

К. МАУРИНГ, А. СУЙСАЛУ, Р. АВАРМАА

РЕЗОНАНСНО ВЫЖИГАЕМЫЙ КВАЗИСТАЦИОНАРНЫЙ ПРОВАЛ В СПЕКТРЕ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПРОТОХЛОРОФИЛЛА

(Представил К. К. Ребане)

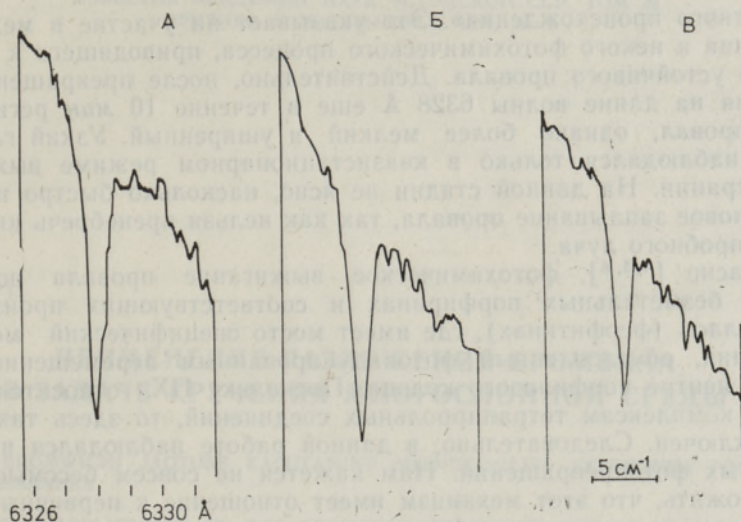
K. MAURING, A. SUISALU, R. AVARMAA. RESONANTSILT PÕLETATUD KVAASISTATSIONAARNE
AUK PROTOKLOROFÜLLI FLUORESTSENTSISPEKTRIS

K. MAURING, A. SUISALU, R. AVARMAA. ON RESONANCE QUASI-STATIONARY HOLE BURN-
ING IN THE FLUORESCENCE SPECTRUM OF PROTOCHLOROPHYLL

Монохроматическое лазерное излучение может быть использовано для селективного возбуждения люминесценции хлорофилла *a* [1] и ряда его производных [2], приводящего к возникновению линейчатой структуры в неоднородно уширенных спектрах флуоресценции и возбуждения. Однако снятие неоднородного уширения происходит при этом лишь частично, так как при возбуждении в области вибронных переходов [2] наблюдаемые 0—0-линии остаются уширенными в размере однородной ширины вибронных линий [3], а при возбуждении в 0—0-полосе [4] наблюдение ведется на самих уширенных вибронных линиях излучения. Измерение же формы резонансной 0—0-линии, которая должна представлять собой автокорреляцию однородного контура [3], затруднено из-за наличия сильного фона рассеянного света.

Весьма перспективным для изучения резонансных линий является метод фотохимического выжигания провала [5], с помощью которого были измерены рекордно узкие линии в спектрах фталоцианинов и порфиринов. Вслед за этими экспериментами было проведено выжигание провала в спектре поглощения хлорофилла *a* за счет накопления молекул в триплетном состоянии [6, 7], но из-за выжигания на вибронном переходе контуры провалов оставались невыразительными и широкими. Недавно в спектре возбуждения Zп-порфина удалось измерить узкий ($0,005 \text{ см}^{-1}$) резонансный провал насыщения за счет триплетного резервуара, используя сканируемый одночастотный лазер [8].

В настоящей работе впервые осуществлено измерение резонансного провала в спектре флуоресценции протохлорофилла (ПХл). Использовалась методика, позволяющая мерить резонансные квазистационарные провалы с минимальным временем жизни около миллисекунды. Применялись одновременно два источника возбуждения: 1) выжигание прямоугольными импульсами монохроматического света в резонансе с неоднородно уширенной 0—0-полосой (линией 6328 Å He—Ne-лазера) и 2) постоянное неселективное возбуждение пробным лучом (в данном случае линией 4416 Å Cd-лазера в сплошной полосе Соге). Регистрация велась в противофазе с импульсами выжигания через фосфоро-



Резонансный провал в спектре флуоресценции ПХл в эфире (толщина слоя 0,3 мм) при $T=5$ К. А — временное окно 10 мс без задержки, Б — с задержкой 30 мс; В — выжигающий луч ослаблен до 13% по сравнению с А и Б, регистрация за весь полупериод $T_m = 40$ мс.

скопическую систему на сельсинной передаче с питанием частотой 400 Гц. Такая система обеспечивала полное отсекание рассеянного света даже в резонансе с лазерной линией. Для усреднения сигнала использовалось накопление в многоканальном анализаторе.

Объект исследования ПХл был выбран из соображений доступности лазерной линии, резонансной с 0—0-полосой. При возбуждении в вибронной полосе спектр флуоресценции содержал ряд четких линий шириной $5\text{--}10\text{ см}^{-1}$ [2].

На рисунке показаны результаты, полученные для ПХл в эфире с разными задержками по времени и при разных интенсивностях выжигающего света. Глубина провала составляет около 8% при 3 мВт/мм^2 и уменьшается незначительно при 8-кратном ослаблении линии 6328 Å (провал глубиной до 3% наблюдался еще при 60-кратном ослаблении выжигающего луча). Ширина $1,2\text{ см}^{-1}$ практически определяется аппаратной функцией спектрометра ДФС-24 (при ширине щелей $0,04\text{ мм}$). Таким образом, удалось значительно сузить 0—0-линию по сравнению с полученной в спектре флуоресценции при селективном нерезонансном* возбуждении. По-видимому, при повышении спектрального разрешения истинная ширина провала окажется еще уже.

Согласно [9], нефокусированный лазерный луч мощности 30 мВт способен вызывать заметную стационарную заселенность триплетного состояния молекул ПХл, так что выжигание за счет перехода в триплет вполне реально. Временной ход провала (см. рисунок) все же показывает, что механизм его возникновения лишь частично обязан накоплению молекул в триплетном резервуаре — за 30 мс глубина уменьшалась всего на 10% от ее начального значения. Имея в виду, что среднее время жизни триплетного состояния ПХл составляет около 10 мс [9], следовало ожидать более значительного затухания провала

* При неселективном возбуждении наблюдается бесструктурная полоса шириной порядка 100 см^{-1} .

«триплетного происхождения». Это указывает на участие в механизме выжигания и некоего фотохимического процесса, приводящего к возникновению устойчивого провала. Действительно, после прекращения возбуждения на длине волны 6328 Å еще в течение 10 мин регистрировался провал, однако более мелкий и уширенный. Узкий глубокий провал наблюдался только в квазистационарном режиме выжигания и регистрации. На данной стадии не ясно, насколько быстро происходит темное заплывание провала, так как нельзя пренебречь интенсивностью пробного луча.

Согласно [4, 5, 8], фотохимическое выжигание провала возможно лишь в безметалльных порфиринах и соответствующих производных хлорофиллов (феофитинах), где имеет место специфический механизм выжигания, обусловленный фотоиндуцированным перемещением протонов в центре порфиринового кольца. Поскольку ПХл относится к магниевым комплексам тетрапиррольных соединений, то здесь такой процесс исключен. Следовательно, в данной работе наблюдался иной тип обратимых фотопревращений. Нам кажется не совсем бессмысленным предположить, что этот механизм имеет отношение к первичным фотохимическим реакциям хлорофилла.

Авторы благодарят К. К. Ребане за интерес к работе и ее обсуждение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Авармаа, Р., Ребане, К., *Stud. biophys.*, **48**, № 3, 209—218 (1975).
2. Авармаа Р., Тамкиви Р., Кийслер С., Нымм В., *Изв. АН ЭССР, Физ. Матем.*, **29**, № 1, 39—45 (1980).
3. Авармаа Р., *Изв. АН ЭССР, Физ. Матем.*, **23**, № 1, 93—94 (1974).
4. Быковская Л. А., Литвин Ф. Ф., Персонов Р. И., Романовский Ю. В., *Биофизика*, **25**, № 1, 13—20 (1980).
5. Gokhovski, A. A., Kaarli, R., Rebane, L. A., *Opt. Commun.*, **16**, № 2, 282—284 (1976).
6. Rebane, K., Avarmaa, R., In: *Molecular Spectroscopy of Dense Phases — Proc. of 12th European Congr. on Mol. Spectr.*, Elsevier, Amsterdam, 1976, p. 459—462.
7. Авармаа Р. А., Мауринг К. Х., *Оптика и спектроскопия*, **41**, вып. 4, 670—671 (1976).
8. Shelby, R. M., Macfarlane, R. M., *Chem. Phys. Lett.*, **64**, № 3, 545—549 (1979).
9. Авармаа, Р., *Mol. Phys.* **37**, № 2, 441—454 (1979).

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
30/IV 1980