

4. *Babin V., Bekeshev A., Elango A. et al.* Effect of uniaxial stress on dynamics of electronic excitations in alkali halides / *Journal of Luminescence*. — 76&77 (1998) 502–506. — 231 с.
5. *Babin V., Elango A., Kalder K. et al.* Luminescent defects created in alkali iodides by plastic deformation at 4.2 K / *Journal of Luminescence*. — 81 (1999). 71–77. — 215 с.
6. *Yutaka Toyozawa.* Optical processes in solids // Cambridge University press, 2003.
7. *Sagimbaeva Sh. Z.* Temperature suppression of a luminescence from selftraped excitons by low temperature monoaxial deformation. The author's abstract dissertation on competition of a scientific degree the candidate of physical and mathematical sciences. — Aktobe (Kazakhstan), 2003. — 17 p.
8. *Babin V., Bekeshev A., Elango A. et al.* Effect of uniaxial stress on luminescence of undoped and thallium-doped KI and RbI crystals // *J.Phys.: Condens. Matter* 11 (1999) 2303–2317, 141 p.
9. *Song K.S., Williams R.T.* Self-Trapped Excitons, Springer series in Solid-State Sciences. — Vol. 105 / Springer-Verlag. — Berlin, 1993.
10. *Tulepbergenov S.K.* Modeling of influence on selftraped and disintegration electronic excitation in alkali halide crystals by deformation: Dissertation on competition of a scientific degree the candidate of physical and mathematical sciences. — Aktobe (Kazakhstan), 2002. — 120 p.

УДК 538.9.

Применение методов компьютерного моделирования при исследовании устойчивости молекулярных структур

Use of computer moderating methods at research of molecular structure stability

Карстина С.Г.

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова (E-mail: upo@ksu.kz)

Компьютерлік модельдеу және мультифракталды талдау әдістерімен молекулярлық қабаттың біртекті емес борқылдақ беткейінде адсорбцияланған молекулааралық өзара әрекеттестіктер кезінде тұрақты фракталды құрылымдардың түзілу процестері зерттелді. Тұрақты молекулярлық құрылымдардың түзілу процестері жинақталған фракталды өлшемдердің, матрицаның реттелуінің, өтіп жатқан реакциялардың энтропиясының өзгеру жылдамдығының және жылдамдық коэффициенттерінің өзгеруімен бірге жүретіндігін көрсетті. Бұл өлшемдердің өзгеру сипаты өзара әрекеттесуші молекулалардың бастапқы бөлінісіне, өзара әрекеттесу мүмкіндігіне, матрица мен оның температурасының бастапқы реттелуіне байланысты болады. Мақалада алынған нәтижелер электрондық козу және аннигиляция энергиясын көшіру кезіндегі молекулярлық кластерлердің адсорбцияланған қабатында түзулер кезінде люминесценцияның өшу кинетикасын өзгерту жөніндегі эксперименталдық мәліметтермен расталды.

By the methods of computer moderating and multifractal analysis are researched processes of local fractal structures at intermolecular interactions in adsorbed on heterogeneous porous surface of molecular layer. It is shown, that formation of stable molecular structures are accompanied by changes of generalized fractal dimensions, ordering of the matrix, rate of entropy change and rate coefficients of reactions. Nature of these parameters depend on initial distribution of interacting molecules, probability of interaction, initial ordering of matrix and its temperature. The derived results in work are confirmed by experimental data on change in luminescence decay kinetics in formation in adsorbed layer of molecular clusters in the electron excitation energy transfer and annihilation.

В дисперсных матрицах в результате обмена энергией, веществом и информацией с окружением [1–4] при достижении некоторого критического состояния возможно образование локальных устойчивых молекулярных структур [5, 6]. Данный процесс может сопровождаться локализацией энергии возбуждения на масштабах порядка радиуса корреляции, изменением скорости и механизмов межмолекулярных взаимодействий [2–4, 7, 8], термодинамических и фрактальных параметров матрицы в целом. Экспериментально протекание указанных процессов можно обнаружить по изменению кинетики затухания люминесценции и изменению соотношений между кинетическими параметрами процессов разгорания или затухания люминесценции. В дополнение к экспериментальным результатам детально проанализировать изменения кинетических, термодинамических и фрактальных параметров

матрицы при образовании локальных молекулярных структур в результате межмолекулярных взаимодействий также можно с помощью методов компьютерного моделирования и мультифрактального анализа.

Важным преимуществом методов компьютерного моделирования является то, что они позволяют учесть структурные особенности молекулярной матрицы, влияние температуры, вероятности взаимодействия, характера распределения взаимодействующих молекул и их концентрационных соотношений на процессы образования устойчивых молекулярных структур, определить некоторые индивидуальные параметры для управления свойствами матрицы, поэтапно описать протекающие в ней процессы, накопить сведения об отдельных свойствах или параметрах исследуемой системы без потери целостного представления о ней. К числу наиболее эффективных и универсальных методов компьютерного моделирования, применимых при исследовании структурно-неоднородных молекулярных матриц и процессов, приводящих к образованию, росту и разрушению молекулярных структур в результате межмолекулярных взаимодействий, можно отнести метод вероятностного клеточного автомата [6, 7, 9, 10]. Этот метод основан на представлении дисперсной молекулярной матрицы в виде совокупности областей, аналогичных элементарным ячейкам кристаллов, в которых в значительной степени сохраняется упорядоченность и выполняются установленные локальные или вероятностные правила.

В настоящей работе метод клеточного автомата был использован нами для анализа устойчивости молекулярных структур, образующихся в адсорбированном на неоднородной пористой поверхности кремнезема мономолекулярном слое, состоящем из двух сортов молекул: донора и акцептора [11]. Как известно, молекулы, адсорбированные на пористой поверхности, представляют собой сложную систему, в которой возможно образование различных подсистем при электронном возбуждении и последующих за ним процессов переноса энергии, аннигиляции и люминесценции. При этом механизм протекания реакции с участием возбужденной молекулы определяется ее положением в конкретной подсистеме или, иначе говоря, ее окружением [6]. Подтверждением этому являются результаты многочисленных экспериментальных исследований. Остановимся на некоторых экспериментальных результатах, полученных нами при исследовании фотопроцессов в структурно-неоднородной молекулярной матрице, представляющей собой адсорбаты катионных красителей акридинового ряда (трипафлавин, акридиновый оранжевый) на поверхности широкопористого кремнезема С-80. Катионные красители акридинового ряда могут сорбироваться на кремнеземе по катионообменному механизму и закрепляться на поверхности за счет ионных сил. При большой концентрации молекул красителя возможно образование ассоциатов, которые могут принимать участие в триплет-триплетной аннигиляции (ТТА) на поверхности, что открывает новые каналы дезактивации возбуждения. При проведении эксперимента возбуждение осуществлялось второй гармоникой излучения ($\lambda = 532$ нм) лазерной системы на YAG: Nd³⁺. Анализ полученных в работе спектров быстрой флуоресценции исследуемых адсорбатов красителей показал, что концентрационное тушение быстрой флуоресценции начинается при концентрации красителей $1 \cdot 10^{-2}$ 1/нм². Учитывая, что монослойное покрытие при размерах молекулы акридинового оранжевого или трипафлавина $R \sim 3 \text{ \AA}$ должно быть при концентрации $3,0$ 1/нм², наблюдаемое концентрационное тушение быстрой флуоресценции является следствием неравномерной, островковой сорбции частиц.

Островковый характер сорбции молекул красителя на поверхности кремнезема подтверждают также эксперименты по исследованию фотопроцессов с участием адсорбатов акридиновых и флуоресцеиновых (эритрозина, бенгальского розового) красителей. Проведенные исследования процессов гомо- и гетеро-триплет-триплетной аннигиляции с различными концентрациями молекул красителей на поверхности пористого кремнезема в широком интервале температур позволили установить, что обменно-резонансные процессы определяются неоднородностью кластеров и фрактальностью поверхности кремнезема.

Существенно дополнить сделанные на основе экспериментальных данных выводы позволяют результаты, полученные нами при моделировании аналогичных процессов на структурно-неоднородной поверхности и мультифрактальном анализе моделируемой системы. Как известно, используя метод мультифрактального анализа, можно получить набор числовых параметров, чувствительных к структурной перестройке в адсорбированном слое и образованию локальных молекулярных структур (кластеров). При этом термодинамические условия образования подобных структур можно определить по изменению спектра обобщенных фрактальных размерностей Реньи $D_q(q)$, зависящего от конкуренции близко- и дальнедействующих взаимодействий. При моделировании процес-

сов образования и разрушения локальных молекулярных структур в результате переноса энергии электронного возбуждения и аннигиляции в качестве показателя структурных изменений матрицы нами была выбрана информационная энтропия [12].

Этот подход удобен тем, что при временной эволюции к равновесному состоянию энтропия системы возрастает и остается неизменной при достижении равновесного состояния. Возрастание энтропии сопровождается возрастанием степени хаотичности, достигающей максимального значения в состоянии равновесия. При этом следует учитывать, что эволюция может вести как к деградации, так и представлять собой процесс самоорганизации, в ходе которого могут возникать структуры различной сложности. Для определения пути, по которому пойдет процесс эволюции, необходимо использовать количественные критерии самоорганизации, выбор которых представляет собой достаточно сложную задачу, поэтому чаще проводят сравнительный анализ относительной степени упорядоченности (или хаотичности) различных состояний исследуемой матрицы. Степень упорядоченности и значения энтропии выделенных состояний в общем случае будут различными. Следовательно, можно утверждать, что некоторое состояние будет более хаотичным по сравнению с другими, а, соответственно, разность энтропий может служить мерой относительной степени упорядоченности выделенных состояний.

Таким образом, об изменениях в структурной организации молекулярной матрицы можно судить по изменению энтропии системы. При этом, как показали результаты компьютерного моделирования и мультифрактального анализа, более быстрое изменение энтропии происходит в системе, в которой число молекул, принадлежащих локальным молекулярным структурам (кластерам), незначительно, а, соответственно, взаимодействия протекают между некластеризованными молекулами. По мере пространственного разделения взаимодействующих молекул и их кластеризации возрастает степень упорядоченности матрицы, а скорость изменения энтропии уменьшается. Для матриц с различной степенью начальной упорядоченности различия в спектрах обобщенных фрактальных размерностей при изменении эффективности межмолекулярного взаимодействия и процессов переноса энергии наблюдаются на дальновременных участках кинетических кривых. Влияние температуры матрицы, эффективности миграции энергии по донорной подсистеме и бимолекулярных взаимодействий на спектр обобщенных фрактальных размерностей Реньи $D_q(q)$ обусловлено нарушением упорядоченности моделируемой матрицы в результате образования локальных поверхностных молекулярных кластеров, в пределах которых сохраняется порядок, но при этом нарушается упорядоченность всей системы [13–16].

Проведенный в работе мультифрактальный анализ распределения взаимодействующих молекул на неоднородной поверхности показал, что при хаотическом распределении микрокластеров по поверхности степень упорядоченности матрицы меньше, чем для матрицы с некластеризованным хаотическим распределением. Независимо от степени покрытия поверхности взаимодействующими молекулами увеличение степени упорядоченности в распределении взаимодействующих молекул приводит к уменьшению обобщенных фрактальных размерностей $D_q(q)$ и информационной энтропии системы S . При этом меньшие значения S и $D_q(q)$ соответствуют наиболее равновесным условиям формирования поверхностных молекулярных структур. Обнаруженные нами закономерности хорошо согласуются с литературными данными. Так, в работе [5] показано, что фрактальная размерность не монотонно зависит от параметра, характеризующего энергию взаимодействия частиц при образовании агрегатов (кластеров): при малой и большой энергии взаимодействия фрактальная размерность близка к размерности пространства, при промежуточных значениях энергии взаимодействия частиц d_f проходит через минимум (минимальное значение d_f равно 1.79). При этих же значениях происходит переход к режиму роста, при котором в кластере образуется большое число пустот, при больших энергиях взаимодействия частиц формируется кластер с однородной пористостью.

Сопоставление спектров обобщенных фрактальных размерностей при различных состояниях моделируемой системы показало, что при меньших вероятностях взаимодействия на начальном этапе эволюции системы спектры $D_q(q)$ совпадают для случаев начального мультифрактального и хаотического распределений и наблюдается их различие на дальновременных участках кинетических кривых во всем исследуемом температурном диапазоне.

Проведенные расчеты параметра упорядоченности Δ [11, 17, 18] показали, что изменение упорядоченности системы в результате межмолекулярных взаимодействий, описываемых реакцией вида $A+B \rightarrow 0$, где A и B — концентрации взаимодействующих молекул первого и второго сортов, определяется вероятностью взаимодействия, температурой матрицы и характером начального распределе-

ния частиц (рис.), а соответствующие скоростные коэффициенты протекающих в матрице реакций уменьшаются с увеличением параметра упорядоченности системы.

Наблюдаемые кинетические зависимости хорошо согласуются с литературными данными [19–21], а закон убыли взаимодействующих молекул определяется фрактальностью структур, образованных совокупностью областей, занятых частицами одного сорта. При этом кинетика межмолекулярных взаимодействий в матрицах с одинаковой начальной упорядоченностью замедляется с понижением температуры.

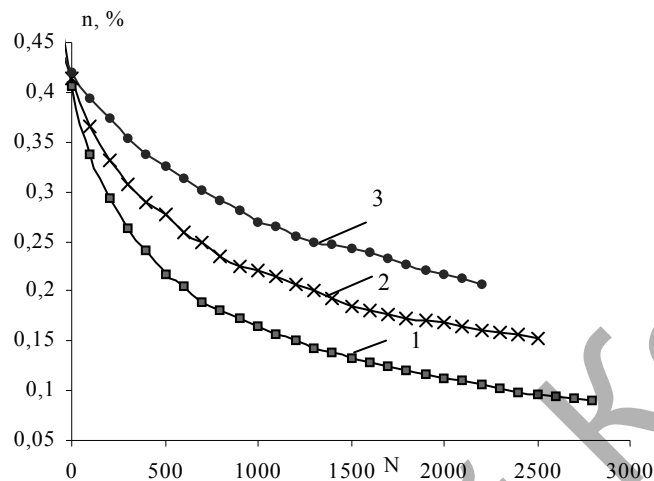


Рис. Зависимости кинетики убыли взаимодействующих пар n в результате межмолекулярных взаимодействий от степени начальной упорядоченности структурно-неоднородной молекулярной системы: 1) $\Delta=0,22$; 2) $\Delta=0,35$; 3) $\Delta=0,37$

Это связано с тем, что при более высоких температурах матрицы легче происходит активация, в результате чего сокращается время перехода акцептора в новую узловую точку на поверхности, а следовательно, при миграции акцепторов по поверхности увеличивается число доступных мест между узлами, занятыми донорами. Анализ кинетики гетероаннигиляционных взаимодействий в матрицах со случайным, не кластеризованным распределением показал, что увеличение параметра начальной упорядоченности приводит к увеличению скорости убыли доноров при низких температурах матрицы ($T \sim 213$ К) и, наоборот, к замедлению кинетики при более высоких температурах матрицы ($T \sim 273$ К). Такое поведение можно объяснить, предположив, что при повышении температуры матрицы происходит быстрая смена кинетических режимов, влияющих на пространственное разделение взаимодействующих молекул и образование неоднородностей, различных по размерам и плотностям частиц в них.

При этом переход от случайного распределения к кластерному происходит быстрее при более высокой температуре матрицы. Аналогичный вывод позволяет сделать также и анализ изменения скоростных коэффициентов k аннигиляции при различных температурах матрицы и начальной упорядоченности взаимодействующих молекул. При этом скорость убыли взаимодействующих молекул определяется преобладанием различных кинетических режимов в разные моменты времени, характеризуемых различными значениями скоростных коэффициентов и характером их изменения. Так, при высоких температурах матрицы наблюдается периодическое изменение скоростного коэффициента и его уменьшение при увеличении степени начальной упорядоченности. Очевидно, это связано с тем, что, пока в системе преобладает взаимодействие между не связанными в кластеры, случайно распределенными по поверхности молекулами, аннигиляция приводит к периодическому объединению локальных неоднородностей и уменьшению скоростного коэффициента либо их пространственному разделению, сопровождаемому увеличением скоростного коэффициента. Если в распределении взаимодействующих молекул преобладают пространственно разделенные локальные области с высокой плотностью частиц в них, то наблюдается незначительное изменение скоростного коэффициента, что позволяет рассматривать систему как гомогенную. С понижением температуры матрицы переход к гомогенному кинетическому режиму наблюдается при меньших значениях параметра упорядоченности. При этом для больших вероятностей взаимодействия ($p \sim 0,7$) при температурах $T < 237$ К и соот-

ношении концентраций взаимодействующих молекул 1:1 временные изменения параметра упорядоченности в результате межмолекулярных взаимодействий имеют линейный возрастающий характер, как в случае начального хаотического, так и в случае начального мультифрактального распределений.

Влияние упорядоченности структурно-неоднородных молекулярных систем на кластеризацию адсорбированных по поверхности молекул можно проанализировать также с помощью функции распределения частиц по ячейкам заданного размера. При этом с увеличением степени начальной упорядоченности Δ наблюдается увеличение размеров образующихся кластеров, состоящих из частиц одного сорта, а вид функции распределения приближается к пуассоновскому. Можно предположить, что увеличение размеров кластеров должно приводить к увеличению времени захвата кластером молекул акцептора, соответственно, к замедлению кинетики бимолекулярных взаимодействий и уменьшению численных значений скоростных коэффициентов. Кроме того, на основании результатов проведенных расчетов показано, что независимо от температуры матрицы при увеличении степени начальной упорядоченности в распределении реагентов наблюдается тенденция к увеличению плотности частиц в ячейках (I_{AV}), уменьшению корреляционной размерности D_2 и информационной энтропии системы S . При этом меньшие значения S и $D_q(q)$ соответствуют наиболее равновесным условиям формирования поверхностных структур и более высокому уровню самоорганизации системы в целом. Полученная корреляция между степенью начальной упорядоченности и корреляционной размерностью хорошо согласуется с данными работы [22], в которой уменьшение фрактальной размерности объясняется увеличением размера неоднородностей и их достаточно большой долей в системе.

Таким образом, на основе результатов компьютерного моделирования и мультифрактального анализа показано, что образующиеся в процессе межмолекулярных взаимодействий локальные молекулярные структуры могут переходить от одного устойчивого состояния к другому. При этом каждое новое устойчивое состояние будет отличаться от предыдущего значениями фрактальных, термодинамических и кинетических параметров. Нелинейные эффекты взаимодействия приводят к тому, что образовавшиеся на поверхности локальные фрактальные структуры теряют свою индивидуальность и трансформируются в коллективную макросистему, свойства которой не зависят от кинетики процессов на начальных стадиях эволюции. Имеющие место в такой системе бимолекулярные взаимодействия, в том числе и аннигиляция, будут приводить к пространственной корреляции в распределении взаимодействующих частиц, т.е. к самоорганизации. Управлять процессом самоорганизации можно, изменяя либо кинетику сближения взаимодействующих молекул, либо характер их распределения. Соотношение же концентраций взаимодействующих молекул определяет переход от хаотического распределения участвующих в процессе частиц к упорядоченному, а соответственно, и смену механизма переноса энергии электронного возбуждения между взаимодействующими молекулами.

References

1. Spectroscopy and dynamics of excitations in considered molecular systems / Edited by V.M.Arganovicha, R.M.Hohshtrassera — M.: Nauka, 1987. — 493 p.
2. Malinovskiy V.K. Disorderd solids: universal regularities in structure, dynamics and transport phenomena // FTT. — 1999. — Т. 41. — Vol. 5. — P. 805–808.
3. Novikov V.U., Kozlov G.V. Fractal analysis of macromolecules // Success in Chemistry. — 2000. — Т. 69. — Vol. 4. — P. 378–399.
4. Karmanov A.P., Monakov Yu.B. Legnin // Success in Chemistry. — 2003. — Vol. 72. — № 8. — P. 797–819.
5. Roldugin V.I. Fractal analysis in dispersed systems // Success in Chemistry. — 2003. — Т. 72. — Vol. 10. — P. 931–959.
6. Applied synergetic, fractals and computer modeling of structures / Edited by A.A.Oksogoeva — Tomsk: TSU, 2002. — 384 p.
7. Antropova T.V., Gordeeva Yu.A., Ryzhikova B.D., Saletsky A.M. Transfer of electronic excitation energy between dissimilar dye molecules in matrix of porous gkass // ZhPS. — 2005. — Vol. 72. — № 4. — P. 446–449.
8. Baktybekov K.S., Karstina S.G., Markova M.P., Vasilieva I.F. Investigation of phosphorescence decay nature in donor- acceptor pair on structural and non- uniform surface // Fundamental problem of modern material authority. Materials of international scientific conference — 2004. — № 1. — P. 128–132.
9. Vanag V.K. Research of specially extended dynamical system using probabilistic automaton // UFN. — 1999. — Vol. 169. — № 5. — P. 481–504.
10. Toffoly T., Morgolus N. Cellular molecular machines. — M.: Mir, 1991. — 280 p.
11. Karstina S.G., Baktybekova K.S., Vertyagina E.N. Analyses of luminescence decay kinetics on the SiO₂ surface at different temperature based on multifractal formalism // News of HEIs. Physics. — 2005. — Т. 48. — № 6. — P. 3–8.

12. *Nashchyokin A.V., Colmakov A.G., Soshnikov I.P. et al.* Using concept of multifractal to characterize structural properties of composite films of fullerene C₆₀ doped CdTe // *Pisma v ZhTF.* — 2003. — T. 29, ed. 14. — P. 8–14.
13. *Ushakov N.N., Yurkov G.Yu., Baranov D.A. et al.* Optical and photoluminescent properties of nanomaterials based on cadmium sulfide nanoparticles and polyethylene // *OiS.* — 2006. — T. 101. — № 2. — P. 262–267.
14. *Feder I.* *Fractals.* — M.: Mir, 1991. — 254 p.
15. *Ekimov A.P., Onushchenko A.A.* Quantum size effect in optical spectra of semiconductor microcrystal // *FTP.* — 1982. — Vol. 16. № 7. — P. 1215–1219.
16. *Ushakov N.N., Kochubey V.I., Zapsis K.V.* Evolution of angular power spectrum of scattered light point source, last layer of turbid medium // *OiS.* — 2004. — Vol. 96. — № 5. — P. 874–879.
17. *Karstina S.G., Baktybekov K.S., Baratova A.A.* Thermodynamic and kinetic conditions for formation of stable surface fractal structures // *Non-lined world.* — 2007. — № 3 (5). — P. 133–138.
18. *Baktybekov K.S., Karstina S.G., Vertyagina E.N.* Modeling of radiation defects evolution in regular structures by the cellular automata method // *Eurasian Physical Technical Journal.* — 2004. — Vol. 1. — № 1. — P. 19–23.
19. *Zeleny L.N., Milovanov A.V.* Fractal topology and strange kinetics: from percolation theory to problems in cosmic electrodynamics // *UFN.* — 2004. — Vol. 174. — № 8. — P. 808–852.
20. *Baktybekov K.S., Karstina S.G., Markova M.P., Vertyagina E.N.* Dynamics of multifractal nature of donor-acceptor pairs distribution as a result of recombination processes // *Bulletin of KazNU. — Seriya pфysicheskaya.* — 2004. — № 2 (17). — P. 72–75.
21. *Bozhokin S.V., Parshin D.A.* *Fractals and multyfractals.* — M., Izhevsk: NIZ «Regularnaya I haoticheskaya dinamika», 2001. — 128 p.
22. *Bagnich S.A., Konash A.V.* The influence of inhomogeneous properties system in the process of percolation in two-dimensional space // *FTT.* — 2001. — T. 43. — Vol. 12. — P. 2215–2222.

УДК 53.088:519.2

Probability distribution of distances between local maximum of random number series

Кездейсоқ сандар тізбегінің локальді максимумдары арасындағы қашықтықтар ықтималдылығының таралуы

Kuketayev A.

Primatics Financial, McLean, VA, USA (E-mail: jawabean@gmail.com)

Кездейсоқ тәуелсіз сандардың тізбегі қарастырылған. Егер $x_{i-1} < x_i > x_{i+1}$ болса, онда x_i — локальді максимум. Мақалада массалық ықтималдылық функциясы (PMF) $f(d)$ d қашықтық пен локальді максимум арасында параметрлік емес екені көрсетілді. Бұл кез келген кездейсоқ сандардың тараулының ықтималдылығы үшін дұрыс. Орташа қашықтық 3-ке тең. PMF әдісінің санау әдісі келтірілді және оның деңгейі қашықтар үшін 2 және 29 арасында. Нәтиже кездейсоқ сандар тізбегінің қашықтықтарының таралуымен расталады. Олар кездейсоқ сандар псевдогенераторлар көмегімен жасалды немесе кездейсоқ сандардың табиғи көздерінен алынды.

Рассмотрена последовательность случайных независимых чисел. Если $x_{i-1} < x_i > x_{i+1}$, то x_i — локальный максимум. В работе показано, что функция массовой вероятности (PMF) $f(d)$ от расстояний d между локальными максимумами является непараметрической. Это справедливо для любого распределения вероятности случайных чисел в последовательности. Среднее расстояние точно 3. Представлены методика вычисления этого PMF и его уровень для расстояний между 2 и 29. Результат подтверждается для распределения расстояний пробной последовательности случайных чисел, которые были созданы псевдогенераторами случайных чисел или получены из «истинных» источников случайного числа.

1. Average distance between local maximum

Let's take any number in the sequence and find out the probability that it's a local maximum.

Definition 1. A number x_i is a local maximum, if the following condition is true $x_{i-1} < x_i > x_{i+1}$.