

УДК 535.354+539.194+544.163.2

В. С. ПАВЛОВИЧ

ЗАТУХАНИЕ S_1 -СОСТОЯНИЯ ПЕРИДИНИНА
В СРЕДАХ РАЗЛИЧНОЙ ПОЛЯРНОСТИ И КОНФОРМЕРЫ

(Представлено академиком В. А. Орловичем)

Военная академия Республики Беларусь, Минск

Поступило 23.04.2014

В бактериальном фотосинтезе каротиноиды обеспечивают светособирание в зелено-голубой области спектра, регулируют направленный перенос энергии возбуждения к реакционному центру, а также диссипацию избытков поглощенной энергии [1–4]. Они тушат триплетное состояние хлорофиллов и этим препятствуют образованию синглетного кислорода, а следовательно, защищают пигмент-белковые комплексы от разрушения [4; 5]. Такие жизненно важные способности каротиноидов объясняются наличием в молекулах длинной полиеновой цепи, строением электронных уровней и сверхбыстрой динамикой затухания возбужденных состояний с внутримолекулярным переносом заряда (динамикой ИСТ состояний) [1–4].

Фрэнк и соавт. [6; 7] обнаружили у перидинина, фукоксантина и уриолидацетата сильную зависимость длительности затухания $S_1(A_g^-)$ состояния τ от полярности растворителя. С целью изучения природы затухания $S_1(A_g^-)$ состояния перидинина в средах различной полярности и определения постоянного дипольного момента в настоящей работе экспериментальные данные [6; 7] анализируются с помощью теории безызлучательных переходов [8]. Раньше в [9–11] использовалась более простая теория, в которой учитывались только взаимодействия постоянных диполей, и игнорировалась электронная поляризация среды. Она применялась для перидинина, фукоксантина и уриолидацетата [9–11]. В новой теории [8] наряду с взаимодействиями «жестких» диполей учтены и взаимодействия типа диполь–индуцированный диполь, т. е. учтено влияние электронной поляризации среды.

Ниже приведена структурная формула перидинина:

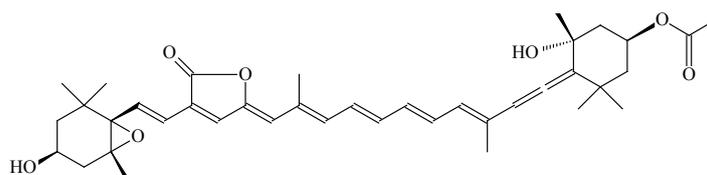
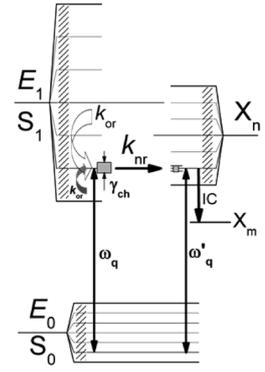


Рис. 1 иллюстрирует использование модели полос энергии электронных уровней в теории безызлучательных переходов [8], которая позволяет выразить константу скорости k_{nr} через макроскопические параметры растворителя – диэлектрическую постоянную ϵ и показатель преломления n . Остановимся на основных положениях модели.

Хаотическая переориентация молекул растворителя вызывает флуктуации электрического поля, действующего на молекулы люминофора. В результате внутреннего эффекта Штарка электронные уровни расщепляются и образуют квазинепрерывные полосы энергии [8; 12; 13]. (На рис. 1 такие полосы частично заштрихованы.) Электронные уровни в пределах полос удобно рассматривать как ориентационные подуровни, энергия которых отсчитывается от середины полосы. Переходы между ориентационными подуровнями различных полос подчиняются правилу переходов, вытекающему из принципа Франка–Кондона [8; 12; 13]. В результате, флуктуации

Рис. 1. Расщепление электронных уровней и образование полос энергии вследствие флуктуаций взаимодействий постоянного дипольного момента молекулы пигмента с внутренним электрическим полем, создаваемым окружающей средой: S_0 и S_1 – основное и первое возбужденное состояния с собственной энергией электронных уровней E_0 и E_1 ; X_n – тушашее состояние; ω_q – частота тушения (резонансная частота); γ_{ch} – безызлучательный канал; k_{or} – скорость переориентации молекул среды; IC – внутренняя $X_n \rightarrow X_m$ конверсия, обеспечивающая необратимость безызлучательного перехода $S_1 \rightarrow X_n$ (для внутренней конверсии X_n – синглетное состояние, для интеркомбинационной конверсии X_n – триплетное состояние)



взаимодействий дипольного момента молекулы люминофора с внутренним электрическим полем вызывают неоднородное ориентационное уширение вибронных спектров.

Для чисто электронных переходов $S_1 \rightarrow S_0$ и $X_n \rightarrow S_0$ на частоте $\omega_q = \omega'_q$ наблюдается резонанс (рис. 1), т. е. выполняется необходимое условие [14] для реализации безызлучательного перехода между состояниями S_1 и X_n . На резонансной частоте ω_q образуется безызлучательный канал [8; 11], спектральная ширина которого γ_{ch} пропорциональна \mathbf{H}_{SX} , матричному элементу взаимодействий состояний S_1 и X_n . Необратимость перехода $S_1 \rightarrow X_n$ обеспечивается процессом внутренней конверсии $X_n \rightarrow X_m$ (IC). Если скорость ориентационной релаксации k_{or} значительно больше k_{nr} , то безызлучательный канал быстро заполняется, и тушение флуоресценции происходит при равновесной населенности ориентационных подуровней в S_1 полосе. Для очень вязких растворителей, подобных этиленгликолю и глицерину, или при понижении температуры это условие может нарушаться [15; 16].

Как показано в [8] для равновесных процессов тушения флуоресценции, когда $k_{or} \gg k_{nr}$,

$$k_{nr} = \frac{\sqrt{\mathbf{H}_{SX}^2 + h^2 D_{10}^2}}{h D_{10}} u_p \exp\left(-\frac{((\Delta\omega_q)^2 - 2(\Delta\omega_q)\langle\Delta\omega_{10}\rangle)}{2D_{10}^2}\right). \quad (1)$$

Здесь D_{10}^2 – дисперсия частоты чисто электронного перехода $S_1 \rightarrow S_0$, определяющая неоднородное уширение спектра флуоресценции: $D_{10}^2 = \frac{2(\boldsymbol{\mu}_1 - \boldsymbol{\mu}_0)^2 k_B T}{h^2 a^3} \Delta f$, D_{10} – среднеквадратичное отклонение; $\boldsymbol{\mu}_1$ и $\boldsymbol{\mu}_0$ – постоянные дипольные моменты свободных молекул пигмента (красителя) в возбужденном S_1 и основном S_0 состояниях; T – температура; k_B – постоянная Больцмана; h – постоянная Планка; a – онзагеровский радиус молекулы люминофора; $\Delta f = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$; $\Delta\omega_q = \omega_0 - \omega_q$; $h\omega_0 = E_1 - E_0$; ω_q – частота тушения (рис. 1); $\langle\Delta\omega_{10}\rangle$ – сольватохромное смещение спектра флуоресценции: $\langle\Delta\omega_{10}\rangle = -\frac{2\boldsymbol{\mu}_1(\boldsymbol{\mu}_1 - \boldsymbol{\mu}_0)}{ha^3} \Delta f_{1/2}$, $\Delta f_{1/2} = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} - \frac{1}{2} \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$. Величина u_p представляет собой единичную плотность вероятности, т. е. $u_p = 1 \text{ с}^{-1}$.

Формулу (1) можно представить в виде, удобном для обработки экспериментальных данных:

$$\Delta f \ln(k_{nr} \sqrt{\Delta f}) = A + B \Delta f_{1/2}, \quad (2)$$

$$A = -\frac{\pi \varepsilon_0 (\Delta\omega_q)^2}{(\Delta\boldsymbol{\mu})^2 k_B T h^{-2} a^{-3}}, \quad B = \frac{(\Delta\omega_q) \boldsymbol{\mu}_1 \Delta\boldsymbol{\mu}}{(\Delta\boldsymbol{\mu})^2 k_B T h^{-1}}, \quad (3)$$

ε_0 – электрическая постоянная; $\Delta\boldsymbol{\mu} = \boldsymbol{\mu}_1 - \boldsymbol{\mu}_0$; k_B – постоянная Больцмана. Величины Δf и $\Delta f_{1/2}$ характеризуют поляриность среды.

В случае слабой связи $\mathbf{H}_{SX}^2 \ll h^2 D_{10}^2$ и при отсутствии влияния прототирующих колебаний множитель перед экспонентой в (1) равен единице. Из (3) следует простое соотношение для определения величины дипольного момента в возбужденном состоянии:

$$\boldsymbol{\mu}_1 = 5,865 \cdot 10^{-3} B \sqrt{-\frac{a^3 T}{A}} \text{ (Д)}. \quad (4)$$

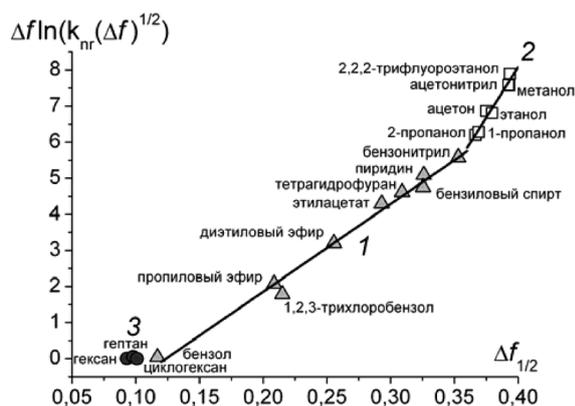


Рис. 2. Зависимость (5) для перидинина в различных растворителях. Линейная регрессия с параметрами A , B и коэффициентом корреляции r : $-3,00$, $24,34$ и $0,9940$ (1); $-14,26$, $55,84$ и $0,9803$ (2) соответственно. Экспериментальные данные из [6; 7]

Здесь τ_{\max} – максимальная длительность затухания, когда константа скорости k_{nr} становится пренебрежимо малой.

Результаты обработки данных с помощью соотношения (5) показаны на рис. 2. Данные о длительности τ_{\max} в литературе отсутствуют, поэтому τ_{\max} принималась равной 173 пс (известное для гексана τ увеличивалось на 1 пс). Надежно выделяются три группы растворителей 1–3, для двух из которых линейная зависимость (5) хорошо выполняется: 1, 2. К третьей группе относятся три нейтральных растворителя – гексан, гептан, циклогексан. Разброс точек не позволяет проверить выполнимость (5) для этой группы растворителей.

В первую группу входят неполярные и слабо полярные растворители – бензол, 1,2,3-трихлорбензол, пропиловый эфир, диэтиловый эфир, этил ацетат, тетрагидрофуран, бензиловый спирт, пиридин и бензонитрил. Для них значение $\Delta f_{1/2}$ изменяется от 0,117 до 0,353. Вторая группа объединяет полярные растворители 2-пропанол, 1-пропанол, ацетон, этанол, метанол, ацетонитрил и сильно полярный 2,2,2-трифлуорэтанол; $\Delta f_{1/2}$ изменяется от 0,3665 до 0,3935. Выразительный излом в зависимости $\Delta f \ln \left[\left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_{\max}} \right) \sqrt{\Delta f} \right]$ от $\Delta f_{1/2}$ (рис. 2) свидетельствует о том, что перидинин в растворах существует в двух формах, I и II, имеющих различные постоянные дипольные моменты μ_I и μ_{II} . Форма I присуща неполярным и слабо полярным средам, а форма II – полярным. Их равновесное значение энергии стабилизации задается формулой [8]

$$\langle W_1^{\Sigma} \rangle_{I,II} = -2\mu_{I,II}^2 a^{-3} \Delta f. \quad (6)$$

Как показал анализ сольватохромного смещения и ориентационного уширения спектров $S_2 \leftarrow S_0$ поглощения, эффективный онзагеровский радиус молекулы перидинина составляет 9,4 Å, а дипольный момент в $S_2(1B_u^+)$ -состоянии равен 12,72 Д и имеет ориентацию, противоположную дипольному моменту в основном $S_0(1A_g^-)$ -состоянии. Используя $a = 9,4$ Å и параметры A и B линейной регрессии (5), приведенные в подписи к рис. 2, получим, что форма I в основном $S_1(2A_g^-)$ -состоянии имеет постоянный дипольный момент 40,7 Д, а форма II – 42,8 Д.

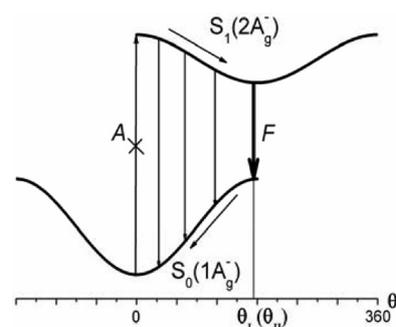
Формы I и II обнаружены и для 12'-апо-β-каротин-12'-аля и 8'-апо-β-каротин-8'-аля [17]. Предполагается [17], что у апокаротиналей они представляют собой изомеры, отличающиеся поворотом циклогексенового кольца на 180° относительно полиеновой цепи. Полученные данные указывают на то, что схожий процесс изомеризации имеет место и для перидинина, и что формы I и II также принадлежат конформерам I и II. Наличие у перидинина лактонового кольца, сопряженного с полиеновой цепью, в основном состоянии затрудняет поворот эпоксициклогексанового кольца (ЦГК) свободной молекулы из-за отталкивания между атомами кислорода (левое кольцо в структурной формуле). В растворах в возбужденном $S_1(2A_g^-)$ -состоянии энергия отталкивания уступает энергии стабилизации (6) и существование конформеров становится энергетически выгодным (рис. 3). Излом на рис. 2 свидетельствует, что конформеры I и II проявляют себя как отдельные структурные

В [8] продемонстрировано, что линейная зависимость (2) хорошо выполняется для 15 красителей, имеющих самую разнообразную структуру. Для большинства красителей значение дипольного момента μ_I , найденное по формуле (4), хорошо согласуется с литературными данными. Теория безызлучательных переходов [8] справедлива для любых возбужденных состояний независимо от строения пигмента, если ориентационный беспорядок в системе равновесный.

В [6; 7] измерялась длительность затухания возбужденного состояния τ , поэтому запишем (2) в виде

$$\Delta f \ln \left[\left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_{\max}} \right) \sqrt{\Delta f} \right] = A + B \Delta f_{1/2}. \quad (5)$$

Рис. 3. Схематическое изображение зависимости потенциальной энергии перидинина в растворе от угловой координаты θ , определяющей ориентацию эпоксициклогексанового кольца относительно полиеновой цепи. Показаны переходы F , ответственные за формирование полосы спектра флуоресценции, а также запрещенный по четности и симметрии переход A



образования. В неполярных и слабо полярных средах доминирует конформер **I** с ориентацией ЦГК θ_I , близкой 180° . В полярных средах из-за отталкивания, вероятно, при дальнейшем повороте происходит небольшая деформация структуры ЦГК и возможно даже карбонильной группы лактонового кольца, приводящая к образованию конформера **II**. Дипольный момент при этом изменяется от 40,7 до 42,8 Д. Угол θ_{II} мало отличается от θ_I . Сам по себе поворот ЦГК на θ_I происходит без преодоления барьера (рис. 3), однако он контролируется переориентацией молекул растворителя, которая имеет активационную природу. В полярных средах, начиная с $\Delta f_{1/2} = 0,3665$, в растворе доминирует конформер **II**. Обе структуры, **I** и **II**, появляются благодаря внутреннему электрическому полю, создаваемому средой $\mathbf{R}_{I,II} = -2\mu_{I,II}a^{-3}\Delta f$. Для свободных молекул перидинина (если бы таковые были) конформеры **I** и **II** не существуют, ибо $\mathbf{R}_{I,II} = 0$.

После внутренней конверсии из $S_2(1B_u^+)$ в $S_1(2A_g^-)$ -состояние в результате переориентации молекул растворителя начинает устанавливаться электрическое поле \mathbf{R}_I (\mathbf{R}_{II}), а ЦГК поворачивается со скоростью k_{or} . Происходит структурная внутримолекулярная и межмолекулярная самоорганизация системы, состоящей из $S_1(2A_g^-)$ -возбужденной молекулы перидинина и молекул растворителя сольватной оболочки. Этот процесс сочетается с заполнением безызлучательного канала γ_{ch} , который также протекает со скоростью k_{or} (рис. 1). Значения энергии активации для k_{or} можно сравнить с полученными в работах [15; 16], где исследовалось тушение флуоресценции производных фталимида в спиртах. Они существенно отличаются от объемных свойств растворителя вследствие влияния дипольного момента возбужденной молекулы на переориентацию диполей окружающей среды.

Отметим, что растворы перидинина имеют крайне низкий квантовый выход флуоресценции – $8,7 \cdot 10^{-4}$ и $3,6 \cdot 10^{-3}$ в гексане и сероуглероде соответственно [6]. Длительность возбужденного $S_1(2A_g^-)$ -состояния τ мала и при переходе от нейтрального циклогексана к сильно полярному трифторэтанолу уменьшается от 172 до 7 пс [6; 7]. И хотя изменение координаты θ от 0 до θ_I (или θ_{II}) – сверхбыстрый процесс, из промежуточных состояний наблюдается флуоресценция (рис. 3). Предложенная модель объясняет происхождение ряда особенностей в коротковолновой области спектра флуоресценции растворов перидинина, которые были зарегистрированы экспериментально группой Фрэнка [18]. Одна из таких особенностей – размытое коротковолновое крыло спектра со своеобразными элементами колебательной структуры в нейтральных растворителях гексане и сероуглероде. Характерно также, что в спектре флуоресценции, независимо от растворителя, присутствует и коротковолновая полоса, которая, на наш взгляд, принадлежит первоначальной менее полярной форме с ориентацией ЦГК $\theta = 0$ (см. структурную формулу). Ее происхождение обязано флуктуациям внутреннего электрического поля $\mathbf{R}_{I,II}$ и соответствует случаю, когда величина поля \mathbf{R} или проекция поля на главную ось молекулы равны нулю.

Гигантские значения дипольного момента 40,7 Д позволяет классифицировать возбужденное состояние конформера **I** как состояние с внутримолекулярным переносом заряда $S_1(A_g^- / ICT)$. Зная онзагеровский радиус a , выполним оценку величины дипольного момента, соответствующего полному разделению заряда ~ 45 Д. (С учетом специфики строения молекулы перидинина плечо диполя принималось равным a .) Поскольку μ_{II} имеет значение 42,8 Д, близкое 45 Д, то состояние конформера **II** можно рассматривать как состояние с разделенным зарядом $S_1(A_g^- / ICT)$. Предполагается, что избыток электронного заряда локализован на кислороде карбонильной группы лактонового кольца.

Таким образом, с помощью теории [8], в основу которой положены представления об ориентационном уширении электронных уровней, нами выполнено моделирование безызлучательных переходов в молекуле перидинина для сред различной полярности. Анализ показал, что в воз-

бужденном $S_1(A_g^-)$ -состоянии взаимодействия с внутренним электрическим полем среды изменяют структуру молекулы перидина и приводят к образованию конформеров двух типов, которые обладают гигантскими дипольными моментами. Структура конформеров зависит от полярности среды.

Литература

1. *Mimuro M.* et al. // *Biochim. Biophys. Acta.* 1992. Vol. 1098, N 2. P. 271–274.
2. *Polivka T., Sundström V.* // *Chem. Rev.* 2004. Vol. 104, N 4. P. 2021–2071.
3. *van Grondelle R., Dekker J. P., Gillbro T., Sundstrom V.* // *Biochim. Biophys. Acta.* 1994. Vol. 1187, N 1. P. 1–65.
4. *Krinsky N. I.* // *Pure Appl. Chem.* 1979. Vol. 51, N 3. P. 649–660.
5. *Ramel F.* et al. // *Plant Physiol.* 2012. Vol. 158, N 3. P. 1267–1278.
6. *Bautista J. A.* et al. // *J. Phys. Chem. B.* 1999. Vol. 103, N 41. P. 8751–8758.
7. *Frank H.* et al. // *J. Phys. Chem. B.* 2000. Vol. 104, N 18. P. 4569–4577.
8. *Pavlovich V. S.* // *Chem. Phys. Chem.* 2012. Vol. 13, N 18. P. 4081–4093.
9. *Павлович В. С.* // *Журн. прикл. спектр.* 2004. Т. 71, № 1. С. 54–60.
10. *Павлович В. С.* // *Журн. прикл. спектр.* 2004. Т. 71, № 3. С. 332–336.
11. *Pavlovich V. S.* // *Biopolymers.* 2006. Vol. 82, N 4. P. 435–441.
12. *Павлович В. С.* // *Докл. Академии наук БССР.* 1981. Т. 25, № 2. С. 120–123.
13. *Павлович В. С.* // *Весті Академії наук БССР, сер. фіз.-мат. наук.* 1987. № 6. С. 55–61.
14. *Ферми Э.* *Квантовая механика (Конспект лекций).* М., 1965.
15. *Павлович В. С., Заблоцкий С. В., Пикулик Л. Г.* // *Докл. Академии наук БССР.* 1987. Т. 31, № 8. С. 707–710.
16. *Павлович В. С., Заблоцкий С. В., Пикулик Л. Г.* // *Журн. прикл. спектр.* 1989. Т. 50, № 6. С. 906–912.
17. *Павлович В. С.* // *Журн. прикл. спектр.* 2014. Т. 81, № 4. С. 528–536.
18. *Shima S.* et al. // *J. Phys. Chem. A.* 2003. Vol. 107, N 40. P. 8052–8066.

V. S. PAVLOVICH

u.s.pavlovich@tut.by

DECAY OF S_1 -STATE OF PERIDININ IN MEDIA OF DIFFERENT POLARITY AND CONFORMERS

Summary

Theory of nonradiative transitions based on the model of the orientation broadening of electronic levels has been used to interpret the known data for the medium polarity effect on the lifetime of the $S_1(A_g^-)$ state of peridinin. The findings allow assuming that the molecules of pigment heavily interact with the internal electric field produced by environment. In consequence of this, peridinin at the excited $S_1(A_g^-)$ state exists in the form of different conformers **I** and **II** with permanent dipole moments of 40.7 and 42.8 D, respectively. Their structure is distinguished by turning the epoxycyclohexane ring relative to the polyene chain through about 180°. Conformer **I** is dominant in nonpolar and low polar media and is at the intramolecular charge transfer state $S_1(A_g^-/ICT)$, whereas conformer **II** exists in polar media and, as suggested, belongs to the charge separated state $S_1(A_g^-/ICT)$,