

Баратова А.А., Бактыбеков К.С.

ПРИМЕНЕНИЕ ФРАКТАЛЬНОЙ МОДЕЛИ ПРИ АНАЛИЗЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ ПРИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯХ

Аннотация. В статье представлены результаты компьютерного моделирования формирования и развития бимолекулярных взаимодействий между донорами и акцепторами энергии электронного возбуждения. Для исследуемой системы были рассчитаны статистические свойства. Выявлено, что структура формирующихся кластеров является мультифрактальной, а системная энтропия уменьшается при наблюдении самоорганизации системы.

Ключевые слова: перенос энергии электронного возбуждения, мультифрактальный анализ, самоорганизация.

Abstract. The results of computer modeling of formation and development of bimolecular interactions between donor and acceptor of electron excitation energy are presented. Statistical properties are calculated for the investigated system. It is revealed that forming clusters structure is a multifractal and system entropy decreases, while observing self-organization of the physical system.

Keywords: electron excitation energy transfer, multifractal analysis, self-organization.

Введение

В настоящее время экспериментальные методы часто используются для конструирования материалов, что повышает стоимость разработки и не всегда позволяет найти оптимальное решение. Активное привлечение методов математического моделирования дает возможность прогнозировать состав, характеристики и свойства будущего материала [1, 2]. Использование таких методов открывает путь к очевидному снижению финансовых затрат и времени на создание материала. Это повышает эффективность научных работ, сокращает время практического внедрения нанотехнологических инноваций. Внешнее воздействие может также влиять на структуру материала, что приводит к изменению структуры материала.

К тому же, электронно-возбужденные молекулы представляют собой открытую неравновесную систему. Самоорганизация в такой системе, возникающая в результате нелинейных реакций, в том числе процессов аннигиляции, приводит к пространственной корреляции в распределении взаимодействующих частиц. Характерной особенностью процесса самоорганизации является наличие критических значений кинетических параметров, при достижении которых происходит переход от случайного

распределения частиц к упорядоченному распределению частиц. Такое пространственно-неоднородное распределение молекул приводит к неэкспоненциальному закону убыли реагентов [3, 4]. Новые структуры, сформированные из-за эффекта самоорганизации, имеют дробное измерение. Для описания таких структур более перспективными являются методы фрактального анализа [5, 6]. Расчет параметров фракталов основан на геометрических характеристиках системы, поэтому необходимые пространственные изображения наблюдаемых структур могут быть получены с помощью компьютерного моделирования наблюдаемых нелинейных процессов методами клеточных автоматов (КА) [7, 8].

В данной работе предложен метод моделирования бимолекулярных взаимодействий между донором и акцептором энергии электронного возбуждения в твердых телах с использованием КА. Распределение реагентов на поверхности твердых тел и их эволюция представляет фундаментальный научный интерес, так как это пример самоорганизующейся системы. Метод мультифрактального анализа используется для определения статистических параметров системы исследования [9, 10]. В открытых неравновесных системах в результате процессов передачи энергии, вещества или информации возможно образование новых структур, в которых фрактальная размерность зависит от скорости их генерации, механизмов взаимодействия, а также от некоторых внутренних параметров, которые характеризуют состояние системы в целом. Формирующиеся пространственные и временные структуры могут быть описаны в рамках модели системной динамической самоорганизации, которая сопровождается уменьшением производства энтропии. С другой стороны, переход от неустойчивых структур к более устойчивым можно рассматривать как неравновесный фазовый переход. Самоорганизация и неравновесные фазовые переходы приводят к неклассическим зависимостям, которые определяют состояние системы при собственных и внешних изменениях параметров. Например, образование локализованных структур с высокой концентрацией реагентов и, соответственно, высокой эффективностью процессов переноса энергии приводит к неклассическому поведению затухания люминесценции в системе возбужденных молекул и их ближайшего окружения. В связи с этим, при анализе экспериментальных кинетических зависимостей необходимо учитывать особенности исходного распределения реагентов, изменение типа их распределения в результате фотофизических процессов и, следовательно, временную зависимость соответствующих констант скорости реакции, что приводит к изменению фрактальных свойств образующихся кластеров.

Моделирование процессов образования бимолекулярных взаимодействий в твердых телах

Метод КА – универсальная модель параллельных вычислений. Это дискретная динамическая система, которая представляет собой набор одинаковых узлов или ячеек, объединенных одинаково. Узлы образуют решетку клеточных автоматов. Решетки могут быть любого типа, различающиеся как по размеру, так и по форме ячеек. Каждое состояние узла полностью определяется состоянием ближайших узлов и его собственным состоянием. Все узлы развиваются одновременно по одинаковым правилам. Обширное экспериментальное исследование КА, выполненное Вольфрамом, говорит, что все модели, созданные в процессе эволюции КА из неупорядоченного исходного состояния, можно разделить на четыре класса. КА, относящиеся к IV классу, наиболее интересны для моделирования природных явлений. В большинстве случаев все узлы достигают нулевого значения за конечный интервал времени. Однако в некоторых случаях распространяющиеся конфигурации или устойчивые периодические структуры формируются в соответствии с правилами локального взаимодействия. Выбор КА в качестве метода моделирования объясняется тем, что твердотельное состояние состоит из большого количества элементарных единиц. Каждый блок имеет простейшую структуру и выполняет простую функцию. Однако, когда они объединяются локальными взаимодействиями, результатом, как правило, является сложное поведение системы в целом. Такие процессы, как передача энергии электронного возбуждения, являются нелинейными. Они протекают в открытых системах и приводят к их структурной рекомбинации и пространственной перестройке конфигураций их компонентов. Вследствие пространственного разделения взаимодействующих частиц в кластерах возникают однотипные дефекты. Такие структуры называются мультифрактальными объектами или неоднородными фрактальными наборами, содержащими подмножества разных фрактальных размерностей.

Для исследования переноса энергии электронного возбуждения в системе с распределением связанных частиц была разработана программа «Молекулярные кластеры» [11].

Для тщательного исследования таких нелинейных процессов в открытых системах были применены методы фрактальной геометрии. Помимо геометрии исследуемой модели, применяемый мультифрактальный подход позволяет учитывать ее физико-химические свойства. Моделирование проводилось с использованием метода КА на плоской решетке. Реакция аннигиляции в донорно-акцепторных парах происходит при сближении реагентов на одно

межузельное расстояние. При этом до акта аннигиляции возможен перенос энергии электронного возбуждения донорной системе. Используемый метод позволяет моделировать матрицы со случайным начальным распределением молекул акцепторов и различным типом начального распределения молекул доноров: хаотического, мультифрактального, кластерного, а также проводить анализ кинетики аннигиляционных взаимодействий с учетом изменения фрактальных свойств матрицы. Начальное хаотическое распределение было получено случайным выбором координат точек на плоской решетке с помощью генератора случайных чисел.

Мультифрактальное распределение было получено «выжиганием» первоначальной хаотической структуры, приводящей к пространственному разделению взаимодействующих реагентов. При этом, структура системы становится мультифрактальной. В качестве критерия образования мультифрактала было выбрано изменение энтропии системы, уменьшение которой указывало на формирование поверхностных структур. Разработанная программа «Молекулярные кластеры» позволяет генерировать заданное число кластеров из связанных частиц одного сорта с заданным размером кластера и случайно распределенные по решетке частицы другого сорта. При генерации кластерного распределения задавалась степень покрытия моделируемой поверхности частицами двух сортов, и соответствующее ей число случайно распределенных непересекающихся связанных кластеров заданного размера. При этом расстояние между ближайшими молекулами в связанном кластере определялось максимальным расстоянием, на котором возможен эффективный перенос энергии между ними. Распределение реагентов на поверхности анализируется на основе данных мультифрактального анализа. Мультифрактальный анализ позволяет выявить общие закономерности процессов формирования, устойчивости, распада упорядоченных временных и пространственных структур. Методология компьютерного моделирования и мультифрактального анализа описана в [12-15].

На первом этапе моделирования задаются следующие входные параметры:

- 1) размер стороны плоской решетки;
- 2) температура матрицы;
- 3) энергия активации;
- 4) начальная концентрация и начальный характер распределения реагентов на поверхности.

Моделирование проводилось на плоской квадратной решетке с размерами 500x500 узлов, завернутой в тор. Расстояние между узлами решетки

принимается равным радиусу взаимодействия. Начальная степень покрытия поверхности указывается как доля занятых узлов молекул каждого сорта от их общего количества. Состояние узлов решетки соответствовало возбужденным состояниям молекул реагентов обоих типов и определялось значениями 1 и -1.

Диффузия частиц по поверхности определялась температурой матрицы в соответствии с предположением, что частица связана с узлом решетки взаимодействием Ван-дер-Ваальса с глубиной потенциальной ямы Q . Вероятность разрыва связи и переход частиц на одно межузельное расстояние рассчитывался по формуле:

$$\omega = \omega_0 \cdot \exp(-Q/k_B T), \quad (1)$$

где k_B – константа Больцмана, T – температура матрицы, ω_0 – частотный фактор, который принимается равным 1 в расчетах.

Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 показана структура матрицы с кластерным распределением донорных молекул и случайным распределением молекул акцептора.

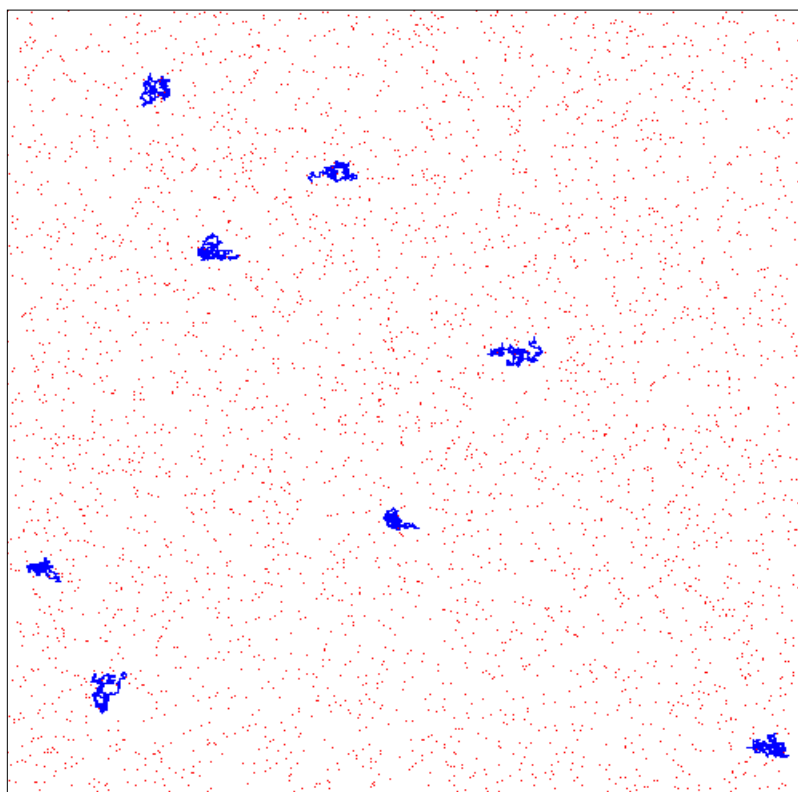


Рисунок 1 – Структура матрицы с кластерным распределением донорных молекул и случайным распределением молекул акцептора

При этом, более быстрая кинетика аннигиляции наблюдается в матрицах с хаотическим распределением реагентов.

Аннигиляционные взаимодействия имеют тенденцию к сглаживанию локальных неоднородностей, в результате чего матрица гомогенизируется, что подтверждается линейными временными зависимостями обратных концентраций молекул реагентов на длинновременных частях кинетических зависимостей (рисунок 2), для которых скоростной коэффициент аннигиляции становится постоянным.

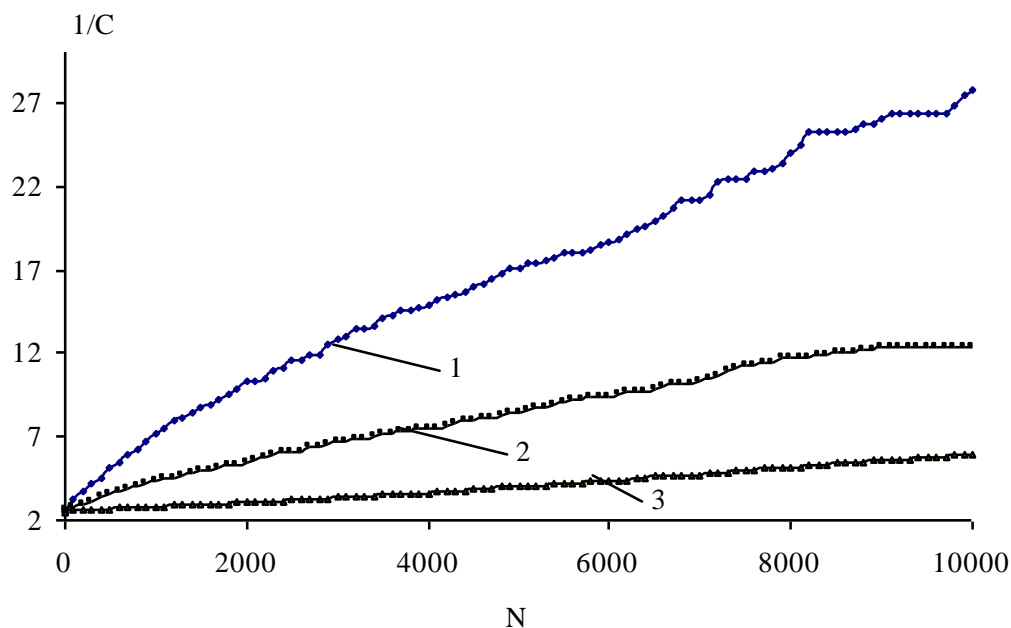


Рисунок 2 – Временные зависимости (N -число итераций) обратных концентраций (C - концентрация) реагентов при разном типе начального распределения доноров: 1 – хаотическое; 2 – мультифрактальное; 3 – кластерное.

Зависимость захвата возбуждения от концентрации занятых узлов молекулами доноров определяется распределением кластеров по размерам и среднему количеству точек в кластере. При уменьшении концентрации среднее количество узлов в любом кластере будет стремиться к одному. Вероятность захвата становится пропорциональной концентрации ловушек.

Таким образом, распределение реагентов в системе меняется от случайного, когда молекула акцептора очень быстро находит молекулу донора и взаимодействует с ней к кластерному, при котором с уменьшением вероятности захвата плотность ловушки уменьшается, и от кластерного к случайному, при котором кинетика взаимодействия описывается простым формально кинетическим подходом.

Проведенный мультифрактальный анализ распределения реагентов на разных отрезках времени кинетических зависимостей показал, что процессы кластеризации и регуляции протекают быстрее в матрицах более высокого порядка.

При хаотическом распределении реагентов степень упорядоченности матрицы меньше, чем для матриц с мультифрактальными и кластерными распределениями. В результате пространственного разделения реагентов, образования кластеров и их равномерной модели степень заполнения поверхности возрастает и достигает некоторого постоянного значения, соответствующего образованию поверхностных кластеров, фрактальная размерность которых с течением времени не меняется.

Время формирования стабильного кластера зависит от характера исходного распределения реагентов и особенностей структурной организации молекулярной матрицы в разные промежутки времени. Среднее число молекул в кластере и вероятность протекания (мощность бесконечного кластера) определяются связностью молекул кластеров, которая определяет эффективную топологию системы и критическую концентрацию.

Наблюдаемые изменения структурной организации матрицы с различной степенью начального порядка при миграции энергии также можно объяснить на основе термодинамики открытых систем.

Термодинамические условия формирования фрактальных структур можно определить из анализа обобщенного спектра фрактальных размерностей Реньи $D_q(q)$ (рисунок 3).

Применимость термодинамических характеристик матриц для определения фрактальных размеров основана на изменениях структурной организации молекулярной матрицы, которые сопровождаются изменением энтропии системы. Более быстрое изменение энтропии происходит в системе, в которой преобладают взаимодействия между некластерными молекулами. В результате пространственного разделения реагентов и их кластеризации степень упорядоченности увеличивается, скорость изменения энтропии уменьшается, что приводит к изменению спектра $D_q(q)$ (рисунок 3).

Процесс кластеризации характеризуется порядком в области кластеров, при этом порядок всей системы нарушается. Как видно из рисунка 3 (а), исходное распределение молекул доноров практически не влияет на значения обобщенных фрактальных размерностей при $q < 0$, когда распределение незанятых областями молекул реагентов на поверхности модели носит случайный характер.

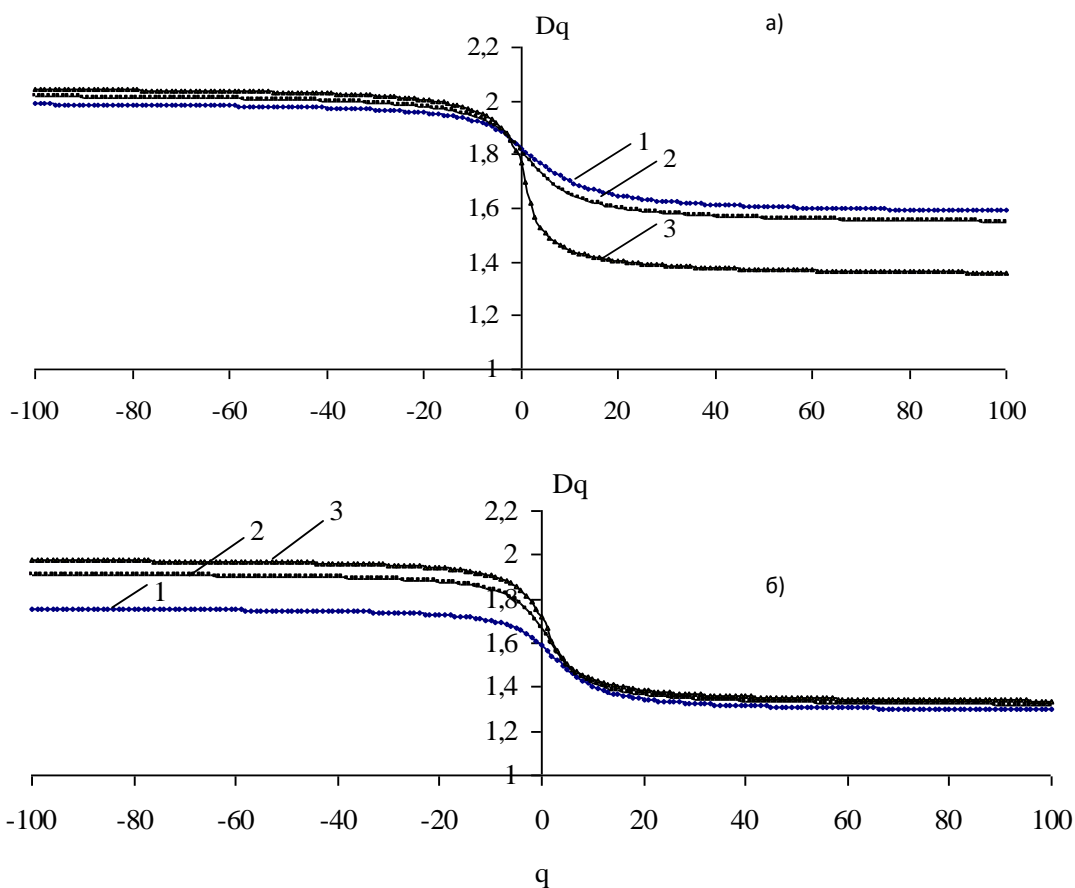


Рисунок 3- Спектр обобщенных фрактальных размерностей Реньи: а) 0 итерация, б) 5000 итерация при разных типах начального распределения: 1 –хаотическое; 2 – мультифрактальное; 3 -кластерное.

Соответственно, в начальный момент времени наиболее информативным в отношении пространственного распределения реагентов является правая ветвь спектра обобщенных фрактальных измерений ($q > 0$). Степень увеличения порядка распределения реагентов сводится к уменьшению обобщенных фрактальных размерностей D_q и информационной энтропии системы. Значения обобщенных фрактальных размерностей D_q при $q > 0$ для матриц с различным типом начального распределения хорошо согласуются. Фрактальные свойства матрицы становятся независимыми от исходного распределения реагентов.

Распределение молекул доноров при различной степени начального порядка и различной степени охвата молекул было проанализировано с использованием функции распределения частиц. При увеличении степени упорядоченности размеры кластеров увеличиваются, функция распределения приближается к Пуассону. Уменьшение степени покрытия при постоянной степени упорядоченности происходит из-за быстрого разрушения отдельных молекул донора.

Для системы был выполнен расчет информационной энтропии как меры беспорядка. Рассчитанная для моделирующей системы нормированная удельная энтропия уменьшается и достигает постоянного значения, различающегося для разных размеров кластера. Плотность кластеров в системе также остается постоянной, даже если конфигурация кластеров изменяется в системе за все время эволюции системы. Это свидетельствует о том, что идет процесс самоорганизации кластерной структуры и устойчивости формируемой системы.

Заключение

Кинетика аннигиляции убыли частиц уменьшается при переходе от хаотического к кластерному распределению донорных молекул в результате локализации возбуждения в области кластера. Процессы передачи и аннигиляции энергии сводятся к образованию устойчивых фрактальных кластеров на поверхности и увеличению параметра порядка, время регулирования матрицы зависит от исходного распределения реагентов. Этот процесс характеризуется снижением энтропии системы. Мультифрактальный анализ показал, что исследуемая структура неоднородна и состоит из нескольких подмножеств, каждое из которых характеризуется собственной фрактальной размерностью.

Библиографический список

1. Braun O. M. Dynamics of Transition from Static to Kinetic Friction / O. M. Braun, I. Barel, M. Urbakh // *Physical Review Letters*. – 2009. – Vol. 103. – P. 194–200.
2. Principles of Monte-Carlo Simulations in Physical Chemistry: Luminescence of Organized Dye Molecules / M. M. Yatscou, A. Kavalenka, V. V. Apanasovich, G. Calzaferri // *Modelling and Simulation : MS'2004 : proceedings of International Conference (Minsk, May 2–4, 2004)*. – Minsk : Publ. Center of BSU, 2004. – P. 368–372.
3. Parker C. A. *Photoluminescence of Solutions* / C. A. Parker. – New York : Elsevier Publishing Co, 1968. – 544 p.
4. Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials Towards the Breakthrough of Organoelectronics / Y. Tao, K. Yuan, T. Chen [et al.] // *Advanced Materials*. – 2014. – Vol. 26. – P. 7931–7958.
5. Sukhanov A. D. About Fractal Nature of Anomalous Diffusion / A. D. Sukhanov, S. F. Timashev // *Journal of Physical Chemistry C*. – 1998. – Vol. 72. – P. 2073–2076.
6. Zelenyi L. M. Fractal topology and Strange Kinetics / L. M. Zelenyi, A. V. Milovanov // *Physics-Uspekhi*. – 2004. – Vol. 174, Is. 8. – P. 809–852.
7. Mandelbrot B. *The fractal geometry of nature* / B. Mandelbrot. – San Francisco, 1982. – 459 p.

8. Bozhokin S. V. Fractals and multifractals / S. V. Bozhokin. – Izhevsk, 2001. – 128 p.
9. Korolenko P. V. Innovation Methods for the Analysis of Stochastic Processes and Structures in Optics. Fractal and Multifractal Methods, Wavelet Transformations / P. V. Korolenko. – Moscow : L. M. Lomonosov MSU, 2004. – 82 p.
10. Tricot C. Curves and Fractal Dimension / C. Tricot. – New York : Springer-Verlag, 1995. – 324 p.
11. Молекулярные кластеры : Свидетельство о гос. регистрации объекта интеллектуальной собственности № 234 / С. Г. Карстина, К. С. Бактыбеков, А. А. Баратова. – Астана, 2008. – The certificate of state registration of intellectual property «Molecular clusters» № 234.
12. Vanag V. Study of spatially extended dynamical systems using probabilistic cellular automata / V. Vanag // Physics-Uspekhi. – 1999. – Vol. 42. – P. 413–434.
13. Wolfram S. Statistical mechanics of cellular automata / S. Wolfram // Reviews of Modern Physics. – 1983. – Vol. 55. – P. 601–644.
14. Yablokov M. Y. Definition of Fractal Dimension Based on Image Analysis / M. Y. Yablokov // Journal of Physical Chemistry C. – 1999. – Vol. 73, Is. 2. – P. 214–218.
15. Smirnov B. M. Energetic macroprocesses in energetic fractal structures / B. M. Smirnov // Physics-Uspekhi. – 1991. – Vol. 161, Is. 6. – P. 171–200.