

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/278099649>

Nonradiative Transitions in Media of Different Polarities and Their Modeling for 12'-Apo- β -Caroten-12'-Al and 8'-Apo- β -Caroten-8'-Al

ARTICLE *in* JOURNAL OF APPLIED SPECTROSCOPY · SEPTEMBER 2014

Impact Factor: 0.48 · DOI: 10.1007/s10812-014-9973-y

CITATION

1

READS

24

1 AUTHOR:



Vladimir S. Pavlovich

Military Academy of Belarus

70 PUBLICATIONS 102 CITATIONS

SEE PROFILE

**БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В СРЕДАХ
РАЗЛИЧНОЙ ПОЛЯРНОСТИ И ИХ МОДЕЛИРОВАНИЕ
ДЛЯ 12'-АПО-β-КАРОТИН-12'-АЛЯ И 8'-АПО-β-КАРОТИН-8'-АЛЯ**

В. С. Павлович

УДК 535.354;539.194;544.163.2

Военная академия Республики Беларусь,
220057, Минск, просп. Независимости, 220; e-mail: u.s.paulovich@tut.by

(Поступила 9 января 2014)

Теория безызлучательных переходов, основанная на модели ориентационного уширения электронных уровней, использована для интерпретации известных данных по влиянию полярности среды и температуры на длительность $S_1(A_g^-)$ -состояния 12'-апо-β-каротин-12'-аля и 8'-апо-β-каротин-8'-аля. Рассмотрено влияние промотирующих колебаний на константу скорости безызлучательных переходов. Результаты позволяют предположить, что внутреннее электрическое поле, создаваемое окружением, сильно возмущает молекулы пигментов. Вследствие этого в возбужденном $S_1(A_g^-)$ -состоянии оба пигмента существуют в виде разных конформеров I и II. Их структура отличается поворотом циклогексенового кольца относительно полиеновой цепи на 180°. Конформер II доминирует в полярных средах и находится в состоянии с внутримолекулярным переносом заряда $S_1(A_g^-/ICT)$. В дополнение к этому в результате флуктуаций внутреннего электрического поля он может находиться также в состоянии с разделенным зарядом $S_1(A_g^-/CS)$.

Ключевые слова: безызлучательный переход, промотирующие колебания, апокаротины, конформер.

The theory of nonradiative transitions based on the model of orientation broadening of electronic levels has been used to interpret known data on the medium polarity and temperature effect on the $S_1(A_g^-)$ state lifetime of 12'-apo-β-caroten-12'-al and 8'-apo-β-caroten-8'-al. The effect of promotion vibrations on the rate constant of the nonradiative transitions has been considered. The results allow assuming that the internal electric field produced by the environment heavily perturbs molecules of the pigments. In consequence of this, at both pigments in the excited $S_1(A_g^-)$ state exist in the form of different conformers I and II. Their structure differs by 180° turn of the cyclohexene ring relative to the polyene chain. Conformer II dominates in the polar media, and it is in the intramolecular charge transfer state $S_1(A_g^-/ICT)$. In addition, it can also be in the charge separated state $S_1(A_g^-/CS)$ due to the fluctuations of internal electric field.

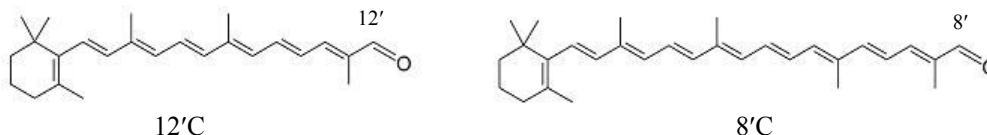
Keywords: nonradiative transition, promotion vibrations, apo-carotenals, conformer.

Введение. В процессах фотосинтеза каротиноиды обеспечивают светособираание в зелено-голубой области спектра, регулируют направленный перенос энергии возбуждения к реакционному центру, а также диссипацию избытков поглощенной энергии [1—5]. Поскольку каротиноиды тушат триплетное состояние хлорофиллов, они препятствуют образованию синглетного кислорода и тем самым защищают пигмент-белковые комплексы от разрушения [6, 7]. Важные функциональные способности каротиноидов объясняются наличием в молекулах длинной полиеновой цепи, строением электронных уровней и сверхбыстрой динамикой затухания возбужденных состояний с внутримолекулярным переносом заряда (ICT-состояний). Применение абсорбционных спектрометров с фемтосекундным разрешением позволило исследовать зависимость длительности затухания τ ряда каротиноидов от полярности среды и температуры [8—12]. Для 12'-апо-β-каротин-12'-аля и 8'-апо-β-каротин-8'-аля измерения τ выполнены как для растворов [12], так и для газов CO_2 , N_2O и CF_3H , переведенных в сверхкритическое жидкое состояние (давление 85—300 бар, температуры 308 и 323 К) [13].

**NONRADIATIVE TRANSITIONS IN THE MEDIA OF DIFFERENT POLARITY AND THEIR
SIMULATION FOR 12'-APO-β-CAROTEN-12'-AL AND 8'-APO-β-CAROTEN-8'-AL**

V. S. Pavlovich (Military Academy of the Republic of Belarus, 220 Nezavisimosti Prosp., Minsk, 220057, Belarus; e-mail: u.s.paulovich@tut.by)

В настоящей работе эти интересные данные [12, 13] использованы для апробации теории безызлучательных переходов в растворах, которая изложена в обзоре [14]. Более ранние результаты теории уже применялись для анализа динамики возбужденных состояний перидина, фукоксантина и уриолидацетата [15—17]. Исследованы каротиноиды 12'-апо-β-каротин-12'-аль (12'C) и 8'-апо-β-каротин-8'-аль (8'C):



Модель полос энергии в теории безызлучательных переходов. Теория безызлучательных переходов в больших молекулах достаточно хорошо разработана [18—35]. При интерпретации экспериментальных фактов часто прибегают к закону энергетического зазора [23, 26, 27], согласно которому в приближении слабой связи

$$k_{\text{nr}} \propto \exp(-\gamma \Delta E / \hbar \omega_a). \quad (1)$$

Здесь k_{nr} — константа скорости безызлучательного перехода между двумя электронными состояниями; ΔE — энергетический зазор между уровнями этих состояний; γ — множитель; $\hbar \omega_a$ — энергия акцептирующей моды. В соотношение (1) не входят параметры растворителя. Тем не менее оно пригодно для объяснения влияния среды на k_{nr} , поскольку с увеличением полярности растворителя при комнатной температуре спектр флуоресценции смещается bathochromно, а константа скорости безызлучательного перехода k_{nr} возрастает. Эта закономерность выполняется как для каротиноидов [8—13], так и для красителей [36—44]. У пиррометена PM597 наблюдается небольшое, но весьма редкое гипсохромное смещение спектра флуоресценции, которое сопровождается уменьшением k_{nr} [45]. Следовательно, закон энергетического зазора (1) справедлив и для красителя PM597.

Рис. 1 иллюстрирует применение в теории безызлучательных переходов [14] модели ориентационного уширения электронных уровней, которая позволяет выразить константу скорости k_{nr} через макроскопические параметры растворителя — диэлектрическую постоянную ϵ и показатель преломления n . Кратко 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 [14, 46—49]. (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 [14, 49—51]. Таким образом, флуктуации взаимодействий дипольного момента молекулы люминофора с внутренним электрическим полем вызывают неоднородное уширение вибронных спектров.

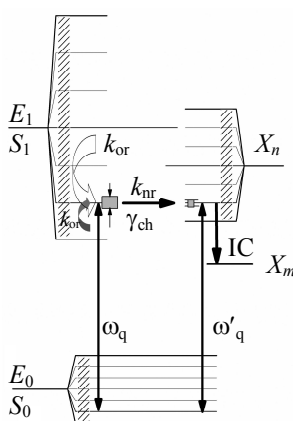


Рис. 1. Расщепление электронных уровней и образование полос энергии вследствие флуктуаций взаимодействий постоянного дипольного момента молекулы пигмента (красителя) с внутренним электрическим полем, создаваемым окружающей средой: S_0 и S_1 — основное и первое возбужденное состояния с собственной энергией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

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 [18] для реализации безызлучательного перехода между состояниями S_1 и X_n . На резонансной частоте ω_q формируется безызлучательный канал [14, 17], 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, уже при комнатной температуре это условие может нарушаться [52—54].

Согласно [14], для равновесных процессов тушения флуоресценции, когда $k_{or} \gg k_{nr}$:

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

Здесь $D_{10}^2 = 2(\mu_1 - \mu_0)^2 k_B T \Delta f / h^2 a^3$ — дисперсия частоты чисто электронного перехода $S_1 \rightarrow S_0$, определяющая неоднородное уширение спектра флуоресценции; D_{10} — среднеквадратичное отклонение; μ_1 и μ_0 — постоянные дипольные моменты 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; $\Delta f = (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1) - (n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$; $\Delta\omega_q = \omega_0 - \omega_q$; $h\omega_0 = E_1 - E_0$; ω_q — частота тушения (рис. 1); $\langle\Delta\omega_{10}\rangle = 2\mu_1(\mu_1 - \mu_0)\Delta f_{1/2}/ha^3$ — сольватохромное смещение спектра флуоресценции; $\Delta f_{1/2} = (\epsilon - 1)/(2\epsilon + 1) - (n^2 - 1)/2(2n^2 + 1)$. Величина u_p представляет собой единичную плотность вероятности: $u_p = 1 \text{ с}^{-1}$. Формулу (2) можно представить в виде, удобном для обработки экспериментальных данных:

$$\Delta f \ln(k_{nr} \sqrt{\Delta f}) = A + B \Delta f_{1/2}, \quad (3)$$

$$A = - \frac{\pi \epsilon_0 (\Delta\omega_q)^2}{(\Delta\mu)^2 k_B T h^{-2} a^{-3}}, \quad B = \frac{(\Delta\omega_q) \mu_1 \Delta\mu}{(\Delta\mu)^2 k_B T h^{-1}}, \quad (4)$$

ϵ_0 — электрическая постоянная; $\Delta\mu = \mu_1 - \mu_0$; величины Δf и $\Delta f_{1/2}$ характеризуют полярность среды.

В случае слабой связи $\mathbf{H}_{SX}^2 \ll h^2 D_{10}^2$ и в отсутствие влияния прототирующих колебаний множитель перед экспонентой в (2) равен единице. Из (4) следует простое соотношение для определения дипольного момента (в дебаях) в возбужденном состоянии:

$$\mu_1 = 5.865 \cdot 10^{-3} B \sqrt{-a^3 T / A}. \quad (5)$$

В [14] продемонстрировано, что линейная зависимость (3) хорошо выполняется для 15 красителей, имеющих разнообразную структуру. В худшем случае коэффициент корреляции $r_c = 0.9845$. Для большинства красителей значение дипольного момента μ_1 , найденное по формуле (5), хорошо согласуется с литературными данными. Как показано ниже, линейная зависимость (3) по-прежнему выполняется, даже если имеет место прототирование безызлучательных переходов внутримолекулярными колебаниями. Влияние прототирующих колебаний на тушение флуоресценции гетероциклических соединений описано в [55, 56]. Его можно обнаружить по зависимости $\ln k_{nr}$ от $1/T$.

Влияние полярности среды. Поскольку в [12, 13] измерялась длительность затухания возбужденного состояния τ , перепишем (3) в виде:

$$\Delta f \ln[(1/\tau - 1/\tau_{\max}) \sqrt{\Delta f}] = A + B \Delta f_{1/2}. \quad (6)$$

Здесь τ_{\max} — максимальная длительность затухания, когда константа скорости k_{nr} становится пренебрежимо малой. При вычислении полярностей среды Δf и $\Delta f_{1/2}$ для обычных растворителей величины ϵ и n взяты из [57—59]. Для сверхкритических жидкостей (СКЖ) полярности среды Δf и $\Delta f_{1/2}$ найдены путем пересчета параметров $R(n)$ и $R(\epsilon)$, приведенных в [13]. Результаты обработки данных с помощью соотношения (6) приведены на рис. 2 и в табл. 1.

Как для 12°C, так и для 8°C в обычных жидкостях надежно выделяются две группы растворителей, для которых зависимость (6) представлена на рис. 2 прямыми I и I'. В случае 12°C к первой группе относятся неполярные и слабополярные растворители, такие, как гексан, циклогексан, изооктан, толуол, диизопропиловый эфир, диэтиловый эфир, этилацетат и тетрагидрофуран (ТГФ); для них $\Delta f_{1/2} \leq 0.305$. Вторая группа объединяет полярные растворители *n*-бутанол, ацетон, этанол, ацетонитрил, метанол; для них $\Delta f_{1/2}$ изменяется от 0.363 до 0.393. (За τ_{\max} принималась длительность затухания раствора 12°C в гексане 224 пс, увеличенная на 0.125 пс. Добавка 0.125 пс не превышает погрешность эксперимента, выполненного в [12, 13]. Такая процедура исключает неопределенность при вычислении логарифма в (6) и позволяет использовать все результаты измерений τ при построении графиков.)

Т а б л и ц а 1. Условия эксперимента и результаты обработки данных [12, 13] с помощью выражения (6)

Данные		T, K	$\Delta f_{1/2}$	A	B	$r_c (m)$
12°C						
Рис. 2, а	1	298	0.0935—0.304	−2.27	22.04	0.9971 (8)
	1'	298	0.363—0.393	−11.55	48.82	0.9875 (6)
	2	323 (CO ₂)	0.0354—0.0741	0.0116	3.92	0.9970 (12)
	2'	323 (CF ₃ H)	0.306—0.358	−0.654	21.98	0.9996 (8)
8°C						
Рис. 2, б	1	298	0.0965—0.126	−0.716	7.64	0.9954 (3)
	1'	298	0.309—0.393	−6.89	36.56	0.9900 (7)
	2	323 (CO ₂)	0.0354—0.0741	−0.0071	4.92	0.9984 (7)

Пр и м е ч а н и е. m — количество точек.

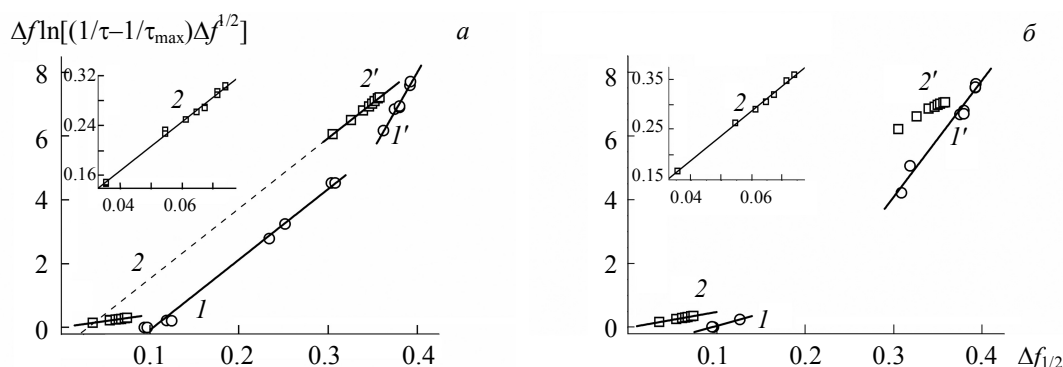


Рис. 2. Зависимость (6) для 12°C (а) и 8°C (б) в обычных растворителях (1, 1') и в СКЖ (2, 2'); точки — экспериментальные данные из [12, 13]; для CO₂ (2) и CF₃H (2') при температуре 323 К, $\lambda_{\text{pump}} = 390$ нм и $\lambda_{\text{probe}} = 390$ нм при изменении давления от 100 до 300 бар; штриховая линия — продолжение прямой 2' в область малых значений $\Delta f_{1/2}$

Для 8°C первая группа растворителей включает в себя три растворителя: изооктан, 3-метилпентан (ЗМП) и толуол ($\Delta f_{1/2} < 0.1265$). Во вторую группу (рис. 2, б, прямая 1') входят ТГФ, дихлорометан, ацетон, этанол, ацетонитрил и метанол. При этом $\Delta f_{1/2}$ принимает значения от 0.309 (ТГФ) до 0.393 (метанол). Пример ТГФ свидетельствует о том, что для 8°C в отличие от 12°C вторая группа пополнилась растворителями, имеющими меньшую полярность. (За τ_{max} принималась длительность затухания 8°C в ЗМП 26.4 пс, увеличенная на 0.1 пс.)

Среди СКЖ особый интерес представляют неполярный CO₂ ($\mu_{\text{CO}_2} = 0$ Д) и полярный CF₃H ($\mu_{\text{CF}_3\text{H}} = 1.6$ Д [60]). Как показано на рис. 2, для 12°C и 8°C в CO₂ экспериментальные данные хорошо описываются выражением (6) с коэффициентами корреляции 0.9970 и 0.9984. (Для 12°C $\tau_{\text{max}} = 217.125$ пс, для 8°C $\tau_{\text{max}} = 26.5$ пс, как для обычных жидкостей.) В случае CF₃H линейная зависимость (6) выполняется только для 12°C с $r_c = 0.9996$. Для 8°C в CF₃H с увеличением давления и ростом полярности среды наблюдается сильная нелинейность зависимости $\Delta f \ln[(1/\tau - 1/\tau_{\text{max}})\sqrt{\Delta f}]$ от $\Delta f_{1/2}$ (рис. 2, б, точки 2'), и нет смысла использовать линейную регрессию.

Влияние температуры. Как следует из (2), константа скорости безызлучательного перехода k_{nr} зависит не только от полярности среды, но и от температуры, так как $D_{10}^2 \sim T$ [14, 46—49]. К тому же полярности Δf и $\Delta f_{1/2}$ зависят от температуры неявным образом. Температурная зависимость k_{nr} становится более сильной, если безызлучательный переход промотируется внутренними колебаниями пигмента (красителя) или колебаниями его водородной связи с молекулой растворителя. Проблема влияния промотирующих мод требует отдельного анализа. Здесь же при интерпретации данных для апокаротиналей используем приближение слабой связи $\mathbf{H}_{SX}^2 \ll h^2 D_{10}^2$ и предположим, что промотирование происходит за счет одной колебательной моды с собственной частотой ν_{pr} . Тогда, пользуясь правилом умножения вероятностей, представим константу скорости безызлучательного перехода в виде

$$k_{nr} = k_0 \exp\left(-\frac{h\nu_{pr}}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{(\Delta\omega_q)^2 - 2(\Delta\omega_q)\langle\Delta\omega_{10}\rangle}{2D_{10}^2}\right), \quad (7)$$

где k_0 — предэкспоненциальный множитель (частотный фактор). Иными словами, рассматриваем безызлучательный переход как совмещение двух случайных процессов. Один из них описывается соотношением (2) и характеризует вероятность заполнения безызлучательного канала γ_{ch} , который образуется на резонансной частоте ω_q в системе ориентационных подуровней [14, 17] (рис. 1). Вероятность другого процесса пропорциональна населенности колебательных подуровней $\exp(-h\nu_{pr}/k_B T)$, которая вместе с множителем k_0 учитывает промотирование безызлучательного перехода модой ν_{pr} . Если зависимость Δf^{-1} от температуры можно пренебречь, а отношение полярностей $\Delta f_{1/2}/\Delta f$ линейно зависит от T , то (7) преобразуется в классическое выражение Аррениуса

$$k_{nr} = k_{solv} \exp(-E_a/k_B T). \quad (8)$$

Здесь k_{solv} — предэкспоненциальный множитель, вычисленный с учетом влияния сольватации. Энергия активации

$$E_a = h\nu_{pr} + E_{solv}. \quad (9)$$

Отметим, что составляющая E_{solv} зависит от частоты тушения $\Delta\omega = \omega_0 - \omega_q$, а также от свойств среды, ϵ и n .

Чтобы проверить выполнимость (8) для апокаротиналей, используем соотношение

$$\ln(1/\tau - 1/\tau_{max}) = a + b/T, \quad (10)$$

в котором $a = \ln k_{solv}$, $b = -E_a/k_B$. Из рис. 3 видно, что температурные зависимости длительности затухания τ для 12°C в этаноле и метаноле [12] хорошо описываются выражением (10). В табл. 2 приведены параметры линейной регрессии (10), а найденные энергии активации $E_a = -k_B b$ сопоставлены с полученными в [12]. Различие E_a связано с тем, что в [12] данные обрабатывались по приближенной формуле $\ln(1/\tau) = a + b/T$.

Как показано на рис. 4, a , величина Δf^{-1} слабо зависит от температуры. Линейные зависимости $\Delta f_{1/2}/\Delta f = c + dT$ изображены на рис. 4, б. Средние значения $\langle\Delta f^{-1}\rangle$ и параметры d , c и r_{cs} регрессии $\Delta f_{1/2}/\Delta f = c + dT$ представлены в табл. 2. Поскольку d мало, то для предэкспоненциального множителя в формуле (8) можно записать $k_{solv} \approx k_0$. Приближение $k_{solv} \approx k_0$ выполняется по крайней мере для растворов 12°C в этаноле и метаноле. Для этих растворителей $a = \ln k_{solv}$ имеет близкие значения: 28.11 ± 0.11 и 28.04 ± 0.11 .

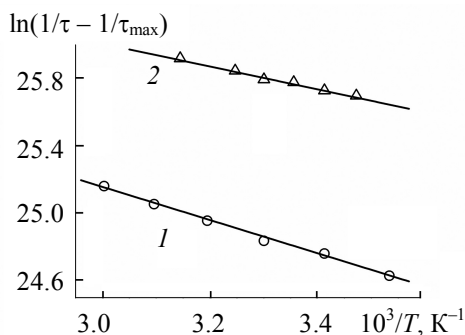


Рис. 3. Линейная регрессия (10) для 12°C в этаноле (1) и метаноле (2); точки — экспериментальные данные из [12]

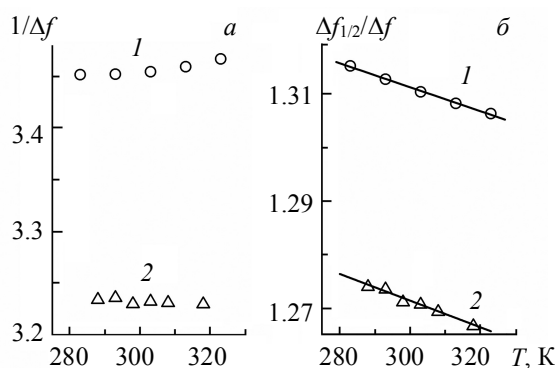


Рис. 4. Влияние температуры на параметр Δf^{-1} (а) и линейная регрессия $\Delta f_{1/2}/\Delta f = c + dT$ (б) для этанола (1) и метанола (2)

Т а б л и ц а 2. Параметры линейной регрессии (10) и энергия активации E_a для 12°C в этаноле и метаноле (рис. 3), а также свойства растворителей

a	b , K	r_c	E_a , кДж·моль ([12])	$\langle\Delta f^{-1}\rangle$	c	d , K ⁻¹	r_{cs}
<i>В этаноле</i>							
28.11	-984	0.9978	8.18 (7.7)	3.457	1.378	$-2.23 \cdot 10^{-4}$	0.9987
<i>В метаноле</i>							
28.04	-678	0.9950	5.64 (5.2)	3.232	1.346	$-2.48 \cdot 10^{-4}$	0.9895

Обсуждение результатов. Наличие у каротиноидов полиеновой цепи позволяет отнести их к точечной группе симметрии C_{2h} , имеющей два неприводимых представления B_u и A_g [60]. Даже при очень сильных отклонениях реальных молекул от C_{2h} -симметрии, например у перидинина, π -сопряжение в полиеновой цепи по-прежнему отвечает за симметрию электронных состояний каротиноидов. Поскольку в однофотонном приближении переход между основным и первым возбужденным состояниями запрещен как по симметрии, так и по четности, то фотофизические свойства каротиноидов определяются главным образом тремя электронными состояниями: $S_0(A_g^-)$, $S_1(A_g^-)$ и $S_2(B_u^+)$ [3]. Поглощение в зелено-голубой области вызвано разрешенным $S_0(A_g^-) \rightarrow S_2(B_u^+)$ -переходом, поэтому $S_1(A_g^-)$ -уровень населяется за счет внутренней $S_2(B_u^+) \rightarrow S_1(A_g^-)$ -конверсии.

В [8, 62] у перидинина, фукоксантина и уриолидацетата обнаружена сильная зависимость длительности затухания $S_1(A_g^-)$ -состояния от полярности растворителя. Например, у перидинина при переходе от нейтрального циклогексана к сильнополярному трифторэтанолю τ уменьшается от 172 до 7 пс. Авторы предположили, что рядом с уровнем $S_1(A_g^-)$ находится уровень тушащего ICT-состояния. В результате взаимодействия образуется смешанное $S_1(A_g^-/ICT)$ -состояние, в котором вклад ICT-состояния увеличивается с ростом полярности растворителя. Эта схема широко используется для объяснения зависимости τ карбонилсодержащих каротиноидов от полярности среды [3, 8—13, 62—66].

Конформеры. Применение теории [14] позволяет развить представления о роли ICT-состояний в безызлучательных переходах каротиноидов [3, 8—13, 62—66] и сделать ряд важных заключений о процессе тушения $S_1(A_g^-)$ -состояния апокаротиналей 12'С и 8'С. Прямые I и I' на рис. 2 убедительно свидетельствуют о том, что в обычных жидкостях в возбужденном состоянии оба соединения существуют в формах I и II , имеющих различные постоянные дипольные моменты μ_I и μ_{II} . Форма I присуща неполярным и слабополярным средам, а форма II — полярным. Среднее значение энергии стабилизации этих форм $\langle W_1^S \rangle_{I,II} = -2(\mu_{I,II})^2 a^{-3} \Delta f$ [14]. Характерно, что у апокаротиналя 8'С, имеющего более длинную цепь π -сопряжения, форма II появляется в слабополярных растворителях значительно раньше, чем в случае 12'С. Следовательно, изменение энергии стабилизации молекулы 8'С за счет взаимодействия с внутренним электрическим полем смещает равновесие в пользу формы II раньше, чем в молекуле 12'С. Из этих рассуждений также следует $\mu_{II} > \mu_I$.

Можно предположить, что формы I и II принадлежат конформерам 12'С и 8'С. Структура конформеров I и II в качестве примера приведена на рис. 5 для 12'С. Они представляют собой изомеры, отличающиеся поворотом циклогексенового кольца на 180° относительно полиеновой цепи (угловая координата θ). В обоих конформерах акцептором электрона является карбонильная группа, а донором — полиеновая цепь и циклогексеновое кольцо. Избыток электронной плотности на кислороде карбонильной группы у формы II больше, чем у формы I : $\delta_{II} > \delta_I$. С учетом $\mu_{II} > \mu_I$ возбужденное состояние формы II следует классифицировать как $S_1(A_g^-/ICT)$ -состояние. Отметим, что увеличение постоянного дипольного момента у конформера II по сравнению с I происходит не только за счет перераспределения электронной плотности, но и за счет роста эффективной длины цепи π -сопряжения. (При повороте циклогексенового кольца эффективная длина цепи π -сопряжения увеличивается на одну двойную связь.)

Результаты обработки экспериментальных данных для 12'С и 8'С в СКЖ [13] (рис. 2, точки 2 и 2') также согласуются с представлениями о существовании конформеров. Более того, регрессия (6) выполняется с очень высоким коэффициентом корреляции r_c (табл. 1), кроме 8'С в полярном CF_3H (рис. 2, б, точки 2'),

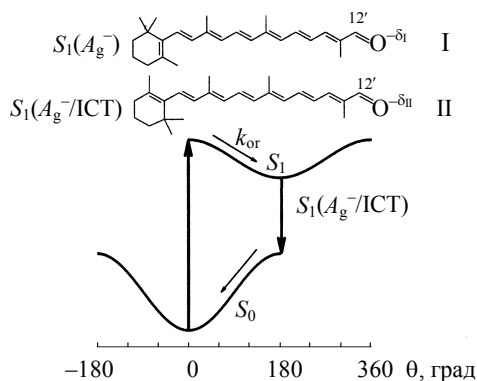


Рис. 5. Структурные формулы конформеров I и II для 12'С и изменение их энергии при повороте циклогексенового кольца в полярных средах

поведение которого явно не описывается (6). Можно предположить, что отклонения от линейности возникают вследствие взаимодействий индуцированного дипольного момента молекулы пигмента с внутренним электрическим полем среды. Взаимодействия такого рода зависят от поляризуемости молекулы пигмента, и с увеличением цепи π -сопряжения (при переходе от 12'С к 8'С) они могут оказаться весьма актуальными; однако теория [14] их не учитывает. Тем не менее из сравнения зависимостей I' и $2'$ на рис. 2, б не ясно, почему такие взаимодействия не обнаружены в обычных жидкостях: для них зависимость I' линейная, а r_c достаточно высокое (0.9900).

Интересно следующее обстоятельство. Как для 12'С, так и для 8'С с ростом полярности $\Delta f_{1/2}$ зависимости I' и $2'$ сближаются (рис. 2). Это дает основание предположить в интерпретации результатов, что конформер II в полярных средах находится не только в доминирующем состоянии $S_1(A_g^-/ICT)$, но и в состоянии с полным внутримолекулярным разделением заряда $S_1(A_g^-/CS)$. Иными словами, в возбужденном состоянии в растворе присутствуют молекулы пигментов (форма II) с локализацией отрицательного заряда на кислороде карбонильной группы δ_{II} близко к единице. Причем их концентрация возрастает с повышением температуры.

Для 12'С спектры наведенного поглощения $S_1(A_g^-) \rightarrow S_m(B_u^+)$ состоят из двух основных полос с максимумами при 515 и 587 нм [65] (расстояние между полосами 2400 см^{-1}). Последняя из них классифицируется как ICT-полоса [12, 13, 65, 66]. Обе полосы присутствуют как в нейтральном гексане, так и в полярном метаноле. В полярных растворителях превалирует ICT-полоса [65, 66]. Согласно изложенной концепции, эти полосы следует идентифицировать как принадлежащие конформерам I и II. Образование конформера II происходит только благодаря взаимодействию μ_{II} с полем реакции среды за счет изменения энергии стабилизации и не сопровождается преодолением внутримолекулярного активационного барьера. Иначе говоря, поворот циклогексенового кольца на 180° — процесс безактивационный. Поэтому установление равновесия между конформерами I и II, как и заполнение безызлучательного канала γ_{ch} , контролируется переориентацией молекул растворителя со скоростью k_{or} (рис. 1). Как отмечалось, среднее значение энергии стабилизации $\langle W_1^z \rangle_{I,II} = -2(\mu_{I,II})^2 a^{-3} \Delta f$. Следовательно, отношение концентраций конформеров I и II зависит от их дипольных моментов μ_I и μ_{II} , а также от полярности среды Δf и температуры.

Присутствие смешанного состояния $S_1(A_g^-/ICT)$ (конформера II) в гексане обусловлено флуктуациями внутреннего электрического поля (внутреннее электрическое поле флуктуирует как по величине, так и по направлению [14, 46—49]). По этой же причине из-за флуктуаций внутреннего электрического поля следы состояния $S_1(A_g^-)$ (конформера I) присутствуют в полярном метаноле. В [12] обнаружено стимулированное излучение (СИ) 12'С и 8'С в гексане и изооктане, которое для карбонилсодержащих каротиноидов в нейтральных растворителях ранее не наблюдалось. СИ отнесено к $ICT \rightarrow S_0$ -переходу из низко лежащего ICT-состояния. Результаты нашего анализа развивают эту точку зрения, а предположение о существовании конформера II раскрывает причины появления СИ в неполярных средах. Какой бы не была полярность среды, нет оснований полагать, что для 12'С и 8'С конформер II как устойчивая форма существует в основном S_0 -состоянии.

Промотирующие колебания. Если исследуется влияние полярности среды на константу скорости k_{nr} с помощью (3), то одним из признаков промотирования безызлучательных переходов являются положительные значения A (табл. 1). Подчеркнем, что в отличие от A промотирование не оказывает влияния на параметр B . Поэтому для определения дипольных моментов μ_I и μ_{II} с помощью (5) необходимо знать изменение A . Единственный способ нахождения поправок для A — температурные эксперименты. Такие эксперименты выполнялись в [12] для 12'С в метаноле, этаноле, ацетонитриле и этилацетате. Однако данные для ацетонитрила и этилацетата [12] не использованы нами из-за сильного разброса точек. Спирты более удобны для постановки температурных опытов. Кроме того, расширение их списка (n -бутанол и др.) позволит определить частоту моды ν_{gr} и выяснить, участвует Н-связь в промотировании или инициирование безызлучательного перехода вызвано низкочастотным колебанием ν_{gr} полиеновой цепи.

Закключение. На примере апокаротиналей выполнено моделирование безызлучательных переходов в средах различной полярности с помощью теории [14], в основу которой положены представления об ориентационном уширении электронных уровней. Показано, что в результате взаимодействия молекул пигментов 12'С и 8'С с внутренним электрическим полем в возбужденном $S_1(A_g^-)$ -состоянии изменяется их строение. Предполагается, что в полярных средах образуется конформер II, у которого циклогексеновое кольцо повернуто на 180° относительно полиеновой цепи. Такой конформер находится в состоянии с внутримолекулярным переносом заряда $S_1(A_g^-/ICT)$ и доминирует в полярных средах. Для поворота циклогексенового кольца не требуется преодоления внутримолекулярного активационного барьера, поэтому образование конформера II контролируется переориентацией молекул среды. Из-за флуктуаций внутреннего электрического поля конформер II может находиться не только в состоянии $S_1(A_g^-/ICT)$, но и в со-

стоянии с внутримолекулярным разделением заряда $S_1(A_g^-/CS)$. Влияние промотирующих колебаний усложняет использование теории [14] для определения дипольных моментов конформеров. Поэтому учтено промотирование безызлучательных переходов внутримолекулярными колебаниями. Новые формулы для k_{nr} (7), (8) содержат информацию о собственной частоте промотирующей моды ν_{pr} . Тем не менее рациональные пути их адаптации для нахождения дипольных моментов и частоты ν_{pr} пока остаются неясными. Они появятся только с расширением списка растворов, для которых изучена зависимость k_{nr} от температуры. Отметим, что 12°C и 8°C — искусственно полученные пигменты. Поэтому предположение об образовании состояний $S_1(A_g^-/CS)$ представляет интерес для специалистов, создающих активные материалы для органической электроники и солнечных элементов [67, 68]. Апокаротиналь 8°C по сравнению с 12°C представляется более перспективным при использовании в качестве добавки p -типа (донора электрона), поскольку у него концентрация молекул с полным разделением заряда должна быть значительно выше.

- [1] H. A. Frank, R. J. Cogdell. In "Carotenoids in Photosynthesis"; Eds. H. A. Frank, A. Young, G. Britton, London, Chapman and Hall (1993) 252—326
- [2] M. Mimuro, U. Nagashima, S. Takaichi, Y. Nishimura, I. Yamazaki, T. Katoh. *Biochim. Biophys. Acta*, **1098** (1992) 271—274
- [3] T. Polivka, V. Sundström. *Chem. Rev.*, **104** (2004) 2021—2071
- [4] R. van Grondelle, J. P. Dekker, T. Gillbro, V. Sundstrom. *Biochim. Biophys. Acta*, **1187** (1994) 1—65
- [5] Н. А. Поляков, Т. В. Лёшина. *Успехи химии*, **75** (2006) 1176—1192
- [6] N. I. Krinsky. *Pure Appl. Chem.*, **51** (1979) 649—660
- [7] F. Ramel, S. Birtic, S. Cuine, Ch. Triantaphylides, J.-L. Ravanat, M. Havaux. *Plant Physiol.*, **158** (2012) 1267—1278
- [8] H. A. Frank, J. A. Bautista, J. Josue, Z. Pendon, R. G. Hiller, F. P. Sharples, D. Gosztola, M. R. Wasielewski. *J. Phys. Chem. B*, **104** (2000) 4569—4577
- [9] D. Zigmantas, T. Polivka, R. G. Hiller, A. Yartsev, V. Sundström. *J. Phys. Chem. A*, **105** (2001) 10296—10306
- [10] D. Zigmantas, R. G. Hiller, A. Yartsev, V. Sundström, T. Polivka. *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003) 5339—5348
- [11] E. Papagiannakis, M. Vengris, D. S. Larsen, I. H. M. van Stokkum, R. G. Hiller, R. van Grondelle. *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 512—521
- [12] M. Kopczynski, F. Ehlers, T. Lenzer, K. Oum. *J. Phys. Chem. A*, **111** (2007) 5370—5381
- [13] F. Ehlers, T. Lenzer, K. Oum. *J. Phys. Chem. B*, **112** (2008) 16690—16700
- [14] V. S. Pavlovich. *Chem. Phys. Chem.*, **13** (2012) 4081—4093
- [15] В. С. Павлович. *Журн. прикл. спектр.*, **71**, № 1 (2004) 54—60
- [16] В. С. Павлович. *Журн. прикл. спектр.*, **71**, № 3 (2004) 331—336
- [17] V. S. Pavlovich. *Biopolymers*, **82** (2006) 435—441
- [18] Э. Ферми. *Квантовая механика (конспект лекций)*, Москва (1965)
- [19] G. W. Robinson, R. P. Frosch. *J. Chem. Phys.*, **37** (1962) 1962—1973
- [20] G. W. Robinson, R. P. Frosch. *J. Chem. Phys.*, **38** (1963) 1187—1203
- [21] A. C. Albrecht. *J. Chem. Phys.*, **38** (1963) 354—365
- [22] S. K. Lower, M. A. El-Sayed. *Chem. Rev.*, **66** (1966) 199—241
- [23] W. Siebrand. *J. Chem. Phys.*, **44** (1966) 4055—4057
- [24] Р. Хохштрассер. *Молекулярные аспекты симметрии*, Москва (1968)
- [25] K. F. Freed, J. Jortner. *J. Chem. Phys.*, **50** (1969) 2916—2927
- [26] R. Engelman, J. Jortner. *Mol. Phys.*, **18** (1970) 145—164
- [27] K. F. Freed, J. Jortner. *J. Chem. Phys.*, **52** (1970) 6272—6291
- [28] B. R. Henry, W. Siebrand. *J. Chem. Phys.*, **54** (1971) 1072—1085
- [29] В. Г. Плотников, Б. А. Долгих. *Опт. и спектр.*, **43** (1977) 882—890
- [30] P. Avouris, W. M. Gelbart, M. A. El-Sayed. *Chem. Rev.*, **77** (1977) 793—833
- [31] P. M. Felker, A. H. Zewail. *Chem. Phys. Lett.*, **108** (1984) 303—310
- [32] Г. В. Майер, В. Я. Артюхов, О. К. Базыль, Т. Н. Копылова, Р. Т. Кузнецова, Н. Р. Риб, И. В. Соколова. *Электронно-возбужденные состояния и фотохимия органических соединений*, Новосибирск, Наука (1997)
- [33] Е. А. Гаспилович, Л. В. Волкова, В. Г. Клименко, Р. Н. Нурмухаметов. *Опт. и спектр.*, **111** (2011) 804—813
- [34] В. Л. Ермолаев. *Успехи химии*, **70** (2001) 539—561
- [35] К. Н. Соловьев, Е. А. Борисевич. *УФН*, **175** (2005) 247—270

- [36] S. A. Aich, C. Raha, S. Basu. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **93** (1997) 2991—2996
- [37] K. G. Casey, E. L. Quitevis. *J. Phys. Chem.*, **92** (1988) 6590—6594
- [38] K. Nagy, S. Göktürk, L. Biczók. *J. Phys. Chem. A*, **107** (2003) 8784—8790
- [39] J. Karpiuk. *J. Phys. Chem. A*, **108** (2004) 11183—11195
- [40] S. Nad, M. Kumbhakar, H. Pal. *J. Phys. Chem. A*, **107** (2003) 4808—4816
- [41] S. Sumalekshmy, K.R. Gopidas. *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004) 3705—3712
- [42] A. S. Huss, T. Pappenfus, J. Bohnsack, M. Burand, K. R. Mann, D. A. Blank. *J. Phys. Chem. A*, **113** (2009) 10202—10210
- [43] M. Shaikh, J. Mohanty, P. K. Singh, A. C. Bhasikuttan, R. N. Rajule, V. S. Satam, S. R. Bendre, V. R. Kanetkar, H. Pal. *J. Phys. Chem. A*, **114** (2010) 4507—4519
- [44] C. L. Zhan, D. Y. Wang. *J. Photochem. Photobiol. A*, **147** (2002) 93—101
- [45] J. B. Prieto, F. L. Arbeloa, V. M. Martinez, T. Arbeloa Lopez, I. L. Arbeloa. *J. Phys. Chem. A*, **108** (2004) 5503—5508
- [46] В. С. Павлович. Докл. АН БССР, **29** (1985) 994—997
- [47] В. С. Павлович. Докл. АН БССР, **31** (1987) 412—415
- [48] В. С. Павлович. Весці АН БССР, сер. фіз.-мат. навук, № 6 (1987) 55—61
- [49] V. S. Pavlovich. *J. Fluores.*, **7** (1997) 321—329
- [50] В. С. Павлович. Докл. АН БССР, **25** (1981) 120—123
- [51] В. С. Павлович. Докл. АН БССР, **26** (1982) 695—696
- [52] V. S. Pavlovich. *J. Lumin.*, **87-89** (2000) 592—594
- [53] В. С. Павлович, С. В. Заблоцкий, Л. Г. Пикулик. Докл. АН БССР, **31** (1987) 707—710
- [54] В. С. Павлович, С. В. Заблоцкий, Л. Г. Пикулик. Журн. прикл. спектр., **50**, № 6 (1989) 906—912
- [55] В. С. Павлович. Докл. АН БССР, **33** (1989) 404—407
- [56] В. С. Павлович. Журн. прикл. спектр., **62**, № 3 (1995) 240—248
- [57] Я. Ю. Ахадов. Диэлектрические свойства чистых жидкостей, Москва, изд-во стандартов (1972)
- [58] Справочник химика, Ленинград—Москва, ГНТИ хим. лит., **1** (1962)
- [59] Справочник Aldrich, USA, Aldrich Chemical Company, Inc. (1992)
- [60] О. А. Осипов, В. И. Минкин, А. Д. Гарновский. Справочник по дипольным моментам, Москва, Высш. школа (1971)
- [61] P. Tavan, K. Shulten. *Phys. Rev. B*, **36** (1987) 4337—4358
- [62] J. A. Bautista, R. E. Connors, B. B. Raju, R. G. Hiller, F. P. Sharples, D. Gosztola, M. R. Wasielewski, H. A. Frank. *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999) 8751—8758
- [63] M. M. Enriquez, M. Fuciman, A. M. LaFountain, N. L. Wagner, R. R. Birge, H. A. Frank. *J. Phys. Chem. B*, **114** (2010) 12416—12426
- [64] M. Fuciman, M. M. Enriquez, S. Kaligotla, D. M. Niedzwiedzki, T. Kajikawa, K. Aoki, S. Katsumura, H. A. Frank. *J. Phys. Chem. B*, **115** (2011) 4436—4445
- [65] T. Polivka, S. Kaligotla, P. Chabera, H. A. Frank. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13** (2011) 10787—10796
- [66] K. Oum, P. W. Lohse, F. Ehlers, M. Scholz, M. Kopczynski, T. Lenzer. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49** (2010) 2230—2232
- [67] W. Cai, X. Gong, Y. Cao. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **94** (2010) 114—127
- [68] Y. Ooyama, Y. Hamira. *Chem. Phys. Chem.*, **13** (2012) 4032—4080