

М. А. ЛИВШИЦ, А. М. АРУТЮНЯН, Ю. А. ШАРОНОВ

МУЛЬТИПЛЕТНАЯ СТРУКТУРА ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ ГЕМБЕЛКОВ

(Представлено академиком И. В. Обреимовым 28 III 1975)

Возобновившийся в последние годы интерес к эффекту Фарадея оказался особенно плодотворным при изучении гемсодержащих белков (см., например, ⁽¹⁾). Магнитная оптическая активность этих веществ в видимой и ближней ультрафиолетовой области очень чувствительна к изменению ближайшего окружения гема. Комплексы гема и гембелки имеют две полосы поглощения в видимой области спектра (электронную полосу Q_{00} и ее вибронный спутник Q_{01}) и полосу Соре (B -полосу) в ближней ультрафиолетовой области. Спектроскопии металлопорфиринов посвящено множество работ ⁽²⁾. Можно считать надежно установленным, что полосы Q_{00} и B обусловлены $\pi-\pi^*$ -переходами электронов порфиринового кольца из основного орбитально невырожденного состояния в 1-е и 2-е двукратно вырожденные (или почти вырожденные ⁽³⁾) состояния. Поле лигандов иона железа определяет его спиновое состояние. Оптические и особенно магнитооптические свойства гембелков существенно различны при различных спиновых состояниях гема. Однако до последнего времени не было данных о прямом влиянии спина на эти свойства. Более того, при попытках интерпретации магнитооптических спектров этих веществ стало привычным представление, что спиновый магнитный момент вообще не дает вклада в магнитную оптическую активность. Такое утверждение основывается на предположении, что спин-орбитальное взаимодействие пренебрежимо мало ⁽⁴⁾. На основании измерений температурной зависимости спектров магнитного кругового дихроизма (м.к.д.) гембелков мы покажем, что спиновый парамагнетизм непосредственно проявляется в магнитной оптической активности, и дадим оценку величины спин-орбитального расщепления возбужденного мультиплета для B -полосы феррицитохрома с ($S=1/2$) и дезоксигемоглобина ($S=2$).

Недавно Бриа с соавт. ⁽⁵⁾ исследовали температурную зависимость м.к.д. полосы Соре цитохрома b_2 ($S=1/2$) в интервале температур 300—4,2° К и показали, что величина м.к.д. при почти неизменной форме кривых зависит от температуры как $1/T$. Это означает, что доминирует парамагнитная часть м.к.д. (эффект типа «С» (см. ⁽⁶⁾)).

Мы измерили спектры поглощения и м.к.д. феррицитохрома с и дезоксигемоглобина в полосе Соре при комнатной температуре и температуре жидкого азота (рис. 1, 2). Спектр м.к.д. феррицитохрома с ($S=1/2$) очень похож на соответствующий спектр цитохрома b_2 ($S=1/2$) ⁽⁵⁾, но отличается по знаку от спектра м.к.д. дезоксигемоглобина ($S=2$). Обратная пропорциональная зависимость величины эффекта от температуры при неизменной форме кривой свидетельствует о парамагнитной природе наблюдаемой магнитной оптической активности.

Эффекты типа «С» в м.к.д. для любого электронного перехода повторяют по форме кривую поглощения ⁽⁶⁾. Поскольку экспериментальные кривые на рис. 1 и 2 содержат как положительную, так и отрицательную части, они являются суммой вкладов от нескольких переходов, дающих эффекты типа «С» разного знака.

Хорошо известно, что парамагнитные эффекты возможны лишь в том случае, когда основное состояние вырождено. Как уже говорилось, основные состояния рассматриваемых молекул орбитально невырождены, поэтому речь может идти только о спиновом вырождении и соответственно о спиновом парамагнетизме. Легко убедиться⁽⁴⁾, что в пренебрежении спин-орбитальным взаимодействием суммарный вклад в м.к.д., связанный со спиновым магнитным моментом, равен нулю. Однако в гембелках эффекты типа «С» наблюдаются, и, следовательно, пренебрегать спин-орбитальным

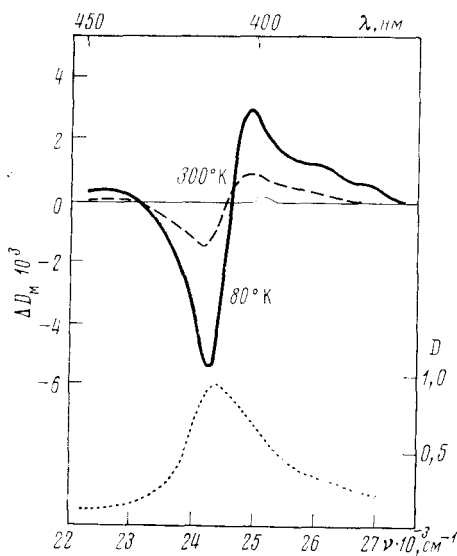


Рис. 1

Рис. 1. Магнитный круговой дихроизм ферритохрома с при 300 и 80° К и спектр поглощения при 300° К

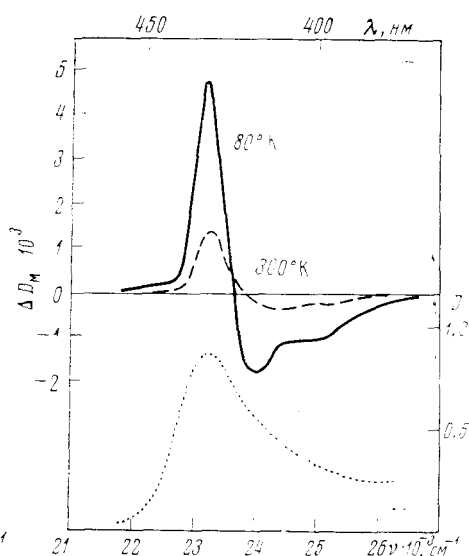


Рис. 2

Рис. 2. Магнитный круговой дихроизм дезоксигемоглобина при 300 и 80° К и спектр поглощения при 300° К

взаимодействием нельзя. Спин-орбитальное взаимодействие особенно существенно в возбужденном двукратно вырожденном состоянии, где оно приводит к расщеплению мультиплета уже в первом порядке теории возмущений*.

Точный вид гамильтониана спин-орбитального взаимодействия для молекул неизвестен, но естественно предположить, что для плоского, симметричного гема главная часть этого взаимодействия описывается оператором

$$H_{so} = \lambda L_z S_z,$$

здесь L_z и S_z — соответственно орбитальный и спиновый моменты относительно оси гема, а λ — эффективная константа спин-орбитального взаимодействия.

Гамильтониан H_{so} расщепляет возбужденное состояние в мультиплет, расположение подуровней в котором зависит, в частности, от знака λ , что, в свою очередь, отражается на знаке парамагнитного эффекта в м.к.д. Схема мультиплетного расщепления возбужденного состояния для ферритохрома с и дезоксигемоглобина приведена на рис. 3, причем знак λ уже выбран так, чтобы знак предсказываемого м.к.д. соответствовал наблюдаемому, а именно, $\lambda < 0$ для ферритохрома с ($S = 1/2$) и $\lambda > 0$ для дезоксигемоглобина ($S = 2$). Символы L и R на схеме соответствуют лево- и право-

* О малой величине спин-орбитального расщепления основного состояния можно судить и по экспериментальным данным; например, из данных по магнитной восприимчивости дезоксигемоглобина⁽⁷⁾ это расщепление оценивается в 5 см^{-1} , что, как увидим, гораздо меньше расщепления возбужденного состояния.

поляризованной компонентам орбитальной волновой функции возбужденного состояния. Цифры в скобках — проекции спина на ось молекулы. В магнитном поле населенности подуровней основного состояния различны в меру фактора Больцмана:

$$\exp(-2\beta HS_z/kT) \approx 1 - 2\beta HS_z/kT = 1 - bS_z,$$

где H — напряженность магнитного поля, β — магнетон Бора, $b = 2\beta HS_z/kT$. Соответственно переходы между состояниями с отрицательным значением S_z более интенсивны. А поскольку в каждой компоненте мультиплета спин сцеплен с поляризацией, получим ненулевой магнитный круговой дихроизм $\Delta D_M = D_L - D_R$:

$$\Delta D_M \sim \begin{cases} b d^2; & L(-1/2), R(1/2); \\ -b d^2; & R(-1/2), L(1/2); \end{cases} \quad \Delta D_M \sim \begin{cases} (-^5E) \\ -4bd^2; & R(-2), L(2) \\ -2bd^2; & R(-1), L(1) \\ 0 & ; L(0), R(0), \\ 2bd^2; & L(-1), R(1) \\ 4bd^2; & L(-2), R(2) \end{cases}$$

где d — электрический дипольный момент перехода. Интенсивность поглощения на каждый подуровень мультиплета одна и та же: $D = D_L + D_R \sim 2d^2$.

По амплитуде наблюдаемого м.к.д. можно оценить величину спин-орбитального расщепления. В зависимости от предположения о форме линии (гауссова — лоренцова) получается:

1) расстояние между компонентами дублета ~ 500 – 600 см^{-1} (ферритохром с, $S = 1/2$); 2) расстояние между ближайшими компонентами квинтета ~ 80 – 120 см^{-1} (дезоксигемоглобин, $S = 2$). Оценка производилась по низкочастотному максимуму м.к.д., не искаженному вибранными вкладами.

Разные знаки спин-орбитального взаимодействия в возбужденных состояниях гембелков, по-видимому, свидетельствуют о проявлении разных механизмов спин-орбитального взаимодействия в соответствующих состояниях гема.

Обычному релятивистскому взаимодействию орбитального момента электрона с его собственным спином отвечает положительная константа $\lambda > 0$. Помимо этого орбитальный момент, связанный с движением π -электронов по порфириновому кольцу, должен взаимодействовать с «чужим» спином, локализованным на ионе железа. Этому взаимодействию кругового электрического тока с магнитным моментом, находящимся внутри кольца, соответствует отрицательная константа спин-орбитального взаимодействия $\lambda < 0$. Именно соединения типа гема благодаря своей особой структуре (π -сопряженное кольцо с парамагнитным ионом внутри) наиболее благоприятны для не наблюдавшегося ранее проявления этих двух разных механизмов спин-орбитального взаимодействия.

В заключение отметим, что, так как описанные мультиплеты неразрешимы в виде отдельных компонент, исследование температурной зависи-

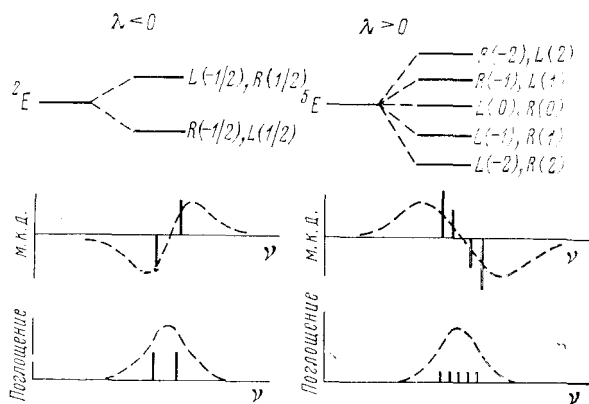


Рис. 3. Диаграмма уровней энергии возбужденных состояний и предсказанный м.к.д. ферритохрома с и дезоксигемоглобина

мости м.к.д. является в настоящее время единственным возможным способом изучения спин-орбитального взаимодействия в возбужденном состоянии.

Авторы выражают благодарность М. В. Волькенштейну, Ю. Пышу и А. П. Минееву за обстоятельное обсуждение работы.

Институт молекулярной биологии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
9 III 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ V. E. Shashoua, Arch. Biochem. and Biophys., v. 111, 550 (1965); M. V. Volkenstein, Yu. A. Sharonov, A. K. Shemelin, Nature, v. 209, 709 (1966); C. Djerassi, E. Bunnenberg, D. L. Elder, Pure and Appl. Chem., v. 25, 57 (1971). ² Г. П. Гуринович, А. Н. Севченко, К. Н. Соловьев, Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Минск, «Наука и техника», 1968. ³ J. C. Sutherland, M. P. Klein, J. Chem. Phys., v. 57, 76 (1972). ⁴ R. Serber, Phys. Rev., v. 41, 489 (1932). ⁵ B. Briat, D. Berger, M. Leliboux, J. Chem. Phys., v. 57, 5606 (1972). ⁶ П. Н. Шату, А. Д. Мак-Каффу, Усп. хим., т. 40 (9), 10 (1971). ⁷ N. Nakano, J. Otsuka, A. Tasaki, Biochim. et biophys. acta, v. 278, 355 (1972).