1951 г. Март *Т. XLIII, вып. 3*

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

ПЕРЕНОС И МИГРАЦИЯ ЭНЕРГИИ В БИОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ. I

А. Н. Теренин

1. ВВЕДЕНИЕ

За последнее десятилетие накопился ряд интересных фактов, объясняемых как своеобразное «дальнодействие» молекул в биологической среде. В частности, была обнаружена возможность переноса существенных в молекулярном масштабе порций энергии на значительные межмолекулярные расстояния, а также возможность локального накопления энергии в результате совместного действия нескольких пространственно удалённых друг от друга молекулярных центров, возбуждаемых каким-нибудь источником. Попытки интерпретировать наблюдаемые факты были предприняты сначала самими биохимиками, их открывшими, а затем эти явления попали в поле зрения физиков, которые нашли им готовые объяснения. При этом и те и другие исходили сначала из поверхностного сходства рассматриваемых явлений с физическими процессами в неорганических кристаллах, а в последнее время была проведена аналогия между миграцией энергии в живых объектах и межмолекулярным переносом энергии в концентрированных растворах органических красителей. Основные закономерности последнего явления были детально выяснены С. И. Вавиловым, который вместе с сотрудниками провёл ряд исчерпывающих экспериментальных исследований, описываемых ниже.

Внимание, которое в последние годы уделяется вопросу миграции энергии в биологических системах, явствует из приводимого ниже большого списка статей в биологических, химических и физических журналах. Критическому обозрению предлагаемых толкований посвящена настоящая статья*). Автор ограничил себя лишь биохимической стороной вопроса, не затрагивая несравненно более сложных физиологических взаимоотношений, в которых он не компетентен. Опыт показывает, что уже в простейших биохимических

*) Публикуемая здесь статья представляет первую часть такого обзора. См. также А. Н. Теренин и А. А. Красновский, УФН 37, вып. I, 65 (1949).

процессах вскрываются качественно новые соотношения, не сводимые к более простым физическим и химическим закономерностям. Только отдельные, ограниченные стороны явления переноса энергии в биологических системах воспроизводятся в физическом и химическом опытах и доступны толкованию с этой точки зрения. Разумеется, при таком подходе речь может идти лишь об объектах, наиболее близких биохимическим, т. е. о молекулах органических соединений, а не о явлениях в неорганических кристаллах. Последняя тема представляет большой самостоятельный интерес, но не имеет прямого отношения к затронутой здесь проблеме.

Под миграцией или «блужданием» энергии понимают те явления, когда квант электронной энергии возбуждения, сообщённый одному центру протяжённой системы, например, в результате поглощения фотона, переносится — «путешествует» — без растрачивания до второго центра, удалённого от первого на значительное межмолекулярное расстояние. Дойдя до второго центра, квант производит целиком своё действие — высвечивается или вызывает какую-нибудь физическую или химическую реакцию.

Другая не менее важная особенность «дальнодействия» этого вида состоит в наблюдаемой в некоторых случаях своеобразной направленности перемещения кванта, сказывающейся внешне в том, что он как бы стремится именно к тем центрам, где он может быть растрачен или использован. Эти центры оказывают на мигрирующий квант непонятное на первый взгляд притяжение.

Описанный здесь способ перемещения энергии отличается от переноса энергии путём испускания кванта в виде радиации одной молекулой и поглощения этого кванта другой, далеко отстоящей от первой. Он не может быть также сведён к обмену энергией между двумя частицами, наступающему в момент столкновения при их сближении путём диффузии. Возможность первого или второго объяснения опровергается каждый раз опытом. Таким образом, мы действительно имеем здесь дело со своеобразным явлением, заслуживающим особого наименования.

Нас здесь должны особо интересовать явления переноса энергии, протекающие в конденсированных фазах, наиболее близких к условиям биологической среды.

2. КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В РАСТВОРАХ КРАСИТЕЛЕЙ

В растворах флуоресцирующих органических красителей с повышением концентрации свыше определённых пределов наблюдаются два характерных явления: во-первых, деполяризация света флуоресценции и, во-вторых, падение выхода испускания — тушение флуоресценции. Оба явления, как показал С. И. Вавилов, тесно связаны между собой[1]; остановимся на них подробнее.

При возбуждении вязких растворов красителей линейно поляризованным светом испускаемый свет флуоресценции также линей-

но поляризован, причём в разбавленных растворах (концентрация меньше 10^{-4} моль/литр) степень поляризации достигает 40% (немногим ниже предельного теоретического значения 50%). Поляризация света объясняется тем, что электронный осциллятор, определяющий поглощение и испускание света молекулой, анизотропен, и, в частности, осцилляция электронного заряда в молекуле совершается вдоль оси, жёстко связанной с её скелетом *).

Линейно поляризованный падающий свет возбуждает преимущественно те молекулы, оси осцилляторов которых приблизительно совпадают с его направлением колебаний (рис. 1). В вязком и тем более стеклообразном растворителе возможность поворота оси молекулы за краткое время τ существования возбуждённого состояния порядка 10^{-8} сек. исключается, чем и объясняется приведённая выше высокая степень поляризации испускаемого света.

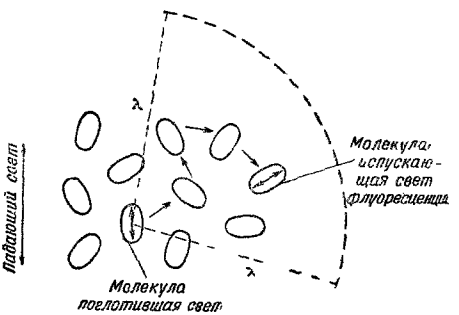

Рис. 1. Схематическое изображение деполяризации света флуоресценции в результате переноса энергии между молекулами, сблизившимися до расстояний, меньших длины волны света.

Однако с повышением концентрации красителя наблюдается, начиная с 10^{-4} моль/литр, падение степени поляризации, принимающей при 10^{-2} моль/литр для флуоресцеина в глицерине значение, составляющее 0,2 исходного значения, принятого за единицу (рис. 2). Кроме того, как показано на рисунке, происходит падение выхода **) испускания — самотушение флуоресценции молекулами красителя. Аналогично флуоресцеину ведут себя родамины, трипафлавин, акридин оранжевый и др[5]. При концентрации, соответствующей началу деполяризации (10^{-4} моль/литр), среднее расстояние между растворёнными молекулами красителя в 10 раз больше их линейного размера, равного примерно 5 Å.

Описываемое явление деполяризации свидетельствует, таким образом, о повышенной чувствительности возбуждённой молекулы

*) П. П. Феофилов внёс большую ясность в вопрос о взаимной связи осцилляторов поглощения и испускания и их ориентации в различных флуоресцирующих молекулах[2].

**) Под выходом здесь понимается величина отношения излучаемой энергии к поглощаемой. Если на том же графике отложить молярный коэффициент поглощения красителя, то для рассматриваемых здесь объектов он не изменяется с повышением концентрации. Другими словами, поглощённая энергия, отнесённая к одному и тому же числу молекул, на всём интервале концентраций остаётся постоянной.

красителя к близости второй невозбуждённой молекулы, начиная с некоторого «критического» расстояния*). Как показывает расчёт, в растворе красителей не происходит заметной на опыте диффузии радиации флуоресценции от молекулы к молекуле путём последовательных актов оптического возбуждения и испускания. Следовательно, не в этом заключается причина деполяризации. Напрашивается вывод о диффузии энергии возбуждения как таковой путём её передачи непосредственно от одной молекулы к другой. Действительно, деполяризация получила исчерпывающее объяснение, основанное на представлении о резонансной передаче **) кванта энергии возбуждения от поглотившей свет молекулы красителя другой соседней молекуле, причём за время $\tau \approx 10^{-8}$ сек. квант энергии до испускания успевает несколько раз переменить носителя[1,6]. Отличие ориентации конечной испускающей молекулы и связанного с ней электронного осциллятора от ориентации молекулы, первично поглотившей свет, и объясняет падение степени поляризации (рис. 1).

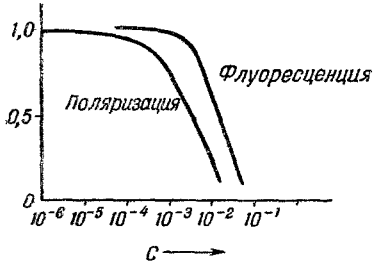

Рис. 2. Падение степени поляризации и выхода флуоресценции с повышением концентрации *c* флуоресцеина в глицерине[5].

В согласии с такой интерпретацией находится интересный факт постепенной деполяризации испускания по мере его затухания во времени, который был установлен на ураниловых стёклах фосфороскопическим методом, а для вязких растворов красителей с помощью тонкого флуорометрического метода, позволявшего следить за падением интенсивности флуоресценции в течение 10^{-8} сек.[4]. Действительно, по мере затухания увеличивается «пробег» кванта возбуждения и высвечивание его происходит, как правило, в иначе ориентированной молекуле.

---

*) Чувствительность молекул красителя к возмущению их молекулами того же рода значительно ниже, чем для атомных газов в вакууме. Так, было показано, что возбуждённый атом Na, испускающий поляризованный свет резонансного излучения, испытывает деполяризующее влияние другого атома, находящегося на расстоянии 10^4 атомных радиусов, т. е. при упругости 10^{-6} *мм* рт. ст.[3]. Между тем начало концентрационной деполяризации у молекул красителей в растворе наступает при концентрации, эквивалентной упругости паров красителя в вакууме порядка 100 *мм* рт. ст.

**) Термин «резонанс» в этой статье имеет общепринятый физический смысл совпадения частот света и уровней энергии и не имеет никакого отношения к «теории резонанса» в химии.

При теоретическом рассмотрении явления С. И. Вавилов не вводил конкретных модельных представлений о природе взаимодействия между молекулами, ограничиваясь общими статистическими предпосылками о вероятности перехода энергии, зависящей от времени, протекшего от начала возбуждения. Из этих весьма общих предположений С. И. Вавилов получил следующее выражение для вероятности передачи энергии как функции концентрации молекул c и времени t:

$$q(c, t) = e^{-\lambda_0 c} \cdot e^{-\frac{ct}{K_2}}, \qquad (1)$$

где λ_0 и K_2 — две постоянные, зависящие от свойств молекул и среды, причём в большинстве случаев $\lambda_0 = 0$.

Феноменологическая теория С. И. Вавилова охватывает с единой точки зрения все наблюдаемые при повышении концентрации оптические эффекты и правильно воспроизводит все установленные закономерности.

Явление тушения, наблюдаемое наряду с деполяризацией, показывает, что переносу энергии возбуждения сопутствует его весьма эффективная растрата в тепло, увеличивающаяся при сближении молекул. Как показал С. И. Вавилов с сотрудниками, падение выхода флуоресценции сопровождается параллельно идущим сокращением длительности τ существования возбуждённого состояния молекулы. Это доказывают как прямые флуорометрические измерения времени затухания, так и косвенные данные, основанные на определении дополнительного тушащего действия посторонними, заведомо сильно тушащими веществами, как, например, анионами иода[6].

Наличие концентрационного тушения сильно ограничивает «пробег» кванта, т. е. то расстояние, на которое он может переместиться без растраты. Так, опыт показывает[5], что при концентрации 10^{-2} моль/литр, когда среднее расстояние между молекулами красителя составляет около 16 Å, 50% возбуждённых молекул неспособны испускать свет (см. рис. 2). Расчёт показывает[15], что при этом за сокращённое время возбуждения энергия успевает переменить носителя 20 раз; без тушения последнее число было бы в 5 раз больше. При концентрации 10^{-1} моль/литр без тушения перенос энергии должен был совершиться 1000 раз, фактически же при этой концентрации флуоресценция почти полностью потушена. Другими словами, квант энергии успевает растратиться в тепло за время τ существования возбуждённого состояния. Очевидно, на таких межмолекулярных расстояниях взаимные возмущения молекул красителей приводят не к переносу, а к деградации электронной энергии возбуждения в кинетические степени свободы молекул.

Причину столь повышенной растраты энергии возбуждения при сближении молекул следует искать в тесной взаимосвязи

изменения электронного состояния молекулы с внутренними вибрационными степенями свободы. Эта взаимосвязь, как известно, проявляется уже во внешнем виде спектров поглощения и испускания молекул красителей, представляющих собой расплывчатые бесструктурные широкие спектральные полосы с единообразным контуром*).

Передача кванта энергии возбуждения от одной молекулы к другой была бы весьма лёгкой, если бы этот квант, отвечающий максимуму полосы флуоресценции, соответствовал максимуму полосы поглощения воспринимающей молекулы. Между тем эти максимумы смещены друг относительно друга**) и максимум флуоресценции приходится на спектральный участок слабого поглощения, а следовательно, маловероятного возбуждения воспринимающей молекулы. Отсюда следует, что перенос энергии будет облегчён для таких красителей, у которых максимумы поглощения и испускания возможно теснее расположены и имеет место их максимальное перекрывание.

Этот вывод подтверждается опытами С. И. Вавилова и Ф. М. Пекерман по концентрационным эффектам в глицериновых растворах ряда красителей с различной степенью перекрывания спектров поглощения и испускания[6].

Из наличия параллельного эффекта сильного самотушения испускания и сокращения τ следует, что перенос энергии возбуждения, обнаруживаемый по деполяризации света при дальнейшем сближении молекул, сопровождается её деградацией в тепло. Очевидно, перенос электронной энергии возбуждения затрагивает одновременно и вибрационное состояние взаимодействующих молекул, изменение которого, как известно, служит предпосылкой для превращения электронной энергии в тепло[7].

Некоторыми авторами было предложено иное объяснение концентрационного самотушения[8,15]. Допускается, что с повышением концентрации увеличивается число ассоциированных двойных молекул (димеров) красителя, которые, как известно, лишены способности флуоресцировать, так как эффективно рассеивают энергию возбуждения в тепло. Присутствие этих димеров, также способных поглощать квант возбуждения из-за близости их спектра поглощения спектру мономера, и принимается за причину сильного тушения флуоресценции при повышении концентрации. Однако это объяснение несостоятельно потому, что не все флуоресцирующие красители обладают свойством давать подобные

*) См. по вопросу о влиянии вибрационного состояния на вид спектра сложных молекул статью Б. С. Непорента в номере ЖЭТФ, посвящённом С. И. Вавилову.

**) Максимум полосы флуоресценции смещён в длинноволновую сторону по отношению к максимуму спектра поглощения (стоксово смещение)[7].

обратимо возникающие и распадающиеся двойные молекулы. Образование таких димеров установлено у метиленового голубого и родамина, но их нет у флуоресцеина, эозина и других типичных флуоресцирующих красителей, обнаруживающих тем не менее концентрационное тушение. Кроме того, максимум поглощения димеров смещён в сторону бо́льших частот по отношению к спектру поглощения единичных молекул, что по сказанному выше ещё более затрудняет перенос энергии и, возможно, сводит последний практически к нулю.

Если структурные особенности молекул при рассматриваемой здесь резонансной передаче электронной энергии не имеют существенного значения, то следует ожидать наиболее яркого проявления процесса переноса энергии при совпадении величины отдаваемого кванта возбуждения с максимумом спектра поглощения акцептора, который по необходимости должен быть иного рода, чем возбуждаемая первично молекула. В молекулах того же рода максимумы поглощения и испускания, как было сказано выше, не совпадают. Опыты, проведённые недавно Вавиловым и Галаниным[9], действительно установили, что если к флуоресцирующему раствору прибавлять в возрастающей концентрации нефлуоресцирующие молекулы, то тушение флуоресценции отсутствует, если полоса спектра поглощения прибавленных молекул не перекрывает полосы спектра испускания флуоресцирующих молекул, но тушение резко возрастает при наличии перекрывания указанных двух полос. Опыты были проведены со следующими объектами (флуоресцирующая молекула обозначена звёздочкой): родамин* + фуксин, хинин* + аурамин, бензофлавин* + хризоидин, флуоресцеин* + фенолфталеин (анион), родамин* + аурамин. Было показано, что одновременно и параллельно тушению уменьшается длительность существования возбуждённого состояния τ первых молекул, измеряемая непосредственно флуорометром.

На необходимость сильного возмущения флуоресцирующих молекул другими, находящимися с ними в энергетическом резонансе, и на возможность обмена между ними энергией указал Жан Перрен ещё в 1927 г., назвав это явление молекулярной или резонансной «индукцией»[10].

В этих работах Ж. Перрен описал также опыты, в которых нефлуоресцирующий краситель — метиленовый голубой с полосой поглощения, точно совпадающей с полосой флуоресценции другого красителя, — «флуоресцентного голубого», сильно тушит флуоресценцию последнего. Притом тушение оказывается более эффективным, чем при эквивалентном повышении собственной концентрации флуоресцирующего красителя. Тот же метиленовый голубой слабо тушит флуоресценцию эозина, уранина (флуоресцеина) и ещё слабее — сернокислого хинина, полосы испускания

которых не дают столь полного совпадения с максимумом поглощения метиленового голубого. Аналогично полоса спектра флуоресценции уранина сильнее тушится эозином с совпадающей полосой поглощения, чем при повышении собственной концентрации или при прибавлении эскулина с ультрафиолетовой полосой поглощения. Однако опыты Ж. Перрена имели качественный характер и нуждались в количественной проверке. В исследовании Вавилова и Галанина убедительно доказан факт эффективного тушения испускания молекулы красителя молекулой иного рода при условии достаточного перекрывания максимума полосы испускания первой молекулы полосой поглощения нефлуоресцирующей второй молекулы. Обе молекулы закреплены при этом на расстояниях, превосходящих молекулярные размеры, но меньших длины волны испускаемого света (ср. рис. 1).

В заключение следует отметить, что концентрационное тушение не является общим для любых флуоресцирующих соединений. Оно не имеет места, например, для акридина, пирена, пинакриптола жёлтого и др.[11]. Многие органические соединения, например нафталин, антрацен, в кристаллическом твёрдом состоянии, когда молекулы тесно упакованы в близком соседстве друг с другом, практически имеют выход испускания, не меньший, чем в разбавленных растворах.

3. ТЕОРИЯ ПЕРЕНОСА ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ

Описанные выше эффекты не находятся в прямой зависимости от вязкости растворителя и мало изменяются при переходе к стеклообразным растворам, в которых молекулы красителя лишены подвижности. Например, концентрационное самотушение флуоресцеина имеет примерно одинаковую величину как в воде, так и в растворе глюкозы с вязкостью, в 2000 раз большей, и даже в твёрдом леденце[12]. Таким образом, рассматриваемое здесь тушение не может быть вызвано диффузией молекул красителя и их непосредственным соприкосновением за время τ существования возбуждённого состояния. Здесь, следовательно, проявляется некоторое «дальнодействие», простирающееся на расстояние порядка десятка молекулярных диаметров.

Существенно отметить, что вид контуров полос поглощения и испускания с повышением концентрации для указанных объектов не меняется. Другими словами, взаимного возмущения молекул, приводящего к искажению их электронного и вибрационного состояний, практически нет. А так как единообразный нормальный контур полосы спектра испускания красителя обусловлен установлением равновесного термического распределения молекул по вибрационным уровням за время порядка 10^{-12} сек.[7], то из данного факта следует, что переход энергии возбуждения совер-

шается за более длительное время, лежащее, очевидно, в пределах от 10^{-12} до 10^{-8} сек. — времени жизни τ возбуждённой молекулы до испускания.

Жан Перрен впервые указал на возможность электродинамического взаимодействия возбуждённого электронного осциллятора одной молекулы с покоящимся осциллятором другой и переноса энергии между ними без посредства излучения[10]. Он предложил трактовку этого явления, исходя из классического представления об индуктивной связи между тождественными резонирующими осцилляторами. Такое рассмотрение приводит к выводу, что переход энергии от одного осциллятора к другому за «время затухания» осциллятора $\tau \approx 10^{-8}$ сек. возможен, когда они сближаются до расстояний, меньших некоторого значения $R_0 \approx \frac{\lambda}{2\pi}$, где λ — длина волны радиации, испускаемой осциллятором.

Франсис Перрен[13] дал более углублённую квантовомеханическую теорию явления, основываясь на ранее предложенной теоретической трактовке передачи электронной энергии между газообразными атомами[14]. При этом он учитывал необходимость размытия частоты колебаний осцилляторов, т. е. наличие протяжённой спектральной полосы частот вместо одной линии, как это фактически наблюдается для сложных молекул органических соединений. В теории Ф. Перрена это размытие осуществлялось беспорядочными нарушениями правильности колебаний осцилляторов, совершающимися через средний промежуток времени $\bar{t} \approx 10^{-13} - 10^{-14}$ сек.*).

Для критического расстояния, с которого становятся равновероятными либо испускание кванта, либо передача его соседней молекуле, по теории Ф. Перрена получается выражение

$$R_0 \approx \frac{\lambda}{\pi} \sqrt[6]{\frac{\bar{t}}{\tau}}. \qquad (2)$$

Обе теории — классическая и приближённая квантовомеханическая — не дают численного согласия с опытом, приводя к слишком большим расстояниям R_0 критического сближения. Так, для флуоресцеина ($\tau = 5{,}07 \cdot 10^{-9}$ сек., $\lambda \approx 5000$ Å) получается по классической теории $R_0 \approx 1000$ Å, по квантовомеханической $R_0 \approx 200$ Å. Из формулы, связывающей среднее расстояние между молекулами

*) По Ф. Перрену нарушения вызываются столкновениями молекул красителя с молекулами растворителя. Однако тот, установленный в лаборатории автора статьи, факт, что и в газообразном состоянии сохраняются размытые спектральные полосы флуоресценции, показывает с несомненностью, что нарушения правильности колебаний электронного осциллятора имеют внутримолекулярное происхождение и обязаны взаимодействию электронного состояния с вибрациями молекулярного скелета[7].

R с их концентрацией:

$$c = \left(\frac{7{,}35 \cdot 10^{-8}}{R}\right)^3 \text{моль/литр},$$

следует, что приведённое значение критического расстояния соответствует концентрациям c порядка 10^{-6} и 10^{-5} моль/литр, в то время как концентрационные эффекты, согласно данным предыдущего параграфа наступают только при концентрации 10^{-3} моль/литр, когда среднее расстояние между растворёнными молекулами составляет только 50 Å.

Кроме того, по Ф. Перрену, вероятность переноса энергии между двумя осцилляторами обратно пропорциональна шестой степени расстояния R. Это должно давать пропорциональность эффекта квадрату концентрации, в то время как на опыте установлена экспоненциальная зависимость.

Причина этого несоответствия лежит в фактическом отсутствии точного энергетического резонанса между возбуждённой и невозбуждённой молекулами красителя из-за наличия стоксова смещения, о чём была речь выше.

В последнее время Фёрстер[15] дал развёрнутую квантовомеханическую теорию явления переноса, исходя из наблюдаемого на опыте несовпадения спектров поглощения и испускания. Принимая, что электростатическое взаимодействие движущихся электронных зарядов в двух молекулах, находящихся на расстояниях, превышающих их размеры, рассчитанное методами квантовой механики, аналогично тому взаимодействию, какое обусловливают дисперсионные силы сцепления, а также учитывая взаимное перекрывание зеркально-симметричных спектров поглощения и испускания, Фёрстер выводит следующую зависимость вероятности переноса энергии $F(R)$ от межмолекулярного расстояния R:

$$F(R) = \frac{1}{\tau}\left(\frac{R_0}{R}\right)^6, \tag{3}$$

где τ — длительность возбуждённого состояния молекулы, а R_0 — постоянная. Под $F(R)$ понимается обратная величина времени, в течение которого происходит переход энергии в виде кванта от одной молекулы к другой. R_0 — есть то критическое межмолекулярное расстояние, когда перенос кванта энергии возбуждения в соседнюю молекулу равновероятен его испусканию первой молекулой. Действительно, при $R = R_0$ $F(R) = \frac{1}{\tau}$. При большем сближении $R < R_0$ перенос энергии должен заведомо совершиться за время возбуждённого состояния.

Рассмотрение совокупности электронно-вибрационных переходов, имеющих место при испускании и поглощении света реальными молекулами красителей, обладающими широкими спектральными полосами, и детальный учёт их взаимного влияния в двух сосед-

них молекулах приводят к следующему выражению для R_0:

$$R_0^6 = \frac{3\,\tau c J(\nu)}{8\,\pi^4 n^2 N'^2 \nu_0^2}, \qquad (4)$$

где c — скорость света, n — показатель преломления растворителя, ν_0 — частота (в $см^{-1}$) безвибрационного чисто электронного перехода молекулы (среднее значение частот максимумов полос поглощения и испускания), $N' = 6{,}02 \cdot 10^{20}$ — число молекул в миллимоле, а $J(\nu)$ — мера взаимного перекрывания полос поглощения и испускания молекулы *).

Из приведённого выражения для R_0 с помощью известных данных о спектрах поглощения имеем для флуоресцеина ($\tau = 5{,}07 \cdot 10^{-9}$ сек.) $R_0 = 50$ Å, для хлорофилла ($\tau \approx 3 \cdot 10^{-8}$ сек.) $R_0 = 80$ Å и сернокислого хинина ($\tau \approx 4 \cdot 10^{-8}$ сек.) $R_0 = 10$ Å в полном соответствии с теми значениями концентраций, при которых для этих соединений наступает в растворах деполяризация флуоресценции. В случае хинина, как мы видим, нет оснований допускать значительного дальнодействия.

Диффузия энергии возбуждения за время τ на расстоянии 50 Å совершается быстрее, чем броуновское движение диффузии молекул, которое покрывает за то же время около 20 Å.

Однако из формул (2) и (3) следует, что вероятность передачи энергии возбуждения между соседними молекулами возрастает и здесь пропорционально квадрату концентрации, что, как упомянуто было выше, не соответствует опыту.

Вопрос о непосредственном переносе энергии возбуждения между молекулами, находящимися на расстоянии, меньшем длины волны излучения, возникал и подвергался теоретическому рассмотрению и помимо концентрационных явлений в растворах флуоресцирующих красителей. Так, для объяснения участия при фотосинтезе наряду с хлорофиллом и других пигментов (о чём подробно будет речь ниже) Оппенгеймер предложил по существу ту же трактовку[16]. При этом он исходил из аналогии переноса энергии возбуждения между красителями эффекту

*) Ввиду того, что полосы поглощения и испускания имеют контуры, зеркально-симметричные по отношению к вертикали, лежащей у ν_0[7], Фёрстер вместо трудно определяемой кривой распределения интенсивности в спектре испускания берёт кривую коэффициента поглощения $\varepsilon(\nu)$ и путём замены ν на $2\nu_0 - \nu$ строит из неё зеркально-симметричную по отношению к ν_0 кривую $\varepsilon(2\nu_0 - \nu)$. Произведение $\varepsilon(\nu) \cdot \varepsilon(2\nu_0 - \nu)$ имеет максимальную величину при значении ν_0, где контуры полос испускания и поглощения пересекаются, и спадает в обе стороны. За меру перекрывания полос принят интеграл $J(\nu) = \text{const.} \int_0^\infty \varepsilon(\nu) \cdot \varepsilon(2\nu_0 - \nu)\, d\nu$, который получается графическим интегрированием (см.[15]).

внутренней конверсии γ-кванта ядерного излучения в энергию отрыва наиболее глубоких внешних электронов атома. Эффективность конверсии значительно превосходит ту, какую можно было ожидать от поглощения γ-излучения электроном *).

Для объяснения двух столь разнородных фактов из весьма отдалённых друг от друга сфер явлений Оппенгеймер, не зная о работах Вавилова и Перренов, также принимает непосредственную связанность излучателя и акцептора энергии, если они находятся на расстоянии, меньшем длины волны радиации, т. е. в пределах электростатического поля излучающего осциллятора. Однако автор рассматривает весьма примитивную классическую картину электростатической связи двух тождественных осцилляторов, из которых один излучает в единицу времени число квантов:

$$F = \frac{E}{h\nu} = \frac{16\pi^2\nu A^3}{3hc_n},$$

где A — амплитуда колебания осциллятора, ν — его частота, c_n — скорость света в среде с показателем преломления n, h — постоянная Планка. Величину F автор называет «выходом» излучечия. Учитывая, что вблизи излучающего диполя электрическое поле обратно пропорционально третьей степени расстояния, а не первой степени, как это имеет место для расстояний, бо́льших длины волны, Оппенгеймер выводит следующую зависимость вероятности $T(R)$ переноса энергии соседнему осциллятору от расстояния между ними R:

$$T(R) = \frac{\sigma A^2 c_n}{4\pi^3 h\nu^3 R^6},$$

где σ — молекулярный коэффициент поглощения осциллятором света с частотой ν.

В результате интегрирования по множеству осцилляторов, равномерно распределённых в пространстве с концентрацией N в единице объёма и всевозможными ориентациями вокруг первого молекулярного осциллятора с «эффективным» радиусом R_m, получается следующее выражение для суммарной вероятности или скорости переноса энергии:

$$T = \int_{R_m} NT(R)\,dV = \frac{\sigma A^2 c_n^3 N}{3\pi^2 h\nu^3 R_m},$$

а для отношения скорости переноса энергии без излучения к «выходу» излучения — выражение

$$\rho = \frac{T}{F} = \frac{\sigma N}{R_m^3}\left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^4.$$

*) Очевидно, то же рассмотрение должно относиться к эффекту внутренней конверсии энергии рентгеновского излучения атома в энергию отрыва внешнего электрона, т. е. к внутренней фотоэлектрической эмиссии атома — эффекту Ожэ.

Неопределённость радиуса R_m, отличного от «критического» значения радиуса, введённого выше, не позволяет дойти до сколько-нибудь надёжных заключений. Принимая $R_m \approx 10$ Å, что, несомненно, соответствует непосредственному контакту молекул, Оппенгеймер приходит к заключению, что $\rho \approx 10^{11}$ сек.$^{-1}$. Другими словами, перенос кванта энергии возбуждения без излучения между пигментами и хлорофиллом возможен за время 10^{-11} сек. Крайне упрощённый теоретический подход Оппенгеймера лишает получаемые им численные значения убедительности. В его рассмотрении не учитывается ни конечное время жизни возбуждённой молекулы, ни отсутствие совпадения спектров поглощения и испускания реальных молекул, как это сделано другими авторами. Присвоение рассматриваемому здесь явлению переноса энергии между красителями наименования «внутренней конверсии», как это делает Оппенгеймер, неудачно и вводит в заблуждение.

4. МИГРАЦИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛАХ

При построении общей теории поглощения фотона в кристалле Я. И. Френкель ещё в 1931 г. пришёл к выводу, что локализация энергии возбуждения в одной определённой, поглотившей фотон, частице среди ряда повторяющихся тождественных частиц невозможна, так как не даёт стационарного состояния системы[17]. Тождественные частицы с одинаковым положением электронных уровней возмущают друг друга, и это взаимное влияние должно повести к перемещению кванта энергии возбуждения совместно со своеобразной волной «вероятности возбуждения» по всем узлам цепочки или решётки, образуемой молекулами.

Мигрирующий квант электронной энергии можно уподобить некоторой частице, названной Френкелем «экситоном», с массой, большей или равной массе электрона.

Описанная здесь картина и терминология получила в дальнейшем широкое признание и применение при рассмотрении различных фотопроцессов, идущих в кристаллических решётках[18].

Для возможности перемещения кванта энергии возбуждения по кристаллу без растраты его в тепло имеет существенное значение взаимодействие состояния электронного возбуждения частицы с вибрационными степенями свободы системы.

Условием свободного перемещения экситона без его деградации в тепло должно быть слабое взаимодействие возбуждённого состояния с вибрациями решётки. В этом случае экситон успеет перейти в соседний узел решётки до того, как последняя примет около места возбуждения новую равновесную конфигурацию, отвечающую изменённому электронному состоянию возбуждённого узла. Предполагается, что переход молекулы в возбуждённое элек-

тронное состояние в узле неизбежно сказывается на силах её взаимодействия с окружением и приводит к местному искажению решётки. Так как установление новой равновесной конфигурации вокруг искажённого узла требует нескольких атомных колебаний, завершающихся за время порядка 10^{-12} сек., то скорость миграции экситона должна быть такой, чтобы уже за меньшее время он переместился на ближайший узел решётки, отстоящей от него на расстояние порядка 10^{-8} *см*. Для этого скорость перемещения экситона должна превышать 10^4 *см/сек*.

Если экситон не успевает покинуть места своего зарождения и решётка быстро принимает около него новую равновесную конфигурацию, что равносильно стабилизации местного искажения, то экситон теряет свою подвижность, «застревает» в этом узле. «Застрявший» экситон может исчезнуть либо путём испускания, либо путём тепловой деградации в малые вибрационные кванты решётки— «фононы» по терминологии Френкеля[17].

Объектами, на которых проводилась экспериментальная проверка гипотезы о миграции экситона, были преимущественно молекулярные кристаллы полициклических углеводородов: нафталина, антрацена, нафтацена, тетрацена и др.[22].

Спектры поглощения и флуоресценции кристаллов наиболее простых из полициклов (нафталин, антрацен и др.) обнаруживают при низких температурах (— 180 и —253° С), как показали исследования Обреимова и Прихотько, замечательно тонкую структуру, сравнимую с той, какую дают изолированные молекулы этих соединений в газообразном состоянии[19]. Теоретический анализ структуры спектров таких кристаллов[20] показывает, что взаимное возмущение тождественных молекул проявляется в смещении, расщеплении и размытии электронных уровней свободных газообразных молекул. Однако в этих кристаллических решётках, связанных непрочными силами когэзионной природы, молекулы сохраняют всё же в значительной мере свою индивидуальность, как это следует из сохранения основных особенностей структурных спектров и частот вибраций молекулярного скелета, выводимых из этой структуры.

Поглощение монохроматической возбуждающей радиации на широком интервале ультрафиолетового спектра поглощения приводит в рассматриваемых молекулярных кристаллах к испусканию всегда одинакового спектра флуоресценции с единообразным распределением интенсивности и структуры. Из анализа следует, что этот спектр испускания вызван практически только переходами с самого нижнего безвибрационного электронного уровня возбуждённого состояния молекулы[7]. Этот результат показывает, что избыток вибрационной энергии, неизбежно сообщаемый молекулам при поглощении больших квантов ультрафиолетового света, весьма быстро растрачивается в решётке к моменту испускания, как показывают

исследования, проведённые в лаборатории автора данной статьи над флуоресценцией газообразных и растворённых соединений[21]. Растрата избыточной вибрационной энергии в конденсированной фазе происходит уже в молекуле, поглотившей фотон, за время порядка нескольких вибраций, т. е. за 10^{-12} сек. Таким образом, как и в случае красителей, в качестве экситона может мигрировать только безвибрационный квант электронной энергии молекулы.

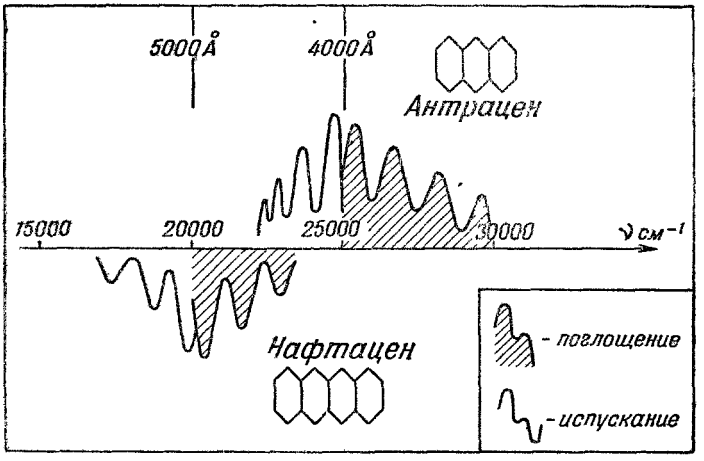

Рис. 3. Схематическое изображение относительного расположения спектров поглощения и испускания антрацена и нафтацена. Контуры спектров нафтацена для удобства сравнения отложены вниз.

Концентрационный эффект самотушения в полициклических ароматических углеводородах практически не имеет места: их кристаллы флуоресцируют практически с тем же выходом, как и разбавленные растворы. Следующий факт заставляет предполагать наличие миграции экситона в их кристаллах.

Флуоресценция чистого кристаллического антрацена, возбуждаемого светом с длинами волн, близкими к 3660 Å, имеет синий цвет и обнаруживает, как и в растворе антрацена, несколько раздельных спектральных максимумов, примыкающих к спектру поглощения с аналогичной структурой (рис. 3). Достаточно присутствия незначительной примеси нафтацена (тетрацена) с относительной концентрацией 10^{-3} — 10^{-5} по весу, чтобы собственная флуоресценция антрацена была подавлена и появилась интенсивная жёлто-зелёная флуоресценция со структурным спектром, принадлежащим нафтацену (см. рис. 3)[22]. В кристаллическом состоянии сам нафтацен флуоресцирует весьма слабо. В бензольном растворе антрацена с примесью до 1%

нафтацена наблюдается совместное испускание спектров обоих компонентов, притом более яркое для антрацена в соответствии с его большей концентрацией. Возбуждающие спектральные линии попадают в спектральные области, где имеется поглощение света обоими компонентами.

Таким образом, происходит, во-первых, специфическое сильное тушащее действие малой примеси на флуоресценцию вещества основной кристаллической решётки и, во-вторых, примесь флуоресцирует с большим выходом, явно превышающим тот, какой она имеет при той же концентрации в смешанном жидком растворе. Отсюда напрашивается вывод, что энергия фотона, сообщённая антраценовому кристаллу, способна беспрепятственно перемещаться по кристаллу без испускания и растрачивания в тепло, и если на пути её миграции встречается такое инородное включение, как молекула нафтацена, то квант энергии передаётся последней и в ней высвечивается. Без примеси нафтацена, очевидно, высвечивание чистого антраценового кристалла должно происходить на нарушениях правильного строения кристаллической решётки, т. е. на внутренних трещинах или внешней поверхности микрокристаллов. Аналогичные эффекты наблюдались и для ряда производных и замещённых антрацена, в которые вводился нафтацен, а также в системе нафталин + антрацен[22]. Квантовый выход ультрафиолетовой флуоресценции кристаллического нафталина составляет 0,7, при прибавлении 10% антрацена выход флуоресценции последнего в нафталиновой среде достигает 0,9, т. е. достигает значения, наблюдаемого для самого антрацена в виде кристаллов.

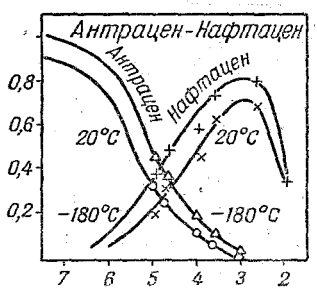

Рис. 4. Тушение флуоресценции антрацена и возгорание флуоресценции нафтацена при повышении концентрации последнего в кристалле первого при двух температурах. По оси ординат отложены значения квантового выхода испускания, по оси абсцисс — десятичный логарифм концентрации нафтацена, выраженной в граммах на грамм антрацена (со знаком минус): 7 означает 10^{-7} *г* нафтацена на 1 *г* антрацена.

На рис. 4 приведена зависимость квантовых выходов испускания антрацена и нафтацена при повышении концентрации последнего в кристалле первого при +20° и —180° С. Для измерения выхода, а не просто интенсивности флуоресценции, были использованы значения коэффициентов поглощения антрацена и нафтацена, известные для растворов. На рисунке ясно видно, прежде всего, сильное падение выхода флуоресценции основного вещества — антрацена при незначительной концентрации примеси — нафтацена, а также повышение выхода последнего до известного максимума. При превыше-

нии определённой концентрации нафтацен вместо молекулярного раствора образует микрокристаллы, которые слабо флуоресцируют, как было сказано выше. Слабо флуоресцирующие в растворах полициклические молекулы акридина и феназина при прибавлении к антрацену вызывают только тушение его флуоресценции, действуя как своего рода ловушки энергии, наподобие нефлуоресцирующих димеров красителей, о которых была речь в разделе 2.

Наблюдаемые эффекты тушения не могут быть вызваны экранирующим действием примеси, хотя она и имеет спектр поглощения, накладывающийся на спектр испускания основного кристалла. Действительно, в смешанных жидких растворах той же относительной концентрации описанные своеобразные эффекты тушения одного компонента и возгорания другого исчезают полностью.

Несомненно, мы имеем в изложенных здесь фактах подтверждение теоретических представлений об экситоне и его миграции, выдвинутых Френкелем. Однако ограниченность эффекта сравнительно узким кругом объектов, как полициклические ароматические углеводороды в кристаллическом состоянии, делает распространение этих представлений на обширную область высокомолекулярных некристаллических соединений, к которым принадлежит белок, преждевременным и необоснованным. Предварительные опыты автора статьи с флуоресценцией тонких слоёв, получаемых совместной сублимацией растворителя и органических соединений на поверхность, охлаждаемую жидким воздухом, также могут быть истолкованы как миграция большого ультрафиолетового кванта в замороженном растворителе — аммиаке [23].

Следует попутно указать на неправильное распространение представления об экситоне на явления, никакого отношения к нему не имеющие, и явно надуманные объяснения, даваемые с его помощью. Так, недавно появилась экспериментальная работа по люминесценции чистых жидкостей и растворов различных ароматических соединений под действием γ-радиации [24]. Из того факта, что примесь ароматического соединения сильно повышает интенсивность люминесценции чистого растворителя, явно превышая эффект, ожидаемый от прямого действия радиации на примесь, авторы приходят к заключению, что имеет место миграция экситона, т. е. кванта энергии, от центра возбуждения в растворителе до испускающих свет растворённых молекул. Авторов не смущает то обстоятельство, что природа растворителя не имеет значения и что растворённые соединения одинаково хорошо люминесцируют как в бензоле, имеющем электронные стабильные уровни возбуждения и способном воспринимать и отдавать энергию, так и в эфире или CCl_4, не обладающих, судя по спектру поглощения, дискретными электронными уровнями и распадающихся при возбуждении ультрафиолетовым светом.

Как хорошо известно, первичное действие радиоактивного излучения на жидкости приводит к процессам ионизации и диссоциации их молекул с образованием электронов, ионов, радикалов. Кинетическая энергия, энергия рекомбинации или реакции этих активных диффундирующих частиц, образующихся в массе растворителя, растрачиваются обычно в тепло. В присутствии молекул, способных люминесцировать, возбуждение ударом, рекомбинацией или присоединением к ним указанных активных частиц является достаточной причиной увеличения выхода свечения. Допущение миграции кванта энергии возбуждения в жидком растворителе является в данном случае излишней и искусственной гипотезой.

Аналогичная попытка объяснить миграцией энергии химические процессы, идущие в водных растворах под действием рентгеновских лучей, при проверке оказалась несостоятельной. Было показано, что энергия передаётся диффундирующими активными частицами[25].

5. СЕНСИБИЛИЗИРОВАННАЯ ФЛУОРЕСЦЕНЦИЯ КРАСИТЕЛЕЙ В РАСТВОРАХ

Приведённые выше доказательства переноса энергии между молекулами в растворах являются в значительной степени косвенными. Безупречным и самым убедительным доводом в пользу существования такого явления может служить только испускание спектра инородной молекулы, попадающейся на пути миграции кванта энергии, как это было показано выше для молекулярных кристаллов.

Подобное явление известно также для смесей разнородных атомов или молекул в парах и газах под названием сенсибилизированной флуоресценции. Оно состоит в том, что к оптически возбуждаемым испускающим свет газообразным частицам A (например, парам Hg) примешиваются пары, испускание которых непосредственно не возбуждается светом, действующим на A (например, пары Na). В такой смеси тем не менее обнаруживается характерное испускание, свойственное частицам примешанного компонента B.

Такое наблюдение совершенно однозначно интерпретируется как передача энергии возбуждённых частиц A^* частицам B, если последние успеют вступить в столкновение с первыми за время существования их возбуждённого состояния $\tau \approx 10^{-8}$ сек.

Испускание частицами B происходит за счёт «тушения» эквивалентного числа частиц A^*. Процесс может быть изображён схематически следующим образом:

$$\begin{array}{ccccc} A^* & + B & \longrightarrow & (AB)^* & \longrightarrow A + B^* . \\ \downarrow & & & & \downarrow \\ h\nu_A & & & & h\nu_B \end{array}$$

Для возможности передачи энергии возбуждения частице B должно соблюдаться условие $h\nu_A \geqslant h\nu_B$. При отступлении от точного энергетического совпадения уровней в частицах A и B, как показывают теоретические расчёты, эффективность передачи сильно падает. При точном резонансе передача происходит на расстояниях, значительно превосходящих атомные радиусы[14].

Наличие сенсибилизированной флуоресценции также и у паров некоторых ароматических соединений было показано в лаборатории автора этой статьи в 1934 г. Н. А. Прилежаевой. В дальнейшем явление наблюдалось и для ряда иных флуоресцирующих молекул в парах[26].

Большое принципиальное значение представляет для рассматриваемой здесь проблемы наблюдение сенсибилизированной флуоресценции в растворах красителей. При этом особый интерес вызывают случаи, когда передача энергии происходит не в результате соприкосновения частиц A^* и B при их сближении путём диффузии, а когда они закреплены на достаточно большом расстоянии друг от друга в вязкой или стеклообразной среде.

В отличие от смеси атомов, обладающих широко расставленными тонкими линиями поглощения, допускающими избирательное возбуждение атомов одного рода без затрагивания атомов другого рода, для смеси органических молекул неизбежно перекрывание широких областей их спектров поглощения, которое существенно затрудняет избирательное возбуждение только одного участника. Для доказательства факта передачи энергии с помощью сенсибилизированной флуоресценции необходимы в таких случаях тщательные спектрофотометрические измерения спектров компонентов и точное определение доли энергии возбуждающего света, поглощаемого каждым из компонентов, для выяснения относительного выхода их испускания.

Выдвигая представление о межмолекулярной «индукции» как причине концентрационных эффектов (см. раздел 2), Ж. Перрен[10] поставил также качественные опыты со смешанным раствором флуоресцирующих красителей феносафранина + тетрабромрезоруфина. Было обнаружено усиление испускания последнего красителя в присутствии первого. Его опыты имели, однако, предварительный характер и не дали количественной базы для заключения о передаче энергии.

Аналогичные опыты были недавно заново выполнены Фёрстером сначала со смесью флуоресцеина и эритрозина в водном и водно-спиртовых растворах, а затем со смесью трипафлавина и родамина в метаноле[27]. При освещении через светофильтр, пропускающий возбуждающий свет в пределах полосы поглощения трипафлавина ($\lambda_T^a = 4600$ Å), наблюдается в эквимолярном растворе компонентов только сине-зелёная флуоресценция трипафлавина ($\lambda_T^f = 5200$ Å),

если суммарная концентрация не превосходит примерно 10^{-4} моль/литр.

При том же соотношении концентраций, но большей суммарной концентрации окраска флуоресценции изменяется от белой к оранжевой, характерной для испускания родамина ($\lambda_R^f = 5800$ Å) (рис. 5).

Для окончательного заключения о наличии сенсибилизированной флуоресценции и передачи энергии родамину от трипафлавина необходима уверенность, что нет ни прямого возбуждения родамина, ни возбуждения его путём поглощения им света флуоресценции трипафлавина, поскольку полоса поглощения первого ($\lambda_R^a = 5550$ Å) полностью перекрывает полосу флуоресценции трипафлавина ($\lambda_T^f = 5200$ Å). К сожалению, автор не даёт отчётливого решения этого вопроса, повидимому, из-за затруднительности измерения выхода испускания. Он ограничивается выводом, что наряду со светофильтровым действием прибавление родамина вызывает сильное тушение флуоресценции трипафлавина, тождественное эффектам, описанным выше в разделе 2. Тушение проявляется уже при концентрации ниже 10^{-4} моль/литр, а при концентрации 10^{-3} моль/литр родамина интенсивность флуоресценции трипафлавина падает до половины исходного (без родамина) значения.

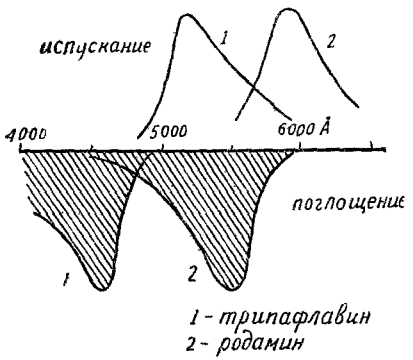

Рис. 5. Взаимное расположение полос поглощения и флуоресценции трипафлавина и родамина. Для ясности максимумы полос поглощения отложены вниз от шкалы длин волн во избежание перекрывания с полосами флуоресценции, максимумы которых отложены вверх.

По Фёрстеру, ослабление флуоресценции трипафлавина родамином есть действительно тушение, и его нельзя приписать образованию каких-либо нефлуоресцирующих ассоциатов красителей, возникающих независимо от освещения.

Действительно, опыт обнаруживает сокращение времени τ существования возбуждённого состояния трипафлавина в присутствии родамина, как это должно быть, если воздействию подвергаются только возбуждённые молекулы. Для этого автор применил известный приём дополнительного введения в смесь красителей универсального сильного тушителя — иона иода, — способного дезактивировать возбуждённые молекулы при первой же встрече[28]. Опыт показывает, что одна и та же концентрация ионов I^- в присутствии родамина (с концентрацией $5 \cdot 10^{-3}$ моль/литр) тушит флуо-

ресценцию трипафлавина не так сильно, как в отсутствии или при малой концентрации родамина. Отсюда, как при концентрационной деполяризации и тушении однородными молекулами, можно уверенно вывести заключение, что присутствие родамина сокращает среднюю длительность τ существования возбуждённого состояния молекул трипафлавина, устраняя наиболее длительно живущие состояния (ср. опыты Вавилова и Галанина в разделе 2).

Тушение родамином флуоресценции трипафлавина не зависит от введения глицерина в раствор с сопутствующим 15-кратным повышением вязкости и мало изменяется с температурой. Это показывает, что рассматриваемое явление не обусловлено диффузией, а принадлежит к эффектам индуктивного дальнодействия, о которых была речь выше.

Из значения концентрации тушителя ($2{,}3 \cdot 10^{-3}$ моль/литр), при котором интенсивность флуоресценции трипафлавина падает до половины, автор заключает, что при этом среднее расстояние между этими молекулами составляет около 60 Å *).

Для других пар красителей концентрация половинного тушения имеет следующие значения: трипафлавин * + метиленовый синий (в метаноле) — $6 \cdot 10^{-3}$, флуоресцеин * + эритрозин — $7 \cdot 10^{-4}$ моль/литр.

Из данных Вавилова и Галанина для изученных ими систем эта концентрация имеет примерно ту же величину: для родамина 5 G * + + фуксин — $1 \cdot 10^{-3}$, для сернокислого хинина * + аурамин — $3 \cdot 10^{-3}$ моль/литр.

Фотометрические измерения падения выхода флуоресценции в смешанных растворах трипафлавин + родамин подтверждают выводы автора.

---

*) Фёрстер [27] выводит на основании соображений, аналогичных применённым им для концентрационного тушения [15], следующую формулу для «критического» расстояния передачи энергии возбуждения между молекулами A и B (ср. выше, раздел 3):

$$R_0 = \frac{\lambda_m}{2\pi n} \sqrt{\frac{3}{8} \frac{\eta_0}{\tau_0 \Delta\nu}},$$

где λ_m — средняя длина волны между максимумом флуоресценции A и максимумом поглощения B, n — показатель преломления растворителя, η_0 — максимальный выход флуоресценции A в отсутствии B, τ_0 — время существования возбуждённого состояния A, а величина $\Delta\nu$ служит мерой перекрывания полосы флуоресценции $f_A(\nu)$ молекулы A и полосы поглощения $\varepsilon_B(\nu)$ молекулы B:

$$\frac{1}{\Delta\nu} = \frac{\int f_A(\nu)\, \varepsilon_B(\nu)\, d\nu}{\int f_A(\nu)\, d\nu \int \varepsilon_B(\nu)\, d\nu}.$$

Концентрационное тушение хлорофиллов *a* и *b* (раздельное и совместное) в жидких растворителях было подробно изучено совсем недавно[39]. Авторы установили падение интенсивности флуоресценции в тех же пределах концентрации, как и для молекул обычных красителей. Интересен вывод, что тушение флуоресценции хлорофилла *b* молекулами хлорофилла *a* более эффективно, чем процесс самотушения молекул хлорофиллов *a* и *b* в раздельности. Действительно, узкая полоса спектра флуоресценции хлорофилла *b* с максимумом 6485 Å близка к максимуму поглощения хлорофилла *a* (6600 Å). На основании обработки данных для раздельных и смешанных растворов обоих хлорофиллов авторы приходят к выводу о некоторой избыточной (порядка 25%) интенсивности флуоресценции хлорофилла *a* в присутствии хлорофилла *b* при возбуждении длиной волны 4750 Å, затрагивающей преимущественно последний. Авторы видят в этом доказательство наличия сенсибилизированной флуоресценции, вызванной передачей энергии от хлорофилла *b* хлорофиллу *a*. Однако, как и в случае опыта Фёрстера, описанного выше, такое косвенное заключение, основанное на упрощённой обработке опытных данных, нельзя считать убедительным.

6. ПЕРЕНОС И МИГРАЦИЯ ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ ХЛОРОФИЛЛА ПРИ ФОТОСИНТЕЗЕ

Природа фотохимических реакций, в которых участвует хлорофилл живого листа, до сих пор не выяснена. Ряд результатов, полученных Красновским с сотрудниками в лаборатории, руководимой автором статьи, указывает на роль возбуждаемого светом хлорофилла как передатчика водорода в согласии со взглядами К. А. Тимирязева[39]. С этой точки зрения хлорофилл непосредственно сам участвует в цепи окислительно-восстановительных ферментативных реакций, осуществляющих отнятие водорода от воды и присоединение его к углекислоте согласно итоговому уравнению

$$CO_2 + H_2O \xrightarrow{+120\ ккал} O_2 + \frac{1}{x}(CH_2O)_x. \qquad (I)$$

Наряду с этим за рубежом уже давно существует иное представление о функции хлорофилла, а именно, ему приписывают роль физического переносчика энергии поглощённого кванта к реагирующим молекулам.

Для проведения итоговой реакции (I) требуется 120 *ккал/моль*, т. е. не менее 4 квантов света, поглощаемого хлорофиллом (42 *ккал*). Измерение квантового выхода суммарной реакции фотосинтеза, т. е. числа фактически требующихся для неё квантов света, даёт значения от 4 до 12 квантов на единичную реакцию (I), что представляет собой хорошее использование энергии света, учитывая сложность процесса.

Если химическая реакция восстановления углекислоты в хлоропластах происходит только на немногих центрах, число которых значительно меньше числа молекул хлорофилла, и если последние должны доставлять к этим центрам только энергию, то приведённая цифра для квантового выхода указывает на поразительную производительность поглощаемого хлорофиллом света. Отсюда было сделано заключение об особых условиях распространения энергии в хлоропласте живого листа, при которых: а) поглощённый каждой молекулой хлорофилла квант не растрачивается в тепло, но способен достигать пространственно удалённых от него немногочисленных центров, где происходит химическая реакция восстановления, и б) в этом центре может происходить сложение действия нескольких различных квантов для покрытия энергетического баланса реакции (I). Так возникло защищаемое некоторыми авторами за рубежом представление о миграции энергии при фотосинтезе.

Основанием для возникновения такого представления послужили данные по световому «насыщению» фотосинтеза при больших яркостях. В наиболее чётких условиях это явление наблюдалось при освещении зелёных водорослей (Chlorella pyrenoidosa и Chlorella vulgaris) кратковременными искровыми вспышками, продолжавшимися 10^{-5} сек. с более длинными темновыми паузами между ними. Такое освещение позволило установить, что скорость фотосинтеза ограничена «пропускной способностью» последующей темновой реакции (реакции Блекмана), завершающейся только за время 0,01 — 0,02 сек. Если темновая пауза короче этого времени, — выход реакции фотосинтеза не достигает того максимального значения, какой он имеет при удлинении темновой паузы. Световая же стадия реакции протекает несравненно быстрее.

Увеличение интенсивности отдельной искровой вспышки приводит к световому насыщению, т. е. к достижению предельного значения, не зависящего от дальнейшего увеличения интенсивности света.

По сказанному выше насыщение объясняют ограниченностью числа центров, где идёт медленная (0,01 сек.) темновая стадия реакции восстановления углекислоты. Пока эти центры не освободились для повторного их использования, увеличение интенсивности или увеличение частоты световых вспышек бесполезны для реакции. Предельное число восстановленных молекул CO_2 при световом насыщении и принимается за число центров темнового восстановления. Сравнение с числом наличных молекул хлорофилла показывает, что отношение числа таких центров к числу молекул хлорофилла независимо от природы объекта примерно равно 1:2000. Отсюда был сделан вывод о наличии в хлоропласте своеобразного структурного фотосинтетического комплекса, включающего 2000 молекул хлорофилла и один центр восстановления, обра-

зующих единую целостную систему связанных молекул (фотосинтетическую «единицу»)[30]. Допускается, что поглощение фотона любой молекулой хлорофилла в комплексе неизбежно сопровождается переносом кванта к центру восстановления, связанному с комплексом. При дальнейшем уточнении оказалось необходимым ограничить «функциональный» комплекс до нескольких сот молекул хлорофилла*).

Существование фотосинтетической «единицы» было подвергнуто критике[31]. В частности, указывалось, что из светового насыщения отнюдь не обязательно вытекает необходимость наличия немногочисленных центров реакции. Ограниченность «пропускной способности» темновой стадии реакции может быть обусловлена самой кинетикой прямых и обратных реакций, требующих для своего завершения около 0,01 сек.

В дальнейшем авторам описываемой здесь гипотезы пришлось отказаться от представления о геометрическом комплексе тесно расположенных молекул хлорофилла и принять только их энергетическую связанность между собой, а также с центром восстановления через посредство белка (см. Риль[30]).

Основанием для такого изменения гипотезы послужили опыты с радиоактивной углекислотой, содержащей изотоп углерода C^{14}, которые установили темновую фиксацию CO_2 в хлоропласте неизвестным соединением, не содержащим хлорофилла вовсе.

Таким образом, если придерживаться гипотезы о хлорофильном комплексе, то мигрирующему кванту энергии неизбежно приходится выходить за пределы комплекса.

Между тем нет необходимости привлекать белок для объяснения энергетической связанности молекул хлорофилла. Фёрстер[32] обратил внимание на то, что по последним данным концентрация хлорофилла в хлоропласте очень высока, достигая значения от $6 \cdot 10^{-2}$ до 10^{-1} моль/литр. Это означает, что к хлорофиллу в живом листе применимы те рассмотрения и те выводы, которые были приведены выше (разделы 2 и 3) для концентрационных эффектов в растворах красителей.

Концентрационная деполяризация и самотушение флуоресценции, объясняемые миграцией энергии возбуждения, как было

---

*) Если гипотетическая фотосинтетическая «единица» функционирует как единая электронная система, подобная упорядоченному полимеризату изоцианинов (см.[7] § 14, п. 4), то спектр поглощения такой системы сильно отличался бы от нормального спектра хлорофилла. Это не имеет места, но следует здесь отметить, что максимум спектра поглощения хлорофилла в живом листе смещён на 120 Å по сравнению со спектром мономолекулярно-дисперсного раствора хлорофилла и более близок к максимуму спектра хлорофилла, агрегированного в виде коллоидной частицы.

ранее отмечено, появляются, начиная с концентрации свыше 10^{-4} моль/литр.

В хлоропластах концентрация хлорофилла в сотни раз превышает ту «критическую» концентрацию, когда время переноса энергии сравнимо с длительностью $\tau = 3 \cdot 10^{-8}$ сек. существования возбуждённого состояния хлорофилла. Действительно, хлорофилл флуоресцирует в листе с весьма малым выходом.

Из данных о перекрывании спектров поглощения и флуоресценции хлорофилла *a* в эфирном растворе и величины τ «критическое» расстояние молекул оказывается равным $R_0 = 80$ Å.

Поскольку на основании приведённых в разделе 3 формул вероятность переноса энергии возбуждения пропорциональна квадрату концентрации, следует ожидать переноса кванта возбуждения на соседнюю молекулу уже за 10^{-4} долю времени τ. Отсюда следует, что за время существования возбуждённого состояния квант мог бы до своего исчезновения (в результате испускания) «обегать» 10^4 различных молекул хлорофилла. Концентрационное самотушение флуоресценции, сокращающее τ в результате деградации энергии возбуждения в тепло, фактически значительно ограничит миграцию и пробег кванта по сравнению с этой явно завышенной оценкой.

7. ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ОТ ПИГМЕНТОВ ЖИВОГО ЛИСТА ХЛОРОФИЛЛУ

Наряду с хлорофиллом фотосинтезирующие клетки содержат в большей или меньшей концентрации пигменты иного строения, поглощающие свет в других участках видимого спектра, как каротин, ксантофилл, фукоксантин, фикобилины (фикоцианин, фикоэритрин) и др. В последние годы появился ряд работ, явно указывающих, что свет, поглощённый этими пигментами, также используется для фотосинтеза, иногда с исключительно большим выходом. В качестве объектов для подобных исследований используются большей частью водоросли, как содержащие большие концентрации сопутствующих пигментов.

В 1941 г. на водоросли Nitzschia closterium было проведено сравнительное определение квантового выхода фотосинтеза в монохроматическом свете в синей и зелёной областях, где поглощают преимущественно пигменты, и в красной области, где поглощает хлорофилл [33]. Поглощение света отдельными пигментами измерялось в растворе после хроматографического их разделения в ацетоновой вытяжке из водоросли. На спектральных участках, где преобладает поглощение света пигментами (каротин, фукоксантин), квантовый выход фотосинтеза имел практически ту же величину,

как на участках, где поглощает только хлорофилл (6650 Å)*). Необходимо отметить, что в растворе максимумы спектра поглощения пигментов смещены в коротковолновую сторону приблизительно на 200 Å по сравнению с положением этих максимумов в суспензиях ненарушенных хлоропластов.

В 1942 г. более детальное исследование на сине-зелёной водоросли Chroococcus показало, что свет, поглощаемый каротиноидами, в своей большей части не используется при фотосинтезе, в то время как свет, поглощаемый воднорастворимым хромопротеином — фикоцианином, — столь же эффективен, как свет, поглощаемый хлорофиллом (рис. 6а, 6б)[34]. Результаты эти были подтверждены другими авторами[16], и было показано, что кванты света, поглощённые только фикоцианином, на 90% столь же эффективны для фотосинтеза, как и кванты, поглощённые хлорофиллом. Этот вывод следует из прилагаемой таблицы[16, 34].

Длина волны в Å	Процент поглощения		Суммарный квантовый выход фотосинтеза
	хлорофиллом	фикоцианином	
6760	99	6	0,085
6400—5600	20	80	0,078 (средн.)

Если неизвестные раздельные квантовые выходы фотосинтеза для хлорофилла и фикоцианина обозначить $\varphi_{хл}$ и $\varphi_{фц}$, то из двух уравнений

$$0{,}085 = 0{,}94\,\varphi_{хл} + 0{,}06\,\varphi_{фц},$$
$$0{,}078 = 0{,}20\,\varphi_{хл} + 0{,}80\,\varphi_{фц}$$

имеем:

$$\varphi_{хл} = 0{,}086, \quad \varphi_{фц} = 0{,}076 \quad \text{и} \quad \frac{\varphi_{фц}}{\varphi_{хл}} = 0{,}89.$$

Это показывает, что энергия света, подводимая постороннему пигменту — фикоцианину, используется для фотосинтеза почти столь же хорошо, как энергия, подводимая основному сенсибилизатору реакции — хлорофиллу.

Аналогичный результат был получен в 1943 г.[34] на классическом объекте фотосинтетических исследований — водоросли Chlorella pyrenoidosa.

*) Здесь квантовый выход даёт число восстановленных молекул CO_2 на один квант поглощённого света.

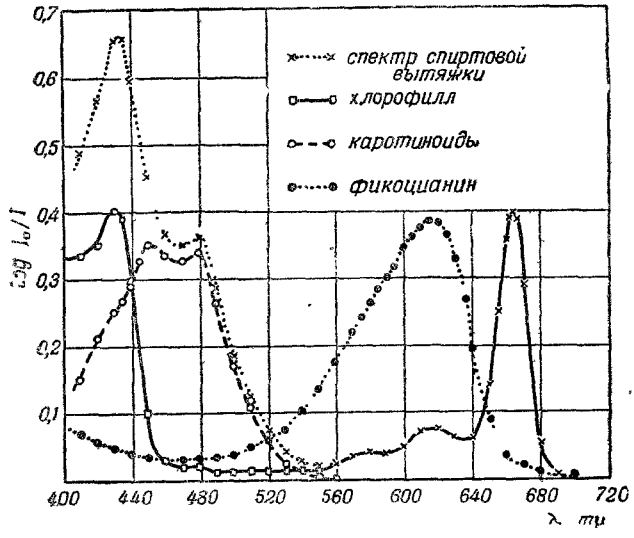

Рис. 6а. Спектры поглощения экстрагированных пигментов водоросли Chroococcus в спиртовых растворах. Спектр фикоцианина дан для водного раствора[34].

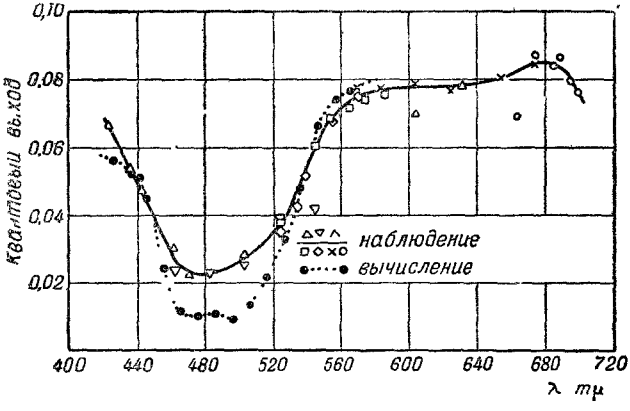

Рис. 6б. Квантовый выход фотосинтеза той же водоросли. Сплошная кривая проведена через опытные точки, обозначаемые различными значками в зависимости от номера опыта. Пунктирная кривая даёт ожидаемый результат в предположении одинакового квантового выхода, равного 0,08 для хлорофилла и фикоцианина для всех длин волн, и отсутствия участия каротиноидов в фотосинтезе[34].

Монохроматические измерения квантового выхода на всём протяжении спектра поглощения установили, что в области 4900—5100 Å, где сопутствующие жёлтые пигменты (каротиноиды и фикобилины) поглощают 70% радиации, квантовый выход фотосинтеза падает только до 0,063, т. е. только на 30% меньше максимальной величины квантового выхода (0,09), наблюдаемой на участке поглощения хлорофиллом (см. [29]).

Ввиду важности этого вопроса он вновь затрагивается в исследованиях самого последнего времени с проведением более тщательных измерений спектров поглощения пигментов, разделяемых хроматографически из вытяжек. Опыты снова подтвердили одинаковую фотосинтетическую активность на широком участке спектра поглощения, вне максимумов поглощения хлорофилла, и показали, что свет, поглощаемый в диатомовых водорослях пигментом — фукоксантином, — столь же фотосинтетически активен, как и свет, поглощаемый хлорофиллом [35].

Из факта большой и одинаковой фотосинтетической активности весьма разнородных по строению пигментов, как хлорофилл и фикобилины, напрашивается вывод, что имеет место единообразный, предположительно физический, механизм переноса энергии возбуждения от других пигментов хлорофиллу. Последний принимается во всех случаях за истинный сенсибилизатор фотосинтетической реакции.

Большая концентрация пигментов (10^{19} молекул в 1 *см*^{3} по [16]), доходящая до $^1/_3$ концентрации хлорофилла в хлоропласте, обеспечивает взаимодействие молекул хлорофилла с возбуждёнными молекулами пигментов за время их возбуждённого состояния. Вполне естественно поэтому, что как Фёрстер [32], так и Оппенгеймер с Арнольдом [16] рассматривают приведённый выше факт как индуктивный перенос энергии от электронного осциллятора молекулы пигмента к молекуле хлорофилла, находящейся от него на расстоянии, заведомо меньшем длины волны света. Резонансной передаче энергии от фикоцианина хлорофиллу благоприятствует то обстоятельство, что полоса флуоресценции фикоцианина расположена на участке от 6200 до 6550 Å, т. е. вблизи максимума полосы поглощения хлорофилла.

На основании весьма упрощённых вычислений Оппенгеймер и Арнольд [16] приходят к выводу, что расстояние между молекулами фикоцианина и хлорофилла лежит в пределах от 7 до 40 Å (у Фёрстера [32] около 80 Å), т. е. находится в пределах тех расстояний, когда возможен индуктивный перенос энергии от возбуждённой молекулы другой до излучения. По их расчёту от 45 до 95% возбуждённых молекул фикоцианина передают свою энергию хлорофиллу до испускания.

Некоторым подтверждением этого допущения служит тот факт, что квантовый выход флуоресценции фикоцианинового комплекса

с белком в водном растворе равен 20%, в то время как в самой водоросли квантовый выход падает до 1—2%*).

В связи с этим вопросом особый интерес приобретают попытки непосредственно обнаружить перенос энергии возбуждения от пигментов хлорофиллу путём наблюдения сенсибилизированной флуоресценции в живом объекте. Предварительные опыты показали наличие слабой флуоресценции красного цвета при возбуждении диатомовых водорослей светом, поглощаемым фукоксантином[35]. Однако спектральная принадлежность этого испускания не была установлена. Кроме того, без точных фотометрических измерений вопрос остаётся открытым, так как имеется возможность непосредственного возбуждения хлорофилла в его собственном спектре поглощения, перекрывающем максимум поглощения фукоксантина.

Такие же опыты были поставлены с красными морскими водорослями, содержащими флуоресцирующий пигмент — фикоэритрин[36]. У живых водорослей наблюдаются в спектре поглощения два главных максимума — 6750 Å (хлорофилл) и 5500 Å (фикоэритрин). В спектре флуоресценции водоросли присутствуют три максимума — 5750, 6500 и 7100 Å. Водные вытяжки, содержащие преимущественно фикоэритриновое соединение с белком, дают максимум поглощения у 5500 Å и интенсивную оранжевую флуоресценцию с максимумами 5900, 6200 и 6750 Å.

Так как положения максимумов поглощения у водных вытяжек и в ненарушенных клетках заметно различны, то авторы высказывают предположение, что хлорофилл и фикоэритрин в живой клетке сопряжены в единый комплекс. Решающего заключения о передаче энергии от фикоэритрина хлорофиллу нельзя было сделать, так как сам фикоэритрин обладает полосами флуоресценции в красной области спектра. Можно было только установить, что красная флуоресценция живых клеток значительно интенсивнее при возбуждении зелёной ртутной линией 5461 Å (в области преимущественного поглощения фикоэритрина), чем при возбуждении красным светом (в области поглощения хлорофилла). Фикоэритрин в спектральном отношении дополнителен к хлорофиллу, так как поглощает в провале (4900—5700 Å) спектра поглощения последнего, в отличие от каротиноидов и фикоцианина, максимумы которых налагаются на коротковолновой максимум хлорофилла в синей части спектра (рис. 6а).

Гипотеза о переносе энергии возбуждения от пигментов к хлорофиллу при фотосинтезе сильно проиграла в своей убедительности после тщательно проведённой недавно работы по фотосинтезу

*) У хлорофилла в листе квантовый выход флуоресценции равен 0,15%; таким образом, указанные водоросли обладают весьма яркой флуоресценцией.

в различных морских водорослях[37]. Измерения фотосинтеза проводились под действием монохроматических пучков радиации одинаковой энергии, выделяемых диффракционной решёткой из сплошного спектра, и сопровождались фотоэлектрическими измерениями спектров поглощения живых водорослей и вытяжек *). Фотосинтез измерялся по выделению кислорода, обнаруживаемого полярографически на чувствительном приборе. Авторы сопоставляют спектральную кривую скорости фотосинтеза в различных

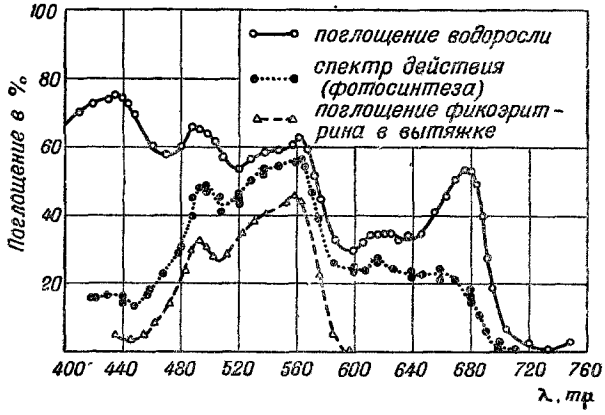

Рис. 7. Спектры поглощения и «фотосинтетического действия» красной водоросли Porphyra nereocystis, для которой фикоэритрин — главный фикобилиновый пигмент. Кривая спектра действия точнее соответствует кривой поглощения водной вытяжки фикоэритрина, чем кривым хлорофилла и каротиноидов[37].

длинах волн — «спектр действия» — со спектром поглощения водоросли для объектов, содержащих различные соотношения концентраций пигментов и хлорофилла.

Для зелёных водорослей кривая спектра фотосинтетического «действия» практически совпадает со спектром поглощения, обнаруживая отчётливые максимумы у 6750 и 4900 Å, принадлежащие хлорофиллу. Такое же совпадение имеет место для бурой водоросли (Coilodesme), где оно простирается и на область спектра поглощения каротиноида-фукоксантина. Таким образом, в этих водорослях свет, поглощаемый либо хлорофиллом, либо фукоксантином, примерно одинаково эффективен **).

*) Плоские водоросли представляют в этом отношении объект, весьма удобный для спектрофотометрических измерений.

**) Не оправдывается лишь утверждение[38], что свет, поглощаемый фукоксантином, более эффективен.

Совершенно иная картина установлена для большого количества красных водорослей, содержащих наряду с хлорофиллом и каротиноидами большое количество водорастворимых фикобилинов (фикоэритрин и фикоцианин). Как показывает один из многочисленных результатов этой работы, приведённый на рис. 7, высокую фотосинтетическую активность в этих водорослях имеет свет, поглощаемый именно фикоэритрином, между тем как в области максимума поглощения хлорофилла фотосинтез падает *). Аналогичное явление наблюдается для водорослей, содержащих в избытке фикоцианин. Во всех этих водорослях фотосинтез минимален у длин волн 4350 и 6750 Å, соответствующих максимальному поглощению хлорофилла. Хлорофилл и каротиноиды присутствуют здесь в концентрациях того же порядка, как и в зелёных водорослях.

Впредь до дальнейшего подтверждения этих интересных результатов другим, менее специфическим методом измерения фотосинтеза, можно сделать тот предварительный вывод, что другие пигменты сами по себе могут столь же эффективно вызывать фотосинтез, заменяя хлорофилл. Нет поэтому необходимости, по крайней мере в красных водорослях, допускать перенос энергии возбуждения на хлорофилл **).

В заключение этого раздела статьи отметим, что простые физические схемы переноса энергии от первично возбуждаемых светом молекул к хлорофиллу или от него — к центру химической реакции совершенно недостаточны для понимания механизма активации элементарных реакций при фотосинтезе. Для последних имеет значение отнюдь не любая форма подводимой энергии. В частности, как хорошо известно из опыта более простых химических реакций, подведение даже больших порций энергии в виде квантов электронного возбуждения не является само по себе достаточным условием повышения реакционной способности молекул.

Таким образом, интересные явления переноса энергии, наблюдаемые в растворах красителей и в молекулярных кристаллах, недостаточны для интерпретации закономерностей и механизма фотосинтеза.

В следующей статье будут рассмотрены способы переноса энергии, более эффективные в химическом отношении, осуществляемые в биохимических реакциях.

---

*) Спектр фотосинтеза весьма близок спектру поглощения вытяжки фикоэритрина с тремя максимумами (4950, 5400 и 5650 Å).

**) Повидимому, в красных водорослях хлорофилл, растворённый в липоидной фазе хлоропластов, не доступен ферментативной системе, обусловливающей химизм фотосинтеза, в то время как водорастворимые фикобилины имеют к ней доступ. Возможно также, что белок, на котором закреплён фикоэритрин, является сам ферментом для фотосинтеза, между тем как липоидорастворимый хлорофилл с ним не способен сочетаться.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Вавилов, ЖЭТФ **13**, 13 (1943); С. И. Вавилов, Микроструктура света, Изд. АН СССР (1950).
2. П. П. Феофилов, Изв. АН СССР, сер. физ. **9**, 317 (1945); УФН **36**, 417 (1948).
3. Dutta, Zeits. f. Physik **37**, 625 (1926).
4. С. И. Вавилов, ДАН СССР, **42**, 334 (1944); А. Н. Севченко, ДАН СССР, **42**, 349 (1944); М. Д. Галанин, ДАН СССР, **57**, 883 (1947).
5. П. П. Феофилов и Б. Я. Свешников, ЖЭТФ **10**, 1272 (1940).
6. С. И. Вавилов, М. Д. Галанин, Ф. М. Пекерман, Изв. АН СССР, сер. физ. **13**, 18 (1949).
7. А. Н. Теренин, Фотохимия красителей, 1947, §§ 4, 9—12, 36.
8. Ф. Душинский, ДАН СССР, **14**, 73 (1937); Förster[15].
9. С. И. Вавилов и М. Д. Галанин, ДАН СССР, **47**, 811 (1949).
10. J. Perrin, 2-me Conseil de chimie Solvay (1925), p. 322; Comptes Rendus **154**, 1097 (1927); **189**, 1213 (1929); Acta phys. Polon. **5**, 319 (1936); J. Perrin et M-lle Choucroun, Comptes Rendus **183**, 329, 357 (1928).
11. Rollefson a. Dodger, J. Chem. Phys. **12**, 107 (1944) (акридон); Weiss a. Weil-Malherbe, J. Chem. Soc. (London), 544 (1944) (пирен); K. Weber, Zeits. f. phys. Chem. (B) **19**, 22 (1932); **30**, 69 (1935) (пинакриптол жёлтый).
12. В. Л. Левшин, ЖФХ **6**, 1 (1935); Zeits. f. Physik **43**, 260 (1927).
13. F. Perrin, Ann. d. physique **12**, 69 (1929); Ann. d. chim. physique **17**, 283 (1932).
14. H. Kallman u. F. London, Zeits. f. phys. Chem. (B), **2**, 207 (1928).
15. Th. Förster, Ann. d. Physik **2**, 55 (1948); Naturwiss. **33**, 166 (1946).
16. W. Arnold a. J. R. Oppenheimer, J. gen. Physiology **33**, 423 (1950), No. 4; J. R. Oppenheimer, Phys. Rev. **60**, 158 (1941).
17. Я. И. Френкель, Phys. Rev. **37**, 17, 1276 (1931); Phys. Zeits. d. Sov. Un. **9**, 158 (1936).
18. J. Franck a. K. F. Herzfeld, J. Chem. Phys. **6**, 861 (1938).
19. А. Ф. Прихотько, ЖЭТФ **19**, 383 (1949); А. Ф. Прихотько и К. Г. Шабалдас, Изв. АН СССР, сер. физ. **5**, 120 (1941); И. В. Обреимов и К. Г. Шабалдас, J. phys. USSR **7**, 141 (1943).
20. А. С. Давыдов, ЖЭТФ **18**, 210 (1940).
21. А. Н. Теренин, ЖФХ **18**, 1 (1944); Теренин[7], §§ 10 и 11.
22. A. Winterstein u. K. Schön, Naturwiss. **22**, 237 (1934); E. J. Bowen, Nature **142**, 1081 (1938); F. Weigert, Trans. Farad. Soc. **36**, 1033 (1940); S. J. Ganguly, J. Chem. Phys. **13**, 128 (1943); E. J. Bowen a. Mikiewicz, Nature **159**, 706 (1947); Proc. phys. Soc. **62**, 28 (1949).
23. А. Н. Теренин, Изв. АН СССР, хим. сер. (1940), 59; Acta phys.-chim. URSS **13**, 1 (1940); **14**, 566 (1941).
24. Kallmanna. Furst, Phys. Rev. **79**, 857 (1950).
25. H. Fricke, Hart a. Smith, J. Chem. Phys. **6**, 229 (1938); Zimmer (по книге Н. Риль «Миграция энергии», Гостехиздат (1948), стр. 83); K. G. Zimmer, Phys. Zeits. **45**, 298 (1944).
26. Н. А. Прилежаева, Acta phys.-chim. URSS **15**, 785 (1935); Прилежаева и Климова, ЖФХ **10**, 353 (1937). А. Н. Теренин и А. В. Карянин, Сборник АН СССР, посв. С. И. Вавилову 1951.
27. Th. Förster, Angew. Chem. **59**, 151 (1947); **60**, 103 (1948); Zeits Electrochim. **58**, 43 (1949); Zeits. Naturforsch. **4a**, 321 (1949); No. 5.

28. С. И. Вавилов и И. М. Франк, Zeits. f. Physik 69, 100 (1931).
29. А. А. Красновский, Усп. совр. биол. 21, 153 (1946); Изв. АН СССР, сер. биол., № 3 (1947), 377; сборник «Успехи биохимии», Медгиз (1951); А. А. Красновский и А. Н. Теренин, Фотохимия хлорофилла и фотосинтез. Баховское чтение 1950 г.
30. R. Emerson a. W. Arnold, J. gen. Physiology 16, 191 (1932); W. Arnold a. H. Kohn, там же 18, 109 (1934); H. Gaffron u. K. Wohl, Naturwiss. 24, 84, 103 (1936); H. Kohl, Nature 137, 706 (1936); K. Wohl, New Phytologist 39, 33 (1940); N. Riehl, Naturwiss. 28, 601 (1940); УФН 35, 186 (1948).
31. J. Franck a. K. F. Herzfeld, J. Chem. Phys. 5, 443 (1935); J. Franck a. H. Gaffron, Advances Enzymology 1, 210 (1941).
32. Th. Förster, Zeits. Naturforsch. 2b, 174 (1947).
33. H. J. Dutton a. W. M. Manning, Am. J. Botany 28, 516 (1941); H. J. Dutton, W. M. Manning a. B. M. Duggar, J. Phys. Chem. 47, 308 (1943).
34. R. Emerson a. C. M. Lewis, J. Gen. Physiology 25, 579 (1942); J. Botany 30, 165 (1943).
35. E. C. Wassink a. J. A. H. Kersten, Enzimologia 12, 3 (1946).
36. R. W. Norman, C. S. French, F. D. H. Mac Dowall, Plant Physiology 23, 455 (1948).
37. F. T. Haxo a. L. R. Blinks, J. gen. Physiology 33, 389 (1950).
38. C. Montfort, Zeits. phys. Chem. (A), 186, 57, 253 (1939); Ber. deutsch. bot. Ges. 59, 320 (1941).
39. W. F. Watson a. R. Livingston, J. Chem. Phys. 18, 802 (1950)