

кий А. М., Южаков В. И. // Опт. и спектр. 1983. 54, № 5. С. 807—813. [8] Зенькевич Э. И., Лосев А. П. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1975. 39, № 9. С. 1845—1850. [9] Левшин Л. В., Славнова Т. Д., Южаков В. И. // Вести. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1973. 14, № 4. С. 441—445. [10] Рубинов А. Н., Томин В. И. // Журн. прикл. спектр. 1981. 36, № 2. С. 237—251. [11] Гулис И. М., Комяк А. И. // Там же. 1980. 32, № 5. С. 897—902.

Поступила в редакцию 08.10.86

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1988. Т. 29, № 2

УДК 621.039.51:535.373.2:577.337

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА МОНТЕ-КАРЛО ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ВРЕМЕННОЙ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТИ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В СЛОЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСАХ

А. А. Демидов

(кафедра квантовой радиофизики)

Методом Монте-Карло исследована миграция энергии в сложном органическом комплексе типа фикобилисома. Обнаружена временная зависимость скорости переноса энергии с фикоэритрина на фикоцианин.

В настоящее время идут интенсивные теоретические и экспериментальные исследования процессов миграции энергии в сложных органических комплексах (СОК) типа светособирающей антенны (ССА) фотосинтезирующих организмов. Для анализа процессов миграции энергии существенную роль играют динамические параметры, характеризующие скорость переноса энергии между молекулами СОК. В теоретических работах [1, 2] показано, что скорость переноса энергии является функцией времени. В частности, из [1] следует, что для скорости переноса энергии с донора на акцептор  $K = a + b/\sqrt{t}$ , где  $a, b$  — размерные параметры СОК, а  $t$  — время.

Экспериментальная проверка временной зависимости динамических параметров СОК была выполнена недавно в работе [3], где для константы синглет-синглетной аннигиляции ССА хлоропластов была получена приведенная выше корневая зависимость. Эта работа пока единственная, что связано, по-видимому, со сложностью эксперимента и математической обработки результатов, включающей дифференцирование кинетик флуоресценции молекул ССА. Последнее приводит к довольно значительным разбросам (погрешностям) получаемых результатов, так как исходные кинетики флуоресценции, как правило, обладают недостаточно большим отношением сигнал/шум.

Другой путь проверки теоретически предсказанной временной зависимости динамических параметров миграции энергии — прямое математическое моделирование миграции, численный эксперимент. В этой области число работ также незначительно, что связано, по-видимому, с ограниченными ресурсами ЭВМ (объем памяти, быстрдействие, лимит машинного времени). Кроме того, для вычисления временной зависимости параметров миграции энергии используется та же идеология [4]\*, что и в реальном физическом эксперименте, — определение кинетики флуоресценции и последующее вычисление производной от этой кинетики. Эта процедура приводит к значительным погрешностям вычислений, так как из-за ограниченных ресурсов ЭВМ сложно получить достаточно гладкие кривые кинетики флуоресценции.

\* Исключение составляет работа [7], в которой используется близкий к данной работе метод моделирования.

В настоящей работе проводится исследование временной зависимости скорости переноса энергии между молекулами СОК типа фикобилисомы [5]. Исследование проводится численно методом Монте-Карло, в котором реализованы принципы переменного временного шага и вычисления скоростей переноса на микроскопическом уровне (динамический метод). Расчет выполнялся на ЭВМ БЭСМ-6, объем программы около 1000 перфокарт (язык Фортран).

Структура фикобилисомы (ФБС) аналогична структуре, приведенной в работе [5]; количество молекул аллофикоцианина (АФЦ) — 4, фикоцианина (ФЦ) — 8, фикоэритрина (ФЭ) — 60. Расстояния между любыми двумя ближайшими молекулами одинаковые, не зависят от спектральной формы молекул и равны 2 нм (рис. 1). Радиус Ферстера

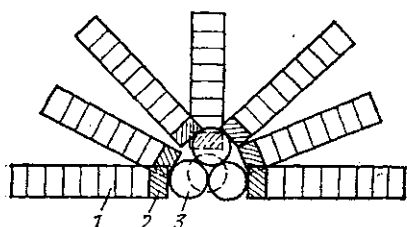


Рис. 1. Схематическое изображение пространственной структуры моделируемой фикобилисомы: молекулы фикоэритрина (1), фикоцианина (2), аллофикоцианина (3)

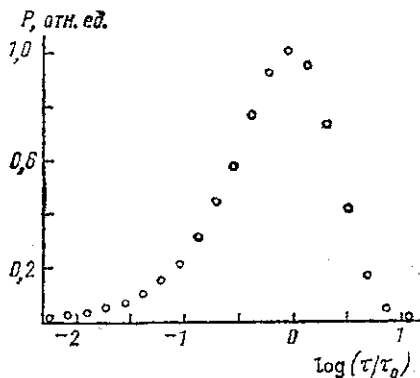


Рис. 2. Рассчитанное методом Монте-Карло распределение величины временного шага  $\tau$  для экситонов, находящихся на молекулах фикоэритрина,  $\tau_0 = 9$  пс

для переноса ФЭ→ФЭ равен 5 нм; длительности флуоресценции пигментов полагались одинаковыми и равными 4 нс; спектральные характеристики пигментов взяты из работы [6]. ФБС возбуждается  $\delta$ -импульсом света.

Алгоритм численного эксперимента заключался в следующем. После розыгрыша актов поглощения света происходит розыгрыш процессов перескока экситонов с молекулы на молекулу ФБС, при этом для каждого текущего момента времени для всех экситонов, находящихся в ФБС, вычисляются вероятности покинуть молекулы, на которых они находятся, за счет распада (теплого, флуоресцентного или синглет-синглетной аннигиляции) или перехода на другую молекулу. После этого разыгрываются времена локализации экситонов, зависящие от вероятностей покинуть исходные молекулы, и экситон, обладающий наименьшим временем локализации, называется активным. Именно активный экситон и будет осуществлять переход на другую молекулу или распадаться, а текущее время при этом изменяется на величину времени локализации активного экситона. Таким образом, реализуется принцип переменного временного шага. На рис. 2 приведен график функции распределения вероятности величины временного шага для экситонов, находящихся на молекулах фикоэритрина.

Для вычисления скоростей переноса был выбран микроскопический динамический метод, который заключается в следующем. Для каждого момента времени для всех экситонов вычисляются вероятности перехода на молекулы других спектральных форм. Скорости переноса определяются как усредненные величины этих вероятностей. Таким образом, мы непосредственно получаем значение скоростей переноса в каждый момент времени, не прибегая к процедуре вычисления производных от кинетики флуоресценции.

Для выбранной нами структуры СОК зависимость скорости переноса энергии от времени наблюдается только в случае переноса с молекул ФЭ. Это связано с тем, что физическая причина появления временной зависимости скорости переноса заключается в возникновении пространственного градиента плотности экситонов в пределах какой-либо спектральной формы. В начальный момент времени (момент воздействия  $\delta$ -импульса света) градиент отсутствует и все молекулы в пределах каждой спектральной формы возбуждаются равновероятно. В нашей модели ФБС возникновение пространственного градиента плотности экситонов возможно только на молекулах ФЭ, которые собраны в цилиндрические стержни, состоящие из 7–8 молекул ФЭ. Молекулы ФЦ находятся на торцах стержней, направленных к ядру ФБС, в котором расположены молекулы АФЦ. Перенос энергии с ФЭ происходит вдоль стержней.

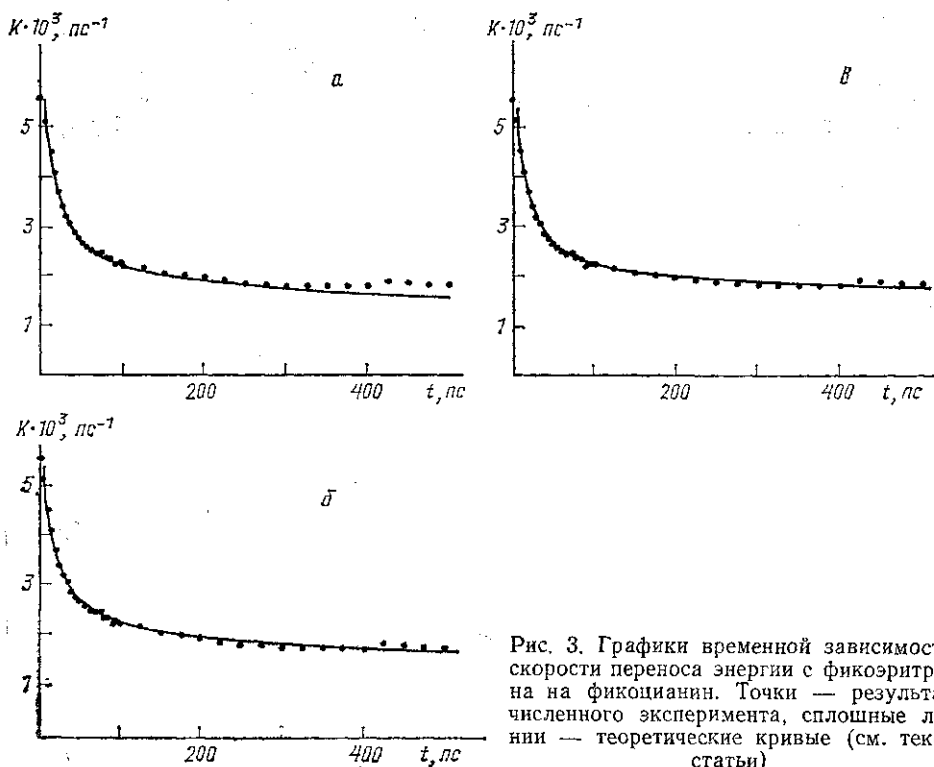


Рис. 3. Графики временной зависимости скорости переноса энергии с фикоэритрина на фикоцианин. Точки — результат численного эксперимента, сплошные линии — теоретические кривые (см. текст статьи)

На рис. 3 приведены графики зависимости скорости переноса с ФЭ на ФЦ от времени. Экспериментальные точки (численный эксперимент) вычислены на БЭСМ-6 за 15 мин машинного времени. На графи-

как наблюдается четкая временная зависимость. Сплошные кривые соответствуют различным теоретическим выражениям для скорости переноса. На рис. 3, а  $K = a + b/\sqrt{t}$  [1], где  $b = 11,9 \cdot 10^{-3}$  пс $^{-1/2}$ ,  $a = 0,01$  пс $^{-1}$ . На рис. 3, б, в скорости переноса вычислялись по формуле (сплошные кривые)

$$K(t) = \frac{K_{\infty}}{2(\alpha_3/\alpha_3)^{3/4}} \frac{1}{\sqrt{t}} \left( \frac{1 + \alpha_1 t^{2/3} + \alpha_2 t^{4/3}}{1 + \alpha_3 t^{2/3}} \right)^{3/4} \times \\ \times \left\{ 1 + t \frac{(\alpha_1 - \alpha_3) t^{-1/3} + 2\alpha_2 t^{1/3} + \alpha_2 \alpha_3 t}{(1 + \alpha_3 t^{2/3})(1 + \alpha_1 t^{2/3} + \alpha_2 t^{4/3})} \right\}, \quad (1)$$

которая получена путем дифференцирования функции [1, 2], описывающей кинетику флуоресценции доноров. В (1)  $\alpha_1 = \beta_1 \gamma$ ,  $\alpha_2 = \beta_2 \gamma^2$ ,  $\alpha_3 = \beta_3 \gamma$ , где  $\beta_1 = 10,87$ ,  $\beta_2 = 15,5$ ,  $\beta_3 = 8,743$  в случае функции из работы [2] и  $\beta_1 = 5,47$ ,  $\beta_2 = 4$ ,  $\beta_3 = 3,34$  в случае функции из работы [1]; параметр  $\gamma$  характеризует диффузию экситонов и для модели, использованной в работах [1, 2],  $\gamma = D\lambda^{-1/3}$ , где  $D$  — коэффициент диффузии, а  $\lambda$  — параметр в Фёрстеровском законе переноса —  $W = \lambda r^{-6}$ .

На рис. 3, б сплошная кривая — это график функции скорости переноса для  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  и  $\beta_3$ , взятых из [1], при этом  $K_{\infty} = 1,45 \cdot 10^{-3}$  пс $^{-1}$ ,  $\gamma = 2,2 \cdot 10^{-2}$  пс $^{-2/3}$ , а на рис. 3, в — для  $\beta_1$ ,  $\beta_2$ ,  $\beta_3$ , взятых из [2], при этом  $K_{\infty} = 1,45 \cdot 10^{-3}$  пс $^{-1}$ ,  $\gamma = 1,25 \cdot 10^{-2}$  пс $^{-2/3}$ .

Из сравнения графиков видно, что упрощенная функциональная зависимость  $K = a + b/\sqrt{t}$  (см. рис. 3, а) хуже описывает экспериментальные точки, чем более сложные зависимости, приведенные на рис. 3, б, в. Следует отметить, что совпадение теоретических и экспериментальных результатов ухудшается при увеличении времени. Так, при  $t = 1$  нс  $K_{\text{эксп}} = (1,79 \pm 0,03) \cdot 10^{-3}$  пс $^{-1}$ , в то время как для функции  $K = a + b/\sqrt{t}$   $K_{\text{теор}} = 1,39 \cdot 10^{-3}$  пс $^{-1}$ ; для теоретической кривой рис. 3, б  $K_{\text{теор}} = 1,63 \cdot 10^{-3}$  пс $^{-1}$ , а для теоретической кривой рис. 3, в  $K_{\text{теор}} = 1,62 \cdot 10^{-3}$  пс $^{-1}$ . Более сильное расхождение наблюдается при  $t < 10$  пс (при  $t \rightarrow 0$   $K_{\text{теор}} \rightarrow \infty$ ). Это связано с тем, что формулы для  $K(t)$  получены из диффузионного уравнения, которое перестает быть справедливым при временах, соизмеримых с временами локализации экситонов. Разумеется, следует учитывать, что проведенное сравнение результатов численного эксперимента с теоретическими зависимостями носит скорее качественный характер, так как теоретические зависимости получены для модели, отличающейся от нашей.

Таким образом, в настоящей работе для СОК ограниченного объема (72 молекулы) методом прямого численного моделирования (Монте-Карло) с хорошим разрешением обнаружена временная зависимость скорости переноса энергии с молекул ФЭ (донор) на молекулы ФЦ (акцептор). Полученный результат соответствует теоретическим временным зависимостям. При вычислении методом Монте-Карло впервые были применены принципы переменного временного шага с выявлением активного экситона и микроскопического динамического расчета скорости переноса энергии.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Gösele U. et al./Chem. Phys. Lett. 1975. 34, N 3. P. 519—522. [2] Yokota M., Tanimoto O./J. Phys. Soc. Japan. 1967. 22. P. 779—794. [3] Rubin L. B. et al./Photochem. Photobiolog. 1985. 42, N 1. P. 77—87. [4] Агранович В. М. и др./

УДК 621.373.826

## ПРЯМОЕ НАБЛЮДЕНИЕ ДИНАМИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА ШТАРКА В ДВУХФОТОННОМ ПОГЛОЩЕНИИ И ПАРАМЕТРИЧЕСКОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ

В. В. Красников, М. С. Пшеничников, В. С. Соломатин

*(кафедра общей физики и волновых процессов)*

Измерено возмущение энергии  $4s_{1/2}$  уровня атома натрия в поле линейно- и циркулярно поляризованного оптического излучения, резонансного частоте  $4s_{1/2} - 4p_{1/2,3/2}$  перехода. Зарегистрированы сдвиг, уширение и расщепление  $4s_{1/2}$  уровня.

В поле мощной электромагнитной волны происходит изменение энергетической структуры атома (см., напр., [1]). Воздействие излучения приводит к сдвигу и расщеплению уровней, причем величины сдвига и расщепления определяются как интенсивностью и частотой мощной волны (штарковского поля), так и параметрами самой среды. Значительный интерес, который проявляется в последнее время к этим вопросам [2—5], обусловлен необходимостью корректного учета динамического эффекта Штарка в спектроскопии высокого разрешения, оптических стандартах частоты, резонансном нелинейно-оптическом преобразовании излучений и др. Кроме того, регистрация спектра штарковского расщепления дает прямую информацию о дипольных моментах, так как в резонансных условиях величина расщепления пропорциональна произведению напряженности поля и дипольного момента перехода. Это выгодно отличает такой метод от других нелинейно-оптических методов, в основном позволяющих измерять составные матричные элементы многофотонных переходов.

Определение величины расщепления может проводиться самыми разнообразными методами, основанными на линейных и нелинейных свойствах среды. К таким методам, в частности, относятся регистрация линейного и многофотонного поглощений, люминесценции с возбужденных состояний, многофотонной ионизации и т. д. Все эти методы основаны на измерении дисперсии мнимой части линейной или нелинейной восприимчивости. Аналогичная информация также содержится в дисперсии модуля нелинейной восприимчивости, измерение которой легко проводить при параметрическом смещении частот. Методы, основанные на многофотонных когерентных и некогерентных процессах, дают возможность зондировать уровни, недоступные линейной спектроскопии. Кроме того, эти методы не требуют существенного изменения населенности исследуемого уровня, что позволяет зондировать высоколежащие состояния без дополнительного возбуждения промежуточных уровней.

В настоящем сообщении изложены результаты экспериментальной работы по спектроскопии динамического эффекта Штарка методами двухфотонного (ДФ) поглощения и параметрического преобразования. Спектральные измерения наиболее интересно проводить в случае мак-