

Краткое сообщение

УДК 51-7

DOI: 10.18101/2304-5728-2024-2-22-29

## **МОДЕЛИРОВАНИЕ КВАНТОВАННОГО НАКОПЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ МОЛЕКУЛАМИ, ПРИВОДЯЩЕГО К ЕГО ВЫСВЕЧИВАНИЮ**

© Головин Александр Викторович

кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник,  
Санкт-Петербургский государственный университет  
Россия, 198504, г. Санкт-Петербург, ул. Ульяновская, 1  
golovin50@mail.ru

© Гордеев Сергей Васильевич

кандидат физико-математических наук, доцент,  
Санкт-Петербургский государственный университет  
Россия, 198504, г. Санкт-Петербург, ул. Ульяновская, 1  
srgdeyev@mail.ru

© Погодин Игорь Евгеньевич

доктор физико-математических наук, профессор,  
Военно-морской политехнический институт  
Россия, 198510, г. Санкт-Петербург, ул. Разводная, 15  
ierogodin@mail.ru

**Аннотация.** Моделируются вероятностные характеристики случайных процессов, в которых накопление определенного числа бомбардирующих элементов в произвольной ячейке системы служит триггером рассматриваемых явлений. Суть модели заключается в построении древовидной структуры, вершины которой представляют собой состояния системы с различной степенью занятости ячеек. При каждой новой бомбардировке вся система переходит на следующий уровень с возможным эффектом излучения при образовании критических состояний. Построены соответствующие компьютерные алгоритмы. Такие процессы, встречаются, в частности, в фотонике при вынужденной хемилюминесценции. Получено также, что рандомизация процесса, обладающего свойством эргодичности, происходит монотонно на интервале порядка размера (числа ячеек) системы. Приводятся типичная схема процесса и графические иллюстрации динамики рассчитанных процессов. Переход системы в единственное состояние динамического равновесия происходит независимо от начальных условий.

**Ключевые слова:** частица, ячейка, случайный процесс, излучение, простейший поток, равновесное состояние, эргодичность, хемилюминесценция.

### **Благодарности**

Авторы благодарят А. И. Попову за помощь в оформлении материалов к статье.

**Для цитирования**

*Головин А. В., Гордеев С. В., Погодин И. Е.* Моделирование квантованного накопления энергии молекулами, приводящего к его высвечиванию // Вестник Бурятского государственного университета. Математика, информатика. 2024. № 2. С. 22–29.

**Введение**

Вспомним для начала восходящий к детству вопрос о шансах защититься от начинающегося дождика под не очень густой листвой дерева. Для простоты считаем, что несколько (одна-две) первых капель дождя могут удержаться на любом из листочков, образующих «монослой», а падение на него последующей капли опрокидывает листок и все накопленная на нем вода летит вниз на голову. Остается статистически оценить динамику «интегрального выхода» капель воды в такой модели. Действительно, подобные задачи возможны в различных областях.

В области физической химии и спектроскопии нередко встречаются задачи, связанные с накоплением энергии в отдельных молекулах или атомах с последующей передачей этой энергии соседним молекулам или высвечиванием энергии в виде фотона [1]. В частности, накопление энергии с высвечиванием происходит в газовых и твердотельных лазерах и приводит к умножению частоты [2]. В простейшем виде это происходит при подаче энергии короткого импульсного лазерного пучка ( $h\nu=2,6$  эВ) в поток инертного газа, где на выходе получается набор квантов с энергиями  $N \cdot h\nu$  ( $N = 1 - 80$ ) [3; 4]. Далее, после прохождения монохроматора кванты выделенной энергии используются в экспериментах [5].

Близкое по сути накопление энергии наблюдается при хемилюминесценции синглетного кислорода на поверхности микрокристаллов дифенилантрацена [6; 7; 8]. При подлете к поверхности кристалла молекула синглетного кислорода передает свою избыточную энергию (около 1 эВ [9]) молекуле дифенилантрацена. В результате наблюдается высвечивание квантов энергии люминесценции с более чем в 2 раза большей энергией. Для объяснения столь существенного различия между приносимой в одном акте энергией и уносимой энергией была предложена простая модель накопления энергии с последующим высвечиванием энергии [7]. Эта модель рассматривает молекулы дифенилантрацена как отдельные ячейки, которые после накопления определенного числа квантов энергии выделяют всю накопившуюся энергию (квант люминесценции) и возвращаются в основное состояние.

Подобная ситуация происходит также из физических исследований по хемилюминесценции [3–5]. Хемилюминесценция — это эмиссия света (люминесценция) в результате химической реакции. При этом энергия химической реакции переходит в энергию света и несет информацию о произошедшей химической реакции. В случае поверхностной хемилюминесценции при атмосферных условиях активная частица подлетает к поверхности и передает ей свою энергию, которая после определенного

преобразования на активных центрах поверхности высвечивается в виде фотона. В одной из известных реакций взаимодействия возбужденного синглетного кислорода с поверхностью кристаллического 9,10-дифенилантрацена энергия кванта люминесценции дифенилантрацена более чем в два раза превосходит энергию возбуждения молекулы синглетного кислорода [9]. Учитывая закон сохранения энергии и статистическое распределение тепловой энергии на поверхности кристалла, разумно предположить, что энергия от синглетного кислорода первоначально сохраняется и накапливается в активных зонах (ячейках), а процесс высвечивания происходит только после попадания последующей молекулы синглетного кислорода в активную зону (ячейку).

### Построение алгоритма

Обобщая потребности различных приложений с основным упором на хемилюминесценцию, задачу можно описать следующей моделью для излучения при прилипании второй частицы ( $r=2$ ) [1; 2; 6].

Сначала предположим, что состояние ячеек становится критическим и дает излучение после подлета к ней для простоты второй ( $r=2$ ) частицы. К ансамблю из  $k$  одинаковых ячеек последовательно извне подлетают частицы, каждая ( $n$ ) из которых, случайно встретившись с одной из  $k$  ячеек, может «прилипнуть» к этой, ранее свободной ячейке (возбудить ее), либо дать излучение стандартной порции энергии и тем самым вернуть эту ячейку снова в свободное состояние, если она была возбуждена ранее. Требуется статистически оценить динамику вероятности излучения энергии по мере увеличения числа ( $n$ ) частиц, бомбардирующих систему из  $k$  ячеек.

Общим для всех подобных процессов является то, что накопление определенного числа бомбардировок какой-либо ячейки оказывается триггером рассматриваемого явления.

Рассмотрим детально процесс установления состояния динамического равновесия модели и оценим его предельные параметры [10]. Для этого предлагаются два этапа программы расчета:

1. Сначала найдем поле (представляющее граф «дерево») чисел « $\{a_{i,j}\}$ » свободных ячеек в виде таблицы с адресами: по вертикали – номер « $n$ » прилетающей частицы, по горизонтали – условный номер  $j$  состояния; в каждой строке с номером « $n$ » имеется  $2^{n-1}$  состояний, например: до прилета первой частицы в нулевой строке имеется одно единственное состояние со всеми  $k$  пустыми ячейками; после прилета первой частицы возможно одно единственное состояние с  $(k-1)$  пустыми ячейками  $k-1$ ; после прилета второй частицы возможно 2 состояния: с  $k$  свободными ячейками, если произошло высвечивание – значок «\*» (с вероятностью  $(1/k)$  и с  $(k-2)$  свободными ячейками, если не произошло высвечивания (с вероятностью  $(k-1)/k$ ); с прилетом третьей частицы в результате

переходов из двух состояний с предыдущего уровня ожидаются переходы уже в четыре состояния:

$$a_{3,0} = k - 1 \quad (p_{2 \rightarrow 3} = (k - 1) / k); a_{3,1} = "-1" \quad (p_{2 \rightarrow 3} = 0);$$

$$a_{3,2} = k - 1 \quad (p_{2 \rightarrow 3} = (k - 1) / k); a_{3,3} = k - 3 \quad (p_{2 \rightarrow 3} = (k - 2) / k).$$

Здесь  $a_{3,1} = "-1" \quad (p_{2 \rightarrow 3} = 0)$  означает невозможное состояние.

Далее с прилетом новой частицы на новой « $i$ »-й строке продолжается процесс «размножения» количества состояний (включая невозможные (обозначены значком «х»)) по закону  $2^i$ .

2. После построения дерева такого поля (таблицы) “ $\{a_{i,j}\}$ ” для каждой строки с номером “ $i$ ” (для выбранного числа “ $n$ ” бомбардирующих частиц) суммируются по выбранной горизонтали вероятности излучения в каждом из состояний  $(i,j)$ . При возвратном подъеме вверх по дереву из каждого такого состояния  $(i,j)$  учитывается вероятность оказаться в нем. Это делается перемножением вероятностей всех делавшихся переходов при каждом разветвлении в дереве (влево — было излучение, вправо — излучения не было).

Если излучение происходит при подлете очередной частицы ( $n=1,2,3,4,\dots$ ) к ранее возбужденной ячейке, то графически схему этого процесса можно представить так (рис. 1):

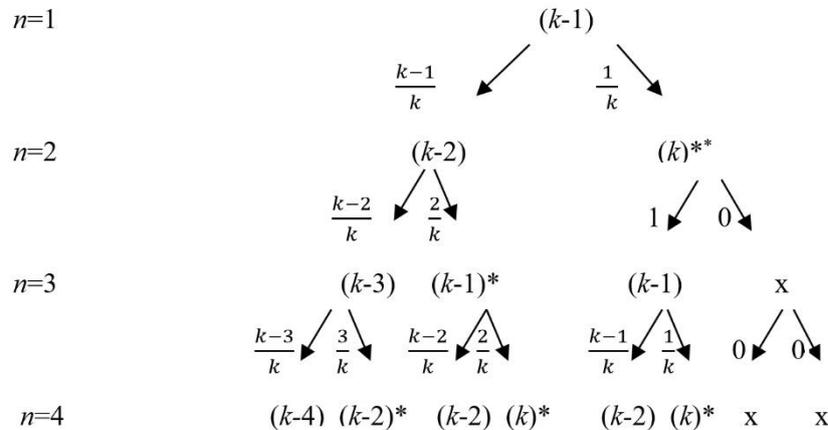


Рис. 1. Схема образования новых состояний при подлете очередных частиц

Здесь в скобках указано число пустых ячеек в соответствующем состоянии системы; возле стрелок, обозначающих последствия подлета  $n$ -й частицы, указаны вероятности переходов в новые состояния. В результате излучения, обозначенного значком (\*), система переходит в состояние с на единицу большим числом пустых ячеек; если излучения не было, то число пустых ячеек, наоборот, уменьшается на единицу.

Технически поиск адреса предыдущего состояния  $(i, j)$ , из которого попали в данное  $(i+1, n)$ , делается уменьшением "n" на единицу и делением второго адреса «j» на два (если высвечивание происходит при подлете к ячейке второй частицы) с взятием целой части. Вопрос о том, какой из переходов (с излучением или без него) решается по величине дробной части « $j/2$ »), либо сравнением соответствующих величин «j» в соседних строках таблицы. После того, как предыдущее состояние определено, учитывается вероятность перехода между «старым» и «новым» состояниями (было излучение или нет).

Результаты

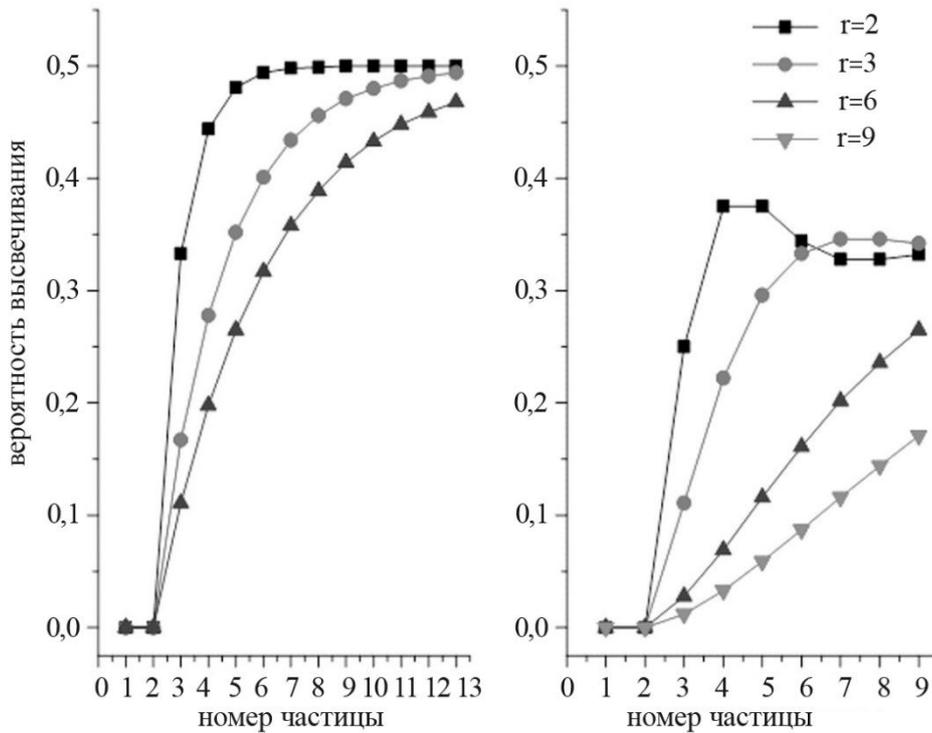


Рис. 2. Расчетные вероятности высвечивания для систем из  $k=2$  ячеек (слева) и из  $k=3$  ячеек (справа)

Полученные результаты конкретных модельных расчетов имеют общее объяснение в рамках классической теории стационарных случайных процессов.

Если излучение происходит при накоплении в ячейке (пусть сначала единственной)  $r$  прилетевших частиц, т. е. при прилете каждой  $r$ -й частицы, то при потере номера прилетающей частицы или под длинным их потоком это дает вероятность излучения  $1/r$ .

Если ячеек в системе много ( $k$ ), то по свойству эргодичности для стационарных случайных процессов усреднение по времени для одной ячейки можно заменить усреднением по (большому) ансамблю из  $k$  ячеек с тем же результатом:  $1/r$ .

Действительно, предельные вероятности на рис. 2 при больших  $n$  составляют  $1/r$ .

То, что вероятность излучения системы приближается к своему предельному значению (0.33) независимо от начальных условий, видно из таблицы 1 для простейшей системы всего из двух ячеек с излучением после попадания в одну из ячеек трех частиц.

Таблица 1

Начальная загрузка ячеек \ прилетающей частицы	1	2	3	4	5	6
В обеих ячейках по 2 частицы	1	0.5	0.25	0.25	0.31	0.34
Только в одной ячейке 2 частицы	0.5	0.25	0.25	0.31	0.34	0.34
В обеих ячейках по 1 частице	0	0.5	0.25	0.38	0.31	0.31
Обе ячейки пусты	0	0	0.25	0.38	0.38	0.34

Вероятность излучения системы приближается к своему предельному значению ( $1/3$ ) независимо от начальных условий (табл. 1 для простейшей системы всего из двух ячеек с излучением после накопления в одной из них трех частиц).

Как показало численное моделирование вероятности излучения после прилета очередной бомбардирующей частицы (отношение числа возможных состояний с излучением к общему числу вариантов состояний  $2^n$ ), эта величина быстро выходит из режима слабых затухающих колебаний, приближаясь к предельному значению  $1/r$  немонотонно («стационаризуется»).

### Выводы

Система выходит на предельное значение вероятности при любых начальных условиях, т. е. переходит в режим динамического равновесия после прилета приблизительно  $r \approx k$  бомбардирующих частиц, причем при некоторых условиях (например:  $k=2$ ;  $r=3$ ) этот переходный процесс оказывается немонотонным с затухающими колебаниями.

Последние два обстоятельства не могли быть получены непосредственно из классической теории стационарных случайных процессов и имеют различную информационную природу (ценность):

1) характерная продолжительность процесса «стационаризации», по истечении которой процесс может рассматриваться как случайный стационарный, имеет размерность всей бомбардируемой системы;

2) возможность немонотонного хода процесса «рандомизации», который наблюдается, например, при пороговых (триггерных) значениях ( $r=3, 4, \dots$ ) и малых размерах системы ( $k=2$ ) демонстрируется на этой стадии слабыми затухающими колебаниями.

#### Литература

1. Желтиков А. М. Сверхкороткие импульсы и методы нелинейной оптики. Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2006. 296 с.
2. Андреев Р. Б., Волосов В. Д., Кузнецова Л. И. Умножение частот излучения неодимового лазера в нелинейном кристалле формиата лития // Квантовая электроника. 1975. Т. 2, № 2. С. 420–421.
3. Li X., L'Huillier A., Ferray M., Lompre L., Mainfray G. Multiple-harmonic generation in rare-gases at high laser intensity. *Physical Review A*. 1989; 39: 5751–5761. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.39.5751>
4. Naarlammert T., Zacharias H. Application of high harmonic radiation in surface science. *Current Opinion in Solid State & Materials Science*. 2009; 13 (1–2): 13–27. DOI: 10.1016/j.cossms.2008.12.003
5. Naarlammert T., Golovin A.V., Zacharias H.  $1\pi$  resonance of CO on Pt(111) studied by angle-resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy. *Physical Review B*. 2011; 83 (12): 125435.
6. Челибанов В. П., Челибанова М. Г. Способ и устройство для регистрации синглетного кислорода. Патент RU 2415401 C1, 2010.
7. Ассаул В. Н., Головин А. В., Погодин И. Е. О вероятностном моделировании одного процесса взаимодействия частиц // Вестник Бурятского государственного университета. Математика, информатика. 2019. № 3. С. 60–68. DOI: 10.18101/2304-5728-2019-3-60-68
8. Головин А. В., Погодин И. Е. Вероятностное моделирование процесса накопления и высвечивания энергии при поверхностной хемилюминесценции // Информационные технологии в современном инженерном образовании: II Межвузовская научно-практическая конференция / Военный институт железнодорожных войск и военных сообщений. Санкт-Петербург, 2021. С. 67–77.
9. Колтовой Н. А. Хемилюминесценция. Кн. 4. Ч. 1. Хемилюминесценция. Москва: Kethouse.ru, 2017. 145 с.
10. Гмурман В. Е. Теория вероятностей и математическая статистика. Москва: Высшая школа, 2014. 480 с.

*Статья поступила в редакцию 26.03.2024; одобрена после рецензирования 20.06.2024; принята к публикации 23.09.2024.*

SIMULATION OF QUANTUM ENERGY ACCUMULATION  
BY MOLECULES FOLLOWING BY ITS EMISSION

*Golovin Alexander V.,*

Cand. Sci. (Phys. and Math.), academic title senior researcher,  
senior researcher at the Research Institute of Physics  
of St. Petersburg State University,  
St. Petersburg, 198504 Ulyanovskaya str. 1,  
golovin50@mail.ru

*Gordeyev Sergey V.,*

Cand. Sci. (Phys. and Math.), assistant professor,  
assistant professor physical dpt. SPbsu,  
St. Petersburg, 198504 Ulyanovskaya str. 1,  
srgdeyev@mail.ru

*Pogodin Igor E.,*

Dr. Sci. (Phys. and Math.), Professor, academic title professor,  
professor of the Naval Polytechnic Institute VUNTS VMA VMF  
St. Petersburg, 198510 Razvodnaya st. 15  
iepogodin@mail.ru

*Abstract.* The probabilistic characteristics of random processes are modeled, in which the accumulation of a certain number of bombarding elements in an arbitrary cell of the system serves as a trigger for the phenomena under consideration. The essence of the model is to construct a tree structure, the vertices of which represent the states of the system with varying degrees of cell occupancy. With each new bombardment, the entire system moves to the next level with a possible radiation effect due to the formation of critical states. Corresponding computer algorithms were built. Such processes occur, in particular, in photonics with stimulated chemiluminescence. It was also found that the randomization of a process that has the property of ergodicity occurs monotonically over an interval of the order of the size (number of cells) of the system. A typical process diagram and graphic illustrations of the dynamics of calculated processes are provided. The transition of the system to the single state of dynamic equilibrium occurs regardless of the initial conditions.

*Keywords:* particle, cell, random process, radiation, simplest flow, equilibrium state, ergodicity, chemiluminescence.

*For citation*

*Golovin A. V., Gordeyev S. V., Pogodin I. E.* Simulation of Quantum Energy Accumulation by Molecules Following by Its Emission // Bulletin of Buryat State University. Mathematics, Informatics. 2024. N. 2. P. 22–29.

*The article was submitted 26.03.2024; approved after reviewing 20.06.2024; accepted for publication 23.09.2024.*