

УДК 535.373.2

УСИЛЕНИЕ ДВУХФОТОННОГО ФОТОВОЗБУЖДЕНИЯ ЗА СЧЕТ БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНОГО ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ

Гусев В. В., Дубровский В. А., Зотов В. И.,
Медведев Б. А.

Показано, что в донорно-акцепторных комплексах насыщение поглощения в доноре не приводит к прекращению передачи энергии, а возбуждение акцептора в основном обусловлено не двухфотонным поглощением, а безызлучательным переносом энергии.

Для объяснения усиления нелинейных оптических явлений в донорно-акцепторных комплексах, где в качестве донора может выступать плазмон или частица, резонансно поглощающая внешнее излучение, привлекался механизм локального поля [1-3]. Согласно этому механизму, осциллирующий диполь (донор) наводит сильное локальное поле в месте нахождения акцептора, эффективно увеличивая сечение протекающих на нем нелинейных оптических процессов. Можно считать, что усиление при этом обусловлено переносом энергии от донора к акцептору. Из этого механизма усиления следует, что при насыщении поглощения донора наведенная поляризация, а следовательно, и перенос энергии в такой системе исчезают. Однако это находится в противоречии с результатами эксперимента [4], где было показано, что при увеличении интенсивности поля накачки происходит насыщение усиления многофотонного возбуждения молекул, адсорбированных на шероховатой серебряной поверхности, претерпевающих фотофрагментацию. В связи с этим, на наш взгляд, в механизм переноса энергии в рассматриваемом комплексе следует привести безызлучательный перенос энергии, не учитываемый в [1-3].

В данной работе проведен анализ влияния переноса энергии в комплексе, в частном случае состоящем из однофотонно поглощающего донора (уровни 1, 2) и двухфотонно поглощающего акцептора (уровни 3, 4) на фотовозбуждение акцептора. Предполагаем, что перенос энергии между донором и акцептором в такой системе происходит по следующей схеме. При дезактивации донора (переход 2—1) акцептор получает энергию от донора, находясь либо в основном энергетическом состоянии 3, либо на виртуальном уровне l , поглощая одновременно с этим фотон из внешнего излучения. В результате акцептор переходит в возбужденное состояние 4. В то же время возможен обратный перенос энергии: переходы 4— l , l —3 акцептора инициируют возбуждение донора (переход 1—2). Отметим, что предполагаемый механизм безызлучательной передачи энергии между донором и акцептором аналогичен механизму лазерно-индуцированного переноса энергии [5]. Для математического описания процессов переноса в такой системе удобно использовать двухчастичную матрицу плотности $\hat{\rho}_{12}$ [6], уравнение эволюции которой имеет вид

$$\dot{\hat{\rho}}_{12} + \hat{\Gamma}_{12}\hat{\rho}_{12} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \hat{\rho}_{12}]. \quad (1)$$

Гамильтониан комплекса $\hat{H}$, взаимодействующего с классическим электромагнитным полем с вектором напряженности электрического поля E , в дипольном приближении представляется в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_{01} + \hat{H}_{02} + \hat{V}_1 + \hat{V}_2 + \hat{F}_{12}, \\ \hat{V}_1 = -\hat{d}_1 E, \quad \hat{V}_2 = -\hat{d}_2 E,$$

где $\hat{H}_{01}, \hat{H}_{02}$ — собственные гамильтонианы; $\hat{d}_1, \hat{d}_2$ — операторы дипольных моментов донора и акцептора соответственно, причем диагональные элементы (d_{33}, d_{44}) описывают собственные дипольные моменты акцептора, а недиагональные элементы $d_{34} = \chi_{34}E$, $d_{43} = d_{34}^*$ — дипольные моменты, наведенные внешним полем; χ_{34} — двухфотонная поляризуемость акцептора; $\hat{F}_{12}$ — оператор диполь-дипольного взаимодействия

$$\hat{F}_{12} = \hat{d}_1 (\hat{d}_2 - 3\mathbf{n}(\hat{d}_2 \mathbf{n})) / r^3 = -\hat{d}_1 \hat{d}_2.$$

Здесь $\mathbf{n}$ — единичный вектор вдоль прямой, соединяющей молекулы; r — расстояние между ними; $\hat{\Gamma}_{12}$ — релаксационный оператор комплекса.

В представлении взаимодействия для соответствующих элементов двухчастичной матрицы плотности из (1) получается следующая система уравнений:

$$\left[\frac{d}{dt} + i(\omega^{nm} + \omega_{pq}) + \Gamma_{pq}^{nm} \right] \rho_{pq}^{nm} = \frac{i}{\hbar} \sum_l (V_{nl} \rho_{pq}^{lm} - V_{lm} \rho_{pq}^{nl}) - \frac{i}{\hbar} \sum_r (V_{pr} \rho_{rp}^{nm} - V_{rq} \rho_{pr}^{nm}) - \frac{i}{\hbar} \sum_{l,r} (F_{pr}^{nl} \rho_{rq}^{lm} - F_{rq}^{lm} \rho_{pr}^{nl}), \quad (2)$$

где $\Gamma_{pq}^{nm} = \Gamma_{pq}^{nm} + \Gamma_{pq}^{nm}$, ω_{pq} — частоты переходов $n \rightarrow m$, и $p \rightarrow q$ соответственно в составляющих комплекса. Здесь верхние индексы относятся к одной составляющей комплекса, например донору, а нижние — к другой составляющей (акцептору).

В отличие от [2, 3], где все элементы матрицы плотности комплекса $\hat{\rho}_{12}$ представлялись в факторизованном виде $\hat{\rho}_{12} = \hat{\rho}_1 \hat{\rho}_2$, мы оставляли нефакторизованным элемент ρ_{34}^{21} , тем самым предполагая корреляцию в динамике переходов 1—2 и 3—4, обусловленную безызлучательным переносом энергии. Применяя операцию усреднения по квантовым состояниям донора и акцептора, из (2) перейдем к уравнениям для амплитуд элементов одночастичных и двухчастичной матриц плотности

$$\left. \begin{aligned} \dot{R}_{12} + (i\Omega'_{12} + T_{12}^{-1}) R_{12} &= \frac{i}{\hbar} d_{12} E (R_{22} - R_{11}) (1 + \alpha \chi_{34} R_{34}), \\ \dot{R}_{22} &= -W_{21} R_{22} - 2 \frac{d_{12} E}{\hbar} \text{Im} R_{12} + 2\alpha \frac{d_{12} \chi_{34} E}{\hbar} \text{Im} R_{34}^{21}, \\ \dot{R}_{34} + (i\Omega'_{34} + T_{34}^{-1}) R_{34} &= \frac{i}{\hbar} \chi_{34} E (R_{44} - R_{33}) (E + \alpha d_{12} R_{12}), \\ \dot{R}_{44} &= -W_{43} R_{44} - \frac{2\chi_{34} E^2}{\hbar} \text{Im} R_{34} - \frac{2}{\hbar} \alpha d_{12} \chi_{34} E \text{Im} R_{34}^{21}, \\ \dot{R}_{34}^{21} + \left[i(\Omega_{21} + \Omega_{34}) + (T_{21}^{-1} + T_{34}^{-1}) + \frac{i\alpha}{\hbar} (d_{11} d_{44} - d_{22} d_{33}) \right] R_{34}^{21} &= \\ &= \frac{i}{\hbar} d_{12} E R_{34} (R_{11} - R_{22}) + \frac{i}{\hbar} \chi_{34} E^2 R_{21} (R_{44} - R_{33}) + \\ &+ \frac{i}{\hbar} \alpha d_{12} \chi_{34} E (R_{11} R_{44} - R_{22} R_{33}), \\ \Omega'_{12} &= \Omega_{12} - \frac{\alpha}{\hbar} (d_{11} - d_{22}) (d_{33} R_{33} + d_{44} R_{44}), \\ \Omega'_{34} &= \Omega_{34} - \frac{\alpha}{\hbar} (d_{33} - d_{44}) (d_{11} R_{11} + d_{22} R_{22}). \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Здесь R_{ij} — амплитуды элементов одночастичных матриц плотности составляющих комплекса, R_{pq}^{ij} — амплитуды элементов двухчастичной матрицы плотности, W_{ij} — скорость электронной релаксации перехода $i \rightarrow j$, $\Omega_{12} = \omega_{12} + \omega$, $\Omega_{34} = \omega_{34} + 2\omega$ — расстройки резонанса, ω — частота внешнего поля, T_{ij} — время поперечной релаксации перехода $i \rightarrow j$, $\alpha = 1/r^3$; d_{ij} , d_{ii} — матричные элементы дипольного момента перехода $i \rightarrow j$ и собственные дипольные моменты соответствующих состояний; Ω'_{12} , Ω'_{34} — расстройки резонансов с учетом штарковских смещений уровней, обусловленных локальным полем.

Пользуясь условием нормировки ($\Sigma R_{ij}=1$, $i=3, 4$) и пренебрегая малыми величинами в области, где параметры, характеризующие комплекс, изменяются в следующих пределах: $E \sim 0.01-100$ CGSE, $T_{ij} \sim 10^{-11}-10^{-13}$ с, $z_{34} \sim 10^{-23}-10^{-24}$ см⁻², $r \sim 3\text{\AA}-100\text{\AA}$, $d_{12} \sim 10^{-17}-10^{-19}$ CGSE, $A_{43} \sim 10^4$ с⁻¹, $A_{21} \sim 10^8$ с⁻¹, $d_{23}=d_{44}=2d_{11}=2d_{33} \sim 10^{-18}$ CGSE, в стационарном режиме получим аналитическое решение системы (3) для относительных населенностей составляющих комплекса в возбужденных состояниях

$$R_{22} = \frac{W_{12}^f}{W_{21} + 2W_{12}^f}, \quad (4)$$

$$R_{44} = \frac{W_{34}^f + WR_{22} + C(2R_{22} - 1)}{W_{43} + 2W_{34}^f + W + 2C(2R_{22} - 1)}, \quad (5)$$

где

$$W_{12}^f = \frac{2d_{12}^2 E^2 T_{12}^{-1}}{\hbar^2 (T_{12}^{-2} + \Omega_{12}'^2)}, \quad W_{34}^f = \frac{2z_{34}^2 E^4 T_{34}^{-1}}{\hbar^2 (T_{34}^{-2} + \Omega_{34}'^2)},$$

$$C = \frac{2\alpha d_{12}^2 z_{34}^2 E^4 (T_{34}^{-1} \Omega_{12}' - T_{12}^{-1} \Omega_{34}')}{\hbar^3 (T_{12}^{-2} + \Omega_{12}'^2) (T_{34}^{-2} + \Omega_{34}'^2)},$$

$$W = \frac{2\alpha^2 d_{12}^2 z_{34}^2 E^2 (T_{12}^{-1} + T_{34}^{-1})}{\hbar^2 [(T_{12}^{-1} + T_{34}^{-1})^2 + (\Omega_{34} - \Omega_{12})^2]}.$$

Здесь W_{12}^f , W_{34}^f — вероятности однофотонного и двухфотонного переходов в доноре и акцепторе соответственно, W — вероятность безызлучательного переноса энергии, C описывает вклад в фотовозбуждение локального поля.

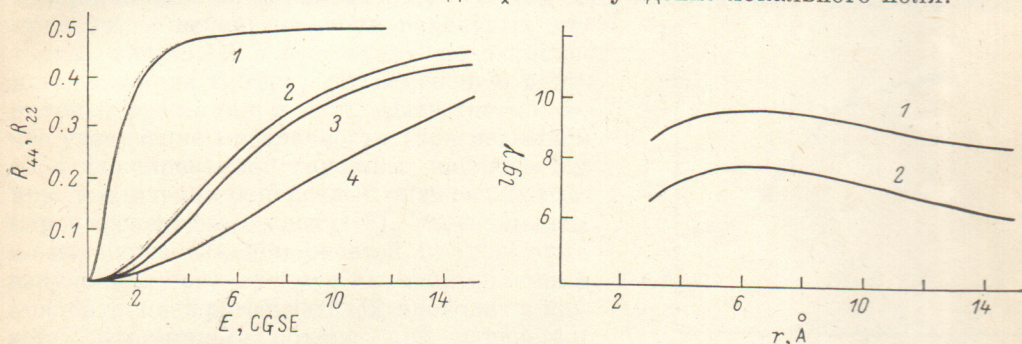


Рис. 1. Зависимость относительных населенностей возбужденных состояний донора (1, 2) и акцептора (3, 4) от амплитуды поля накачки E .

r , Å: 1, 4 — 10, 2, 3 — 5. Предполагалось, что $T_{ij}=10^{-12}$ с, $d_{12}=10^{-17}$ CGSE, $z_{34}=10^{-24}$ см⁻², $d_{11}=d_{33}=10^{-18}$ CGSE, $d_{22}=d_{44}=2 \cdot 10^{-18}$ CGSE, $A_{21}=10^8$ с⁻¹, $A_{43}=10^4$ с⁻¹, $\Omega_{12}=\Omega_{34}=0$.

Рис. 2. Зависимость эффективности фотовозбуждения акцептора γ от r .

E , CGSE: 1 — 10, 2 — 1. Предполагалось, что $T_{ij}=10^{-12}$ с, $d_{12}=10^{-17}$ CGSE, $z_{34}=10^{-24}$ см⁻², $d_{11}=d_{33}=10^{-18}$ CGSE, $d_{22}=d_{44}=2 \cdot 10^{-18}$ CGSE, $A_{21}=10^8$ с⁻¹, $A_{43}=10^4$ с⁻¹, $\Omega_{12}=\Omega_{34}=0$.

На рис. 1 представлена зависимость относительной населенности возбужденного состояния донора (R_{22}) и акцептора (R_{44}) от амплитуды поля накачки. Как видно из (4), (5) и рис. 1, увеличение амплитуды поля накачки приводит к насыщению R_{44} при насыщении перехода 1—2 в доноре, что наблюдалось в эксперименте [4].

На рис. 2 представлена эффективность фотовозбуждения акцептора, определяемая отношением населенности возбужденного состояния акцептора, находящегося в комплексе с донором, к населенности изолированного акцептора $\gamma = R_{44}^k / R_{44}^n$ от r . Как видно из рис. 2, уменьшение расстояния между донором и акцептором приводит к увеличению эффективности фотовозбуждения до 7—9 порядков. Спад γ при малых r , который экспериментально наблюдался в [4], может быть объяснен конкуренцией процессов переноса энергии и штарковского смещения уровней донора и акцептора из резонанса с излучением накачки.

Таким образом, как следует из (4), (5) и рис. 1, 2, насыщение поглощения в доноре не приводит к прекращению передачи энергии между составляющими

комплекса. Основной вклад в фотовозбуждение акцептора обусловлен безызлучательным переносом энергии. Локальное поле приводит к штарковскому смещению уровней, увеличивая расстройку резонанса в доноре и акцепторе.

Литература

- [1] Гигантское комбинационное рассеяние. М., 1984.
- [2] Блок Р. В. — Опт. и спектр., 1983, т. 54, в. 2, с. 196.
- [3] Блок Р. В. — ЖЭТФ, 1982, т. 82, с. 678.
- [4] Goncher G. M., Harris C. B. — J. Chem. Phys., 1982, v. 77, p. 3767.
- [5] Morsink J. B. W., Wiersma D. A. — J. Chem. Phys., 1982, v. 74, p. 4734.
- [6] Боголюбов Н. Н. Статистические операторы комплексов молекул. Избранные труды: В 2-х т. Т. 2. Киев, 1970.

Поступило в Редакцию 5 августа 1985 г.