На правах рукописи

КИСЛОВ Денис Алексеевич

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНАЯ ТРАНСФОРМАЦИЯ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ В НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

Специальность: 01.04.05 – Оптика

ΑΒΤΟΡΕΦΕΡΑΤ

диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Оренбург 2011

Работа выполнена на кафедре радиофизики и электроники физического факультета Оренбургского государственного университета

Научный руководитель:	доктор физико-математических наук, профессор Кучеренко Михаил Геннадьевич,
Официальные оппоненты:	доктор физико-математических наук, профессор Салецкий Александр Михайлович (Физический факультет МГУ имени М.В.Ломоносова, г. Москва)
	кандидат физико-математических наук Шахвердов Теймур Азимович (СПбГУ ИТМО, г. Санкт-Петербург)
Ведущая организация:	Саратовский государственный университет имени Н.Г.Чернышевского

Защита состоится «14» декабря 2011 г. в 16-30 часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 501.001.45. при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, Ленинские горы, дом 1, стр.5 (19 корпус НИИ ядерной физики имени Д.В.Скобельцына МГУ имени М.В.Ломоносова), аудитория 2-15.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке НИИ ядерной физики имени Д.В. Скобельцына МГУ имени М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан «9» ноября 2011 г.

Ученый секретарь совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 501.001.45 кандидат физико-математических наук

Вохник О.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследований

Явление межмолекулярного переноса энергии электронного возбуждения лежит в основе многих важных физических и фотохимических процессов, от фотосинтеза до флуоресцентного зондирования биологических систем. Он также интересен в нанофотонике, где эффективный перенос оптического возбуждения на расстояниях меньших длины волны является ключевым процессом.

Наряду с традиционными, ставшими уже классическими методами микроскопии, огромный интерес вызывают сегодня новые методы зондирования структуры наносистем – это ближнепольная FRET (Fluorescence Resonance Energy Transfer)-микроскопия. Эта технология является новейшим приложением для явления межмолекулярного переноса энергии. Однако, тот факт, что ферстеровский перенос осуществляется на очень малых расстояниях (от 2 до 10 нм) между молекулами является одновременно и достоинством и недостатком данной технологии. Проблемой является не только повышение разрешения ближнепольной оптической микроскопии, но и формирование изображений анализируемых нанообъектов на основе сигналов достаточно высокой интенсивности. Большая часть данной диссертационной работы посвящена разработке методов, благодаря которым повышенное пространственное разрешение и улучшенное изображения FRET-микроскопа предлагается получать, подвергнув исходные сигналы усилению за счет плазмонного резонанса в специально сформированных металлических наноструктурах.

В последнее время происходит бурное развитие нанотехнологий. Создаются и изучаются различные наноструктурированные объекты и материалы с уникальными свойствами. На основе этих объектов разрабатываются принципиально новые технологии и устройства. Однако прежде чем применять новые технологии на практике, необходимо сначала исследовать фундаментальные процессы, происходящие в таких наноразмерных системах. Системы с характерными размерами, лежащими в нанометровой области, проявляют особую специфику, которая не обнаруживается у большинства макросистем. Соответственно такие системы, состоящие из относительно небольшого числа молекул или атомов, требуют отдельного подхода в своем описании. Значимость данных исследований заключается в том, что они подготавливают научную базу для создания элементов нано- и молекулярной электроники в будущем.

Цель работы заключалась в установлении закономерностей межмолекулярной трансформации энергии электронного возбуждения в наноразмерных системах различного типа: нанопористых адсорбентах, коллоидных полимерных растворах, молекулярных нанокомпозитах содержащих металлические нанокластеры, молекулярных системах включающих пленки нанометровой толщины.

Для достижения этой цели были поставлены следующие задачи:

- 1. Произвести обобщение математической модели безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения между молекулами на случай их размещения вблизи плоской проводящей поверхности.
- 2. В рамках специально разработанной модели исследовать времяразрешенные сигналы свечения молекул донора и молекул акцептора, а также стационарные спектры флуоресценции донор-акцепторных пар при переносе энергии в присутствии плоской металлической поверхности.
- 3. Провести эксперименты по наблюдению безызлучательного триплетсинглетного переноса энергии электронного возбуждения в твердой полимерной матрице вблизи серебряной пленки нанометровой толщины.
- 4. Исследовать свойства математической модели, учитывающей влияние плазмонных свойств металлических сферических наночастиц благородных металлов на межмолекулярный индуктивно-резонансный перенос энергии электронного возбуждения.
- 5. Произвести учет вырожденности электронного газа в металлической наночастице при исследовании безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения между молекулами, размещенными вблизи такой наночастицы.
- 6. Исследовать особенности диффузионно-контролируемого безызлучательного переноса энергии по обменному механизму между малыми молекулярными ионами в растворах полиэлектролитов.
- 7. Разработать математическую модель, которая будет учитывать влияние поля точечного молекулярного иона и диполя на кинетику диффузионноконтролируемых фотопроцессов вблизи сферической наночастицы и внутри нанополости.
- На примере специально созданной модели произвести исследование особенностей протекания процесса термодиффузии кислорода в материале со сферическими нанопорами и растворе, содержащем полимерные глобулы и установить их влияние на кинетику фотореакций с молекулярными центрами.

Научная новизна работы

- 1. Экспериментально исследован безызлучательный триплет-синглетный перенос энергии электронного возбуждения в твердой полимерной матрице вблизи серебряной пленки нанометровой толщины. Данные эксперимента качественно согласуются с предлагаемыми математическими моделями.
- 2. Построена математическая модель, учитывающая влияние плазмонных свойств металлических плоских поверхностей и сферических наночастиц металлов на межмолекулярный индуктивно-резонансный перенос энергии электронного возбуждения.
- 3. Произведен учет поля точечного молекулярного иона и диполя в кинетике диффузионно-контролируемых фотопроцессов вблизи сферической наночастицы и внутри сферической нанополости.

4. Предложен метод управляемого локального концентрирования (или, наоборот, оттока) реагентов в наноструктурах и коллоидных системах за счет использования эффекта термодиффузии.

<u>Практическая значимость</u> работы заключается в следующем:

- Экспериментальные и теоретические результаты, полученные в данной работе, могут быть использованы для разработки технологии сканирующей ближнеполной микроскопии нанометрового разрешения, основанной на плазмонно-усиленном FRET-эффекте.
- Предлагается повышать уровень сигнала сканирующего ближнепольного микроскопа за счет использования плазмонной наноантенны определенной конфигурации.
- Предлагаемая в данной работе модель кинетики бимолекулярных реакций ионов и диполей в поле поляризующихся нанополостей и наночастиц более адекватно описывает реакции с участием заряженных частиц в рассматриваемых наноструктурированных системах. Установленные закономерности могут найти применение при разработке элементной базы молекулярной электроники.
- Предлагаемый метод управляемого локального концентрирования реагентов в наноструктурах и коллоидных системах может быть использован для обогащения реакционных зон (или, наоборот, обеднения) примесными молекулами.

На защиту выносятся следующие положения:

- Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения, происходящий в молекулярной системе, расположенной вблизи плоской проводящей поверхности или сферической металлической наночастицы благодаря взаимодействию молекул с поверхностными плазмонами в металле может быть значительно ускорен или замедлен в зависимости от геометрических и спектральных условий.
- 2. Учет вырожденности электронного газа в металлическом нанокластере приводящий к трансформации свойств динамической поляризуемости металличекской наночастицы, позволяет обнаружить существенные изменения в величине скорости безызлучательной передачи энергии.
- При расчете кинетики бимолекулярных реакций ионов и диполей в поле поляризующихся нанополостей и наночастиц необходим учет в математических моделях электростатического взаимодействия, позволяющий избежать существенной ошибки в определяемой величине удельной скорости бимолекулярного реагирования.
- 4. В наноструктурированных системах термодиффузия приводит к локальному концентрированию молекул в зоне их реакции.

Апробация работы и публикации

Основные результаты исследований опубликованы в 27 печатных работах, включающие в себя 7 изданий, рекомендованные ВАК для соискателей ученых степеней. Апробация работы проводилась на следующих конференциях: Четвертая международная конференция «Фундаментальные проблемы оптики» (Санкт-Петербург. 2006), Всероссийская научно-практическая конференция «Кадры XXI век» (Оренбург. 2007), Четвертая международная конференция молодых ученых и специалистов «Оптика-2007» (Санкт-Петербург. 2007), Тринадцатая всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых «ВНКСФ-13» (Ростов-на Дону - Таганрог. 2007), ICONO/LAT (Минск. 2007), The second Russian-Japanese seminar «Molecular and Magneto Science» (Orenburg. OSU. 2007), Всероссийская научно-практическая конференция «Развитие университетского комплекса как фактор повышения инновационного и образовательного потенциала региона» (Оренбург. ОГУ. 2007), Всероссийская научно-практическая конференция «Интеграция науки и образования как условие повышения качества подготовки специалистов» (Оренбург. ОГУ. 2008), 51ая международная научная конференция МФТИ (Москва. МФТИ. 2008), Всероссийская конференция «Многопрофильный университет как региональный центр образования и науки» (Оренбург. ОГУ, 2009), Международная конференция «Органическая фотоника» ICONO-RUSSIA (Санкт-Петербург. 2009), Международная конференция «Organic nanophotonics 2009 » (Оренбург. ОГУ. 2009), IV Российско-Японский семинар "Магнитные явления в физикохимии молекулярных систем" (Оренбург. ОГУ. 2009), 52-ая международная научная конференция МФТИ (Москва. МФТИ. 2009), Всероссийская научно-практическая конференция "Интеграция науки и практики в профессиональном развитии педагога" (Оренбург. ОГУ. 2010), Международнаяй конференция «Органическая фотоника» ICONO-LAT (Казань. 2010), XII Международная конференция «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы» (Ульяновск. 2010), V Russian-Japanese Seminar "Molecular and Biophysical Magnetoscience" (Orenburg. OSU. 2010), Школа молодых ученых «Современные проблемы Наноэлектроники, Нанотехнологий, микро- и Наносистем» (Ульяновск. 2010), XVIII Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ» (Москва. 2011), VII Международная конференция молодых ученых и специалистов «Оптика - 2011» (Санкт-Петербург. 2011), Всероссийская конференция "Фотоника органических и гибридных Наноструктур" (Черноголовка. 2011).

Получен диплом финалиста всероссийского конкурса инновационных проектов и идей научной молодежи (Москва. 2011).

Сделано сообщение по теме диссертации на научном семинаре кафедры общей физики физического факультета МГУ им. Ломоносова.

<u>Достоверность результатов.</u> Достоверность полученных научных результатов обеспечивается достаточным уровнем строгости разработанных математических моделей, использованием в экспериментах апробированных методик измерения, высокоточной цифровой аппаратуры, компьютерных методов анализа и обработки экспериментальных данных, а также согласованностью результатов теоретического анализа с результатами экспериментальных исследований автора и других исследователей.

<u>Личный вклад</u>. Все результаты данной диссертационной работы получены автором лично или при его непосредственном участии.

Участие в научных проектах. Автор диссертации являлся одним из исполнителей следующих научных проектов, результаты которых частично вошли в материалы диссертации: «Селективная лазерная инжекция молекул кислорода в обогащенные реагентом полимерные глобулы жидких растворов и поры твердых наноструктур с люминесцентным мониторингом эффективности реакций в технологическом процессе» (РФФИ проект №06-08-00168-фоин а), «Исследование трансформации энергии электронного возбуждения в молекулярных системах, конденсированных на поверхности твердых диэлектриков» (Задание министерства образования и науки РФ №1.3.06), «Создание функциональных наносистем на основе ячеечных структур оксида алюминия, заполненных окрашенными макромолекулярными цепями с селективным фотооткликом» (РФФИ проект № 08-02-99035-р офи), «Разработка методов создания функциональных наноустройств для датчика - измерителя молекулярного кислорода с дистанционным мониторингом состояний по оптическому каналу» (Государственный контракт № 16.513.11.3015 в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса на 2007-2012 годы»), «Разработка методов формирования упорядоченных массивов наноструктур на основе оксида алюминия для люминесцентных сенсоров кислорода» (Государственный контракт № 16.513.11.3042 в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса на 2007-2012 годы»), «Разработка лазерной технологии локального концентрирования фотоактивированных реагентов в структурах функциональных наносистем» (РФФИ проект № 10-02-96021р урал а).

<u>Структура и объем работы.</u> Работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы. Диссертация содержит 225 страниц текста, включая 228 рисунков и 6 таблиц. Список литературы включает 288 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность исследований, показывается новизна работы, ее практическая и научная значимость, ставятся цели и задачи исследования и определяются выносимые на защиту положения.

В первой главе приводится краткий литературный обзор применения в современных областях науки сканирующей ближнепольной микроскопии. Опи-

саны основные методики измерений и изучаемые с помощью данного вида микроскопии объекты. Особое внимание уделено технологии сканирующей FRET (Fluorescence Resonance Energy Transfer)-микроскопии. Также в данном обзоре подробно рассмотрены работы, в которых сообщается о влиянии поверхностных и локализованных плазмонов в металле на межмолекулярный безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения (FRET) протекающего по индуктивно-резонансному механизму.

Во второй главе описаны структурные формулы используемых в работе веществ, методы приготовления изучаемых образцов и экспериментальные методы исследования. На рисунке 1 представлена схема экспериментальной уста-



Рис. 1. Блок-схема кинетической установки. 1 – импульсный лазер LQ-529B; 2 – вакуумируемая ячейка с образцом; 3 – монохроматор МДР-206; 4 – фотоэлектронный умножитель ФЭУ-84; 5 - цифровой осциллограф GDS-840; 6 – импульсный генератор Γ 5-56; 7 – импульсный высоковольтный генератор Г 5-15; 8 – персональный компьютер.

новки по наблюдению кинетических люминесцентных сигналов молекул органических красителей и молекул ароматических углеводородов внедренных в различные наноструктуры. Исследуемый образец помещался в вакуумируемую ячейку и подвергался облучению импульсами твердотельного лазера LQ-529В на иттрийалюминиевом гранате активированном ионами неодима (IAG:Nd3. Продолжительность импульса составляла 10 нс. Спектральная селекция люминесцентного сигнала осуществлялась монохроматором МДР-206. Регистра-

ция времяразрешенных сигналов замедленной флуоресценции (3Ф) и фосфоресценции производилась с помощью ФЭУ-84, электрические импульсы от ко-





Рис. 2. Кинетика фосфоресценции *эритрозина* (донора) в присутствии *метиленового голубого* (акцептора) и без него при различных концентрациях акцептора.

Рис 3. Кинетика замедленной флуоресценции эозина (в воде), адсорбированного анодированной поверхностью алюминия. $C(303uha) = 10^{-4} Monb/n$, $j = 1 A/dm^2 - плотность тока анодирования.$

торого, после произведенного по 32 кривым усреднения, передавались через цифровой осциллограф на персональный компьютер для дальнейшей обработки. На рисунке 2 представлена кинетика фосфоресценции *эритрозина* в присутствии *метиленового голубого* и без него при различных концентрациях акцептора. Изменения в кинетике фосфоресценции донора связано с процессом триплет-синглетного безызлучательного перноса энергии электронного возбуждения. На рисунке 3 представлены кинетики сигналов замедленной флуоресценции молекул эозина адсорбированного анодированной поверхностью алюминия при различных концентрациях кислорода в системе.



Рис. 4. АСМ-изображение поверхности серебряной пленки толщиной ~30 нм на стекле.

Кроме этого, в данной главе описаны: методика приготовления тонких окрашенных полимерных пленок, приготовление коллоидных растворов серебряных и медных наночастиц методами химического восстановления и лазерной абляции, методика формирования островковых пленок серебра на стеклянных подложках (см. рис. 4), технология получение пористых анодных оксидных слоев на поверхности алюминиевого сплава, а также приведены методы численной реализация математических моделей кинетики диффузионно-контролируемого переноса энергии основанных на уравнении Смолу-

ховского-Фоккера-Планка.

В третьей главе детально исследован безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения между молекулами, размещенными вблизи плоской проводящей поверхности (см. рис. 5). При этом влияние поля плоской поверх-



Рис. 5. Пространственная конфигурация молекулярных диполей донора \mathbf{p}_D , акцептора \mathbf{p}_A и диполя-изображения \mathbf{p}_{Im} вблизи граничной поверхности проводника ности полуограниченной среды на процесс переноса энергии происходит за счет дополнительного, опосредованного через проводник, диполь-дипольного взаимодействия молекул. При размещении донор-акцепторной пары вблизи плоской поверхности металла необходимо учитывать индуцированные молекулярными диполями плазменные колебания электронной плотности на поверхности проводника. В квазиэлектростатическом приближении, справедливом в ближней зоне диполей, наведенные колебания зарядовой плотности могут быть учтены построением диполя-изображения в зеркально-симметричной точке объема проводни-

ка.

Как и в случае обычной теории Фёрстера, выражение для скорости переноса (1), может быть приведено к виду, содержащему лишь экспериментально измеряемые спектральные характеристики. В данном выражении $F_D(\omega)$ - экспериментально регистрируемый спектральный контур люминесценции донора, $\mu_A(\omega)$ - показатель поглощения акцептора, ε_1 - диэлектрическая проницаемость среды над проводником, вычисляемая на частоте перехода донора, $\varepsilon_2(\omega)$ - диэлектрическая проницаемость металла также вычисляется на частоте ω электронного перехода в молекуле донора, c, τ_D, n_A - скорость света в вакууме, время жизни возбужденного состояния донора и концентрация акцептора, соответственно.

$$U(z_{D}, z_{A}, R, \Omega_{DA}) = \frac{9c^{4}}{8\pi n_{A}\tau_{D}} \frac{\chi^{2}(\Omega_{DA})}{\left[(z_{D} - z_{A})^{2} + R^{2}\right]^{3}} \int F_{D}(\omega)\mu_{A}(\omega)\frac{d\omega}{\omega^{4}} + \frac{9c^{4}}{8\pi n_{A}\tau_{D}} \frac{\chi^{2}(\Omega_{Im A})}{\left[(z_{D} + z_{A})^{2} + R^{2}\right]^{3}} \times$$
(1)

$$\times \int \left[\left| \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2(\omega)} \right|^2 + 2\operatorname{Re} \left[\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2(\omega)} \right] \frac{\chi(\Omega_{DA})}{\chi(\Omega_{\operatorname{Im} A})} \left(\frac{(z_D + z_A)^2 + R^2}{(z_D - z_A)^2 + R^2} \right)^{3/2} \right] F_D(\omega) \mu_A(\omega) \frac{d\omega}{\omega^4}.$$

Первое слагаемое в правой части (1) представляет собой стандартное выражение для скорости переноса в теории Фёрстера. Влияние проводника на процесс определяет второе – интегральное слагаемое.

Второй интеграл в (1) содержит плазмонно-резонансный фактор $\alpha(\omega)$ (2).

$$\alpha(\omega) = y_1(\omega) + y_2(\omega) \left(\frac{\left(z_D + z_A\right)^2 + R^2}{\left(z_D - z_A\right)^2 + R^2} \right)^{3/2},$$

$$y_1(\omega) = \left| \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2(\omega)} \right|^2, \quad y_2(\omega) = 2 \operatorname{Re} \left[\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2(\omega)} \right].$$
(2)

Очень часто функцию $\varepsilon_2(\omega)$ записывают, используя модель свободных электронов Друде-Зоммерфельда:

$$\varepsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_{pl}^2}{\omega^2 + i\omega\gamma}.$$
 (3)

Здесь $\omega_{pl} = \sqrt{4\pi Ne^2/m}$ - объемная плазменная частота (*m*, *e* – масса и заряд электрона, *N* – концентрация свободных электронов).

В данной работе при расчетах наряду с моделью Друде-Зоммерфельда была использована экспериментально измеренная частотная зависимость диэлектрической проницаемости металла $\varepsilon_2(\omega)$ (см. рис. 6 и 7).

Численное моделирование производилось по следующей схеме. Над плоской металлической поверхностью располагались молекулы донора и акцептора. Расстояния от молекул до металлической поверхности z_D и z_A задавалось вручную и фиксировалось при расчетах. Далее с некоторым малым пространственным шагом молекулы разводились друг относительно друга вдоль поверхности металла, и рассчитывалась скорость безызлучательного переноса энергии (1) при различных значениях межмолекулярного расстояния. Полученные значения скорости сравнивались для такой же конфигурации молекул, но уже без металла.





Рис. 6. Реальная часть диэлектрической про-Рис. 7. Мнимая часть диэлектрической прони-Сравнение эксперимента с моделью Друде- нение Зоммерфельда для серебра $(\omega_{pl}^{Ag} = 13,87 \cdot 10^{15} \text{ рад/с}; \gamma = 1,57 \cdot 10^{14}, \text{ рад/с}).$

ницаемости металла как функция частоты. цаемости металла как функция частоты. Сравэксперимента с моделью Друде-Зоммерфельда для серебра

$$(\omega_{nl}^{Ag} = 13,87 \cdot 10^{15} \text{ pag/c}; \gamma = 1,57 \cdot 10^{14}, \text{ pag/c})$$

На рисунках 8 и 9 представлены дистанционные зависимости скорости передачи энергии между парами молекул: нафталином и антраценом, а также акридиновым желтым и родамином 6G в присутствии металла и без него.



Рис. 8. Дистанционная зависимость скорости Рис. 9. Дистанционная зависимость скорости передачи энергии между акридиновым жел- передачи энергии между нафталином и антым и родамином 6G в присутствии металла траценом в присутствии металла и без него и без него для **золота** при $\mathcal{E}_1 = 1$. для серебра при $\mathcal{E}_1 = 1$.

В случае, когда молекулы располагаются вблизи золотой подложки (см. рис. 8) при $\varepsilon_1 = 1$ процесс передачи энергии замедляется. Значение скорости переноса уменьшилось примерно в 10 раз по сравнению со случаем переноса без металла. Это происходит потому, что при таком значении диэлектрической проницаемости внешней среды функция $\alpha(\omega)$ на всем диапазоне частот имеет

отрицательные значения, что в свою очередь делает отрицательным значение второго слагаемого в (1).

Если перенос энергии происходит в паре молекул нафталин-антрацен (см. рис. 9), то наблюдается максимальное значение интеграла перекрытия в области наложения спектральных полос эмиссии и абсорбции данной молекулярной системы с функцией спектрального отклика $\alpha(\omega)$ для серебра. По этой причине перенос энергии в данной донор-акцепторной паре вблизи серебряной подложки будет протекать эффективнее. Значение скорости переноса увеличивается в 60 раз.

В результате расчетов установлено, что в случае, когда перенос энергии осуществляется над плоской поверхностью в зависимости от выбора металла подложки, донор-акцепторной пары молекул и подбора диэлектрических свойств окружающей среды можно добиться как замедления скорости переноса энергии на 1-3 порядка, так и увеличения скорости на 1-3 порядка.

Рассчитанная скорость безызлучательного переноса энергии в системе с металлической плоской поверхностью является ключевой характеристикой при описании данного процесса. Однако она не является экспериментально наблюдаемой величиной. Поэтому для удобства сравнения теоретической модели с экспериментальными данными были проведены дополнительные расчеты времяразрешенных сигналов свечения молекул донора и молекул акцептора, а также стационарных спектров флуоресценции донорно-акцепторных пар. Предположим для упрощения расчетов, что все донорно-акцепторные пары молекул, в которых происходит безызлучательная передача энергии, расположены над плоской металлической поверхностью в тонком приповерхностном слое толщиной в одну молекулу.

Кинетические уравнения для числа возбужденных молекул донора $n_D(t)$ и молекул акцептора $n_A(t)$ имеют вид:

$$\frac{dn_D(t)}{dt} = -\frac{n_D(t)}{\tau_D} - \frac{dH(t)}{dt} \cdot n_D(t)$$
(4)

$$\frac{dn_A(t)}{dt} = -\frac{n_A(t)}{\tau_A} + \frac{dH(t)}{dt} \cdot n_D(t)$$
(5)

при начальных условиях $n_D(0) = 1$ и $n_A(0) = 0$. Где

$$\frac{dH(t)}{dt} = c_A \int_{r_0}^{\infty} \left[U_{DA}(R) \cdot \exp\left(-U_{DA}(R) \cdot t\right) \right] 2\pi R dR \,. \tag{6}$$

Отсюда закон затухания числа доноров выражается формулой:

$$n_D(t) = n_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_D} - c_A \int_{r_0}^{\infty} \left[1 - \exp\left(-U_{DA}(R)t\right)\right] 2\pi R dR\right), \quad (7)$$

а кинетика люминесценции молекул акцептора выражается формулой:

$$n_A(t) = \exp\left(-\frac{t}{\tau_A}\right) \cdot \left[\int_0^t n_0 \cdot \exp\left(\frac{t}{\tau_A}\right) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_D} - H(t)\right) \cdot \frac{dH}{dt} dt\right].$$
 (8)

Здесь $\tau_D = 4$ нс - время жизни молекулы донора в возбужденном состоянии; $\tau_A = 8$ нс- время жизни молекулы акцептора в возбужденном состоянии (причем $\tau_D < \tau_A$); c_A - поверхностная концентрация молекул акцептора (концентрация молекул в слое толщиной равной размеру молекулы).



Рис. 10. Деформация спектра флуоресценции донор-акцепторных пар в приповерхностном слое при переносе энергии между *акридиновым желтым и родамином 6G* в присутствии металла. Для золота при $\varepsilon_1 = 10$ и $c_A = 2 \cdot 10^{11} cm^{-2}$



Рис. 12. Кинетика высвечивания акцепторов в приповерхностном слое при переносе энергии между *акридиновым желтым и родамином 6G* в присутствии металла и без него для золота при $\varepsilon_1 = 10$ и $c_A = 2 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$



Рис. 11 Кинетика затухания числа донора в приповерхностном слое при переносе энергии между *акридиновым желтым и родамином 6G* в присутствии металла и без него для золота при $\varepsilon_1 = 10$ и $c_4 = 2 \cdot 10^{11} cm^{-2}$

В данной главе также детально исследован безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения между молекулами, размещенными вблизи металлической сферической наночастицы. Показано, что эффективным механизмом энергопередачи в рассматриваемой системе может быть механизм с участием локализованных поверхностных плазмонов. Произведенные сравнительные оценки эффективностей прямого диполь-дипольного и плазмонного каналов переноса энергии показывают доминирующий вклад плазмонного механизма в общую скорость энергопередачи при близком расположении молекул от поверхности металла и соответ-

ствующем выборе диэлектрических свойств окружающей среды (см. рис. 13). В присутствии наночастицы перенос энергии может быть эффективнее переноса без нее примерно в 30000 раз (т.е. $U_{DA}/U_{E} \approx 30000$).

Выражение для полной скорости переноса энергии в присутствии металлической наночастицы:

$$U_{DA}(r_{DA}, r_D, r_A, \Omega_{DA}, \theta) = \frac{9c^4}{8\pi n_A \tau_D} \frac{\chi^2(\Omega_{\text{Im}A})}{r_{DA}^6} \left(\frac{r_{DA}R}{r_D r_A}\right)^3 \int \tilde{\alpha}(\omega) F_D(\omega) \mu_A(\omega) \frac{d\omega}{\omega^4} + U_F(r_{DA}, \Omega_{DA}), (9)$$

$$\Gamma \text{дe введены обозначения:}$$

$$\tilde{\alpha}(\omega) = y_1(\omega) \left(\frac{r_{DA}R}{\omega^2(\Omega_{DA})}\right)^3 \frac{16\cos^2\theta}{\omega^2(\Omega_{DA})} + y_2(\omega) \frac{\cos\theta}{\omega(\Omega_{DA})};$$



Рис. 13. Угловая зависимость скорости передачи энергии в присутствии серебряной наночастицы с радиусом 10 нм и без нее при $\varepsilon_2 = 1$. Для пары молекул нафталин-антрацен.

 $\widetilde{\alpha}(\omega) = y_1(\omega) \left(\frac{r_{DA}R}{r_D r_A}\right)^3 \frac{16\cos^2\theta}{\chi^2(\Omega_{DA})} + y_2(\omega) \frac{\cos\theta}{\chi(\Omega_{DA})} ;$ $y_1(\omega) = \left|\frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2}{\omega}\right|^2, \quad y_2(\omega) = 2 \operatorname{Re}\left[\frac{\varepsilon_1(\omega) - \varepsilon_2}{\omega}\right] \quad (10)$

$$V_{I}(\omega) = \left| \frac{1}{\varepsilon_{I}(\omega) + 2\varepsilon_{2}} \right|, \quad Y_{2}(\omega) = 2 \operatorname{Ke} \left[\frac{1}{\varepsilon_{I}(\omega) + 2\varepsilon_{2}} \right] \quad (10)$$
$$U_{F}(R, \Omega_{DA}) = \frac{9c^{4}}{8\pi n_{A}\tau_{D}} \frac{\chi^{2}(\Omega_{DA})}{r_{DA}^{6}} \int F_{D}(\omega) \mu_{A}(\omega) \frac{d\omega}{\omega^{4}}.$$

Кроме этого, при расчете скорости переноса энергии был произведен учет вырожденности электронного газа в металлическом нанокластере, приводящий к трансформации динамической поляризуемости металлической наночастицы. Это приводит к существенным

изменениям величины скорости безызлучательной передачи энергии. Скорость переноса энергии с учетом вырожденности электронного газа в 25 раз меньше величины скорости в случае, когда вырожденность не учитывается (см. рис. 14).



Рис. 14. Коэффициент усиления межмолекулярного переноса энергии в присутствии наночастиц серебра с учетом и без учета вырожденности элктронного газа. NEG – невырожденный электронный газ, DEG – вырожденный элктронный газ. При $\varepsilon_2 = 1$. Радиус наночастиц $R = 10 \, \mu M$.

Наряду с теоретическими исследованиями был проведен ряд экспериментов по наблюдению безызлучательного триплетсинглетного переноса энергии электронного возбуждения в твердой полимерной матрице вблизи серебряной пленки нанометровой толщины. Наблюдаемое изменение кинетики фосфоресценции молекул донора (см. рис. 15) в системе с металлической пленкой обусловлено двумя процессами: тушением возбужденных состояний молекул металлом и плазмонным уменьшением эффективности процесса безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения. Обнаружено, что эти процессы дают разный по величине вклад при использовании разных схем возбуждения образцов.



Схема возбуждения 1



Схема возбуждения 2



Рис. 15. Кинетика фосфоресценции эритрозина при различных концентрациях метиленового голубого и различной геометрии эксперимента в присутствии серебряной пленки и без нее.

Уменьшение эффективности процесса переноса энергии связано с интерференцией двух каналов по которым происходит перепрямого нос: дипольдипольного и плазмонного, обусловленного дипольдипольным взаимодействием с металлом. Проведенный эксперимент качественно согласуется с математической моделью рассмотренной в данной главе.

В четвертой главе исследовано влияние самосогласованного электростатического поля на кинетику диффузионно-контролируемого переноса энергии электронного возбуждения в молекулярных наноструктурированных системах.

В особенности частности были исследованы диффузионноконтролируемого безызлучательного переноса энергии по обменному механизму между малыми молекулярными ионами в растворах полиэлектролитов. Рассматривался водно-солевой раствор ДНК с люминесцентным бимолекулярным зондом. В качестве бимолекулярного зонда использовалась пара из катионного (родамин 6G) и анионного (эритрозин) органических красителей. При активации системы электромагнитным излучением происходит перенос энергии электронного возбуждения от родамина 6G, который в рассматриваемой ситуации является донором энергии, к эритрозину – акцептору. На заряженную цепь молекулы ДНК из раствора будет «высаживаться» катионный краситель, молекулы-анионы цепью не адсорбируется, а находятся в растворе, сохраняя возможность лишь дистанционной передачи энергии между донором и акцептором.

Уравнение Смолуховского для времязависящего радиального распределения концентрации $n_B(r,t)$ подвижных молекул (солевых ионов) в электростатическом поле U(r) с осевой симметрией

$$\frac{\partial}{\partial t}n_B(r,t) = D\frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}\left[r\left(\frac{\partial n_B}{\partial r} + \frac{1}{k_B T}\left(\frac{\partial U}{\partial r}\right)n_B(r,t)\right)\right].$$
(11)

Начальное и граничные условия для плотности $n_B(r,t)$ запишем в виде

$$n_{B}(r,0) = n_{0} \exp\left[-U(r)/kT\right].$$

$$2\pi a L D \left[\frac{\partial n_{B}}{\partial r} + \frac{1}{kT} \left(\frac{\partial U}{\partial r}\right) n_{B}(r,t)\right]_{r=a} = k_{r} n_{B}(R,t) \qquad (12)$$

$$n_{B}(\infty,t) = n_{0} \exp\left[-U(r_{\infty})/kT\right].$$

Постоянная k_r в (12) – «истинная» константа скорости реакции, D в (11) представляет собой коэффициент диффузии ионов- реагентов в растворе.



Рис. 16. Графики эволюции радиального распределения плотности молекулярных ионов в окрестности прямолинейного участка заряженной полимерной цепи для функции $n_{p}(r,t)$. Прямое численинтегрирование ное уравнения Начальное (11). условие $n_{R}(r,0) = n_{0} \cdot \exp\left[-U(r)/kT\right].$ При a = 2 nm, $D = 10^{-9} m^2/\text{sec}$, $\beta = 0.5$ $(\beta^{-1} = k_{\scriptscriptstyle B}T).$

Удельная скорость реакции K(t) при постановке нулевого граничного условия отождествляется с диффузионным потоком на цилиндрическую поверхность радиуса a

$$K(t) = 2\pi a L D \left[\frac{\partial n_B}{\partial r} + \frac{1}{kT} \left(\frac{\partial U}{\partial r} \right) n_B(r, t) \right]_{r=a} =$$

$$= 2\pi a L D \exp \left[-\frac{U(a)}{kT} \right] \left(\frac{\partial n}{\partial r} \right)_a$$
(13)

Скорость (13) бимолекулярной реакции (рис. 17, 18) на заряженной поверхности цилиндра нанометрового радиуса как функция времени t увеличивается от нуля до максимального своего значения $K(t_m)$, а затем уменьшается до нуля по закону $K(t) \sim t^{-\beta}$. Таким образом, при $U_0 > 0$ реакция нестационарна при любых временах t.



Рис. 17. Зависимость скорости K(t|D) бимолекулярного реагирования от коэффициента диффузии D малых молекул катионов.



Рис 18. Зависимость скорости $K(t) \sim t^{-\beta}$ бимолекулярного реагирования малых ионов от температуры раствора.

Кроме того в данной главе исследована кинетика диффузионноконтролируемых фотопроцессов в сферической нанопоре и вблизи сферической наночастицы, поверхности которых поляризованы точечным молекулярным ионом. Предложена математическая модель, которая учитывает влияние поля точечного молекулярного иона на кинетику диффузионно-контролируемых фотопроцессов вблизи сферической наночастицы и внутри нанополости. Учет такого взаимодействия позволяет избежать существенной ошибки в определяемой величине удельной скорости бимолекулярного реагирования.





Рис. 19 Сравнение скорости K(t) бимолекулярного реагирования на поверхности сферической диэлектрической нанопоры (электростатическое отталкивание) $r_0 = 10$ нм с учетом и без учета электростатического взаимодействия $\varepsilon_1 = 81$, $\varepsilon_2 = 10$ при: $D = 10^{-6}$, см²/с.

Рис. 20 Сравнение скорости K(t) бимолекулярного реагирования на поверхности сферической проводящей наночастицы $r_0 = 10$ нм с учетом и без учета электростатического взаимодействия $\varepsilon_2 = 81$ при: $D = 10^{-6}$, см²/с.

Показано, что в зависимости от соотношения величин диэлектрических проницаемостей материала внешней среды и материала из которого изготовлена нанопора или наночастица сплошной среды вне нанопоры можно варьировать направление действующей на молекулярный ион электростатической силы. Можно получить либо электростатическое притяжение иона (см. рис. 20) к поверхности рассматриваемой наноструктуры, либо электростатическое отталкивание (см. рис. 19) от поверхности. Это в свою очередь существенным образом может сказаться на кинетике бимолекулярных реакций в таких системах.

В пятой главе проведены исследования особенностей протекания процесса термодиффузии кислорода в материале со сферическими нанопорами и растворе, содержащем полимерные глобулы. В рассматриваемые наноструктуры внедрены молекулы фотосенсибилизатора. Данная физическая система подвергается воздействию лазерного излучения. Молекулы фотосенсибилизатора поглощают электромагнитную энергию и, посредством безызлучательных переходов, переводят её в тепло, осуществляя, тем самым, локальный разогрев системы. Для создания в среде градиента температуры необходимо произвести неоднородный локальный разогрев. Разогрев среды при помощи лазерного излучения является очень удобным способом. К плюсам данного способа разогрева можно отнести малую по размерам разогреваемую область и то, что ввод энергии в систему осуществляется бесконтактным образом.

В системе с созданным градиентом температуры, возникает термодиффузионный поток, который приводит к перераспределению молекул кислорода в среде, т.е. появляется градиент концентрации. Эта пространственная неоднородность в концентрации молекул кислорода порождает в свою очередь фиковскую диффузию, приводящую к выравниванию концентраций.

Величина термодиффузионного потока значительным образом зависит от соотношения коэффициентов температуропроводности и диффузии. При $a^2 >> D$ (где a^2 – коэффициент темпереатуропроводности) релаксация теплового поля проходит значительно быстрее диффузионных процессов и термодиффузионный эффект незначителен. При обратном соотношении $a^2 << D$ реализуется случай адиабатически медленного изменения теплового поля, под которое подстраивается быстрая диффузионная динамика. Таким образом, наиболее интересные и нетривиальные результаты будут в случае, когда a^2 и D являются величинами одного порядка, что и имеет место для многих реальных систем.



Рис. 21 Динамика функции Рис. 22 Динамика функ плотности вероятности нахождения молекул кислорода в поре при $T_0 = 77, K$; ва) при $T_0 = 77, K$ и $a_2^2 = 4 \cdot 10^{-8}, m^2/c; D_2 = 4 \cdot 10^{-8}, m^2/c; D_2 = 2,5 \cdot 10^{-7}, m^2/c.$

Рис. 22 Динамика функции плотности вероятности нахождения молекул кислорода в глобуле и прилегающей к ней области (слева) и увеличенная часть того же графика (справа) при $T_0 = 77, K$ и $a_1^2 = D_1 = 7, 6 \cdot 10^{-11}, m^2/c;$ $a_2^2 = 4 \cdot 10^{-8},$ $m^2/c;$ $D_2 = 2, 5 \cdot 10^{-7}, m^2/c.$

Здесь a_1^2 , D_1 - коэффициент температуропроводности и коэффициент диффузии среды внутри поры / глобулы; a_2^2 , D_2 - коэффициент температуропроводности и коэффициент диффузии среды вне поры / глобулы.



Рис. 23 Временная динамика несинусоидального теплового поля.

В результате исследования установлено проявление эффекта термодиффузии в кинетике фотореакций с молекулярными центрами. Показано, что в наноструктурированных системах термодиффузия приводит к локальному концентрированию молекул в зоне их реакции. Кроме этого в данной главе предложен метод управления параметрами стационарной фазовой голограммы при помощи термодиффузии молекул кислорода.Одним из интересных и нетривиальных полученных результатов является концентрационная решетка, записанная несинусоидальным тепловым полем (см. рис. 23). Ниже на рисунках представлены профиль тепловой (1) и концентрационной (2) решетки в разные моменты времени t. Из расчетов видно, что специальным подбором профиля температурного поля, мы можем управлять параметрами решетки. В частности записывать решетки с половинным периодом, по сравнению с периодом поля накачки.



Рассматриваемые в данной главе вопросы, являются частью общей фундаментальной проблемы лазерной термохимии ультрадисперсных систем – управляемого локального концентрирования реагентов в нанореакторах. Предполагается, что именно в наноструктурах рассматриваемые эффекты будут больше по сравнению с изотропными средами.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

- 1. Произведено обобщение математической модели безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения между молекулами на случай их размещения вблизи плоской проводящей поверхности. Наличие металлической поверхности в системе значительно ускоряет или замедляет процесс переноса энергии в зависимости от геометрических и спектральных условий.
- 2. Методами компьютерного моделирования проведены исследования времяразрешенных сигналов свечения молекул донора и молекул акцептора, а также стационарных спектров флуоресценции донор-акцепторных пар при переносе энергии вблизи плоской металлической поверхности. Взаимодействие молекул с поверхностными плазмонами полуограниченной металлической среды приводит к существенным изменениям их времен жизни и значений квантовых выходов флуоресценции.
- 3. Экспериментально исследован безызлучательный триплет-синглетный перенос энергии электронного возбуждения в твердой полимерной матрице вблизи серебряной пленки нанометровой толщины. Наблюдается уменьшение эффективности процесса переноса энергии. Показано, что это связано с интерференцией двух каналов по которым происходит перенос: прямого дипольдипольного и плазмонного, обусловленного диполь-дипольным взаимодействием с металлом.
- 4. Проведено исследование влияние плазмонных свойств металлических сферических наночастиц благородных металлов на межмолекулярный индуктивнорезонансный перенос энергии электронного возбуждения. Привнесение металлических наночастиц в молекулярную систему значительно ускоряет перенос энергии. Скорость переноса, при этом, увеличивается в 10-10000 раз.
- 5. Учет вырожденности электронного газа в металлическом нанокластере, приводящий к трансформации динамической поляризуемости металлической наночастицы, позволяет обнаружить существенные изменения в величине скорости безызлучательной передачи энергии. Скорость переноса энергии с учетом вырожденности электронного газа в 25 раз меньше величины скорости в случае, когда вырожденность не учитывается.
- 6. Исследованы особенности диффузионно-контролируемого безызлучательного переноса энергии по обменному механизму между малыми молекулярными ионами в растворах полиэлектролитов.
- 7. Предложена математическая модель, которая учитывает влияние поля точечного молекулярного иона и диполя на кинетику диффузионно-контролируемых фотопроцессов вблизи сферической наночастицы и внутри нанополости. Учет в математических моделях электростатического взаимодействия позволяет избежать существенной ошибки в определяемой величине удельной скорости бимолекулярного реагирования.
- 8. Проведены исследования особенностей протекания процесса термодиффузии кислорода в материале со сферическими нано порами и растворе, содержащем полимерные глобулы и установлены их проявления в кинетике фотореакций с молекулярными центрами. Показано, что в наноструктурированных системах термодиффузия приводит к локальному концентрированию молекул в зоне их реакции.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- 1. Кучеренко М.Г., Русинов А.П., Чмерева Т.М., Игнатьев А.А., Кислов Д.А., Кручинин Н.Ю. Кинетика фотореакций в регулярной пористой наноструктуре с цилиндрическими ячейками, заполненными активаторсодержащими макромолекулами // Оптика и спектроскопия, - 2009, - Т. 107, - № 3, - С. 505–510.
- 2. Кучеренко М.Г., Кислов Д.А. Кинетика диффузионно-контролируемого безызлучательного переноса энергии между малыми молекулярными ионами в растворах полиэлектролитов // Вестник ОГУ, - 2010, - Т. 107, - № 1 (107), - С. 122 – 130.
- 3. Kucherenko M.G., Chmereva T.M., Kislov D.A. Energy Transfer in Molecular Systems at the Surface of Metal Solids and Nanoparticles // High Energy Chemistry, 2009, Vol. 43, № 7, P. 587–591.
- 4. Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М., Кислов Д.А., Русинов А.П. Учет термодиффузии кислорода в кинетике фотореакций с молекулярными центрами в приповерхностном слое // Химичекая физика и мезоскопия, - 2010, - Т.12, - № 2. - С.232-242.
- 5. Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М., Кислов Д.А. Увеличение скорости межмолекулярного безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения вблизи плоской границы твердого тела // Вестник ОГУ. 2011. – Т. 120, -№ 1, - С. 170 – 181.
- 6. Кислов Д.А., Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М. Ускоренный режим безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения между молекулами вблизи проводящих тел // Вестник ОГУ. 2011. – Т. 123, -№ 4, - С. 128 – 135.
- 7. Kuchereko M.G., Rusinov A.P., Kislov D.A. Recording of holographic gratings by the thermodiffusion mechanism // Proceedings SPIE, 2007, Vol. 725, P. 123-134.
- 8. *Русинов А.П., Кислов Д.А.* Управление параметрами голографических решеток в системе трехуровневых центров // Труды четвертой международной конференции «Фундаментальные проблемы оптики» «ФПО 2006». Санкт-Петербург, 2006. С. 125-127.
- Кучеренко М.Г., Русинов А.П., Игнатьев А.А., Кислов Д.А. Моделирование термодиффузионных процессов в структурированных и однородных матрицах // Материалы всероссийской научно-практической конференции «Развитие университетского комплекса как фактор повышения инновационного и образовательного потенциала региона», Секция 16. – Оренбург, ИПК ГОУ ОГУ, 2007. – С. 60-66.
- 10. Кислов Д.А. Моделирование термодиффузии молекул кислорода в сферических наноячейках // Труды тринадцатой всероссийской научной конференции студентовфизиков и молодых ученых «ВНКСФ-13», Ростов-на Дону – Таганрог, 2007, С 401-402.
- 11. *Kislov D.A., Rusinov A.P., Kucherenko M.G.* Recording of holographic gratings by the thermodiffusion mechanism // Proceedings the second Russian-Japanese seminar "Molecular and Magneto Science", Orenburg: OSU, 2007, P. 46.
- 12. Кислов Д.А., Кучеренко М.Г., Сизова М.С. Кинетика бинарной реакции молекулярных ионов в поле линейного полииона // Труды 51-ой научной конференции МФТИ «Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук». Москва, 2008. С. 95-99.
- 13. Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М., Кислов Д.А. Перенос энергии в молекулярных системах вблизи поверхностей диэлектриков и металлов // Сборник тезисов международной конференции «Органическая нанофотоника (ICON-RUSSIA 2009)». Санкт-Петербург, 2009. С. 98
- 14. Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М., Кислов Д.А. Перенос энергии в молекулярных системах вблизи поверхностей металлических тел и наночастиц // Сборник трудов. Междуна-

родная конференция «Органическая фотоника» (ICON-RUSSIA 2009). - Санкт-Петербург, 2009. - С. 94-102.

- 15. Чмерева Т.М., Кучеренко М.Г., Кислов Д.А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения между молекулами вблизи металлических тел и наночастиц // Материалы международной конференции «Фотоника молекулярных наноструктур». Оренбург, ИПК ГОУ ОГУ. - 2009. С. 57-59.
- 16. Кислов Д.А., Кучеренко М.Г. Кинетика реакций малых ионов в ДНК-полиэлектролитах // Материалы всероссийской научно-практической конференции «Многопрофильный университет как региональный центр образования и науки» Оренбург, ИПК ГОУ ОГУ, 2009. – С. 2256-2266..
- 17. Кислов Д.А., Кучеренко М.Г. Кинетика фотопроцессов с участием молекулярных ионов в поле поляризующихся поверхностей и наночастиц // Материалы международной конференции «Фотоника молекулярных наноструктур». Оренбург, ИПК ГОУ ОГУ. -2009. С. 63-65.
- Kucherenko M.G, Kislov D.A. Kinetics of diffusion-controlled radiationless energy transfer between small molecular ions in polyelectrolyte solutions // Proc. IV Russian-Japanese Seminar "Molecular and Biophysical Magnetoscience", Orenburg: OSU, 2009. – P. 29.
- 19. Кислов Д.А., Кучеренко М.Г. Кинетика бимолекулярных реакций молекулярных ионов в поле поляризующихся поверхностей и наночастиц // Труды 52-ой научной конференции МФТИ «Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук. – Москва, 2009, - С. 166-169.
- 20. Кучеренко М.Г., Кислов Д.А. Кинетика фотореакций с участием молекулярных ионов и диполей в поле поляризующихся границ полостей и наночастиц // Материалы всероссийской научно-практической конференции "Интеграция науки и практики в профессиональном развитии педагога". - Оренбург, ИПК ГОУ ОГУ, 2010. - С. 1410-1419.
- 21. Кучеренко М.Г., Кислов Д.А., Чмерева Т.М. Ускоренный режим безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения между молекулами вблизи проводящих поверхностей // Труды XII международной конференции «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы», Ульяновск, 2010, С. 92-93.
- 22. *Kislov D.A., Kucherenco M.G.* Enhancement FRET Between Dye Molecules in the Presence of Spherical Metal Nanoparticle // Proc. V Russian-Japanese Seminar "Molecular and Bio-physical Magnetoscience", Orenburg: OSU, 2010. P. 45-47.
- 23. *Kislov D.A.* Enhancement FRET Between Dye Molecules Near Metal Flat Surface // Proc. V Russian-Japanese Seminar "Molecular and Biophysical Magnetoscience", Orenburg: OSU, 2010. P.24-26.
- 24. *Kucherenko M.G, Kislov D.A., Chmereva T.M.* Plasmon Resonance Enhancement of FRET-SNOM Image // Proc. V Russian-Japanese Seminar "Molecular and Biophysical Magnetoscience", Orenburg: OSU, 2010. – P. 18-20.
- 25. Кислов Д.А., Кучеренко М.Г., Чмерева Т.М. Ускоренный режим безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения между молекулами вблизи проводящих тел // Труды школы молодых ученых «Современные проблемы Наноэлектроники, Нанотехнологий, микро- и Наносистем», Ульяновск, 2010. – стр. 79 – 80.
- 26. Кислов Д.А., Роганов А.В. Ускоренный режим триплет-синглетного безызлучательного переноса энергии электронного возбуждения между молекулами красителей в присутствии металлической наночастицы // Труды XVIII международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «ЛОМОНОСОВ», Москва, 2011. – С. 31-33.
- 27. Кислов Д.А., Кучеренко М.Г. Безызлучательный межмолекулярный триплетсинглетный перенос энергии в присутствии тонкой серебряной пленки // Труды всероссийской конференции "Фотоника органических и гибридных наноструктур". -Черноголовка, 2011. – С. 77.

Подписано в печать 7.11.2011 г. Формат 60х84 1/16. Усл. печ. листов 1,0. Тираж 130. Заказ 175.

ИП Востриков 460018, г. Оренбург, ул. Рыбаковская, 100. Тел.: 25-33-60, 93-81-12.