

ДИПОЛЬНЫЙ МОМЕНТ ПЕРЕХОДА $S_0 \rightarrow S_1$ ХЛОРОФИЛЛА *a* В РАСТВОРИТЕЛЯХ С РАЗЛИЧНЫМ ИНДЕКСОМ РЕФРАКЦИИ

© 2023 г. Д. А. Черепанов^{1, 2*}, Г. Е. Милановский², А. В. Айбуш¹, В. А. Надточенко^{1, 3}

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

²Научно-исследовательский институт физико-химической биологии им. А.Н. Белозерского Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*E-mail: cherepanov@belozersky.msu.ru

Поступила в редакцию 11.01.2023;

после доработки 18.01.2023;

принята в печать 20.01.2023

Проведен расчет зависимости дипольного момента перехода $S_0 \rightarrow S_1$ хлорофилла *a* от величины индекса рефракции *n* растворителя. Проанализированы взаимодействия между электрическим полем световой волны, электронным переходом пигмента в возбужденное состояние и диэлектрической поляризацией оптической среды. Эффект реактивного увеличения переходного дипольного момента молекулы хлорофилла *a* в растворителях с различной величиной индекса рефракции рассчитан в рамках нестационарной теории функционала плотности (TD–DFT) с использованием гибридного функционала LC- ω PBE и модели поляризуемого континуума. Расчеты *ab initio* аппроксимированы моделью реактивного поля Онзагера с эффективной поляризуемостью хлорофилла равной 21 Å³. Модель количественно описывает экспериментальную зависимость коэффициента экстинкции хлорофилла *a* в растворителях с индексом рефракции $1.3 < n < 1.7$. В белковом окружении с индексом рефракции $n = 1.4$ величина дипольного момента перехода хлорофилла составляет 5.5 Д. Для этого окружения было рассчитано распределение электростатического потенциала в основном и возбужденном состояниях хлорофилла; расчеты *ab initio* аппроксимированы набором парциальных переходных зарядов, расположенных на тяжелых атомах π -сопряженной системы молекулы хлорофилла.

Ключевые слова: хлорофилл *a*, реактивное поле, сила осциллятора, дипольный момент перехода, модель континуальной поляризуемой среды, переходные парциальные заряды.

DOI: 10.31857/S0207401X23060031, **EDN:** UGYOSZ

1. ВВЕДЕНИЕ

Светособирающие пигмент-белковые комплексы, участвующие в процессах окислительного фотосинтеза, содержат десятки и сотни взаимодействующих молекул хлорофилла (Хл) *a* (всюду ниже — просто Хл) в совокупности которых практически невозможно выделить свойства индивидуальных пигментов. Для количественной интерпретации стационарных спектров поглощения и, тем более, дифференциальных спектров поглощения, полученных методами фемтосекундной спектроскопии при исследовании процессов миграции энергии и разделения зарядов в фотосинтетических комплексах с известной атомной структурой [1], необходимо знание коэффициентов экстинкции (сил осциллятора, дипольных моментов оптического перехода) отдельных мономеров Хл [2, 3].

Современные методы криогенной электронной микроскопии позволяют определить структуру фотосинтетических пигмент-белковых комплексов с атомным разрешением. Ключевыми параметрами в теоретическом описании являются собственная энергия возбужденного состояния мономера (энергия перехода $S_0 \rightarrow S_1$), рассчитанная без учета взаимодействий пигментов друг с другом, и энергия межмолекулярных пигмент-пигментных взаимодействий, где преобладает электростатическое диполь-дипольное взаимодействие [1]. Прямое экспериментальное определение спектральных параметров отдельных хлорофиллов в белковой матрице в фотосинтетических комплексах затруднено. В частности, для их расчета необходимо знание величины дипольного момента перехода $S_0 \rightarrow S_1$ хлорофилла. В литературе неоднократно проводили определение вели-

чины [4–7] и ориентации [8] вектора дипольного момента перехода на основе спектров Хл в органических растворителях. Экстраполяция зависимости наблюдаемой величины от индекса рефракции, или показателя преломления растворителя, n , к предельному значению $n = 1$ давала оценку дипольной силы (μ^2) Хл в вакууме приблизительно в 14–20 Д² [9, 10]. Прямые расчеты дипольного момента перехода $\mu = \langle \psi_0^* | \mathbf{M} | \psi_1 \rangle$ для полосы Q_Y поглощения Хл с помощью различных квантовохимических методов дают существенно большую оценку: $\mu^2 \approx 30$ Д² [3, 11, 12]. Указанное расхождение обусловлено не только неточностью квантовохимических расчетов, но и трудностями теоретического описания взаимодействий между пигментом и диэлектрическим окружением.

Переход молекулы из вакуума в диэлектрическую среду растворителя сопровождается изменением электронного спектра поглощения. Эти изменения включают в себя как сдвиг максимумов длины волны полос поглощения, так и увеличение или уменьшение наблюдаемой силы осциллятора. Ретиналь [13], хлорофилл [10] и другие хромофоры в пигмент-белковых комплексах не могут быть изучены в паровой фазе в обычных условиях, поэтому важно иметь теоретические методы, которые позволяют скорректировать полученные в растворах спектральные данные с их значениями в паровой фазе.

Цель данной работы – дать критический обзор теоретических моделей описания влияния внешней среды на дипольный момент перехода $S_0 \rightarrow S_1$ хлорофилла и на основе сравнения с экспериментальными данными для Хл в органических растворителях различной полярности оценить величину дипольного момента перехода в белковой матрице.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Квантовохимические расчеты молекулы Хл проводили с помощью пакета программ Gaussian 16 [14] в рамках теории функционала плотности (density functional theory (DFT) для основного состояния S_0 и в рамках нестационарного расширения этой теории (time-dependent density functional theory (TD-DFT)) для возбужденного состояния S_1 . Для расчетов *ab initio* в молекуле Хл формильный радикал в положении 7 хлоринового кольца и фитильный радикал были заменены метильными группами. Оптимизация геометрических параметров была выполнена с использованием гибридного функционала CAM-B3LYP [15] в базисе 6-31G(d). Расчет первого возбужденного состоя-

ния S_1 проводился в приближении TD-DFT с использованием гибридного функционала LC- ω PBE [16] в базисе 6-311+G(d); рассчитывалось пять возбужденных состояний. Реактивное поле диэлектрика рассчитывалось в приближении поляризуемого континуума (polarizable continuum model (PCM)) [17] с использованием модели сольватации [18]. Переходные парциальные заряды (TrESP) тяжелых атомов Хл были рассчитаны из электростатического потенциала по методу из работы [3] с помощью программы Multiwfn 3.7 [19] (детали расчетов описаны в работе [20]).

3. ТЕОРИЯ

При описании поглощения электромагнитного излучения молекулами пигмента, распределенными в однородной диэлектрической среде (растворителе), необходимо учитывать взаимодействие пигмента с молекулами среды. Начиная с пионерской работы Чако [21], описание влияния растворителя на экстинкцию растворенного пигмента основывают на комбинации теории диэлектриков в статических полях и теории распространения электромагнитных волн в линейной дисперсионной среде с поглощением (среда Лоренца). Поскольку при поглощении света изменения электронной подсистемы можно рассматривать в приближении Борна–Оппенгеймера при фиксированном положении ядер, для анализа с хорошей степенью точности можно ограничиться моделями неполярных диэлектриков, в которых учитывается влияние только электронной поляризации.

Электростатические модели диэлектриков

Для однородного неполярного диэлектрика, состоящего из смеси молекул j -типа, которые не обладают собственным дипольным моментом и характеризуются электронной поляризуемостью в вакууме α_j , имеет место общее соотношение между средним электрическим полем E и макроскопической проницаемостью ϵ :

$$\frac{\epsilon - 1}{4\pi} E = \sum_j N_j \alpha_j E_{loc}^{(j)}, \quad (1)$$

где N_j – количество молекул j -типа в единице объема, а $E_{loc}^{(j)}$ представляет собой локальное электрическое поле, действующее на молекулы данного типа. В электростатической теории неполярных диэлектриков используется два основных метода расчета локального поля, которые восходят к модели Лорентца [22] и модели Онзагера [23].

В модели Лорентца рассматривается электрическое поле E_L , действующее на одну молекулу в

однородном диэлектрике. Окружение молекулы представлено диэлектрическим континуумом с макроскопической проницаемостью ϵ . Для расчета поля из макроскопической среды выделяют сферическую область, объем которой достаточно велик, чтобы иметь те же диэлектрические свойства, что и континуум. Взаимодействие центральной молекулы с диполями молекул внутри сферической области рассчитывается микроскопически, а взаимодействие с остальной частью образца рассматривается в континуальном приближении. В соответствии с этим локальное электрическое поле есть сумма двух слагаемых: поля виртуальной сферической полости макроскопического диаметра с центром на выбранной частице и поля, обусловленного внешней частью поляризованного диэлектрика: $E_L = E_{in} + E_{out}$.

Легко показать, что внутренне поле однородно поляризованного диэлектрика равно нулю [24]. Слагаемое E_{out} представляет собой поле внутри сферической области от всех источников, за исключением поляризации самой сферы. Однородное электрическое поле E в диэлектрике обусловлено частично зарядами вне образца (поле E_0), а частично — поляризацией P диэлектрика, ориентированной в противоположном направлении: $E = E_0 - 4\pi P = E_0/\epsilon$.

Чтобы рассчитать E_{out} , следует исключить из общей величины поля E вклад E_s , обусловленный поляризацией сферической области. По определению собственное поле E_s представляет собой поле внутри сферического образца с постоянной поляризацией P . Прямой электростатический расчет показывает, что $E_s = -(4\pi/3)P$.

Таким образом,

$$E_L = E - E_s = \frac{\epsilon + 2}{3} E. \quad (2)$$

В этом выражении отсутствует геометрический размер сферической области, что согласуется с результатом, полученным при рассмотрении диполь-дипольного взаимодействия внутри сферы. Если диэлектрик образован молекулами одного типа, то при подстановке (2) в уравнение (1) получаем известное уравнение Клаузиуса—Моссотти:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{4\pi}{3} N\alpha, \quad (3)$$

где N — число частиц в см^3 , α — скалярная поляризуемость частицы. Отсюда следует, что проницаемость можно выразить через молекулярную поляризуемость:

$$\epsilon = \frac{1 + 8\pi N\alpha/3}{1 - 4\pi N\alpha/3}.$$

В модели Онзагера рассматривается электрическое поле E_O в неоднородном диэлектрике: сферическая область радиуса a с диэлектрической проницаемостью $\epsilon_{in} = 1$ содержит только одну молекулу, которая взаимодействует с диэлектрическим окружением, макроскопическая проницаемость которого равна ϵ . Электрическое поле, действующее на молекулу, является суммой электрического поля E_c , возникающего в пустой полости за счет поляризованного окружения, и реактивного поля отклика R , возникающего за счет взаимодействия между поляризованной молекулой и диэлектриком:

$$E_O = E_c + R.$$

Поле E_c внутри сферической полости, индуцированное внешним полем E , являющимся однородным на большом удалении от сферы, задается выражением

$$E_c = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 1} E. \quad (4)$$

Поле отклика, возникающее как реакция среды на появление дипольного момента μ в центре сферы, равно

$$R = \frac{2(\epsilon - 1)}{2\epsilon + 1} \frac{\mu}{a^3} = \xi\mu,$$

где ξ — фактор отклика сферической полости. Поскольку диполь μ индуцирован полем E_c , имеет место соотношение

$$R = \alpha\xi(E_c + R),$$

откуда следует

$$R = \frac{\alpha\xi}{1 - \alpha\xi} E_c \quad (5)$$

и

$$E_O = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + 11 - \alpha\xi} E. \quad (6)$$

Таким образом, локальное поле в модели Онзагера зависит от размеров и формы молекулы; эта модель может также феноменологически учитывать локальные взаимодействия молекул растворителя (например, водородные связи), а также обобщена на случай описания полярных растворителей, молекулы которых обладают постоянным диэлектрическим моментом [25]. Если всеми перечисленными эффектами можно пренебречь, что оправдано для анализа электронной поляризуемости среды, то эффективный радиус молекулы растворителя задается соотношением $(4\pi/3)Na^3 = 1$. В

этом случае, подставляя (6) в (1), вновь получаем уравнение (3) Клаузиуса–Моссотти. Таким образом, модели Лорентца и Онзагера эквивалентны для описания электронной поляризуемости неполярных неструктурированных диэлектриков.

Модель Лорентца диэлектрической дисперсии

Анализ взаимодействия света с пигментом в диэлектрической среде обычно опирается на классическую модель Лорентца для диэлектрической дисперсии, возникающей в результате резонансной поляризации [22]. Эта модель адекватно описывает дисперсию в оптической области в условиях слабых полей, когда справедлива линейная зависимость между средней молекулярной поляризуемостью и диэлектрической проницаемостью.

Рассмотрим плоскую электромагнитную волну, распространяющуюся в положительном направлении z через линейную однородную изотропную с временной дисперсией среду, занимающую полупространство $z > 0$. Пусть электрическое поле линейно поляризовано вдоль оси x , а $E(z, t)$ обозначает x -компоненту электрического поля; влияние магнитного поля на поглощение принимается пренебрежимо малым. Поскольку электрическое поле плоской световой волны параллельно поверхности раздела фаз вакуум/диэлектрик, амплитуда поля непрерывна на границе $z = 0$. Диэлектрическая среда характеризуется комплексным показателем преломления

$$k = n - i\alpha,$$

где n соответствует показателю преломления, а α – коэффициенту поглощения, величина которого зависит от концентрации растворенного пигмента. Коэффициент прохождения световой волны в область $z > 0$ определяется индексом рефракции растворителя и не зависит от наличия пигмента, поэтому амплитуда световой волны задается выражением

$$\begin{aligned} E(z, t) &= E_0 \exp\{i\omega(t - kz/c)\} = \\ &= E_0 \exp(-2\pi\alpha z/\lambda) \exp\{i(\omega t - 2\pi n z/\lambda)\}. \end{aligned}$$

Если концентрация пигмента равна C (моль/л), а коэффициент молярной экстинкции равен $\mathcal{E}$ (л · моль⁻¹ · см⁻¹), то из экспоненциальной зависимости поглощения $\exp(-\mathcal{E} C z)$, пропорциональной квадрату амплитуды, следует соотношение

$$\mathcal{E} C = 4\pi\alpha/\lambda. \quad (7)$$

Задача заключается в том, чтобы в рамках дисперсионной модели определить, как показатель преломления n влияет на коэффициент поглощения α . В литературе было рассмотрено несколько

моделей локального поля, действующего на пигмент, и их предсказания детально сравнивались с экспериментальными данными.

В ранних работах [21, 26–31] оценка влияния неполярных растворителей на интенсивность электронного перехода пигмента основывалась на объединении классической теории дисперсии Лорентца [22] с диэлектрической моделью Лоренца [32]. Локальное поле в модели Лоренца связано с поляризацией соотношением

$$E_L(z, t) = E(z, t) + \frac{4\pi}{3} P(z, t). \quad (8)$$

Переходя к фурье-представлению и определяя среднюю поляризацию как

$$\tilde{P}(z, \omega) = [N_0\alpha_0(\omega) + N_1\alpha_1(\omega)] \tilde{E}_L(z, \omega),$$

где N_j и $\alpha_j(\omega)$ – концентрация и молекулярная поляризуемость компонента j на частоте ω , из уравнения (8) и соотношения $\tilde{P}(z, \omega) = \chi(\omega) \tilde{E}(z, \omega)$ находим частотную зависимость электрической восприимчивости:

$$\chi(\omega) = \frac{\sum N_j \alpha_j(\omega)}{1 - (4\pi/3) \sum N_j \alpha_j(\omega)}. \quad (9)$$

Поскольку $\epsilon(\omega) = 1 + 4\pi\chi(\omega)$, из (9) следует формула Лорентц–Лоренца, являющаяся дисперсионным аналогом уравнения Клаузиуса–Моссотти:

$$\sum N_j \alpha_j(\omega) = \frac{3}{4\pi} \frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 2}. \quad (10)$$

Молекулярную поляризуемость растворителя в области поглощения пигмента α_s , можно считать действительной константой. Поляризуемость пигмента $\alpha_1(\omega)$ аппроксимируется моделью поляризации демпфированного гармонического осциллятора под действием силы Лоренца, обусловленной локальным полем $\tilde{E}_L(z, \omega)$:

$$\alpha_1(\omega) = \frac{q^2}{m} \frac{f_1}{\omega_1^2 - \omega^2 + i\gamma\omega}, \quad (11)$$

где q и m – заряд и масса электрона, f_1 и ω_1 – сила и собственная резонансная частота осциллятора для пигмента в вакууме, γ – феноменологическая константа затухания. После подстановки α_s и $\alpha_1(\omega)$ в формулу Лорентц–Лоренца получается соотношение для комплексной диэлектрической проницаемости:

$$\epsilon(\omega) = \frac{1 + (8\pi/3) [N_s \alpha_s + \beta^2 N_1 f_1 / (\omega_1^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)]}{1 - (4\pi/3) [N_s \alpha_s + \beta^2 N_1 f_1 / (\omega_1^2 - \omega^2 + i\gamma\omega)]}, \quad (12)$$

где $\beta^2 = q^2/m$. Диэлектрическая проницаемость и комплексный индекс рефракции связаны соот-

ношением $\varepsilon(\omega) = k(\omega)^2$; сравнивая мнимые части в этом соотношении, получаем искомую связь показателя преломления и коэффициента поглощения:

$$2n\kappa = \frac{3q}{(1-p)^2 + q^2},$$

где

$$p = \frac{4\pi}{3} \left[N_s \alpha_s + \beta^2 N_1 \frac{f_1(\omega_1^2 - \omega^2)}{(\omega_1^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \right], \quad (13)$$

$$q = \frac{4\pi}{3} \beta^2 N_1 \frac{f_1 \gamma \omega}{(\omega_1^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}. \quad (14)$$

У типичных растворителей, таких как диметилсульфоксид и N,N -диметилформамид (ДМФ), молекулярная поляризуемость α_s равна примерно $8 \text{ \AA}^3$, тогда как объем одной молекулы этих растворителей составляет около $130 \text{ \AA}^3$ [33], поэтому первое слагаемое в выражении (13) имеет значение порядка 0.2. Второе слагаемое для молекулы хлорофилла в растворе ДМФ при концентрации $C = 10^{-5}$ моль/л в области резонанса не превышает по абсолютной величине $3 \cdot 10^{-4}$, поэтому его вкладом можно пренебречь. Такой же порядок величины имеет в области резонанса и коэффициент q , определяемый выражением (14). Если концентрация пигмента мала, можно пренебречь

его влиянием на индекс рефракции и приписать n значение, равное индексу рефракции растворителя на частоте ω_1 . Тогда из соотношения (7) получаем

$$\mathcal{E}_C = \frac{4\pi q^2 \theta_L}{mc} \frac{N_1 f_1 \gamma \omega^2}{n (\omega_1^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}, \quad (15)$$

где

$$\theta_L = \frac{(n^2 + 2)^2}{9} \quad (16)$$

представляет собой поправочный коэффициент, отражающий усиление амплитуды электромагнитной волны в полости Лоренца в соответствии с выражением (2). В дальнейшем поправочный коэффициент θ будет рассчитан для различных моделей диэлектрика.

Уравнение (15) было впервые выведено Чако [21]; предсказываемая этим уравнением зависимость поглощения от индекса рефракции предполагает увеличение экстинкции пигмента при увеличении n (кривая 1 на рис. 1). Данное соотношение было экспериментально проверено в целом ряде работ [26–31] и признано всеми авторами неадекватным. На рис. 1 приведены экспериментальные данные из работ [4–6] для силы осциллятора X_L , рассчитанные по площади полосы поглощения Q_Y в различных растворителях. На основании аналогичных эмпирических на-

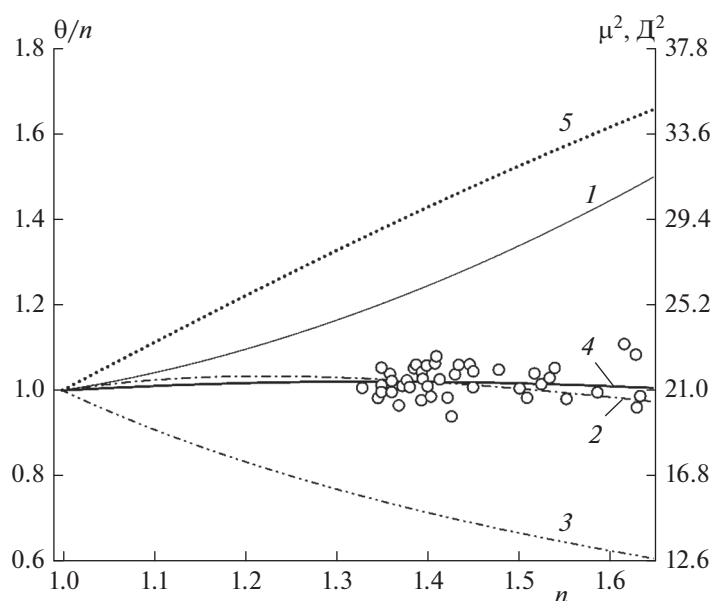


Рис. 1. Зависимость поправочного коэффициента усиления поля, θ/n , от показателя преломления n : 1 – формула (23) Чако, 2 – модель (24) Онзагера, 3 – приближение Нокса с соавт. ($\theta = 1$), 4 – поляризационная модель (25) Онзагера, 5 – дипольная сила μ^2 перехода $S_0 \rightarrow S_1$ хлорофилла a , рассчитанная в данной работе. Кружками показаны экспериментальные значения из работ [4–6].

блюдений было высказано предположение, что поправочный коэффициент θ_L/n лучше всего принять равным единице [26, 29].

В работах [29, 34–38] было предложено использовать для описания взаимодействия пигмента и растворителя модель Онзагера, в которой учитывается как поле E_c поляризованного диэлектрика в сферической полости (4), так и поле отклика R , индуцированное образуемым внутри полости диполем (5). Фактор усиления поля θ для уравнения (15) в этой модели учитывает индуктивное взаимодействие пигмента с растворителем (поле отклика). После пренебрежения малыми поправками он равен [38, 39]

$$\theta_o = \frac{9n^4}{(2n^2 + 1)^2} \left(1 + \frac{2\alpha_o(\omega)}{a^3} \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right), \quad (17)$$

где $\alpha_o(\omega)$ — электронная поляризуемость молекулы пигмента в основном состоянии в вакууме:

$$\alpha_o(\omega) = \frac{4\pi}{3h} \sum_i \frac{\omega_{0k} |\mu_{0k}|^2}{\omega_{0k}^2 - \omega^2}, \quad (18)$$

а параметр a представляет собой радиус полости в диэлектрической среде, содержащей одну молекулу пигмента (в растворе он соответствует геометрическому размеру молекулы пигмента). Для Хл статическая поляризуемость в основном состоянии составляет около $17 \text{ \AA}^3$ [40], а эффективный радиус — около $4 \text{ \AA}$, поэтому второе слагаемое в уравнении (17) заметно меньше единицы. Использование поправочного коэффициента θ_o/n в этом случае предполагает снижении интенсивности поглощения пигмента при увеличении индекса рефракции (кривая 2 на рис. 1).

Нокс с соавт. [10, 41, 42] предложили не учитывать отличие локального поля, действующего на пигмент, от среднего поля, индуцированного электромагнитной волной в растворителе; в этом предположении в уравнении (15) $\theta = 1$, что означает гиперболическое уменьшение интенсивности поглощения при увеличении индекса рефракции (кривая 3 на рис. 1). Данная аппроксимация неоднократно использовалась для вычисления энергии экситонного сопряжения молекул хлорофилла в различных фотосинтетических комплексах [43–45].

Суммируя, можно заключить, что между имеющимися в литературе моделями нет даже качественного согласия в определении зависимости интенсивности поглощения от коэффициента поглощения растворителя. Причиной для такого расхождения может быть некорректное использование классических электростатических моделей для описания взаимодействия электромаг-

нитной волны, диэлектрика и фотовозбуждаемого пигмента.

В электростатической модели Лоренца внутреннее поле однородно поляризованной макроскопической сферы равно нулю, так как вклады от всех диполей внутри сферы компенсируют друг друга [25]. Эта компенсация нарушается при волновой поляризации, поскольку диполи, расположенные на фазовых поверхностях z и $(z + \lambda/2)$, ориентированы в противоположных направлениях. По этой причине модель (2) Лоренца и вытекающее из него уравнение (3) Клаузиуса–Моссотти неприменимы для описания волновой дисперсии.

Модель Онзагера лишена этого недостатка, так как размер полости в диэлектрической среде, содержащей одну молекулу пигмента, много меньше длины световой волны. Однако эта модель неприменима по другой причине. В модели Онзагера электронное состояние молекулы внутри полости не меняется, а лишь незначительно возмущается под действием внешнего электрического поля. Данная модель описывает индуктивное взаимодействие одинаково возмущенных молекул диэлектрика друг с другом и принципиально не подходит для анализа перехода пигмента в другое электронное состояние и связанного с поглощением кванта изменения самого поля. По этой причине предложение Нокса и ван Амеронгена [41] учитывать амплитуду именно среднего поля как источник энергии для электронного перехода пигмента в возбужденное состояние представляется совершенно справедливым.

4. КВАНТОМЕХАНИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Поляризация дипольного момента перехода $S_0 \rightarrow S_1$ хлорофилла

Во всех приведенных моделях опускается из рассмотрения один существенный эффект: молекула Хл обладает постоянным дипольным моментом в основном и возбужденном состояниях, поэтому взаимодействие с диэлектриком ведет к поляризации обоих состояний и тем самым вызывает изменение дипольного момента перехода пигмента. Поскольку поляризуемость Хл увеличивается при переходе в возбужденное состояние [46, 47], следует ожидать возрастания дипольного момента перехода при увеличении индекса рефракции. Увеличение дипольного момента перехода за счет реактивного поля диэлектрика может быть описано поляризационной моделью Онзагера [48], которая предсказывает следующую зависимость коэффициента усиления θ от индекса рефракции в уравнении (15):

$$\theta_{ref} = \left(1 + \frac{\alpha^* \xi}{1 - \alpha^* \xi}\right)^2. \quad (19)$$

Здесь α^* — поляризуемость дипольного момента перехода $S_0 \rightarrow S_1$ молекулы Хл, а ξ — фактор отклика диэлектрика, окружающего молекулу. В сферическом приближении фактор отклика равен

$$\xi = \frac{1}{a^3} \frac{2(n^2 - 1)}{2n^2 + 1}. \quad (20)$$

Форма молекулы Хл соответствует сжатому эллипсоиду, поэтому сферическое приближение (20) будет плохо аппроксимировать реактивное поле при больших значениях диэлектрической проницаемости.

Квантовохимический расчет поляризуемости α^* и эффективного радиуса a был проведен в приближении TD-DFT с использованием гибридного функционала LC- ω PBE, в котором проведена коррекция обменных взаимодействий на больших расстояниях [16]. Поле отклика диэлектрического окружения молекулы Хл рассчитывалось методом PCM [17], реализованным в программе Gaussian 16. Схема расчета включала следующую последовательность шагов.

1. Геометрическая структура Хл в основном состоянии S_0 была получена минимизацией энергии в приближении DFT с функционалом CAM-B3LYP в базисе 6-31G(d) (см. разд. 2). Для этой конформации был проведен расчет зависимости статического дипольного момента $\mu_0(\epsilon)$ основного состояния Хл от величины диэлектрической проницаемости в приближении DFT/PCM с функционалом LC- ω PBE и базисом 6-311+G(d) (рис. 2, ромбы). Эта зависимость была аппроксимирована уравнением

$$\mu_0(\epsilon) = \mu_0 \left(1 + \frac{\alpha_0 \xi}{1 - \alpha_0 \xi}\right), \quad (21)$$

где дипольный момент в вакууме, μ_0 , был равен 6.38 Д, а поляризуемость хлорофилла в вакууме, α_0 , была принята равной $17 \text{ \AA}^3$ в соответствии с данными из работы [40]. При этих параметрах эффективный радиус хлорофилла a получился равным $3.7 \text{ \AA}$ (кривая 1 на рис. 2).

2. Методом TD-DFT/PCM с теми же функционалом (LC- ω PBE) и базисом (6-311+G(d)) была рассчитана зависимость $\mu_{01}(\epsilon)$ для величины дипольного момента перехода $S_0 \rightarrow S_1$ молекулы Хл (рис. 2, кружки). Полученная зависимость была аппроксимирована аналогичным уравнением:

$$\mu_{01}(\epsilon) = \mu_{01} \left(1 + \frac{\alpha^* \xi}{1 - \alpha^* \xi}\right), \quad (22)$$

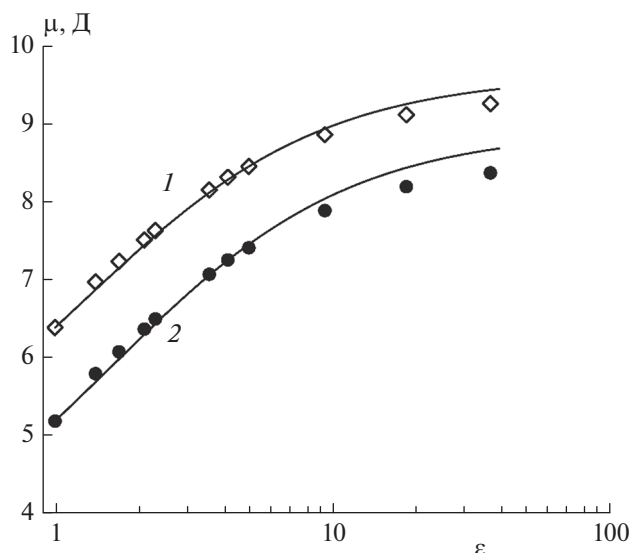


Рис. 2. Зависимость статического дипольного момента в основном состоянии (ромбы) и дипольного момента перехода $S_0 \rightarrow S_1$ (кружки) для молекулы хлорофилла a в зависимости от диэлектрической проницаемости окружающей среды. Результаты квантовохимических расчетов (символы) аппроксимированы уравнениями (26) и (27).

где радиус молекулы ХФ был фиксирован ($a = 3.7 \text{ \AA}$), а дипольный момент перехода в вакууме $\mu_{01} = 5.2 \text{ Д}$ и поляризуемость $\alpha^* = 21 \text{ \AA}^3$ были определены подгонкой в области $1 < \epsilon < 10$ (кривая 2 на рис. 2).

Полученные таким методом параметры $a = 3.7 \text{ \AA}$ и $\alpha^* = 21 \text{ \AA}^3$ были использованы для расчета по формуле (19) зависимости наблюдаемой интенсивности полосы Q_Y поглощения Хл от индекса рефракции (кривая 4 на рис. 1), которая хорошо соответствует экспериментальным данным. Слабая зависимость наблюдаемого коэффициента поглощения хлорофилла от индекса рефракции раствора является, таким образом, результатом взаимной компенсации двух факторов, входящих в поправочный коэффициент θ_{ref}/n : при возрастании n в экспериментально достижимом интервале $1.3 < n < 1.7$ собственная дипольная сила перехода $S_0 \rightarrow S_1$ хлорофилла также возрастает практически линейно (кривая 5 на рис. 1). Поскольку индекс рефракции белков находится в интервале $1.38 < n < 1.46$ [49–51], величина дипольного момента перехода ХФ в белке составляет около 5.5 Д , а дипольная сила — 30 Д^2 .

Для характеристики ориентации дипольного момента перехода μ_{01} обычно используют систему координат, в которой ось x направлена вдоль вектора NA–NC, а ось y — вдоль вектора NB–ND атомов азота молекулы Хл (рис. 3). В этих коорди-

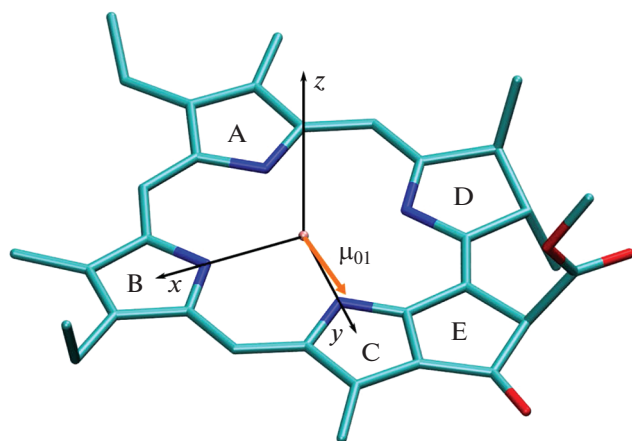


Рис. 3. Ориентация дипольного момента перехода μ_{01} мономера хлорофилла. Буквами обозначены кольца макроцикла хлорофилла.

натах азимутальный угол между μ_{01} и осью x составляет $\sim 95^\circ$ (т.е. повернут на $\sim 5^\circ$ в сторону четвертого пиррольного кольца порфиринового

Таблица 1. Парциальные заряды тяжелых атомов макроцикла хлорофилла a для основного состояния S_0 (q_{00}) и перехода $S_0 \rightarrow S_1$ полосы поглощения Q_Y (q_{01}) с учетом поляризации пигмента в белковом окружении с индексом рефракции $n = 1.4$

Атом	q_{00}	q_{01}	Атом	q_{00}	q_{01}
MG	0.8946	-0.0048	C1C	0.0666	0.1959
CHA	-0.3507	0.1438	C2C	-0.0812	-0.0277
CHB	-0.1326	-0.0356	C3C	-0.1536	0.0195
CHC	0.0590	-0.1998	C4C	0.0543	-0.0385
CHD	0.1597	0.0399	CMC	0.1235	0.0072
NA	-0.3811	0.0507	CAC	0.1147	0.0107
C1A	0.1958	-0.1437	CBC	-0.0030	0.0054
C2A	0.0861	0.0006	ND	-0.3667	0.0921
C3A	0.1907	0.0013	C1D	-0.1231	-0.0817
C4A	0.0140	0.0878	C2D	0.0656	-0.0110
CMA	-0.0043	0.0057	C3D	-0.2348	-0.0195
CAA	-0.0252	-0.0047	C4D	0.2361	-0.1450
NB	-0.4691	-0.1097	CMD	0.1165	-0.0381
C1B	0.2237	0.0643	CAD	0.4895	0.0136
C2B	-0.0789	0.0071	OBD	-0.5284	-0.0294
C3B	-0.1224	-0.0231	CBD	0.1354	-0.0241
C4B	0.1029	0.1915	CGD	0.6832	0.0006
CMB	0.1252	0.0244	O1D	-0.5587	-0.0016
CAB	0.0172	0.0093	O2D	-0.4841	0.0020
CBV	0.0406	0.0170	CED	0.8946	-0.0048
NC	-0.4160	-0.0471			

макроцикла), а полярный угол с осью z , перпендикулярной плоскости макроцикла, равен 87° . Ориентация дипольного момента перехода μ_{01} практически не зависит от величины диэлектрической проницаемости.

Модель распределенных монополей перехода $S_0 \rightarrow S_1$ хлорофилла

Для количественного анализа стационарных спектров фотосинтетических комплексов и моделирования динамики переноса энергии и разделения зарядов необходимо проводить расчет диполь-дипольных взаимодействий экситонно-сопряженных молекул хлорофилла [52–55]. В применявшемся ранее приближении точечных диполей предполагалось, что взаимодействие мономеров описывается кулоновскими потенциалами, сфокусированными в геометрических центрах соответствующих порфириновых макроциклов. Однако такой модели недостаточно для описания взаимодействия близкорасположенных молекул Хл с протяженными сопряженными π -электронными системами. Было предложено более точное описание, основанное на аппроксимации распределения дипольного момента перехода системой точечных монополей (парциальных зарядов), приписанных атомам макроцикла молекулы Хл (модель TrESP, см. [3, 56]). Величины парциальных зарядов, рассчитанные методами *ab initio* в вакууме, для практического применения масштабировались в соответствии с экстраполяцией экспериментально наблюдаемой величины дипольной силы μ^2 к значению индекса рефракции $n = 1$ [43, 55], которое для Хл принимается равным 20–21 Д² [10]. Однако в белковом окружении за счет поляризуемости порфиринового макроцикла величина дипольной силы увеличивается до 30 Д² (рис. 2).

С целью практического расчета энергии экситонного взаимодействия молекул Хл в фотосинтетических комплексах был проведен расчет парциальных зарядов его атомов для основного состояния S_0 и перехода $S_0 \rightarrow S_1$ полосы поглощения Q_Y с учетом поляризации макроцикла в белковом окружении с индексом рефракции $n = 1.4$. Электростатический потенциал рассчитывался на расстояниях от 2 до 4 Å вокруг тяжелых атомов с помощью программы Multiwfn 3.7 [19] в соответствии с алгоритмом, предложенным в работе [3]. Аппроксимация распределения электростатического потенциала точечными монополями была проведена стандартным методом линейной регрессии с ограничениями, чтобы воспроизвести общий нулевой заряд молекулы и три компонента суммарного дипольного момента, рассчитан-

ного *ab initio*. Заряды атомов водорода были фиксированы равными нулю. Результаты представлены в табл. 1.

Маджет с соавт. рассчитывали распределение парциальных зарядов дипольного момента перехода Хл в вакууме, используя функционал B3LYP без коррекции обменных взаимодействий и минимальный базис 6-31G(d) [3]. Дипольная сила μ^2 в этих расчетах получилась равной 31.6 Д². Мы проанализировали, насколько чувствительны результаты метода TD-DFT к выбору функционала плотности и размеру базиса. Аналогичные расчеты в вакууме с функционалом CAM-B3LYP, учитывающим коррекцию обменных взаимодействий на больших расстояниях, в базисе 6-31G(d) дают меньшую величину дипольной силы: $\mu^2 = 27.8$ Д². Переход к функционалу LC- ω PBE приводит к дополнительному уменьшению дипольной силы до 25.5 Д². Расширение базиса до 6-311+G(d) увеличивает дипольную силу до 26.9 Д². Наконец, наиболее существенным эффектом является поляризация молекулы Хл реактивным полем Онзагера, за счет которого в белковом окружении с диэлектрической проницаемостью $\epsilon = 2$ дипольная сила перехода увеличивается до 39.1 Д². Экспериментальная оценка, полученная на основе анализа спектральных данных [4–6], для этой диэлектрической проницаемости составляет 30 Д² (рис. 1).

В модели Онзагера (19) не учитывается, что наличие в белке статической диэлектрической проницаемости ($\epsilon \approx 4$) ведет к поляризации статического дипольного момента основного состояния хлорофилла и к дополнительному увеличению переходного момента. Этот эффект может объяснять разброс экспериментальных данных по экстинкции Хл в растворителях с близким индексом рефракции, но различающихся по величине статической проницаемости (рис. 1).

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Дипольный момент перехода $S_0 \rightarrow S_1$ хлорофилла полосы поглощения Q_y является ключевым параметром, определяющим энергию экситонного сопряжения, форму стационарных спектров поглощения и кругового дихроизма, а также скорость переноса энергии в фотосинтетических пигмент-белковых комплексах. Математический анализ указанных явлений основывается на рассмотрении электромагнитных взаимодействий между электрическим полем световой волны, электронным переходом пигмента в возбужденное состояние и диэлектрической поляризацией оптической среды с индексом рефрак-

ции $n > 1$. Используемые в литературе методы определения дипольного момента перехода хлорофилла *a* основываются на комбинации классических моделей электростатической поляризации диэлектриков и теории распространения электромагнитных волн в линейной дисперсионной среде с поглощением (среда Лоренца), однако в них не учитывается реактивное изменение электронных состояний пигмента за счет его взаимодействия с диэлектрическим окружением. В данной работе с помощью нестационарной теории функционала плотности (TD-DFT) и модели поляризуемого континуума проанализировано увеличение переходного дипольного момента молекулы хлорофилла *a* в растворителях с различной величиной индекса рефракции. Расчеты *ab initio* аппроксимированы моделью реактивного поля Онзагера, в которой эффективная поляризуемость хлорофилла составила 21 Å³. Модель количественно описывает экспериментальную зависимость коэффициента экстинкции хлорофилла *a* в растворителях с индексом рефракции $1.3 < n < 1.7$. Величина дипольного момента перехода хлорофилла в белковом окружении с индексом рефракции $n = 1.4$ равна 5.5 Д. Для этого окружения рассчитано распределение электростатического потенциала в основном и возбужденном состояниях хлорофилла; расчеты *ab initio* аппроксимированы набором парциальных переходных зарядов, расположенных на тяжелых атомах π -сопряженной системы молекулы хлорофилла.

Работа выполнена при поддержке грантом Российского научного фонда № 22-24-00705.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mirkovic T., Ostroumov E.E., Anna J.M. et al. // Chem. Rev. 2017. V. 117. № 2. P. 249; <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00002>
2. Zucchelli G., Jennings R.C., Garlaschi F.M. et al. // Biophys. J. 2002. V. 82. № 1. P. 378; [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(02\)75402-7](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(02)75402-7)
3. Madjet M.E., Abdurahman A., Renger T. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 34. P. 17268; <https://doi.org/10.1021/jp0615398>
4. Seely G.R., Jensen R.G. // Spectrochim. Acta. 1965. V. 21. № 10. P. 1835; [https://doi.org/10.1016/0371-1951\(65\)80095-9](https://doi.org/10.1016/0371-1951(65)80095-9)
5. Houssier C., Sauer K. // J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. № 4. P. 779; <https://doi.org/10.1021/ja00707a007>
6. Colbow K. // BBA – Bioenerg. 1973. V. 314. № 3. P. 320; [https://doi.org/10.1016/0005-2728\(73\)90116-3](https://doi.org/10.1016/0005-2728(73)90116-3)
7. Shipman L.L., Cotton T.M., Norris J.R., Katz J.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. № 25. P. 8222; <https://doi.org/10.1021/ja00441a056>

8. Linke M., Lauer A., Von Haimberger T. et al. // Ibid. 2008. V. 130. № 45. P. 14904; <https://doi.org/10.1021/ja804096s>
9. Shipman L.L. // Photochem. Photobiol. 1977. V. 26. № 3. P. 287; <https://doi.org/10.1111/j.1751-1097.1977.tb07486.x>
10. Knox R.S. // Ibid. 2003. V. 77. № 5. P. 492; [https://doi.org/10.1562/0031-8655\(2003\)0770492-daosoc2.0.co2](https://doi.org/10.1562/0031-8655(2003)0770492-daosoc2.0.co2)
11. Oviedo M.B., Sánchez C.G. // J. Phys. Chem. A. 2011. V. 115. № 44. P. 12280; <https://doi.org/10.1021/jp203826q>
12. Khokhlov D., Belov A. // Biophys. Chem. 2019. V. 246. P. 16; <https://doi.org/10.1016/j.bpc.2019.01.001>
13. Birge R.R., Sullivan M.J., Kohler B.E. // J. Amer. Chem. Soc. 1976. V. 98. № 2. P. 358; <https://doi.org/10.1021/ja00418a007>
14. Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A.V., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T. // Gaussian 16. Rev. C. 01. Wallingford CT: Gaussian Inc., 2016.
15. Yanai T., Tew D.P., Handy N.C. // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 393. № 1–3. P. 51; <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.06.011>
16. Henderson T.M., Izmaylov A.F., Scalmani G., Scuseria G.E. // J. Chem. Phys. 2009. V. 131. № 4. P. 044108; <https://doi.org/10.1063/1.3185673>
17. Tomasi J., Mennucci B., Cammi R. // Chem. Rev. 2005. V. 105. № 8. P. 2999; <https://doi.org/10.1021/cr9904009>
18. Marenich A.V., Cramer C.J., Truhlar D.G. // J. Phys. Chem. B. 2009. V. 113. № 18. P. 6378; <https://doi.org/10.1021/jp810292n>
19. Lu T., Chen F. // J. Comput. Chem. 2012. V. 33. № 5. P. 580; <https://doi.org/10.1002/jcc.22885>
20. Черепанов Д.А., Милановский Г.Е., Надточенко В.А., Семёнов А.Ю. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 5.
21. Chako N.Q. // J. Chem. Phys. 1934. V. 2. № 10. P. 644; <https://doi.org/10.1063/1.1749368>
22. Lorentz H.A. The Theory of Electrons. 2nd edn. Leipzig, New York: Dover, 1952.
23. Onsager L. // J. Amer. Chem. Soc. 1936. V. 58. № 8. P. 1486; <https://doi.org/10.1021/ja01299a050>
24. Fröhlich H. Theory of Dielectrics: Dielectric Constant and Dielectric Loss. Oxford: Clarendon Press, 1949.
25. Böttcher C.J.F., van Belle O.C., Bordewijk P., Rip A. Theory of electric polarization. 2nd ed. V. 1. Dielectrics in static fields. Amsterdam, New York: Elsevier Scientific Pub. Co, 1974.
26. Mulliken R.S., Rieke C.A. // Rep. Prog. Phys. 1941. V. 8. № 1. P. 231; <https://doi.org/10.1088/0034-4885/8/1/312>
27. Pickett L.W., Paddock E., Sackter E. // J. Amer. Chem. Soc. 1941. V. 63. № 4. P. 1073; https://doi.org/10.1021/JA01849A051/ASSET/JA01849-A051.FP.PNG_V03
28. Jacobs L.E., Platt J.R. // J. Chem. Phys. 1948. V. 16. № 12. P. 1137; <https://doi.org/10.1063/1.1746745>
29. Neporent B.S., Bakhshiev N.G. // Opt. Spectrosc. 1958. V. 5. № 634. P. 1954.
30. Moffitt W., Moscovitz A. // J. Chem. Phys. 1959. V. 30. № 3. P. 648; <https://doi.org/10.1063/1.1730025>
31. Bakhshiev N.G., Girin O.P., Libov V.S. // Opt. Spectrosc. 1963. V. 14. P. 255.
32. Lorenz L. // Ann. Phys. 1880. V. 247. № 9. P. 70; <https://doi.org/10.1002/andp.18802470905>
33. Pacak P. // J. Solut. Chem. 1987. V. 16. № 1. P. 71; <https://doi.org/10.1007/BF00647016>
34. Bakhshiev N.G. // Opt. Spectrosc. 1958. V. 5. № 646. P. 1954.
35. Schuyler J. // Recl. des Trav. Chim. des Pays-Bas. 1953. V. 72. № 11. P. 933; <https://doi.org/10.1002/recl.19530721104>
36. Bakhshiev N.G., Girin O.P., Libov V.S. // Opt. Spectrosc. 1963. V. 14. P. 395.
37. Liptay W. // Z. Naturforsch. A. 1966. V. 21. № 10. P. 1605; <https://doi.org/10.1515/zna-1966-1010>
38. Weigang O.E. // J. Chem. Phys. 1964. V. 41. № 5. P. 1435; <https://doi.org/10.1063/1.1726086>
39. Хохлова С.С., Михайлова В.А., Иванов А.И. // Хим. физика. 2007. Т. 26. № 7. С. 27.
40. Karakas A., Ceylan Y., Karakaya M. et al. // Open Chem. 2018. V. 16. № 1. P. 1242; <https://doi.org/10.1515/chem-2018-0134>
41. Knox R.S., van Amerongen H. // J. Phys. Chem. B. 2002. V. 106. № 20. P. 5289; <https://doi.org/10.1021/jp013927+>
42. Knox R.S., Spring B.Q. // Photochem. Photobiol. 2003. V. 77. № 5. P. 497; [https://doi.org/10.1562/0031-8655\(2003\)0770497-dsitc2.0.co2](https://doi.org/10.1562/0031-8655(2003)0770497-dsitc2.0.co2)
43. Adolphs J., Müh F., Madjet M.E.A. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2010. V. 132. № 10. P. 3331; <https://doi.org/10.1021/ja9072222>
44. Novoderezhkin V.I., Palacios M.A., Van Amerongen H., Van Grondelle R. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. № 20. P. 10493; <https://doi.org/10.1021/jp044082f>
45. Adolphs J., Müh F., Madjet M.E.A., Renger T. // Photosynth. Res. 2008. V. 95. № 2–3. P. 197; <https://doi.org/10.1007/s11120-007-9248-z>

46. *Krawczyk S.* // BBA – Bioenerg. 1991. V. 1056. № 1. P. 64;
[https://doi.org/10.1016/S0005-2728\(05\)80073-8](https://doi.org/10.1016/S0005-2728(05)80073-8)
47. *Altmann R.B., Haarer D., Renge I.* // Chem. Phys. Lett. 1993. V. 216. № 3–6. P. 281;
[https://doi.org/10.1016/0009-2614\(93\)90095-I](https://doi.org/10.1016/0009-2614(93)90095-I)
48. *Хохлова С.С., Михайлова В.А., Иванов А.И.* // ЖФХ. 2008. Т. 82. № 6. С. 1161.
49. *Van Manen H.J., Verkuijlen P., Wittendorp P. et al.* // Biophys. J. 2008. V. 94. № 8. P. L67;
<https://doi.org/10.1529/biophysj.107.127837>
50. *Vörös J.* // Biophys. J. 2004. V. 87. № 1. P. 553;
<https://doi.org/10.1529/biophysj.103.030072>
51. *Zölls S., Gregoritz M., Tantipolphan R. et al.* // J. Pharm. Sci. 2013. V. 102. № 5. P. 1434;
<https://doi.org/10.1002/jps.23479>
52. *Byrdin M., Jordan P., Krauss N. et al.* // Biophys. J. 2002. V. 83. № 1. P. 433;
[https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(02\)75181-3](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(02)75181-3)
53. *Yang M., Damjanović A., Vaswani H.M., Fleming G.R.* // Ibid. 2003. V. 85. № 1. P. 140;
[https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(03\)74461-0](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(03)74461-0)
54. *Akhtar P., Caspy I., Nowakowski P.J. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. 2021. V. 143. № 36. P. 14601;
<https://doi.org/10.1021/jacs.1c05010>
55. *Kimura A., Kitoh-Nishioka H., Aota T., et al.* // J. Phys. Chem. B. 2022. V. 126. № 22. P. 4009;
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c00869>
56. *Philipson K.D., Cheng Tsai S., Sauer K.* // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. № 10. P. 1440;
https://doi.org/10.1021/J100680A013/ASSET/J100-680A013.FP.PNG_V03