# СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Warner A. W., White D. L., Воппет W. А.//J. Аррl. Phys. 1972. 43, N 11. P. 4489. [2] Балакший В. И., Парыгин В. Н., Чирков Л. Е. Физические основы акустооптики. М., 1985. [3] Волошинов В. Б., Парыгин В. Н., Чирков Л. Е.//Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1976. 17, № 3. С. 305. [4] Волошинов В. Б., Парыгин В. Н.//Тез. докл. 1 Всесоюз. конф. «Проблемы управления параметрами лазерного излучения». Ташкент, 1978. Ч. 1. С. 21. [5] Парыгин В. Н.// //Радиотехн. и электроника. 1974. 19. С. 38.

Поступила в редакцию-10.04.87

#### ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1988. Т. 29, № 5

#### ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

#### УДК 535.373.2:621.039.51

# ИССЛЕДОВАНИЕ НЕЛИНЕЙНО-ОПТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В СЛОЖНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСАХ МЕТОДОМ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВА-НИЯ

### А. А. Демидов

(кафедра квантовой радиофизики)

# Методом Монте-Карло изучается поведение экситонов в сложных органических комплексах при мощном фотовозбуждении. Вычислены параметры синглет-синглетной: аннигиляции и их зависимость от времени.

Настоящая работа является третьей, выполненной по программе численного исследования методом Монте-Карло [1, 2] процессов поглощения света, миграции энергии и излучения квантов флуоресценции в сложных органических комплексах (СОК) типа фикобилисомы (ФБС)\* — части светособирающей антенны некоторых фотосинтезирующих организмов.

На настоящем этапе наша цель — разработать программу для ЭВМ, реализующую метод Монте-Карло, для наиболее адекватного описания физических процессов, протекающих в СОК при их оптическом возбуждении, и показать возможности этой программы. В предыдущих работах [1, 2] указанные выше процессы исследовались в линейном режиме, т. е. когда отклики СОК на оптическое возбуждение были пропорциональны энергии возбуждения. Данная работа посвящена изучению нелинейных эффектов, возникающих в СОК при мощном лазерном возбуждении (лазерный импульс аппроксимируется δ-функцией).

В нашей модели физическими причинами нелинейности являются: 1) на стадии поглощения света — эффект просветления, 2) на стадии миграции энергии — синглет-синглетная аннигиляция (S—S аннигиляция). Миграция энергии между пигментами ФБС происходитпо фёрстеровскому механизму с радиусом R=5 нм для перехода ФЭ— ФЭ. Расстояние между любыми двумя соседними пигментами полагалось равным 2 нм.

Синглет-синглетная аннигиляция рассматривалась как процесс миграции энергии с одного возбужденного пигмента на другой возбужденный пигмент. В результате донор переходит в основное невозбуж-

<sup>\*</sup> В рассматриваемой модели ФБС состоит из трех типов молекул пигментов: фикоэритрин (ФЭ), фикоцианин (ФЦ) и аллофикоцианин (АФЦ) в пропорции 60:8:4соответственно. Остальные подробности см. в тексте и работах [1, 2].

денное состояние, а акцептор — в высшие синглетные состояния с последующей мгновенной релаксацией в первое возбужденное синглетное состояние. Полагалось, что для такого процесса радиус Фёрстера  $R_{\Phi \ni - \Phi \ni}^{S-S} = 7$  нм (литературные данные отсутствуют) и пропорции между радиусами Фёрстера для переходов между другими пигментами те же, что и в случае «линейной» миграции энергии, т. е. миграции экситона с возбужденного донора на невозбужденный акцептор.

Для такой модели в настоящей работе, по-видимому, впервые был проведен расчет  $\langle \gamma_{SS} \rangle$  — средних значений «констант» S—S аннигиляции для взаимодействия между экситонами, находящимися на пигментах любых спектральных форм. Эти параметры ( $\langle \gamma_{SS} \rangle$ ) так же, как и скорости миграции энергии (см. [1, 2]), зависят только от спектроскопических параметров пигментов и пространственной структуры СОК. Расчет проводился динамическим методом [1]. Поясним его в приложении к вычислению  $\gamma_{SS}$ .

Для начала рассмотрим более простой случай гомогенной системы, когда все молекулы принадлежат к одной спектральной форме. Одиночный акт S-S аннигиляции представляет собой переход экситона с *i*-й возбужденной молекулы (донора) на одну из возбужденных молекул (акцептор). Пусть в системе возбуждено всего N молекул. Та-

кой процесс характеризуется вероятностью перехода  $W_i = \sum_{\substack{j=1 \ i\neq i}}^N w_{ij}$ , где

 $w_{ij} = \frac{1}{\tau} \left( \frac{R^{S-S}}{R_{ij}} \right)^6$ ,  $\tau = \tau_i$  – время радиационной дезактивации невзаи-

модействующих молекул,  $R_{ij}$  — расстояние между донором *i* и акцептором *j*,  $R^{s-s}$  — радиус Фёрстера для перехода экситона между двумя возбужденными молекулами. Для того чтобы определить среднее значение вероятности перехода (в данный момент времени и для данного пространственного распределения экситонов по молекулам), необходимо провести усреднение по всем возбужденным молекулам, в ре-

зультате которого получаем  $\widetilde{\gamma}_{SS}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} W_i$ , или, приводя к парному

взаимодействию,

$$\gamma_{SS}(t) = \frac{1}{[N(N-1)]} \sum_{\substack{i=1 \ j \neq i}}^{N} \sum_{\substack{j=1 \ j \neq i}}^{N} w_{ij}.$$

После усреднения  $\gamma_{SS}(t)$  по большому числу статистических испытаний можно говорить о том, что получен параметр, характеризующий скорость S-S аннигиляции в данный момент времени и эквивалентный общепринятому параметру синглет-синглетной аннигиляции в балансном уравнении для числа экситонов в гомогенной системе при мощном фотовозбуждении.

В более сложном случае гетерогенной системы (в нашем СОК присутствуют 3 спектральные формы пигментов) при расчете  $\gamma_{SS}$  действуют аналогичным образом, но при этом производятся выборки по соответствующим спектральным формам. Пусть в данный момент вре-

мени в СОК находятся N экситонов. По аналогии с изложенным выше рассмотрим *i*-ю возбужденную молекулу (донор) s(i)-й спектральной формы; s=1, 2, 3 — три спектральные формы: ФЭ, ФЦ и АФЦ соответственно. Вероятность перехода экситона с *i*-й молекулы s(i)-й спектральной формы на *j*-ю возбужденную молекулу s(j)-й спектральной формы равна

$$w_{ij} = \frac{1}{\tau_i} \left( \frac{R_{s(i)s(j)}^{S-S}}{R_{ij}} \right)^6,$$

где  $\tau_i$  — время затухания флуоресценции свободного донора,  $R_{s(i)s(j)}^{S-S}$  — радиус Фёрстера для переноса энергии с возбужденной молекулы s(i)-й спектральной формы на возбужденную молекулу s(i)-й спектральной формы.

Вероятность перехода  $W_i^{s(i)s=1,2,3}$  с *i*-й молекулы s(i)-й спектральной формы на возбужденные молекулы других спектральных форм (s=1, 2, 3) может быть вычислена, если провести выборку по  $i=1, 2, \ldots$  по молекулам одной спектральной формы, т. е. если осуществить суммирование  $w_{ii}$  только для переходов с *i*-й молекулы s(i)-й спектральной формы на возбужденные молекулы, например, спект-

ральной формы 
$$s(j) = 1$$
  $(j=1, 2, ...)$ :  $W_i^{s(i)s=1} = \sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^N w_{ij} \delta_{s(j)1}$ . Здесь  $\delta_{s(j)1} =$ 

=1 при s(j)=1 и  $\delta_{s(j)1}=0$  при  $s(j)\neq 1$ . Далее, действуя по аналогии с гомогенным случаем, можно найти параметры S-S аннигиляции  $\gamma_{SS}^{s_{1}s_{2}}(t)$  для парного взаимодействия между экситонами, находящимися на молекулах  $s_{1}$ -й и  $s_{2}$ -й спектральных форм  $(s_{1}, s_{2}=1, 2, 3)$ .

Разработанная программа позволяет проводить такой расчет как для каждого момента времени, так и в среднем для всего анализируемого интервала времени. Рассчитанные этим методом средние значения «констант» S-S аннигиляции для взаимодействия между пигментами различных спектральных форм приведены в таблице в пс<sup>-1</sup>. Для выражения  $\langle \gamma_{SS} \rangle$  в с<sup>-1</sup> см<sup>3</sup> (эта размерность часто используется на практике) необходимо приведенные величины домножить на объем ФБС  $v \approx 5 \cdot 10^{-18}$  см<sup>3</sup>, таким образом,  $\langle \gamma_{SS}^{\Theta \to \Theta \ominus} \rangle \approx 1.8 \cdot 10^{-8}$  с<sup>-1</sup> см<sup>3</sup>.

В таблице приведенный разброс параметров — это средние квадратичные отклонения (yss), полученные для диапазона энергий опти-

Донор	Акцептор		
	ФЭ	ФЦ	АФЦ
ФЭ	$(3,5\pm0,5)\cdot10^{-3}$	$(2,4\pm0,3)\cdot10^{-3}$	$(1, 4\pm 0, 1) \cdot 10^{-4}$
ФЦ	(7±1)·10 <sup>−6</sup>	$(5,2\pm0,8)\cdot10^{-3}$	$(7\pm1)\cdot10^{-2}$
АФЦ	$(1,7\pm0,1)\cdot10^{-7}$	$(2,7\pm0,4)\cdot10^{-2}$	$(2,5\pm0,2)\cdot10^{-1}$

Средние значения «констант» синглет-синглетной аннигиляции (усс), пс<sup>-1</sup>

ческого возбуждения ФБС от  $10^{14}$  до  $10^{16}$  фотон см<sup>-2</sup> импульс<sup>-1</sup> (в дальнейшем импульс<sup>-1</sup> мы будем опускать). Видно, что в пределах 15%-й точности значения (уss) не зависят от уровня мощности воз-

буждения. Точность расчета определяется количеством статистических испытаний и может быть повышена при увеличении объема использованного машинного времени.

Так же, как и в случае скоростей переноса энергии [2], величины  $\gamma_{SS}$  зависят от времени, причем эта зависимость проявляется только в случае достаточно протяженных структур, на которых возможно образование градиентов плотности экситонов в процессе их миграции и S-S аннигиляции. В нашем случае такая ситуация реализуется для молекул ФЭ, которые собраны в стержни из 7-8 молекул. Рассчитанная нами зависимость  $\gamma_{SS}^{\Phi Э-\Phi Э}(t)$  приведена на рис. 1. Видно сильное спадание  $\gamma_{SS}^{\Phi Э-\Phi Э}(t)$  со временем, особенно в первые 10 пс.

Отмеченная временная зависимость  $\gamma_{SS}(t)$  представляет большой интерес и должна учитываться при исследовании S-S аннигиляции в



Рис. 1. График временной зависимости параметра синглет-синглетной аннигиляции  $\gamma_{SS}^{\Phi \ominus - \Phi \ominus}(t)$ . Интенсивность возбуждения  $\Phi BC - 10^{15}$  фотон/см<sup>2</sup>;  $\gamma_{SS}^{\Phi \ominus - \Phi \ominus}(o) = 3.9 \cdot 10^{-2}$  пс<sup>-1</sup>



Рис. 2. Графики зависимостей относительных значений интегрального квантового выхода флуоресценции ф (кружочки) и эффективности рождения экситонов (эффект насыщения поглощения) η (треугольники) в ФБС от интенсивности возбуждения

СОК на пикосекундных спектроскопических установках, особенно на тех, которые обладают высоким временным разрешением. Отметим, что к настоящему времени выполнена только одна работа [3], в которой ставилось целью обнаружение и была обнаружена временная зависимость  $\gamma_{SS}(t)$ .

Более простым физическим экспериментом по исследованию S-Sаннигиляции является изучение зависимости интегрального квантового выхода флуоресценции от энергии возбуждающего светового импульса. Такая зависимость для нашей модели приведена на рис. 2. Квантовый выход флуоресценции дан для ФБС в целом и рассчитывался как отношение всех экситонов, распавшихся за счет излучения квантов флуоресценции, к общему числу распавшихся экситонов. Следует отметить, что нелинейное поведение квантового выхода наблюдается с уровня возбуждения  $10^{13}$  фотон см<sup>-2</sup>, когда вероятность рождения экситона в использованной модели ФБС за время действия одного лазерного импульса составляет величину  $\sim 7\%$ , а вероятность рождения одновременно двух и более экситонов на 100 рожденных экситонов равна приблизительно 4%.

Помимо нелинейностей, связанных с S-S аннигиляцией, при мощном лазерном возбуждении может проявляться и эффект насыщения поглощения. На рис. 2 приведена зависимость эффективности рождения экситонов в ФБС от энергии возбуждения. Видно, что начиная с уровня  $10^{15}$  фотон см<sup>-2</sup>, когда в ФБС в среднем рождается 7 экситонов за один световой импульс возбуждения, начинает проявляться насыщение поглощения и при уровне  $10^{16}$  фотон см<sup>-2</sup> возбуждается около 45 экситонов за один световой импульс.

Еще одним легко регистрируемым параметром является интегральный по времени спектр флуоресценции ФБС. По нашим расче-



Рис. 3. Расчетные спектры флуоресценции ФБС при разных интенсивностях возбуждения:  $I_{\pi} = 10^{13}$  фотон/см<sup>2</sup> (режим, близкий к линейному) — сплошная линия;  $I_{\pi} = 10^{15}$ (пунктир) и  $10^{16}$  фотон/см<sup>2</sup> (штрих-пунктир)

там форма этого спектра при энергии возбуждения I<sub>л</sub>>10<sup>13</sup> фотон см-2 начинает зависеть от интенсивности возбуждения. Расчетные спектры \* для  $I_{n} = 10^{13}$ , 10<sup>15</sup> и 10<sup>16</sup> фотон см<sup>-2</sup> приведены на рис. З. Видно, что при увеличении  $I_{\pi}$  возрастает доля KOротковолновых квантов И длинноволновый максимум несколько смещается в коротковолновую область. Это происходит из-за увеличения дофлуоресценции, излученли квантов ных с ФЭ и ФЦ, при увеличении Іл.

Причина этого эффекта заключается в том, что при большом уровне возбуждения в процессе дезактивации экситонов существенную роль начинает играть S—S аннигиляция.

Рассмотрим флуоресценцию с молекул АФЦ, для которых S—Sаннигиляция проявляется наиболее сильно, поскольку максимальные ве-

личины  $\langle \gamma_{SS} \rangle$  — это  $\langle \gamma_{SS}^{A\Phi \amalg - A\Phi \amalg} \rangle$ ,  $\langle \gamma_{SS}^{\Phi \amalg - A\Phi \amalg} \rangle$ ,  $\langle \gamma_{SS}^{A\Phi \amalg - \Phi \amalg} \rangle$  и спектрально-

пространственная структура ФБС обеспечивают направленную миграцию экситонов в сторону АФЦ, создавая тем самым их повышенную концентрацию на молекулах АФЦ. Это приводит к уменьшению (в момент времени t) квантового выхода флуоресценции с молекул АФЦ. Квантовый выход флуоресценции АФЦ равен

$$\varphi_{A\Phi II}(t) \approx p_{\phi n} / (p_{\phi n} + p_r + \gamma_{SS}^{A\Phi II - A\Phi II}(t) (n_{A\Phi II}(t) - 1) + \gamma_{SS}^{A\Phi II - \Phi II}(t) n_{\Phi II}(t))^{-1}$$

Здесь  $p_{\phi\pi}$ ,  $p_{\tau}$  — вероятности излучательного и безызлучательного распадов экситонов на молекулах АФЦ;  $n_{A\Phi\Pi}(t)$ ,  $n_{\Phi\Pi}(t)$  — число экситонов в момент времени t на молекулах АФЦ и ФЦ. С уменьшением  $\phi_{A\Phi\Pi}(t)$  при увеличении  $I_{\pi}$  уменьшается и интегральный квантовый выход  $\phi_{A\Phi\Pi}$ .

<sup>\*</sup> Спектры были получены путем суперпозиции спектров флуоресценции ФЭ, ФЦ и АФЦ с весом, пропорциональным количеству квантов, испущенных с этих пигментов.

Проведя аналогичный анализ для  $\phi_{\Phi_{\Theta}}$  и  $\phi_{\Phi_{U}}$ , можно сделать вывод, что в отличие от линейного режима в условиях сильного возбуждения  $\phi_{A\Phi_{U}}$  уменьшается сильнее, чем  $\phi_{\Phi_{\Theta}}$  и  $\phi_{\Phi_{U}}$ , что приводит к изменению спектра интегральной флуоресценции ФБС.

Таким образом, проведенные в настоящей и предыдущих работах [1, 2] расчеты показали, что использование метода прямого численного моделирования позволяет решать разнообразные задачи при изучении линейных и нелинейных спектроскопических характеристик СОК, основываясь только на их пространственной структуре и спектроскопических «портретах» составляющих СОК молекул.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Демидов А. А.//Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1987. 28, № 3. С. 63. [2] Демидов А. А.//IV Всесоюз. школа «Применение лазеров в биологии». Кишинев, 1986. С. 59. [3] Брагинская О. В. и др.//ДАН СССР. 1983. 268, № 5. С. 1109.

Поступила в редакцию 13.04.87

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1988. Т. 29, № 5

УДК 621.378.001

# ИНВЕРСИЯ ОДНОРОДНО УШИРЕННОГО ДВУХУРОВНЕВОГО АТОМА Монохроматическим внешним полем

Б. А. Гришанин

(кафедра общей физики и волновых процессов)

Показывается, что фазовое уширение двухуровневого атома с учетом неупругого жарактера этого уширения в сильном поле приводит к стационарной инверсной населенности его реальных уровней в ограниченной области положительных расстроек.

1. Механизм инверсии. Рассматриваемый эффект можно считать одним из проявлений зависимости процессов релаксации двухуровневого атома от внешнего поля. В этой задаче исследовались в основном эффекты, существующие и в отсутствие обратного влияния на атом изменения дефазирующего шума при его взаимодействии с атомом [1]. Такие эффекты удовлетворительно описываются в приближении заданного шума (в случае столкновительного уширения в газах — в приближении заданной траектории сталкивающихся атомов). Математически это соответствует классическому описанию шума, когда его некоммутативность не учитывается даже в старшем — квазиклассическом приближении. При таком описании процессы перехода энергии от атома к шумовой подсистеме и обратно равноправны, дефазировка является строго упругой и зависимость скорости релаксации от интенсивности поля не нарушает справедливости общеизвестного положения о невозможности стационарной инверсии двухуровневого атома.

В действительности же при наличии внешнего поля с полной частотой Раби  $\Omega = (\Omega_0^2 + \delta^2)^{1/2}$  ( $\Omega_0 = dE/\hbar$ ,  $\delta = \omega_L - \omega_{12}$  — расстройка лазерного поля) взаимодействие с шумом, модулирующим атомную частоту, не является строго упругим из-за ненулевой величины кванта взаимодей-