

Fong-Wassan 吸收红移计算公式的推广

金 长 清

(中国科学院长春物理研究所)

近年来,在光合作用原初反应机研究中,叶绿素 A(ChlA) 和焦叶绿素 A(PchlA) 聚集物的结构及其性能的研究深受重视^[1,2],相继提出了三种光系统(PS) I 反应中心 C_2 对称性的 chlA14 二聚物特殊对模型,即 Shipman, Cotton, Norris, Katz (SCNK) 模型、Boxer, Closs (BC) 模型和 Fong, Koester (FK) 模型,以研究活体中红区极大吸收峰位于 700nm 的 PSI 反应中心的性质,揭示其结构与功能之间的依从关系^[3]。一些著者从实验和理论上研究 chlA 二聚物的电子吸收谱^[4],以便阐明原初反应中心的激发态和能量传递过程,其中吸收红移的本质,长时间以来,一直是讨论的重要课题之一。

SCNK 模型二聚物 $(chlA \cdot R'OH)_2$ (R' 为 H、乙基或蛋白质)、BC 模型二聚物 $(PchlA \cdot ROH)_2$ (R 为 H 等) 和 FK 模型二聚物 $(ChlA \cdot HOH)_2$, 其电子吸收谱红区极大吸收峰相对于其单聚物红区极大吸收峰的红移,实验测量的数值依次为: $-691cm^{-1}(665 \rightarrow 697nm)^{[4,6]}$ 、 $-647cm^{-1}(666 \rightarrow 696nm)^{[5]}$ 和 $-815cm^{-1}(663 \rightarrow 701nm)^{[3]}$ 。本文的目的是采用 Fong & Wassan 的 chlA 分子的吸收红移微扰理论公式^[7],对上述三种模型二聚物的吸收谱红移进行了计算,结果表明,计算的理论值和实验值相符合。特别是通过激子劈裂的校正,缩小了 FK 模型二聚物吸收红移的计算偏差。最后,就此三种模型二聚物分子间相互作用的溶剂效应等对电子吸收谱红移的影响进行了讨论。

一、计算公式和结果

Fong & Wassan 利用量子力学微扰理论,讨论分子间偶极-偶极相互作用而产生多聚物

$(chlA \cdot 2H_2O)_x$, ($x \gg 2$) 的吸收红移时,曾得到了如下公式^[7]:

$$\Delta\nu(A743) = \Delta\delta_{s_1-s_0}(A743) = \sum_{i=1,2,\dots} \frac{2 \cdot \Delta\nu(A695)}{i^3} \quad (1)$$

式中 $\Delta\nu(A743)$ 表示基态到第一激发单态的频率移动差 ($A665 \rightarrow A743$), $\Delta\nu(A695)$ 是多聚物 $(chlA \cdot 2H_2O)_x$ 中最近邻单聚物偶极-偶极相互作用频率移动差,求和式中 i^3 是由于这种偶极-偶极相互作用与其距离的 3 次方成反比,以确保 $\Delta\nu(A743)$ 很快收敛,系数 2 是考虑到链状 $(chlA \cdot 2H_2O)_x$ 的跃迁对称性。我们将该式推广用于上述三种模型吸收红移的计算。为此,需要求出单聚物的偶极-偶极相互作用频率移动差。在 FK 模型二聚物中,通过电子吸收谱的实验数据,参见文献[3]中图 1, 2 可知,随着水浓度的增加或温度的降低,出现的 A678 峰表征从无水 chlA 状态过渡到 $(chlA \cdot H_2O)_2$ 状态的某种中间态化合物的吸收;在 SCNK 模型二聚物中,也呈现有 678nm 吸收峰^[9]。 $(chlA \cdot H_2O)_2$ 中化学键相互作用和对称性的 $(chlA \cdot 2H_2O)_x$, ($x \gg 2$)、以及叶绿酸酯 A 多聚物中的单聚物相互作用相似,它们当中的 $chlA-H_2O$ 相互作用也彼此相似^[10]。所以,类似于 (1) 式中 $\Delta\nu(A695)$, 我们取 $\Delta\nu(A678)$ 为所求的偶极-偶极相互作用频率移动差;同时,考虑到此三种模型二聚物在光学性质、氧化还原性质、电子自旋共振 g 值和线宽参数^[11,10], 以及分子构型^[11] 等的相似,我们假定,此三种模型二聚物具有相同的频率移动差的表达式 $\Delta\nu(A678)$, 再由它们的单聚物吸收 ($A665$ 、 $A666$ 、 $A663$), 算出 $\Delta\nu(A678)$ 的数

值。

如果用 $\Delta\nu_{\text{理}}(\text{SCNK})$ 、 $\Delta\nu_{\text{理}}(\text{BC})$ 、 $\Delta\nu_{\text{理}}(\text{FK})$ 依次表示 SCNK、BC、FK 模型二聚物的吸收

$$\left. \begin{aligned} \Delta\nu_{\text{理}}(\text{SCNK}) &= \Delta\delta_{s_1-s_0}(\text{A697}) = \sum_{i=1,2,\dots} \frac{2\Delta\nu_{\text{SCNK}}(\text{A678})}{i^3} \\ \Delta\nu_{\text{理}}(\text{BC}) &= \Delta\delta_{s_1-s_0}(\text{A696}) = \sum_{i=1,2,\dots} \frac{2\Delta\nu_{\text{BC}}(\text{A678})}{i^3} \\ \Delta\nu_{\text{理}}(\text{FK}) &= \Delta\delta_{s_1-s_0}(\text{A701}) = \sum_{i=1,2,\dots} \frac{2\Delta\nu_{\text{FK}}(\text{A678})}{i^3} \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

式中 $\Delta\nu_{\text{SCNK}}(\text{A678})$ 、 $\Delta\nu_{\text{BC}}(\text{A678})$ 和 $\Delta\nu_{\text{FK}}(\text{A678})$ 表示对应模型二聚物中单聚物的偶极

$$\left. \begin{aligned} \Delta\nu_{\text{SCNK}}(\text{A678}) &= \nu(\text{A678}) - \nu(\text{A665}) = -289\text{cm}^{-1} \\ \Delta\nu_{\text{BC}}(\text{A678}) &= \nu(\text{A678}) - \nu(\text{A666}) = -647\text{cm}^{-1} \\ \Delta\nu_{\text{FK}}(\text{A678}) &= \nu(\text{A678}) - \nu(\text{A663}) = -331\text{cm}^{-1} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

将(3)式代入(2)式,并取 $i = 50$, 我们得到

$$\begin{aligned} \Delta\nu_{\text{理}}(\text{SCNK}) &= -694.7\text{cm}^{-1}, \\ \Delta\nu_{\text{理}}(\text{BC}) &= -638.4\text{cm}^{-1}, \\ \Delta\nu_{\text{理}}(\text{FK}) &= -795.6\text{cm}^{-1}. \end{aligned}$$

实验值减理论值的偏差依次为 $+3.7\text{cm}^{-1}$, -8.6cm^{-1} , -19.4cm^{-1} 。

如图1所示,其中 S 、 B 、 F 曲线分布表示(2)式的变化规律。当 i 增大时, S 、 B 、 F 曲线分别逐渐趋于表示 SCNK、BC、FK 模型二聚

红移,即基态到第一激发单态的频率移动差的理论值,按(1)式,置:

一偶极相互作用频率移动差:

物吸收红移实验值的 SL 、 BL 、 FL 直线。可以看到,即使 $i = 50$, 曲线就已经在 $\Delta\delta_{s_1-s_0}$ 趋于定值范围之内了。SCNK 模型吸收红移理论值和实验值符合得最好,偏差较小。由于 S 曲线与 SL 直线相交,当 $i = 8$ 时,有最小偏差; BC 模型,符合得也好; FK 模型符合得较差,但是,与 Fong 等人计算 $(\text{chla} \cdot 2\text{H}_2\text{O})_2$ 吸收红移的偏差(当 $i = 50$, $\sim 19.0\text{cm}^{-1}$) 相比,我们计算的偏差更小些,或与其相近,是在实验测量误差范围内的。(2)式是收敛级数,当求和项数增大时,收敛于某一确定值,偏差将趋于一定值。参见表1。

二、计算偏差的校正

FK 模型二聚物吸收红移的计算偏差较大,我们根据激子相互作用理论,通过激子劈裂作出校正。我们知道, A701 吸收带表明激子相互作用的 Q_x 跃迁。前人通过计算机进行高光谱分解,得到两个高斯激子分量 αA700nm 和 βA713nm , 其谱带强度比为 3:1, 以 αA700nm 分量为主^[12]。于是我们把 αA700nm 作为 $(\text{chla} \cdot \text{H}_2\text{O})_2$ 红区极大吸收峰位置的实验观测值,则吸收红移实验值 $\nu_{\Delta\text{实}}(\text{FK}) = -794\text{cm}^{-1}$; 吸收红移理论值的表达式则变为

$$\begin{aligned} \Delta\nu_{\text{理}}(\text{FK}) &= \Delta\delta_{s_1-s_0}(\alpha\text{A700}) \\ &= \sum_{i=1,2,\dots} \frac{2\Delta\nu_{\text{FK}}(\text{A678})}{i^3} \end{aligned} \quad (4)$$

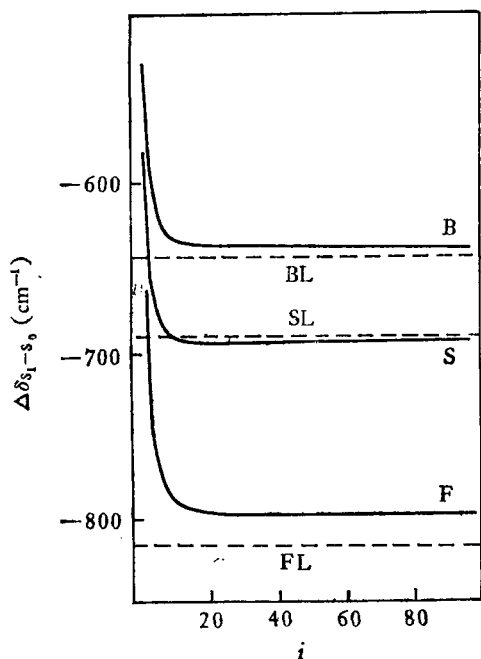


图1 吸收红移理论值与 i 的关系

表 1 偏差的比较

偏差(cm^{-1}) 模型 \ i	5	6	7	8	9	10	20	30	35	40	45	50
SCNK	-5.7	-3.0	-1.3	-0.2	0.6	1.1	3.1	3.5	3.6	3.6	3.6	3.7
BC	-16.2	-14.8	-13.2	-12.2	-11.4	-10.9	-9.1	-8.8	-8.7	-8.7	-8.6	-8.6
FK	-30.1	-27.0	-25.1	-23.8	-22.9	-22.2	-20.0	-19.6	-19.5	-19.4	-19.4	-19.4

计算偏差为 $+1.6\text{cm}^{-1}$ 。使未经校正的偏差 -19.4cm^{-1} 的绝对值减小了 17.8, 这表明 (4) 式更好的符合顾及到激子劈裂所测量的吸收红移实验值。

三、讨 论

1. 基于 Fong & Wassan 的吸收红移计算公式(1), 并从实验上适当地选择单聚物偶极—偶极相互作用频率移动差, 我们给出了上述三模型二聚物吸收红移的计算公式(2), 计算的理论值和实验值符合的很好。通过激子劈裂, 缩小了 FK 模型二聚物吸收红移的计算偏差。所以, 考虑到吸收谱的不同激子分量时, (4) 式将更好的符合实验值。这就推广了 (1) 式的应用范围, 这对 PSI 反应中心的激发态研究将具有一定意义。

2. 叶绿素分子之间主要是以范德华力相互作用的。当研究电子谱吸收红移时, 作为一级近似, 这种力的作用将取决于其单个分子的性质。在聚集状态和含有溶剂介质体系中, 把分子间相互作用考虑成微扰, 所以, 环境(溶剂、水、ROH 等)效应直接影响到红移、即 chl_a 分子和水等溶剂介质分子间、以及 chl_a 分子间偶极—偶极相互作用是产生红移的原因所在。(2)、(4)式包括了这种作用的贡献, 本工作对此得以进一步验证^[5,10]。

3. 由于所论体系溶液的浓度足够小, 分子之间的距离足够大。只考虑近邻分子间的相互作用, 波函数的重叠较弱, 以致不计及交换效应, 所以由 (2) 式计算的理论值和实验值符合得很好。

本工作是在徐叙瑛先生指导下完成的, 作者衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] Maggicra, G. M.: *Inter. J. Quan. Chem.*, XVI, 331, 1979.
- [2] 金长清等:《发光与显示》, 4, 16, 1981.
- [3] Fong, F. K., et al.: *Biochim. Biophys. Acta*, 423, 52, 1976.
- [4] Shipman, L. L., et al.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 73, 1791, 1976.
- [5] Божик, S. G., et al.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 5406, 1976.
- [6] Brody, S. S., et al.: *Nature*, 189, 547, 1961.
- [7] Fong, F. K., et al.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 99, 2375, 1977.
- [8] Fong, F. K., et al.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 98, 6406, 1976.
- [9] Norrie, J. R., et al.: *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 244, 260, 1975.
- [10] Fong, F. K.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 97, 6890, 1975.
- [11] Peilin, M. J., et al.: *J. Amer. Chem. Soc.*, 102, 1868, 1980.
- [12] Koester, V. J., et al.: *J. Phys. Chem.*, 80, 2301, 1976.

[本文于 1984 年 7 月 25 日收到]