

Vibroninė sąveika teoriniuose chlorofilo *a* spektruose

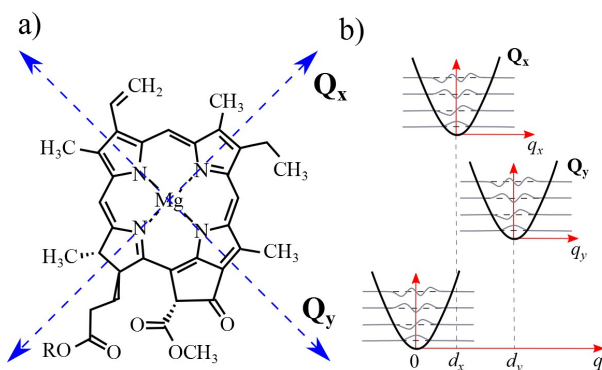
Vibronic coupling in simulated spectra of chlorophyll *a*

Eglė Bašinskaitė, Vytautas Butkus, Stepas Toliautas, Darius Abramavičius
Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas, Saulėtekio al. 9, LT-10222 Vilnius
egle.basinskaite@gmail.lt

Fotosintezė – tai fotocheminių ir biologinių procesų derinys, leidžiantis Saulės šviesos energiją paversti chemine, kuri vėliau panaudojama ląstelių procesų vystymui. Šviesos sugerties ir energijos pernašos procesus augalų fotosintetiniuose kompleksuose atlieka membraniniai pigmentų ir baltymų kompleksai. Norint išsiaiškinti, kaip vyksta šviesos fotono pagavimas ir pernaša fotosistemoje, reikia suprasti pagrindinių pigmentų – chlorofilų – energijos lygmenų struktūrą ir kokie aplinkos ir sąveikos parametrai turi jai įtakos.

Elektroniniai sužadinimai ir jų dinamika chlorofilo tipo molekulėse dažniausiai nusakomi dviem tarpusavyje nepriklausomais Q_y ir Q_x elektroniniais šuoliais (1 pav., a)[1]. Elektroninė–virpesinė (vibroninė) sąveika tarp šių lygmenų atsiranda dėl virpesinių laisvės laipsnių įskaitymo. Sąveika sistemoje sumaišo šuolių būsenas, todėl Q_y ir Q_x energijos lygmenys sugerties spektre tampa sunkiai atskiriami [2]. Toks susimaišymas daro įtaką įvairiems reiškiniams, tokiems kaip krūvio pernaša ir ilgai gyvuojantys koherentiškumai [3].

Šiame darbe pristatomas chlorofilo tipo molekulės (chlorofilo ir bakteriochlorofilo) teorinis modelis. Modelyje molekulė aprašoma kaip trijų elektroninių lygmenų sistema, o kiekvieno lygmens potencialinis paviršius – kaip harmoninis osciliatorius skirtingose koordinatėse sistemose (1 pav., b)[4]. Vibroninė sąveika tarp Q_y ir Q_x įvedama per apibendrintą vienmatę branduolinių laisvės laipsnių koordinatę q . Likę virpesiniai dažniai įskaitomi netiesiogiai [5].



1 pav. Chlorofilo *a* molekulės struktūra ir jos elektroninių šuolių poliarizuotumas makrožiedo atžvilgiu (a). Chlorofilo molekulės teorinis modelis (b).

Ankstesniuose bakteriochlorofilo *a* sugerties spektrų skaičiavimuose buvo įvertinta vibroninės sąveikos įtaka energijos lygmenų išsidėstymui bei nustatyta, kad sąveika pasireiškia skirtingų sužadintų vibroninių Q_y ir

Q_x būsenų energijos lygmenų pasistūmimu, lyginant su pagrindinės būsenos virpesiniais lygmenimis [5].

Šiame darbe, vibroninės sąveikos įtaka buvo įvertinta modeliuojant chlorofilo *a* sugerties ir dvimačius spektrus. Q_y ir Q_x būsenų energijos ir virpesiniai dažniai buvo gauti iš kvantinės chemijos skaičiavimų (panaudojant tankio funkcionalo teoriją su B3LYP hibridiniu funkcionalu ir cc-pVDZ bazinių funkcijų rinkiniu) ir spektrų skaičiavimuose įtraukti per spektrinius tankius.

Atlikti du skirtingi skaičiavimai: (1) visas virpesines modas įtraukiant per spektrinius tankius ir neįskaitant vibroninės sąveikos, ir (2) vieną virpesinę modą įtraukiant į vibroninę sąveiką, o likusias – įskaitant per spektrinio tankio funkciją. Palyginus rezultatus, galima įvertinti vibroninės sąveikos įtaką elektroniniams dvimačiams ir trimačiams spektrams. Taip įvertinti vibroninės sąveikos įtakos dėsningumai leidžia tokio tipo sąveiką atpažinti ir kitose molekulėse.

Reikšminiai žodžiai: chlorofilas, elektroninė–virpesinė sąveika, vibroninė sąveika, molekulių virpesiai, elektroninė dvimatė spektroskopija.

Literatūra

- [1] M. Gouterman, Spectra of porphyrins, Journal of Molecular Spectroscopy **6**, 138–163 (1961).
- [2] J. R. Reimers, Z. L. Cai, R. Kobayashi, M. Rätsep, A. Freiberg, E. Krausz, Scientific Reports **3**, 2761 (2013).
- [3] F. D. Fuller, J. Pan, A. Gelzinis, V. Butkus, S. S. S., D. E. Wilcox, C. F. Yocum, L. Valkunas, D. Abramavicius, J. P. Ogilvie, Nature Chemistry **6**, 706–711 (2014).
- [4] E. Bašinskaitė, V. Butkus, D. Abramavicius, L. Valkunas, Photosynthesis Research **121**, 95–106 (2014).
- [5] E. Bašinskaitė, *Bakteriochlorofilo molekulės sugerties spektro skaičiavimas naudojant vibroninį modelį* (Mokslo tiriamasis darbas, Vilniaus universitetas, 2015).