

Р. АВАРМАА, К. РЕБАНЕ

КВАЗИЛИНЕЙЧАТЫЕ СПЕКТРЫ МОЛЕКУЛ ХЛОРОФИЛЛА *

R. AVARMAA, K. REBANE. KLOROFÜLLIMOLEKULIDE KVASIJOO NSPEKTRID

R. AVARMAA, K. REBANE. QUASILINEAR SPECTRA OF THE CHLOROPHYLL MOLECULES

Спектры поглощения и люминесценции хлорофилла *in vitro* подробно изучались многими исследователями в течение десятков лет. Как известно, в разных полярных и неполярных растворителях наблюдалось много различных форм спектров (см., напр., [1, 2]). Ясно, что в этой ситуации особенно актуально получение четких и высокоинформативных линейчатых (квазилинейчатых) спектров.

Квазилинейчатые спектры близких по строению к хлорофиллу молекул порфиринов в системах Шпольского были получены и детально изучены А. Н. Севченко, К. Н. Соловьевым и др. (см. обзор в [3]). Линейчатую структуру в спектре хлорофилла *a*, растворенного в *n*-октане, впервые наблюдали Ф. Ф. Литвин, Р. И. Персонов и О. Н. Коротаев [4].

Нами измерены спектры люминесценции и возбуждения смеси пигментов зеленых листьев, а также хроматографически выделенных хлорофиллов *a* и *b*. В качестве растворителей использовались насыщенные углеводороды от гексана до декана. Измерения проводились в основном при гелиевых температурах, которые обеспечивали наблюдение ряда достаточно узких квазилиний, отделенных от своих фононных крыльев [5].

1. Спектры люминесценции изученных нами растворов, замороженных до температуры 80° К, представляют собой сплошные полосы, похожие на известные полосы флуоресценции хлорофиллов в полярных растворителях.

При гелиевой температуре спектр люминесценции смеси пигментов в октане содержит несколько полос, включающих большое количество линий. Выделение и раздельное изучение хлорофиллов *a* и *b* привело, как и следовало ожидать, к более четким и характерным спектрам.

2. Хлорофилл *a* дал полосы с богатой линейчатой структурой в гексане, октане и декане, причем структура оказалась различной в разных растворителях. В гептане и нонане тонкой структуры почти не наблюдалось. Хлорофилл *b* оказался склонным давать бесструктурные полосы.

Основное внимание было в дальнейшем сосредоточено на системе хлорофилла *a* в *n*-гексане, у которой наблюдались самые четкие спектры. На рис. 1 представлена основная полоса свечения хлорофилла *a* в *n*-гексане при температуре 2° К. Ширина самой интенсивной и узкой

* Работа доложена на IV Международном конгрессе биофизики в Москве 12 августа 1972 года.

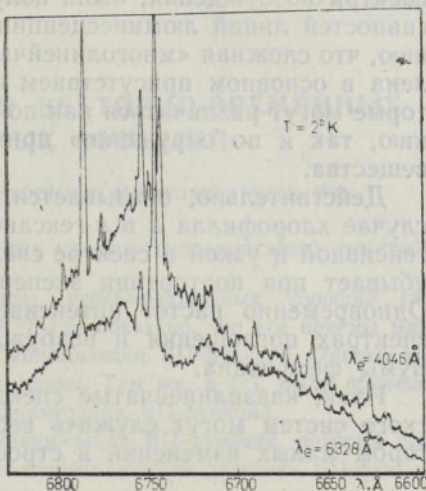
линии 6748 Å составляет 2 см^{-1} . Видно также, что спектр существенно различается при двух разных возбуждениях: при обычном через монохроматор и при лазерном.

Лазерное возбуждение привело к яркому и неожиданному эффекту: при возбуждении лазерной линией 6328 Å относительная интенсивность линии люминесценции 6748 Å сильно возрастает, а ряд других линий исчезает. Еще более интересно то, что при лазерном возбуждении и в других растворителях выдвигается линия 6748 Å (точность повторения 0,2 Å), хотя при «обычном» возбуждении спектры довольно различны. Линия 6748 Å вырастает при возбуждении лазером даже в таких системах, в которых при широком возбуждении наблюдались лишь сплошные полосы.

Наиболее естественно было бы объяснить усиление одной узкой линии свечения в случае очень узкого монохроматического возбуждения тем, что при данной длине волны (в нашем случае 6328 Å) селективно возбуждаются одного типа центры, излучающие преимущественно линию 6748 Å*. Однако, так как положение этой сильной линии люминесценции** в разных основаниях с хорошей точностью одно и то же, то хлорофилл *a* должен образовывать в различных растворителях достаточное число в высокой степени одинаковых по «условиям выдачи» линии 6748 Å примесных центров. Не ясно, по каким причинам такая ситуация может реализоваться.

Также не просто пытаться объяснить усиление линии излучения 6748 Å фотохимическими превращениями.

3. В целях получения дальнейших сведений о природе отдельных линий люминесценции нами измерены спектры возбуждения некоторых из них (при этом, конечно, регистрировался и фон под линией). В длинноволновой части спектра обнаружена линейчатая структура, которая различна для разных линий. Особенно четкая структура наблюдалась в спектре возбуждения одинокой сильной линией 6787 Å. В случае регистрации свечения при 6747 Å эта линейчатая структура в основном повторяется, только она сдвинута на постоянную величину, рав-



Спектр люминесценции раствора хлорофилла *a* в *n*-гексане при температуре 2° К в случае возбуждения линией $\lambda_e = 4046 \text{ Å}$ ртутной лампы сверхвысокого давления и линией $\lambda_e^L = 6328 \text{ Å}$ гелий-неонового лазера.

Концентрация 10^{-5} моль/л.

* Иными словами, естественно предположить, что наблюдаемый при обычном возбуждении спектр представляет собой наложение большого числа различных или слегка сдвинутых друг относительно друга спектров, каждый из которых может обладать существенно более четкой структурой, в частности существенно более ярко выраженными бесфонными линиями, чем наблюдаемый при обычном возбуждении суммарный «усредненный» спектр. Красивое превращение невыразительного спектра в яркий квазилинейчатый спектр путем устранения неоднородного уширения линий в люминесценции «плохой системы Шпольского», совпадающим с чисто электронной линией лазерным возбуждением (перилен в этаноле), осуществлено недавно Р. И. Персоновым, Е. И. Альшицем и Л. А. Быковской [6].

** Эту линию трудно приписать комбинационному рассеянию, так как с повышением температуры она исчезает: ее нет при 80 и 300° К.

ную разности частот линий излучения. Поэтому мы интерпретируем наблюдающиеся в спектре возбуждения линии как колебательные повторения резонансной с линией люминесценции чисто электронной линии поглощения. Нами определены частоты (до 1575 см^{-1}) около 30 локальных колебаний.

4. Наличие различных частичных спектров, дающих вклад в наблюдаемый при широкополосном обычном возбуждении спектр, было доказано путем узкополосного ($\delta\lambda \simeq 4 \text{ \AA}$) возбуждения люминесценции. Меняя длину волны возбуждения квазинепрерывно в широкой области от 4000 до 6500 \AA или настраивая возбуждение на отдельные линии спектра возбуждения, были получены весьма разные отношения интенсивностей линий люминесценции. В результате мы пришли к заключению, что сложная «многолинейчатость» спектра люминесценции обусловлена в основном присутствием излучающих центров разных типов, которые могут различаться как по своему химическому строению и состоянию, так и по окружению примесной молекулы в матрице основного вещества.

Действительно, оказывается, что можно проследить за тем, как в случае хлорофилла *a* в *n*-гексане линия 6748 \AA , являющаяся самой интенсивной и узкой в спектре свежеприготовленного образца, постепенно убывает при повторении экспериментов на одном и том же образце. Одновременно растет интенсивность линии 6787 \AA . Вместе с тем, в спектрах поглощения и возбуждения появляются характерные максимумы феофитина.

Итак, квазилинейчатые спектры приготовленных по методу Шпольского систем могут служить весьма чувствительным и четким индикатором малых изменений в строении и состоянии молекул хлорофилла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fernandez J., Becker R. S., J. Chem. Phys., 31, 467 (1959).
2. Brojde S. B., Brody S. S., J. Chem. Phys., 46, 3334 (1967).
3. Гуринович Г. П., Севченко А. Н., Соловьев К. Н., Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений, Минск, 1968.
4. Литвин Ф. Ф., Персонов Р. И., Коротаев О. Н., ДАН СССР, 188, 1169 (1969).
5. Ребане К., Саари П., Тамм Т., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 19, 251 (1970); Fifth Molecular Crystals Symposium, Program, Philadelphia, Pennsylvania Univ., p. 121.
6. Персонов Р. И., Альшиц Е. И., Быковская Л. А., Письма в ЖЭТФ, 15, 609 (1972).

Институт физики и астрономии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
25/IX 1972