# ОПТИКА И СПЕКТРОСКОПИЯ

**УДК 535.373.2** 

# ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ НАСЫЩЕНИЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ФОТОСИНТЕЗИРУЮЩИХ ОРГАНИЗМОВ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

#### А. А. Демидов, Э. А. Чернявская

(кафедра квантовой радиофизики)

Исследовано влияние различных нелинейных эффектов на насыщение флуоресценции фотосинтезирующих организмов. На основании модели ФСЕ получены приближенные аналитические формулы для населенностей возбужденных состояний молекул и фактора насыщения. Показано, что наибольший вклад в насыщение флуоресценции вносит явление S---S-аннигиляции.

Высокая квантовая эффективность (около 90%) передачи энергии электронного возбуждения от светособирающей антенны (ССА) к реакционному центру (РЦ) в фотосинтетической единице (ФСЕ) фотосинтезирующих организмов стимулирует теоретические и экспериментальные исследования механизмов миграции энергии в ССА [1-7].

Проблема степени гетерогенности ССА, как структурной, так и спектральной, была нами рассмотрена ранее [4-5].

Для интерпретации процессов поглощения и миграции энергии в ССА необходима оценка вкладов различных нелинейных эффектов. Известно, что насыщение флуоресценции для фотосинтезирующих организмов определяется рядом факторов: просветлением слоя суспензии водорослей, насыщением цепи миграции энергии, а также явлением синглет-синглетной аннигиляции возбужденных состояний флуоресцирующих пигментов [1-3]. В настоящей работе проведены оценки вкладов различных факторов, отвечающих за нелинейные эффекты. Система балансных уравнений решалась численно с использованием метода Рунге-Кутта. Кроме того, с учетом реальных параметров ФСЕ были проведены аналитические оценки параметров населенностей возбужденных синглетных состояний молекул и получена формула для фактора насыщения G.

Оговорим те условия, которыми ограничена наша модель.

Во-первых, плотность потока фотонов возбуждающего лазерного излучения  $F(\mathbf{r}, t)$  имеет «прямоугольное» распределение в поперечном сечении пучка и во времени:  $F(\mathbf{r}, t) = Fg_r(\mathbf{r})g_t(t)$ , где  $\mathbf{r}$  — двумерный радиус-вектор в плоскости, перпендикулярной направлению распространения пучка, а функции  $g_r$  и  $g_t$  определены равенствами

$$g_{r}(\mathbf{r}) = \begin{cases} 1 & \text{при} \ |\mathbf{r}| < r_{0}, \\ 0 & \text{при} \ |\mathbf{r}| > r_{0}, \end{cases} \quad g_{t}(t) = \begin{cases} 1 & \text{при} \ 0 < t < \tau_{\text{im}}, \\ 0 & \text{при} \ t < 0, \ t > \tau_{\text{im}}, \end{cases}$$

где т<sub>іт</sub> — длительность лазерного импульса; r<sub>0</sub> — радиус сечения пучка.

Во-вторых, поглощает в основном хлорофилл «а» (хл«а») антенны. Антенна представлена в виде куба, внутри которого расположены однородно и случайным образом молекулы хл«а» различных спектральных форм. Реакционный центр расположен в центре куба.

В-третьих, учитывается миграция энергии от коротковолновых форм к длинноволновым формам хл«а» не только между ближайшими соседями вниз по «энергетической лестнице», но и через промежуточные спектральные формы, а также возможный обратный отток энергии с длинноволновых форм на коротковолновые, вверх по «энергетической лестнице».

В качестве возбуждающего излучения была взята вторая гармоника YAG : Nd<sup>3+</sup>-лазера ( $\lambda_{ex}$ =532 нм) с импульсом длительностью  $\tau_{im}$ =11 нс, наиболее часто используемая в лидарных системах [6].

Система балансных уравнений для молекул ССА представлена в работе [4]. Решение этой системы будем осуществлять для квазистационарного приближения  $(dr_i/dt=0)$ . Тогда система дифференциальных уравнений для населенностей возбужденных состояний молекул преобразуется в систему нелинейных алгебраических уравнений:

$$\rho_{1}(1-r_{1})-r_{1}-\sum_{j=2}^{n} W_{1j}(1-r_{j})r_{1}+\sum_{j=2}^{n} W_{j1}(1-r_{1})r_{j}-\sum_{j=1}^{n} \gamma_{1j}r_{1}r_{j}=0,$$

$$\rho_{i}(1-r_{i})-r_{i}-\sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^{n} W_{ij}r_{i}(1-r_{j})+\sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^{n} W_{ji}r_{j}\varkappa_{ji}\beta_{ji}(1-r_{i})-\sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^{n} \gamma_{ij}r_{i}r_{j}=0, (1)$$

$$\rho_{n}(1-r_{n})-\chi r_{n}-\sum_{j=1}^{n-1} W_{nj}r_{n}(1-r_{j})+\sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^{n-1} W_{jn}r_{j}\varkappa_{jn}\beta_{jn}(1-r_{n})-\sum_{\substack{j=1\\j\neq i}}^{n} \gamma_{jn}r_{n}r_{j}=0,$$

где  $i=2, \ldots, n-1; n$  — число спектральных форм;  $r_i=n_i/n_{0i}$  — относительное число возбужденных молекул *i*-й спектральной формы;  $n_i$  населенность возбужденного синглетного состояния молекул *i*-й спектральной формы;  $n_{0i}$  — локальная концентрация молекул *i*-й спектральной формы ( $n_{0i}=3,7\cdot10^{19}$  см<sup>-3</sup>). Далее,  $\rho_i=\sigma_i F/\rho_i$ ; здесь  $p_i$  — скорость дезактивации возбужденных состояний свободных молекул *i*-й спектральной формы, которую будем считать одинаковой для всех форм хл«а»,  $p_i=p_i!+p_i!=p=2\cdot10^3$  с<sup>-1</sup> ( $p_i!$  — скорость флуоресцентного распада,  $p_i!$  — скорость безызлучательного распада); F — плотность потока фотонов возбуждающего излучения [фотон·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup>];  $\sigma_i=1,2\times$  $\times10^{-17}$  см<sup>2</sup> ~  $\sigma_1$ —сопяt при  $\lambda_{ex}=532$  нм, что следует из спектра поглощения хл«а» в этой области.

В системе (1)  $W_{ij} = k_{ij} V n_{0i}/p_i$  — относительная вероятность переноса энергии с молекул *i*-й формы на молекулы *j*-й формы;  $k_{ij}$  — рассчитанные нами скорости миграции энергии от молекул *i*-й формы к молекулам *j*-й формы;  $V = 8 \cdot 10^{-18}$  см<sup>-3</sup> — объем ФСЕ;  $\gamma_{ij} = -G_{ij}n_{0i}p_i^{-1}/2 \sim \gamma = \text{const}$  — относительные константы синглет-синглетной аннигиляции,  $G_{ij} \sim G = \text{const} = 5 \cdot 10^{-8}$  см<sup>3</sup> с<sup>-1</sup> [7];  $\beta_{ji} = p_j/p_i = 1$ ;  $\kappa_{ji} = -n_{0j}/n_{0i} = 1$ ;  $\tau = t/p_i$  — безразмерное время;  $\chi = (p + p_r \psi)/p$ ; где  $p_r \psi = \eta$  и  $\psi = \xi_n/\xi_2$ ,  $\xi$  — геометрический фактор, учитывающий расположение молекул длинноволновой формы по отношению к РЦ;  $p_r$  — скорость оттока экситонов в РЦ для случая двух форм хл«а».



Для получения упрощенного выражения системы (2) наложим на параметры условия, соответствующие реальным ФСЕ.

1. Величины относительной вероятности переноса энергии с молекул *i*-й формы на молекулы *j*-й формы  $W_{ij} \gg 1$ ,  $W_{ij} > W_{ji}$ . Это условие выполняется всегда, так как скорость переноса между формами хл«а» велика [4, 5] и вероятности прямого переноса больше, чем обратного.

2. Мощность возбуждения мала, так что членами Wr и yr можно пренебречь.

При оценке подкоренных выражений в (2) для  $r_i$ , где i=1, ..., n, с учетом упомянутых выше предположений можно воспользоваться разложением  $\sqrt{1+X} \sim 1+X/2$ .

Тогда приближенное аналитическое решение системы (1) при наличии в ССА трех спектральных форм молекул хл«а» может быть представлено в виде

 $\rho \left( \left( 1 + \rho + 2W_{21} \right) \left( \chi + \rho + W_{32} \right) + W_{21}W_{32} + W_{23} \left( \chi + \rho \right) + 2W_{31} \left( 1 + \rho + 1, 5W_{21} + 1, 5W_{23} \right) \right)$ 

$$r_{2} \approx \frac{\rho \left( (1+\rho+2W_{12}) \left(\chi+\rho+W_{32}\right)+W_{12}W_{32}+W_{31} \left(1+\rho+3W_{12}\right)+W_{12}\right)}{DD}, \quad (3)$$

$$r_{3} = \frac{\rho \left( (1+\rho) \left(1+\rho+2W_{23}+W_{12}+W_{21}\right)+3W_{12}W_{23}+2W_{13} \left(1+\rho+1,5W_{21}+1,5W_{23}\right)\right)}{DD}, \quad DD$$

$$DD = (1+\rho) \left(\chi+\rho+W_{31}+W_{32}\right) \left(1+\rho+W_{12}+W_{21}+W_{13}\right) + \frac{1}{2} \left(1+\rho+1) \left(\chi+\rho+W_{31}+W_{32}\right) \left(1+\rho+W_{32}+W_{32}\right) + \frac{1}{2} \left(1+\rho+1) \left(\chi+\rho+W_{32}+W_{32}\right) \left(1+\rho+W_{32}+W_{32}\right) + \frac{1}{2} \left(1+\rho+1) \left(\chi+\rho+W_{32}+W_{32}\right) + \frac{1}{2} \left(1+\rho+1) \left(\chi+\rho+1\right) + \frac{1}{2} \left(1+\rho+1\right) \left(\chi+\rho+1\right) + \frac{1}{2} \left(1+\rho+1\right) \left(\chi+\rho+1\right) + \frac{1}{2} \left(1+\rho+1\right) \left(\chi+\rho+1\right) + \frac{1}{2} \left(1+\rho+1\right) + \frac{1}{2} \left(1+\rho$$

+ 
$$(\chi + \rho)(W_{13}W_{21} + W_{23}(1 + \rho + W_{12} + W_{13})) + W_{31}(1 + \rho)(W_{23} - W_{13}).$$

Результаты расчета населенностей возбужденных синглетных состояний молекул при изменении нормированной величины р, которая прямо пропорциональна плотности потока фотонов возбуждающего излучения, приведены на рис. 1. Точки, лежащие на кривой 1, получены



Рис. 1. Зависимость относительной населенности возбужденного синглетного состояния первой спектральной формы молекулы  $x_n \ll r_1$  от величины возбуждающего излучения р: 1 — численный расчет методом Рунге--Кутта, 2 — расчет на основании приближенной формулы' (3)

Рис. 2. Зависимость относительной населенности возбужденных синглетных состояний для трех спектральных форм молекул хл«а»  $r_i$  от величины возбуждающего излучения р: точки —  $r_1$ , прямые крестики —  $r_2$ , косые крестики —  $r_3$ 

путем численного решения системы дифференциальных уравнений [4] модифицированным методом Рунге—Кутта, а на кривой 2 — приближенным решением системы (1) по формуле (3). Из рис. 1 видно, что в рамках нашей модели решения системы — точное и приближенное при  $\rho < 0.1$  ( $F = 10^{21} - 10^{24}$ ) — совпадают с точностью до 10% при  $\rho = -0.6 \cdot 10^{-3}$  ( $F = 10^{22}$ ).

На рис. 2 дана зависимость населенностей возбужденных синглетных состояний молекул от  $\rho$  для трех спектральных форм. Видно, что с ростом плотности потока фотонов населенность возбужденных состояний увеличивается и постепенно выходит на насыщение, причем наибольшее значение населенности характерно для третьей спектральной формы молекулы хл«а». На основании полученных результатов можно провести оценку фактора насыщения  $G_i$ :

$$G_i = \frac{\lim_{\rho \to 0} r_i/\rho}{r_i/\rho}.$$
 (4)

Из формул (4), (3) видно, что  $G_i$  зависит от  $\rho$  нелинейно. Основная причина этой нелинейности — это S—S-аннигиляция. Действительно, при  $\gamma_{ii} \rightarrow 0$  наблюдается линейная зависимость  $G_i$  от  $\rho$  [8].

График зависимости фактора насыщения  $G_3$  для длинноволновой формы хл«а» представлен на рис. 3. С увеличением  $\rho$  значение  $G_3$  растет, особенно при  $\rho > 10^{-3}$ . Для остальных форм поведение факторов насыщения аналогичное.

Таким образом, на насыщение флуоресценции основное влияние оказывает синглет-синглетная аннигиляция. Что касается полученных приближенных формул (3), то они хорошо согласуются с точным решением для слабого возбуждения. Аналитическое выражение для сильного возбуждения получить достаточно сложно, так как для этого необходимо существенно упрощать рассматриваемую систему и не учитывать большую часть упомянутых особенностей организации фотосинтетического аппарата.



Рис. 3. Зависимость фактора насыщения третьей спектральной формы хл«а» от величины интенсивности возбуждающего излучения р

#### ЛИТЕРАТУРА

[1] Вогізоv А. Yu.//The Photosynthetic Bacteria. N. Y., 1978. Р. 323. [2] Seely G. R.//J. Theor. Biol, 1973. 40. Р. 189. [3] Кукушкин А. К., Тихонов А. Н. Лекции по биофизике фотосинтеза растений. М., 1988. [4] Демидов А. А., Чернявская Э. А.//Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1990. 31, № 4. С. 43. [5] Демидов А. А., Чернявская Э. А.//Там же. 1990. 31, № 5. С. 48. [6] Фадеев В. В., Демидов А. А., Клышко Д. Н.//Тр. Ин-та океанологии АН СССР. 1980. 90. С. 219. [7] Пащенко В. Э.//Квант. электроника. 1981. 8, № 12. С. 2569. [8] Демидов А. А. Дисс... канд. физ.-мат. наук. М. (МГУ), 1981.

Поступила в редакцию 21.06.90

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1991. Т. 32, № 2

#### УДК 621.378.325

## ЧАСТОТНАЯ ПОДСТАВКА В КОЛЬЦЕВОМ ЛАЗЕРЕ С ВОЛНОЙ Автоподсветки, отражающейся от движущегося зеркала

Е. Л. Клочан, Е. Г. Ларнонцев. Г. Э. Тюльбашева

(НИИЯФ)

Рассмотрен твердотельный кольцевой лазер с волной автоподсветки: часть излучения выводится из резонатора лазера и подается на активную среду с помощью движущегося зеркала. Показано, что в этом случае использование волны автоподсветки может служить для получения частотной подставки в кольцевом лазере.

### 1. Введение

Метод волн автоподсветки (ВА) был предложен [1] и реализован [2, 3] для устранения конкурентного подавления одной из встречных волн (ВВ) в твердотельном кольцевом лазере (ТКЛ). Одна из возможных схем создания ВА показана на рисунке. Волна основного излучения  $E_1$  через полупрозрачное зеркало 1 выводится из резонатора ТКЛ и после отражения от зеркала 2 возвращается в активную среду (АС), образуя волну автоподсветки  $E_a$ . При интерференции волн  $E_i$