

ИВАНОВ АНДРЕЙ МИХАЙЛОВИЧ

**ФРАКТАЛЬНАЯ КИНЕТИКА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
ОРГАНОЛЮМИНОФОРОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ
И АНОМАЛЬНАЯ ДИФфуЗИЯ МОЛЕКУЛ И НАНОЧАСТИЦ
НА ГРАНИЦЕ С ЖИДКОСТЬЮ**

01.04.05 – «Оптика»

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2007 г.

Работа выполнена на кафедре физики при ФГОУ ВПО «Калининградский государственный технический университет».

Научный руководитель:

Доктор физико-математических наук, профессор В.В. Брюханов
Калининградский государственный технический университет

Официальные оппоненты:

Доктор физико-математических наук профессор Летута С.Н.
Кандидат физико-математических наук доцент Грачев А.В.

Ведущая организация:

Санкт-Петербургский государственный университет
информационных технологий, механики и оптики

Защита диссертации состоится «31» октября 2007 г. в 15.00 час. на заседании диссертационного совета Д501.001.45 при Московском государственном университете им. М.В.Ломоносова по адресу: 119992, ГСП-2, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 2, Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В.Скобелева МГУ им. М.В.Ломоносова, 19 корпус НИИЯФ МГУ, ауд. 2-15.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МГУ им. М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан «27» сентября 2007 г.

Ученый секретарь

Диссертационного совета Д501.001.45,
доктор физико-математических наук



Васильев А.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Бурное развитие нанотехнологий по созданию сред для записи и отображения оптической информации поставило перед естественными науками фундаментальные проблемы по динамике возбуждений в гетерогенных дисперсных средах с характерным нанометрическим масштабом. В малых пространственных областях, сравнимых с размерами молекул, кинетика транспорта электронной энергии будет отличаться от однородных сред, и значительный интерес представляет выявление факторов, влияющих на формирование этих отличий. В большей степени эти отличия должны проявиться в средах с фрактальной топологией, создающей энергетический и временной хаос в молекулярных системах возбужденных молекул. Изучение динамики короткодействующих обменно-резонансных фотофизических процессов между молекулярными кластерами и молекулами в таких неоднородных системах позволяет выявить многие особенности влияния фрактальной среды на эффективность обмена электронной энергией. Такие исследования имеют большое практическое значение, поскольку результаты могут быть использованы, например, в молекулярной микро- и нано-оптоэлектронике или при разработке первичных оптических преобразователей (сенсоров), которые функционируют на границе раздела фаз.

Таким образом, исследования по выявлению механизмов и закономерностей динамики фракталоподобных процессов дезактивации электронной энергии в молекулах адсорбатов и их комплексах на поверхности твердого тела или на границе фаз являются актуальными и позволяют получить сведения о строении молекулярных кластеров и топологии среды.

В настоящей работе проведены экспериментальные исследования кинетики молекулярной люминесценции молекул органолюминофоров на поверхности твердых адсорбентов и установлена взаимосвязь с фрактальной топологией среды в широком интервале температур, а также изучена молекулярная динамика неупорядоченных сред методами лазерного флеш-фотолиза и методами молекулярного рассеяния света.

Цель работы – установление механизмов нелинейных фотофизических процессов органических люминофоров на поверхности пористых твердых тел в широком интервале температур, а также выявление особенностей переноса энергии электронного возбуждения и аномальной диффузии молекул и наночастиц на границе твердое тело-жидкость.

Задачи исследования:

- экспериментально исследовать влияние температуры и физической природы поверхности твердого тела на кинетику молекулярной люминесценции адсорбатов органолюминофоров в зависимости от концентрации, и смоделировать процессы триплет-триплетного (ТТ) переноса энергии электронного возбуждения, а также спин-селективные процессы гомо- и гетеро- триплет-триплетной аннигиляции (ТТА);
- изучить особенности гетеро-ТТА молекул ассоциатов и мономеров флуоресцеиновых красителей при низких температурах на широкопористом кремнеземе;
- исследовать диффузионные процессы эксимерообразования неполярных молекул пирена на неоднородной поверхности анодированного алюминия;
- изучить фотопроцессы в тонких слоях на границе твердое тело – жидкость между адсорбатами молекул красителей на поверхности кремнезема и молекулами антрацена в гексане в широком интервале температур;
- исследовать методами фотокорреляционной спектроскопии аномальную диффузию наночастиц в воде вблизи фрактальной пористой поверхности и в водно-спиртовых смесях.

Методы исследования. Основные экспериментальные результаты, представленные в работе, получены при изучении кинетики затухания замедленной флуоресценции и фосфоресценции органолюминофоров в широком интервале температур после селективного лазерного возбуждения различных электронно-возбужденных состояний молекул. Кроме этого использовались методы молекулярной спектрофотометрии и стационарной флуориметрии. В работе для исследования молекулярной динамики молекул и наночастиц применялся метод фотокорреляционной спектроскопии. Для получения сведений о фрактальности твердых поверхностей кремнезема и анодированного алюминия использовался метод атомной силовой микроскопии.

Научная новизна работы:

1. Показано, что кинетика гетероаннигиляции молекул эритрозина и антрацена на поверхности кремнезема при комнатных температурах с возрастанием концентрации акцептора триплетной энергии фракталоподобна и может быть описана в рамках модели случайных блужданий.

2. На примере флуоресцеиновых красителей, адсорбированных на широкопористом кремнеземе, впервые показано, что с понижением температуры происходит гетеро-ТТА молекул ассоциатов и мономеров красителя.
3. Установлено, что эффективность ТТ переноса энергии между адсорбатами флуоресцеиновых красителей на поверхности кремнезема и молекулами антрацена в гексане в широком интервале температур подчиняется законам аномальной диффузии, где в степенной показатель константы скорости диффузии входит показатель гетерогенности и фрактальной размерности твердого тела.
4. Показано, что на поверхности анодированного алюминия получает эффективное развитие гомогенная ТТА флуоресцеиновых красителей. При этом фрактальная размерность пористой поверхности анодированного алюминия может быть определена люминесцентными методами с помощью модели, связывающей эту величину с глубиной диффузионного проникновения люминофоров в поры образца при сорбции.
5. В экспериментах по гомо- и гетеро-ТТА на поверхности анодированного алюминия различной пористости впервые обнаружена температурная зависимость фрактальной размерности молекулярных кластеров и показано, что она не совпадает с фрактальной размерностью адсорбента. Методом атомной силовой микроскопии показана справедливость сделанных выводов о структуре поверхности.
6. Показано, что неполярные молекулы пирена в результате случайных блужданий на поверхности анодированного алюминия формируют ТТ- комплексы с последующим высвечиванием замедленной флуоресценции, а фракталоподобная эксимерная флуоресценция обусловлена свечением комплексов молекул пирена, образовавшимися в основном состоянии.
7. Впервые с использованием методов молекулярного рассеяния света исследована и смоделирована аномальная диффузия наночастиц вблизи пористой поверхности твердого тела. Показано, что возрастание коэффициента диффузии наночастиц при удалении вглубь раствора связано с фрактальной размерностью поверхности.

Практическая ценность работы:

1. Полученные результаты по механизму обменно-резонансных процессов обмена энергией в ТТ комплексах возбужденных молекул, а также в экспериментах по гомо- и гетеро-ТТА молекул органолюминофоров на поверхности твердых адсор-

бентов в широком интервале температур могут быть использованы при создании первичных оптических преобразователей анализа вещества.

2. Обнаруженные отклонения броуновского движения молекул в тонких слоях жидкости в порах адсорбента от диффузии по закону Фика, позволяют использовать полученные закономерности аномальной диффузии для разработки фрактальной теории случайных блужданий в пористых адсорбентах, граничащих с жидкостью.
3. Результаты экспериментально исследованных и математически смоделированных процессов аномальной диффузии наночастиц различного размера и химической природы вблизи пористой поверхности твердого тела могут быть использованы в медико-биологических исследованиях поведения воды в капиллярах, порах, мембранах и физиологических жидкостях вблизи костной ткани.
4. Модифицирована модель люминесцентного газоанализатора, которая позволит далее развивать сорбционно-люминесцентные методы определения и анализа веществ.

Основные защищаемые положения:

1. Кинетика гомо- и гетеро-триплет-триплетной аннигиляции молекул флуоресцеиновых красителей и антрацена на поверхности широкопористого кремнезема и анодированного алюминия фракталоподобна и ее моделирование позволяет оценить фрактальную размерность молекулярных адсорбатов, которая изменяется с изменением температуры. При этом, фрактальная размерность молекулярных кластеров при низкой температуре не совпадает с фрактальной размерностью поверхности, фрактальная размерность которой была определена методами атомно-силовой микроскопии.
2. Адсорбаты флуоресцеиновых красителей, приготовленные путем высокотемпературной и вакуумной обработки поверхности кремнезема, с понижением температуры поверхности образуют ассоциаты, которые дают гетеро-триплет-триплетную аннигиляцию с мономерами красителя. При смачивании поверхности гексаном происходит распад ассоциатов красителя и возникает гомо-триплет-триплетная аннигиляция мономеров красителя.
3. ТТ перенос энергии электронного возбуждения между адсорбатами флуоресцеиновых красителей и молекулами антрацена, растворенными в гексане в порах кремнезема, происходит по законам аномальной диффузии на границе пористое твердое тело-жидкость, причем в степенной показатель константы скорости диффузии входит показатель гетерогенности и фрактальной размерности твердого тела.

4. На поверхности пористого анодированного алюминия возможна диффузия неполярных молекул пирена, в результате которой наблюдается замедленная флуоресценция в результате моно- -триплет-триплетной аннигиляции мономеров и замедленная флуоресценция эксимеров пирена, причем комплексы пирена образуются в основном состоянии.
5. Диффузия макромолекул и наночастиц вблизи пористой поверхности в воде происходит по законам аномальной диффузии вследствие структурирования воды, причем влияние фрактальной поверхности на коэффициент диффузии наночастиц сказывается на макроскопических расстояниях от поверхности.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались: на международной научно-технической конференции «Балттехмаш - 2002»; на Шестой Всероссийской конференции по проблемам науки и высшей школы: «Фундаментальные исследования в технических вузах». Санкт-Петербург, 2002 г.; на Десятой Всероссийской научной конференции студентов-физиков и молодых ученых, Москва, 2004 г.; на Четвертой Международной научной конференции (23-25 сентября): КарГУ. Караганда (Казахстан), 2004; на международных научных конференциях «Инновации в науке и образовании – 2004, 2005, 2006», КГТУ, Калининград; Physics of Electronic Materials. 2nd International Conference Proceedings. Kaluga. Russia. May 24-27. 2005; на Второй Теренинской «Взаимодействие света с веществом». Калуга. Изд. КГПУ. 2006; на 5-ой международной научной конференции, посвященной 10-летию Евразийского национального университета им. Л.Н.Гумилева: «Хаос и структуры в нелинейных системах. Теория и эксперимент», Республика Казахстан, Астана 15-17 июня 2006 г.; на XIV Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2007», Москва, МГУ им. М.В.Ломоносова, 11 – 14 апреля 2007 г.

Публикации. Основные результаты проведенных исследований опубликованы в 22 печатных работах, включая 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК для соискателей ученых степеней.

Личный вклад автора. Соискатель принимал непосредственное участие в постановке задач, проведении экспериментов, разработке вычислительных программ, проведении расчетов, их обработке и анализе, а так же в подготовке статей и докладов на конференциях.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Структура работы. Работа состоит из введения, пяти глав и заключения.

Во **ВВЕДЕНИИ** обоснована актуальность темы, сформулированы цель и основные защищаемые положения, определена новизна, а также практическая значимость работы.

В **ПЕРВОЙ ГЛАВЕ** представлен обзор научной литературы по фрактальной динамике молекул на границе раздела фаз.

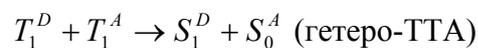
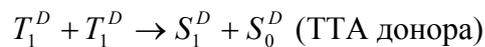
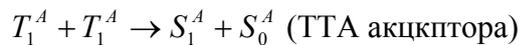
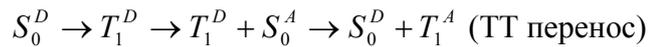
Рассмотрены основные положения теории миграции и дезактивации энергии электронного возбуждения в гетерогенных системах, а также проанализированы результаты исследований по данной тематике на примере таких неоднородных сред как-то: смешанные молекулярные кристаллы, твердые растворы органических соединений в низкомолекулярных растворителях и полимерах, а также пористые матрицы, активированные сложными молекулами органических веществ. Показаны основные преимущества модели случайных блужданий энергии электронного возбуждения, описывающей фрактальные свойства процесса ТТА. Определены задачи исследования для диссертационной работы.

Рассмотрены процессы переноса энергии электронного возбуждения между молекулами – донорами и акцепторами триплетной энергии в условиях их адсорбции на поверхности пористых твердых тел – анодированной поверхности алюминия и кремнеземе. Показано, что кинетика затухания длительной люминесценции исследуемых молекул определяется структурой и статистикой распределения пор, которые, в свою очередь, определяет геометрические особенности распределения люминесцирующих молекул и их кластеров на поверхности твердого тела.

В главе показано, что важное влияние на эффективность фотофизических бимолекулярных процессов имеет вода и другие растворители, адсорбированные на пористой поверхности твердых тел. Приведены некоторые особенности диффузионных процессов на фрактальной поверхности твердого тела и показано отсутствие в литературе должного освещения многих вопросов динамики возбуждений органолюминофоров на кремнеземе (триплет-триплетная аннигиляция люминофоров, ассоциация молекул на поверхности и пр.). Рассмотрены вопросы молекулярной динамики молекул в жидкости вблизи пористой поверхности твердых тел; некоторые литературные данные по экспериментам с использованием метода фотонной корреляционной спектроскопии – одном из оптических методов исследования молекулярных динамических процессов в жидкостях. Для выяснения особенностей динамики молекул на границе раздела фаз твердое тело – жидкость проанализированы современные модели физического строения воды; представлены литератур-

ные данные по динамике молекулярных процессов в жидких средах и на границе с твердым телом.

Во **ВТОРОЙ ГЛАВЕ** представлена методика эксперимента по исследованию спектрально-кинетических характеристик изучаемых в работе люминофоров в различных средах. После импульсного лазерного фотовозбуждения молекул люминофоров и их комплексов на поверхности твердых тел получали развитие следующие фотофизические процессы, сопровождающиеся свечением замедленной люминесценции:



где $S_0^D, S_0^A, S_1^D, S_1^A, T_1^D, T_1^A$ – концентрации молекул донора (D) и акцептора (A) триплетной энергии в основном, первом возбужденном синглетном и триплетном состояниях соответственно. Замедленная люминесценция возбуждалась и регистрировалась на лазерных установках. В главе рассмотрена работа лазерных экспериментальных установок (два четырехволновых лазера LQ-129 на $JAG:Nd^{3+}$, $W = 275$ мДж на основной частоте, $\tau = 10$ нс, Белоруссия) по исследованию спектрально-кинетических характеристик замедленной люминесценции люминофоров и представлена методика обработки кинетических кривых, получаемых на выходе цифрового осциллографа SDS-200. Описана вакуумная установка на основе турбомолекулярного насоса, а также методика низкотемпературных оптических исследований. Представлена разработанная методика получения адсорбатов люминофоров на кремнеземе (силохром С-80, диаметр пор $d = 40$ нм) и анодированном алюминии, приготовленном с различными величинами пористости. Описаны методы атомно-силовой и туннельной микроскопии, применявшиеся в работе для исследования структурных особенностей поверхности твердых тел (кремнезем и анодированный алюминий).

В главе рассмотрен метод фотонной корреляционной спектроскопии и описана работа созданной установки для анализа динамических флуктуаций интенсивности рассеянного лазерного излучения для расчета коэффициента диффузии наночастиц в воде.

Описан разработанный метод, основанный на теории оптимального приема сигналов, для определения параметров математических моделей нелинейных фотопроцессов и приведены примеры расчетов экспериментальных данных.

ТРЕТЬЯ ГЛАВА диссертационной работы посвящена исследованию обменно-резонансных процессов переноса энергии электронного возбуждения между молекулами люминофоров на поверхности кремнезема.

В главе изучен ТТ-перенос энергии электронного возбуждения между адсорбированными на широкопористом кремнеземе молекулами эритрозина и антрацена, а также ЗФ, возникающая в результате гомо- и гетероаннигиляции триплетно-возбужденных молекул адсорбатов. После нанесения на кремнезем с адсорбированным на нем эритрозином ($C = 5 \cdot 10^{-5} \text{ 1/нм}^2$) антрацена до его концентрации $5 \cdot 10^{-5} \text{ 1/нм}^2$ наблюдалось увеличение интенсивности ЗФ красителя (I_{DF}), а также интенсивности его флюоресценции, что свидетельствовало о развитии ТТ-переноса энергии между возбужденными триплетными состояниями красителя и триплетным состоянием молекул антрацена, а также о развитии гетеро-ТТА. Полученные результаты объяснены в рамках фотофизических реакций триплетно-возбужденных молекул красителей с антраценом в жидких растворах и кластерах адсорбатов молекул на поверхности. Осциллограммы затухания интенсивности ЗФ акцептора триплетной энергии (антрацена) имели характерную стадию нарастания свечения и последующего затухания. Время нарастания I_{DF} зависело от концентрации антрацена и уменьшалось от 50 мкс ($C = 5 \cdot 10^{-5} \text{ 1/нм}^2$) до 10 мкс ($C = 1 \cdot 10^{-4} \text{ 1/нм}^2$). Кинетика флюоресценции красителя на дальних временах затухания имела неэкспоненциальный вид, что позволило применить фрактальную модель случайных блужданий триплетной энергии в дисперсной системе, которой является пористая поверхность кремнезема.

Для дисперсных сред, в которых скоростной коэффициент ТТА $k(t) = k_{ann} t^{-h}$ зависит от времени, график зависимости $\ln(I_{DF}/I_p^2)$ от $\ln t$ на дальних временах затухания замедленной люминесценции эритрозина должен быть линейным с ненулевым наклоном, значение h которого определяет локальную неоднородность системы и связана со фрактальной размерностью d_f выражением

$$\frac{d_f}{1 + d_f} = f = 1 - h.$$

Результаты эксперимента показали, что на дальних временах затухания замедленной люминесценции красителя h увеличивается, что, в свою очередь, связано с уменьшением концентрации триплетных молекул в результате ТТА и собственной дезактивации. Увеличение концентрации молекул антрацена в образце приводит к более однородному распределению T -центров в системе. Последнее выражается в уменьшении h и соответ-

вующем увеличении d_f от 2,33 ($C = 5 \cdot 10^{-5} \text{ 1/нм}^2$) до 2,63 ($C = 1 \cdot 10^{-3} \text{ 1/нм}^2$). При концентрации антрацена $C = 5 \cdot 10^{-4} \text{ 1/нм}^2$ значение h резко уменьшалось, что вызвано, по-видимому, началом развития процесса гетеро-ТТА, не рассматриваемой в данной модели, поскольку осциллограммы затухания ЗФ эритрозина исследовались на дальних временах. Однако стоит отметить, что с учетом процесса гетеро-ТТА характер блужданий триплетных возбуждений в дисперсной среде становится отличным от такового при гомо-ТТА: с увеличением вероятности ТТ-переноса энергии с эритрозина на антрацен открываются новые «каналы» блужданий энергии, что позволяет рассматривать исследуемую систему как квазигомогенную.

Таким образом, результаты исследования топологии кластеров адсорбатов на поверхности широкопористого кремнезема с помощью модели случайных блужданий триплетной энергии показали, что рассматриваемая дисперсная система является неоднородной, и ее размерность, приведенная выше, соответствует величине d_f , полученной альтернативными методами (например, метод атомно-силовой микроскопии). Кроме того, совпадение величины d_f , вычисленной с помощью теории случайных блужданий с литературными данными по исследованию поверхности широкопористого немодифицированного кремнезема свидетельствует о том, что кластеры адсорбатов люминофоров отражают топологию поверхности.

Для исследования вопросов возможной ассоциации молекул красителя при низких температурах и их участия в процессах ТТА с молекулами мономеров, в настоящей главе продолжены исследования гомо- и гетеро-ТТА молекул флуоресцеиновых красителей – эритрозина, и бенгальского розового на поверхности кремнезема в широком интервале температур. В первой серии экспериментов изучалась замедленная флуоресценция (ЗФ) и фосфоресценция молекул изученных адсорбатов красителей на «сухом» кремнеземе, приготовленном по специальной методике «горячей» пробоподготовки ($t = 105^{\circ}\text{C}$, $p \approx 1.10^{-4} \text{ торр}$). Молекулы флуоресцеиновых красителей сорбировались на поверхность кремнезема по механизму физической сорбции и их концентрация была равной $C = 3,2 \cdot 10^{-3} \text{ 1/нм}^2$, что значительно меньше концентрации условного мономолекулярного покрытия поверхности адсорбента (площадь молекулы красителей составляет $\sim 1,13 \text{ нм}^2$). Затухание свечения ЗФ и фосфоресценции после импульсного лазерного возбуждения молекул красителей исследовались, соответственно, на длинах волн $\lambda = 570 \text{ нм}$ и $\lambda = 680 \text{ нм}$. Следует отметить, что спектрально-кинетические характеристики молекул красителей бенгальского розового и эритрозина с понижением температуры поверхности кремнезема изменялись одинаково и поэтому все измерения были проведены для адсорбатов молекул бенгальского розового.

При комнатных температурах свечение ЗФ и фосфоресценции адсорбатов молекул флуоресцеиновых красителей имело чисто затухающий экспоненциальный характер, поэтому их можно отнести к ЗФ типа *E* и мономолекулярной фосфоресценции адсорбатов молекул красителей соответственно. При понижении температуры поверхности происходила существенная трансформация осциллограмм затухания свечения ЗФ адсорбатов красителей, на которых появлялась стадия нарастания свечения в микросекундном диапазоне времени, начиная с температуры поверхности примерно $t \approx -20^\circ\text{C}$. Наличие стадии нарастания концентрации продукта в бимолекулярных реакциях позволило предположить существование двухстадийных процессов с участием интермедиатов. Было предположено, что с понижением температуры происходит уменьшение энергии колебательного движения в кластерах и диффузионного перемещения молекул по поверхности. В таком случае появляется возможность возникновения удобной конфигурации молекул для ассоциации флуоресцеиновых красителей, спектры поглощения которых перекрываются со спектрами мономеров красителя. В этом случае возможно возникновение процессов гетеро-ТТА мономеров и ассоциатов с последующим высвечиванием АЗФ. Моделирование процессов дезактивации триплетных состояний мономеров и ассоциатов красителей с помощью уравнений формальной кинетики

$$\begin{aligned}\frac{d[T_1]}{dt} &= -k_1[T_1], \\ \frac{d[T_2]}{dt} &= -k_2[T_2] - k_{\text{анн}}[T_1][T_2],\end{aligned}$$

(здесь $[T_1]$ и $[T_2]$ – концентрации триплетных молекул ассоциатов и мономеров соответственно, k_1 и k_2 – константы скорости монодезактивации триплетных состояний, $k_{\text{анн}}$ – константа скорости гетероаннигиляции) позволило найти величину $k_{\text{анн}} = 6,8 \cdot 10^7 \text{ нм}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. которая по литературным данным имеет порядок диффузионной константы и, следовательно, позволяет предположить существование диффузионной стадии образования комплекса.

С целью выяснения предположения о том, что существование процесса двухстадийной реакции гетеро-ТТА объясняется наличием частиц другого типа – ассоциатов, возбуждение электронных состояний которых может происходить одновременно с мономерами, были проведены исследования с адсорбатами молекул бенгальского розового и эритрозина, помещенными в гексан, для которого известно свойство хорошо смачивать поверхность за счет поляризационных взаимодействий. Обнаружено, что свечения ЗФ и

фосфоресценции молекул бенгальского розового биэкспоненциальны во всем исследованном интервале температур, вплоть до температуры замерзания гексана (-95°C), в отличие от образцов при «горячей» пробоподготовке. При этом важно отметить, что стадия нарастания в свечении ЗФ красителей полностью отсутствовала при наличии гексана. Обнаруженное различие в медленных константах затухания ЗФ и фосфоресценции молекул бенгальского розового позволило предположить, что на поверхности имеет место гомо-ТТА одного сорта триплетных молекул – мономеров молекул бенгальского розового, эффективность которой убывает с понижением температуры приблизительно по экспоненциальному закону. Для последнего была найдена энергия активации процесса тушения ЗФ, значение которой оказалось равным 30 кДж/моль. Сравнивая данную величину с энергией активации температурного изменения константы скорости диффузии молекул растворителя (7.19 кДж/моль), было показано, что ингибирование процессов гетеро-ТТА обусловлено разрушением ассоциатов под влиянием молекул гексана в кластерах молекул адсорбатов красителя.

Таким образом, показано, что с уменьшением температуры возрастает вероятность образования удобной конфигурации молекул для ассоциации флуоресцеиновых красителей, что, в свою очередь приводит к возникновению процессов гетеро-ТТА мономеров и ассоциатов с последующим высвечиванием АЗФ. Реализация процесса двухстадийной реакции гетеро-ТТА объясняется наличием ассоциатов молекул, возбуждение электронных состояний которых происходит одновременно с мономерами.

В разделе также исследованы диффузионные особенности обменно-резонансных процессов на границе твердое пористое тело-жидкость. В настоящей работе исследовались обменно-резонансные процессы гомо- и гетеро-ТТА молекул флуоресцеиновых красителей и антрацена на границе пористого кремнезема и гексана в широком интервале температур.

В первой серии экспериментов изучалась ЗФ и фосфоресценция молекул адсорбатов красителей на «сухом» кремнеземе. Молекулы флуоресцеиновых красителей сорбировались на поверхность кремнезема по механизму физической сорбции и их концентрация была равной $C = 1,2 \cdot 10^{-3}$ 1/нм². Молекулы антрацена растворялись в гексане с концентрацией $C = 1 \cdot 10^{-5}, 5 \cdot 10^{-5}, 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л. С помощью решения уравнений формальной кинетики было показано несоответствие теоретической зависимости интенсивности ЗФ красителя от константы диффузии k_d по закону $I_{3\Phi}^{DA} \sim k_d^2$ во всем исследованном диапазоне температур. Последнее позволило предположить, что рассматриваемые фотопроцессы, происходящие в гетерогенной системе, должны быть проанализированы в рамках

фрактальной модели случайных блужданий триплетной энергии в среде, в которой константы процессов гомо- и гетеро-ТТА оказываются зависящими от времени по дробно-степенному закону: $k_{\text{анн}} \sim t^{-h}$ и $k_{\text{анн}}^{DA} \sim t^{-h}$, $0 < h < 1$. Решение системы уравнений дезактивации триплетных состояний донора и акцептора энергии электронного возбуждения

$$\begin{aligned} \frac{d[T^D(t)]}{dt} &= -k_0^D [T^D(t)] - k_n [T^D(t)] [S_0^A] t^{-h}, \\ \frac{d[T^A(t)]}{dt} &= -k_0^A [T^A(t)] + k_n [T^D(t)] [S_0^A] t^{-h} - k_{\text{анн}}^{DA} [T^D(t)] [T^A(t)] t^{-h} - k_{\text{анн}} [T^A(t)]^2. \end{aligned}$$

позволило найти зависимость интенсивности ЗФ красителя от константы диффузии k_d , успешно согласующуюся с результатами эксперимента:

$$I_{\text{ЗФ}}^{DA} \sim k_d^{2(1-h)},$$

а также предположить, что протекающие диффузионные процессы относятся к аномальной диффузии.

Таким образом, можно предположить, что ТТ перенос энергии электронного возбуждения реализуется в среде, в которой процесс диффузии затруднен по причине гетерогенного строения поверхности кремнезема. Последняя, по-видимому, должна рассматриваться как фрактальная среда с соответствующим значением параметра гетерогенности и фрактальной размерности.

В ЧЕТВЕРТОЙ ГЛАВЕ представлены результаты исследования релаксации энергии триплетных молекул красителей, адсорбированных на пористой поверхности анодированного алюминия.

В главе был исследован процесс гомо- и гетеро-ТТА молекул эритрозина и антрацена на пористой поверхности анодированного алюминия в интервале температур 117 до 293 К. С помощью фрактальной модели случайных блужданий триплетной энергии, основные принципы которой описаны выше, было установлено, что при малых концентрациях красителя на поверхности пористого алюминия, а также при комнатных температурах, процессы гомо- и гетеро-ТТА совершаются в среде с фрактальной размерностью больше двух ($d_f = 2,43 - 2,52$ в зависимости от времени анодирования). С помощью уравнений формальной кинетики, подробно рассмотренных в диссертации и решенных аналитически, были вычислены константы ТТ-переноса энергии с эритрозина на антрацен: $k_{tr} = 3,4 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ ($T = 117 \text{ К}$); $3,1 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ ($T = 233 \text{ К}$); $3,0 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$ ($T = 293 \text{ К}$).

Наряду с фрактальной моделью случайных блужданий триплетной энергии была рассмотрена модель, учитывающая связь между фрактальной размерностью d_f пространства и глубиной σ диффузионного проникновения молекул люминофора внутрь пор анодированного алюминия во время равновесной сорбции при подготовке образцов.

Согласно рассмотренной модели, распределение молекул в порах было аппроксимировано гауссовой кривой:

$$\rho_A = \rho_{0A} \exp\left[-(z/z_A)^2\right]$$

где параметр z_A характеризует распределение молекул акцепторов триплетной энергии по глубине пор. В соответствии с механизмом обменно-резонансного переноса энергии электронного возбуждения константа скорости переноса $k(R)$ имеет вид:

$$k(R) = k_1 \exp\left[\frac{2R_0}{L} \left(1 - \frac{R}{R_0}\right)\right].$$

В работе была рассчитана безразмерная константа $H(t)$ скорости аннигиляции:

$$H(t) = \int_0^\infty r dr \int_0^\infty dx \left\{ \exp\left(-\frac{x^2}{\sigma^2}\right) \cdot \left[1 - \exp\left(-k_1 t \exp\left(-k_1 t (r^2 + x^2)^{1/2}\right)\right)\right] \right\},$$

где r и x – безразмерные пространственные координаты.

Численные методы расчета модели показали, что с увеличением глубины проникновения молекул люминофора в поры анодированного алюминия, фрактальная размерность d_f системы увеличивается от 2 до 3, что, в свою очередь, успешно согласуется с литературными данными по исследованию структуры и размерности данной пористой поверхности альтернативными методами.

Были исследованы обменно-резонансные процессы гомо- и гетеро-ТТА молекул эритрозина и антрацена на поверхности анодированного алюминия в широком интервале температур. Моделирование кинетики фосфоресценции и ЗФ молекул эритрозина и антрацена с помощью системы уравнений, приведенной в третьем разделе, позволило вычислить температурный ход константы скорости гетеро-ТТА, а также определить зависимость от температуры показателя гетерогенности k_{ann}^{DA} исследуемой молекулярной системы и размерности d_f молекулярной системы, в которой происходит перенос триплетной энергии. Анализируя изменение значений h с повышением температуры образца, было замечено, что гетерогенная система «твердое тело – воздух», в которой находятся доноры и акцепторы триплетной энергии, становится гомогенной, и перенос энергии электронного возбуждения осуществляется в кластерах адсорбатов с трехмерной топологией.

Анализируя кинетику затухания гетеро-АЗФ и фосфоресценции исследуемых адсорбатов на дальних временах (после завершения процессов статической ТТА), на которых кинетика затухания фосфоресценции имела неэкспоненциальный вид, с помощью формулы

$$r(t) \sim t^{d_s/2d_f} = r_0 t^{f/d_f} = r_0 t^{(1-h)/d_f}$$

(здесь $r_0 = 15 \text{ \AA}$ – максимальное расстояние обменных процессов переноса энергии электронной энергии между молекулами) были оценены размеры кластеров адсорбатов молекул эритрозина, в которых реализуются процессы ТТ-переноса и гетеро-ТТА (случайные блуждания). Результаты расчетов показали, что значения радиусов кластеров имеют порядок $r \approx 22 \pm 2 \text{ нм}$ и не изменяются практически во всем исследованном интервале температур. К полученному значению необходимо относиться как к оценочному или среднему значению, поскольку молекулярные кластеры могут являться мультифракталами.

Для дальнейшего изучения механизма фотопроцессов органолюминофоров, в настоящем разделе работы представлены результаты исследований ТТА мономеров и эксимеров молекул пирена, адсорбированных на поверхности анодированного алюминия, в диапазоне температур от $+10$ до -150°C . Выбор данного люминофора объясняется тем, фотопроцессы с его участием на поверхности твердого тела должны значительно отличаться от фотофизических процессов с участием адсорбатов молекул красителей, представленных в предыдущих разделах. Это различие обусловлено различием в механизме сорбции молекул пирена и молекул красителей (молекулы пирена, не имеющие дипольного момента, могут сорбироваться на поверхности анодированного алюминия по механизму физической сорбции с помощью универсальных межмолекулярных взаимодействий).

При расчете кинетики фосфоресценции и аннигиляционной ЗФ с помощью фрактальной модели случайных блужданий, модельные значения параметров h неоднородности среды для мономеров и эксимеров молекул пирена оказались разными: $h(\text{м}) > h(\text{э})$. Таким образом, можно предположить, что процессы обмена энергией возбуждения в триплетно-возбужденных парах молекул мономеров пирена, происходящие на начальных стадиях затухания АЗФ мономеров, свидетельствуют о более однородном распределении (значение параметра неоднородности h близко к нулю) возбужденных триплетных молекул-мономеров пирена. В то же время, следует отметить, что затухание сигнала ЗФ эксимеров пирена спадала более медленно (затянутая экспонента), поскольку параметр h гетерогенности среды для молекул-эксимеров пирена оказался на 30% больше по сравнению с мономерами. Последнее, очевидно, указывает на тот факт, что образование молекул-

эксимеров пирена происходит на стадии приготовления образца, когда устанавливается соответствующая дистанционная конфигурация системы молекул, удобная для образования комплекса. Таким образом, существенная разница в параметрах гетерогенности среды по отношению к распределению молекул – эксимеров и мономеров пирена свидетельствует о том, что аннигиляционная ЗФ мономеров пирена обусловлена ТТА мономеров, а ЗФ эксимеров пирена – образованием комплексов на этапе приготовления образцов.

Как было показано, распределение эксимеров пирена на поверхности анодированного алюминия является более неоднородным, о чем свидетельствуют соответствующие значения показателя гетерогенности среды для этих молекул. Поэтому распределение эксимеров пирена на поверхности анодированного алюминия таково, что обменно-резонансные процессы, происходящие между ними, осуществляются в среде с размерностью, равной 2,4. Полученное значение хорошо согласуется с размерностью поверхности анодированного алюминия, вычисленной методом атомной силовой микроскопии равной 2,43. Таким образом, можно сделать вывод о том, что именно эксимеры пирена отражают действительное значение фрактальной размерности поверхности, на которой они адсорбированы. Мономеры пирена, распределяясь по поверхности равномерно и заполняя почти весь объем пор на поверхности, реализуют трехмерный перенос энергии электронного возбуждения.

Таким образом, в работе впервые показано, что случайные блуждания триплетного возбуждения молекул пирена по фракталам формируют ТТ-комплексы, из которых возникают мономеры пирена. Последние распределены по поверхности анодированного алюминия квазиоднородно, о чем свидетельствуют приведенные расчеты. При этом кинетика свечения эксимерной флуоресценции, также являясь фрактальной, обусловлена формированием комплексов молекул пирена на поверхности анодированного алюминия.

Являющаяся продолжением исследований диффузионно-ускоренных фотопроцессов на границе раздела твердое тело – жидкость, **ПЯТАЯ ГЛАВА** работы посвящена исследованию особенностей динамики диффузионного движения наночастиц в воде с помощью метода фотонной корреляционной спектроскопии (ошибка измерений метода составляла 5 – 7%).

В работе был проведен ряд экспериментов по определению значений коэффициента диффузии D на различных расстояниях от зеркальной поверхности алюминия, а также и пористой поверхности кремнезема. На рис.1 представлен указанный ход коэффициента D вблизи зеркальной поверхности (1) и поверхности анодированного алюминия (2).

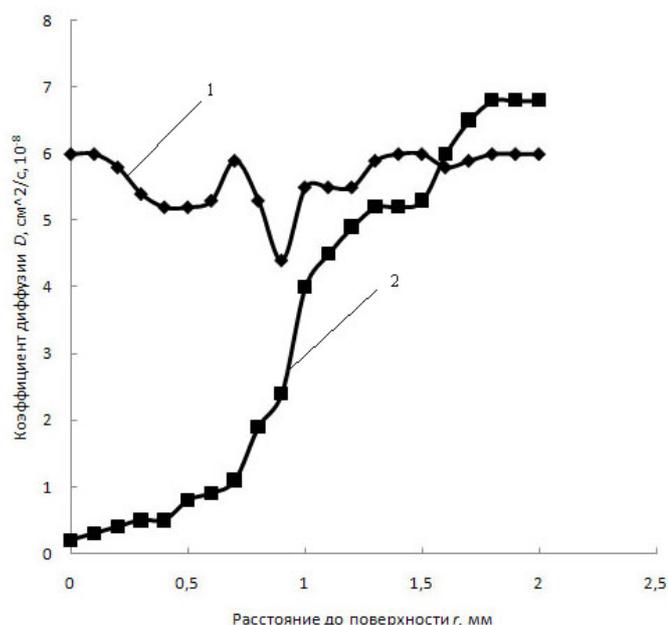


Рис.1

Из рисунка видно, что вблизи зеркальной поверхности алюминиевой пластины коэффициент диффузии D имел примерно постоянную величину около $6 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ и не изменялся при переходе в свободный раствор на расстояниях более 3–5 мм. Наоборот, измерения D вблизи (<100 мкм) пористой поверхности анодированного алюминия и в свободном растворе показывают его рост на макроскопических расстояниях, по сравнению с размерами наночастиц.

В работе было сделано предположение, что фрактальная пористая поверхность структурирует близлежащие к поверхности слои воды и поэтому коэффициент диффузии изменяется с удалением от поверхности по законам аномальной диффузии:

$$D(r) = D_{\infty} - (D_{\infty} - D_0) \cdot \left(\frac{r}{r_0} \right)^{-\theta}$$

Здесь D_{∞} – коэффициент диффузии в свободной жидкости, D_0 - коэффициент диффузии вблизи поверхности твердого тела (на минимальном расстоянии r_0 от фрактальной поверхности). По экспериментально полученным значениям коэффициента диффузии на различных расстояниях до поверхности с использованием формулы для $D(r)$ были вычислены значения показателя аномальной диффузии θ и фрактальная размерность траектории наночастицы d_w .

Таблица 1

Значения коэффициента аномальной диффузии θ и фрактальной размерности d_f траектории диффузионного движения латексных наночастиц ($R = 30$ нм) вблизи пористой поверхности анодированного алюминия при различных температурах

Пористая поверхность	Радиус наночастицы, нм	Температура t , °C	Коэффициент аномальной диффузии θ	Фрактальная размерность траектории d_w
Анодированный алюминий	30	6	0,525	2,525
Анодированный алюминий	30	10	0,516	2,516
Анодированный алюминий	30	16	0,516	2,516
Анодированный алюминий	30	23	0,330	2,330
Анодированный алюминий	600	30	0,568	2,568

Из таблицы 1 видно, что с увеличением температуры раствора уменьшается фрактальная размерность d_w траектории наночастиц радиусом 30 нм вблизи пористой поверхности анодированного алюминия. Из таблицы также видно, что смене анодированного алюминия на кремнезем, имеющего поры примерного такого же размера, и при одновременном увеличении размеров наночастиц до $R = 100$ нм, фрактальная размерность d_w траектории наночастиц практически не меняется.

Таким образом, проведенные исследования молекулярного рассеяния света в воде на латексных шариках нанометровых размеров – наночастицах, показали, что вблизи пористой поверхности твердого тела вода структурирована и имеет низкоразмерную топологию.

В разделе приведены результаты исследований влияния микроструктурирования водно-органических смесей на динамику наночастиц – латексных шариков и наночастиц серебра. Задачей исследований являлось возможность получения сведений о структуре клатратов, энергетике их образования и других особенностях броуновского диффузионного движения наночастиц при смене структурных образований в водно-органических растворах. В качестве органического компонента были использованы метиловый спирт, этанол, пропанол и трет-бутиловый спирт. Указанные алифатические спирты не образуют

ассоциатов и не дают расслоения смесей при комнатных температурах. В качестве зондов использовались латексные наночастицы радиусом 30 нм и 600 нм, а также наночастицы коллоидного серебра радиусов 25 нм. Исследовалась зависимость коэффициента диффузии D наночастиц от объемной концентрации спирта в растворе при различных температурах раствора.

На рис.2 представлен ход коэффициентов диффузии латексных шариков радиусом $R = 600$ нм в водно-этанольных растворах при 21°C. **На обоих рисунках?** видны характерные экстремумы хода D при малых содержаниях этанола в области 3%-объемных концентраций спирта. При температуре смеси 40°C экстремумы в ходе D не наблюдались.

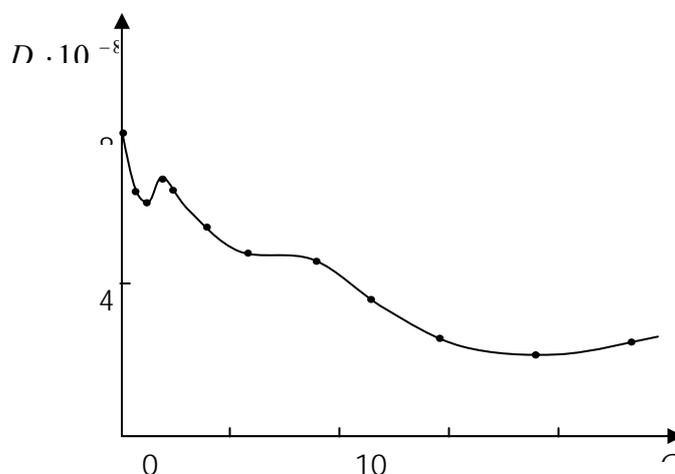


Рис.2

С целью получения подтверждения всеобщности экстремального поведения D броуновского движения наночастиц при малых содержания спирта в смеси (2-4 об.%), в работе было изучена диффузия наночастиц коллоидного серебра Ag^+ ($C=10^{-7}$ об.%) в трет-бутиловом спирте. Показано, что в растворах трет-бутилового спирта также имеют место аномалии в поведении коэффициента диффузии наночастиц. Полученные результаты являются приоритетными и отражают структурирование водно-органических растворов в области концентрации спирта до начала клатратного структурирования (15-17 об.%). На основе полученных в эксперименте данных в данном разделе был проведен детальный анализ теоретического материала по данной проблеме. Было выяснено, что микроструктурирование водно-спиртовых смесей вызывает нелинейные диффузионные процессы броуновского перемещения наночастиц; и для решения данной задачи необходимы дальнейшие эксперименты с более широким диапазоном размеров наночастиц, а также температурные исследования с более низкими температурами с целью определения термодинамических параметров при малых концентрациях спирта в воде.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. *Исследована динамика ТТ переноса электронной энергии, гомо- и гетеро-ТТА молекул органолюминофоров на поверхности широкопористого кремнезема и анодированного алюминия с различной пористостью, а также обменные процессы на границе твердое тело-жидкость. Показано, что:*

- общим для динамики возбуждений с участием молекул флуоресцеиновых красителей на поверхности является протекание фото процессов в островках сорбированных молекул;
- кинетика обменных процессов на начальных стадиях затухания аннигиляционной замедленной флуоресценции гомо-ТТА происходит по механизму статической аннигиляции, а на дальних временах фракталоподобна и обусловлена случайным блужданием энергии по фрактальным кластерам адсорбатов, что позволяет определить их фрактальность;
- фрактальная размерность кластеров адсорбатов молекул красителей зависит от температуры поверхности и с ее повышением гетерогенность кластеров, в которых происходят обменно-резонансные процессы гомо- и гетеро-ТТА, понижается; при азотных температурах фрактальная размерность кластеров не совпадает с фрактальной размерностью адсорбента, что подтверждено в работе методами атомно-силовой микроскопии;
- динамика ТТ переноса и гетеро-ТТА между адсорбатами молекул красителей на пористой поверхности кремнезема и молекулами антрацена в гексане происходит по законам аномальной диффузии, где константа скорости диффузии зависит от показателя гетерогенности поверхности твердого тела.

2. *На примере флуоресцеиновых красителей и неполярных молекул пирена изучено комплексообразование и динамика возбуждений на пористом адсорбенте в широком интервале температур. Установлены следующие факты:*

- с понижением температуры поверхности кремнезема адсорбаты флуоресцеиновых красителей объединяются в ассоциаты в результате уменьшения колебательной энергии и при одновременном фотовозбуждении мономеров и ассоциатов красителя можно наблюдать их замедленную флуоресценцию в результате гетеро-ТТА с триплетно-возбужденными мономерами; при погружении окрашенной поверхности кремнезема в гексан ассоциаты диссоциируют и возникает гомо-ТТА мономеров красителя. Определены энергии активации процессов;

- неполярные молекулы пирена в триплетном состоянии участвуют в гомо-ТТА в результате диффузионного движения по поверхности пористого анодированного алюминия, а эксимеры пирена представляют собой комплексы пирена, образовавшиеся в основном состоянии, и их фракталоподобная кинетика замедленной флуоресценции показывает, что степень гетерогенности кластеров эксимеров в точности совпадает со значением гетерогенности поверхности анодированного алюминия.
3. *Методом фотокорреляционной спектроскопии молекулярного рассеяния света исследована аномальная диффузия макромолекул и наночастиц (латексы и наночастицы серебра) в воде вблизи пористой поверхности и установлено следующее:*
- в отличие от зеркальной поверхности, коэффициент диффузии наночастиц в воде возрастает при удалении от пористой поверхности кремнезема и анодированного алюминия по характерной зависимости, которая включает фрактальную размерность используемой поверхности; температурные исследования показали, что вода вблизи пористой поверхности имеет более рыхлую структуру, чем в свободном водном растворе;
 - впервые обнаружено, что в водно-спиртовых смесях при малом содержании спирта (2-4 объемных процента) происходит разрушение льдоподобной структуры воды и коэффициент диффузии наночастиц имеет экстремум, причем он более значителен для частиц радиусом в шестьсот нанометров и выше.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Основные результаты диссертации изложены в научных журналах и материалах научных конференций.

1. В рецензируемых научных журналах по списку ВАК РФ

1. Брюханов В.В. Триплет-триплетная аннигиляция молекул эозина на поверхности анодированного алюминия. Известия высших учебных заведений / В.В. Брюханов, И.Г. Самусев, А.М. Иванов. // Сер. Физика. - 2004. Т.47. №10. - С.7 - 12.
2. Брюханов В.В. Гетероаннигиляция возбужденных состояний ассоциатов и мономеров флуоресцеиновых красителей на поверхности кремнезема при низких температурах / В.В. Брюханов, А.М. Иванов, И.Г. Самусев // ЖПС. - 2005. №6. Т. 72. - С.734-737.
3. Брюханов В.В. Аномальная диффузия при триплет-триплетном переносе энергии возбуждения между люминофорами на границе твердое тело-жидкость / В.В. Брюханов, А.М. Иванов, И.Г. Самусев // Оптический журнал. - 2005. № 12. - С. 20-24.
4. Самусев И.Г. Гетерогенная триплет-триплетная аннигиляция молекул эритрозина и антрацена на фрактальной поверхности анодированного алюминия / И.Г. Самусев, В.В. Брюханов, А.М. Иванов, И.С. Лабутин, Б.А. Логинов // ЖПС. - 2007, Т.74, №2. - С.205-210.

2. В научных журналах и материалах научных конференций

1. Брюханов В.В. Исследование шероховатости и фрактальности металлических и полимерных пленок методами наноскопии. / В.В.Брюханов, А.М.Иванов, М.Е.Орлов, И.Г.Самусев // Труды СПбГУ, Материалы 6-й Всероссийской конференции по проблемам науки и высшей школы: «Фундаментальные исследования в технических вузах». Санкт-Петербург .-2002 .- С.148-149.
2. Брюханов В.В. Наноскопия шероховатости металлических и полимерных пленок с помощью силового и атомно-силового туннельного микроскопа / Брюханов В.В., Иванов А.М., Орлов М.Е. Самусев И.Г., Шлемин А.В. Международная научно-техническая конференция «Балттехмаш - 2002»: материалы / КГТУ.- Калининград, 2002. -С.97-101.
3. Иванов А.М. Фрактальная кинетика люминесценции молекул эозина на поверхности анодированного алюминия / А.М.Иванов, И.Г.Самусев, В.В.Брюханов // Десятая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых, Москва .- 2004 г.- С.575-577.
4. Bryukhanov V.V., Annihilation of Eosyne Triplet Molecules on Anodized Aluminum Surface / V.V.Bryukhanov, I.G.Samusev, A.M.Ivanov.// Eurasian Phys. Tech. J. -2004. V.1. N1.- P.24-26.
5. Брюханов В.В. Исследование диффузии макромолекул вблизи пористых поверхностей методом фотонной корреляционной спектроскопии / В.В.Брюханов, А.М.Иванов, А.В.Гриценко , И.Г.Самусев, Д.А.Строилов // Хаос и структуры в нелинейных системах. Теория и эксперимент.: Материалы четвертой международной научной конференции (23-25 сентября): КарГУ. Караганда (Казахстан). -2004.- С.75-77.
6. Самусев И.Г. О моделях обменно-резонансных процессов переноса энергии электронного возбуждения во фрактальных средах / И.Г.Самусев, А.М.Иванов // Материалы международной научной конференции «Инновации в науке и образовании - 2004»: материалы / КГТУ. –Калининград, -2004. -С.228-229.
7. Брюханов В.В. Аннигиляция триплетных молекул эозина на поверхности анодированного алюминия. Хаос и структуры в нелинейных системах /В.В.Брюханов, И.Г.Самусев, А.М.Иванов // Теория и эксперимент.: Материалы четвертой международной научной конференции (23-24 сентября): КарГУ. Караганда (Казахстан).- 2004.- С.78-81.
8. Брюханов В.В. Влияние температуры раствора на гетерогенную триплет-триплетную аннигиляцию молекул люминофоров / Брюханов В.В., Иванов А.М., Самусев И.Г. // Изв. КГТУ. -2004. -№6. -С.73-80.
9. Иванов А.М. Исследование аномальной диффузии полимерных микрошариков в воде вблизи фрактальной поверхности анодированного алюминия/ А.М. Иванов, В.В.Брюханов, И.Г.Самусев, Е.А.Абрамкин.// Изв. КГТУ. -2005. Т.8.- С. 49-55.
10. Bryukhanov V.V. Investigation of macromolecules anomalous diffusion in liquid near porous aluminum fractal surface /V.V.Bryukhanov, A.M.Ivanov , I.G.Samusev // Physics of Electronic Materials. 2nd International Conference Proceedings. Kaluga. Russia. May 24-27. -2005. V. 1.- P. 3940.
11. Самусев И.Г. Аннигиляция триплетных возбуждений мономеров и эксимеров молекул пирена на поверхности анодированного алюминия в широком диапазоне температур / И.Г.Самусев, В.В.Брюханов, А.М.Иванов // Материалы Второй Теренинской конференции «Взаимодействие света с веществом». Калуга. Изд. КГПУ. -2006. -С. 58 - 60.
12. Самусев И.Г. Аномальная диффузия латексных наночастиц вблизи пористой поверхности анодированного алюминия./ И.Г.Самусев, А.М.Иванов, В.В.Брюханов // Материалы Второй Теренинской конференции «Взаимодействие света с веществом». Калуга. Изд. КГПУ.- 2006.- С. 150 - 152.
13. Иванов А.М. Особенности диффузии наночастиц в структурированной жидкости вблизи пористой поверхности твердого тела / А.М.Иванов, Н.А.Мыслицкая, И.Г.Самусев // Материалы международной научной конференции «Инновации в науке и образовании - 2006»: КГТУ. –Калининград,- 2006. -.С.218-220.
14. Брюханов В.В. Самоорганизация в жидкости: аномальная диффузия наночастиц вблизи пористой поверхности и в водно-спиртовых смесях. / В.В.Брюханов , А.М.Иванов, И.Г.Самусев // Хаос и структуры в нелинейных системах. Теория и эксперимент: 5-ая международная научная конференция . посвященная 10-летию Евразийского национального университета им. Л.Н. Гумилева: материалы/ Астана 15-17 июля 2006 , -С.215-217.
15. Иванов А.М. Эволюция фрактальной поверхности пленок алюминия при анодировании /А.М.Иванов, Д.В.Васильев, Н.А.Мыслицкая // Изв. КГТУ.-2007,№12,.-С.232-235.
16. Иванов А.М., Мыслицкая Н.А. Исследование водно-спиртовых растворов методом фотонной корреляционной спектроскопии. Материалы XIV Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». М.: МГУ им. М.В.Ломоносова, 11 – 14 апреля 2007 г. Т.2. С.143.
17. Пат. на пол. модель 36890 РФ. Газоанализатор / В.В. Брюханов, И.Г.Самусев, А.М.Иванов (Россия) - Зарегистрировано в Государственном реестре полезных моделей РФ 27 марта 2004 г..

Подписано в печать 19.09.2007 г. Заказ 35. Тираж 110 экз. Объем 1,0 уч.-изд.л.

УОП ФГОУ ВПО «КГТУ». 236000, г. Калининград, Советский пр.,1