

## Двухфотонное и кооперативное возбуждение бесконечной цепочки хромофоров

В. А. Маркель

Автометрия 1993, № 6, стр. 3-13

Поступило в редакцию 4 февраля 1993 г.

Рассматриваются два канала оптического возбуждения бесконечной цепочки хромофоров: двухфотонное (ступенчатое) возбуждение и кооперативное возбуждение (суммирование энергии двух ближайших соседей на одном из них). Найдены стационарные заселенности первого и второго возбужденных электронных состояний хромофоров. Точно учитывается корреляция заселенностей хромофоров в цепочке, возникающая в результате кооперативных процессов. Для вычисления заселенностей найдена функция распределения бесконечной цепочки по состояниям и использована аналогия с одномерной моделью Изинга. Показано, что кооперативные процессы могут приводить как к увеличению заселенности высших электронных уровней, так и к его уменьшению в зависимости от условий возбуждения. Теоретические результаты проверены численным моделированием.

УДК 541.651.22

**ОПТИЧЕСКИЕ ИНФОРМАЦИОННЫЕ  
ТЕХНОЛОГИИ И СИСТЕМЫ****В. А. Маркель***(Новосибирск)***ДВУХФОТОННОЕ И КООПЕРАТИВНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ  
БЕСКОНЕЧНОЙ ЦЕПОЧКИ ХРОМОФОРОВ**

Рассматриваются два канала оптического возбуждения бесконечной цепочки хромофоров: двухфотонное (ступенчатое) возбуждение и кооперативное возбуждение (суммирование энергии двух ближайших соседей на одном из них). Найдены стационарные заселенности первого и второго возбужденных электронных состояний хромофоров. Точно учитывается корреляция заселенностей хромофоров в цепочке, возникающая в результате кооперативных процессов. Для вычисления заселенностей найдена функция распределения бесконечной цепочки по состояниям и использована аналогия с одномерной моделью Изинга. Показано, что кооперативные процессы могут приводить как к увеличению заселенности высших электронных уровней, так и к его уменьшению в зависимости от условий возбуждения. Теоретические результаты проверены численным моделированием.

**Введение.** Оптические явления в молекулах хромофоров (красителей) весьма разнообразны и вызывают большой интерес (см., например, [1—4]). Изучение хромофоров важно также с прикладной точки зрения, так как они используются в качестве зондов и меток [5, 6], для модификации макромолекул [7], в активных средах лазеров [8].

Настоящая работа посвящена теоретическому описанию оптических процессов в бесконечной линейной цепочке хромофоров. Мономеры, составляющие цепочку, предполагаются изолированными (различимыми) в квантово-механическом смысле, однако благодаря слабому перекрытию электронных облаков могут безрадиационно обмениваться энергией электронного возбуждения с ближайшими соседями в цепочке. Этот обмен обуславливает кооперативные процессы. В частности, к кооперативным процессам относится суммирование энергии двух соседних мономеров на одном из них (кооперативное возбуждение); другой стороной данного процесса является нелинейное тушение (потеря энергии мономером) донором энергии. Кроме указанного процесса, возможна также миграция энергии возбуждения вдоль цепочки, которая не приводит к изменению заселенностей электронных уровней и вследствие этого не учитывается в настоящей статье.

В [9, 10] были рассмотрены фотопроцессы в бихромофорах — димерах красителей. В этих работах была точно учтена корреляция заселенностей мономеров, возникающая вследствие обмена энергией. Однако метод балансных уравнений, примененный в [9, 10] для описания заселенностей электронных уровней бихромофора, не может быть распространен на цепочку из-за роста числа уравнений. В настоящей работе для преодоления этой трудности использована аналогия с моделью Изинга; полученные результаты проверены численным моделированием.

**Формулировка модели.** Рассмотрим сначала индивидуальный хромофор (в дальнейшем будем называть его мономером). Как известно [11], в сложных

органических молекулах, являющихся примесями в конденсированной фазе, скорость дефазировки в электронно-возбужденных состояниях значительно превосходит скорости других релаксационных процессов. Отсюда, учитывая также квантово-механическую различимость, можно заключить, что мономеры в любой момент времени находятся в определенных «чистых» электронных состояниях. Обозначим эти состояния  $S_i$ ,  $i$  — номер уровня.

В мономере протекают следующие процессы. Во-первых, радиационные переходы с сечениями  $\sigma_{ij}$ :



При  $i > j$  (1) описывает радиационное возбуждение, при  $i < j$  — индуцированное испускание. Дифференциальная вероятность того, что радиационный переход (1) произойдет в интервале времени  $dt$ , есть  $\sigma_{ij} I dt$ , где  $I$  — интенсивность возбуждающего излучения. Таким образом, величина  $\sigma_{ij} I$  есть скорость процесса, описываемого формулой (1).

Скорости релаксации по колебательным подуровням  $\Gamma_i^{(v)}$  в соответствии с наблюдаемыми значениями будем считать значительно превосходящими скорости спонтанной релаксации электронных состояний  $\Gamma_i$ . Поэтому распады электронных состояний происходят из основных колебательных подуровней:



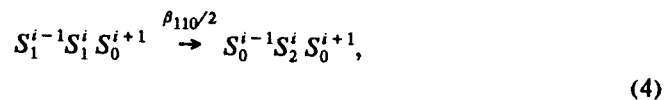
где  $\Gamma_{ij}$  — парциальные скорости;  $\Gamma_j = \sum_i \Gamma_{ij}$ . Вследствие условия  $\Gamma_i^{(v)} \gg \Gamma_i$  возбуждение высших электронных уровней происходит через основные колебательные подуровни низших в ступенчатых процессах типа (1):  $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow S_2$ ; двухфотонные (не ступенчатые) процессы имеют вероятность, малую по параметру  $\Gamma_i^{(v)}/\Gamma_i$ . Здесь и далее предполагается, что энергия фотонов не настолько велика, чтобы заселять высшие уровни в обход каскада, т. е. в одноквантовом процессе.

В сложных хромофорных молекулах время жизни первого синглетного состояния  $\Gamma_1^{-1}$  порядка  $10^{-8}$ — $10^{-9}$  с, в то время как высшие возбужденные состояния имеют времена жизни менее  $10^{-12}$  с. Поэтому можно потребовать, чтобы интенсивность возбуждающего излучения  $I$  была не настолько велика, чтобы насытить второй возбужденный уровень, но достаточна для насыщения первого:

$$\Gamma_2 \gg \Gamma_1, \quad \sigma_{ij} I. \quad (3)$$

Это позволяет ограничиться рассмотрением только трех первых электронных состояний:  $S_0, S_1, S_2$ . Отметим, что скорости фотохимических превращений, которые могут происходить только из высоковозбужденных состояний (например, реакций, обусловленных переносом энергии двухквантового возбуждения [12, 13]), пропорциональны заселенности уровня  $S_2$ ; интенсивность флуоресценции пропорциональна заселенности  $S_1$ .

Теперь перейдем к кооперативным процессам, специфичным для цепочки хромофоров. Они описываются двумя константами скоростей. Во-первых, если  $i$ -й мономер и один из его ближайших соседей находятся в состоянии  $S_1$ , а другой ближайший сосед — в состоянии  $S_0$ , то энергия электронного возбуждения может суммироваться на  $i$ -м мономере, причем последний переходит в состояние  $S_2$ , а его сосед, являющийся донором энергии, — в  $S_0$ . Скорость такого процесса обозначим  $\beta_{110}/2$ :



$$S_0^{i-1} S_1^i S_1^{i+1} \xrightarrow{\beta_{110}/2} S_0^{i-1} S_2^i S_0^{i+1}.$$

Здесь верхние индексы нумеруют мономеры. Множитель  $1/2$  введен, так как энергия может с равной вероятностью суммироваться как на  $i$ -м мономере, так и на его соседе. Константа  $\beta_{110}$  полностью аналогична константе  $\beta_{11}$ , использованной в [9, 10] для описания бихромофора.

Если  $i$ -й мономер и оба его соседа находятся в состоянии  $S_1$ , то суммирование энергии на  $i$ -м мономере описывается константой скорости  $\beta_{111}$  согласно

$$S_1^{i-1} S_1^i S_1^{i+1} \begin{cases} \xrightarrow{\beta_{111}/2} S_0^{i-1} S_2^i S_1^{i+1}, \\ \xrightarrow{\beta_{111}/2} S_1^{i-1} S_2^i S_0^{i+1}. \end{cases} \quad (5)$$

Здесь предполагается, что вероятность суммирования энергии трех квантов на одном мономере мала.

Энергетические условия на частоты 0—0-переходов, обеспечивающие протекание кооперативных процессов в указанных в (4), (5) направлениях, одновременно запрещают обратные процессы.

Заселенности и редуцированные балансные уравнения. Введем следующие обозначения. Пусть  $n_{i_1 i_2 \dots i_m}$  ( $i_k = 0, 1, 2$ ) есть совместная вероятность того, что  $m$  мономеров, составляющих фрагмент цепочки и следующих друг за другом, находятся в состояниях соответственно  $S_{i_1} S_{i_2} \dots S_{i_m}$ . Из свойств симметрии цепочки и условия сохранения числа частиц следует:

$$n_{i_1 i_2 \dots i_m} = n_{i_m i_{m-1} \dots i_1}, \quad (6)$$

$$\sum_{i_1, \dots, i_m=0}^2 n_{i_1 \dots i_m} = 1. \quad (7)$$

При  $l < m$  также имеет место соотношение

$$n_{i_1 \dots i_l} = \sum_{i_{l+1}, \dots, i_m} n_{i_1 \dots i_l \dots i_m}. \quad (8)$$

В частности,  $n_i$  — заселенность индивидуального хромофора, которая характеризует вероятность для произвольного мономера в цепочке находиться в состоянии  $S_i$ . Величина  $n_{ij}$  является парным одновременным коррелятором и полностью описывает состояния бихромофора. В работе [9], посвященной бихромофорам, была получена и решена система балансных уравнений относительно величин  $n_{ij}$ , после чего были вычислены заселенности  $n_i$  согласно (8).

Получим теперь уравнения, которым подчиняются заселенности энергетических уровней мономеров, составляющих бесконечную цепочку. При этом учтем условие (3) (см. также [9]). Будем считать, что мономер, оказавшись в состоянии  $S_2$ , «мгновенно» возвращается либо в состояние  $S_0$  с вероятностью  $r_0$ , либо в состояние  $S_1$  с вероятностью  $r_1$ , где  $r_0, r_1$  — коэффициенты ветвления:

$$r_0 = \Gamma_{02}/\Gamma_2, \quad r_1 = \Gamma_{12}/\Gamma_2, \quad r_0 + r_1 = 1. \quad (9)$$

Исходя из баланса процессов (1), (2), (4), (5) и учитывая приведенные выше соображения, получим в стационарной ситуации (при неизменных условиях возбуждения):

$$\begin{cases} dn_1/dt = -n_1/\tau_1 + n_0/\tau_0 - (1+r_0)\beta_{110}n_{110} - (1+r_0)(\beta_{111}/2)n_{111} = 0, & (10) \end{cases}$$

$$\begin{cases} dn_2/dt = -\Gamma_2 n_2 + \sigma_{21} I n_1 + \beta_{110} n_{110} + (\beta_{111}/2) n_{111} = 0, & (11) \end{cases}$$

$$1/\tau_0 = \sigma_{10} I, \quad 1/\tau_1 = \Gamma_1 + (\sigma_{01} + r_0 \sigma_{21}) I, \quad (12)$$

$$n_0 + n_1 = 1, \quad n_2 \ll 1. \quad (13)$$

Здесь введены величины  $\tau_0$  и  $\tau_1$  — времена жизни отдельного хромофора в состояниях  $S_0$  и  $S_1$  без учета кооперативных процессов, а также учтено, что  $n_{110} = n_{011}$ . Соотношения (13) получены из условия сохранения числа частиц (7) с учетом (3) и выражают тот факт, что мономер почти всегда находится либо в состоянии  $S_0$ , либо в состоянии  $S_1$ .

Систему (10), (11) нельзя разрешить, так как она содержит больше неизвестных, чем уравнений. Однако она позволяет получить очень полезное соотношение между  $n_1$  и  $n_2$ . Действительно, замечая, что (10) и (11) содержат  $n_{110}$  и  $n_{111}$  в одной и той же комбинации, получим

$$n_2 = \frac{1}{\tau_1 \Gamma_2 (1+r_0)} \left\{ \kappa + n_1 \left[ \frac{\kappa}{\kappa_c} - 1 \right] \right\}, \quad (14)$$

$$\kappa = \tau_1 / \tau_0, \quad \kappa_c = \frac{\sigma_{10}}{\sigma_{21} / (1+r_0) - \sigma_{10}}, \quad (15)$$

где введен параметр насыщения первого уровня  $\kappa$ . Как следует из (12), с ростом интенсивности возбуждающего излучения  $\kappa$  стремится к значению  $\kappa_{\max} = \sigma_{10} / (\sigma_{01} + r_0 \sigma_{21})$ . Обычно в органических хромофорах  $\Gamma_{02} \ll \Gamma_2$ , и, следовательно,  $r_0 \ll 1$ . Ненулевое значение  $r_0$ , как правило, объясняется переносом энергии двухквантового возбуждения хромофора на окружающую среду (растворитель). Кроме того, если возбуждение производится вне полосы флуоресценции хромофоров, то сечение вынужденного испускания мало, т. е.  $\sigma_{01} \ll \sigma_{10}$ . Таким образом,  $\kappa_{\max}$  может значительно превышать единицу. В дальнейшем все стационарные заселенности будут рассматриваться как функции  $\kappa$ , а зависимость от интенсивности возбуждающего излучения  $I$  может быть получена с помощью (12), (15); в случае  $I \ll \Gamma_1 / (\sigma_{01} + r_0 \sigma_{21})$  имеем  $\kappa \approx \sigma_{10} I / \Gamma_1 \ll \kappa_{\max}$ .

Из соотношения (14) следует, что заселенность  $n_2$  высшего возбужденного уровня  $S_2$  может как возрастать с ростом скоростей кооперативных процессов, так и уменьшаться. Поскольку из общих соображений ясно, что величина  $n_1$  с ростом скорости кооперативных процессов всегда падает, поведение  $n_2$  зависит от отношения  $\kappa / \kappa_c$ . При  $\kappa > \kappa_c$  кооперативные процессы всегда приводят к уменьшению заселенности уровня  $S_2$ ; если  $\kappa_c > 0$ , то существует область  $0 < \kappa < \kappa_c$ , в которой кооперативные процессы приводят к дополнительному заселению  $S_2$ . При  $\kappa_c > 0$  все графики функции  $n_2(\kappa)$ , полученные при разных скоростях кооперативных процессов, пересекаются в точке  $\kappa = \kappa_c$ .

Полученный выше результат объясняется тем, что при достаточно большой интенсивности возбуждающего излучения и, следовательно, величины  $\kappa$  радиационный канал заселения состояния  $S_2$  является более выгодным, чем кооперативный. Действительно, при кооперативном заселении  $S_2$  мономер, являвшийся донором энергии, переходит в состояние  $S_0$  и, таким образом, выводится из всех каналов заселения  $S_2$ ; для возбуждения его обратно на первый уровень требуется дополнительное время. Аналогичный результат был получен в [9] для бихромофора. Отметим, что формула (14) справедлива не только для цепочки, но и для любой упорядоченной структуры с взаимодействием ближайших соседей.

Соотношение (14) позволяет упростить задачу и рассматривать далее цепочку двухуровневых систем. Тогда при кооперативном возбуждении, как это и заложено в уравнениях (10), (11), донор энергии переходит в состояние  $S_0$ , а акцептор с вероятностью  $r_1$  остается на уровне  $S_1$  и с вероятностью  $r_0$  переходит в  $S_0$ . Таким образом, достаточно найти заселенность первого уровня  $n_1$  в двухуровневой модели, а затем выразить  $n_2$  согласно (14) через  $n_1$  и  $\kappa$ . В рассматриваемом приближении величина  $n_2$  мала по параметру  $1/\tau_1\Gamma_2$ .

**Термодинамические аналогии.** Замкнутая система балансных уравнений для цепочки, состоящей из  $N$  двухуровневых мономеров, должна содержать  $2^N$  переменных  $n_{i_1 \dots i_N}$  ( $i_k = 0, 1$ ) и столько же уравнений. Решение такой системы представляется задачей невыполнимой. Вместо этого воспользуемся аналогией с одномерной моделью Изинга.

Сложность в проведении этой аналогии заключается в том, что рассматриваемая система хромофоров и излучения не является термодинамически равновесной, и, следовательно, введение температуры неправомерно. Другими словами, в выражении для функции распределения  $f \sim \exp(-\epsilon/T)$  мы в общем случае не можем найти такую константу  $T$ , которая бы дала правильное распределение для всех возможных значений энергии  $\epsilon$ . В данном случае  $\epsilon$  можно рассматривать как функцию совокупности индексов  $(i_1, \dots, i_N)$ . Однако стационарность рассматриваемой задачи позволяет таким образом выбрать функцию  $\epsilon(i_1, \dots, i_N)$ , которая теперь уже не будет иметь смысла энергии, чтобы кинетические коэффициенты, найденные из функции распределения, в точности соответствовали кинетическим коэффициентам в балансных уравнениях типа (10), (11). Тогда  $\exp(-\epsilon/T)$  будет правильной функцией распределения цепочки по конфигурациям  $(i_1, \dots, i_N)$  и с ее помощью можно будет вычислить заселенности.

Каждый мономер может находиться в одном из двух состояний:  $S_0, S_1$ , и вероятность перехода из одного состояния в другое так же, как и в модели Изинга, зависит от внешнего параметра (интенсивность возбуждающего излучения), исходного состояния мономера и состояния ближайших соседей. Поэтому мы будем искать  $\epsilon$  в виде  $\epsilon = N_1 E + N_{11} \Delta$ , где  $N_1$  — число мономеров, находящихся в состоянии  $S_1$ ;  $N_{11}$  — число пар ближайших соседей, находящихся в  $S_1$ ;  $E$  и  $\Delta$  — некоторые коэффициенты («термодинамические переменные»).

Ниже на примерах мономера, димера и тримера будет найдена связь между оптическими и термодинамическими переменными (о связи между термодинамическими переменными и вероятностями переходов между возможными состояниями системы в модели Изинга см., например, [14]). Под оптическими переменными здесь понимаются величины  $\tau_0, \tau_1, \beta_{110}, \beta_{111}$ ; стационарные заселенности зависят только от трех безразмерных комбинаций этих величин:  $\kappa = \tau_1/\tau_0, \tau_1\beta_{110}, \tau_1\beta_{111}$ . Независимых безразмерных комбинаций термодинамических величин всего две:  $E/T, \Delta/T$ , где  $T$  — эффективная температура. Поскольку независимых термодинамических переменных на одну меньше, величины  $\beta_{110}$  и  $\beta_{111}$  не являются независимыми (обе они выражаются через одну и ту же термодинамическую переменную  $\Delta$ ).

**Мономер.** Рассмотрим сначала двухуровневую систему (мономер, изолированный от других мономеров) в термостате с температурой  $T$ . Пусть степени вырождения нижнего и первого возбужденного уровней соответственно  $g_0$  и  $g_1$ . Будем отсчитывать энергию от нижнего уровня и положим, что энергия первого возбужденного уровня есть  $E$ . Тогда каноническая статистическая сумма  $Z_1$  имеет вид

$$Z_1 = g_0 + g_1 \exp(-E/T). \quad (16)$$

Для средней энергии  $\langle \epsilon \rangle$  двухуровневой системы имеем

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{1}{T^2} \frac{d \ln(Z_1)}{dT} = E \frac{\kappa_T}{1 + \kappa_T}, \quad (17)$$

$$\kappa_T = \frac{g_1}{g_0} \exp(-E/T). \quad (18)$$

В формулах (17), (18) введен термодинамический параметр насыщения  $\kappa_T$ . Заселенность первого уровня  $n_1$  выражается согласно

$$n_1 = \langle \varepsilon \rangle / E = \kappa_T / (1 + \kappa_T). \quad (19)$$

Теперь получим выражение для  $n_1$  через оптические переменные. Балансные уравнения для хромофора, не включенного в цепочку, имеют вид

$$dn_1/dt = n_0/\tau_0 - n_1/\tau_1 = 0, \quad n_0 + n_1 = 1, \quad (20)$$

откуда следует:

$$n_1 = \kappa / (1 + \kappa). \quad (21)$$

Поскольку формулы (19) и (21) должны приводить к одинаковому результату, положим  $\kappa = \kappa_T$ . Таким образом, получено первое уравнение, связывающее термодинамические и оптические переменные:

$$\kappa = \frac{\tau_1}{\tau_0} = \frac{g_1}{g_0} \exp(-E/T) = \kappa_T. \quad (22)$$

*Димер и тример.* Перейдем к соотношению для константы скорости  $\beta_{110}$ . Для этого рассмотрим димер (бихромофор). Последний может находиться в одном из четырех состояний:  $(S_0^1 S_0^2)$ ,  $(S_1^1 S_0^2)$ ,  $(S_0^1 S_1^2)$ ,  $(S_1^1 S_1^2)$ . Предположим, что последнее состояние обладает дополнительной энергией  $\Delta$ . Отсюда находим статистическую сумму  $Z_2$ :

$$Z_2 = g_0^2 + 2g_0g_1 \exp(-E/T) + g_1^2 \exp(-(E + \Delta)/T), \quad (23)$$

а также среднюю энергию и заселенность  $n_1$  бихромофора:

$$\langle \varepsilon \rangle = 2En_1 + \Delta n_{11} = \frac{1}{T^2} \frac{d \ln(Z_2)}{dT} = \frac{2E\kappa_T + (2E + \Delta)\kappa_T^2/B}{1 + 2\kappa_T + \kappa_T^2/B}, \quad (24)$$

$$n_1 = \frac{\kappa_T(1 + \kappa_T/B)}{1 + 2\kappa_T + \kappa_T^2/B}, \quad (25)$$

$$B = \exp(\Delta/T). \quad (26)$$

Балансные уравнения для заселенностей бихромофора  $n_{ij}$ , полностью описывающих его состояние, имеют вид [9]

$$\left\{ \begin{array}{l} dn_{00}/dt = -2n_{00}/\tau_0 + 2n_{10}/\tau_1 + r_0\beta_{110}n_{11} = 0, \end{array} \right. \quad (27)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} dn_{10}/dt = -(1/\tau_0 + 1/\tau_1)n_{10} + n_{00}/\tau_0 + n_{11}/\tau_1 + r_1(\beta_{110}/2)n_{11} = 0, \end{array} \right. \quad (28)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} dn_{11}/dt = -2n_{11}/\tau_1 + 2n_{10}/\tau_0 - \beta_{110}n_{11} = 0, \end{array} \right. \quad (29)$$

$$n_0 = n_{00} + n_{10}, \quad n_1 = n_{11} + n_{10}, \quad n_0 + n_1 = 1. \quad (30)$$

Решение системы (27)–(30) было получено в [9]:

$$n_1 = \frac{\kappa(1 + \kappa/(1 + \tau_1\beta_{110}/2))}{1 + 2\kappa + \kappa^2/(1 + \tau_1\beta_{110}/2)}. \quad (31)$$

Из сравнения (25), (26) и (31) следует уравнение, связывающее  $\beta_{110}$  с  $\Delta/T$ :

$$1 + \tau_1 \beta_{110}/2 = \exp(\Delta/T) = B. \quad (32)$$

Осталось найти выражение для  $\beta_{111}$ . Эта величина описывает кооперативные процессы типа (5), которые в бихромофоре не протекают. Поэтому следует рассмотреть тример — цепочку из трех хромофоров. Тример является минимальным образованием, в котором имеют место процессы (5). Опуская вычисления, полностью аналогичные рассмотренным выше для вывода формул (22), (32), но несколько более сложные, приведем лишь конечный результат:

$$1 + \tau_1 \beta_{111}/2 = \exp(2\Delta/T) = B^2. \quad (33)$$

Таким образом, формулы (22), (32), (33) дают полную связь между термодинамическими и оптическими переменными. Эти соотношения не противоречат точным решениям для цепочек, состоящих из четырех и пяти мономеров.

Отметим, что формулы (22), (32), (33) не есть тривиальная замена переменных, так как позволяют выразить функцию распределения  $f \sim \exp(-N_1 E/T - N_{11} \Delta/T)$  через оптические переменные.

Приведем некоторые следствия из формул (22), (32), (33). Сначала найдем связь между переменной  $E/T$ , описывающей взаимодействие хромофоров с излучением, и интенсивностью возбуждающего излучения  $I$ . Делая предположение, что  $g_1/g_0 = \sigma_{10}/(\sigma_{01} + r_0 \sigma_{21})$ , из (22) получим

$$E/T = \ln \left[ 1 + \frac{\Gamma_1}{(\sigma_{01} + r_0 \sigma_{21})I} \right] \xrightarrow{I \rightarrow \infty} \frac{\Gamma_1}{(\sigma_{01} + r_0 \sigma_{21})I}. \quad (34)$$

Как уже отмечалось, величины  $\beta_{110}$  и  $\beta_{111}$  не являются независимыми. Из соотношений (32), (33) следует:

$$\beta_{110} = \frac{\sqrt{1 + \tau_1 \beta_{111}/2} - 1}{\tau_1/2} \xrightarrow{\tau_1 \beta_{111} \rightarrow 0} \frac{\beta_{111}}{2}. \quad (35)$$

Формула (35) накладывает ограничение на  $\beta_{110}$  и  $\beta_{111}$ . Однако можно потребовать, чтобы эти величины были независимы. Для этого нужно ввести вместо одной термодинамической переменной  $\Delta$  две:  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$ , характеризующие взаимодействие мономера с одним и с двумя соседями. При этом  $\Delta_2 \neq 2\Delta_1$ ; в этом случае  $\Delta_1$  и  $\Delta_2$  определяются произвольно заданными  $\beta_{110}$  и  $\beta_{111}$ . Однако такая постановка задачи приводит к значительным усложнениям при вычислении статистической суммы (см. приложение) и рассматриваться не будет.

Вычисление заселенностей бесконечной цепочки. Теперь вычислим заселенности уровней бесконечной цепочки и, пользуясь соотношениями (22), (32), (33), выразим их через оптические переменные. Ниже будет применен традиционный метод вычисления статистической суммы, впервые использованный Изингом [15, 16].

Рассмотрим бесконечную цепочку как предел для цепочки, состоящей из  $N$  мономеров при  $N \rightarrow \infty$ . Будем для простоты говорить о последовательности из  $N$  нулей и единиц, причем состоянию  $S_0$  соответствует нуль, а  $S_1$  — единица. Введем следующие обозначения. Пусть  $N_0, N_1$  — числа соответственно нулей и единиц в последовательности;  $N_{10}, N_{01}, N_{11}$  — числа пар ближайших соседей, соответствующих нижним индексам;  $N_{10}^+ = N_{10} + N_{01}$ . Так, например, в последовательности

0010100111011



$N = 13$ ,  $N_0 = 6$ ,  $N_1 = 7$ ,  $N_{10} = 3$ ,  $N_{01} = 4$ ,  $N_{11} = 3$ ,  $N_{10}^+ = 7$ . Условие нормировки имеет вид  $N_0 + N_1 = N$ ; для нечетных  $N_{10}^+$  (как в приведенном примере) также справедливо соотношение  $N_1 = N_{11} + (N_{10}^+ + 1)/2$ ; для четных  $N_{10}^+$  справедливо  $N_1 = N_{11} + N_{10}^+/2$ . В пределе  $N \rightarrow \infty$  можно не делать разницы между четными и нечетными  $N_{10}^+$  и пользоваться последней формулой, пренебрегая добавкой  $1/2$ . Для энергии конфигурации с заданными  $N_1, N_{11}$   $\varepsilon(N_1, N_{11})$  имеем

$$\varepsilon(N_1, N_{11}) = N_1 E + N_{11} \Delta = N_1(E + \Delta) - N_{10}^+ \Delta/2. \quad (36)$$

Запишем статистическую сумму  $Z_N$  следующим образом:

$$Z_N = \sum_{N_1=0}^N \sum_{N_{10}^+} g_0^{N-N_1} g_1^{N_1} \nu(N, N_1, N_{10}^+) \exp[-(N_1(E + \Delta) - N_{10}^+ \Delta/2)/T], \quad (37)$$

где  $\nu$  — число конфигураций с заданными  $N_1$  и  $N_{10}^+$ .

Пусть для определенности  $N_{10}^+$  — нечетное число. Нетрудно убедиться, что в этом случае вся цепочка разбивается на  $L = (N_{10}^+ + 1)/2$  групп из нулей и столько же групп из единиц, каждая из которых содержит хотя бы один нуль или единицу. В частности, приведенный выше пример последовательности разбивается на группы следующим образом:

$$00|110|11|00|111|0|11.$$

Как видно, всего имеется  $N_{10}^+ + 1 = 8$  групп, из них  $L = 4$  групп нулей и  $L$  групп единиц. При больших  $N$ , как это уже оговаривалось выше, можно не делать различия между четными и нечетными  $N_{10}^+$  и считать, что  $L = N_{10}^+/2$ .

Таким образом, задача вычисления функции  $\nu(N, N_1, N_{10}^+)$  свелась к комбинаторной задаче о распределении  $N - N_1$  нулей по  $L$  группам и  $N_1$  единиц тоже по  $L$  группам. Следует помнить, что в каждой группе должен содержаться хотя бы один нуль (или единица). Фактически надо разместить  $N - N_1 - L$  единиц по  $L$  группам (включая 0 единиц в группу) и аналогично для нулей. Разумеется, для нахождения  $\nu$  числа размещения нулей и единиц надо перемножить. Окончательно имеем:

$$\nu(N, N_1, N_{10}^+) = 2 \frac{N_1! (N - N_1)!}{[(N_{10}^+/2)!]^2 (N - N_{10}^+)! (N - N_1 - N_{10}^+)!}. \quad (38)$$

Множитель 2 возникает вследствие симметрии цепочки по отношению к замене «начало — конец» (ср. с формулой (6)).

Для вычисления средней (равновесной) энергии цепочки  $\langle \varepsilon \rangle$  необходимо вычислить  $\ln Z_N$ . Вводя обозначение  $Q = g^{N-N_1} g^{N_1} \nu \exp(-\varepsilon/T)$ , запишем:

$$\ln Z_N = \ln \sum Q(N, N_1, N_{10}^+) \approx \ln Q_{\max}(N, N_1, N_{10}^+), \quad (39)$$

$$Q_{\max}(N, N_1, N_{10}^+) = Q(N, \bar{N}_1, \bar{N}_{10}^+),$$

где  $\bar{N}_1, \bar{N}_{10}^+$  — значения  $N_1, N_{10}^+$ , при которых достигается максимальное значение  $Q$ . Наконец, находим  $\langle \varepsilon \rangle$ :

$$\langle \varepsilon \rangle = T^{-2} d \ln(Q_{\max}) / dT = \bar{N}_1(E + \Delta) - \bar{N}_{10}^+ \Delta/2, \quad (40)$$

откуда (сравнивая с (36))

$$n_1 = \bar{N}_1/N, \quad n_{10}^+ = n_{10} + n_{01} = 2n_{10} = \bar{N}_{10}^+/N. \quad (41)$$

Осталось найти  $\bar{N}_1, \bar{N}_{10}^+$ , определяемые условием  $Q(N, \bar{N}_1, \bar{N}_{10}^+) = \max$ . Для этого приравняем нулю производные  $\partial \ln Q / \partial N_1$  и  $\partial \ln Q / \partial N_{10}^+$ . При вычислении  $\ln \nu$  используем формулу Стирлинга и отбросим все члены по порядку величины, меньшие чем  $M \ln N$ . Окончательно получим следующую систему (выпишем ее сразу относительно переменных  $n_1, n_{10} = n_{10}^+ / 2$ ):

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{n_1(1 - n_1 - n_{10})}{(1 - n_1)(n_1 - n_{10})} = \frac{\kappa}{B}, \\ \frac{(n_1 - n_{10})(1 - n_1 - n_{10})}{n_{10}^2} = \frac{1}{B}. \end{array} \right. \quad (42)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{n_1(1 - n_1 - n_{10})}{(1 - n_1)(n_1 - n_{10})} = \frac{\kappa}{B}, \\ \frac{(n_1 - n_{10})(1 - n_1 - n_{10})}{n_{10}^2} = \frac{1}{B}. \end{array} \right. \quad (43)$$

В уравнении (42) использовано соотношение (22)  $\kappa = \kappa_T$ . Связь между  $B$  и скоростями  $\beta_{110}$  и  $\beta_{111}$  дается (32), (33).

Решение системы (42), (43) относительно  $n_1$  имеет вид

$$n_1 = \frac{1}{2} \left\{ 1 + \frac{\kappa/B - 1}{\sqrt{4\kappa + (\kappa/B - 1)^2}} \right\}. \quad (44)$$

Заселенность высшего синглетного уровня  $n_2$  связана с  $n_1$  соотношением (14). Выпишем также решение для приведенного коррелятора  $K = (n_{11} - n_1^2) / n_1^2$ :

$$K = -\frac{B}{B-1} \left\{ \frac{[\sqrt{4\kappa + (\kappa/B - 1)^2} - \kappa/B]^2 - 1}{4\kappa} \right\}^2. \quad (45)$$

Обсудим полученные результаты (44), (45). В случае отсутствия кооперативных процессов ( $B = 1$ ) (44) переходит в (21). Увеличение скорости кооперативных процессов всегда приводит к уменьшению заселенности уровня  $S_1$  ( $n_1$  уменьшается). Как видно из сравнения с результатами [9] для бихромофора (формулы (25), (31)), кооперативные процессы играют в цепочке более существенную роль, особенно при больших насыщениях. Заселенность  $n_1$  уменьшается при переходе от димера к цепочке. Что касается заселенности  $n_2$ , то согласно (14) ее величина уменьшается при переходе от димера к цепочке, если  $\kappa > \kappa_c$ , и увеличивается, если  $\kappa < \kappa_c$ . Ниже приведены некоторые асимптотики  $n_1, n_2$  и  $K$  для цепочки и бихромофора; верхним индексом ch помечены результаты для цепочки, а bic — для бихромофора:

а)  $\kappa \ll 0$ :

$$n_1^{\text{ch}} \approx \kappa[1 - \kappa(3 - 2/B)], \quad n_1^{\text{bic}} \approx \kappa[1 - \kappa(2 - 1/B)],$$

$$n_2^{\text{ch}} \approx \frac{\kappa^2(1/\kappa_c + 3 - 2/B)}{\Gamma_2(1 + r_0)}, \quad n_2^{\text{bic}} \approx \frac{\kappa^2(1/\kappa_c + 2 - 1/B)}{\Gamma_2(1 + r_0)},$$

$$K^{\text{ch}} \approx K^{\text{bic}} \approx -B/(B - 1);$$

б)  $\kappa \gg 1$ :

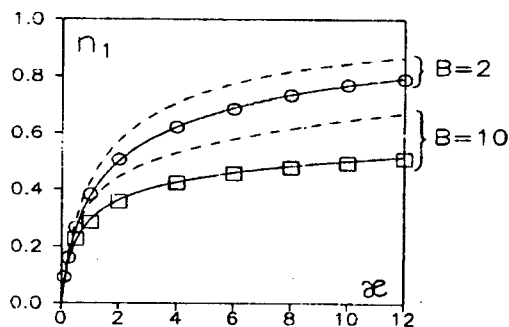
$$n_1^{\text{ch}} \approx 1 - B^2/\kappa, \quad n_1^{\text{bic}} \approx 1 - B/\kappa,$$

$$n_2^{\text{ch}} \approx \frac{\kappa[1 + 1/\kappa_c - (1 + B^2\kappa_c)/\kappa]}{\Gamma_2(1 + r_0)}, \quad n_2^{\text{bic}} \approx \frac{\kappa[1 + 1/\kappa_c - (1 + B/\kappa_c)/\kappa]}{\Gamma_2(1 + r_0)},$$

$$K^{\text{ch}} \approx -B^3(B - 1)/\kappa^2, \quad K^{\text{bic}} \approx -B(B - 1)/\kappa^2;$$

в)  $B \gg 1$ :

$$n_1^{\text{ch}} \approx (1 - 1/\sqrt{1 + 4\kappa})/2, \quad n_1^{\text{bic}} \approx \kappa/(1 + 2\kappa),$$



Заселенность первого возбужденного состояния  $n_1$  как функция параметра насыщения  $\kappa$  для разных скоростей кооперативных процессов:

сплошная линия — результат расчетов по формуле (44) для бесконечной цепочки; штриховая — по формуле (25) для димера; кружок, квадрат — результаты численных расчетов для бесконечной цепочки

$$K^{ch} \approx -1 + \sqrt{1 + 4\kappa/B},$$

$$K^{bic} \approx -1 + (1 + 2\kappa)/B.$$

Графики зависимости  $n_1(\kappa)$  для цепочки и димера приведены на рисунке.

**Численное моделирование.** Результат (44) был проверен численным моделированием. Использовалась цепочка из 100 двухуровневых мономеров с периодическими граничными условиями. Вероятности переходов вычислялись согласно схемам (1), (2), (4), (5). Все времена ( $\tau_0$ ,  $\tau_1$ ) измерялись в единицах некоторого дискретного шага, который выбирался таким образом, чтобы вероятность перехода каждого конкретного мономера из одного состояния в другое на данном шаге была достаточно мала. Величина  $n_1$  вычислялась усреднением по мономерам и по времени за промежутки, много большие всех характерных времен системы, т. е. при установлении статистического равновесия.

На рисунке показаны численные и теоретические результаты для функции  $n_1(\kappa)$ . Как видно из рисунка, согласие очень хорошее. Небольшое систематическое отклонение при  $B = 10$  связано с конечностью цепочки. Хорошее согласие численных и аналитических результатов является косвенным подтверждением правомерности использования функции распределения  $f \sim \exp(-N_1 E/T - N_{11} \Delta/T)$  с параметрами  $E/T$  и  $\Delta/T$ , определяемыми (22), (32), (33).

#### ПРИЛОЖЕНИЕ

Если искать  $\epsilon$  в виде  $\epsilon = N_1 E + N_{110} \Delta_1 + N_{111} \Delta_2$ , то величины  $\beta_{110}$  и  $\beta_{111}$  будут независимы. При этом связь между переменными имеет вид

$$1 + \beta_{110}/2 = \exp(\Delta_1/T) = B_1, \quad 1 + \beta_{111}/2 = \exp(\Delta_2/T) = B_2$$

и вместо (42), (43) возникает следующая система из трех уравнений:

$$\frac{(n_1 - n_{10})(1 - n_1 - n_{10})}{(1 - n_1)(n_1 - n_{10} - n_{110})} = \frac{B_2}{\kappa}, \quad \frac{(1 - n_1 - n_{10})(n_1 - n_{10} - n_{110})}{(n_1 - n_{10})(n_{10} - n_{110})} = B_2,$$

$$\frac{(n_{10} - n_{110})(n_1 - n_{10} - n_{110})}{n_{110}^2} = \frac{B_1^2}{B_2}.$$

Хотя решение этой системы не представляет серьезной математической задачи, оно очень громоздко, и, кроме того, скорость кооперативных процессов определяется в нем двумя независимыми переменными, а не одной, как это имеет место в решении (44).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Birks J. B. *Photophysics of Aromatic Molecules*.—N. Y.: Wiley, 1970.
2. *Organic Molecular Photophysics* /Ed. by J. B. Birks.—L.: Wiley, 1973.—V. 1.
3. *Laser Spectroscopy 2* /Ed. by S. Haroche.—N. Y.: Springer, 1975.
4. *Advances in Laser Chemistry* /Ed. by F. H. Zewail.—N. Y.: Springer, 1978.

5. Fromherz F. DNA Structure: The electrical potential as probed by ethidium // Chem. Phys. Lett.—1984.—109, N 4.—P. 407.
6. Sahar E., Latt S. Enhancement of binding patterns in human metaphase chromosomes by energy transfer // Proc. Natl. Acad. Sci. USA.—1978.—75, N 11.—P. 5650.
7. Benimetskaya L. Z., Bulychev N. V., Koziyov A. L. et al. Two-quantum selective laser scission of polyadenylic acid in the complementary complex with a dansyl derivative of oligothymidilate // FEBS Lett.—1983.—163, N 1.—P. 144.
8. Дрейксхейдж К. Строение и свойства лазерных красителей // Лазеры на красителях.—М.: Мир, 1976.
9. Маркель В. А., Штокман М. И. Нелинейные фотопроцессы в бихромофорах. 1. Двухфотонное и кооперативное возбуждение и нелинейное тушение // Оптика и спектроскопия.—1988.—65, вып. 6.
10. Маркель В. А., Штокман М. И. Нелинейные фотопроцессы в бихромофорах. 2. Коррелированные флуктуации заселенностей и интенсивности флуоресценции // Там же.
11. Hochstrasser R. M. Vibrational and electronic relaxation in moderate size systems // Advances in Laser Chemistry.—N. Y.: Springer, 1978.
12. Stockman M. I. Nonlinear two-quantum modification of macromolecules: possibility and applications // Phys. Lett.—1980.—76A, N 72.—P. 191.
13. Штокман М. И. Кинетика двухфотонного возбуждения примесных центров в конденсированной среде // ЖЭТФ.—1984.—87, № 1.
14. Colborn S. G. W. A Monte Carlo study of the dynamics of the Ising SK model // J. Phys. A.—1990.—23, N 17.—P. 4013.
15. Ising E. Beitrag zur Theorie des Ferromagnetismus // Z. Phys.—1925.—31, N 1.—P. 253.
16. Хилл Т. Статистическая механика.—М.: ИЛ, 1960.—Гл. 7.

*Поступила в редакцию 4 февраля 1993 г.*

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*. Wiley, N.Y., 1970.
2. J. B. Birks, editor, *Organic Molecular Photophysics*, v. 1. Wiley, London, 1973.
3. S. Haroche, editor, *Laser Spectroscopy*, v. 2. Springer, N.Y., 1975.
4. F. H. Zewail, editor, *Advances in Laser Chemistry*. Springer, N.Y., 1978.
5. F. Fromhertz, "DNA Structure: The electrical potential as probed by ethidium," *Chem. Phys. Lett.*, v. 109, N 11, p. 5650, 1984.
6. E. Sahar, S. Latt, "Enhancement of binding patterns in human metaphase chromosomes by energy transfer," *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, v. 75, N 11, p. 5650, 1978.
7. L. Z. Benimetskaya, N. V. Bulychev, A. L. Kozionov et al., "Two-quantum selective laser scission of polyadenillic acid in the complementary complex with a dansyl derivative of oligothymidilate," *FEBS Lett.*, v. 163, N 1, p. 144, 1983.
8. К. Дрейксхейдж, "Строение и свойства лазерных красителей," в кн. *Лазеры на красителях*. Москва, Мир, 1976.
9. В. А. Маркель, М. И. Штокман, "Нелинейные фотопроцессы в бихромофорах. I. Двухфотонное и кооперативное возбуждение и нелинейное тушение," *Оптика и Спектроскопия*, т. 165, с. 1231, 1988.
10. В. А. Маркель, М. И. Штокман, "Нелинейные фотопроцессы в бихромофорах. II. Коррелированные флуктуации заселенностей и интенсивности флуоресценции," *Оптика и Спектроскопия*, т. 165, с. 1258, 1988.
11. R. M. Hochstrasser, "Vibrational and electronic relaxation in moderate size systems," in: *Advances in Laser Chemistry*. Springer, N.Y., 1978.
12. M. I. Stockman, "Nonlinear and two-quantum modification of macromolecules: possibility and applications," *Phys. Lett.*, v. 76A, N 72, p. 191, 1980.
13. М. И. Штокман, "Кинетика двухквантового возбуждения примесных центров в конденсированной среде," *ЖЭТФ*, т. 87, с. 84, 1984.
14. S. G. W. Colborn, "A Monte-Carlo study of the dynamics of the Ising SK model," *J. Phys. A*, v. 23, N 17, p. 4013, 1990.
15. E. Ising, "Beitrag zur Theorie des Ferromagnetismus," *Z. Phys.*, v. 31, N 1, p.253, 1925.
16. Т. Хилл, *Статистическая механика*. Москва, ИЛ, 1960. гл. 7.