

Кучеренко М.Г., Степанов В.Н.

Экситонные процессы в полимерных цепях. Оренбург: Оренбургский государственный университет. 2005. 160 с., с илл.

ISBN 5-7410-0637-X

Рецензент: доктор ф.-м. наук, проф. А.М. Салецкий,
кафедра общей физики МГУ им. М.В. Ломоносова

ОТЗЫВ О МОНОГРАФИИ

Вопросам, связанным с изучением структуры и динамики полимерных цепей в мировой литературе посвящено множество работ, включая обзорные статьи и известные монографии.

Однако тема электронно-возбужденных состояний самих макромолекул и органических молекул в полимерных растворах освещена гораздо менее подробно. Монография М.Г. Кучеренко и В.Н. Степанова «Экситонные процессы в полимерных цепях» написана с учетом сложившейся ситуации в этой области и призвана, как отмечают сами авторы, в определенной степени восполнить существующий пробел. В издании сделан обзор наиболее важных результатов известных публикаций по кинетике реакций в конденсированных системах, полученных разными исследователями в разное время, а также оригинальные результаты самих авторов монографии – как уже появившиеся в печати, так и изложенные впервые. Все вопросы, нашедшие отражение в данном издании, имеют отношение к экситонным процессам в макромолекулярных цепях природного и синтетического происхождения. Так, во введении дано краткое обоснование подходу, рассматривающему электронные возбуждения в цепи гомополимера как экситоны френкелевского типа. Далее, в разделе 2, приведены результаты экспериментальных работ, в которых

наиболее отчетливо проявляются экситонные аспекты проблемы переноса энергии электронного возбуждения в несопряженных полимерах с ароматическими ядрами в боковых субцепях.

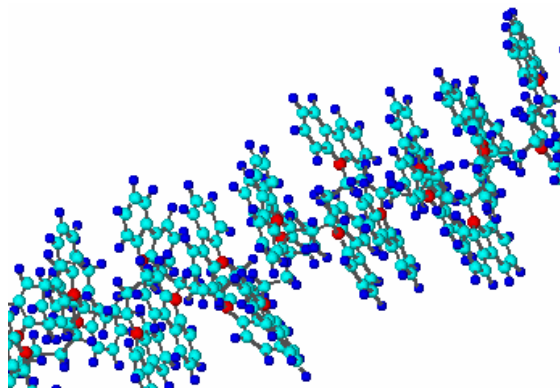
Здесь же обсуждаются возможности использования процессов экситонного транспорта в приложениях – при создании новых функциональных элементов нанoeлектроники. Рассматривается пример, в котором полимерная цепь может выполнять связующую функцию как в структурном плане, обеспечивая единство композиционной наносистемы, так и в коммутационном, играя роль макромолекулярных каналов связи – молекулярных «проводов» или «экситонов».

В разделе 3 на примере кристаллических комплексов с переносом заряда – систем, пространственная периодичность которых

не подвергается сомнению и в то же время, объектов с выраженными свойствами 1D-структуры, – рассмотрен квазиодномерный транспорт экситонов в качестве своеобразного аналога идеальной гомополимерной цепи. Строго говоря, такие агрегаты не могут быть отнесены к структурам цепочечного строения, какими являются полимерные макромолекулы. Однако ряд результатов, полученных для кристаллических комплексов *со слабым переносом заряда*, может оказаться полезным для интерпре-

М.Г. Кучеренко, В.Н. Степанов

ЭКСИТОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЯХ



ОРЕНБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Оренбург - 2005

тации экситонных процессов в молекулах линейных полимеров.

В разделе 4 проведен анализ флуктуационных и корреляционных эффектов в кинетике распада $1D$ – экситонов, взаимодействие которых с ловушками (дефектами цепи) приводит к дезактивации возбуждений. Подробно рассмотрена кинетика реакций тушения на стоках, а также барьерные ограничения миграции экситонов, изменяющие ее режим.

Такие двухчастичные реакции, также как и процессы экситон-экситонной аннигиляции, способствуют возникновению корреляций во взаимном пространственном расположении частиц на цепи даже в том случае, когда в начальный момент времени приготовленная система возбуждений характеризовалась отсутствием межчастичных корреляций. Известно, что эффекты такого рода особенно ярко проявляются в кинетике реакций тех систем, которые имеют пониженную пространственную размерность. Именно в линейных макромолекулах пространственно-коррелированное распределение возбуждений может стать заметным при наблюдении за процессами дезактивации экситонов, и игнорировать это обстоятельство не представляется возможным при обработке и интерпретации экспериментальных результатов. Другого рода эффект статистической природы, ярко проявляющийся в кинетике одномерных систем, – флуктуационная сегрегация разносортных реагирующих частиц и связанное с ней флуктуационное замедление реакции. Применительно к экситонам этот процесс выглядит экзотично, хотя можно представить систему типа свободный экситон – захваченный экситон с малой концентрацией подвижных возбуждений, для которой допустимо проявление флуктуационного замедления.

Механизм транспорта электронной энергии может формироваться с участием виртуальных экситонов – если энергии возбуждения недостаточно для генерации реальных квазичастиц в макроцепи, но возбужденный энергетический уровень примесного центра близок к экситонной зоне. Задача донор-акцепторного переноса в этом случае допускает точное решение для одномерных систем.

В разделе 5 книги рассмотрены методы учета флуктуационных и корреляционных эффектов при описании кинетики аннигиляции экситонов в регулярных и дефектных цепях. Помимо гибели на ловушках, мигрирующие вдоль

цепи экситоны дезактивируются в результате парной экситон-экситонной аннигиляции. Обсуждаются результаты теоретической модели Лушниковой, созданной на базе решеточных построений. Для этой модели было получено точное решение задачи о кинетике диффузионно-контролируемой аннигиляции в одном измерении. Сравниваются результаты анализа теории Лушниковой с выводами ранних работ одного из авторов монографии (*М.К.*). Изложение новых моделей авторов предваряется анализом результатов работы А.И. Оникко и И.В. Зозуленко, в которой исследована кинетика аннигиляции некогерентных экситонов в квазиодномерном кристалле, содержащем примеси ловушечного или барьерного типа.

В разделе 6 осуществлено построение теоретической модели дистанционной аннигиляции «изолированных» экситонов, т.е. возбуждений на цепи, заключенных в пределах ее сопряженных отрезков с дефектами барьерного типа на границах. Получено аналитическое решение задачи в рамках теории возмущений для кинетического уравнения, определяющего миграцию и парное реагирование экситонов. Проведен параметрический анализ свойств модели, приведены кинетические кривые затухания сигналов замедленной флуоресценции систем с триплетными экситонами. Рассмотрены два характерных предельных кинетических варианта процесса: 1) медленное движение экситонов по сравнению со скоростью U их слияния. В этом случае процесс является адиабатическим, и в любой момент времени t скорость U успевает сформироваться в том виде, который был получен в рамках нерелятивистской квантовой механики для пары неподвижных взаимодействующих молекул в классических работах Ферстера и Декстера; 2) быстрая стохастическая модуляция межэкситонного расстояния на масштабе времен U^{-1} адиабатической (квазистатической) аннигиляции. В этом варианте скорость аннигиляции U не успевает сформироваться на отдельных фазах быстрого движения. Авторы указывают на то, что подход Ферстера-Декстера утрачивает силу, и описание квантовомеханического перехода следует производить, учитывая, что он вызван случайным возмущением.

Идея разделения кинетики процесса с участием экситонов на быструю и медленную стадии пронизывает большую часть книги М.Г. Кучеренко и В.Н. Степанова. В последующих главах

авторы, в том же ключе, по-прежнему выделяют различные по скорости стохастические режимы дистанционного сближения реагентов.

Несмотря на то, что ряд проблем, изложенных во второй части издания (разделы 7-12), строго говоря не может быть отнесен к области экситонных явлений, авторы посчитали уместным оставить в общем заголовке книги словосочетание «экситонные процессы», расширяя это понятие на возбужденные электронные и колебательные состояния, утратившие коллективные свойства из-за нарушений пространственной периодичности. В разделах 7-8 этой части приведены результаты исследований особенностей переноса энергии *локализованных* электронных возбуждений между молекулярными зондами, жестко закрепленными на полимерной цепи в жидком растворе. Описание кинетики процесса для таких систем произведено с учетом стохастических изменений конформаций макромолекулы. Приведены результаты численного моделирования задачи, а также аналитические выражения, полученные в рамках теории возмущений для случая малой скорости переноса и/или быстрого конформационного движения макроцепи. Рассмотрен канал нелинейной (по накачке) дезактивации в результате парной аннигиляции близкорасположенных возбужденных центров. Получены выражения для эффективной скорости взаимного тушения и аннигиляционной замедленной флуоресценции зонда, представлены расчетные графики временных зависимостей характерных люминесцентных сигналов, параметрические кривые относительно квантового выхода свечения, а также некоторые результаты экспериментов по тушению флуоресценции окрашенных водных растворов синтетических полимеров и белков.

В разделе 8 отдельно рассмотрен случай быстрых конформационных переходов в макроцепи, модулирующих скорость переноса на квантовомеханической стадии, когда стохастическим изменениям подвержены параметры гамильтониана донор-акцепторной пары. В отличие от случая медленного конформационного движения, вместо скорости переноса $U(r)$ авторы используют усредненный по реализациям случайного процесса фурье-образ произведения матричных элементов перехода в различные моменты времени, то есть смешанного момента второго порядка. В таком подходе описание кинетики передачи энергии в донор-ак-

цепторных парах осуществляется *квазистатистическим образом*. Для формирования результирующей картины, которая может быть подвергнута сравнению с наблюдаемой, авторы усредняют кинетику переноса в отдельной статической паре по размерам R таких пар.

Специфический случай возникает, когда макромолекулы находятся не в жидком растворе, а адсорбированы на межфазной границе газ-твердое тело, или жидкость-твердое тело (раздел 9). 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 итоговых вероятностей выживания возбуждений (медленный режим конфигурационных переключений), а также для дистанционно-зависящей скорости переноса энергии (быстрый режим) и квазистатической кинетики процесса на поверхности адсорбента.

В разделе 10 приведены результаты квантовохимических расчетов адиабатических электронных поверхностей фрагментов макромолекул для различных значений двух торсионных углов, определяющих конформацию полимерной цепи. Установлено, что рельеф такой поверхности типичен для различных линейных полимеров типа поливинилкарбазола, или его аналогов, а также для фрагментов белков (бипептидов), содержащих аминокислотные остатки с ароматическим ядром. Обнаружено три характерных минимума потенциальной поверхности большинства исследованных систем. Это дало возможность подвести надежную основу для представлений о многоямной (двухямной) потенциальной кривой, определяющей характер стохастической смены конформаций, и как следствие – кинетику дистанционной передачи энергии между молекулами, закрепленными на различных участках макроцепи. Кратко обсуждаются кинетические модели, учитывающие затрудненный транспорт экситонов,

вследствие крутильных колебаний боковых звеньев цепи.

В 11 разделе дан обзор работ по передаче энергии в белковых макромолекулах и цепях ДНК. Выделяется модель А.С. Давыдова по *экситонным солитонам* в полипептидах.

В заключительном разделе монографии рассмотрена диффузионная релаксация голографических решеток, записанных в растворах биополимеров при лазерном дроблении макромолекулярных цепей на отрезки. Произведен учет дисперсии длин фрагментов макромолекул при расчетах интенсивности луча, дифрагированного на расплывающихся подрешетках.

Монография М.Г. Кучеренко и В.Н. Степанова «Экситонные процессы в полимерных цепях» предназначена для научных работников и аспирантов физического и физико-химического профиля. Она может быть рекомендо-

вана, также, в качестве учебного пособия для студентов старших курсов соответствующих специальностей, изучающих разделы молекулярной электроники, физико-химии полимеров, биофизики, оптических методов в материаловедении. В то же время следует учитывать, что книга написана в строгом научном стиле, и это может вызвать некоторые затруднения при ее чтении неподготовленным читателем. С другой стороны, широкое применение математического аппарата уравнений Фоккера-Планка, методов теории возмущений Релея-Шредингера и квантовомеханических аналогий, которые часто используются авторами при решении кинетических уравнений для экситонов и локализованных электронных возбуждений, сделают занимательным и полезным знакомство заинтересованных лиц с вышедшим изданием.

**Председатель правления
Московского физического общества
Профессор МФТИ, доктор физ.-мат. наук,
Соросовский профессор,
Г.Э. НОРМАН**

По вопросам приобретения монографии

М.Г. Кучеренко и В.Н. Степанова

ЭКСИТОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЯХ

Оренбург: Оренбургский государственный университет.
2005,

а также с отзывами на нее обращаться в

Центр лазерной и информационной биофизики ОГУ

тел.: (3532) 41-42-89; e-mail: rphys@mail.osu.ru

