

Нелинейные фотопроцессы в бихромофорах. I. Двухфотонное и кооперативное возбуждение и нелинейное тушение

В. А. Маркель, М. И. Штокман

Оптика и Спектроскопия, т. **65**, № 6, стр. 1231-1237, 1988

Поступило в редакцию 27 ноября 1987 г.

Рассмотрены нелинейные фотопроцессы в бихромофоре - молекуле, состоящей из двух хромофорных групп (мономеров): ступенчатое возбуждение и кооперативные процессы (суммирование возбуждения двух мономеров на одном из них, нелинейное тушение возбуждения), а так же обмен энергией между мономерами. Получена система кинетических (балансных) уравнений, описывающая эволюцию заселенностей уровней бихромофора. Эта система линейна в отличие от ранее использованных квадратичных по заселенностям уравнений. Она точно учитывает корреляцию между заселенностями двух мономеров, индуцированную переносом энергии между ними. Найдены стационарные заселенности уровней хромофоров. Показано, что кооперативные процессы всегда приводящие к обеднению заселенностей первых возбужденных уровней мономеров, могут вызывать как усиление, так и ослабление возбуждения в высшие синглеты.

УДК 539.194.01

НЕЛИНЕЙНЫЕ ФОТОПРОЦЕССЫ В БИХРОМОФОРАХ

I. ДВУХФОТОННОЕ И КООПЕРАТИВНОЕ ВОЗБУЖДЕНИЕ И НЕЛИНЕЙНОЕ ТУШЕНИЕ

Маркель В. А., Штокман М. И.

Рассмотрены нелинейные фотопроцессы в бихромофоре — молекуле, состоящей из двух хромофорных групп (мономеров): ступенчатое возбуждение и кооперативные процессы (суммирование возбуждения двух мономеров на одном из них, нелинейное тушение возбуждения), а также обмен энергией между мономерами. Получена система кинетических (балансных) уравнений, описывающая эволюцию заселенностей уровней бихромофора. Эта система линейна в отличие от ранее использованных квадратичных по заселенностям уравнений. Она точно учитывает корреляцию между заселенностями двух мономеров, индуцированную переносом энергии между ними. Найдены стационарные заселенности уровней хромофоров. Показано, что кооперативные процессы, всегда приводящие к обеднению заселенностей первых возбужденных состояний мономеров, могут вызывать как усиление, так и ослабление возбуждения в высшие синглеты.

Оптические явления, включая нелинейные, в хромофорных молекулах весьма разнообразны (см., например, [1-4]) и вызывают большой интерес. Их изучение важно также с прикладной точки зрения, так как хромофоры (молекулы красителей) используются в качестве зондов и меток [5-7], для модификации макромолекул [8], в активных средах лазеров [9] и т. д.

Настоящая работа посвящена теоретическому описанию нелинейных фотопроцессов в бихромофорах — молекулах, содержащих две хромофорные группы. Эти группы, далее называемые мономерами, предполагаются различными в квантово-механическом понимании (их электронные оболочки перекрываются слабо), однако могут безрадиационно обмениваться энергией электронного возбуждения как в первом, так и в высших возбужденных состояниях. Бихромофоры — распространенные объекты. Ими являются димеры молекул красителей, образующиеся в растворах при обычных концентрациях. Такие димеры ограничивают мощность генерации лазеров на красителях [9]. Бихромофоры также возникают при соединении красителей с макромолекулами вследствие положительной кооперативности этого процесса [10]. Кроме того, многие органические молекулы являются бихромофорами (например, [11, 12]).

Специфические для бихромофоров нелинейные явления обусловлены обменом энергией возбуждения между мономерами. В частности, такой обмен приводит к суммированию энергий (кооперативному возбуждению); другой стороной данного процесса является нелинейное тушение — потеря возбуждения мономером-донором энергии. Данные процессы существенно влияют на кинетику нелинейного возбуждения бихромофора.

В данной работе получена система кинетических балансных уравнений, описывающая кинетику нелинейного возбуждения бихромофора с учетом указанных процессов. Определены стационарные заселенности уровней бихромофора. Показано, что кооперативные процессы всегда приводят к депопуляции низших возбужденных синглетов мономеров, однако они могут вызывать как увеличение, так и подавление ступенчатого возбуждения в высшие синглетные состояния. Такое возбуждение может сопровождаться безрадиационным переносом энергии возбуждения на окружающие молекулы [13, 14]. Последний про-

цесс представляет большой интерес, так как происходит, в частности, в мощных лазерах на красителях (перенос энергии на растворитель) [15], при модификации макромолекул [8, 16] и т. д.

Значительный интерес представляет также описание коррелированных флуктуаций заселенностей уровней бихромофора и интенсивности потока флуоресцентных фотонов, чему посвящена [17].

Ф о р м у л и р о в к а м о д е л и и о с н о в н ы е у р а в н е н и я

Сформулируем следующую модель бихромофора. Как известно (см., например, [18-21]), при низких (водородных) температурах в сложных молекулах, являющихся примесями в конденсированной фазе, время дефазировки в электронно-возбужденных состояниях составляет пикосекунды и быстро падает с ростом температуры. Поэтому при комнатных температурах скорость дефазировки значительно превосходит скорости других релаксационных процессов, характерные времена которых порядка нано- или пикосекунд. Отсюда, учитывая квантово-механическую различимость мономеров, заключим, что последние можно считать находящимися в определенных («чистых») состояниях. Заселенности этих состояний найдем из балансных уравнений, которые получим далее.

Обозначим электронные состояния мономеров S_i^I, S_i^{II} , где i — номер уровня (по энергии); верхний индекс идентифицирует мономер в бихромофоре. Рассмотрим следующие процессы. В индивидуальных мономерах учтем радиационные переходы с сечениями σ_{ij}



При $i > j$ (1) описывает радиационное возбуждение, при $i < j$ — индуцированное испускание.

Скорости релаксации по колебательным подуровням $\Gamma_i^{(v)}$ (в электронном состоянии S_i) в соответствии с наблюдаемыми значениями будем считать значительно превосходящими скорости Γ_i релаксации заселенностей электронных состояний. Поэтому распады последних можно считать происходящими из их основных колебательных подуровней



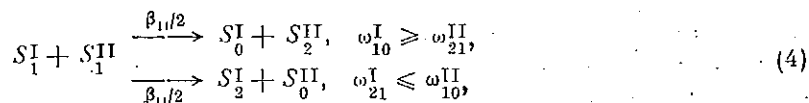
где Γ_{ij} — парциальные скорости, $\Gamma_j = \sum_i \Gamma_{ij}$. Вследствие условия $\Gamma_i^{(v)} \gg \Gamma_i$ возбуждение высших состояний происходит через основные колебательные подуровни низших в каскадных процессах типа (1) $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow S_2$; двухфотонные (не ступенчатые)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

В сложных хромофорных молекулах время жизни первого синглетного состояния Γ_1^{-1} может достигать десятков наносекунд, в то время как высшие электронно-возбужденные состояния распадаются за времена порядка пикосекунды (см., например, [22, 23]). Поэтому можно потребовать, чтобы интенсивность возбуждающего излучения I была не настолько велика, чтобы насытить высшие синглетные состояния (и колебательные подуровни), но достаточной для заселения S_1

$$\Gamma_1 \ll \Gamma_2; \quad \Gamma_1 \ll \sigma_{ij} I \ll \Gamma_i \quad (i \geq 2), \quad \Gamma_k^{(r)} \quad (3)$$

В силу (3) можно ограничиться рассмотрением состояний S_i при $i=0$ (основное), 1, 2; заселением высших уровней можно пренебречь.

Процессы кооперативного возбуждения (одного из мономеров) и нелинейного тушения (другого мономера) описываются константой скорости β_{11} в соответствии с формулой



где указаны также энергетические условия (на частоты 0—0-переходов ω_{ij}), обеспечивающие протекание процессов в указанных направлениях. Эти же условия запрещают процессы, обратные (4). Возможен также резонансный обмен энергией между мономерами

$$S_i^I + S_j^{II} \xrightleftharpoons[\beta_{ji}]{\beta_{ij}} S_j^I + S_i^{II}, \quad i \neq j. \quad (5)$$

Значения констант прямого и обратного обменов удовлетворяют соотношению детального баланса $\beta_{ij}/\beta_{ji} = \exp[(\omega_{ij}^I - \omega_{ij}^{II})/T_0]$, где T_0 — температура. Если бихромофор несимметричен (мономеры не идентичны), то это отношение может быть отлично от единицы. Различием для двух мономеров прочих констант скоростей (1), (2), (4) пренебрежем.

Исходя из сформулированной модели, можно выписать систему кинетических (балансных) уравнений для заселенностей нижних электронных уровней (диагональных элементов матрицы плотности).

Ранее [24, 25] при описании суммирования возбуждения в активированных кристаллах была получена система уравнений для средних заселенностей n_i (состояний S_i) индивидуальных хромофоров. Например, уравнение для n_1 имеет вид [25]

$$\dot{n}_1 = -\Gamma_1 n_1 + \sigma_{10} I n_0 - \beta_{11} n_1^2, \quad (6)$$

где последний член, квадратичный по заселенности, описывает кооперативное возбуждение (нелинейное тушение). Вид нелинейного члена в [25] определяется тем, что вероятность одновременного пребывания двух мономеров в состоянии S_1 представляется как произведение вероятностей n_1 для двух мономеров. Такая факторизация, однако, справедлива только в отсутствие корреляции между заселенностями уровней, что имеет место при низкой скорости кооперативных процессов, т. е. при малых β_{11} . В противном случае процессы миграции энергии индуцируют указанную корреляцию, которая в свою очередь влияет на заселенности и, следовательно, на миграцию. В частности, кооперативное тушение (4) приводит, очевидно, к понижению совместной вероятности пребывания обоих хромофоров в S_1 .

Для точного учета корреляции между заселенностями обоих мономеров выписем систему балансных уравнений для составной частицы — бихромофора. Состояние последнего характеризуется двумя индексами i, j . Заселенность n_{ij} представляет собой вероятность того, что первый мономер находится в состоянии S_i^I , а второй одновременно — в S_j^{II} (т. е. n_{ij} — одновременной коррелятор).

Исходя из баланса переходов, в процессах (1), (2), (4), (5) получим линейную систему кинетических уравнений

$$\dot{n}_{00} = -2\sigma_{10} I n_{00} + (\Gamma_1 + \sigma_{01} I) n_{10}^+ + \Gamma_{02} n_{20}^+, \quad (7)$$

$$\dot{n}_{11} = -2 \left[\Gamma_1 + (\sigma_{01} + \sigma_{21}) I + \frac{\beta_{11}}{2} \right] n_{11} + \sigma_{10} I n_{10}^+ + \Gamma_{12} n_{21}^+, \quad (8)$$

$$\dot{n}_{22} = -2\Gamma_2 n_{22} + \sigma_{21} I n_{21}^+, \quad (9)$$

$$\dot{n}_{01} = -[\Gamma_1 + (\sigma_{01} + \sigma_{10} + \sigma_{21}) I + \beta_{01}] n_{01} + (\Gamma_1 + \sigma_{01} I) n_{11} + \Gamma_{02} n_{21} + \Gamma_{12} n_{02} + \sigma_{10} I n_{00} + \beta_{10} n_{10}, \quad (10)$$

$$\dot{n}_{12} = -[\Gamma_1 + \Gamma_2 + (\sigma_{01} + \sigma_{21}) I + \beta_{12}] n_{12} + \sigma_{21} I n_{11} + \Gamma_{12} n_{22} + \sigma_{10} I n_{02} + \beta_{21} n_{21}, \quad (11)$$

$$\dot{n}_{02} = -(\Gamma_2 + \sigma_{10} I + \beta_{02}) n_{02} + (\Gamma_1 + \sigma_{10} I) n_{12} + \Gamma_{02} n_{22} + \sigma_{21} I n_{01} + \frac{\beta_{11}}{2} n_{11} + \beta_{20} n_{20}, \quad (12)$$

где введено обозначение для симметризованных заселенностей $n_{ij}^+ = (n_{ij} + n_{ji})/(1 + \delta_{ij})$. Еще три уравнения для величин n_{ij} , $i \neq j$, которые необходимы для замкнутости системы, получаются из (10)—(12) перестановкой индексов $i \leftrightarrow j$ у величин n_{ij} и β_{ij} .

Заселенности n_{ij} нормированы условием сохранения числа частиц

$$\sum_{i,j=0}^2 n_{ij} = 1. \quad (13)$$

Сумма в левой части (13) является интегралом системы (7)–(12). Заселенности уровней индивидуальных мономеров n_i^I , n_i^{II} и средняя по мономерам заселенность n_i выражаются через n_{ij} , согласно

$$n_i^I = \sum_{j=0}^2 n_{ij}, \quad n_i^{II} = \sum_{j=0}^2 n_{ji}, \quad n_i = \frac{1}{2} (n_i^I + n_i^{II}). \quad (14)$$

Система (7)–(12) линейна в отличие от приближенных (не учитывающих корреляцию) уравнений [24, 25] для заселенностей индивидуальных хромофоров (ср. с (6)). Однако, как будет видно из результатов настоящей работы, в пределе слабой миграции ($\beta_{11} \ll \Gamma_1$) кооперативные эффекты (возбуждение и тушение) малы, но, поскольку $n_1^2 \approx n_{11}$, они правильно описываются в рамках теории [24, 25].

Для симметризованных заселенностей n_{ij}^+ можно получить замкнутую систему уравнений. Для этого достаточно сложить попарно уравнения для n_{ij} и n_{ji} . Полученная система отличается от (7)–(12) отсутствием членов, пропорциональных вероятностям обмена (5) β_{ij} , $i \neq j$. Таким образом, от последних средние по мономерам заселенности вообще не зависят. Однако при описании переходных процессов (эволюции с заданными начальными условиями), либо при рассмотрении флуктуаций [17] процессы обмена (5) весьма существенны.

Кинетика возбуждения

Система (7)–(12) в рамках рассматриваемой модели точно описывает нелинейные фотопроцессы в бихромофоре, но она сложна для аналитического решения. Однако условие (3) позволяет исключить быстро релаксирующие переменные n_{i2} , n_{2i} и далее получить решаемую в обзорной форме редуцированную систему для величин n_{ij} ($i, j=0,1$).

Рассмотрим кинетику на временах t , значительно превышающих Γ_2^{-1} ; возбуждающее излучение также предположим медленно изменяющимся: $d \ln(I)/dt \ll \Gamma_2$. В таком случае быстро релаксирующие заселенности (n_{ij} при i или j , равном 2) «мгновенно» отслеживают изменения $I(t)$ и медленных переменных n_{ij} ($i, j=0,1$). Тогда в уравнениях (9), (11), (12) правомерно положить $d/dt=0$. Решение получающихся алгебраических уравнений при учете (3) имеет вид

$$n_{22} \approx \frac{\sigma_{21} I}{\Gamma_2} n_{12}^+, \quad (15)$$

$$n_{12} \approx \frac{\Gamma_2 + 2\beta_{21}}{\Gamma_2 + \beta_{12} + \beta_{21}} \frac{\sigma_{21} I}{\Gamma_2} n_{11}, \quad (16)$$

$$n_{02} \approx \frac{\Gamma_2 + 2\beta_{20}}{\Gamma_2 + \beta_{02} + \beta_{20}} \frac{\beta_{11}}{2\Gamma_2} n_{11} + \frac{(\Gamma_2 + \beta_{20}) n_{01} + \beta_{20} n_{10}}{\Gamma_2 + \beta_{02} + \beta_{20}} \frac{\sigma_{21} I}{\Gamma_2}. \quad (17)$$

Выражения для n_{21} , n_{20} получаются из (16), (17) заменой $i \leftrightarrow j$ в n_{ij} и β_{ij} . Хотя заселенности (16), (17) малы (пропорциональны Γ_2^{-1}), пренебречь ими в основных уравнениях нельзя. Учет этих величин необходим для описания процессов заполнения уровней S_0 , S_1 после возбуждения в S_2 (радиационного или кооперативного). Формально данное свойство выражается в компенсации одной степени при подстановке решений (16), (17) в уравнения (7), (8), (10).

Выполняя указанную подстановку, получим искомую редуцированную систему уравнений

$$n_{00} = -2\sigma_{10} I n_{00} + (\Gamma_1 + \bar{\sigma}_1 I) n_{10}^+ + r_0 \beta_{11} n_{11}, \quad (18)$$

$$n_{01} = - \left[\Gamma_1 + \left(\sigma_{10} + \bar{\sigma}_1 + r_1 \frac{\beta_{02}}{\Gamma_2 + \beta_{02} + \beta_{20}} \sigma_{21} \right) I + \beta_{01} \right] n_{01} + \left[\Gamma_1 + \left(1 + \frac{\beta_{20} - \beta_{02}}{\Gamma_2 + \beta_{20} + \beta_{02}} \right) \frac{r_1 \beta_{11}}{2} + \left(\bar{\sigma}_1 + r_0 \frac{\beta_{12} - \beta_{21}}{\Gamma_2 + \beta_{12} + \beta_{21}} \sigma_{21} \right) I \right] n_{11} + \left[\beta_{10} + r_1 \frac{\beta_{20}}{\Gamma_2 + \beta_{02} + \beta_{20}} \sigma_{21} I \right] n_{10} + \sigma_{10} I n_{00}, \quad (19)$$

$$n_{11} = -2 \left(\Gamma_1 + \bar{\sigma}_1 I + \frac{\beta_{11}}{2} \right) n_{11} + \sigma_{10} I n_{10}^+, \quad (20)$$

где введены обозначения для отношений ветвления

$$r_0 = \Gamma_{02}/\Gamma_2, \quad r_1 = \Gamma_{12}/\Gamma_2, \quad r_0 + r_1 = 1 \quad (21)$$

и для сечения депопуляции уровня

$$\bar{\sigma}_1 = \sigma_{01} + r_0 \sigma_{21}. \quad (22)$$

В органических хромофорах спонтанный распад высших синглетов происходит безрадиационным образом в первый синглет (ср., например, с [26]). В терминах отношений ветвления (21) это означает, что $r_0 = 0$. Однако, как показано в [14], безрадиационный перенос энергии возбуждения с высшего комбинирующего синглета S_2 хромофора на растворитель приводит к перенормировке релаксационных констант. В результате величины Γ_{02} и r_0 оказываются ненулевыми. По своему физическому смыслу r_0 есть вероятность переноса энергии с S_2 на растворитель.

Как и ранее, недостающее уравнение для n_{10} получается из (19) перестановкой индексов. Складывая его с (19), получим

$$n_{10}^{\dagger} = -[\Gamma_1 + (\tau_{10} + \bar{\sigma}_1) I] n_{10}^{\dagger} + 2 \left(\Gamma_1 + r_1 \frac{\beta_{11}}{2} + \bar{\sigma}_1 I \right) n_{11} + 2 \tau_{10} I n_{00}. \quad (23)$$

Уравнение (23) совместно с (18), (20) образует замкнутую редуцированную систему уравнений для симметризованных заселенностей n_{ij}^{\dagger} (по определению, $n_{ii}^{\dagger} = n_{ii}$). Эта система не содержит, как и должно быть (см. ранее), вероятностей обмена возбуждениями (5).

Рассмотрим (квази) стационарное возбуждающее излучение, интенсивность которого $I(t)$ изменяется на временах, больших, чем Γ_1^{-1} . Тогда в уравнениях (18), (20), (23) можно пренебречь временными производными. Решение получающихся алгебраических уравнений выражается через мгновенное значение интенсивности I в виде

$$n_{00} = \frac{1}{Z} \left[(\Gamma_1 + \bar{\sigma}_1 I) \left(\Gamma_1 + \bar{\sigma}_1 I + \frac{\beta_{11}}{2} \right) + r_0 \frac{\beta_{11}}{2} \tau_{10} I \right], \quad (24)$$

$$n_{11} = \frac{1}{Z} (\tau_{10} I)^2, \quad (25)$$

где
$$n_{10}^{\dagger} = \frac{1}{Z} \tau_{10} I \left(\Gamma_1 + \bar{\sigma}_1 I + \frac{\beta_{11}}{2} \right), \quad (26)$$

$$Z = (\tau_{10} + \bar{\sigma}_1)^2 (I^2 + 2I_s I) + \Gamma_1 \left(\Gamma_1 + \frac{\beta_{11}}{2} \right) \quad (27)$$

и введена характерная насыщающая интенсивность излучения

$$I_s = \left\{ \Gamma_1 (\tau_{10} + \bar{\sigma}_1) + \frac{1}{4} \beta_{11} [\tau_{10} (2 + r_0) + \bar{\sigma}_1] \right\} (\tau_{10} + \bar{\sigma}_1)^{-2}. \quad (28)$$

Формулы (24)–(26) дают искомое решение задачи о кинетике возбуждения бихромофора. Отсюда, согласно (14), найдем среднюю по мономерам заселенность первого уровня

$$n_1 = \frac{1}{Z} \tau_{10} I \left[\Gamma_1 + (\tau_{10} + \bar{\sigma}_1) I + \frac{\beta_{11}}{2} \right] \quad (29)$$

и с помощью (15)–(17) заселенность второго

$$n_2 = \frac{1}{Z} \frac{\sigma_{10} \tau_{21} I^2}{\Gamma_2} \left[(\tau_{10} + \bar{\sigma}_1) I + \Gamma_1 + \frac{\beta_{11}}{2} \left(1 + \frac{\sigma_{10}}{\sigma_{21}} \right) \right]. \quad (30)$$

Из (29) можно видеть, что всегда имеет место тушение S_1 вследствие кооперативных процессов (n_1 падает с ростом β_{11}). Принципиально другая ситуация следует из (30) для S_2 . Кооперативные процессы приводят к подавлению нелинейного возбуждения (уменьшению n_2) при интенсивностях $I > I_c = \Gamma_1 / (\sigma_{21} - \sigma_{10} - \sigma_{01})$, если $\sigma_{21} > \sigma_{10} + \sigma_{01}$. При невыполнении последнего условия или при низких интенсивностях ($I < I_c$) n_2 растет с β_{11} .

Поведение заселенностей уровней при произвольных насыщениях может быть прослежено с помощью результатов численных расчетов (рис. 1–3),

в которых положено $r_0=0$, $\bar{\sigma}_1=0$. Данные предположения приняты лишь для простоты и не влияют на качественные выводы. Условие $r_0=0$ означает пренебрежение переносом энергии с S_2 на растворитель (ср. с обсуждением после (22)). Справедливость уравнения $\bar{\sigma}_1=0$ предполагает также малость σ_{01} , что

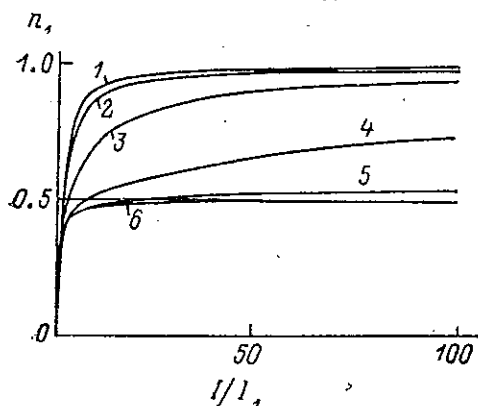


Рис. 1. Заселенность первого уровня n_1 как функция относительной интенсивности излучения I/I_1 .

Нормировочная константа $I_1=\Gamma_1/\sigma_{10}$. Для кривых 1-6 отношение $\beta_{11}/\Gamma_1=0, 1, 10, 100, 1000$ и $10\ 000$ соответственно.

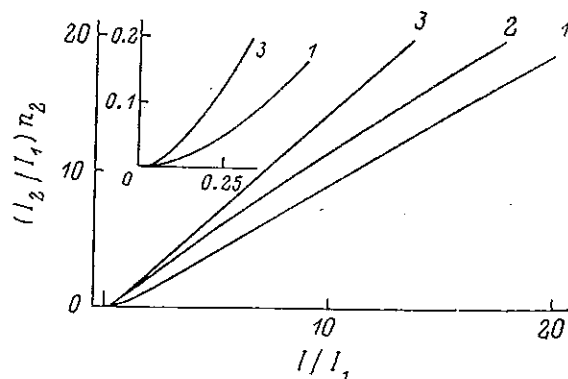


Рис. 2. Нормированная заселенность второго уровня I_2n_2/I_1 как функция относительной интенсивности, построенная для $\sigma_{10}/\sigma_{21}=2.0$.

На вставке — начальные участки кривых. Нормировочная константа $I_2=\Gamma_2/\sigma_{21}$. Для кривых 1-3 отношение $\beta_{11}/\Gamma_1=0, 10, 10\ 000$ соответственно.

выполняется, если возбуждение производится вне полосы флуоресценции мономеров.

На рис. 1 приведены зависимости заселенности первого уровня от интенсивности излучения. В соответствии с указанным наблюдается кооперативное нелинейное тушение S_1 (n_1 падает с ростом β_{11} , причем наиболее сильно при конечных насыщениях). При предельно больших насыщениях $n_1 \rightarrow 1$. Видна также область промежуточной асимптотики (см. кривые 5, 6): при $\Gamma_1 \ll \ll \sigma_{10}I \ll \beta_{11}$ заселенность $n_1 \approx 1/2$, т. е. возбужден только один мономер из пары, одновременное возбуждение обоих мономеров быстро тушится.

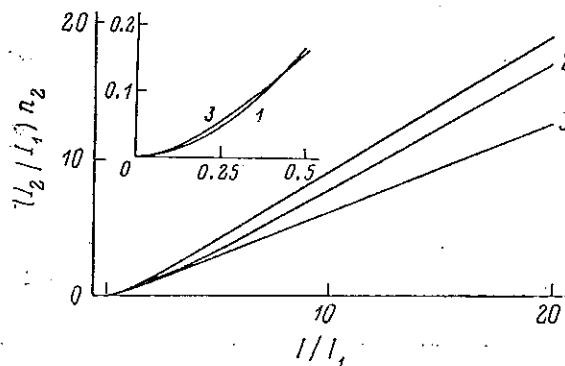


Рис. 3. То же, что и на рис. 2, но вычислено при значении $\sigma_{10}/\sigma_{21}=0.3$.

Зависимости заселенности высшего состояния S_2 от интенсивности возбуждающего излучения для случая $\sigma_{10} > \sigma_{21}$ приведены на рис. 2 и для противоположного случая на рис. 3. Как видно из сравнения этих рисунков (ср. также с обсуждением после (30)), при малых интенсивностях кооперативные процессы всегда усиливают возбуждение в S_2 ; в условиях насыщения они могут как увеличивать n_2 (рис. 2), так и уменьшать его (рис. 3).

Обсуждение

Кратко подытожим основные принципы и результаты настоящей работы. Для димера хромофоров (бихромофора) рассмотрены нелинейное (ступенчатое) возбуждение и кооперативные процессы (суммирование возбуждения двух мономеров на одном из них и сопровождающее его тушение возбуждения), а также обмен энергией между мономерами. При реалистических предположениях относительно скоростей релаксации получена система балансных уравнений (7)–(12), которая линейна в отличие от ранее использованных квадратичных по заселенностям уравнений [24, 25]. Система (7)–(12) точно учитывает корреляцию заселенностей двух мономеров, индуцированную переносом энергии между ними и, в свою очередь, влияющую (самосогласованно) на этот перенос.

Получены стационарные значения заселенностей (15)—(17), (24)—(30), см. также рис. 1—3, которые являются важными характеристиками. В частности, интенсивность флуоресценции пропорциональна n_1 (29). Скорости фотохимических превращений, происходящих из высоковозбужденных состояний (например, реакций, обусловленных переносом энергии двухквантового возбуждения [13, 14]), пропорциональны n_2 (30). Величина n_{11} (25) описывает одновременную корреляцию заселенностей мономеров, обсуждавшуюся ранее. Найденные решения существенно зависят от константы скорости кооперативных процессов β_{11} (4). Нелинейное тушение (уменьшение n_1 с ростом β_{11}) является одним из каналов диссипации, ограничивающей мощность лазеров на красителях (лазерные красители в растворах заметно димеризуются [9]).

Кооперативные процессы могут как усиливать, так и подавлять возбуждение в S_2 . Физическая причина этого подавления ясна: кооперативное возбуждение в отличие от радиационного приводит не только к заселению уровня S_2 , но и к опустошению S_1 и таким образом препятствует заселению S_2 в последующем. Суммирование возбуждений способствует увеличению n_2 только в том случае, когда радиационный канал возбуждения в S_2 малоэффективен (при малом насыщении или малом сечении радиационного возбуждения, т. е. при $\sigma_{21} < \sigma_{10} + \sigma_{01}$). Отметим, что, насколько нам известно, ранее кооперативного ослабления нелинейного возбуждения не отмечалось (ср. с [24, 25]).

Авторы благодарны С. Г. Раутиану за полезные обсуждения.

Литература

- [1] Birks J. B. *Photophysics of Aromatic Molecules*. N. Y., 1970.
- [2] *Organic Molecular Photophysics* / Ed. by J. B. Birks. V. 1. London, 1973.
- [3] *Laser Spectroscopy II* / Ed. by S. Haroche. N. Y., 1975.
- [4] *Advances in Laser Chemistry* / Ed. by F. H. Zewail. N. Y., 1978.
- [5] Борисова О. Ф., Суровая А. Н. — В кн.: *Итоги науки и техники. Молекулярная биология*. М., 1973, т. 1, с. 150.
- [6] Fromherz P. — *Chem. Phys. Lett.*, 1984, v. 109, N 4, p. 407—412.
- [7] Sahar E., Latt S. — *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 1978, v. 75, N 11, p. 5650—5654.
- [8] Benimetskaya L. Z., Bulyshev N. V., Kozionov A. L., Lebedev A. V., Nesterikhin Yu. E., Novozhilov S. Yu., Raution S. G., Stockmann M. I. — *FEBS Lett.*, 1983, v. 163, N 1, p. 144—149.
- [9] Дрексейдж К. — В кн.: *Лазеры на красителях* / Под ред. Ф. П. Шефера. М., 1976.
- [10] Борисова О. Ф., Тумерман Л. А. — *Биофизика*, 1965, т. 10, № 1, с. 32—36.
- [11] Mugnier J., Valeur B., Gratton E. — *Chem. Phys. Lett.*, 1985, v. 119, N 2, 3, p. 217—223.
- [12] Ebata T., Suzuki Y., Nikami N., Miyashi T., Ito M. — *Chem. Phys. Lett.*, 1984, v. 110, N 6, p. 597—602.
- [13] Stockmann M. I. — *Phys. Lett.*, 1980, v. 76A, 72, p. 191—193.
- [14] Штокман М. И. — *ЖЭТФ*, 1984, т. 87, № 71, с. 84—99.
- [15] Ермолаев В. Л., Крашенинников А. А., Шабля А. В. — *ДАН СССР*, 1979, т. 248, № 2, с. 389—392.
- [16] Штокман М. И., Пархоменко А. И. — В кн.: *Тр. VI Вавиловской конф. по нелинейной оптике*. Новосибирск, 1979, ч. 2, с. 85—90.
- [17] Маркель В. А., Штокман М. И. — *Опт. и спектр.*, 1988, т. 65, в. 6, с. 1258.
- [18] Hochstrasser R. M. — In: *Advances in Laser Chemistry*. Springer, 1978, p. 98—107.
- [19] De Silvestry S., Weiner A. M., Fujimoto J. G., Ippen E. P. — *Chem. Phys. Lett.*, 1984, v. 112, N 3, p. 195—200.
- [20] Molenkama L. W., Wiersma D. A. — *J. Chem. Phys.*, 1985, v. 83, N 1, p. 1—9.
- [21] Walsh C. A., Berg M., Naramsimhan L. R., Fayer M. D. — *Chem. Phys. Lett.*, 1986, v. 130, N 1, 2, p. 6—11.
- [22] Sahar E., Wieder I. — *Chem. Phys. Lett.*, 1973, v. 23, p. 518—521.
- [23] Boens N., Van den Zegel M., de Schryver F. C. — *Chem. Phys. Lett.*, 1984, v. 111, N 4, 5, p. 340—346.
- [24] Овсянкин В. В., Феофилов П. П. — В кн.: *Нелинейная оптика*. Новосибирск, 1968, с. 293.
- [25] Овсянкин В. В. — *Опт. и спектр.*, 1970, т. 28, в. 1, с. 206—208.
- [26] Sahar E., Treves D. — *IEEE J. Quant. Electron.*, 1977, v. QE-13, N 12, p. 962—967.

Поступило в Редакцию 27 ноября 1987 г.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] J. B. Birks. *Photophysics of Aromatic Molecules*. // Wiley, N.Y., 1970.
- [2] *Organic Molecular Photophysics*, v.1. // Ed. by J. B. Birks. Wiley, London, 1973.
- [3] *Laser Spectroscopy II* // Ed. by J. B. Haroche. Springer, N.Y., 1975.
- [4] *Advances in Laser Chemistry* // Ed. by F. H. Zewail. Springer, N.Y., 1978.
- [5] О. Ф. Борисова, А. Н. Суrowая. В кн.: *Итоги науки и техники. Молекулярная биология*. // Москва, 1973. с. 150.
- [6] P. Fromherz. *Chem. Phys. Lett.*, v. 109, N 4, p. 407-412, 1984.
- [7] E. Sahar, S. Latt. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, v. 75, N 11, p. 5650-5654, 1978.
- [8] L. Z. Benimetskaya, N. V. Bulychev, A. L. Kozionov, A. V. Lebedev, Yu. E. Nesterikhin, S. Yu. Novozhilov, S. G. Rautian, M. I. Stockman. *FEBS Lett.*, v. 163, N 1, p. 144-149, 1983.
- [9] К. Дрексейдж. В кн.: *Лазеры на кристаллах* // Под ред. Ф. П. Шефера. Москва, 1976.
- [10] О. Ф. Борисова, Л. А. Тумерман. *Биофизика*, т. 10, № 1, с. 32-36, 1965.
- [11] J. Mugnier, B. Valeur, E. Gratton. *Chem. Phys. Lett.* v. 119, N 2-3, p. 217-223, 1985.
- [12] T. Ebata, Y. Suzuki, N. Nikami, T. Miyashi, M. Ito. *Chem. Phys. Lett.*, v. 110, N 6, p. 597-602, 1984.
- [13] M. I. Stockman. *Phys. Lett.*, v. 76A, N 72, p. 191-193, 1980.
- [14] М. И. Штокман. *ЖЭТФ*, т. 87, № 71, с. 84-89, 1984.
- [15] В. Л. Ермолаев, А. А. Крашенников, А. В. Шапля. *ДАН СССР*, т. 248, № 2, с. 389-392, 1979.
- [16] М. И. Штокман, А. И. Пархоменко. В кн.: *Труды VI Ваиловской конф. по нелинейной оптике, ч. 2* // Новосибирск, 1979. с. 85-90.
- [17] В. А. Маркель, М. И. Штокман. *Оптика и Спектроскопия*, т. 65, № 6, с. 1258-1262, 1988.
- [18] R. M. Hochstrasser. In: *Advances in Laser Chemistry* // Springer, 1978. p. 98-108.
- [19] S. de Silvestry, A. M. Weiner, J. G. Fujimoto, E. P. Ippen. *Chem. Phys. Lett.*, v. 112, N 3, p. 195-200, 1984.
- [20] L. W. Molenkama, D. A. Wiersma. *J. Chem. Phys.* v. 83, N 1, p. 1-9, 1985.
- [21] C. A. Walsh, M. Berg, L. R. Naramsimhan, M. D. Fayer. *Chem. Phys. Lett.*, v. 130, N 1-2, p. 6-11, 1986.
- [22] E. Sahar, I. Wieder. *Chem. Phys. Lett.*, v. 23, p. 518-521, 1973.
- [23] N. Boens, M. van den Zegel, F. C. de Schryver. *Chem. Phys. Lett.*, v. 111, N 4-5, p. 340-346, 1984.
- [24] В. В. Овсянкин, П. П. Феофилов. В кн.: *Нелинейная оптика* // Новосибирск, 1968. с. 293.
- [25] В. В. Овсянкин. *Оптика и Спектроскопия*, т. 28, № 1, с. 206-208, 1970.
- [26] E. Sahar, D. Treves. *IEEE J. Quant. Electron.*, v. QE-13, N 12, p. 962-967, 1977.