

ОТЗЫВ
на монографию

Кучеренко, М. Г. Чмерева Т. М.

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

Рецензент – доктор физ.-мат. наук, проф. А. М. Салецкий, кафедра общей физики МГУ им. М.В. Ломоносова

Изучению молекулярных процессов в системах с пониженной пространственной размерностью посвящено множество публикаций, подтверждающих актуальность данной темы и ее связь с физикой наносистем. Монография М.Г. Кучеренко, Т.М. Чмеревой может быть отнесена к научным изданиям этого направления, и в то же время – к числу книг, обладающих собственным подходом к излагаемому предмету, с достаточно четко очерченными границами области обсуждаемых вопросов. Речь здесь идет о кинетике молекулярных фотореакций, не причисляемых, по обыкновению, к разделу фотохимии, но традиционно рассматриваемых специалистами по квантовой электронике, фотонике и плазмонике, в круг интересов которых в последнее время все чаще попадают такие супрамолекулярные объекты как нанокластеры, молекулярные ассоциаты и их композиции.

В монографии «Процессы с участием электронно-возбужденных молекул на поверхностях твердых адсорбентов» авторами сделан обзор наиболее важных результатов, полученных ими в области кинетики реакций с участием фотовозбужденных молекул на поверхности раздела фаз и в наноструктурах адсорбированных макромолекулярных цепей. Рассмотрены

математические модели, учитывающие корреляционные и флуктуационные эффекты в кинетике реакций квазидвумерных систем и систем с «ограниченной геометрией». Предложены новые модели для дистанционной и миграционно-ускоренной аннигиляции некогерентных поверхностных экситонов в молекулярных кристаллах, на поверхностях адсорбентов и наночастиц различной формы. Для систем с «рыхлым» полимерным слоем произведен учет влияния конформационных изменений адсорбированных макромолекулярных цепей на кинетику дистанционного реагирования активных сайтов цепи. Обсуждаются новые кинетические модели, учитывающие затрудненный транспорт электронных возбуждений, локализованных на молекулах, входящих в состав нанос-

структур различного типа.

Так, в первой главе изложены основные современные представления о кинетике диффузионно-зависимых молекулярных реакций на поверхности раздела фаз «газ-твердое тело».

Рассмотрены особенности поверхностной диффузии одиночных атомов и двухатомных молекул, главным образом на кристаллических поверхностях. Кинетика диффузионно-контролируемых приповерхностных реакций анализи-



руется на основе известной работы Фримена и Дола (*Freeman D.L., Doll J.D., 1983*), однако вывод ключевого выражения для времязависящей удельной скорости диффузионных реакций на поверхности сделан в оригинальной форме, способствующей простоте восприятия конечного результата. Достаточно подробно, и не апеллируя к другим источникам, авторы освещают некоторые вопросы кинетики молекулярной десорбции на плоских и наносферических поверхностях. Отмечается особая роль поверхностных экситонов и плазмонов в процессах трансформации энергии возбуждения адсорбатов.

Глава 2 посвящена кинетике бимолекулярных реакций на поверхности и в мономолекулярных слоях амфифильных веществ. Здесь рассмотрены процессы десорбции, латерального транспорта реагентов и обсуждаются эффекты влияния на кинетику пространственных корреляций в их распределении. В качестве примера исследована кинетика кислород-зависящих фотореакций в мономолекулярном слое поверхностно активного вещества, сформированного по технологии Ленгмюра – Блоджетт. Сформулированы и подробно исследованы кинетические модели для случаев слабой адсорбции молекул O_2 на поверхности раздела фаз при фронтальной организации потоков подвижных молекул, а также модель, учитывающая латеральную диффузию молекул кислорода. В случае сильной адсорбции молекул O_2 поверхность разработаны специальные кинетические модели десорбции, основанные на использовании уравнения Смолуховского и обобщающие известную модель Крамерса. В одной из моделей десорбция возбужденных молекул кислорода из поверхностного монослоя рассматривается как процесс, индуцированный колебательными переходами в молекуле O_2 , а в другой – как блуждание в энергетическом пространстве состояний адсорбционной ямы, инициированное фононами подложки. Разработанные модели молекулярных процессов сопоставляются с данными кинетических измерений интенсивности сигналов кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции молекул-адсорбатов при различных давлениях кислорода над поверхностью образца.

В Главе 3 исследовано влияние потенциального поля стенок пористой наноструктуры на процессы миграции молекул кислорода в ней, и

как следствие – на формирование кинетики кросс-аннигиляции электронных возбуждений, локализованных в полостях такой структуры. В специально разработанной авторами математической модели произведен учет латеральной диффузии молекул O_2 в приповерхностном слое сферической полости, получающей развитие вместе с десорбцией подвижных молекул во внутреннюю область ячейки. Показано, что в рамках этой модели форма импульса кросс-аннигиляционной замедленной флуоресценции иммобилизованных центров свечения оказывается весьма чувствительной к параметрам миграции носителей возбуждений. При этом анализ транспорта подвижных молекул не ограничивается пределами одной наночастицы, а распространяется и на обмен между ячейками.

Отдельно авторами рассмотрена кинетика переноса поляризации в бинарной системе молекулярных люминесцентных зондов в нанопорах с жидкокристаллическим наполнителем. Построение моделей процессов произведено как в условиях отсутствия миграции возбуждений по донорным центрам, так и при наличии такой миграции. Дополнительный анализ деполяризации люминесценции проведен для случая аннигиляции центрально-выстроенных молекулярных зондов в микро- и нанопорах с жидкокристаллическим наполнителем. В отсутствие миграции молекул в пористой среде и при достаточно высоком уровне внешней накачки важно адекватно представить кинетику статической аннигиляции квазичастиц в полидисперсной наноструктуре. В предложенной авторами модели удалось одновременно учесть и особенности дистанционного реагирования и многочастичные аспекты задачи, включая их флуктуационную специфику.

В четвертой главе монографии авторы рассматривают вопросы формирования кинетики люминесценции красителей, локализованных на полимерной цепи, адсорбированной диэлектрической подложкой. Изложены основные представления теории И.М. Лифшица, используемые в описании конформаций макромолекул во внешнем поле. Предложен ряд эффективных потенциалов для поверхностей различной кривизны, построенных в рамках континуальной модели. На основе этих потенциалов исследовано распределение звеньев полимерной цепи в полях различной симметрии с учетом сил при-

тяжения «цепь-поверхность». Это дало возможность исследовать влияние структуры полимерной цепи на кинетику бимолекулярных фото-реакций в приповерхностном слое. Так, был произведен анализ кинетики аннигиляционной замедленной флуоресценции красителей в нанополостях, заполненных полимерными цепями, а также в рыхлом полимерном слое на поверхности наночастиц цилиндрической и сферической формы.

Отдельно рассмотрено влияние термодиффузии на кинетику реакций кислорода с красителями, адсорбированными полимерными макромолекулами на плоской подложке и на поверхности углеродных нанотрубок. Произведен учет анизотропии потенциала межмолекулярного взаимодействия на величину термодиффузионного фактора.

Для случая, когда движение звеньев полимерных молекул может существенным образом сказаться на процессах трансформации энергии электронного возбуждения предложена оригинальная теоретическая модель кинетики квазистатического тушения в приповерхностном слое макромолекулярных цепей в нанопорах и вблизи наночастиц. В рамках этой модели был развит метод эффективной скорости переноса, для которого использовались простейшие конформационные потенциалы. Это дало возможность решить задачу о кинетике квазистатического переноса энергии при подвижном акцепторе в опущенном полимерном слое у поверхности наночастицы с адсорбированными донорными центрами. В том же ключе проведен анализ стохастической модуляции скорости переноса энергии между фрагментами макромолекул, адсорбированных на плоской поверхности твердого адсорбента.

В заключительной, 5-ой главе, приведены результаты исследований авторов по пробле-

ме переноса энергии электронного возбуждения между адсорбатами, посредством образования коллективных поверхностных возбуждений в диэлектриках и проводниках. Показано, что в молекулярных кристаллах становится возможной экситонная передача энергии между примесными молекулами-адсорбатами, причем инициировать такой перенос могут как виртуальные, так и реально генерируемые поверхностные экситоны. В случае металлических поверхностей передача энергии между адсорбатами может эффективно осуществляться посредством участия в процессе поверхностных плазмонов. Здесь авторы рассматривают особенности безызлучательного переноса энергии между молекулами, адсорбированными плоской поверхностью металла и молекулами, находящимися вблизи сферической, либо цилиндрической наночастицы. Соответствующие математические модели базируются на квантовых постулатах или на электродинамических представлениях, совмещенных с квантовыми подходами.

Книга «Процессы с участием электронно-возбужденных молекул на поверхностях твердых адсорбентов» по замыслу ее авторов М.Г. Кучеренко и Т.М. Чмеревой предназначена для научных работников, студентов и аспирантов физического и химического профиля. Именно эта целевая аудитория может по достоинству оценить вышедшую монографию, глубину проведенных в ней исследований и профессионализм ее авторов. Безусловно, она может быть рекомендована, также, и в качестве учебного пособия для студентов старших курсов соответствующих специальностей, изучающих разделы молекулярной электроники, физико-химии поверхности, физики и техники наносистем, оптических методов в материаловедении.

Заместитель главного редактора
научного журнала «Вестник ОГУ»,
доктор физ.-мат. наук, профессор
С.Н. ЛЕТУТА