

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ
ФОТОНИКА

УДК 543.421/424

АБСОРБЦИОННЫЙ СПЕКТР ВОЗБУЖДЕННОГО СИНГЛЕТНОГО
СОСТОЯНИЯ ХЛОРОФИЛЛА *a* В ВИДИМОМ
И БЛИЖНЕМ ИНФРАКРАСНОМ ДИАПАЗОНАХ

© 2020 г. Д. А. Черепанов^a, Ф. Е. Гостев^a, И. В. Шелаев^a, А. В. Айбуш^a, А. Ю. Семенов^{a, b},
М. Д. Мамедов^b, В. А. Шувалов^a, В. А. Надточенко^{a, b, *}

^aФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
ул. Косыгина, 4, Москва, 119991 Россия

^bНаучно-исследовательский институт физико-химической биологии им. А.Н. Белозерского МГУ,
Ленинские горы, 1, стр. 40, Москва, 119992 Россия

*E-mail: nadtochenko@gmail.com

Поступила в редакцию 03.10.2019 г.

После доработки 22.10.2019 г.

Принята к публикации 22.10.2019 г.

DOI: 10.31857/S0023119320020059

Изучение свойств возбужденного состояния хлорофилла *a* (Хл *a*) является предметом первостепенного интереса, поскольку этот пигмент играет ключевую роль в природном фотосинтезе, а также находит применения в биофотонике. В данной работе представлен спектр поглощения возбужденного состояния хлорофилла в *N,N*-диметилформамиде (ДМФ) в диапазоне от 400 до 870 нм, полученный методом фемтосекундной лазерной спектроскопии “возбуждение—зондирование”.

Структура фотосинтетических пигмент-белковых комплексов растений и водорослей включает светособирающую антенну, в которой около ста молекул различных пигментов интегрированы в общую белковую матрицу, и реакционный центр, в котором происходит разделение зарядов и создается трансмембранная разность электрического потенциала [1]. Основным пигментом как антенны, так и реакционных центров большинства фотосинтезирующих организмов является Хл *a*. Несмотря на многолетние исследования, механизм первичных процессов разделения зарядов в фотосинтетических комплексах остается недостаточно изученным [2]. Сложность проблемы обусловлена тем, что в большинстве комплексов невозможно отделить Хл светособирающей антенны от кофакторов переноса электронов, не нарушая их общей структуры. При этом миграция возбуждения в антенне и разделение зарядов в реакционном центре происходят в одном масштабе времени 1–10 пс, поэтому для изучения этих процессов активно используют методы фемтосекундной лазерной спектроскопии “возбуждение—зондирование” [3]. Для интерпретации полученных в последние годы экспериментальных данных необ-

ходимы спектральные характеристики первого возбужденного состояния (S_1) Хл *a* в ближней инфракрасной области [4], однако, известные в литературе спектры возбужденного состояния Хл *a* ограничены видимым диапазоном до 670 нм, а сами спектры плохо согласуются друг с другом [5–7]. В связи с этим исследование синглетного состояния Хл *a* получает особую актуальность.

В данной работе измерялась оптическая динамика раствора Хл *a* в ДМФ, индуцированная фемтосекундным лазерным импульсом длительностью 27 фс и энергией 50 нДж. Хл *a* экстрагировали из листьев шпината обработкой ацетоном в течение 10 мин. Хл *a* отделялся от других пигментов методом тонкослойной хроматографии, идентификацию и чистоту хлорофилла в экстракте определяли с помощью УФ-видимой и ИК-спектрометрии. Хл *a* хранили в присутствии ДМФ при -80°C . Экспериментальная установка и методика измерений были описаны ранее [2]. Оптические изменения регистрировались в оптическом диапазоне 400–900 нм на временных задержках от 100 фс до 500 пс.

На рис. 1а приведен переходный спектр Хл *a* в ДМФ на временной задержке 1 пс при возбуждении импульсом с максимумом на 670 нм, длительностью 27 фс и полушириной 28 нм (сплошная линия *I*). Импульс накачки индуцировал переход Хл преимущественно в первое возбужденное состояние $S_0 \rightarrow S_1$ (полоса Q_y с максимумом 665 нм), поэтому переходный спектр представляет собой суперпозицию спектра поглощения первого возбужденного состояния S_1 (положительный) и спектра выцветания основного состояния S_0 (отрицательный), а также стимулированного излу-

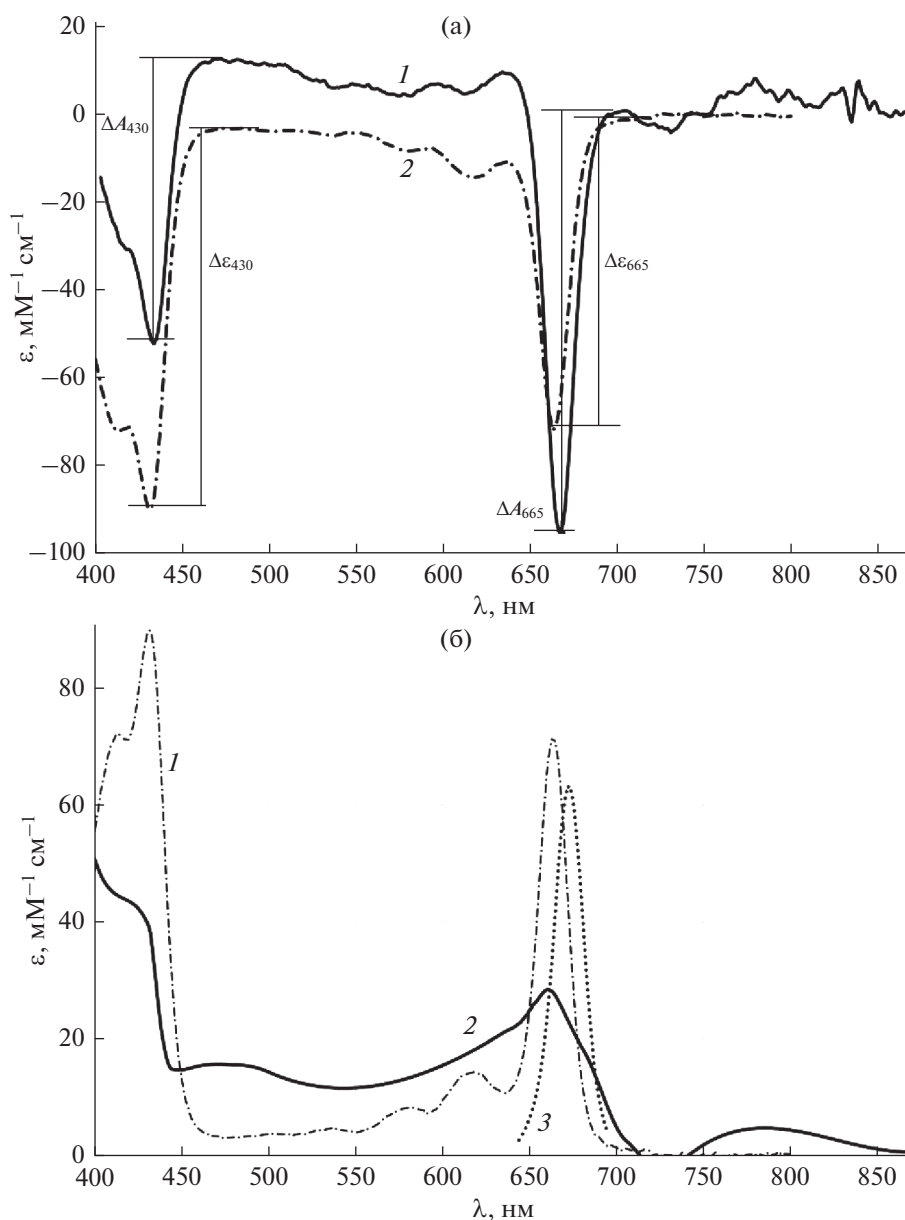


Рис. 1. Спектры хлорофилла *a* в N,N-диметилформамиде. (а) – переходный спектр на задержке 1 пс (сплошная линия 1) и инвертированный линейный спектр (штрих-пунктир 2). (б) – спектры поглощения основного (штрих-пунктир 1) и возбужденного (сплошная линия 2) состояний, а также спектр стимулированного излучения (точки 3).

чением спектра обратного перехода $S_1 \rightarrow S_0$ (отрицательный). Для количественной интерпретации спектра (1) на рис. 1а приведен линейный спектр Хл *a* в ДМФ, взятый с обратным знаком (штрих-пунктир 2). Поскольку высшие возбужденные состояния импульсом накачки не генерировались, на интервале 100 фс–10 пс изменения оптического поглощения практически отсутствовали. Переходный спектр был нормирован по линейному спектру поглощения Хл *a* на длине волны 430 нм (полоса Core), коэффициент экстинкции которого составляет $8.5 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [8].

Небольшая по амплитуде полоса выцветания в области 725 нм может быть приписана образовавшимся в небольших количествах агрегатам Хл.

На рис. 1б показан сплошной линией спектр состояния S_1 . Он был получен вычитанием из переходного спектра (1) линейного спектра Хл *a* в ДМФ (2) и полосы поглощения Q_y (точки 3), с помощью которой учитывался вклад стимулированного излучения. Амплитуда этого вклада была определена методом линейной регрессии, ее величина составляет около 92% от амплитуды полосы Q_y в линейном спектре Хл *a*.

Полученный спектр состояния S_1 имеет несколько существенных отличий от имеющихся литературных данных. Во-первых, он демонстрирует наличие широкой полосы поглощения в дальней красной области 750–850 нм, которая не была отмечена ранее. Во-вторых, в красной области хорошо выражена полоса поглощения с максимумом около 635 нм, эта полоса отсутствует в спектре [7], а в спектре [6] она расположена около 665 нм. В-третьих, в синей области 400–480 нм спектры S_1 в работах [5, 7] практически совпадают с публикуемыми авторами спектрами основного состояния Хл a , тогда как спектр S_1 на рис. 1б в этой области существенно отличается от спектра S_0 .

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Российского Национального Фонда, Грант РФФИ 19-14-00366.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рубин А.Б., Кренделева Т.Е. // Успехи биологической химии. 2003. Т. 43. С. 225.
2. Cherepanov D.A., Shelaev I.V., Gostev F.E., Mamedov M.D., Petrova A.A., Aybush A.V., Shuvalov V.A., Semenov A.Yu., Nadtochenko V.A. // Biochim. Biophys. Acta – Bioenerg. 2017. V. 1858. № 11. P. 895.
3. Mamedov M., Govindjee, Nadtochenko V., Semenov A. // Photosynth. Res. Springer Netherlands. 2015. V. 125. № 1–2. P. 51.
4. Reimers J.R., Biczysko M., Bruce D., Coker D.F., Frankcombe T.J., Hashimoto H., Hauer J., Jankowiak R., Kramer T., Linnanto J., Mamedov F., Müh F., Rätsep M., Renger T., Styring S., Wan J., Wang Z., Wang-Otomo Z.-Y., Weng Y.-X., Yang C., Zhang J.-P., Freiberg A., Krausz E. // Biochim. Biophys. Acta - Bioenerg. 2016. V. 1857. № 9. P. 1627.
5. Shepanski J.F., Anderson R.W. // Chem. Phys. Lett. 1981. V. 78. № 1. P. 165.
6. Leupold D., Struck A., Stiel H., Teuchner K., Oberländer S., Scheer H. // Chem. Phys. Lett. 1990. V. 170. № 5–6. P. 478.
7. De Boni L., Correa D.S., Pavinatto F.J., dos Santos Jr D.S., Mendonça C.R. // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. № 16. P. 165102.
8. Fujita I., Davis M.S., Fajer J. // J. Am. Chem. Soc. American Chemical Society. 1978. V. 100. № 19. P. 6280.