

СИСТЕМЫ ОРГАНОЛЮМИНОФОРОВ С ПЕРЕНОСОМ ЭНЕРГИИ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СРЕДЫ ДЛЯ НЕЛИНЕЙНЫХ СВЕТУПРАВЛЯЕМЫХ ТРАНСПАРАНТОВ

В системах параллельной обработки оптической информации, в частности, в ряде существующих концептуальных архитектур оптических компьютеров, в том числе и с нейроноподобной структурой, основным устройством, обеспечивающим высокую параллельность обработки оптической информации, является пространственный модулятор света (ПМС) [1]. Особый интерес представляют устройства, в которых управление проходящим световым потоком осуществляется дополнительным световым потоком. Для обеспечения высокой степени параллельности такой светуправляемый транспарант должен обладать низким уровнем потребления энергии в расчете на один элемент; при этом, чем выше степень параллельности, тем жестче это требование. В то же время требования к динамическим характеристикам устройства могут быть не столь высоки (высокая параллельность компенсирует относительно невысокое быстродействие отдельного элемента). К настоящему времени в связи с широким развитием работ по оптической бистабильности и оптическому управлению световыми потоками теоретически проанализированы и экспериментально продемонстрированы возможности использования достаточно широкого круга материалов с нелинейным откликом (см., напр., обзор [1]). В то же время следует отметить, что системам на основе сложных органических молекул не уделялось достаточного внимания. В этом аспекте симптоматичным является появление публикации [2], где обсуждаются перспективы применения сложных молекул в ПМС, при этом идея применения базируется на совершенно очевидных оптически индуцированных изменениях поглощения. Несмотря на то, что для такого рода «прямого» использования молекулярных сред требуются управляющие интенсивности порядка насыщающих для соответствующих переходов, высокие сечения поглощения (типичные для молекул), а также возможность использования переходов в долгоживущие состояния (если соответственно сниженное быстродействие приемлемо) делают оценки управляющих интенсивностей достаточно оптимистичными. Тем не менее, безусловно, актуален поиск возможности дальнейшего снижения управляющих интенсивностей.

В настоящей работе рассматривается люминесцентный транспарант, понимаемый как устройство, на которое воздействуют два световых потока (первый будем называть падающим или возбуждающим, второй — управляющим). Интенсивность возбуждаемой первым потоком люминесценции в данной точке транспаранта также зависит от интенсивности управляющего сигнала, т. е. $I_{\text{люм}} = f(I_1, I_2)$. В таком рассмотрении имеется аналогия с обычным светуправляемым ПМС, где интенсивность прошедшего первого потока зависит от интенсивности управляющего. Можно ожидать, что в ряде приложений люминесцентный транспарант сможет выполнять функции, аналогичные традиционным ПМС; могут быть предложены и иные применения для целей преобразования оптических сигналов (информации).

Начнем рассмотрение с простейшего ансамбля: бихромофора, состоящего из донора и акцептора. Некоторые аспекты задачи о нелинейных эффектах в системах типа бихромофоров, связанных переносом энергии электронного возбуждения, рассматривались в [3, 4]. В приве-

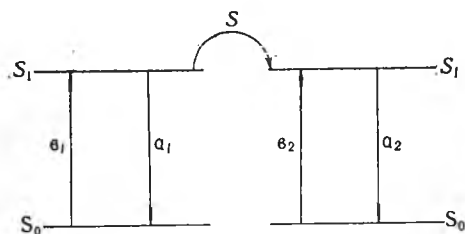


Рис. 1

денном нами рассмотрении акцент делается на зависимостях интенсивности и выхода флуоресценции от интенсивностей двух потоков и анализе возможностей оптического управления.

Итак, в схеме уровней энергии (рис. 1) a_1, a_2 — константы скорости спонтанной дезактивации возбужденных состояний молекул 1 и 2.

$$b_{1(2)} = \sigma_{1(2)} \frac{I_{1(2)}}{h\nu_{1(2)}}, \quad (1)$$

где $\sigma_{1(2)}$ — сечения поглощения молекулы; $I_{1(2)}$ — плотность мощности возбуждающего света.

Будем считать, что спектры поглощения двух молекул, входящих в состав бихромофора, позволяют производить независимое возбуждение этих молекул. S — константа скорости безызлучательного переноса энергии; в силу спектрального различия молекул считаем перенос энергии направленным от 1 к 2, соответственно молекулу 1 будем называть донором, а 2 — акцептором.

Аналогично тому, как делается в [4], возможные состояния системы будем характеризовать двумя индексами i, j , где $i=0,1$ отвечает основному или возбужденному состоянию донора, а $j=0,1$ — акцептора. Соответствующие заселенности состояний обозначим $Y_{i,j}$.

Состояние акцептора существенно влияет на интенсивность люминесценции донора только в том случае, если константа скорости переноса энергии будет много больше констант скоростей спонтанной дезактивации молекул ($S \gg a_1, a_2$). Действительно, в этом случае люминесценция донора будет отсутствовать, если акцептор находится в основном состоянии, и появляться при переводе акцептора в возбужденное состояние («выключение» переноса энергии). Состояние $\{1, 0\}$ можно не учитывать в дальнейшем рассмотрении. Таким образом, для описания характеристик бихромофора (нормируя $Y_{00} + Y_{01} + Y_{11} = 1$) можно записать систему балансных уравнений:

$$\begin{aligned} \dot{Y}_{01} &= -Y_{01}(2b_1 + b_2 + a_2) + Y_{11}(a_1 + a_2 - b_1 - b_2) \\ \dot{Y}_{11} &= -Y_{01}b_1 - Y_{11}(a_1 + a_2), \end{aligned} \quad (2)$$

которая имеет простое решение для стационарного случая:

$$\begin{aligned} Y_{01} &= Y_{11}(a_1 + a_2)/b_1 \\ Y_{11} &= (b_1 + b_2)/[(a_1 + a_2)(2b_1 + b_2 + a_2)/b_1 + b_1 + b_2 - a_1 - a_2]. \end{aligned} \quad (3)$$

Доля молекул донора и акцептора X_{1d} и X_{1a} , находящихся в возбужденном состоянии, может быть записана:

$$X_{1d} = Y_{11}; \quad X_{1a} = Y_{01} + Y_{11}. \quad (4)$$

Для использования бихромофоров в качестве объектов, в которых возможно управление интенсивностью люминесценции световым потоком, наибольший интерес представляет случай, когда интенсивность управляющего излучения низка. При малых интенсивностях возбуждения (донора или акцептора), т. е. при $b_1, b_2 \ll a_1, a_2$, выражение (3) преобразуется к виду:

$$\begin{aligned} Y_{01} &= (b_1 + b_2)/a^2 \\ Y_{11} &= b_1(b_1 + b_2)/[a_2(a_1 + a_2)]. \end{aligned} \quad (5)$$

Интенсивность люминесценции в расчете на одну молекулу в квантовых единицах запишется:

$$I_d = X_{1d}a_1' = a_1'(b_1 + b_2)/[a_2(a_1 + a_2)], \quad (6)$$

где a_1' — чисто излучательная часть a_1 .

Квантовый выход донора φ_d определим как

$$\varphi_d = \frac{I_d}{b_1} = a_1'(b_1 + b_2)/[a_2(a_1 + a_2)]. \quad (7)$$

Таким образом, φ_d в обсуждаемом приближении является не постоянной величиной, а линейной функцией от b_1 и b_2 . В выражении же для интенсивности I_d содержится произведение $b_1 b_2$; если b_1 заметно меньше b_2 , то на основании (6) можно утверждать, что система с бихромофором выполняет функции умножения двух входных оптических сигналов. Будем называть для определенности световой поток I_2 , воздействующий на канал акцептора, управляющим. Оценим мощности, требующиеся для осуществления управления. Полагаем $b_1 \ll b_2$; считаем акцептор более долгоживущим, чем донор, т. е. $a_2 < a_1$; полагаем для простоты $a'_1 = a_1$.

Тогда $\varphi_d \approx \frac{b_2}{a_2} = \frac{I_2 b_2}{h\nu_2 a_2}$; величину $h\nu_2 a_2 / \sigma_2 = I_n$ традиционно назовем интенсивностью насыщения. Таким образом, $\varphi_d = \frac{I_2}{I_n}$, т. е., если ограничиться вполне реалистичными с точки зрения возможности регистрации требованиями к $\varphi_d \sim 0,01$, то приходим к заключению, что для управления люминесценцией путем воздействия на канал акцептора достаточна интенсивность порядка 1 % от I_n . При этом, как оговаривалось, интенсивность возбуждения донора еще ниже. Для типичных значений $\sigma \sim \sim 2 \cdot 10^{-16} \text{ см}^2$ это дает $I_2 \sim 2 \cdot 10^{-5} \frac{1}{\tau_A} \text{ Вт/см}^2$. (Здесь $\tau_A = \frac{1}{a_2}$ — время жизни возбужденного состояния акцептора, с). Отметим, что в обсуждаемом случае $a_2 < a_1$ и именно τ_A определяет время переходного процесса изменения интенсивности флуоресценции при ступенчатом включении (выключении) управляющего потока I_2 . (Переходный процесс описывается экспонентой с временем τ_A). В случаях, когда можно поступиться быстродействием в пользу параллельности и положить, например, $\tau_A = = 10^{-3} \text{ с}$, I_2 достигает $2 \cdot 10^{-10} \text{ Вт/мкм}^2$, т. е., полагая размер элемента 1 мкм^2 , имеем мощность на один элемент $2 \cdot 10^{-10} \text{ Вт}$.

Не останавливаясь на деталях подробного кинетического рассмотрения, отметим лишь практически интересный частный результат: управление люминесценцией импульсами малой длительности ($\Delta t < \tau_A$), действующими по каналу акцептора. Поглощение кванта из этого импульса переводит хромофор в люминесцентное состояние; квантовый выход ансамбля в этом случае, очевидно, равен $\varphi_A = a'_1/a_1 X_{1d}$, где доля X_{1d} при $X_{1d} \ll 1$ равна $X_{1d} = E_2 \sigma_2 / h\nu_2$ (E_2 — энергия импульса). Задав $\varphi_d = = 0,01$, получим оценку: $E_2 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ Дж/см}^2 = 2 \cdot 10^{-13} \text{ Дж/мкм}^2$.

Представляет интерес рассмотреть возможность использования в светууправляемых транспарантах систем, более легко реализуемых на практике, — неупорядоченных ансамблей сложных органических молекул.

Рассмотрим раствор, состоящий из сложных органических молекул двух типов, между которыми возможен безызлучательный индуктивно-резонансный перенос энергии электронного возбуждения (молекул донора и акцептора). Пусть квантовый выход акцептора близок к нулю. Положим также, что концентрация донора существенно ниже концентрации акцептора, т. е. перенос энергии между молекулами донора отсутствует. Концентрацию акцептора выберем такой, чтобы люминесценция донора была существенно затухшена. Тогда для управления люминесценцией донора достаточно некоторое число молекул акцептора «выключить», т. е. перевести в возбужденное состояние.

Решение задачи о взаимодействии такой системы с двумя световыми потоками в общем случае, естественно, существенно сложнее, чем задачи о бихромофоре. Однако при допущении о малости интенсивности (чтобы возникающей заселенностью акцептора за счет переноса с донора можно было бы пренебречь) решение оказывается весьма простым. Действительно, задача о тушении люминесценции донора акцептором в неупорядоченных ансамблях молекул при отсутствии миграции по донору решена аналитически [5]:

$$1 - \frac{\varphi_d}{\varphi_{0,d}} = \sqrt{\pi} \beta \exp(\beta^2) \cdot \left\{ 1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\beta e^{-x^2} dx \right\}, \quad (8)$$

где $\beta = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{C_A}{C_{A0}}$; C_A — концентрация акцептора; C_{A0} — критическая концентрация переноса донор-акцептор; φ_d, φ_{0d} — квантовый выход донора в присутствии акцептора и без него соответственно.

Возбуждение части молекул акцептора (выключение молекул акцептора) эквивалентно уменьшению их концентрации. Для вычисления квантового выхода донора при наличии излучения, которое возбуждает акцептор, в выражении (8) достаточно заменить C_A на C'_A причем

$$C'_A = C_A [1 - b_2 / (b_2 + a_2)]. \quad (9)$$

На рис. 2 приведены рассчитанные значения $\varphi_d(b) / \varphi_d(b=0)$ в зависимости от интенсивности возбуждения акцептора для различных концентраций. Из рисунка видно, что «управление» люминесценцией донора тем эффективней, чем выше концентрация акцептора. Однако при больших концентрациях $\varphi_d(b=0)$ мал и использование таких систем в управляемых светом транспарантах может оказаться затруднительным с экспериментальной точки зрения. Ограничимся для оценки диапазоном концентраций акцептора, в котором $\varphi_d(b=0)$ порядка 0,01. Из рис. 2 (кривые 4, 5) видно, что изменение квантового выхода донора более чем в два раза может быть достигнуто при достаточно скромных интенсивностях возбуждающего акцептор излучения ($I_2/I_H = 0,5$).

Тем не менее очевидно, что в этом случае требуемые для управления интенсивности на один-два порядка выше, чем в случае системы бихроморофоров. С качественной точки зрения это различие объяснимо тем, что в случае бихроморофоров перевода в возбужденное состояние одной молекулы акцептора достаточно для полного снятия тушения входящей в данный бихроморофор молекулы донора. В случае же ансамбля акцепторов такой же перевод в возбужденное состояние одной молекулы снижает тушение, но не ликвидирует — другие невозбужденные молекулы ансамбля продолжают выполнять функцию тушителей.

На основе переноса энергии в ансамбле молекул возможна реализация и другого варианта оптического управления. Представим систему из молекул донора и молекул другого типа, в основном состоянии не являющихся акцептором, но превращающихся в акцепторы при переводе в возбужденное состояние.

(Спектр поглощения из основного состояния у этих молекул не перекрывается со спектром флуоресценции донора, а поглощение из некоторого возбужденного состояния — синглетного или триплетного — обеспечивает высокое значение интеграла перекрытия). Таким образом, при воздействии дополнительным световым потоком по каналу «потенциального» акцептора возникают ловушки и происходит тушение флуоресценции, более эффективное в случае высоких концентраций донора (за счет переноса энергии по его молекулам с доставкой на акцептор).

Оценим плотности мощности I_2 , необходимые

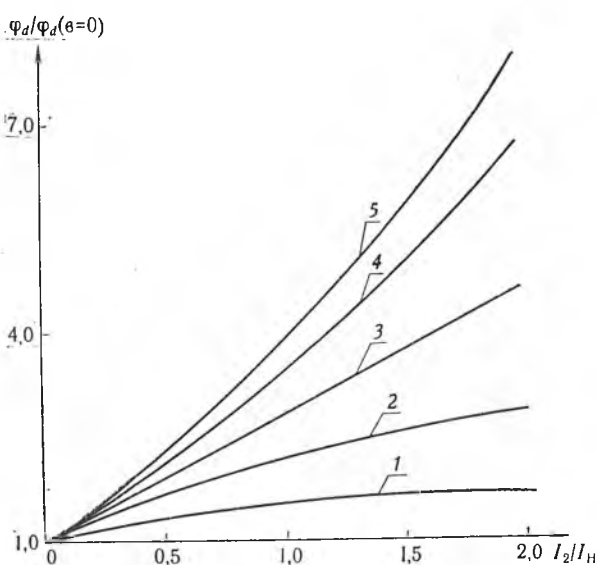


Рис. 2. Зависимости $\frac{\varphi_d}{\varphi_d(b=0)}$ от интенсивности возбуждения:

$C = 2 \cdot 10^{-3}$ (1); $5 \cdot 10^{-3}$ (2); 10^{-2} (3); $2 \cdot 10^{-2}$ (4); $4 \cdot 10^{-2}$ (5). моль/л; $\varphi_d(b=0) = 0,44$ (1); 0,17 (2); 0,06 (3); 0,017 (4); 0,004 (5)

для управления («светоиндуцированного тушения») в этом случае. Воспользуемся соотношением для относительного квантового выхода люминесценции донора [6]:

$$\frac{\Phi_{0d}}{\Phi_d} - 1 \approx \frac{\pi^{3/2}}{2\sqrt{2}} \frac{C}{C_0} \frac{C_A}{C_{A0}}, \quad (10)$$

где C и C_A — концентрация донора и акцептора; $C_0 = \left(\frac{4}{3} \pi R_0^3\right)^{-1}$;

R_0 — критическое расстояние для переноса донор — донор. Соотношение (10) выполняется для $C/C_0 \gg 1$, $R_{A0} < R_0$, $C_A \ll C$.

Эта область как раз является областью наших практических интересов: высокая концентрация C обеспечивает сильную зависимость при малых C_A . Пренебрегая, как и в предыдущих рассмотренных, заселением акцептора за счет переноса (т. е., полагая I_1 малым), для концентрации возбужденных молекул, являющихся акцепторами, запишем:

$$C_A = C_X \frac{b_2}{b_2 + a_2} = C_X \frac{I_2/I_H}{1 + I_2/I_H}, \quad (11)$$

где C_X — концентрация молекул примеси, исходной для образования акцептора.

Для интересующей нас области $I_2 \ll I_H$ и $C_A \approx C_X \frac{I_2}{I_H}$.

Зададимся для оценки достаточно типичными значениями: $C, C_X = 10^{-1}$ моль/л, $R_0 = 5$ нм, $R_{A0} = 4$ нм. Тогда из (10) получим: $\Phi_{0d}/\Phi_d - 1 \approx 900 \frac{I_2}{I_H}$ т. е. интенсивность $I_2 \sim 10^{-3} I_H$ достаточна для уменьшения квантового выхода в два раза. Если использовать те же параметры, что рассматривались при оценке управляющей энергии для бихромофора, то для настоящего случая имеем в расчете на элемент $2 \cdot 10^{-14}$ Дж.

Проведенные оценки позволяют считать системы с переносом энергии перспективными нелинейными средами для реализации оптического управления.

Список литературы

1. Гиббс Х. Оптическая бистабильность. М., 1988.
2. Spreiser S., Orenstein M. // Appl. Optics. 1988. V. 27. № 14. P. 2944.
3. Малашкевич Г. Е., Пятосин В. Е., Цвирко М. Н. // Оптика и спектроскопия. 1984. Т. 57. Вып. 1. С. 50.
4. Маркель В. А., Штокман М. И. // Там же. 1988. Т. 65. Вып. 6. С. 1231.
5. Ермолаев В. Л., Бодунов Е. М., Свешников Е. Б., Шахвердов Т. А. Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Л., 1977.
6. Бодунов Е. Н. // Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. Мн., 1990.

Поступила в редакцию 04.04.91.

УДК 681.325.53(075.8)

Л. Н. БАКИНОВСКАЯ, Б. Н. КРАСНОГОЛОВЫЙ,
В. П. СУПРУН, Б. Н. ШПИЛЕВОЙ

ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬ ДВОИЧНОГО КОДА В ДВОИЧНО-ДЕСЯТИЧНЫЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ D-ТРИГГЕРОВ

Важным узлом преобразователя двоичного, или бинарного, кода (БК) в двоично-десятичный (БДК) последовательного типа является двоично-десятичный регистр со схемой коррекции (рис. 1), в котором осуществляется сдвиг и коррекция преобразуемого кода. Как правило, схема коррекции (СК) выполняется на логических элементах, а регистр (Рг2) — на тетрадах триггеров. В качестве последних обычно используют универсальные JK-триггеры с входной логикой ЗИ, которая в ряде случаев может упростить построение СК [1, 2]. Но JK-триггеры требуют