F(Z, x_0)$ содержит «силовой фактор» $F(Z, x_0)$ вида

$$\frac{2F(Z, x_0)}{9D} = \frac{z_0^9}{(Z - x_0/2)^{10}} - \frac{z_0^3}{(Z - x_0/2)^4} - \frac{z_0^9}{(Z + x_0/2)^{10}} + \frac{z_0^3}{(Z + x_0/2)^4}.$$

Собственные функции гамильтониана \hat{H}_0 факторизованы по переменным y и Z

$$\Psi_{nm}(y, Z) = \varphi_n(y) \Phi_m(Z | x_0), \quad (7)$$

причем функция $\Phi_m(Z | x_0)$ определяет поступательное движение молекулы как целого в потенциале $U(Z, x_0)$, а семейство функций $\varphi_n(y)$ представляет собой совокупность состояний гармонического осциллятора. Функции $\Phi_m(Z | x_0)$ образуют дискретный набор, отвечающий связанным состояниям сорбированной молекулы. При этом энергия поступательного финитного движения молекулы O_2 отрицательна: $E_m < 0$. При переходе в десорбированное состояние энергия молекулы положительна $E_m > 0$ и попадает в область сплошного спектра (делокализация). Малость величины взаимодействия \hat{V} позволяет использовать для расчета скорости w перехода временную теорию возмущений в виде «золотого правила Ферми»

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{fi}|^2 \rho(E_f) = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \varphi_0 | y | \varphi_1 \rangle|^2 \times \quad (8)$$

$$\times |\langle \Phi_{E_m + \hbar\omega}(Z) | F(Z, x_0) | \Phi_{E_m}(Z) \rangle|^2 \rho(E_m + \hbar\omega),$$

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

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

$$\rho(E_f) = \frac{L}{2\pi\hbar} \frac{dP}{dE} = \frac{LM}{2\pi\hbar\sqrt{2M(E-U)}}, \quad (9)$$

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

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

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

$$\begin{aligned} \Phi_{E_i+\hbar\omega}(Z) &= \\ &= \left(\frac{2M}{\pi^2 E_f \hbar^2}\right)^{1/4} \cos\left(\sqrt{\frac{2ME_f}{\hbar^2}}Z - \frac{\pi}{4}\right), \quad (10) \end{aligned}$$

и $\rho(E_f) = 1$.

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

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

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

Отметим, что независимо от используемой для функции $\Phi_f(Z|x_0)$ нормировки ((9) или (10)), для вероятности перехода w , определяемой формулой (8), получаем одно и то же выражение

$$\begin{aligned} w &= \frac{n}{2\hbar} \frac{M}{\mu} \frac{\Omega}{\omega} \left(\frac{2M}{P^2}\right) \times \\ &\times \left| \int_0^\infty \tilde{\Phi}_i(Z) \frac{\partial U(Z,x)}{\partial x} \Big|_{x_0} \tilde{\Phi}_f(Z) dZ \right|^2 \quad (11) \end{aligned}$$

где n - номер внутримолекулярного колебательного уровня; $\tilde{\Phi}_i(Z|x_0), \tilde{\Phi}_f(Z|x_0)$ - волновые функции начального и конечного состояний

молекулы в поле поверхности без нормировочных множителей, которые уже сгруппированы в прединтегральном факторе. При записи (11) учтено также, что ненулевые матричные элементы $\langle \varphi_n(y)|y|\varphi_{n'}(y) \rangle$ возникают лишь при переходах между колебательными состояниями с квантовыми числами n и n' , отличающимися на 1: $n'=n-1$.

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

Импульс P молекулы кислорода в конечном состоянии определяется, в основном, величиной кванта $\hbar\omega$ ($|E_i| \sim D \ll \hbar\omega$), поэтому для (11) справедлива оценка

$$w \sim \Omega \frac{M}{\mu} \left(\frac{D}{\hbar\omega}\right)^2 S^2, \quad (12)$$

где

$$S = \int_0^\infty \tilde{\Phi}_i(Z) \frac{F(Z, x_0)}{D} \tilde{\Phi}_f(Z) dZ, \quad (13)$$

не имеющий размерности фактор перехода $i \rightarrow f$. Принимая, что $D/\hbar\omega \sim 0.1$, а также $D \approx 5\hbar\Omega$, получаем для частоты Ω оценку $\Omega \sim 10^{12}$ Гц. Тогда, без учета фактора S^2 для частоты десорбции имеем величину $w \sim 10^{10}$ Гц, что, конечно, является чересчур завышенным значением w , поскольку ожидается, что $S^2 \ll 1$. Как мы увидим, это подтверждают результаты, изложенные в следующем разделе.

Далее мы произведем расчет волновых функций (7) численными методами, решая уравнение Шредингера для $\Phi_m(Z|x_0)$ в потенциале $U(Z|x_0)$. Соответственно численным интегрированием будет определена и величина S^2 в (11).

Волновые функции и факторы переходов

Графики волновых функций начального $\Phi_m(Z|x_0)$ (дискретный спектр) и конечного $\Phi_f(Z|x_0)$ состояний (сплошной спектр) молекулы в потенциальном поле $U(Z|x_0)$ представлены на рисунке 3. Связанное состояние (рисунок 3а) отвечает номеру уровня $m=10$. Для численного решения одномерного уравнения Шредингера $\frac{d^2}{dZ^2} \Psi = W\Psi$, где $W = \frac{2M}{\hbar^2}(U-E)$, применялась разностная схема

$$h^{-2}(\Psi_1 - 2\Psi_2 + \Psi_3) = \frac{1}{12}(W_1\Psi_1 + 10W_2\Psi_2 + W_3\Psi_3),$$

где h – шаг сетки, известная как метод Нумерова.

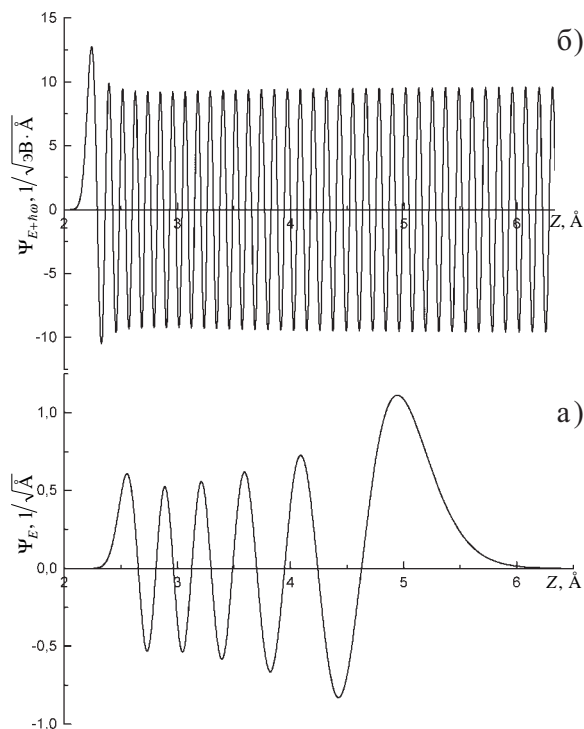


Рисунок 3. Графики волновых функций молекулы а) в начальном состоянии, б) в конечном состоянии.

Вдали от точек поворота стартовые значения волновых функций Ψ_1 и Ψ_2 имели квазиклассический вид. Построенные по разностной схеме, справа и слева от точки поворота, волновые функции для случая связанных состояний «сшивались» в этой точке. Другими словами, подбиралась такая величина энергии E , чтобы значения полученных волновых функций и их производных слева и справа от точек поворота совпадали с заданной точностью.

Координатная Z -зависимость функции $F(Z)$ представлена на рисунке 4 сплошной кривой, которая демонстрирует быстрое убывание силового множителя $F(Z)$ при удалении от поверхности. Пунктирная кривая на рисунке 4 отражает осциллирующий характер подынтегральной функции фактора перехода (13). Из графика видно, что основной вклад в интеграл

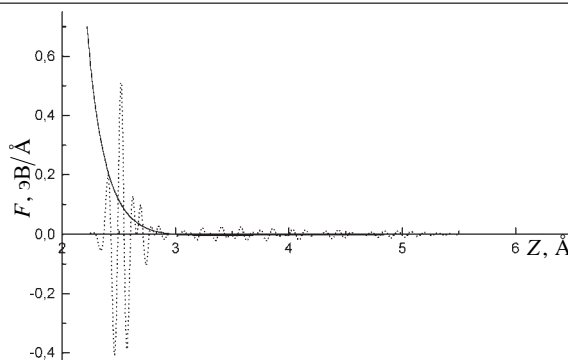


Рисунок 4. Графики функции $F(Z)$ (сплошная кривая) и подынтегральной функции фактора перехода S (пунктирная кривая).

S вносит область, где преобладает отталкивательная часть потенциала $U(Z)$ - от 2.3 до 2.9 Å. Расчет фактора перехода S осуществлялся стандартными квадратурными методами. Результаты вычислений скорости десорбции w для различных уровней энергии связанных состояний представлены в таблице.

Таблица

| Номер уровня | Энергия, эВ | Вероятность десорбции |
|--------------|-------------|-----------------------|
| 5 | -0.01518 | $0.57 \cdot 10^4$ |
| 6 | -0.0130 | $0.12 \cdot 10^5$ |
| 7 | -0.01105 | $0.48 \cdot 10^5$ |
| 8 | -0.00939 | $0.21 \cdot 10^4$ |
| 9 | -0.00794 | $0.53 \cdot 10^5$ |
| 10 | -0.00669 | $0.68 \cdot 10^3$ |
| 11 | -0.00561 | $0.43 \cdot 10^4$ |
| 12 | -0.004686 | $0.20 \cdot 10^5$ |
| 13 | -0.003895 | $0.73 \cdot 10^4$ |
| 14 | -0.00322 | $0.19 \cdot 10^5$ |
| 15 | -0.002649 | $0.66 \cdot 10^3$ |

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

Кроме того, расчеты подтверждают сильную убывающую зависимость w от энергии $\varepsilon = \hbar\omega$ кванта внутримолекулярных колеба-

ний - в соответствии с оценочной формулой (12). При этом подавление вероятности десорбции определяется не только (и не столько) множителем $\sim \omega^{-2}$, но и более существенной зависимостью от ω фактора перехода S . При больших значениях энергии колебательного кванта (если бы только имелась возможность его вариации! - для молекулы O_2 рассматриваемая величина $\mathcal{E} = \hbar\omega$ неизменна) десорбирующаяся молекула получает большой импульс, в связи с чем волновая функция инфинитного движения быстро осциллирует (см. квазиклассическую формулу (10) и рисунок 3б), а фактор перехода S уменьшается.

*Кинетика десорбции и реакции
в поверхностном слое*

Математический формализм, используемый для описания реакций в монослое ПАВ [9,10] допускает обобщение на случай спонтанных актов десорбции O_2 , частота которых w (вероятность в единицу времени) определена в предыдущих разделах. Однако для развития кинетической модели [9,10] необходимо знать время-зависящую вероятность $W(t, \tau)$ отсутствия десорбции возбужденной молекулы O_2 к моменту времени t , если акцептирование энергии этой молекулой от возбужденного, локализованного в монослое центра, произошло в момент τ .

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

$$W(t, \tau) = \int_{\tau}^t 2bG(0, t - \tau') w \exp[-w(\tau' - \tau)] d\tau' + \exp[-w(t - \tau)] \quad (14)$$

В выражении (14) функция $G(Z, t)$ - функция Грина одномерного уравнения диффузии на неограниченной прямой.

Величина $2bG(0, t - \tau') = b[\pi D_{\Delta}(t - \tau')]^{-1/2}$ определяет вероятность обнаружения в момент t молекулы O_2 в слое $Z=0$, если в момент τ' она, десорбируясь, получила возможность осуществлять случайные блуждания во фронтальном направлении $Z \geq 0$ с коэффициентом диффузии D_{Δ} (функция отсутствия утечки). Второе слагаемое в (14) $\exp[-w(t - \tau)]$ представляет собой вероятность отсутствия десорбционного акта к моменту t от начала τ .

Несложные преобразования в (14) показывают, что вероятность $W(t, \tau)$ зависит лишь от разности аргументов $t - \tau$ (стационарность)

$$W(t - \tau) = \exp[-w(t - \tau)] \times \left\{ b \sqrt{\frac{w}{D_{\Delta}}} \operatorname{erfi}[\sqrt{w(t - \tau)}] + 1 \right\}, \quad (15)$$

где

$$\operatorname{erfi}(z) = \operatorname{erf}(iz) / i = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(\eta^2) d\eta$$

функция ошибок мнимого аргумента. Факт стационарности для функции $W(t - \tau)$ безусловно согласуется с физическими представлениями о произвольном характере актов десорбции во времени.

Определенная формулами (14-15) величина $W(t, \tau)$ дает возможность корректного построения парной функции распределения $g_{\Delta}(r, t)$ молекул ${}^1\Delta_g(O_2)$ в монослое, относительно центра генерации ${}^1\Delta_g$ - возбуждения, с учетом делокализации кислорода в объемную фазу

$$g_{\Delta}(r, t) = \int_0^t \rho_{\Delta}(r, t - \tau) W(t - \tau) \left(\frac{dn_{\Delta}}{dt} \right)_{t=\tau}^+ d\tau, \quad (16)$$

где функция $\rho_{\Delta}(r, t - \tau)$ представляет собой плотность вероятности обнаружения ${}^1\Delta_g(O_2)$ -возбуждения в момент t на расстоянии r от точки его рождения в момент τ [10], а производная по времени от концентрации возбуждений $\dot{n}_{\Delta}^+(t = \tau)$ задает скорость их генерации. Выражения для $\rho_{\Delta}(r, t - \tau)$ и $\dot{n}_{\Delta}^+(t = \tau)$ определены в [10,11], а парная функция распределения $g_{\Delta}(r, t)$, построенная на их основе, позволяет осуществить адекватное описание кинетики бимолекулярных фотореакций. При таком

подходе учитывается коррелированный характер пространственного распределения реагентов, а в рассматриваемом случае важен учет двумерной специфики и наличие десорбционного механизма снижения эффективной численности возбужденных молекул O_2 в монослое. Функция $W(\delta t)$ является монотонно убывающей, поэтому ее включение в (16) соответствует учету дополнительного расходного канала, роль которого выполняет десорбция. В следующей работе мы приведем результаты кинетических исследований реакции кросс-аннигиляции возбуждений на основе выражений (14-16).

Мы не анализировали здесь акт сорбции молекулы O_2 столь же подробно, что и акт десорбции. Очевидно, что в случае захвата частиц поверхностью невозможно обойтись без

рассмотрения процессов генерации фононов подложки [12], сопровождающих «провал» молекулы в сорбционную яму. Как уже отмечалось в начале статьи, включение в рассмотрение дополнительных степеней свободы сложной системы «адсорбат-поверхность» не может быть произведено на надежной информационной базе, и поэтому представляется нам преждевременным, а детализация модели в данном плане - малообоснованной.

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

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 99-03-32264 а) и Минобразования России (программа «Университеты России. Фундаментальные исследования», проект 05.01.27).

Список использованных источников

1. Гуринович Г.П. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1988. -Т.52.- №4. -С. 785-790.
2. Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М. Основы химической кинетики. М.: Мир. 1983. - 528 с.
3. Каплан И.Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий. М.: Наука. 1982. - 312 с.
4. Бабичев А.П. и др. Физические величины. Справочник. М.: Энергоатомиздат. 1991. - 1232 с.
5. Гудман Ф., Вахман Г. Динамика рассеяния газа поверхностью. М.: Мир. 1980. - с.
6. Бараиш Ю.С.. Силы Ван-дер-Ваальса. М.: Наука. 1988. - 344 с.
7. Кожушнер М. . В кн.: Теоретические проблемы химической физики. Колебательная релаксация адсорбированных молекул. М.: Наука. 1982. - С. 238-258.
8. Гуськова Р.А., Федоров Г.Е., Белевич Н.П., Ахобадзе В.В., Иванов И.И. Влияние липидных монослоев на диффузию кислорода через границу раздела воздух/вода // Биофизика. 2000. -Т. 45. - №4. -С. 654-659.
9. Кучеренко М.Г., Евсюткина И.В., Чмерева Т.М. и др. Лазерная кинетическая спектроскопия кислород-зависимых фотореакций в мономолекулярном слое Ленгмюра-Блоджетт. // Междунар. опт. конгресс «Оптика XXI век». . Сборник трудов конфер. «Фундаментальные проблемы оптики». С.-Петербург. 17-19 октября 2000 г. -С. 114-116.
10. Кучеренко М.Г. О кинетике реакции синглетного кислорода с неподвижными сенсibilизаторами // Химическая физика. 2001. Т. 20.- №3. С. 33-38.
11. Кучеренко М.Г. Кинетика нелинейных фото процессов в конденсированных молекулярных системах. Оренбург: ОГУ. 1997. -386 с.
12. Браун О.М., Волокитин А.И., Жданов В.П. Колебательная спектроскопия адсорбатов // Успехи физ. наук. 1989. Т.158 №3 - С 421-450.