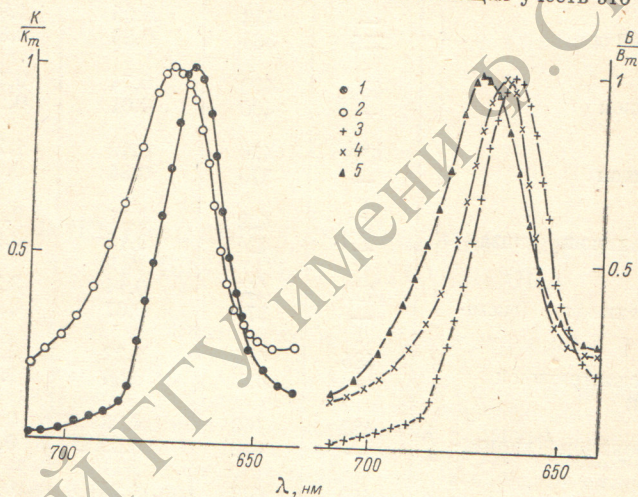


УЧЕТ ВЛИЯНИЯ ЭФФЕКТИВНОГО ПОЛЯ СВЕТОВОЙ ВОЛНЫ В ЭЛЕКТРОННЫХ СПЕКТРАХ РАСТВОРОВ И ПЛЕНОК ХЛОРОФИЛЛА *a*

Т. Б. Бабаев и Л. И. Альперович

Известно, что при переходе от разбавленного раствора хлорофилла *a* к твердой пленке происходит значительный длинноволновый сдвиг и уширение спектра. При этом он приближается к спектру хлорофилла *a* в зеленом листе [1].

В настоящее время показано, что существует универсальное явление, обусловленное спектральной зависимостью поправки, связанной с отличием эффективного поля световой волны от среднего, которое для сильных полос поглощения с необходимостью приводит к изменениям в спектре конденсированной среды даже в том случае, если положение энергетических уровней и вероятностей перехода в молекуле при фазовом переходе считать неизменным [2-4]. Теория, позволяющая учесть это явление путем



Спектры растворов и пленок хлорофилла *a* (в относительных единицах):

- 1 — наблюдаемый спектр $K(\nu)$ для раствора, 2 — то же для пленки, 3 — спектр $B(\nu)$ раствора (по модели Онзагера при $r=5.4 \text{ \AA}$), 4 — то же для пленки, 5 — спектр $B(\nu)$ пленки (по модели Лорентца).

перехода от наблюдаемых спектров бугеровского коэффициента поглощения $K(\nu)$ среды к спектральной плотности коэффициента Эйнштейна $B(\nu)$ на основе моделей Лорентца и Онзагера—Бетчера (для случая изотропно поляризующейся молекулы), развита в [2, 3], а в [5] приведены результаты ее применения к молекулам красителей.

В данной работе выясняется вопрос о роли рассматриваемой составляющей диэлектрического эффекта в электронном спектре хлорофилла *a* в растворе и пленке. Следует отметить, что выбор объекта обусловлен не только его ролью в процессе фотосинтеза, но также и тем, что он принадлежит к числу неионизирующихся соединений. Поэтому здесь не возникает вопроса о тождественности ионного состояния молекулы в растворе и пленке и тем самым облегчается интерпретация. С другой стороны, анизотропия электронного перехода в хлорофилле *a*, по-видимому, не столь сильна, как в красителях, и поэтому упрощенная модель, положенная в основу выводов работы [3], для хлорофилла может лучше подходить, чем для красителей.

Оптические постоянные растворов и пленок хлорофилла *a* в области 700—320 нм определены нами в работе [7]. Хлорофилл *a* был получен по методу Д. О. Сапожникова. Спектры его растворов хорошо согласуются с литературными данными [8]. Пленки получались испарением на быстро вращающейся подложке и имеют спектры, сходные по форме с полученными в [1]. Методика измерений оптических постоянных растворов и твердых пленок описана в работе [6]. Некоторые дополнительные трудности были связаны со специфичностью объекта.

Определение онзагеровского радиуса молекулы, являющегося единственным параметром теории, вообще затруднительно для сложных молекул типа красителей, а для хлорофилла *a* трудности усугубляются специфичностью объекта, затрудняющей выполнение прецизионных измерений показателей преломления для раствора и раство-

рителя. Тем не менее попытки определения r для хлорофилла a были сделаны с помощью формул, аналогичных использованным в [5]. Значения r оказались в интервале 4—5 Å, причём погрешность определения этого параметра довольно велика, поэтому параметр r был проварьирован в широких пределах подобно тому, как это сделано в работе [5].

Результаты вычислений спектров $B(\nu)$ по моделям Лорентца и Онзагера—Бетчера приведены на рисунке. Пересчет $B(\nu)$ по модели Лорентца для пленки практически не меняет наблюдаемой формы и ширины полосы и лишь немного сдвигает спектр в сторону коротких волн. Использование формул, основанных на модели Онзагера, приводят к существенному изменению спектров $B(\nu)$ по сравнению с наблюдаемым спектром $K(\nu)$, при этом, однако, форма спектра сохраняется, но происходит коротковолновое смещение максимума и уменьшение полуширины полосы.

Сходным образом изменяются и характеристики полосы раствора. Существенно, что спектры $B(\nu)$ раствора и пленки сильно сближаются по положению и полуширине при вариации r в пределах 5—6.5 Å, хотя полного совпадения положения и полуширины полос не наблюдается ни при каких значениях r .

Таким образом, переход к спектрам $B(\nu)$ на основе модели Онзагера для изотропно поляризующегося осциллятора, согласно формулам, полученным в [3], приводит к сильному сближению положения и полуширины спектров растворов и пленок хлорофилла a .

В заключение следует оговориться, что помимо неоднозначности в выборе параметра r , необходимо учитывать и то обстоятельство, что в [3] теория развита для изотропных систем, в то же время из наших экспериментальных данных [7] следует, что в пленках хлорофилла a должен иметь место существенный ближний ориентационный порядок.

Авторы весьма признательны Н. Г. Бахшиеву за обсуждение результатов.

Литература

- [1] А. Т. Вартамян. ДАН СССР, 149, 565, 1963; Ф. Ф. Литвин. Сб. «Биохимия и биофизика фотосинтеза». М., 1965.
- [2] Н. Г. Бахшиев, О. П. Гирин, В. С. Либов. Опт. и спектр., 14, 476, 634, 745, 1963.
- [3] В. С. Либов, Н. Г. Бахшиев, О. П. Гирин. Опт. и спектр., 16, 1016, 1964.
- [4] A. Clifford, V. Crawford. J. Phys. Chem., 70, 1536, 1966.
- [5] Н. Г. Бахшиев, В. М. Коровина. Матер. II межвуз. конф., Самарканд, 1966. Изд. УзГУ, 1969.
- [6] Л. И. Альперович, Н. Г. Бахшиев, В. М. Коровина, А. Н. Копп, П. К. Хрипунов. Матер. II Межвуз. конф., Самарканд, 1966. Изд. УзГУ, 1969.
- [7] Л. И. Альперович, Т. Б. Бабаев. Ж. прикл. спектр., 11, 503, 1969.
- [8] Е. Рабинович. Фотосинтез. М., 1959.

Поступило в Редакцию 23 июля 1969 г.

УДК 535.373.2

ВЛИЯНИЕ β -ИЗЛУЧЕНИЯ ТРИТИЯ НА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ И ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ В АНТРАЦЕНЕ

В. И. Доронина, Ю. В. Конобеев и Ш. Д. Хан-Магомедова

В [1] одним из авторов процессы переноса энергии электронного возбуждения изучались путем измерения люминесценции кристаллов антрацена, подвергнутых облучению β -электронами трития. Возбуждение люминесценции и ее измерение производилось с одной стороны кристалла, а облучение — с другой. При такой постановке эксперимента уменьшение интенсивности свечения кристалла с дозой происходит благодаря тушению экситонов в области наибольшего перекрытия экспоненциальных «хвостов» распределения по глубине кристалла, созданных внешним светом возбуждений и дозного распределения. При этом измерение выхода люминесценции в зависимости от толщины кристалла дает весьма чувствительный метод изучения процессов переноса, поскольку этот выход существенно зависит от числа экситонов, мигрировавших в область повышенной концентрации дефектов. В [1] на основе весьма приближенного рассмотрения было показано, что учет только процессов диффузии экситонов и реабсорбции света люминесценции не может объяснить наблюдаемое уменьшение интенсивности свечения кристаллов антрацена с толщиной от 1 до 6 мкм. Согласно [1], эксперимент может быть объяснен лишь в предположении о значительной роли процессов многократного отражения света люминесценции от внутренних границ кристаллов. Чтобы более корректно выяснить роль указанных выше механизмов переноса,