

1987, 36, 2

<https://doi.org/10.3176/phys.math.1987.2.12>

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 KOLMUTATUD KLOORIFÜLLILAHUSTES 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 Γ 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 ν , интенсивность I_0) образца со спектром пропускания $T(\nu)$ интенсивность прошедшего света будет в начальной стадии возникновения провала возрастать по закону

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

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

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

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

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

Здесь η_0 — выход фотохимических процессов в отсутствие ПЭ, C — концентрация примесей и $r_0(\nu, \nu')$ — т. н. радиус диполь-дипольного переноса (см. [12]) от донора с частотой перехода ν к акцептору с частотой ν' . Относительный выход фотопревращения $\eta(\nu)/\eta_0$, и соответственно, усредненный радиус ПЭ $R_0(\nu)$ является мерой эффективности ПЭ от центров с частотой перехода ν 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 Γ^{-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 фонное крыло, поскольку интенсивность последнего примерно в 10^3 раз меньше κ .

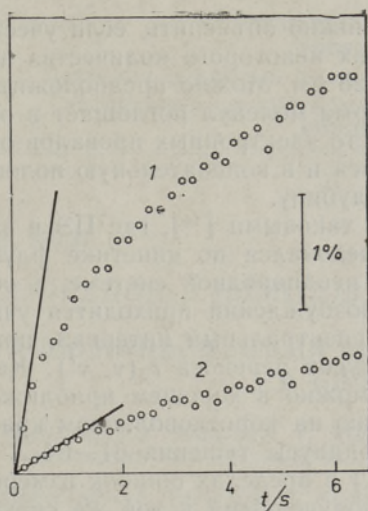


Рис. 1. Временной ход пропускания растворов Хл а с концентрациями $8,4 \cdot 10^{-5}$ (1) и $6,0 \cdot 10^{-3}$ (2) моль/л в диоктилфталате в результате выжигания провала на длине волны 662 нм. Интенсивность возбуждения 8 мкВт/см², $T=5$ К. Масштаб изменения сигнала дан в относительных единицах $(I(t)-I(0))/I(0)$.

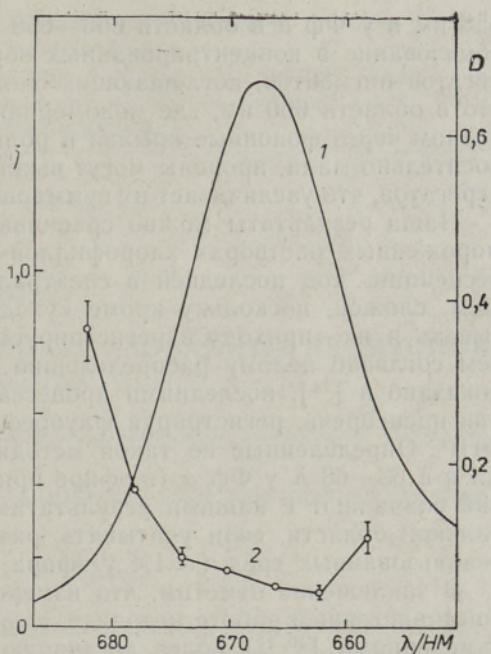


Рис. 2. Спектр поглощения Хл а в диоктилфталате (1) ($D = \log(I_0/I)$ есть оптическая плотность) и спектральная зависимость относительного выхода фотопревращений $\eta = \tilde{\eta}(c_2)/\eta_0$ при концентрации Хл а $C_2 = 6,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л (2). $T=5$ К.

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 ± 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 ± 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 *a* 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 *a* и 63—68 Å у ФФ *a* (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. *Авармаа, 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