

<https://doi.org/10.3176/phys.math.1974.1.18>

УДК 547.979.7+535.338.41+535.33

Р. АВАРМАА

ЛИНЕЙЧАТАЯ СТРУКТУРА В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ СПЕКТРАХ ХЛОРОФИЛЛА В НЕАЛКАНОВЫХ МАТРИЦАХ

R. AVARMAA. MITTEALKAANSETES MAATRIKSITES LAHUSTUNUD KLOROFOLLI MADALATEM-
PERATUURILISTE SPEKTRITE JOONSTRUKTUUR

R. AVARMAA. LINE STRUCTURE IN LOW-TEMPERATURE SPECTRA OF CHLOROPHYLL IN NON-
ALKANE MATRICES

В предыдущих работах [1-3] были приведены квазилинейчатые спектры хлорофилла *a* в *n*-гексане при температуре жидкого гелия. Было обнаружено, что при монохроматическом лазерном возбуждении в спектре люминесценции хлорофилла *a* преимущественно возрастает интенсивность линии 6748 Å как в матрице гексана, так и в других алкановых матрицах. Эти изменения в спектрах обусловлены селективным возбуждением центров определенного типа на длине волны излучения лазера 6328 Å.

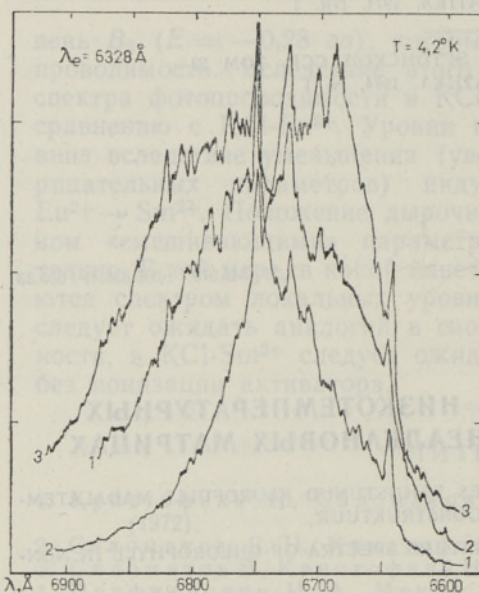
Для ряда систем, в которых использовались неалкановые растворители, превращение полосатых спектров в квазилинейчатые при лазерном возбуждении обнаружено и исследовано Р. И. Персоновым с сотрудниками [4, 5].

Ниже приводятся результаты измерения низкотемпературных спектров люминесценции хлорофилла *a* в различных замороженных растворителях, в которых спектры Шпольского обычно не наблюдаются.

Измерения проводились при температуре образцов 4,2° К. Люминесценция возбуждалась линией гелий-неонового лазера 6328 Å и регистрировалась на спектрометре ДФС-12. Использовались растворы с концентрацией хлорофилла a 10^{-5} моль/л, а также концентрационный ряд хлорофилла *a* в эфире от 10^{-8} до 10^{-4} моль/л. Хлорофилл *a* получали из листьев крапивы хроматографированием на колонке.

Во всех изученных нами замороженных растворах хлорофилла *a* при 4,2° К в условиях лазерного возбуждения наблюдалось несколько линий, расположенных на фоне сплошной полосы люминесценции (рисунки). Относительная интенсивность и резкость линий возрастали в ряду растворителей в следующей последовательности: ацетон, бензол, этанол, пиридин, эфир, толуол. Во всех матрицах проявлялись две отчетливые линии — при 6640 и 6748 Å, полуширины которых составляют от 8 до 12 см⁻¹. Изучение концентрационного ряда хлорофилла *a* в эфире показало, что в интервале концентраций от 10^{-8} до 10^{-4} моль/л линейчатая структура полностью сохраняется.

При возбуждении люминесценции этих систем широкой ртутной линией 4046 Å наблюдались только бесструктурные полосы, причем общая ширина полосы практически не увеличивалась по сравнению с применением монохроматического лазерного возбуждения.



Спектры люминесценции хлорофилла *a* при возбуждении лазерной линией 6328 Å: 1 — в толуоле (10^{-5} моль/л), 2 — в диэтиловом эфире (10^{-7} моль/л), 3 — в пиридине (10^{-5} моль/л). Температура 4,2°К. Спектральная ширина щелей $1,5 \text{ см}^{-1}$.

В [1-3] было показано, что в случае замороженных растворов хлорофилла *a* в гексане, октане и декане, у которых при 4,2°К линейчатая структура проявлялась уже при широкополосном возбуждении, переход к лазерному возбуждению на длине волны 6328 Å приводит к выделению в спектре люминесценции одной линии 6748 Å, положение которой не зависит от растворителя. Как видно из рисунка, аналогичное сходство линейчатой структуры наблюдается также в случае растворителей, имеющих существенно иную структуру и свойства, таких, например, как толуол и эфир. Линии 6640 и 6748 Å в спектре люминесценции с хорошей точностью сохраняют свои положения для всех использованных нами матриц.

На основе приведенных результатов можно сформулировать следующие выводы.

Во-первых, даже для такой сложной системы, как молекула хлорофилла в разных (более или менее произвольно подобранных) органических растворителях, при низкой температуре реализуются условия, в которых электронно-колебательное взаимодействие достаточно мало для возникновения вполне наблюдаемых бесфонных линий. Исчезновение тонкой структуры при «белом» возбуждении можно считать следствием наложения большого числа слегка различающихся спектров.

Во-вторых, независимость положения линий люминесценции при лазерном возбуждении от матрицы-растворителя свидетельствует о том, что частоты соответствующих вибронных переходов мало чувствительны к химическому строению матрицы и характеризуют в основном примесную молекулу хлорофилла.

Автор глубоко благодарен К. К. Ребане за обсуждение работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Авармаа Р. А., Ребане К. К., Тезисы докладов IV Международного биофизического конгресса, М., 1972, т. I, с. 340.
2. Авармаа Р., Ребане К., Изв. АН ЭССР, Физ. Матем., 22, 106 (1973).
3. Авармаа Р. А., Тезисы докладов XI Европейского конгресса по молекулярной спектроскопии, Таллин, 1973, В5/182.
4. Персонов Р. И., Альшиц Е. И., Быковская Л. А., Письма ЖЭТФ, 15, 609 (1972).
5. Персонов Р. И., Альшиц Е. И., Быковская Л. А., Харламов Б. М., Тезисы докладов XI Европейского конгресса по молекулярной спектроскопии, Таллин, 1973, В5/171.