

РЕЗОНАНСНАЯ ПИКОСЕКУНДНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ФИЗИЧЕСКИХ СТАДИЙ ФОТОСИНТЕЗА С ПОМОЩЬЮ ПЕРЕСТРАИВАЕМЫХ ГЕНЕРАТОРОВ

*С.А.Ахманов, А.Ю.Борисов, Р.В.Данелюс,
А.С.Пискаркас, А.П.Разживин, В.Д.Самуилов*

Кинетика процесса разделения зарядов в молекулярных комплексах реакционных центров впервые исследована методами резонансной пикосекундной спектроскопии. Описан пикосекундный спектрометр, в котором как возбуждение исследуемых молекул, так и регистрация фотонаведенных спектральных изменений, осуществлялась с помощью перестраиваемых параметрических генераторов пикосекундных импульсов с хорошо контролируемыми временными и пространственными характеристиками. Измерен квантовый выход фотовозбуждения при разных длинах волн; определена пикосекундная кинетика процесса. Обсуждаются некоторые новые приложения пикосекундной спектроскопии.

1. Предметом настоящей статьи является изложение результатов экспериментальной работы, в которой для исследования процесса первичного разделения зарядов в молекулярных комплексах фотосинтетических реакционных центров (РЦ) впервые были применены методы резонансной пикосекундной спектроскопии с перестраиваемыми по частоте возбуждающим и зондирующим пикосекундными генераторами. В условиях прямого пикосекундного резонансного возбуждения фотоактивного РЦ в полосу поглощения с максимумом при 870 нм , выявлена пикосекундная и наносекундная кинетика абсорбционных изменений в области поглощения молекул – доноров электрона на $\lambda_1 = 870 \text{ нм}$ и в области поглощения молекул – акцепторов электрона на $\lambda_2 = 765 \text{ нм}$. Измеренный впервые квантовый выход процесса разделения зарядов в условиях резонансного пикосекундного возбуждения составил не менее 80% и оказался почти на порядок выше квантового выхода при возбуждении в 530 нм .

2. Исследование первичных, фотофизических стадий трансформации энергии в молекулярных комплексах РЦ – одна из главных областей применения лазерной пикосекундной спектроскопии (ПС) [1]. До создания пикосекундных лазеров данные о кинетике указанных процессов получали косвенными методами [2, 3]. Прямые измерения характерных времен с использованием пикосекундных лазеров были начаты в 1972 г. [4]. Новые возможности в исследовании физических процессов превращения энергии в РЦ открывает методика резонансной ПС [5], в которой возбуждение и зондирование проводятся с помощью частотных перестраиваемых генераторов (в ранее опубликованных работах возбуждение обычно осуществлялось лишь на $\lambda = 530 \text{ нм}$), а интенсивности могут варьироваться в широких пределах. В настоящей работе эта методика применена для исследования молекулярных комплексов РЦ.

3. Блок-схема экспериментальной установки показана на рис. 1. Использовался двухканальный пикосекундный спектрометр с независимыми перестройкой и управлением параметрами излучения в каждом канале.

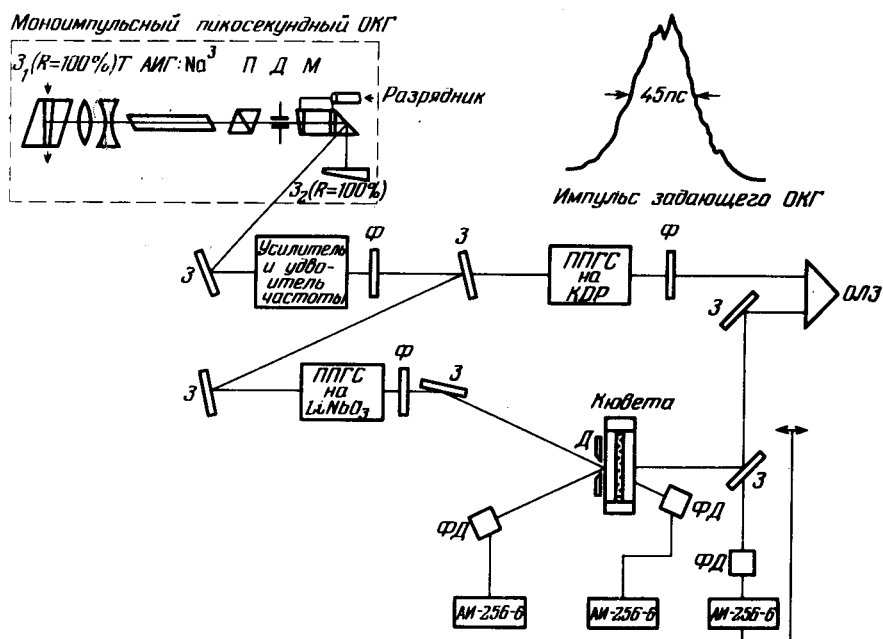


Рис. 1. Блок-схема пикосекундного спектрометра. Задающий генератор – пикосекундный моноимпульсный ОКГ на АИГ : Nd^{3+} . В канале возбуждения используется ППГС на кристаллах KDP (область перестройки частоты излучения 800 – 1700 нм), в канале зондирования – ППГС на кристаллах LiNbO_3 (область перестройки частоты излучения 660 – 2700 нм). Регистрирующая часть состоит из автоматической линии оптической задержки и трех амплитудных многоканальных анализаторов АИ-256-6

Задающий генератор – моноимпульсный пикосекундный лазер на АИГ : Nd^{3+} . Длительность импульса 45 псек; энергия в импульсе 10 мдж; частота повторения импульсов до 25 и. Перестраиваемыми источниками были пикосекундные параметрические генераторы света (ППГС), собранные по двухкаскадной сверхлюминесцентной схеме на кристаллах KDP (диапазон перестройки частоты излучения 800 – 1700 нм) и LiNbO_3 (диапазон перестройки частоты излучения 660 – 2700 нм). В генераторе на KDP произведение длительности импульса τ на ширину спектра $\Delta\nu$, $\tau\Delta\nu = 2$; на LiNbO_3 – $\tau\Delta\nu = 4$. Возбуждающий импульс (интенсивность варьировалась в пределах $10^{13} - 10^{18}$ фотон/см²) наводил в кювете с РЦ изменение поглощения; зондирующий пучок совмещался с возбуждающим (особое внимание уделялось равномерности возбуждающего поля в области перекрытия пучков); измерения поглощения проводились при различных временных задержках, интенсивностях возбуждающего импульса и поляризациях. Использование схемы накопления данных с помощью скоростных ампли-

тудных анализаторов позволило получить измерения поглощения с точностью не хуже 1 – 2%. Временное разрешение установки было ≈ 20 псек.

4. Экспериментальные данные представлены на рис. 2 и рис. 3. На рис. 2 показана кинетика фотонаведенных изменений поглощения молекул – доноров электрона в РЦ (на $\lambda_1 = 870$ нм) и в области молекул – акцепторов электрона (на $\lambda_2 = 765$ нм), при резонансном возбуждении в полосу 870 нм. Отметим наличие пикосекундной компоненты в релаксации поглощения РЦ. На рис. 3 приведены графики фотовыцветания РЦ на длине волны 870 нм в функции интенсивности возбуждения, для волны возбуждения $\lambda_B = 870$ нм. Эти данные позволяют определить квантовый выход фотовозбуждения Q . Использование данных, приведенных на рис. 3, дает для $\lambda_B = 870$ нм значение $Q = 70 - 90\%$. При $\lambda_B = 530$ нм квантовый выход значительно меньше; $Q \leq 10\%$. Статистическая ошибка определяется точностью измерения поглощения. Систематические ошибки в измерении энергии пикосекундных импульсов по данным [1] могут достигать 50%.

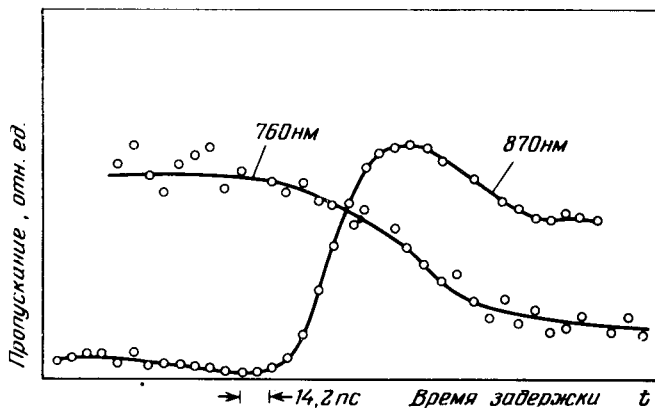


Рис. 2. Кинетика фотонаведенных изменений поглощения молекулярных комплексов реакционных центров на $\lambda_1 = 870$ нм и $\lambda_2 = 765$ нм при резонансном возбуждении при 870 нм. Интенсивность возбуждающего излучения $5 \cdot 10^{15}$ фотонов/см²

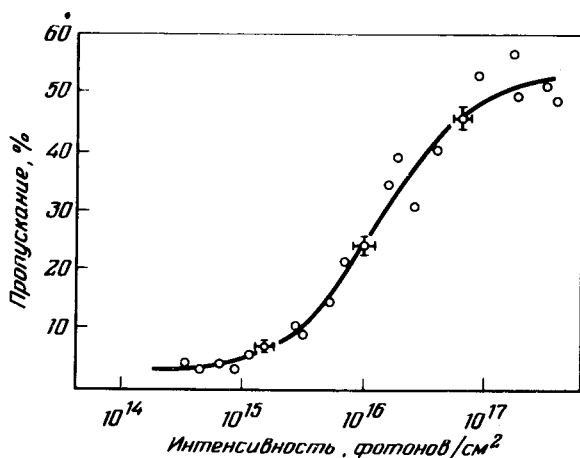


Рис. 3. Зависимость фотосопротивления реакционных центров от интенсивности возбуждающего излучения при 870 нм. Регистрация просветления велась также при 870 нм

5. Быструю пикосекундную компоненту просветления при 870 нм следует приписать наличию в некоторых РЦ молекул светособирающей антенны, участвующих в поглощении; длительность этой компоненты

увеличивается при химическом окислении РЦ. Интересной особенностью исследованных РЦ является относительно медленная кинетика релаксации затемнения на $\lambda_2 = 765 \text{ нм}$. Полученные данные позволяют утверждать, что за времена меньше 50 – 100 псек потери световой энергии на физические процессы, не связанные с разделением зарядов, не превышают 50%.

6. Резонансная пикосекундная спектроскопия с частотными ППГС представляется эффективным методом исследования быстрых процессов трансформации световой энергии в молекулах. Возможность регистрации малых абсорбционных изменений позволяет получить информацию о первичных процессах фотосинтеза, неискаженную нелинейными эффектами.

Зондирование с помощью перестраиваемого пикосекундного генератора имеет, на наш взгляд, определенные преимущества перед техникой пикосекундного континуума, поскольку в этом случае исключаются флуктуации зондирующего излучения.

Заметим наконец что описанная методика при зондировании из возбужденных состояний может в значительной мере заменить трудоемкую люминесцентную технику так, как это уже делается для более простых молекул [6].

Московский
государственный университет
им. М.В.Ломоносова

Поступила в редакцию
30 сентября 1977 г.

Вильнюсский
государственный университет
им. В.Капсукаса

Литература

- [1] A.J.Campillo, S.L.Shapiro. In: Ultrashort light pulses. Berlin – Heidelberg – New - York, Springer-Verlag, 1977, p. 317.
- [2] R.Clayton. Proc. Natl. Acad. Sci USA., 69, 44, 1972.
- [3] E.L.Barski, A.Yu.Borisov, Z.G.Fetisova, V.D.Samuilov. FEBS Lett., 42, 275, 1974.
- [4] G.E.Busch, M.A.Applebury, A.A.Lamola, P.M.Rentzepis. Proc. Natl. Acad. Sci. USA., 69, 2802, 1972.
- [5] А.С.Пискарскас. Квантовая электроника, 3, 1856, 1976.
- [6] W.Kaiser, A.Laubereau. In: Nonlinear Spectroscopy (Proceedings of Int. School of Physics E.Fermi LXIV). Amsterdam – New-York – Oxford, North-Holland, 1977.