

Нелинейные фотопроцессы в бихромофорах. II. Коррелированные флуктуации заселенностей и интенсивности флуоресценции

В. А. Маркель, М. И. Штокман

Оптика и Спектроскопия, т. **65**, № 6, стр. 1258-1262, 1988

Поступило в редакцию 27 ноября 1987 г.

Рассмотрены стационарные флуктуации в бихромофоре (молекуле, содержащей две хромофорные группы), сопровождающие его нелинейное возбуждение. Описаны коррелированные флуктуации заселенностей уровней двух мономеров, составляющих бихромофор, а так же потока испущенных им флуоресцентных фотонов. Флуктуации заселенностей измеримы в экспериментах по квазиупругому рассеянию частиц, а так же по комбинационному рассеянию пробного излучения. Такие эксперименты позволяют получить информацию о скоростях безрадиационного обмена энергией между мономерами. Корреляция фотонов имеет характер антигруппировки и обуславливает их субпуассоновскую статистику. Она содержит информацию о кооперативном возбуждении (нелинейном тушении) в бихромофоре.

УДК 530.182 : 535.372 : 539.19

НЕЛИНЕЙНЫЕ ФОТОПРОЦЕССЫ В БИХРОМОФОРАХ

II. КОРРЕЛИРОВАННЫЕ ФЛУКТУАЦИИ ЗАСЕЛЕННОСТЕЙ И ИНТЕНСИВНОСТИ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ

Маркель В. А., Штокман М. И.

Рассмотрены стационарные флуктуации в бихромофоре (молекуле, содержащей две хромофорные группы), сопровождающие его нелинейное возбуждение. Описаны коррелированные флуктуации заселенностей уровней двух мономеров, составляющих бихромофор, а также потока испущенных им флуоресцентных фотонов. Флуктуации заселенностей измеримы в экспериментах по квазиупругому рассеянию частиц, а также по комбинационному рассеянию пробного излучения. Такие эксперименты позволяют получить информацию о скоростях безрадиационного обмена энергией между мономерами. Корреляция фотонов имеет характер антигруппировки и обуславливает их субпуассоновскую статистику. Она содержит информацию о кооперативном возбуждении (нелинейном тушении) в бихромофоре.

В [1] рассмотрено нелинейное оптическое возбуждение бихромофора — молекулы, содержащей две хромофорные группы. Получены кинетические (балансные) уравнения и с их помощью найдены средние значения заселенностей.

Настоящая работа посвящена теоретическому описанию стационарных (т. е. при неизменных условиях возбуждения) флуктуаций в ансамбле бихромофорных молекул. Указанные флуктуации обусловлены случайностью переходов между уровнями (кинетические уравнения описывают только вероятности переходов, не детерминируя их). Вследствие обмена возбуждениями флуктуации заселенностей каждого из мономеров в бихромофоре являются коррелированными. Определена автокорреляционная функция флуктуаций интенсивности флуоресценции. Предсказывается эффект антигруппировки и субпуассоновская статистика фотонов.

Коррелированные стационарные флуктуации заселенностей

Поскольку n_{11} — вероятность того, что оба мономера бихромофора находятся в низших возбужденных состояниях S_1 , то из стационарных решений кинетических уравнений (1.25), (1.29) можно найти (одновременной) фактор корреляции заселенностей этих состояний¹

$$K \equiv \frac{n_{11} - n_1^2}{n_1^2} = - \frac{\beta_{11}}{2} \frac{\Gamma_1 + \frac{\beta_{11}}{2} + [r_0(\sigma_{21} - \sigma_{10}) + \sigma_{01}] I}{\left[\Gamma_1 + \frac{\beta_{11}}{2} + (\sigma_{10} + \sigma_{11}) I \right]^2} \quad (1)$$

Отсюда видно, что при $I < [\Gamma_1 + (\beta_{11}/2)] / [r_0(\sigma_{10} - \sigma_{21}) - \sigma_{01}]$ имеет место антикорреляция заселенностей, в противном — положительная корреляция. Если $r_0(\sigma_{10} - \sigma_{21}) - \sigma_{01} \leq 0$, то $K < 0$ при всех I . Корреляция заселенностей и перенос энергии возбуждения между мономерами самосогласованно определяют друг друга [1].

Для описания динамики флуктуаций введем «микроскопические заселенности» — функции $v_{ij}(t)$ — следующим образом: $v_{ij}(t) = 1$, если в момент

* Мы используем все обозначения [1]. Ссылка (1.25) обозначает формулу (25) в [1] и т.д.

времени t первый мономер в данном бихромоморе находится в состоянии S_1^I , а второй — в S_1^{II} , в противном случае $v_{ij}(t)=0$. Заселенность n_{ij} и корреляционная функция заселенностей бихромомора $P_{ij}^{kl}(\tau)$ выражаются как средние по ансамблю

$$n_{ij} = \langle v_{ij}(t) \rangle, \quad P_{ij}^{kl}(\tau) = \langle v_{ij}(t) v_{kl}(t + \tau) \rangle = \langle v_{ij}(0) v_{kl}(\tau) \rangle. \quad (2)$$

Функция $P_{ij}^{kl}(\tau)$ (2) есть совместная вероятность того, что бихромомор в момент времени $t=0$ находится в состоянии (i, j) и $t=\tau$ в состоянии (k, l) . При $\tau > 0$ $P_{ij}^{kl}(\tau)$ по верхней паре индексов удовлетворяет системе кинетических уравнений (1.18)—(1.20), а нижняя пара индексов задает начальные

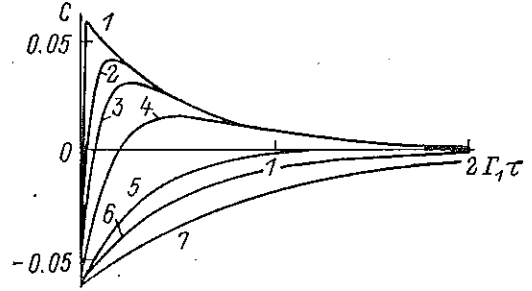


Рис. 1. Неприводимая корреляционная функция заселенностей первых уровней $C(\tau)$ (5).

Построена для симметричного бихромомора при относительной интенсивности $I/I_1=0.5$; $r_0=0$, $\bar{\sigma}_1=0$ в пределе $\beta_{11} \gg \Gamma_1$. Значения относительной скорости переноса возбуждения $\beta_{10}/\Gamma_1=100, 10, 5, 2, 0.5, 0.25, 0$ (кривые 1—7).

условия: $P_{ij}^{kl}(0) = \delta_{ik} \delta_{jl} n_{ij}$. Из этих свойств следует, что $P_{ij}^{kl}(\tau)$ пропорциональна функции Грина G_{ij}^{kl} системы (1.18)—(1.20)

$$P_{ij}^{kl}(\tau) = n_{ij} G_{ij}^{kl}(\tau), \quad G_{ij}^{kl}(0) = \delta_{ik} \delta_{jl}. \quad (3)$$

Соотношения (3) являются выражением принципа Онзагера. Они в принципе решают задачу описания динамики коррелированных флуктуаций.

Введем микроскопические заселенности v_1^I, v_1^{II} уровней отдельных хромоморов $v_1^I = \sum_{i=0}^2 v_{1i}$, $v_1^{II} = \sum_{i=0}^2 v_{i1}$, через которые выражаются взаимокорреляционная функция флуктуаций заселенности уровней мономеров $C(\tau)$ и аналогичная автокорреляционная функция $\tilde{C}(\tau)$

$$C(\tau) = \langle v_1^I(0) v_1^{II}(\tau) \rangle - n_1^2 = \sum_{i,j=0}^1 P_{j1}^{i1}(\tau) - n_1^2, \\ \tilde{C}(\tau) = \langle v_1^I(0) v_1^I(\tau) \rangle - n_1^2 = \sum_{i,j=0}^1 P_{j1}^{i1}(\tau) - n_1^2. \quad (4)$$

В (4) опущены малые вклады, связанные с заселением уровней S_2 .

Выражение для функций Грина в (3) весьма громоздко. Рассматривая для простоты симметричный бихромомор в предельном случае сильных кооперативных процессов ($\beta_{11} \gg \Gamma_1$, $\sigma_{10}L$) и быстрого распада уровня S_2 ($\beta_{20}, \beta_{21} \ll \Gamma_2$), получим

$$C(\tau), \tilde{C}(\tau) = \frac{n_1}{2} \exp\{-[\Gamma_1 + (\sigma_{10} + \bar{\sigma}_1)I]\tau\} \times \\ \times [\mp \exp(-2\beta_{01}\tau) + (1 - 2n_1) \exp(-(1 + r_0)\sigma_{10}I\tau)], \quad (5)$$

где плюс относится к $\tilde{C}(\tau)$, минус — к $C(\tau)$; n_1 дается (1.29).

На рис. 1 показано поведение взаимокорреляционной функции $C(\tau)$ (5) при различных значениях скорости обмена возбуждением $\beta_{10} = \beta_{01}$ (1.5). При малых временах задержки τ всегда наблюдается антикорреляция заселенностей (ср. с (1)), которая объясняется кооперативным тушением. Последнее (в рассматриваемых условиях) приводит к тому, что один из двух мономеров, находящихся на уровнях S_1 , возбуждается в состояние S_2 , откуда сразу возвращается в S_1 , другой переходит на S_0 . Таким образом, заселенности уровней разных мономеров флуктуируют в противофазе. Смена знака корреляции с ростом τ объясняется тем, что заселенность с одного мономера вследствие процессов обмена (1.5) переносится на другой мономер. В отличие от кросс-корреляционной функции $C(\tau)$ автокорреляционная функция $\tilde{C}(\tau)$ (5) положительна и монотонно убывает по τ .

Ф л у к т у а ц и и и н т е н с и в н о с т и ф л у о р е с ц е н ц и и и с у б п о а с с о н о в с к а я с т а т и с т и к а ф о т о н о в

Для определенности рассмотрим интегральную по мономерам флуоресценцию. Будем считать, что спектральная ширина $\Delta\omega$ флуоресценции достаточно велика (много больше $\Gamma_1, \sigma_{10}J$). Тогда при характерных для данной работы временах можно пренебречь когерентными (гауссовскими) флуктуациями числа фотонов, корреляционное время которых $1/\Delta\omega$. Гауссовские флуктуации элиминируются также, если площадь фотодетектора значительно превосходит площадку когерентности. Рассмотрим негауссовские флуктуации (их свойства см., например, в [2]), связанные с конечным числом излучателей.

Пусть $J(t)$ — поток фотонов (число квантов, попадающих на фотодетектор в единицу времени). Нормированная автокорреляционная функция потока фотонов $g(\tau)$ в условиях негауссовских флуктуаций выражается через такую же

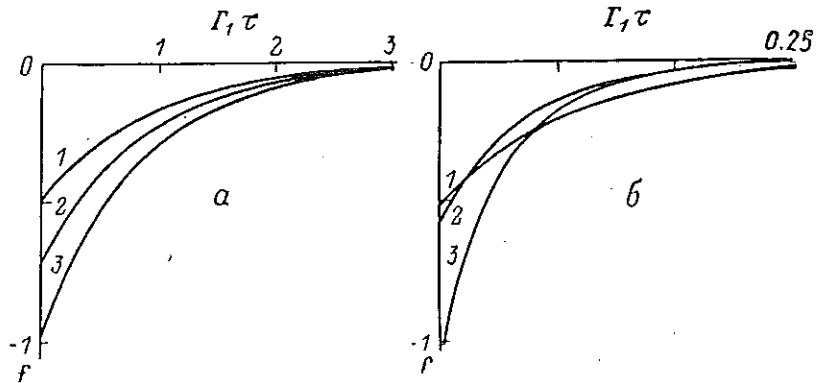


Рис. 2. Неприводимая нормированная корреляционная функция потока флуоресцентных фотонов $f(\tau)$ (6), (8): а — относительная интенсивность возбуждающего излучения $I/I_1=0.1$, $\beta_{11}/\Gamma_1=0, 1, 100$ (кривые 1—3); б — $I/I_1=10$, $\beta_{11}/\Gamma_1=0, 10, 1000$ (кривые 1—3).

функцию для величины $J_1(t)$ — потока фотонов на фотодетекторе, испущенных одной частицей (бихромофором)

$$g(\tau) \equiv \frac{\langle J(0)J(\tau) \rangle - \langle J \rangle^2}{\langle J \rangle^2} = \frac{f(\tau)}{N}, \quad f(\tau) = \frac{\langle J_1(0)J_1(\tau) \rangle - \langle J_1 \rangle^2}{\langle J_1 \rangle^2}, \quad (6)$$

где N — число бихромофоров, от которых регистрируется излучение. Среднее значение потока выражается как $\langle J_1 \rangle = 2\delta Q\Gamma_1 n_1$, где Q — квантовый выход флуоресценции; δ — геометрический фактор (доля полного числа фотонов, попадающих на фотодетектор).

Автокорреляционная функция потока фотонов имеет вид

$$F(\tau) \equiv \langle J_1(0)J_1(\tau) \rangle = (\delta Q\Gamma_1)^2 \{ n_{10}^{\dagger} [\dot{G}_{00}^{10}(\tau) + 2\dot{G}_{00}^{11}(\tau)] + 2n_{11} [\dot{G}_{10}^{10}(\tau) + 2\dot{G}_{10}^{11}(\tau)] \}, \quad (7)$$

где \dot{G}_{ij}^{kl} — функция Грина симметризованной системы (1.18), (1.20), (1.23); см. обсуждение.

Рассмотрим, например, член в (7), пропорциональный $\dot{G}_{00}^{10}(\tau)$. Он выражается в виде произведения следующих вероятностей: нахождения в исходный момент времени в начальном состоянии $(1, 0)$ (фактор n_{10}^{\dagger}); излучения при $t=0$ регистрируемого фотона ($\delta Q\Gamma_1$), после чего бихромофор оказывается в состоянии $(0, 0)$; перехода к моменту времени $t=\tau$ в состояние $(1, 0)$ (вероятность дается функцией Грина $\dot{G}_{00}^{10}(\tau)$); излучения фотона в конечный момент времени ($\delta Q\Gamma_1$). Остальные вклады в (7) аналогичны, они представляют собой члены суммирования по начальным и промежуточным состояниям.

По структуре (7) существенно отличается от корреляционной функции заселенностей (4), что связано с изменением состояния бихромофора в результате излучения фотона. От скоростей процессов (1.5) функция (7) не зависит, поскольку обмен энергией не меняет интенсивности флуоресценции. Если пренебречь кооперативными процессами (положить $\beta_{11}=0$), то (7) согласуется с результатами [3].

Для простоты рассмотрим случай $r_0=0$, $\bar{\sigma}_1=0$ и из (7) получим

$$\frac{F(\tau)}{(\delta Q \Gamma_1)^2} = (2n_1)^2 + [2n_{11} - (2n_1)^2] \frac{e^{\lambda_+ \tau} + e^{\lambda_- \tau}}{2} - \left\{ (\Gamma_1 + \sigma_{10} I + \beta_{11}) \left[\frac{(n_{10}^+)^2}{2} - n_{11} (n_{11} + n_{00}) \right] + 2n_1 n_{11} (\Gamma_1 + \sigma_{10} I) \right\} \frac{e^{\lambda_+ \tau} - e^{\lambda_- \tau}}{\lambda_+ - \lambda_-}, \quad (8)$$

где λ_{\pm} — собственные значения системы (1.18), (1.20), (1.23),

$$\lambda_{\pm} = -\frac{1}{2} \left\{ 3(\Gamma_1 + \sigma_{10} I) + \beta_{11} \mp \sqrt{(\Gamma_1 + \sigma_{10} I)^2 + 2\beta_{11} (\Gamma_1 - \sigma_{10} I + \frac{\beta_{11}}{2})} \right\}. \quad (9)$$

На рис. 2 приведены нормированные автокорреляционные функции $f(\tau)$, вычисленные согласно (6)–(8). Видно, что во всех случаях наблюдается отрицательная корреляция (антигруппировка фотонов). Этим корреляция фотонов принципиально отличается от корреляции заселенностей излучающих уровней (ср. с рис. 1 и его обсуждением).

При малых временах τ или низких интенсивностях (рис. 2, а) кооперативные про-

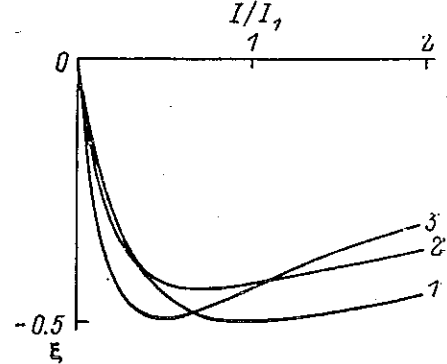


Рис. 3. Параметр субпуассоновской статистики флуоресценции ξ как функция относительной интенсивности возбуждающего излучения.

Значения $\beta_{11}/\Gamma_1 = 0, 1, 100$ (кривые 1–3).

цессы усиливают антигруппировку, поскольку препятствуют независимому излучению двух фотонов мономерами бихромофора, а для последовательного излучения двух фотонов одним мономером требуется время (большое при малых I) на его повторное возбуждение. В случае конечных насыщений (рис. 2, б) кооперативные процессы при относительно больших временах вызывают ослабление антигруппировки фотонов, поскольку уменьшают их корреляционное время.

Антигруппировка фотонов (наличие отрицательной корреляции (6), (8), см. также рис. 2) означает, что после излучения фотона имеется «мертвое время», в течение которого понижена вероятность испускания второго фотона (ср. с модельными экспериментами [4]). Такая статистика фотонов характеризуется дисперсией, меньшей, чем для пуассоновского распределения, и называется субпуассоновской.

Пусть M — число фотонов, попавших на фотодетектор за время выборки T . Дисперсия $\langle \Delta M^2 \rangle$ выражается через автокорреляционную функцию потока фотонов (6) (см., например, [5])

$$\langle \Delta M^2 \rangle = \langle M \rangle (1 + \xi), \quad \xi = 2 \frac{\langle J_1 \rangle}{T} \int_0^T dt' \int_0^{T-t'} f(t) dt. \quad (10)$$

Поскольку $f(\tau) < 0$ (антигруппировка) то, очевидно, $\xi < 0$, т. е. дисперсия числа фотонов действительно меньше, чем для пуассоновского потока. Соответствующий параметр для фотоотчетов получается домножением ξ (10) на квантовый выход фотокатода.

Предполагая $T \gg \Gamma_1^{-1}$, найдем $\xi = 4\delta Q \Gamma_1 n_1 \int_0^\infty f(t) dt$. Используя (9), (10), (6),

получим отсюда замкнутое выражение для параметра ξ через средние заселенности (1.24)–(1.28)

$$\xi = \frac{\delta Q \Gamma_1}{2n_1 [2(\Gamma_1 + \sigma_{10} I)^2 + \beta_{11} (\Gamma_1 + 2\sigma_{10} I)]} \left\{ (n_{11} - 2n_1^2) [3(\Gamma_1 + \sigma_{10} I) + \beta_{11}] - (\Gamma_1 + \sigma_{10} I + \beta_{11}) \left[\frac{(n_{10}^+)^2}{2} - n_{11} (n_{00} + n_{11}) \right] - 2n_1 n_{11} (\Gamma_1 + \sigma_{10} I) \right\}. \quad (11)$$

Поведение ξ как функции насыщения при разных значениях скорости β_{11} проиллюстрировано на рис. 3. Видно, что при малых интенсивностях кооперативные процессы приводят к значительному относительному увеличению $|\xi|$ (при этом, однако, $|\xi|$ не велико). С ростом $I\xi$ увеличивается по модулю, достигая максимума при конечных значениях I , тем меньше, чем больше β_{11} . Максимальное значение $|\xi|$ равно $1/2$ в отсутствие кооперативных процессов ($\beta_{11}=0$); оно стремится к $1/2$ и в случае очень сильной кооперативности ($\beta_{11} \gg \Gamma_1$) и несколько меньше $1/2$ при промежуточных значениях β_{11} . При высоких интенсивностях $|\xi|$ стремится к нулю, причем кооперативные процессы уменьшают $|\xi|$, т. е. пуассонизируют поток фотонов.

Ранее в [6] высказывалось предположение, что кооперативное тушение в системе хромофоров всегда приводит к более выраженной субпуассоновской статистике (увеличению $|\xi|$). Приведенные результаты показывают, что для бихромофоров указанное предположение справедливо только при малых интенсивностях излучения. Укажем, что в [6] использовалась квадратичная аппроксимация, равносильная пренебрежению корреляцией заселенностей мономеров. Эта аппроксимация, конечно, более реалистична для системы многих хромофоров, чем для бихромофора.

Обсуждение

Кратко подытожим основные принципы и результаты настоящей работы.

Стационарные флуктуации заселенностей и потока фотонов флуоресценции характеризуются парными корреляционными функциями (см. (4), (5) и (6) — (8), а также рис. 1—3). Корреляция фотонов носит характер антигруппировки; она обуславливает также их субпуассоновскую статистику. Функция корреляции флуоресцентных фотонов (6) и дисперсия их числа (10) непосредственно измеримы методами фотон-корреляционной спектроскопии (см., например, [2, 7]). Они несут информацию, в частности о константе скорости кооперативных процессов и о релаксационных константах хромофоров.

Корреляция заселенностей мономеров не сводится к корреляции фотонов (ср. (4) и (7)), поскольку процесс излучения изменяет состояние бихромофора. Отсюда ясно, что корреляция заселенностей может быть измерена только с помощью маловозмущающих эффектов. К числу таковых относится квазиупругое рассеяние пробных частиц, например фотонов, нейтронов или медленных электронов. Функция автокорреляции потока рассеянных частиц определяется динамическим формфактором $S_q(t) = \langle \rho_q(t) \rho_q^*(0) \rangle$, где $\rho_q(t)$ — фурье-образ плотности рассеивателя $\rho(r, t)$ в момент времени t (подразумевается плотность, взаимодействующая с рассеиваемой частицей); q — изменение волнового вектора при рассеянии. Распределение по энергиям рассеянных частиц дается фурье-образом по t этого же формфактора.

Вычислим $S_q(t)$ для симметричного бихромофора

$$S_q(t) = 2|\bar{\rho}_q|^2(1 + \cos qR) + 2|(\rho_1 - \rho_0)_q|^2[\bar{C}(t) + C(t) \cos qR], \quad (12)$$

где R — радиус-вектор, разделяющий мономеры в бихромофоре; ρ_0 и ρ_1 — плотности мономера в состояниях S_0, S_1 соответственно; $\bar{\rho} = n_0\rho_0 + n_1\rho_1$. Отсюда видно, что динамический формфактор бихромофора действительно выражается через функции корреляции (5) и несет информацию о константах обмена энергией (1, 5).

Авторы благодарны И. Г. Ершу, С. Г. Раутиану и Б. М. Черноброду за полезные обсуждения.

Литература

- [1] Маркель В. А., Штокман М. И. — Опт. и спектр., 1988, т. 65, в. 6, с. 1231.
- [2] Александров Е. Б., Голубев Ю. Н., Ломакин А. В., Носкин В. А. — УФН, 1983, т. 140, № 4, с. 547—582.
- [3] Смирнов Д. Ф., Трошин А. С. — ЖЭТФ, 1977, т. 72, № 6, с. 2055—2063.
- [4] Jakeman E., Jefferson J. H. — Opt. Acta, 1986, v. 33, N 5, p. 557—576.
- [5] Клаудер Дж., Сударшан Э. Основы квантовой оптики / Под ред. С. А. Ахманова. М., 1970. 428 с.
- [6] Смирнов Д. Ф., Трошин А. С. — Опт. и спектр., 1984, т. 57, в. 2, с. 181—183.
- [7] Спектроскопия оптического смещения и корреляция фотонов / Под ред. Г. Камминса, Э. Пайка. М., 1978. 584 с.

Поступило в Редакцию 27 ноября 1987 г.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] В. А. Маркель, М. И. Штокман. Оптика и Спектроскопия, т. 65, № 6, с. 1231-1237, 1988.
- [2] Е. Б. Александров, Ю. Н. Голубев, А. В. Ломакин, В. А. Носкин. УФН, т. 140, № 4, с. 574-582, 1983.
- [3] Д. Ф. Смирнов, А. С. Трошин. ЖЭТФ, т. 72, № 6, с. 2055-2063, 1977.
- [4] E. Jakeman, J. H. Jefferson. Opt. Acta, v. 33, N 5, p. 557-576, 1986.
- [5] Дж. Клаудер, Э. Сударшан. Основы квантовой оптики // Под ред. С. А. Ахманова. Москва, 1970. с. 428.
- [6] Д. Ф. Смирнов, А. С. Трошин. Оптика и Спектроскопия, т. 57, № 2, с. 181-183, 1984.
- [7] Спектроскопия оптического смещения и корреляция фотонов // Под ред. Г. Камминса и Э. Пайка. Москва, 1978. с. 584.