

- [1] П. В. Мейкляр, В. М. Шварц, А. В. Борин, С. И. Рыскина, Н. В. Силецкая. Ж. прикл. спектр., 3, 99, 1965.

Поступило в Редакцию 5 мая 1975 г.

УДК 539.194

## СИНГЛЕТ-ТРИПЛЕТНЫЙ ОПТИЧЕСКИЙ РЕЗОНАНС В ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ ХЛОРОФИЛЛА

Р. А. Авармаа и К. Х. Мауринг

Методом флуоресцентно-микроволнового двойного резонанса недавно были измерены частоты переходов между отдельными подуровнями триплетного состояния хлорофилла в твердом октановом растворе [1]. В настоящей работе предпринята попытка использовать методику детектирования заселенности триплетного состояния по изменению пропускания света на чисто-электронной линии синглет-синглетного перехода. Подобный метод ранее был применен для выявления однородной составляющей в неоднородном контуре чисто-электронного перехода замороженных растворов фталоцианина в октане [2] и перилена в этаноле [3]; было обнаружено возникновение в спектре поглощения узкого стабильного провала после лазерного возбуждения. В изученном же нами случае имели дело со сравнительно быстро протекающим обратимым процессом — опустошением основного электронного состояния за счет перекачки в первое возбужденное триплетное состояние. Исследовалось также изменение во времени наблюдавшейся после лазерного возбуждения резонансной линии в спектре пропускания.

### Методика эксперимента

Спектры пропускания измерялись на спектрометре ДФС-24, свет от лампы ДКСШ-1000 фокусировался на объект через предварительный монохроматор ДМР-4. За объектом был установлен непрозрачный экран с отверстием (диаметр 0.3 мм), через которое на объект направлялся фокусированный лазерный луч, вводимый на оптическую ось с помощью полупрозрачного зеркала. Использовался гелий-неоновый лазер непрерывного действия ЛЛ-36А мощностью 40 мВт.

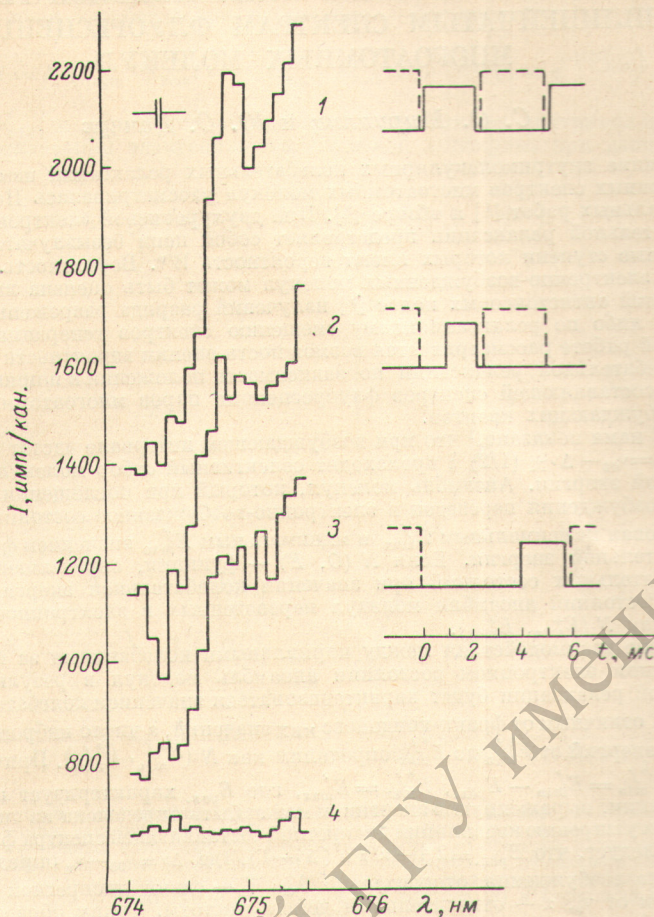
Регистрирующая часть состояла из ФЭУ-79 в режиме счета фотонов и многоканального анализатора БР-4840. Для временных измерений использовались дисковый модулятор, блок формирования старт-стоп-импульсов и анализатор вместе с блоком задержки.

### Результаты

Известно, что спектр флуоресценции хлорофилла *a* в твердом эфирном растворе при 4.2 К представляет собой сплошную полосу в случае «белого» возбуждения, а в случае монохроматического возбуждения лазерной линией 632.8 нм в нем проявляются бесфоновые линии 664.0 и 674.8 нм [4, 5]. Учитывая резонансный чисто-электронный характер этих линий, детально исследовались участки спектра пропускания около них. Из-за наложения флуоресценции, возбуждаемой лазерным излучением, спектры измерялись в стационарном режиме модуляции, с задержкой после прерывания лазерной накачки (см. рисунок). На частотах обеих линий были обнаружены остаточные пики после прекращения возбуждения. В случае линии 674.8 нм наблюдалось затухание пика пропускания за время около миллисекунды (см. рисунок).<sup>1</sup> Такая скорость затухания согласуется с временем жизни  $T_1$ -состояния хлорофилла, определенным из  $T-T_0$ -поглощения [6] или затухания фосфоресценции [7]. Поэтому мы интерпретируем возникновение линии около 674.8 нм в спектре пропускания хлорофилла *a* следующим образом. Монохроматическая лазерная линия 632.8 нм возбуждает из неоднородного набора примесных центров преимущественно те, которые в резонансе с лазерной линией имеют вибронную линию поглощения. Значительная доля из этих центров имеет линию чисто-электронного перехода при 674.8 нм. После возбуждения часть из них безызлучательно переходит в триплетное состояние, прекращая поглощать на длине волны  $S_1-S_0$ -перехода 674.8 нм, что и приводит к селективному увеличению пропускания. Иными словами, посредством триплетного состояния наблюдается резонанс между двумя оптическими переходами (при 632.8 и 674.8 нм).

<sup>1</sup> Строго говоря, в данной схеме эксперимента нельзя отделить резонансную флуоресценцию от проходящего света, однако в действительности доля свечения, возбуждаемого зондирующим светом, не имела заметную интенсивность,

На длине волны другой линии (664 нм) возник стабильный пик пропускания, который наблюдался еще в течение минут после прекращения лазерной накачки, т. е. явление вполне аналогично наблюдаемому [2, 3] для молекул фталоцианина и пери-



Участок спектра пропускания замороженного раствора хлорофилла  $a(c=10^{-4}$  моль/л) в эфире при 4.2 К.

1 — задержка после возбуждения лазерной линией 632.8 нм  $\Delta t=0.1$  мс, 2 —  $\Delta t=1$  мс, 3 —  $\Delta t=4$  мс, 4 —  $\Delta t=0.1$  мс, лазерное возбуждение без подсветки на пропускание. Время накопления  $12 \times 4$  с на канал. Шкала  $I$  выражает относительную интенсивность проходящего света; процент пропускания остался неопределенным, поскольку объект был сильно рассеивающим. Кривые 2—4 смещены при сохранении масштаба. Справа — диаграммы временных интервалов: штриховая линия — лазерное возбуждение, сплошная линия — измерение пропускания.

лена. По-видимому, возбуждение этого типа центров приводит к стабильному изменению их структуры. Из различного временного поведения линий 664 и 674.8 нм следует важный вывод, что они принадлежат двум типам примесных центров, существенно различающимся по их состоянию в твердотельной матрице.

Авторы благодарны К. К. Ребане за обсуждение результатов работы.

#### Литература

- [1] R. H. Clarke, R. H. Hofeldt. J. Chem. Phys., 61, 4582, 1974.
- [2] А. А. Гороховский, Р. К. Каарли, Л. А. Ребане. Письма ЖЭТФ, 20, 474, 1974.
- [3] В. М. Харламов, Р. I. Personov, L. A. Вуковская. Opt. Commun., 12, 191, 1974.
- [4] Р. Авармаа. Изв. АН ЭССР, физ.-матем., 23, 93, 1974.
- [5] R. Avarmaa, K. Rebane. Studia Biophys., 48, 209, 1975.
- [6] Г. П. Гуринович, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. «Наука и техника», Минск, 1968.
- [7] А. А. Красновский, В. А. Романюк, Ф. Ф. Литвин. ДАН СССР, 209, 965, 1973.

Поступило в Редакцию 9 июня 1975 г.