

УДК 535.8:543.42.062

## МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ КОМПОНЕНТ СЛОЖНОГО СПЕКТРАЛЬНОГО КОНТУРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОИЗВОДНОЙ СПЕКТРОФОТОМЕТРИИ

В. И. Сидельников

(Межфакультетская проблемная научно-исследовательская Лаборатория молекулярной биологии и биоорганической химии им. А. Н. Белозерского МГУ)

Как известно, спектры большинства химических и биологических (например, фотосинтезирующих) объектов состоят из ряда сильно перекрывающихся полос. При исследовании спектрального состава подобных систем хорошие результаты дает производная спектрофотометрия, позволяющая достаточно просто определять количество и положение спектральных компонент; однако в тех случаях, когда требуется найти значения ширины и амплитуды компонент, применяют различные методы разложения спектров [1—2], в основе которых, как правило, лежит минимизация суммы квадратов отклонения подбираемого модельного контура от соответствующих экспериментальных точек. Эти методы связаны с большим объемом машинного счета, а для получения удовлетворительной сходимости в ряде случаев требуется заранее знать по крайней мере треть параметров спектральных компонент [1].

В настоящей работе предлагается метод определения параметров компонент сложного спектра, основанный на исследовании производных исходного спектра.

Пусть исходный спектр описывается суммой  $N$  гауссовых кривых  $f_i$ :

$$f(\lambda) = \sum_{i=1}^N f_i = \sum_{i=1}^N a_i \exp \left[ - \left( \frac{\lambda - \lambda_{0i}}{\Delta_i} \right)^2 \right], \quad (1)$$

где  $a_i$ ,  $\lambda_{0i}$ ,  $\Delta_i$  — амплитуда, положение максимума и ширина  $i$ -й компоненты. Легко показать, что  $m$ -я производная  $f(\lambda)$  имеет вид

$$f^{(m)}(\lambda) = \sum_{i=1}^N \frac{a_i}{\Delta_i^m} \exp \left[ - \left( \frac{\lambda - \lambda_{0i}}{\Delta_i} \right)^2 \right] \sum_{j=0}^m \alpha_j \left( \frac{\lambda - \lambda_{0i}}{\Delta_i} \right)^j, \quad (2)$$

где  $\alpha_j$  — коэффициенты полинома  $m$ -й степени, вычисляемые с помощью рекуррентной формулы

$$\alpha_{j,m} = -2\alpha_{j-1,m-1} + (j+1)\alpha_{j+1,m-1} \quad (3)$$

с условиями  $\alpha_{-1,m} = \alpha_{m+1,m} = 0$  и  $\alpha_{0,0} = 1$ . Аналогичные результаты получаются и для линий лоренцевой формы или описываемых суммой лоренцевой и гауссовой линий. Поскольку для аналитических целей лучше подходят особенности в виде пиков, положение которых совпадает

с положением соответствующей спектральной компоненты, то далее будем рассматривать только производные четных порядков.

Найдем для двух производных  $m$ -го порядка спектральных компонент  $f_k$  и  $f_l$  отношение амплитуд максимумов, расположенных соответственно на  $\lambda_{0k}$  и  $\lambda_{0l}$ :

$$\delta_{kl}^m = f_k^{(m)} / f_l^{(m)} = (a_k / a_l) (\Delta_l / \Delta_k)^m. \quad (4)$$

Таким образом, из графика  $m$ -й производной можно определить только положения спектральных компонент, но не соотношение между их амплитудами и шириной. Получив, однако, аналогичное отношение для другой четной производной, порядка  $n$ , можно найти искомые соотношения:

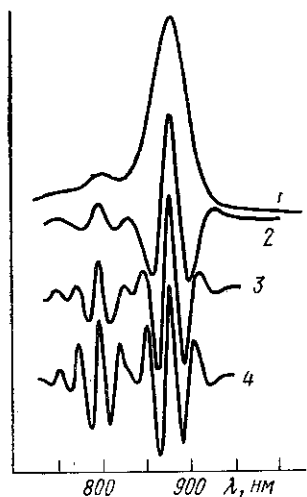
$$\Delta_l / \Delta_k = (\delta_{kl}^m / \delta_{kl}^n)^{1/(m-n)} \quad (5)$$

$$a_l / a_k = [(\delta_{kl}^m)^n / (\delta_{kl}^n)^m]^{1/(n-m)}. \quad (6)$$

Выбрав одну из компонент исследуемого спектра в качестве реперной и найдя подобные соотношения для остальных компонент, в принципе можно получить полное количественное описание всех индивидуальных компонент, образующих сложный спектр.

На точность результатов, получаемых с помощью предлагаемого метода, влияет перекрытие спектральных компонент, приводящее к ошибкам в определении амплитуд пиков производной спектра. В подобных случаях может оказаться целесообразным использование производных не 2-го и 4-го, а более высоких порядков, характеризующихся более узкими пиками, благодаря чему уменьшается взаимное влияние близко расположенных компонент в производном спектре.

В качестве примера использования предлагаемой методики приведем результаты определения соотношений между амплитудой и шириной полос поглощения мономерного бактериохлорофилла (P800) реакционных центров и бактериохлорофилла антенны (B880) в спектре поглощения хромофоров пурпурных бактерий *Rhodospirillum rubrum*. Спектр поглощения хромофоров в диапазоне 740—1000 нм и его 4, 8 и 12-я производные показаны на рисунке. Расчеты по уравнениям (5) и (6) дают следующие результаты:  $a_{880} / a_{800} = 11,42; 11,22; 11,37; \Delta_{880} / \Delta_{800} = 1,18; 1,17; 1,18$  соответственно для  $(m=4, n=8); (m=8, n=12)$  и  $(m=4, n=12)$ , что хорошо совпадает с литературными данными [3].



Описанный метод может оказаться эффективным при исследовании препаратов, обладающих сильным рассеянием. В этом случае даже при относительно слабом перекрытии спектральных компонент возникают трудности при определении их ширины и амплитуды вследствие нелинейной зависимости вклада рассеяния в поглощение от длины волны. Однако поскольку этот вклад для ограниченного диапазона длин волн обычно аппроксимируется полиномом 2—4-й степени [4], то ясно, что его влияние на результаты определения параметров спектральных составляющих из уравнений (5) и (6) будет незначительным при  $m, n \geq 4$ .

Можно полагать, что предлагаемый метод окажется полезным.

при исследовании сложных спектральных линий, при определении параметров полос поглощения, зарегистрированных для объектов, обладающих сильным рассеянием, и в ряде других случаев. Уравнения (5) и (6) можно применить к экспериментальному массиву с включенной аналитической модельной линией с известными  $a$  и  $\Delta$  и использовать ее в качестве репера, с помощью которого определяются абсолютные значения параметров компонент спектра.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

[1] Антипова-Каратаева И. И., Казанова Н. И. Журн. прикл. спектр., 1971, 14, с. 1093. [2] Pitha J., Jones R. Can. J. Chem., 1966, 44, p. 3031. [3] Kuntz I. D., Loach P. A., Cablin M. Biophys. J., 1964, 4, p. 227. [4] Madams W. F. Appl. Spectr., 1980, 34, N 3, p. 245—267.

Поступила в редакцию  
21.05.84

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3. ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ, 1985, Т. 26, № 2

УДК 621.378.325

#### ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ КРАСИТЕЛЕЙ МЕТОДОМ ПАРАМЕТРИЧЕСКОГО ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЧАСТОТЫ

С. А. Плешанов, В. В. Шувалов

*(кафедра общей физики и волновых процессов)*

1. Одним из основных достоинств приемных систем на основе параметрического преобразования частоты (ППЧ) является их высокое быстродействие [1—4], обусловленное нерезонансным характером квадратичной электронной нелинейности. Времена отклика составляют менее чем  $10^{-14} \div 10^{-15}$  с. Хотя это обстоятельство было отмечено уже в первых работах по ППЧ [1], до настоящего времени оно не нашло должного широкого практического применения.

Лишь несколько авторов (см., например, [5—7]) сообщали об использовании этого метода для исследования субнаносекундной кинетики релаксации возбуждения в органических красителях и полупроводниках.

2. Основой методов исследования кинетики возбуждения является принцип временного стробирования, который может быть реализован различными способами [8]. В случае ППЧ пикосекундный импульс света возбуждает среду, что приводит к нестационарной флуоресценции. Процесс ее последующего параметрического смещения с импульсом накачки — временным стробом — формирует в нелинейном кристалле преобразователя регистрируемый сигнал на суммарной (разностной) частоте [6, 7]. Таким образом проводится исследование динамики затухания флуоресценции. Временное разрешение метода определяется длительностью импульсов накачки и возбуждения.

Описанная схема измерений обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционными [8]. Во-первых, использование ППЧ позволяет исследовать процессы в спектральной области от видимого до среднего ИК диапазона. Перестройка полосы преобразователя осуществляется поворотом кристалла. Во-вторых, процесс ППЧ линеен относительно интенсивности накачки и вносит минимальную нестабильность в регистрируемый сигнал. В-третьих, метод является бесфоновым, что резко повышает точность измерений.