

Кинетика двухквантового сенсibilизированного возбуждения в синглетном и синглет-триплетном каналах

В. А. Маркель, М. И. Штокман

Оптика и Спектроскопия, т. **67**, № 1, стр. 115-121, 1989

Поступило в редакцию 3 марта 1988 г.

Теоретически описана кинетика двухквантового сенсibilизированного возбуждения (ДСВ), т.е. возбуждения акцепторов путем безрадиационного переноса энергии с высших синглетного и триплетного уровней примесного хромофора-донора. Рассматриваются интенсивности возбуждающего излучения, насыщающие первый синглет донора. Показано, что с ростом интенсивности излучения происходит опустошение низшего триплетного уровня донора и соответствующее падение фосфоресценции по сравнению с флуоресценцией. При реалистических значениях параметров, характеризующих донор и акцепторы, синглетный канал ДСВ доминирует над синглет-триплетным при не слишком больших длительностях возбуждающего импульса, а так же при высоком насыщении первого возбужденного синглета. Причиной падения фосфоресценции и подавления синглет-триплетного канала ДСВ при росте интенсивности возбуждающего излучения является уход из триплетной подсистемы уровней вследствие ДСВ.

УДК 535.37

КИНЕТИКА ДВУХКВАНТОВОГО СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОГО ВОЗБУЖДЕНИЯ В СИНГЛЕТНОМ И СИНГЛЕТ-ТРИПЛЕТНОМ КАНАЛАХ

Маркель В. А., Штокман М. И.

Теоретически описана кинетика двухквантового сенсбилизированного возбуждения (ДСВ), т. е. возбуждения акцепторов путем безрадиационного переноса энергии с высших синглетного и триплетного уровней примесного хромофора-донора. Рассматриваются интенсивности возбуждающего излучения, насыщающие первый синглет донора. Показано, что с ростом интенсивности излучения происходит опустошение низшего триплетного уровня донора и соответствующее падение фосфоресценции по сравнению с флуоресценцией. При реалистических значениях параметров, характеризующих донор и акцепторы, синглетный канал ДСВ доминирует над синглет-триплетным при не слишком больших длительностях возбуждающего импульса, а также при высоком насыщении первого возбужденного синглета. Причиной падения фосфоресценции и подавления синглет-триплетного канала ДСВ при росте интенсивности возбуждающего излучения является уход из триплетной подсистемы уровней вследствие ДСВ.

Безрадиационный перенос энергии с высоковозбужденных уровней органических хромофорных молекул на окружающие акцепторы является универсальным явлением, встречающимся в большом числе систем и вызывающим значительный интерес.

Наблюдался перенос энергии с высоколежащих синглетных уровней примесного хромофора, возбуждаемого путем ступенчатого поглощения двух квантов излучения, на примесные акцепторы в растворе [1], на кристаллическую матрицу [2], на растворитель [3, 4] и на макромолекулы [5]. В [5] обнаружена нелинейная фотохимическая модификация макромолекул. Работы [1-5] выполнены с помощью лазерных источников при немалом насыщении первого синглетного уровня хромофора.

Подобные процессы возбуждения акцепторов путем переноса энергии двухквантового возбуждения с доноров будем называть двухквантовым сенсбилизированным возбуждением (ДСВ). Указанные процессы индуцированы ступенчатым возбуждением доноров по синглетным уровням (в синглетном канале). Теория синглетного ДСВ дана в [6].

ДСВ позволяет локализовать фотовозбуждение в окрестности порядка нанометра вокруг примесного хромофора [7]. На ДСВ основан предложенный в [7] метод фотомодификации макромолекул, селективный как по их типу [8, 9], так и по месту в первичной структуре макромолекулы [10]. В [10] осуществлено адресованное ДСВ, в результате которого индуцировались повреждения макромолекулы в радиусе нескольких ангстремов от заданного места в ее первичной структуре.

Ранее с помощью обычных (не лазерных) источников наблюдался процесс ДСВ в синглет-триплетном канале (см. обзор в [11]), который основывается на следующей последовательности событий. После поглощения кванта хромофор переходит в первое возбужденное синглетное состояние S_1 , затем следует внутренняя конверсия на низший триплетный уровень T_1 , с которого происходит поглощение второго кванта, переводящее хромофор в высшее триплетное состояние T_2 . Далее по резонансно-обменному механизму возбуждение переносится на акцептор, а донор возвращается в основное электронное состояние.

ДСВ в синглет-триплетном канале изучалось для разных пар донор—акцептор и при различных условиях [12-16] (см. также [11]). Наблюдалась химическая фотомодификация акцепторов в результате ДСВ [15, 17]. Этим же механизмом могут быть объяснены двухквантовые фотореакции, происходящие через низший триплетный уровень [18-20].

Теория синглет-триплетного ДСВ развита [13, 14] лишь для случая малых интенсивностей излучения, когда уровень S_1 не насыщен, т. е. его заселенность пропорциональна интенсивности излучения. При этом синглетный канал не существует и не рассматривался.

Целью настоящей работы является развитие теории ДСВ для случая не-малого насыщения промежуточного синглетного уровня S_1 , которое характерно для лазерного возбуждающего излучения.

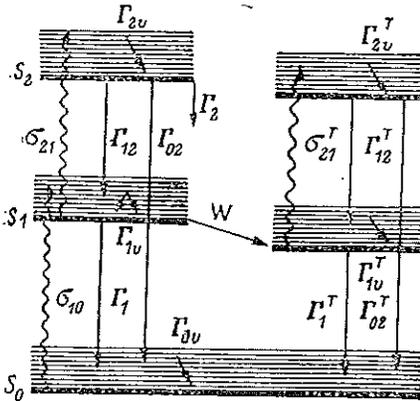


Рис. 1. Схема уровней хромофора.

Хотя эти состояния и близки по энергии, акцепторы, находящиеся в них, отличаются реакционными способностями, временами жизни, скоростями миграции возбуждения и т. п.

Формулировка задачи и основные уравнения

На рис. 1 представлены комбинирующие (связанные радиационными (волнистые стрелки) и безрадиационными переходами (прямые стрелки)) уровни донора. Приведены также обозначения для констант, определяющих скорости переходов: $\sigma_{i,j}$ — сечение перехода $S_j \rightarrow S_i$ (при $i < j$ $\sigma_{i,j}$ — сечение вынужденного испускания); σ_{ij}^T — аналогичные сечения для переходов между триплетными уровнями; всюду верхний индекс T означает величину, относящуюся к триплетным уровням; Γ_{ij} , Γ_{ij}^T — парциальные скорости релаксации заселенностей электронных уровней с переходами $S_j \rightarrow S_i$ и $T_j \rightarrow T_i$ соответственно; полные скорости релаксации $\Gamma_j = \sum_i \Gamma_{ij}$, $\Gamma_j^T = \sum_i \Gamma_{ij}^T$; Γ_{iv} , Γ_{iv}^T — скорости релаксации по колебательным подуровням в электронных состояниях S_i , T_i ; W — скорость безрадиационного перехода с S_1 на T_1 (внутренней конверсии).

Будем предполагать, что доноры достаточно удалены друг от друга, и обменом возбуждения между ними пренебрежем (ДСВ в синглетном канале при учете суммирования возбуждения разных доноров рассмотрено в [21]). Перенос возбуждения на акцепторы будет учтен с помощью перенормировки релаксационных констант Γ_{02} и Γ_{02}^T (см. далее).

Следуя [6], выделим существенные малые параметры. Таковыми являются скорости изменения заселенности низших возбужденных электронных уровней S_1 и T_1 по сравнению с аналогичными скоростями для высших уровней S_2 и T_2 , а также со скоростями Γ_{iv} , Γ_{iv}^T релаксации по колебательным подуровням всех состояний

$$\Gamma_2, \Gamma_2^T, \Gamma_{iv}, \Gamma_{iv}^T \gg \Gamma_1, \Gamma_1^T, \sigma_{ij}I, W, \frac{1}{I} \frac{dI}{dt}, \quad (1)$$

где I — интенсивность возбуждающего излучения. Из (1) следует, что переходы происходят из колебательно-равновесных состояний S_i и T_i , т. е. практически

из их основных колебательных подуровней. Заселенности высших уровней S_2 и T_2 малы, хотя первые возбужденные уровни S_1 и T_1 могут быть насыщенными. Переходами в более высокие состояния вследствие (1) можно пренебречь и ограничиться схемой уровней и переходов, представленной на рис. 1.

Учтем также, что скорости релаксации поляризации на переходах в электронно-возбужденные состояния органических хромофоров (при температурах выше азотных) значительно превосходят скорости прочих релаксационных процессов. Поэтому для описания ДСВ далее воспользуемся балансными кинетическими уравнениями для заселенностей n_i ($i=0, 1, 2$) и n_i^T ($i=1, 2$) уровней S_i и T_i .

Указанные соотношения между релаксационными константами для органических красителей основываются на большом количестве экспериментальных данных (см., например, обсуждение этого вопроса в [6] и приведенные там ссылки). При обычных значениях параметров значения интенсивности I , насыщающие уровень S_1 и удовлетворяющие (1), лежат в диапазоне от долей до сотен мегаватт на квадратный сантиметр.

Исходя из баланса процессов, показанных на рис. 1, выпишем систему кинетических уравнений

$$\dot{n}_0 = -\sigma_{10} I n_0 + \Gamma_1 n_1 + \Gamma_1^T n_1^T + \Gamma_{02} n_2 + \Gamma_{02}^T n_2^T, \quad (2)$$

$$\dot{n}_1 = -(\Gamma_1 + \sigma_{21} I + W) n_1 + \sigma_{10} I n_0 + \Gamma_{12} n_2, \quad (3)$$

$$\dot{n}_1^T = -(\Gamma_1^T + \sigma_{21}^T I) n_1^T + W n_1 + \Gamma_{12} n_2^T, \quad (4)$$

$$\dot{n}_2 = -\Gamma_2 n_2 + \sigma_{21} I n_1, \quad (5)$$

$$\dot{n}_2^T = -\Gamma_2^T n_2^T + \sigma_{21}^T I n_1^T. \quad (6)$$

При выводе (2)–(6) предполагалось, что высшие состояния S_2 и T_2 заселяются только в каскадных процессах $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow S_2$ и $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow T_2$. Непосредственное (в обход каскада) заселение S_2 исключается, если излучение является достаточно длинноволновым: его частота ниже частоты 0–0-перехода $S_0 \rightarrow S_2$; непосредственное заселение T_2 запрещено по правилам отбора.

В системе (2)–(6) процессы переноса возбуждения с высших уровней S_2 и T_2 при ДСВ учтены с помощью релаксационных констант Γ_{02} и Γ_{02}^T (указанные переносы возбуждения сопровождаются в доноре переходами $S_2 \rightarrow S_0$ и $T_2 \rightarrow S_0$). Такой подход основан на [6], где показано, что учет переноса энергии с высших уровней на акцепторы, ее миграции по акцепторной среде и возможного возврата на донор приводит к перенормировке релаксационных констант кинетических уравнений: к скорости перехода из донорного состояния в S_0 добавляется перенормированная (результрирующая) скорость переноса возбуждения.

В отсутствие переноса возбуждения с высших уровней скорости релаксации Γ_{02} и Γ_{02}^T малы. Таким образом, отношения ветвления

$$\beta = \frac{\Gamma_{12}}{\Gamma_2}, \quad \beta^T = \frac{\Gamma_{02}^T}{\Gamma_2^T} \quad (7)$$

приближенно равны эффективностям переноса возбуждения с уровней S_2 и T_2 (β^T совпадает с параметром β из [11, 14]).

Условия (1) позволяют исключить быстрорелаксирующие переменные $n_2(t)$, $n_2^T(t)$ и получить замкнутую редуцированную систему уравнений для $n_0(t)$, $n_1(t)$ и $n_1^T(t)$ (см. аналогичную процедуру в [6]). Рассматривая кинетику на временах $t \gg \Gamma_2^{-1}$, $(\Gamma_2^T)^{-1}$, пренебрежем в левой части (5), (6) производными по времени и найдем

$$n_2(t) = \frac{\sigma_{21} I}{\Gamma_2} n_1(t), \quad n_2^T(t) = \frac{\sigma_{21}^T I}{\Gamma_2^T} n_1^T(t). \quad (8)$$

Подставляя (8) в (2)–(4), получим искомую редуцированную систему

$$\dot{n}_0 = -\sigma_{10} I n_0 + (\Gamma_1 + \beta \sigma_{21} I) n_1 + (\Gamma_1^T + \beta^T \sigma_{21}^T I) n_1^T, \quad (9)$$

$$\dot{n}_1 = -(\Gamma_1 + \beta \sigma_{21} I + W) n_1 + \sigma_{10} I n_0, \quad (10)$$

$$\dot{n}_1^T = -(\Gamma_1^T + \beta^T \sigma_{21}^T I) n_1^T + W n_1. \quad (11)$$

Разумеется, сумма заселенностей

$$n_0 + n_1 + n_1^T \approx 1 \quad (12)$$

является интегралом системы (9)–(11).

К и н е т и к а Д С В

Для простоты рассмотрим «прямоугольный» световой импульс $I(t)$, начинающийся в момент времени $t=0$. Предположим оптически тонкий слой.

Стационарное решение системы (9)–(11) (достигающееся на больших временах) имеет вид

$$\bar{n}_1 = \frac{\gamma_1^T \sigma_{10} I}{W \sigma_{10} I + \gamma_1^T (\gamma_1 + \sigma_{10} I + W)}, \quad (13)$$

$$\bar{n}_1^T = \frac{W \sigma_{10} I}{W \sigma_{10} I + \gamma_1^T (\gamma_1 + \sigma_{10} I + W)}, \quad (14)$$

где

$$\gamma_1 = \Gamma_1 + \beta \sigma_{21} I, \quad \gamma_1^T = \Gamma_1^T + \beta^T \sigma_{21}^T I. \quad (15)$$

Как видно из (13), (14), в присутствии ДСВ в синглет-триплетном канале (т. е. при $\beta^T \neq 0$) отношение $\bar{n}_1^T / \bar{n}_1 = W / \gamma_1^T$ монотонно падает до нуля с ростом I . Стационарная заселенность \bar{n}_1^T сначала растет по I , затем достигает максимума и далее с ростом I падает $\propto 1/I$ (нелинейное тушение уровня T_1). Это поведение по интенсивности объясняется следующим. Хромофоры, находящиеся в состоянии T_1 , с пропорциональной I скоростью возбуждаются в T_2 , откуда с вероятностью β^T быстро (за времена порядка $(\Gamma_2^T)^{-1}$) переходят в S_0 . Таким образом, скорость ухода из T_1 пропорциональна I ; скорость же прихода в T_1 ограничена (не больше W), что и приводит к нелинейному тушению T_1 .

Отношение интенсивности фосфоресценции к интенсивности флуоресценции пропорционально n_1^T / n_1 и, следовательно, падает при увеличении I , как W / γ_1^T . Тушение фосфоресценции донора вследствие ДСВ наблюдалось в эксперименте [12].

Рассмотрим динамику возбуждения хромофора. Решая линейную систему (9)–(11) с начальными условиями $n_0(0) = 1$, получим

$$n_1(t) = \bar{n}_1 \left[1 + \frac{\lambda_- (1 + \lambda_+ / \gamma_1^T) e^{\lambda_+ t} - \lambda_+ (1 + \lambda_- / \gamma_1^T) e^{\lambda_- t}}{\lambda_+ - \lambda_-} \right], \quad (16)$$

$$n_1^T(t) = \bar{n}_1^T \left[1 + \frac{\lambda_- e^{\lambda_+ t} - \lambda_+ e^{\lambda_- t}}{\lambda_+ - \lambda_-} \right], \quad (17)$$

где λ_{\pm} — ненулевые собственные числа системы (9)–(11),

$$\lambda_{\pm} = -\frac{1}{2} \{ \gamma_1 + \gamma_1^T + W + \sigma_{10} I \pm [(\gamma_1 - \gamma_1^T + \sigma_{10} I + W)^2 - 4W\sigma_{10} I]^{1/2} \}. \quad (18)$$

Собственные числа λ_{\pm} могут быть как действительными, так и комплексными. В последнем случае решения (16), (17) формально являются колебательными, что объясняется наличием «замкнутого цикла», по которому идет возбуждение уровней хромофоров: $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow T_2 \rightarrow S_0$. Однако период осцилляций всегда больше или порядка времени установления стационарного режима. Кроме того, один максимум функции $n_1(t)$ (т. е. одно колебание) дает биэкспоненциальное решение (16) при чисто действительных λ_{\pm} . Поэтому вид зависимостей $n_1(t)$, $n_1^T(t)$ не меняется существенно при переходе от действительных λ_{\pm} к комплексным (см. далее).

Как видно из (16)—(18), с ростом насыщения не только происходит тушение уровня T_1 , но также уменьшается время выхода на стационарные решения (13), (14). В асимптотике больших I из (18) следует

$$\lambda_+ = -(\sigma_{10} + \beta\sigma_{21})I, \quad \lambda_- = -\beta^T\sigma_{21}^T I, \quad (19)$$

т. е. оба времени $\tau_+ = -1/\lambda_+$ и $\tau_- = -1/\lambda_-$, определяющие кинетику (16), (18), падают пропорционально $1/I$.

Число событий ДСВ акцепторов в синглетном канале (т. е. актов переноса возбуждения с уровня S_2) за время τ действия возбуждающего импульса имеет вид

$$N = \Gamma_{02} \int_0^\tau n_2(t) dt = \beta\sigma_{21}I \int_0^\tau n_1(t) dt. \quad (20)$$

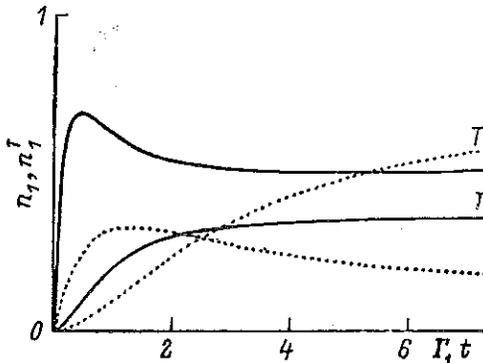


Рис. 2. Заселенности $n_1(t)$, $n_1^T(t)$ как функции времени после включения импульса. Случай действительных собственных чисел. Значения параметров: $\sigma_{10}/\sigma_{21}=1$, $\beta=0.1$, $W/\Gamma_1=0.5$, $\sigma_{21}^T/\sigma_{10}^T=1$, $\Gamma_1^T/\Gamma_1=0.01$, $\beta^T=0.1$; $\times=1$ (штриховая), $\times=7$ (сплошная линия). Индекс T указывает на заселенность триплетного уровня T_1 .

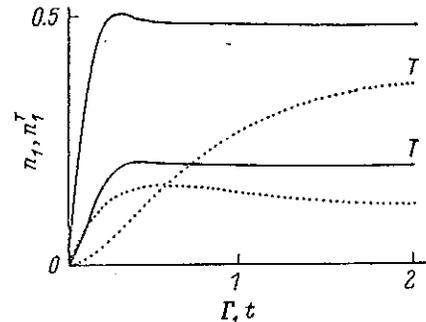


Рис. 3. Заселенности $n_1(t)$, $n_1^T(t)$ как функции времени после включения импульса для случая комплексных собственных чисел.

Значения параметров: $\sigma_{21}/\sigma_{10}=1$, $\beta=0.1$, $W/\Gamma_1=3$, $\sigma_{21}^T/\sigma_{10}^T=1$, $\Gamma_1^T/\Gamma_1=0.01$, $\beta^T=0.9$; $\times=1$ (штриховая), $\times=8$ (сплошная линия). Индекс T указывает на заселенность триплетного уровня T_1 .

Аналогично количество событий ДСВ в синглет-триплетном канале

$$N^T = \Gamma_{02}^T \int_0^\tau n_2^T(t) dt = \beta^T\sigma_{21}^T I \int_0^\tau n_1^T(t) dt. \quad (21)$$

Проиллюстрируем качественные особенности полученных решений с помощью зависимостей, представленных на рис. 2, 3, которые рассчитаны при реалистических значениях параметров. А именно эффективность переноса с S_2 $\beta \sim 0.1$ [13, 14, 16]; такого же порядка, согласно оценкам [6], эффективность переноса с T_2 β^T . Квантовый выход перехода в триплеты (внутренней конверсии) $\Phi = W/(\Gamma_1 + W)$ принят большим ($\Phi > 0.3$), чтобы подчеркнуть роль синглет-триплетного канала ДСВ.

На рис. 2 приведены зависимости $n_1(t)$ и $n_1^T(t)$ для случая действительных собственных чисел при различных насыщениях уровня S_1 (параметр насыщения $\chi = \sigma_{10}I/\Gamma_1$) в присутствии синглетного и синглет-триплетного ДСВ (эффективности переноса возбуждения $\beta=0.1$, $\beta^T=0.1$). Как видно, на малых временах (по сравнению с временем жизни первого синглета $\tau_1 = 1/(\Gamma_1 + W \times)$) $n_1 > n_1^T$, причем с ростом насыщения n_1^T увеличивается. Иные зависимости наблюдаются на больших временах. При малых насыщениях n_1^T с ростом t начинает превышать n_1 . Однако при повышении насыщения n_1^T падает и становится меньше, чем n_1 . Эта особенность отражает упоминавшееся ранее (см. обсуждение после (14)) нелинейное тушение уровня T_1 , обусловленное ДСВ в синглет-триплетном канале.

Зависимости $n_1(t)$ и $n_1^T(t)$ для случая комплексных собственных значений представлены на рис. 3. Данный случай может реализовываться (см. (18)), если достаточно велика вероятность переноса энергии с высшего триплетта β^T . Как видно из рис. 3, в этом случае заселенность синглета n_1 после достижения своего максимального значения падает со временем существенно слабее (ср. с рис. 2). На этом рисунке, так же как и на рис. 2, хорошо видно сокращение времени выхода заселенностей на стационарные значения с ростом I , которое упоминалось ранее (см. обсуждение формул (19)).

Наконец, рассмотрим относительную эффективность синглетного и триплет-синглетного каналов ДСВ. На рис. 4 приведены графики отношения выходов ДСВ по указанным механизмам, вычисленные, согласно (20), (21), как функции длительности импульса при различных значениях κ . Видно, что при не очень больших длительностях возбуждающего импульса τ по сравнению с временем жизни первого синглета ($\tau < \tau_1$) синглетный канал более эффективен. Данный

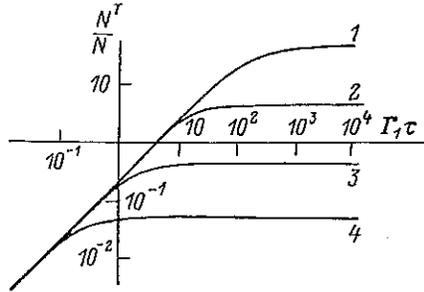


Рис. 4. Отношение N^T/N как функция длительности импульса τ в двойном логарифмическом масштабе.

Кривые 1—4 построены для $\kappa=0.1, 1, 12, 100$. Значения параметров: $\sigma_{21}/\sigma_{10}=1$, $\beta=0.1$, $W/\Gamma_1=0.5$, $\sigma_{21}^T/\sigma_{10}^T=1$, $\Gamma_1^T/\Gamma_1=0.01$, $\beta^T=0.1$.

факт понятен, так как при указанных условиях триплетный уровень T_1 не успевает заселиться. Синглет-триплетный канал также проигрывает синглетному при немалых насыщениях ($\kappa > 10$), причем при всех длительностях импульса. Последняя, менее очевидная особенность обусловлена нелинейным тушением триплетного уровня T_1 , обсуждавшимся ранее.

З а к л ю ч и т е л ь н о е о б с у ж д е н и е

Кратко обсудим некоторые приложения развитой теории. По нашему мнению, процессы ДСВ представляют наибольший интерес с позиций селективного индуцирования фотопревращений акцепторов, особенно макромолекул [7, 8, 10]. В этой связи особенно важен ответ на вопрос, поставленный в начале статьи: какой из каналов ДСВ, синглетный или синглет-триплетный, дает определяющий вклад в наблюдаемую модификацию акцепторов. Помимо указанного, у этих каналов различаются зависимости вероятности переноса от расстояния R между донором и акцептором. Для синглет-триплетного канала она экспоненциальна (резонансно-обменный механизм переноса энергии). Для синглетного канала дополнительно включается резонансно-индуктивный механизм и зависимость от R становится суперпозицией экспоненциальной и степенной, т. е. в общем случае более медленно спадающей с R , что может привести к некоторой делокализации повреждения при адресованной модификации макромолекул с помощью ДСВ.

В отсутствие насыщения при длинных импульсах (или непрерывном облучении) отношение выходов ДСВ в рассматриваемых каналах вычисляется согласно (13), (14), (20), (21)

$$\frac{N}{N^T} = \frac{\beta \sigma_{21} \Gamma_1^T}{\beta^T \sigma_{21}^T W}. \quad (22)$$

Поскольку разумно ожидать, что $\beta \sim \beta^T$, $\sigma_{21} \sim \sigma_{21}^T$, то отношение (22) мало по параметру Γ_1^T/W . Обычно $\Gamma_1^T \leq 10^6 \text{ с}^{-1}$, $W \geq 10^9 \text{ с}^{-1}$; следовательно, $N/N^T \leq 10^{-3}$. Указанные условия характерны для экспериментов [12-21]. Из приведенных оценок ясно, что в этих работах основной вклад в возбуждение и модификацию давал синглет-триплетный канал в согласии с приведенными там данными и интерпретацией.

Иная ситуация осуществляется при использовании лазерных источников, когда оптическое насыщение не мало. Проанализируем в качестве примера относительную роль двух каналов ДСВ в экспериментах по селективной модификации ДНК [8, 10]. Для определенности рассмотрим краситель акридиновый-оранжевый как донор двухквантового возбуждения при использовании азотного лазера в качестве источника (время импульса $\tau=8$ нс, $I=150$ МВт/см² = $2.5 \cdot 10^{26}$ фотонов/(см²·с)). Параметры этого красителя следующие: $\sigma_{10} = 5.1 \cdot 10^{-18}$ см², $\sigma_{21} = 5.7 \cdot 10^{-17}$ см², $\tau_1 = 5$ нс (см. [8] и приведенные там ссылки); $\Phi = 0.02$ [22]. Переносимая на акцептор энергия ~ 6 эВ, что заметно выше энергии его низших возбужденных уровней (~ 4 эВ). Значит, перенос идет с выделением колебательной энергии (экзотермичен) и в соответствии с экспериментальными данными [11] следует ожидать $\beta^x \sim 0.1$; такого же порядка по оценкам, и β [6]. Поэтому примем, как и ранее при расчетах, $\beta = 0.1$, $\beta^x = 0.1$.

Вычисление при указанных параметрах, согласно (17)–(21), дает следующие результаты. Максимальная заселенность промежуточных состояний $n_1 = 0.4$, $n_1^x = 1.3 \cdot 10^{-3}$, т. е. уровень T_1 опустошен вследствие нелинейного тушения, обусловленного ДСВ. Отношение выхода синглет-триплетного канала к выходу синглетного $N^x/N = 2.6 \cdot 10^{-2}$. Таким образом, синглетный канал ДСВ доминирует. Сравнение с рис. 4 (на этом рисунке выход синглет-триплетного канала заведомо завышен, поскольку эффективность внутренней конверсии взята очень большой) показывает, что синглетный канал в экспериментах [8, 10] преобладает при всех интенсивностях. Данный факт обусловлен не слишком большой длительностью возбуждающих импульсов.

Литература

- [1] Kaplan J., Jortner J. // Chem. Phys. Lett. 1977. V. 52. N 2. P. 202–207.
- [2] Benderskii V. A., Brikenstein V. Kh., Lavrushko A. G., Filippov R. G., Yatsenko A. V. // Chem. Phys. Lett. 1978. V. 56. P. 443.
- [3] Ермолаев В. Л., Крашенинников А. А., Шаблия А. В. // ДАН СССР. 1979. Т. 248. № 2. С. 389–392.
- [4] Богданов В. Л., Клочков В. П. // Опт. спектр. 1980. Т. 48. В. 1. С. 34–42.
- [5] Штокман М. И., Пархоменко А. И. // Тр. VI Вавиловской конф. по нелинейной оптике. Ч. 2. Новосибирск, 1979. С. 85–90.
- [6] Штокман М. И. // ЖЭТФ. 1984. Т. 87. № 1. С. 84–99.
- [7] Stockman M. I. // Phys. Lett. 1980. V. 76. N 2. P. 191–193.
- [8] Бенимецкая Л. З., Кознонов А. Л., Муратов Л. С., Новожилов С. Ю., Штокман М. И. // Вюфизика. 1987. Т. 32. № 4. С. 716–731.
- [9] Бенимецкая Л. З., Булычев Н. В., Кознонов А. Л., Лебедев А. В., Нестерихин Ю. Е., Новожилов С. Ю., Раутман С. Г., Штокман М. И. // Письма в ЖЭТФ. 1983. Т. 38. В. 9. С. 424–427.
- [10] Бенимецкая Л. З., Булычев Н. В., Кознонов А. Л., Кошкин А. А., Лебедев А. В., Новожилов С. Ю., Штокман М. И. // Вюорганическая химия. 1988. Т. 14. № 1. С. 48–57.
- [11] Ермолаев В. Л., Бодунов Е. Н., Свешникова Е. Б., Шахвердов Т. А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л., 1977.
- [12] Алфимов М. В., Батеха И. Г., Смирнов В. А. // ДАН СССР. 1969. Т. 185. № 3. С. 626–628.
- [13] Alifimov M. V., Batekha I. G., Sheck Yu. B., Gerko V. T. // Spectrochim. Acta. 1971. V. 27 A. N 2. P. 329–341.
- [14] Герко В. И., Шекк Ю. Б., Батеха И. Г., Алфимов М. В. // Опт. спектр. 1971. Т. 30. В. 3. С. 456–460.
- [15] Холмогоров В. Е., Баранов Э. В., Теренин А. Н. // ДАН СССР. 1963. Т. 149. № 1. С. 142–145.
- [16] Anderson R. W., Hochstrasser R. M., Lutz H., Scott G. W. // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. N 7. P. 2500–2506.
- [17] Рыльков В. В., Холмогоров В. Е., Теренин А. Н. // ДАН СССР. 1965. Т. 165. № 2. С. 356–359.
- [18] Багдасарьян Х. С., Спницина З. А. // ДАН СССР. 1965. Т. 160. № 3. С. 625–628.
- [19] Багдасарьян Х. С., Спницина З. А., Муромцев В. И. // ДАН СССР. 1963. Т. 153. № 2. С. 374–376.
- [20] Багдасарьян Х. С., Муромцев В. И., Спницина З. А. // ДАН СССР. 1963. Т. 152. № 2. С. 349–351.
- [21] Маркель В. А., Штокман М. И. // Препринт № 354. Новосибирск. ИАН СО АН СССР. 1987.
- [22] Lessing H. E., Richardt D., von Jena A. J. // Mol. Structure. 1982. V. 84. P. 281–292.

Поступило в Редакцию 3 марта 1988 г.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] J. Kaplan, J. Jortner // Chem. Phys. Lett. **52**(2), 202-207, 1977.
- [2] V. A. Benderskii, V. Kh. Brikenstein, A. G. Lavrushko, P. G. Filippov, A. V. Yatsenko // Chem. Phys. Lett. **56**, 443, 1978.
- [3] В. Л. Ермолаев, А. А. Крашенинников, А. В. Шабля // ДАН СССР **248**(2), 389-392, 1979.
- [4] В. Л. Богданов, В. П. Клочков // Опт. Спектр. **48**(1), 34-42, 1980.
- [5] М. И. Штокман, А. И. Пархоменко // Тр. VI Вавиловской конф. по нелинейной оптике, ч.2, стр. 85-90 (Новосибирск, 1979).
- [6] М. И. Штокман // ЖЭТФ **87**(1), 84-99, 1984.
- [7] M. I. Stockman // Phys. Lett. **76**(2), 191-193, 1980.
- [8] Л. З. Бенимецкая, А. Л. Козионов, Л. С. Муратов, С. Ю. Новожилов, М. И. Штокман // Биофизика **32**(4), 716-731, 1987.
- [9] Л. З. Бенимецкая, Н. В. Булычев, А. Л. Козионов, А. В. Лебедев, Ю. Е. Нестерихин, С. Ю. Новожилов, С. Г. Раутиан, М. И. Штокман // Письма в ЖЭТФ **38**(9), 424-427, 1983.
- [10] Л. З. Бенимецкая, Н. В. Булычев, А. Л. Козионов, А. А. Кошкин, А. В. Лебедев, С. Ю. Новожилов, М. И. Штокман // Биоорганическая Химия **14**(1), 48-57, 1988.
- [11] В. Л. Ермолаев, Е. Н. Бодунов, Е. Б. Свешникова, Т. А. Шахвердов // Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л., 1977.
- [12] М. В. Алфимов, И. Г. Батеха, В. А. Смирнов // ДАН СССР **185**(3), 626-628, 1969.
- [13] M. V. Alfimov, I. G. Batekha, Yu. B. Sheck, V. T. Greko // Spectrochim. Acta **27**(2), 329-341, 1971.
- [14] В. И. Греко, Ю. Б. Шекк, И. Г. Батеха, М. В. Алфимов // Опт. Спектр. **30**(3), 456-460, 1971.
- [15] В. Е. Холмогоров, Э. В. Баранов, А. Н. Теренин // ДАН СССР **149**(1), 142-145, 1963.
- [16] R. W. Anderson, R. M. Hochstrasser, H. Lutz, G. W. Scott // J. Chem. Phys. **61**(7), 2500-2506, 1974.
- [17] В. В. Рыльков, В. Е. Холмогоров, А. Н. Теренин // ДАН СССР **165**(2), 356-359, 1965.
- [18] X. C. Багдасарьян, З. А. Синицина // ДАН СССР **165**(3), 625-628, 1965.
- [19] X. C. Багдасарьян, З. А. Синицина, В. И. Муромцев // ДАН СССР **153**(2), 374-376, 1963.
- [20] X. C. Багдасарьян, В. И. Муромцев, З. А. Синицина // ДАН СССР **152**(2), 349-351, 1963.
- [21] В. А. Маркель, М. И. Штокман // Препринт № 354 ИАиЭ СО РАН СССР (Новосибирск, 1987).
- [22] H. E. Lessing, D. Richardt, A. J. von Jena // Mol. Structure **84**, 281-292, 1982.