

ИЗМЕРЕНИЕ С СУБПИКОСЕКУНДНЫМ ВРЕМЕННЫМ РАЗРЕШЕНИЕМ СКОРОСТЕЙ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ И ЭЛЕКТРОНА В ФИЗИЧЕСКИХ СТАДИЯХ ФОТОСИНТЕЗА

*А.В.Клеваник, П.Г.Крюков, Ю.А.Матвеец,
В.А.Семчишен, В.А.Шувалов*

Впервые измерены с разрешением лучшим 10^{-12} сек кинетики переноса энергии возбуждения и заряда в молекулярных комплексах фотосинтетических реакционных центров. Установка для этих измерений включает лазер на красителе, излучающий импульсы короче 10^{-12} сек. По данным измерений оценено расстояние между донорами и акцепторами.

1. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах имеет принципиальное значение для фотосинтеза, одной из фундаментальнейших проблем биоэнергетики. Известно, что первичная стадия преобразования энергии фотонов солнечного излучения в энергию разделенных зарядов происходит в так называемом реакционном центре (РЦ) [1]. РЦ состоит из ряда молекул-хромофоров, обладающих характерными полосами поглощения, расположенных определенным образом по отношению друг к другу. Физическая задача изучения механизма первичных стадий фотосинтеза предполагает установление последовательностей и скоростей миграции энергии и зарядов и выяснение взаимного расположения хромофоров в РЦ. Современные методы пикосекундной спектроскопии дают возможность непосредственно измерять скорости переноса возбуждений и зарядов вплоть до 10^{12} сек⁻¹.

К настоящему времени этими методами установлено [2], что при возбуждении одного из хромофоров РЦ (бактериофеофитина (БФ)) миграция энергии возбуждения от БФ к первичному донору электрона (димер бактериохлорофилла P_{870}) и перенос электрона от возбужденного донора (P_{870}^*) к первичному акцептору происходит за времена короче 10 псек.

В нашей статье сообщается об измерении констант скоростей этих процессов с временным разрешением лучше 10^{-12} сек. Показано, что миграция энергии возбуждения на P_{870} происходит за $1,5 \pm 0,5$ псек, а перенос электрона от P_{870} на первичный акцептор за 7 ± 1 псек. На основании теории Ферстера — Галанина расстояние между хромофорами БФ и P_{870} оценено в 12 ± 1 Å.

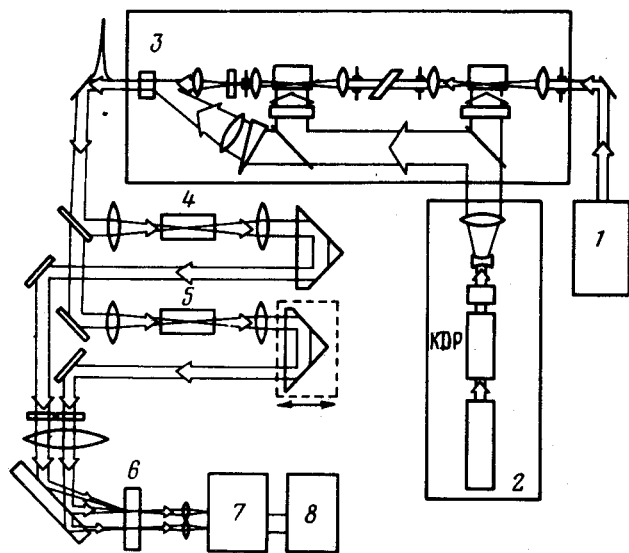


Рис. 1. Блок-схема субпикосекундного абсорбционного двухлучевого спектрометра: 1 — задающий генератор (лазер на красителе с пассивной синхронизацией мод), 2 — лазер накачки каскадов усилителя на гранате с преобразователем во вторую гармонику, 3 — трехкаскадный усилитель на красителе родамин-В одиночного субпикосекундного импульса, 4 — кювета с циклогексаном для получения $\lambda = 718$ нм, 5 — кювета с H_2O для получения непрерывного спектра, 6 — образец, 7 — монохроматор, 8 — система регистрации и обработки данных (в пунктирном прямоугольнике — линия задержки)

2. Блок-схема установки показана на рис. 1. Она представляет собой двухлучевой пикосекундный спектрометр с лазерным источником.

2. Блок-схема установки показана на рис. 1. Она представляет собой двухлучевой пикосекундный спектрометр с лазерным источником.

возбуждающего и зондирующего импульсов. Задающий генератор — лазер непрерывного действия на красителе с пассивной синхронизацией мод [3]. В нем используется свободнотекущая струя смеси красителей родамина-6G (активная среда) и DODCI (насыщающийся поглотитель) в этиленгликоле. Накачка производится аргоновым лазером непрерывного действия. Лазер излучает непрерывную последовательность импульсов с энергией каждого $\sim 10^{-10}$ Дж и периодом следования 7,8 нсек. Длительность импульса определялась по измерению профиля автокорреляционной функции излучения и составляла 0,4 псек. Длительность зависит от тщательности настройки резонатора и могла увеличиваться до 0,8 псек. Детальное описание лазера и методики измерений дано в работе [4]. Важно подчеркнуть, что в таком лазере временные параметры импульса стабильны в течение нескольких часов.

Одиночный импульс из последовательности усиливался в трехкаскадном усилителе на красителе родамин-В. Накачка усилительных каскадов производилась второй гармоникой лазера на гранате с модуляцией добротности. Общий коэффициент усиления для слабого сигнала достигал $10^9 + 10^{10}$. Для предотвращения самовозбуждения и снижения уровня фона использовались пространственные и спектральные фильтры, а также насыщающийся поглотитель. Энергия усиленного импульса достигала 1 мДж при частоте следования 1 Гц. После усиления пучок делился на два, один из которых направлялся в канал генерации непрерывного спектра (пикосекундный континуум в кювете с H_2O) и служил зондирующим импульсом, а второй направлялся в кювету с циклогексаном для преобразования частоты за счет вынужденного комбинационного рассеяния (ВКР). Получающийся импульс с длиной волны 718 нм использовался для возбуждения пигментов реакционного центра. С помощью линии задержки можно было проследить изменения спектров поглощения после возбуждения. Система регистрации и обработки данных включала мини-ЭВМ (15ВСМ-5), с помощью которой проводилось усреднение данных и частичное управление работой спектрометра.

3. При усилении и преобразовании частоты форма импульса может измениться. Анализ спектроскопических измерений с временным разрешением показывает, что достаточно знания корреляционной функции излучения. Поэтому измерялся профиль корреляционной функции излучения ВКР на 718 нм и континуума на той же длине волны. На основании этого был рассчитан мгновенный отклик спектрометра (пунктир на рис. 2). †

Точками на рис. 2, а, б представлены экспериментальные данные. На рис. 2, а показаны изменения поглощения на 870 нм после возбуждения в полосе поглощения БФ при 718 нм. Кинетика ($-\Delta A_{870}$) отражает переход P_{870} в возбужденное состояние (P_{870}^*) в результате миграции энергии от БФ*. Кинетику отрыва электрона от P_{870}^* с образованием катион-радикала ($P_{870}^{+\bullet}$) не удастся проследить в области 870 нм из-за того, что экстинкции P_{870}^* и $P_{870}^{+\bullet}$ много меньше экстинкции P_{870} . Известно, однако, что образование $P_{870}^{+\bullet}$ сопровождается появлением полос поглощения при 790 и 1240 нм [2]. Поэтому снимались изменения поглощения на 790 нм, отражающие процесс отрыва электрона от P_{870}^* (рис. 2, б). †

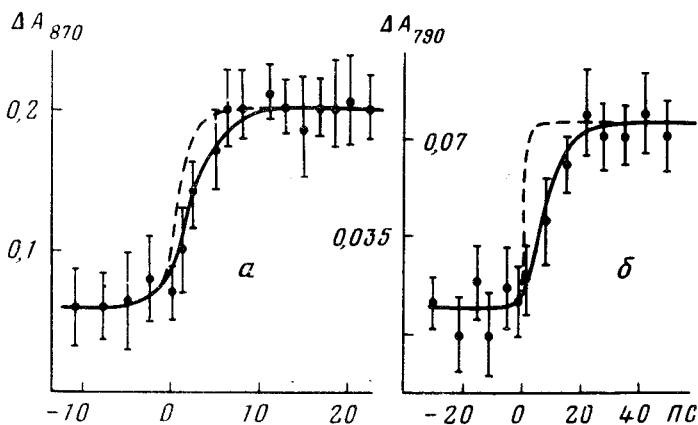


Рис. 2. Кинетика фотоиндуцированных изменений поглощения РЦ на 870 нм (а) и 790 нм (б) при возбуждении на 718 нм. Длина оптического пути кюветы — 0,2 см, интенсивность возбуждающего излучения 10^{15} фот/см². Расчетные кинетики для $K_M^{-1} = 1,5$ псек и $K_e^{-1} = 7$ псек показаны сплошными линиями. Пунктиром дана расчетная кинетика для мгновенного отклика

4. В предположении некогерентного взаимодействия пикосекундного импульса с ансамблем РЦ, необратимости процесса миграции энергии и переноса электрона, а также того, что акцептором энергии возбуждения БФ* непосредственно является P_{870} были рассчитаны кинетики, представленные на рис. 2, а, б сплошными линиями. Им соответствуют постоянные времена $K_M^{-1} = 1,5$ псек для передачи энергии возбуждения и $K_e^{-1} = 7$ псек для отрыва электрона. Поскольку K_M много меньше константы колебательной релаксации, для расчетов можно применить теорию Ферстера — Галаянина [5], и зная K_M , оценить расстояние между P_{870} и БФ. При этом считали, что полоса на 810 нм в спектре поглощения РЦ является вторым электронным переходом димера P_{870} . В результате для расстояния между P_{870} и БФ получена величина $12 \pm 1 \text{ \AA}$.

5. Впервые продемонстрирована возможность прямого измерения скоростей переноса возбуждения и зарядов с субпикосекундным временным разрешением. Эта возможность реализована благодаря высокой воспроизводимости формы и длительности импульсов субпикосекундной длительности, используемых в схеме спектрометра.

Авторы глубоко признательны академику А.А.Красновскому, В.С.Летохову, В.М.Аграновичу, Н.А.Ефремову, Ю.Е.Ерохину за весьма полезные обсуждения.

Поступила в редакцию
16 мая 1980 г.

После переработки
16 июня 1980 г.

Литература

- [1] А.А. Красновский. «Преобразование света при фотосинтезе», М., изд. Наука, 1974.
 - [2] К.Ж.Кaufmann, Р.Л.Dutton, Т.Л.Netzel. Р.М.Rentzepis. Science, 188, 1301, 1975.
 - [3] Е.Р.Ippen, С.У.Shank. Appl. Phys. Lett., 27, 488, 1975.
 - [4] Ю.А.Матвеец, В.А.Семчишен. «Квантовая электроника», 6, 848, 1979.
 - [5] В.М.Агранович, М.Д.Галанин. Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах, М., изд. Наука, 1978.
-