

УДК 535.372+539.196+547.979.7

*Р. ЯАНИСО, Р. ТАМКИВИ, И. РЕНГЕ, К. МАУРИНГ*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ В ЗАМОРОЖЕННЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРОФИЛЛА МЕТОДОМ ВЫЖИГАНИЯ ПРОВАЛА

*R. JAANISO, R. TAMKIVI, I. RENGE, K. MAURING. ENERGIAOLEKANDE UURIMINE KOLMU-  
TATUD KLOOROFÜLLILAHUSTES FOTOSÄLKAMISE MEETODIL*

*R. JAANISO, R. TAMKIVI, I. RENGE, K. MAURING. INVESTIGATION OF ENERGY TRANSFER  
IN FROZEN CHLOROPHYLL SOLUTIONS BY THE HOLE-BURNING METHOD*

*(Представил К. К. Ребане)*

Фотовыжигание спектральных провалов является эффективным методом устранения неоднородного уширения спектров твердотельных примесных систем [1, 2]. Предельная узость бесфононных линий [3] и соответствующих им спектральных провалов делает их весьма чувствительными индикаторами различных взаимодействий с участием оптических переходов примеси.

Перенос энергии (ПЭ) электронных возбуждений в спектрально неоднородных примесных системах активно исследовался в последние годы [4-9]. В замороженных растворах сложных молекул ширина функции неоднородного распределения (ФНР) намного превышает среднюю тепловую энергию. Вследствие этого ПЭ происходит направленно «сверху вниз» по энергетической шкале в ходе нерезонансных процессов, сопровождающихся рождением матричных фононов. Спектрально это обстоятельство проявляется в перекачке интенсивности бесфононных линий в наблюдаемые фононные крылья флуоресценции [8, 9]. В ранних, не полностью селективных измерениях проявления спектрально направленного ПЭ наблюдались по изменению анизотропии [10] и скорости затухания флуоресценции [10, 11] в пределах неоднородной полосы.

При гелиевых температурах отношение неоднородной ширины к однородной достигает  $10^5$  и принципиально возможным становится спектральное выделение доноров энергии в предельно узком интервале порядка однородной ширины  $\Gamma$  чисто электронной линии (ЧЭЛ). В настоящей работе предложена методика измерения ПЭ, в которой подобная селекция осуществляется с помощью фотохимического выжигания спектрального провала. Приводятся результаты экспериментов, проведенных на замороженных растворах хлорофилла различной концентрации.

Очевидно, с повышением концентрации примесей, когда в результате ПЭ скорость дезактивации возбужденного состояния увеличивается, вместе с квантовым выходом флуоресценции падает и квантовый выход фотохимических процессов. Это приводит к уменьшению скорости выжигания провала. При монохроматическом облучении (частота света  $\nu$ , интенсивность  $I_0$ ) образца со спектром пропускания  $T(\nu)$  интенсивность прошедшего света будет в начальной стадии возникновения провала возрастать по закону



$$I(v, t) = I_0 T(v) \{1 + I_0 [1 - T(v)] \kappa \eta(v) t\}, \quad (1)$$

где  $\kappa$  — пиковая величина сечения поглощения ЧЭЛ\*. Средний выход фотопревращений  $\eta(v)$  при диполь-дипольном ПЭ на хаотически расположенные акцепторы описывается формулой

$$\eta(v)/\eta_0 = 1 - \sqrt{\pi} q(v) \exp[q^2(v)] \operatorname{erfc}[q(v)]. \quad (2)$$

Это выражение аналогично таковому для выхода флуоресценции (см. [12]), но в нем проведено дополнительное усреднение по ФНР  $P(v)$  [9]

$$q(v) = 3,14 \cdot CR_0^3(v), \quad \text{где} \quad R_0^3(v) = \int_0^v dP(v') r_0^3(v, v'). \quad (3)$$

Здесь  $\eta_0$  — выход фотохимических процессов в отсутствии ПЭ,  $C$  — концентрация примесей и  $r_0(v, v')$  — т. н. радиус диполь-дипольного переноса (см. [12]) от донора с частотой перехода  $v$  к акцептору с частотой  $v'$ . Относительный выход фотопревращения  $\eta(v)/\eta_0$ , и соответственно, усредненный радиус ПЭ  $R_0(v)$  является мерой эффективности ПЭ от центров с частотой перехода  $v$  на весь спектрально неоднородный ансамбль акцепторов с меньшими частотами ЧЭЛ.

При учете (2) и (3) временной ход выжигания (1) является обобщением соответствующих формул в [1, 2] на случай присутствия ПЭ. Выражение (1) описывает выжигание с участием однофотонных необратимых фотопревращений, которое наблюдалось в большинстве экспериментов, проведенных на низкотемпературных молекулярных примесных системах (в частности на исследованных в настоящей работе [13]). При выводе зависимости (1) предполагалось, что ПЭ не изменяет форму однородной ЧЭЛ, т. е. что  $\Gamma^{-1}$  намного меньше среднего времени жизни возбужденного состояния. Это предположение весьма разумно для не очень низких температур, когда преобладает модуляционное уширение ЧЭЛ. Например, у молекулярных примесей в стеклообразных матрицах при  $T=5$  К типично значение  $\Gamma=0,1$  см $^{-1}$ , что на два порядка превышает ширину, соответствующую наносекундным временам жизни.

Описанный эффект уменьшения скорости выжигания провала применялся нами для определения параметров ПЭ возбуждения основного пигмента, участвующего в фотосинтезе растений как сборщик и передатчик световой энергии, — хлорофилла *a* (Хл *a*), а также феофитина *a* (Фф *a*). Растворы исследуемых молекул в диоктилфталате были охлаждены до температуры 5 К, при которой образовалась несколько потреснувшая стеклообразная матрица. Оптическая плотность образцов с разными концентрациями примесных молекул при максимуме поглощения держалась постоянной путем подбора толщины кювет и составляла 0,65. Такая величина оптической плотности, с одной стороны, гарантировала достаточно большое изменение сигнала при выжигании, а с другой, позволяла пренебрегать реабсорбцией резонансного излучения.

Возбуждение осуществлялось лазером на красителе CR-460 (краситель DCM, ширина линии генерации 0,5 см $^{-1}$ ), накачиваемым аргоновым лазером фирмы «Coherent». Интенсивность возбуждения на образце автоматически стабилизировалась и составляла 8 мкВт/см $^2$ .

На рис. 1 изображен временной ход сигнала пропускания с момента включения возбуждения на длине волны 662 нм для двух концентраций Хл *a*. Согласно выражению (1), при постоянных интенсивности возбуждения  $I_0$  и оптической плотности образцов отношение начальных накло-

\* У примесных центров с не очень большими стоксовыми потерями при малых временах можно пренебречь выжиганием через фононное крыло, поскольку интенсивность последнего примерно в  $10^3$  раз меньше  $\kappa$ .



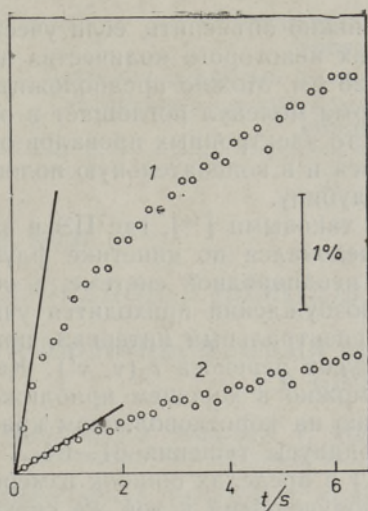


Рис. 1. Временной ход пропускания растворов Хл а с концентрациями  $8,4 \cdot 10^{-5}$  (1) и  $6,0 \cdot 10^{-3}$  (2) моль/л в диоктилфталате в результате выжигания провала на длине волны 662 нм. Интенсивность возбуждения 8 мкВт/см<sup>2</sup>,  $T=5$  К. Масштаб изменения сигнала дан в относительных единицах  $(I(t)-I(0))/I(0)$ .

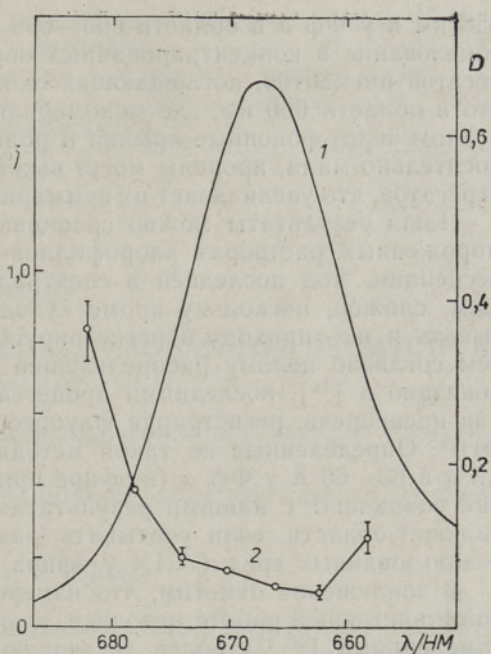


Рис. 2. Спектр поглощения Хл а в диоктилфталате (1) ( $D = \log(I_0/I)$  есть оптическая плотность) и спектральная зависимость относительного выхода фотопревращений  $\eta = \tilde{\eta}(c_2)/\eta_0$  при концентрации Хл а  $C_2 = 6,0 \cdot 10^{-3}$  моль/л (2).  $T=5$  К.

нов этих кривых (рис. 1) равно отношению выходов фотопревращений при отмеченных концентрациях:  $\eta(C_2)/\eta(C_1) = 0,10$ . Если пренебрегать переносом при концентрации  $C_1$ , то с помощью формул (2) и (3) из этого отношения получается радиус тушения  $R_0$  (662 нм)  $= 55 \pm 3$  Å. Подставляя этот  $R_0$  вместе с  $C_1$  в (2) и (3), можно оценить и слабый эффект ПЭ в разбавленном образце ( $\eta(C_1)/\eta_0 = 0,94$ ) и, таким образом, получить аппроксимацию для случая нулевой концентрации. В итоге найдем, что  $\eta(C_2)/\eta_0 = 0,094$  и  $R_0$  (662 нм)  $= 56 \pm 4$  Å\*\*.

Как видно из рис. 2, максимальное тушение в результате ПЭ возбуждения имеет место в коротковолновой области спектра поглощения около 665 нм. На «красном» краю спектра, где число акцепторных центров мало, эффективность переноса уменьшается: например, для центров с длиной волны ЧЭЛ 678 нм радиус тушения составляет  $38 \pm 3$  Å. Аналогичная зависимость имела место и в случае ФФ а, у которого сравнивались скорости выжигания на двух образцах с концентрациями  $1,2 \cdot 10^{-4}$  и  $1,7 \cdot 10^{-3}$  моль/л. При этом максимальное тушение наблюдалось у примесей с длиной волны ЧЭЛ 666 нм, у которых радиус тушения получался  $63 \pm 5$  Å.

Ход рассматриваемой спектральной кривой, в общем, согласуется с результатами модельных расчетов относительного выхода (2) (см. [8]), с тем лишь отличием, что последние не предсказывают заметного уменьшения эффективности ПЭ на самом «синем» краю ФНР (рис. 2). Некоторый рост отношения скоростей выжигания у Хл а в области 662—

\*\* Ошибка радиуса тушения обусловлена в основном неточностью определения концентрации (10%) и отношения начальных наклонов сигнала (16%). Считается, что объем раствора при замораживании сокращается на  $\approx 20\%$ .



658 нм и у Фф а в области 666—658 нм можно объяснить, если учесть образование в концентрированных образцах некоторого количества агрегатов пигментов, поглощающих около 720 нм. Можно предположить, что в области 660 нм, где мономерная форма молекул поглощает в основном через фононные крылья и роль чисто электронных провалов относительно мала, провалы могут выжигаться и в колебательную полосу агрегатов, что увеличивает их суммарную глубину.

Наши результаты можно сравнивать с таковыми [14], где ПЭ в замороженных растворах хлорофиллов исследовался по кинетике флуоресценции. Ход последней в спектрально неоднородной системе, в общем, сложен, поскольку кроме «ухода» возбуждений приходится учитывать и их «приход» в регистрируемый спектральный интервал, причем согласно целому распределению радиусов переноса  $r_0(v, v')$ . Как показано в [14], последними процессами можно в хорошем приближении пренебречь, регистрируя флуоресценцию на коротковолновом краю ФНР. Определенные по такой методике радиусы тушения 61—64 Å у Хл а и 63—68 Å у Фф а (в эфире при 5 К) в пределах ошибок измерений совпадают с нашими результатами, полученными в той же спектральной области, если учитывать различие показателей преломления использованных сред ( $\approx 1,4$  у эфира и  $\approx 1,6$  у диоктилфталата).

В заключение отметим, что измерения, проведенные по предложенной в настоящей работе методике, дают по сравнению с нерезонансными измерениями [10, 11] более доступную информацию о параметрах ПЭ. Результаты ранних работ были в большей или меньшей степени усреднены по спектру из-за неизбежного в эксперименте вклада фононных крыльев. Настоящий подход является полностью селективным в том смысле, что позволяет наблюдать за процессами тушения возбуждений примесных центров с фиксированной частотой 0—0 перехода.

Авторы выражают благодарность Р. Авармаа и К. К. Ребане за постоянный интерес к данной работе и полезное обсуждение.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Rebane, L. A., Gorokhovskii, A. A., Kikas, J. V.* Appl. Phys., **B29**, № 2, 235—250 (1982).
2. *Personov, R. I.* Spectrochim. Acta, **38B**, № 11/12, 1533—1544 (1983).
3. *Ребане К. К.* Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов. М., «Наука», 1968.
4. *Huber, D. L.* In: Laser Spectroscopy of Solids. Berlin, Springer-Verlag, 1981, 83—111.
5. *Пржевуцкий А. К.* Изв. АН СССР. Сер. физ., **45**, № 2, 231—235 (1981).
6. *Holstein, T., Lyo, S. K., Orbach, R.* In: Laser Spectroscopy of Solids. Berlin, Springer-Verlag, 1981, 39—83.
7. *Бодунов Е. Н., Малышев В. А.* Физ. твердого тела, **27**, № 12, 3642—3652 (1985).
8. *Avarmaa, R., Jaaniso, R., Muring, K., Renge, I., Tamkivi, R.* Mol. Phys., **57**, № 3, 605—621 (1986).
9. *Яанисо Р., Авармаа Р.* Физ. твердого тела, 1987, **29**, (в печати).
10. *Гулис И. М., Комяк А. Н.* Ж. прикл. спектр., **27**, № 5, 841—845 (1977).
11. *Авармаа Р. А., Тамкиви Р. П.* Опт. и спектр., **45**, № 2, 247—254 (1978).
12. *Агранович В. М., Галанин М. Д.* Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. М., «Наука», 1978.
13. *Rebane, K. K., Avarmaa, R. A. J.* Photochem., **17**, № 3, 311—317 (1981).
14. *Тамкиви Р.* Изв. АН ЭССР. Физ. Матем., **31**, № 2, 187—191 (1982).

Институт физики  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
7/VII 1986