

**VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZIKOS FAKULTETAS
TEORINĖS FIZIKOS KATEDRA**

Greta Vyšniauskienė

**KAROTINOIDŲ ANTROS SUŽADINTOS BŪSENOS MODELIAVIMAS BALTYME IR
POLINIAME TIRPIKLYJE**

Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

(studijų programa – TEORINĖ FIZIKA IR ASTROFIZIKA)

Studentas

Greta Vyšniauskienė

Darbo vadovas

Doc. dr. Mindaugas Mačernis

Recenzentas

Prof. dr. Juozas Šulskus

Katedros vedėjas

Prof. Habil. dr. Leonas Valkūnas

Vilnius, 2017

Turinys

Įvadas.....	2
1. Karotinoidai	4
1.1. Karotinoidų aprašymas	4
1.2. Karotinoidų ICT būseną.....	4
2. Karotinoidų antroji sužadimo būseną poliniame tirpiklyje ir baltyme.....	6
2.1. Antrojo sužadimo šuolio energijų skaičiavimo metodika	6
2.2. Polinio tirpiklio įtaka peridininio ir fukoksantino konformerų antrojo sužadimo šuolio energijai	7
2.2.1. Tirpiklio molekulių padėtys karotinoidų atžvilgiu	7
2.2.2. Fukoksantino ir peridininio optimizuotos geometrijos, jų stabilumas.....	8
2.2.3. Karotinoido ir tirpiklio molekulių ryšio energijos	9
2.2.4. Peridininio ir fukoksantino konformerų antrojo sužadimo šuolio energijos esant polinio tirpiklio aplinkai	12
2.3. Karotinoido antroji sužadinta būseną chlorofilo a aplinkoje	16
2.3.1. Karotinoido-chlorofilo a eksperimentinės struktūros ir jų teoriniai atitikmenys	16
2.3.2. Sužadintos būsenos karotinoido - chlorofilo sistemoje	18
2.3.3. Karotinoidų CT būseną.....	19
Rezultatai ir išvados	23
Literatūra	24
Priedas A – Eksperimentiškai stebėtos karotinoido- chlorofilo a struktūros su teoriniais jų atitikmenimis	31
Priedas B – Karotinoido ir chlorofilo a sistemos orbitalių, tarp kurių vykstantys šuoliai turi didžiausią indėlį atitinkamoms sužadintoms būsenoms, atvaizdai.....	33
Peridininio <i>all-trans</i> ir Chlorofilo a sistema.....	33
Fukoksantino <i>all-trans</i> ir Chlorofilo a sistema.....	38
Beta-karoteno ir Chlorofilo a sistema.....	44

Ivadas

Fotosintetiniuose organizmuose, tokiuose kaip dumbliai, energija gauta sugėrus saulės šviesą yra perduodama kitoms organizmo dalims. Ši sužadavimo energija yra perduodama nepaprastai efektyviai – arti 100% [1-3]. Daug tyrinėjama bandant perprasti energijos perdavimo mechanizmus fotosintezę atliekančiose biologinėse sistemose. Dėl didelių energijos perdavimo efektyvumų, fotosintetinių organizmų tyrimas gali atverti duris naujai energijos gavimo ir saugojimo technologijai – dirbtinėms fotosintetinėms sistemoms.

Karotinoidai kartu su chlorofilais yra itin svarbios molekulės atsakingos už šviesos surinkimą fotosintetiniuose organizmuose. Karotinoidai – pigmentai randami bakterijose, dumbliuose ir aukštesnėse augalų rūšyse apsaugo organizmus nuo energijos pertekliaus ir sugeria energiją kuri vėliau dalyvauja augalo cheminiuose procesuose. Dinoflagelatuose (šarvadumbliuose) pagrindinis šviesą sugeriantis pigmentas yra karotinoidas peridininas, tuo tarpu rudadumbliuose ir kituose heterokontuose randamas kitas karotinoidas – fukoksantinas. Energijos pernašos iš karotinoidų į chlorofilus mechanizmai (ir jų priklausomybė nuo karotinoidų struktūros pokyčių) dar nėra gerai suprasti.

Karotinoidui esant polinio tirpiklio aplinkoje, šalia tamsinės pirmosios sužadintos būsenos yra stebima dar viena būsena – intramolekulinė krūvio pernašos būsena (ICT). Manoma, kad karbonilo grupę turintys karotinoidai sužadavimo energiją chlorofilui perduoda dėka ICT būsenos, tačiau ši būsena (atsirandanti karotinoidui esant šalia chlorofilo) dar nėra gerai suprasta dėl mažos gyvavimo trukmės. Kad būtų galima geriau suprasti sužadavimo energijos pernašą tarp karotinoido ir chlorofilo molekulių, reikia sukurti teorinį modelį galintį atkurti eksperimentiškai stebimus rezultatus. Šiame darbe bus teoriškai nagrinėjama karotinoidų antroji sužadinta būsena poliniame tirpiklyje ir baltyme.

Darbo tikslas:

Įvertinti polinio tirpiklio įtaką peridininio ir fukoksantino molekulių antrosios sužadavimo būsenos energijai, bei ištirti karotinoido sužadintas būsenas karotinoidą patalpinus šalia chlorofilo a.

Uždaviniai :

- Apskaičiuoti karotinoidų antrojo sužadavimo šuolio energijas vakuume, šalia polinio tirpiklio molekulės skirtingose padėtyse, esant tirpiklio aplinkai ir esant tiek polinio tirpiklio aplinkai, tiek tirpiklio molekulei.
- Apskaičiuoti sužadintas būsenas karotinoido-chlorofilo a sistemoje esant kelioms skirtingoms karotinoido padėtimis.
- Įvertinti polinio tirpiklio įtaką antrojo sužadavimo šuolio energijai ir apibendrinti karotinoido-chlorofilo a sistemos sužadintų būsenų rezultatus.

1. Karotinoidai

1.1. Karotinoidų aprašymas

Karotinoidai – tai molekulės, gyvuose organizmuose atliekančios keletą svarbių funkcijų. Karotinoidai tai visų pirma pigmentai, kurie fotosintetinėse sistemose atlieka į sistemą patenkančio energijos kiekio reguliavimo funkciją, taip pat tarnauja kaip šviesą sugeriančios molekulės. Karotinoidai efektyviai sugeria šviesą 450-550 nm spektro ruože [1] Sugertą energiją jie perduoda chlorofilų arba bakteriochlorofilų molekulėms kurie savo ruožtu perduoda energiją į reakcijos centrą, kur vyksta krūvininkų atskyrimas. Karotinoidai yra efektyvūs krūvio donoriai įvairiose šviesą sugeriančiose sistemose - bakterijose, dumbliuose ir aukštesnių rūšių augaluose, kur energijos pernašos tarp karotinoidų ir chlorofilų/bakteriochlorofilų efektyvumas siekia 100% [1-3].

Daugumoje membranų turinčių fotosintetiniuose organizmų pagrindiniai šviesą sugeriantys pigmentai yra chlorofilų arba bakteriochlorofilų molekulės [3,5]. Tačiau dinoflagelatuose pagrindinis šviesą sugeriantis pigmentas yra karotinoidas peridininas. Fukoksantinas randamas rudųjų dumblių chloroplastuose ir daugumoje heterokontų ir yra atsakingas už mėlynos-žalios ir geltonos-žalios spalvos šviesos sugertį. Tiek peridininas, tiek fukoksantinas yra karbonilo grupę turintys karotinoidai, kuriuose yra stebima sekančiame skyriuje aptariama intramolekulinė krūvio pernašos (*angl.* intramolecular charge transfer – ICT) būseną. Siekiant palyginti rezultatus tarp karotinoidų turinčių karbonilo grupę ir neturinčių, darbe taip pat bus naudojamas ir beta-karotenas, kuris karbonilo grupės neturi.

1.2. Karotinoidų ICT būseną

Tipiniai karotinoidai priklauso C_{2h} taškinės simetrijos grupei. Vienfotoniai $S_0 \rightarrow S_1$ šuoliai ($1A_g \rightarrow 1A_g$) yra draustiniai, tai lemia $S_0 \rightarrow S_1$ sugerties nebuvimą ir labai silpną fluorestavimą iš S_1 būsenos [4]. Karotinoidų sugertis mėlyname-žaliame regimojo spektro ruože yra nulemta leistinų šuolių tarp S_0 ($1A_g$) ir S_2 ($1B_u$) būsenų. Peridininas turi laktono žiedą ir aleno (*angl.* allene) fragmentą, šie junginiai sulaužo simetriją ir tai paaiškina emisiją iš tamsinės pirmosios sužadintos būsenos [6,7]. Žemiausia peridinino sužadinta būseną įdomi dar tuo, kad šalia tipinės karotinoidų S_1 būsenos

egzistuoja intramolekulinė krūvio pernašos (ICT) būseną [8-12], kuri atsakinga už poliniuose tirpikliuose stebimą emisiją. Peridininui esant poliniame tirpiklyje buvo parodyta, kad S_1 ir ICT būsenos yra dvi skirtingos būsenos dinaminėje pusiausvyroje [13,14]. Tuo tarpu peridininui esant peridininio-chlorofilo a baltymo komplekse, ryšys tarp ICT ir S_1 būsenos dar nėra gerai supastas, kadangi sužadintos būsenos gyvavimo trukmė yra gerokai mažesnė dėl spartaus sužadinimo energijos perdavimo chlorofilui a. Kai kuriuose tyrimuose [15-21] teigiama, kad bendra sužadintų būsenų dinamikos schema peridininio-chlorofilo a baltymo komplekse yra tokia, kad dalis sužadintos energijos yra perduodama į chlorofilą a tiesiai iš S_2 būsenos, kai tuo tarpu didžioji sužadinimo energijos dalis perduodama per žemiausią peridininio sužadintą būseną. Žemiausioji peridininio sužadinimo būseną dažnai įvardijama kaip bendra S_1 /ICT būseną. Zigmanto ir kitų darbe buvo teigiama, kad peridininio-chlorofilo a baltymo komplekse, peridininio ICT būseną tiesiogiai dalyvauja energijos perdavime, nors ir nėra įmanoma jos atskirti nuo S_1 būsenos [22]. Kai tuo tarpu Stokkum ir kiti, pasiūlę energijos perdavimo ir sužadintų būsenų dinamikos modelį peridininio-chlorofilo a baltymo komplekse, nerado ICT būsenos egzistavimo kaip atskiros būsenos įrodymų [23]. Analogiškų savybių ICT būseną būdinga ir kitiems karbonilo grupę turintiems karotinoidams kaip fukoksantinas [24].

2. Karotinoidų antroji sužadavimo būseną poliniame tirpiklyje ir baltyme

ICT būseną stebima kaip antroji sužadinta būseną karotinoidų molekulyje. Ši karotino būsena stebima poliniame tirpiklyje ir chlorofilo aplinkoje. Tyrimas buvo pradėtas nuo karotino būsena antrosios sužadavimo būsenos poliniame tirpiklyje. Tyrimo rezultatuose buvo pastebėtas antrojo sužadavimo šuolio energijos pokytis, tačiau ICT būseną nebuvo rasta. Karotinoidų antrosios sužadintos būsenos tyrimas baltyme buvo paremtas eksperimentiniais duomenimis, kuriuose užfiksuotos realios chlorofilo a ir peridinio tarpusavio padėtys. Naudojant optimizuotą geometriją karotinoidų ir chlorofilo a molekules buvo sukurti atitikmenys eksperimentiniams duomenims. Tokios teorinės-eksperimentinės struktūros buvo naudojamos sužadintų būsenų skaičiavimuose.

2.1. Antrojo sužadavimo šuolio energijų skaičiavimo metodika

Skaičiavimai buvo atliekami Lietuvos nacionalinio fizinių ir technologijos mokslų centro aukšto našumo superkompiuteriu „HPC Saulėtekis“ Vilniaus Universitete Fizikos fakultete.

Programų paketas, kuris leidžia atlikti visus darbai reikalingus skaičiavimus – Gaussian 09 [25], siūlo platų tankio funkcionalų teorijos modelių pasirinkimą [26-28]. Šiame darbe buvo naudojamas hibridinis funkcionalas CAM-B3LYP (*angl.* Coulomb-attenuating method and Becke Three Parameter Hybrid Functionals) [29], kuris sujungia B3LYP [30] hibridines savybes su tolimos sąveikos korekcija pasiūlyta Tawada ir kt. [31]. Pagrindinis darbe naudotas bazinių funkcijų rinkinys buvo cc-pVTZ [32], tačiau didelių molekulių geometrijų optimizavimui pagreitinti, skaičiavimai pirmiau buvo atliekami su mažesniais bazinių funkcijų rinkiniais – 6-311G(d,p) [33], cc-pVDZ [34].

Naudotos Gaussian 09 programų paketo funkcijos:

Opt – geometrijos optimizavimas. Geometrija yra koreguojama tol, kol pasiekiamas stacionarus taškas ant potencinio paviršiaus.

TD (*angl.* time-dependent) [35,36] – raktažodis kuris šiame darbe buvo naudojamas pagrindinės būsenos ir antrojo sužadavimo šuolio energijos skaičiavimams.

PCM (*angl.* The Polarizable Continuum Model) - poliarizuojamas kontinuumo modelis kuris darbe naudojamas tirpiklio aplinkos modeliavimui. PCM modeliuoja tirpiklio aplinką kaip persiklojančių sferų rinkinį. PCM sukūrė Tomasi su kolegomis ir Pascual-Ahuir su kolegomis [37-39], tolimesnis vystymas vyko Gaussian Tomasi, Barone ir Mennucci grupėse, taip pat Gaussian, Inc. tyrėjų [40-43].

Cube – raktažodis kuris gali būti naudojamas orbitalių apskaičiavimui (cube=orbitals) ir elektronų tankio pasiskirstymui (cube=density).

Cubeman – programa, kuri leidžia apskaičiuoti elektronų tankio pasiskirstymo skirtumą.

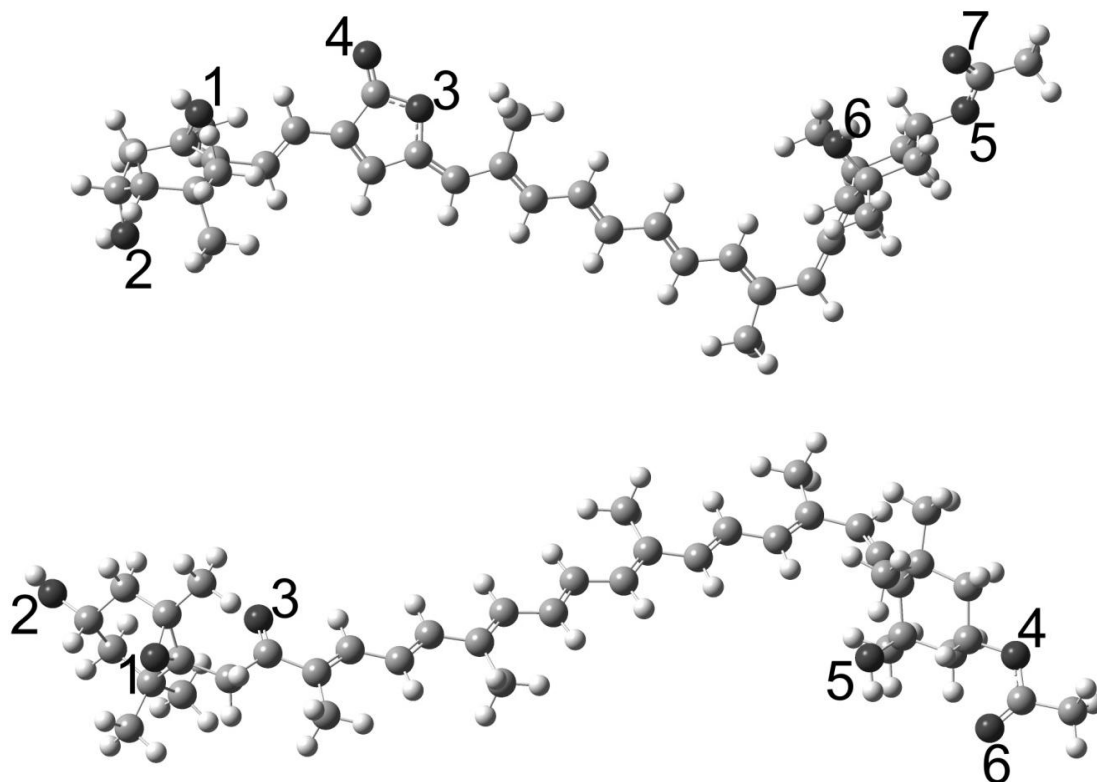
Population – raktažodis atomų krūvių skaičiavimui. Šis raktažodis leidžia gauti Malikeno krūvių pasiskirstymą.

2.2. Polinio tirpiklio įtaka peridininio ir fukoksantino konformerų antrojo sužadavimo šuolio energijai

Tiriant polinio tirpiklio įtaką karotinoidų antrojo sužadavimo šuolio energijai buvo remiamasi tuo, kad polinio tirpiklio molekulė gali sudaryti vandenilinę ryšį su karotino molekule ir dėka šios sąveikos, atsiranda antrojo sužadavimo šuolio energijos pokytis. Tyrime buvo naudojami peridininio *cis*, *trans* ir *all-trans* konformerai bei fukoksantino *cis* ir *trans* konformerai. Peridininio molekulės turi 7 deguonies atomus, fukoksantino molekulės – 6. Su kiekvienu deguonies atomu polinio tirpiklio molekulė gali sudaryti vandenilinę ryšį, tad pirmiausia buvo tiriama, kuri karotinoidų dalis (prie kurio deguonies atomo) yra jautriausia polinio tirpiklio molekulės įtakai. Remiantis rezultatais buvo tęsiamas tyrimas naudojant tirpiklio aplinkos modelį PCM ir stebima, kokių antrojo sužadavimo šuolio energijos pokyčių galima tikėtis karotinoidą patalpinus į polinį tirpiklį.

2.2.1. Tirpiklio molekulių padėtys karotinoidų atžvilgiu

Tiriant kuriose padėtyse polinio tirpiklio molekulė karotino molekules atžvilgiu daro didžiausią įtaką karotino antrojo sužadavimo šuolio energijai, buvo vertinamos 7 padėtys peridininio ir 6 padėtys fukoksantino molekulių atžvilgiu. Šios padėtys ir jų numeravimas yra pateiktas 1 paveiksle.



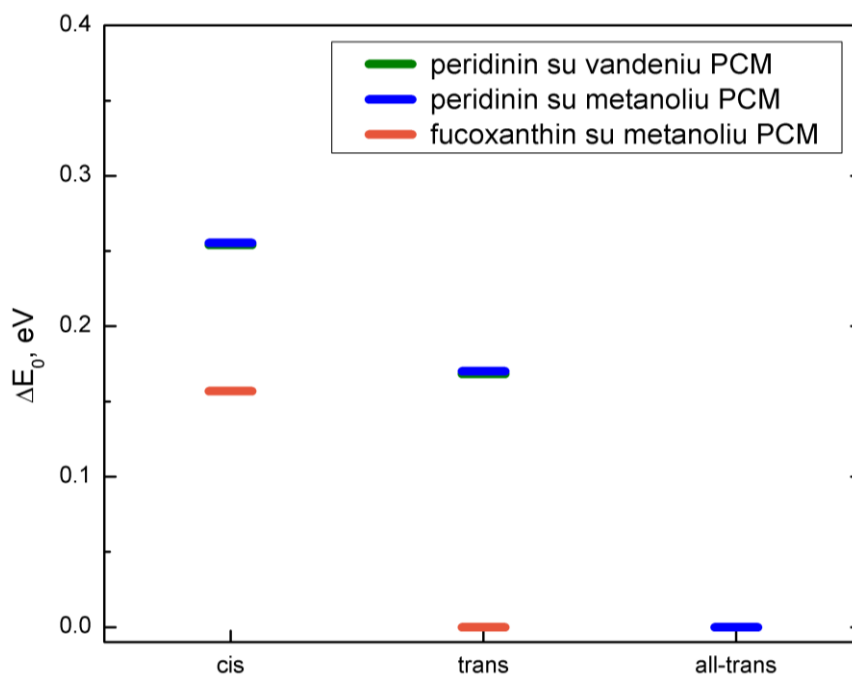
1 paveikslas. Peridininio (viršuje) ir fukoksantino (apačioje) molekulių deguonies atomų/ tirpiklio molekulių padėčių numeravimas.

Polinį tirpiklį modeliuojant PCM, bei vertinant tirpiklio įtaką esant polinio tirpiklio PCM aplinkai su papildoma realia molekule, buvo naudojamos tik dvi tirpiklio molekulės karotinoido molekulės atžvilgiu padėtys. Atliekant tyrimą vakuume [44] buvo nustatyta, kad esant tirpiklio molekulėms skirtingose padėtyse karotinoidų molekulių atžvilgiu, yra tik keletas padėčių kuriose esanti tirpiklio molekulė lemia ženklų antrojo sužadavimo šuolio energijos pokytį. Būtent šios padėtys buvo naudojamas skaičiavimuose esant PCM polinio tirpiklio aplinkai - tirpiklio molekulės padėtys peridininio molekulės atžvilgiu – trečia ir šešta (1 pav. viršuje), padėtys fukoksantino molekulės atžvilgiu – trečia ir penkta (1 pav. apačioje).

2.2.2. Fukoksantino ir peridininio optimizuotos geometrijos, jų stabilumas

Polinio tirpiklio įtaka buvo vertinama peridininio *cis*, *trans* ir *all-trans* konformerams ir fukoksantino *cis* ir *trans* konformerams. Karotinoidų geometrijos buvo optimizuotos, apskaičiuota pagrindinės būsenos energija. Nagrinėjant optimizuotų geometrijų karotinoidų molekules tiek vakuume tiek esant PCM polinio tirpiklio aplinkai - stabiliausios struktūros yra *trans* (fukoksantinas) ir *all-trans* (peridininas) konformerų. Rezultatai pavaizduoti antrame paveiksle kur

yra pateikiami pagrindinės būsenos energijų skirtumai tarp skirtingų karotinoidų konformerų polinio tirpiklio aplinkoje. Pagrindinės būsenos energijų skirtumas skaičiuojamas iš gautos E_0 atėmus tos pačios molekulės esant to paties tirpiklio aplinkai mažiausią gautą E_0 . Peridininio *cis*, *trans*, *all-trans* konformerų pagrindinės būsenos energijų skirtumai žymimi mėlyna ir žalia spalvomis, o fukoksantino *cis* ir *trans* konformerų pagrindinės būsenos energijų skirtumai žymimi oranžine spalva. Pagrindinės būsenos energija mažėja molekulei pereinant iš *cis* į *trans* ir iš *trans* į *all-trans* būseną.

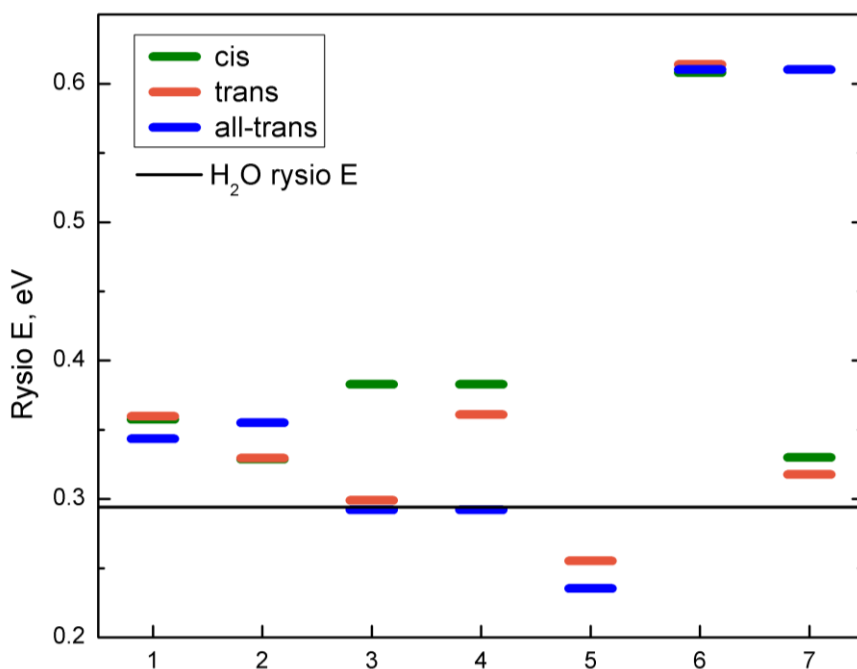


2 paveikslas. Peridininio *cis*, *trans*, *all-trans* konformerų pagrindinės būsenos energijų skirtumai (mėlyna, žalia spalvos) ir fukoksantino *cis* ir *trans* konformerų pagrindinės būsenos energijų skirtumai (oranžinė spalva).

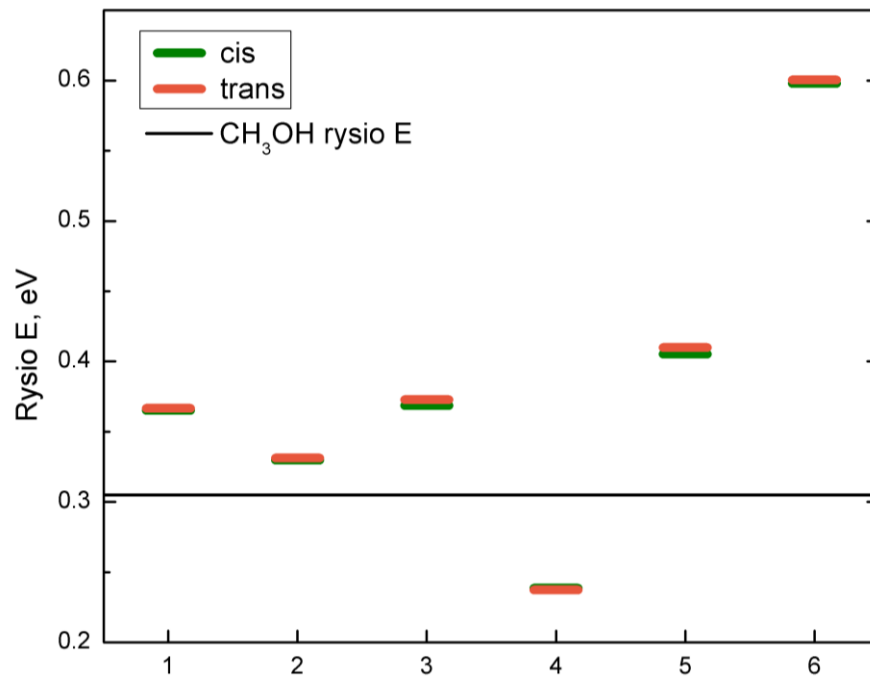
2.2.3. Karotinoido ir tirpiklio molekulės ryšio energijos

Ryšio energijos buvo skaičiuojamos vakuume ir esant polinio tirpiklio aplinkai. Rezultatai vakuume [44] parodė, kad didžiausia ryšio energija, tuo pačiu ir stabiliausias ryšys gaunamas tirpiklio molekulės 6-oje padėtyje tiek peridininio, tiek fukoksantino molekulės atžvilgiu. Karotinoidų ryšio su polinio tirpiklio molekule energijų rezultatai pateikiami 3 (peridininio), 4 (fukoksantino) paveiksluose, kuriuose matome, jog tyrimui naudojant PCM tirpiklio aplinkos modelį pasirinktos realios molekulės padėtyje peridininio (trečia ir šešta) ir fukoksantino (trečia ir penkta) atžvilgiu ne visos yra stabilios. Ryšio energijos tarp polinio tirpiklio molekulės ir karotinoido apskaičiuotos esant PCM polinio tirpiklio aplinkai yra pateikiamos 5 ir 6 paveiksluose – tirpiklio molekulių ir

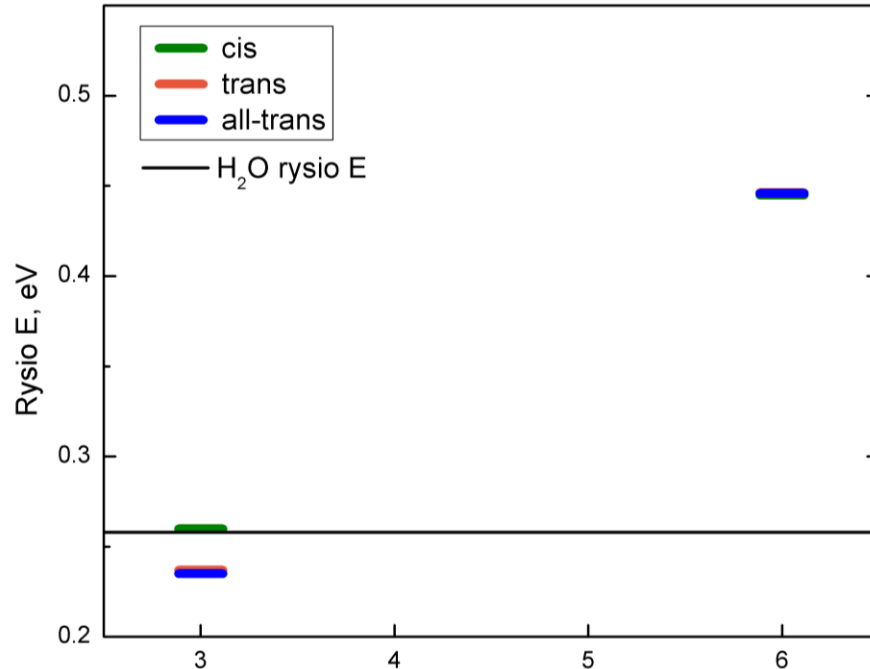
karotinoidų molekulių ryšio energijos žymimos spalvotais brūkšniais, juoda ištisinė linija žymi tirpiklio molekulių tarpusavio ryšio energiją. X ašyje yra pateikiamas deguonies atomo, prie kurio yra tirpiklio molekulė, numeris (žr. pav. nr. 1). Gauti rezultatai antrina rezultatams vakuume - stabiliausi ryšiai susidarytų tirpiklio molekulei esant 6-oje padėtyje peridininio molekulės atžvilgiu (5 pav.) ir 5-oje padėtyje fukoksantino molekulės atžvilgiu (6 pav.). Tuo tarpu trečioje padėtyje peridininio atžvilgiu susidaręs tirpiklio molekulės ryšys su karotinoido molekule bus labai lengvai nutraukiamas kitų tirpiklio molekulių ir dėl šios priežasties nestabilus.



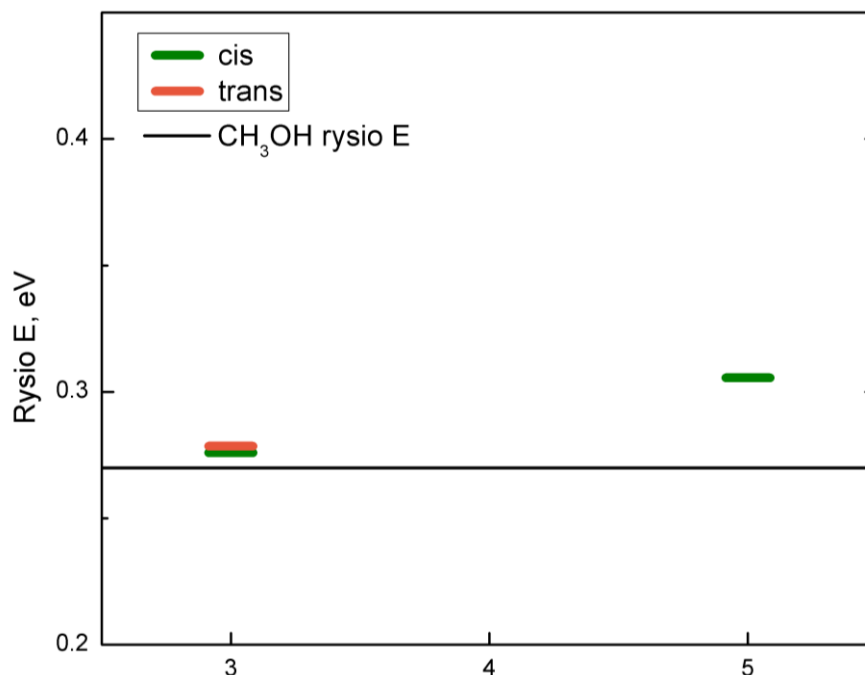
3 paveikslas. Peridininio *cis*, *trans* ir *all-trans* konformerų ryšio su tirpiklio molekule energijos priklausomai nuo tirpiklio molekulės padėties. Juoda ištisinė linija žymi tirpiklio molekulių (vandens) tarpusavio ryšio energiją.



4 paveikslas. Fukoksantini *cis* ir *trans* konformerų ryšio su tirpiklio molekule energijos priklausomai nuo tirpiklio (metanolis) molekulės padėties. Juoda išsiline linija žymi tirpiklio molekulių tarpusavio ryšio energiją.



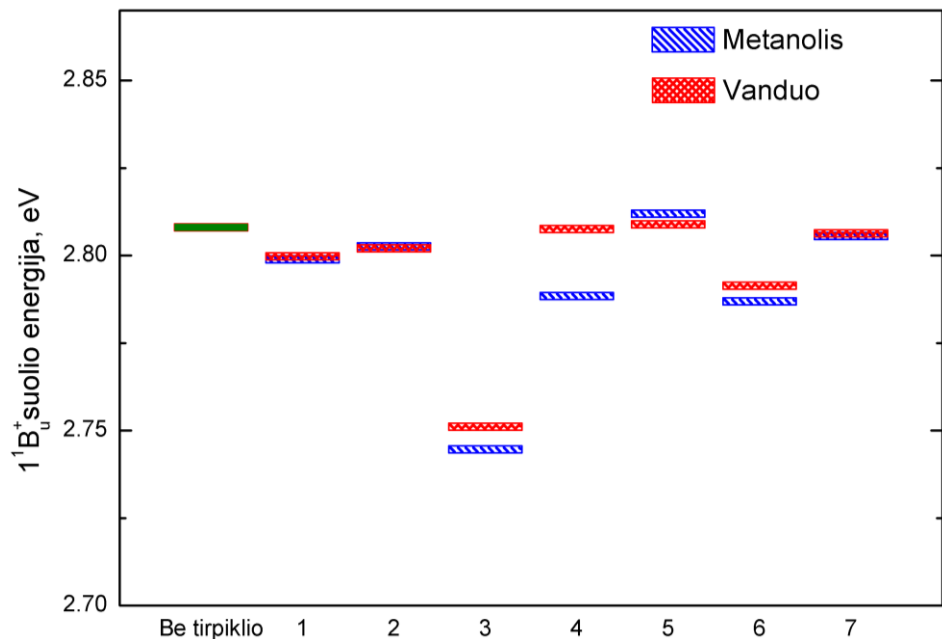
5 paveikslas. Peridinino *cis*, *trans* ir *all-trans* konformerų ryšio su tirpiklio molekule energijos priklausomai nuo tirpiklio molekulės padėties. Juoda išsiline linija žymi tirpiklio molekulių (vandens) tarpusavio ryšio energiją.



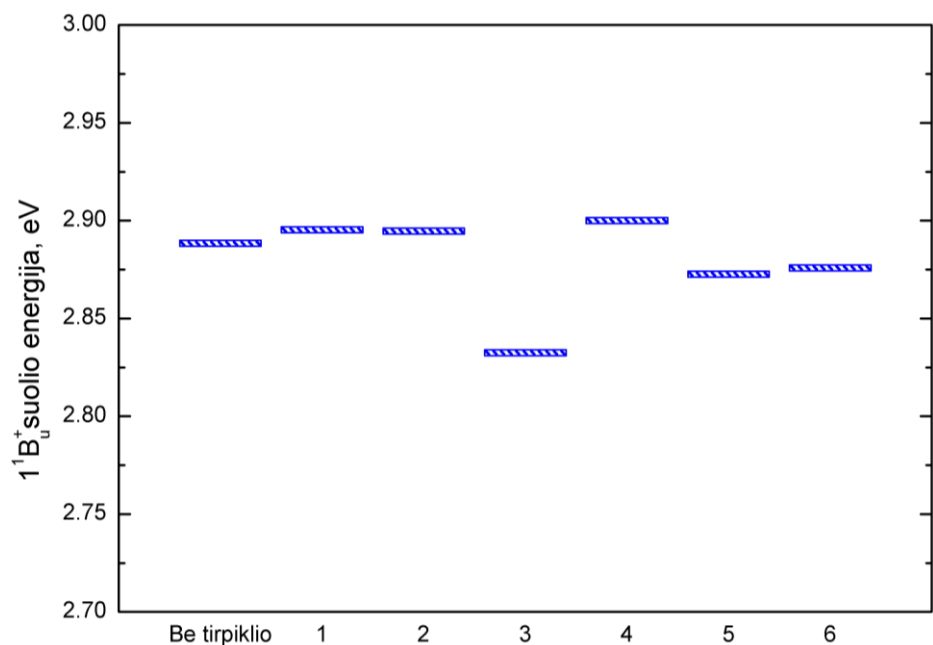
6 paveikslas. Fukoksantini *cis* ir *trans* konformerų ryšio su tirpiklio molekule energijos priklausomai nuo tirpiklio (metanolis) molekulės padėties. Juoda išsitiesinė linija žymi tirpiklio molekulių tarpusavio ryšio energiją.

2.2.4. Peridinino ir fukoksantino konformerų antrojo sužadavimo šuolio energijos esant polinio tirpiklio aplinkai

Pridėjus tirpiklio molekules prie skirtingų karotinoido deguonies atomų buvo gautos skirtingos antrojo sužadavimo šuolio energijos [44]. Paveiksle nr. 7 pateikiami rezultatai pridėjus tirpiklio molekules prie skirtingų peridinino *trans* deguonies atomų. Tolimesni tyrimai [45], polinio tirpiklio aplinką įskaitant PCM modeliu buvo atliekami remiantis šiais rezultatais – padėtyse, kuriose polinio tirpiklio įtaka karotinoido antrojo sužadavimo šuolio energijai buvo mažiausia, nebuvo nagrinėjamos. 7 paveiksle matome, kad didžiausią įtaką peridininiui polinio tirpiklio molekulė turi padėta į 3 ir 6 padėtis. 8 paveiksle pavaizduoti analogiški rezultatai fukoksantino *trans* konformerui – didžiausią įtaką polinio tirpiklio molekulė daro 3 ir 5 padėtyse. Esant polinio tirpiklio PCM aplinkai, antrojo sužadavimo šuolio energijos, šuolio energijų skirtumai (nuo mažiausio) ir ryšio energijos pateikiamos 1 lentelėje (fukoksantino *cis* ir *trans* konformerai) ir 2 lentelėje (peridinino *cis*, *trans* ir *all-trans* konformerai).



7 paveikslas. Peridininio *trans* konformero antrojo sužadavimo šuolio energijos priklausomybė nuo tirpiklio molekulės padėties. Pateikti rezultatai su dviejų rūšių tirpikliais - metanolio (mėlyni, įstrižai užbrūkšniuoti stačiakampiai) ir vandeniu (raudoni stačiakampiai su kryžminiu užbrūkšniu). Žalias pilnaviduris stačiakampis žymi energiją gaunamą vakuume. X ašyje yra pateikiamas deguonies atomo, prie kurio yra tirpiklio molekulė, numeris (žr. pav. nr. 1).



8 paveikslas. Fukoksantino *trans* konformero antrojo sužadavimo šuolio energijos priklausomybė nuo tirpiklio (metanolis) molekulės padėties. X ašyje yra pateikiamas deguonies atomo, prie kurio yra tirpiklio molekulė, numeris (žr. pav. nr. 1).

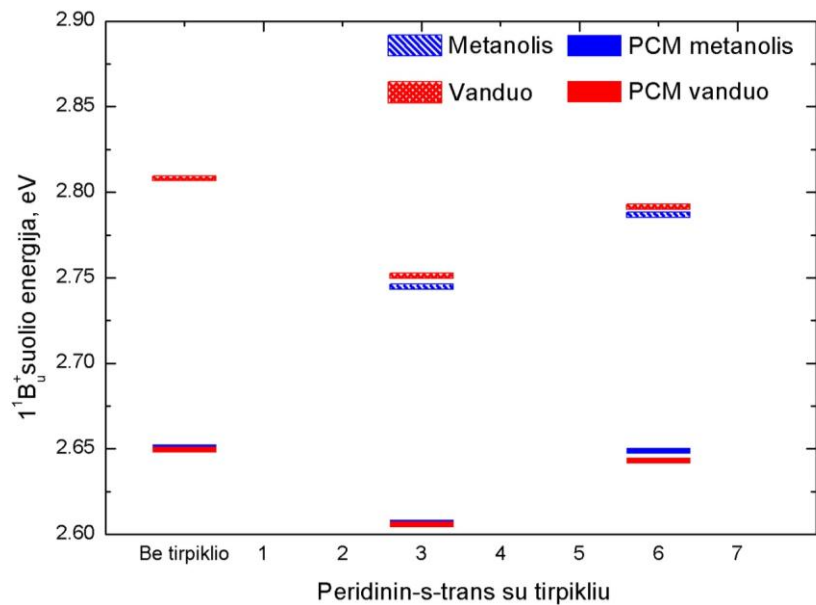
1 lentelė. Fukoksantino konformerų antrojo sužadavimo šuolio energijos, jų skirtumai ir ryšio energijos esant polinio tirpiklio – metanolio aplinkai be molekulės ir su metanolio molekulėmis 3 ir 5 padėtyse (1 pav.). Taip pat pateikiamos antrojo sužadavimo šuolio energijos vakuume (žymima ‚Vak‘).

Molekulė	CH ₃ OH prie	S ₁ (1 ¹ B _U ⁺), eV	ΔS ₁ , eV	Ryšio energija ΔE, eV
Fukoksantin- <i>s-cis</i>	Vak	2.8880	-	-
	∞	2.7565	-	-
	3	2.7090	-0.0475	0.276
	5	2.7583	0.0018	0.306
Fukoksantin- <i>s-trans</i>	Vak	2.8940	-	-
	∞	2.7596	-	-
	3	2.7198	-0.0398	0.279
	5	-	-	-

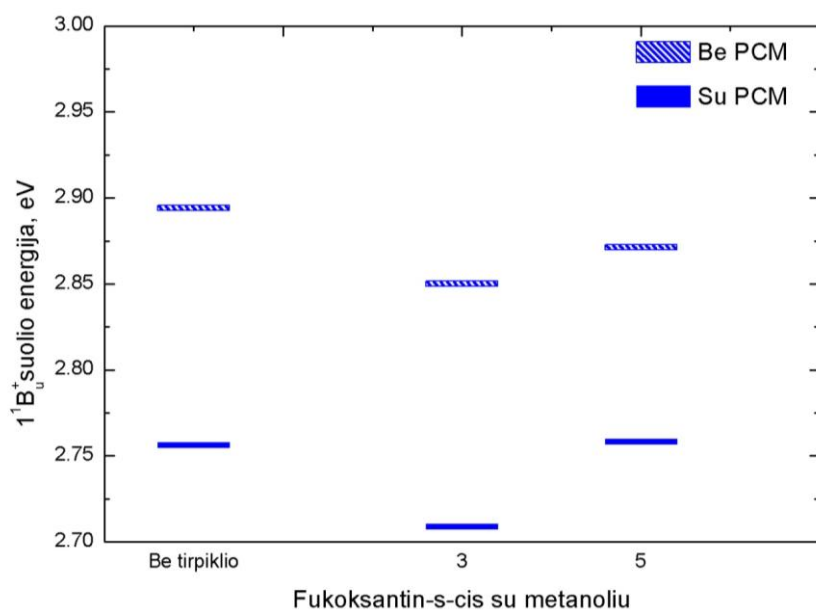
2 lentelė. Peridinino konformerų antrojo sužadavimo šuolio energijos, jų skirtumai ir ryšio energijos esant skirtingai PCM aplinkai (metanolis CH₃O ir vanduo H₂O) be tirpiklio molekulės ir esant dviems tirpiklio molekulės padėtimis peridinino molekulės atžvilgiu (3 ir 6). Taip pat pateikiamos antrojo sužadavimo šuolio energijos vakuume (žymima ‚Vak‘).

Molekulė	CH ₃ OH prie	S ₁ (1 ¹ B _U ⁺), eV	ΔS ₁ , eV	Ryšio energija ΔE, eV	H ₂ O prie	S ₁ (1 ¹ B _U ⁺), eV	ΔS ₁ , eV	Ryšio energija ΔE, eV
Peridinini- <i>s-cis</i>	Vak	2.7000	-	-	Vak	2.7000	-	-
	∞	2.5767	-	-	∞	2.5763	-	-
	3	2.5140	0.0627	0.251	3	2.5177	0.0586	0.260
	6	2.5711	0.0056	0.307	6	2.5672	0.0091	0.445
Peridinini- <i>s-trans</i>	Vak	2.8080	-	-	Vak	2.8080	-	-
	∞	2.6510	-	-	∞	2.6495	-	-
	3	2.6068	0.0442	0.238	3	2.6058	0.0437	0.237
	6	2.6490	0.0020	0.307	6	2.6432	0.0063	0.446
Peridinini- <i>all-trans</i> (PID611)	Vak	2.8820	-	-	Vak	2.8820	-	-
	∞	2.7193	-	-	∞	2.7166	-	-
	3	2.6743	0.0450	0.234	3	2.6770	0.0396	0.235
	6	2.7132	0.0061	0.444	6	2.7109	0.0057	0.446

Peridinino *trans* ir fukoksantino *cis* konformerų antrojo sužadavimo šuolio energijos priklausomybių nuo tirpiklio aplinkos ir tirpiklio molekulės padėties rezultatai yra pavaizduoti 9-10 paveiksluose. X ašyje yra pateikiamas deguonies atomo, prie kurio yra tirpiklio molekulė, numeris (žr. pav. nr. 1). Paveiksluose matoma, jog žemiausios antrosios sužadavimo būsenos energijos gaunamos modeliuojant tirpiklio aplinką PCM ir pridendant tirpiklio molekulę prie 3-ojo deguonies atomo tiek peridinino, tiek fukoksantino atveju.



9 paveikslas. Peridinino *trans* konformero antrojo sužadavimo šuolio energijos priklausomybė nuo tirpiklio molekulos padėties be PCM aplinkos (užbrūkšniuoti stačiakampiai) ir su tirpiklio aplinka (pilnaviduriai stačiakampiai). Pateikti rezultatai su dviejų rūšių tirpikliais - metanolium (mėlyni stačiakampiai) ir vandeniu (raudoni stačiakampiai).



10 paveikslas. Fukoksantino *cis* konformero antrojo sužadavimo šuolio energijos priklausomybė nuo tirpiklio molekulos padėties be metanolio aplinkos (užbrūkšniuoti stačiakampiai) ir su metanolio PCM aplinka (pilnaviduriai stačiakampiai).

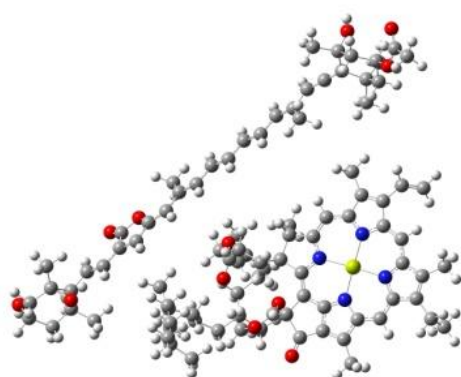
2.3. Karotinoido antroji sužadinta būseną chlorofilo a aplinkoje

Spėjama, kad ICT būseną stebima tirpiame molekuliniam komplekse peridininio-chlorofilo a baltymo komplekse (PCP) [46-52]. Peridininio molekulės sugeria šviesą mėlynos-žalios bangų ilgiuose (470-550 nm) ir perduoda energiją chlorofilo molekulėms su labai dideliu efektyvumu. Peridininio sudėtyje yra karbonilo grupė kuri leidžia atsirasti ICT būsenai greta kitų peridininio sužadintų būsenų [46-49]. ICT būsenos pagrindinė savybė yra ta, kad ji paverčia peridininio sužadintų būsenų dinamiką priklausoma nuo aplinkos poliariškumo [46-51]. Poliariškumu aktyvuojama ICT būseną tarp karotinoido ir chlorofilo stebima ir kituose šviesą sugeriančiuose kompleksuose naudojančiuose peridininį ar kitą karbonil karotinoidą. ICT būseną aktyviai dalyvauja energijos pernašoje Amphidium carterae komplekse [52], fukoksantino-chlorofilo baltyme randamame *Cyclotella meneghiniana* dumblyje [53-54]. Darbe, siekiant įvertinti kokį poveikį karotinoidų antrajai sužadintai būsenai turi baltymo aplinka, buvo naudojami trys skirtingi karotinoidai – du turintys karbonilo grupę – peridininas ir fukoksantinas ir vienas neturintis karbonilo grupės – beta-karotenas.

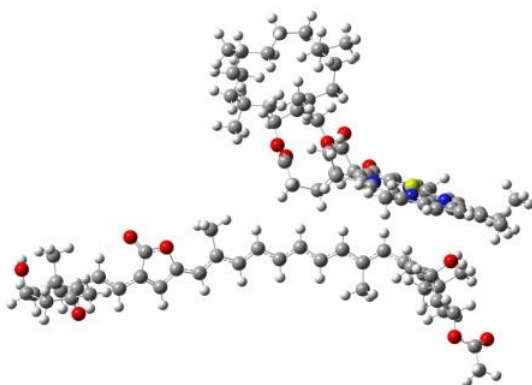
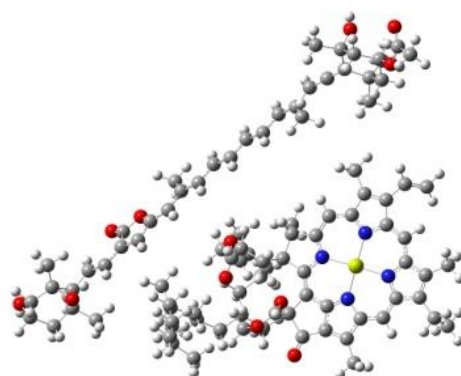
2.3.1. Karotinoido-chlorofilo a eksperimentinės struktūros ir jų teoriniai atitikmenys

Darbe buvo naudojami kristalografiniai eksperimentiniai duomenys [55] kuriuose peridininų numeriai yra 621, 622, 623 ir 624. Šie numeriai darbe bus naudojami nusakyti karotinoidų padėtį dimere su chlorofilu a.

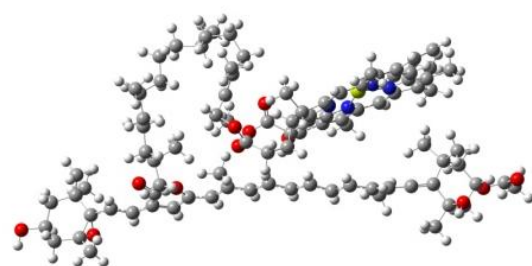
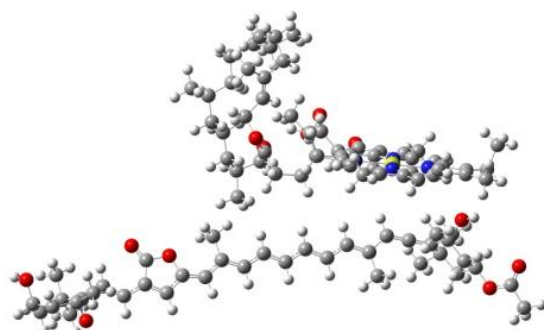
Tyrime naudoti keli skirtingi karotinoidai – peridininas, fukoksantinas ir beta-karotenas. Eksperimentiniuose duomenyse randamos molekulių geometrijos nėra optimizuotos, todėl teoriniuose skaičiavimuose buvo naudotos optimizuotos peridininio *all-trans*, fukoksantino *all-trans*, beta-karoteno *all-trans* ir chlorofilo a struktūros. Naudojant optimizuotas struktūras buvo siekiama atkurti kuo panašesnes molekulių tarpusavio padėtis eksperimentinėms. Eksperimentiškai stebėtos ir teoriniuose skaičiavimuose naudotos peridininio-chlorofilo a struktūros pateikiamos 11 paveiksle. Teoriniuose skaičiavimuose naudotos fukoksantino-chlorofilo a ir beta-karoteno-chlorofilo a struktūros pateikiamos A priede.



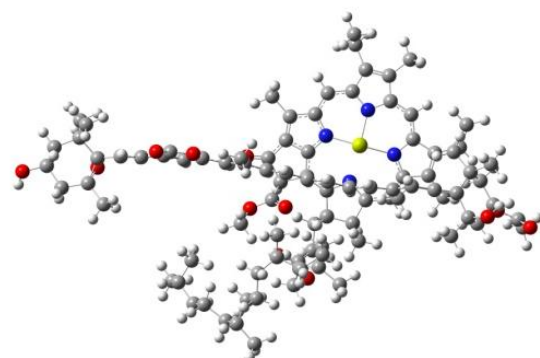
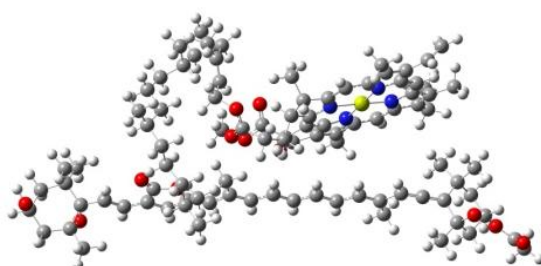
621 padėtis



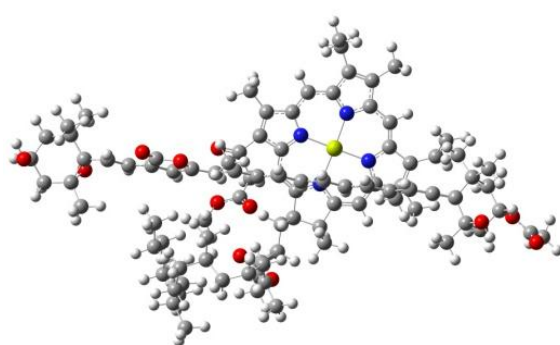
622 padėtis



623 padėtis



624 padėtis



11 paveikslas. Eksperimentiškai stebėtos peridininio-chlorofilo a struktūros (kairėje) ir jų teoriniai atitikmenys (dešinėje).

2.3.2. Sužadintos būsenos karotinoido - chlorofilo sistemoje

Sukūrus teorinius eksperimentinių duomenų atitikmenis buvo skaičiuojamos sužadintos būsenos naudojant Gaussian 09 TD skaičiavimus. Buvo nagrinėjama po keturias peridinino-chlorofilo a ir fukoksantino-chlorofilo a struktūras ir dvi beta-karoteno-chlorofilo a struktūras (aptartos ankstesniame skyriuje). Skaičiuotos keturios sužadintos būsenos sistemoje. Pirmosios dvi sistemos sužadintos būsenos visais atvejais priklausė chlorofilui a, tuo tarpu viena iš trečios ir ketvirtos būsenos priklausė karotinoidui, o kita buvo CT (*angl.* charge transfer - krūvio pernašos) būseną. Karotinoidų ir chlorofilo a sužadintos būsenos vakuume pateikiamos 3 lentelėje. Karotinoido-chlorofilo a sistemų sužadintos būsenos pateikiamos 4 lentelėje.

3 lentelė. Atskirų molekulių sužadintos būsenos vakuume.

Molekulė	Sužadinta būsena 1	Sužadinta būsena 2	Sužadinta būsena 3
Chlorofilas a	2.14 eV	2.55 eV	3.44 eV
Peridinas	2.88 eV	4.15 eV	4.21 eV
Fukoksantinas	2.91 eV	3.82 eV	4.10 eV
Beta-karotenas	2.85 eV	3.87 eV	4.19 eV

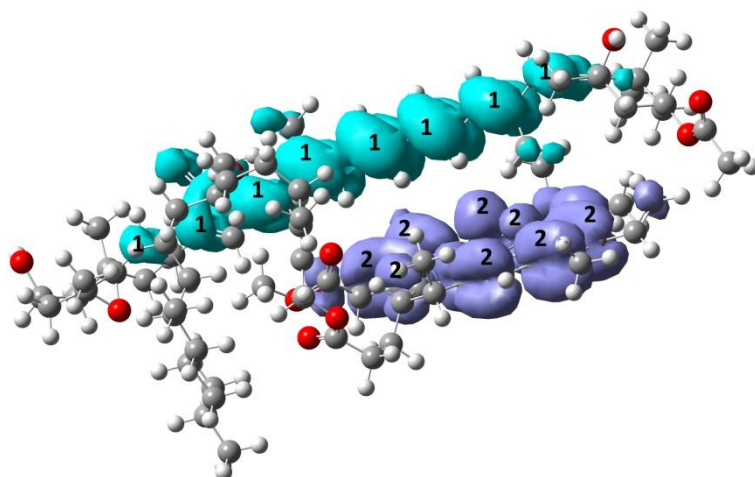
4 lentelė. Karotinoido-chlorofilo a sistemų sužadintos būsenos. Pateikiamos sužadavimo šuolių energijos ir kur vyksta šuoliai. Trumpinių atitikmenys: ‚chl‘ - chlorofilas a, ‚per‘ – peridinas, ‚fuc‘ – fukoksantinas, ‚beta‘ – beta-karotenas. Energija pateikiama elektronvoltais, eV.

Molekulių sistema	Sužadinta būsena 1		Sužadinta būsena 2		Sužadinta būsena 3		Sužadinta būsena 4	
	Energija	Šuolis	Energija	Šuolis	Energija	Šuolis	Energija	Šuolis
Per-Chl 621	2.14	Chl-Chl	2.55	Chl-Chl	2.87	Per-Per	3.48	Chl-Per
Per-Chl 622	2.12	Chl-Chl	2.53	Chl-Chl	2.86	Per-Per	3.35	Chl-Per
Per-Chl 623	2.13	Chl-Chl	2.55	Chl-Chl	2.82	Per-Per	2.97	Per-Chl
Per-Chl 624	2.13	Chl-Chl	2.56	Chl-Chl	2.78	Per-Chl	2.86	Per-Per
Fuc-Chl 621	2.14	Chl-Chl	2.55	Chl-Chl	2.88	Fuc-Fuc	3.43	Chl-Chl
Fuc-Chl 622	2.14	Chl-Chl	2.55	Chl-Chl	2.89	Fuc-Fuc	3.35	Fuc-Chl
Fuc-Chl 623	2.14	Chl-Chl	2.55	Chl-Chl	2.90	Fuc-Fuc	3.31	Fuc-Chl
Fuc-Chl 624	2.10	Chl-Chl	2.55	Chl-Chl	2.75	Fuc-Chl	2.82	Fuc-Fuc
Beta-Chl 623	2.16	Chl-Chl	2.55	Chl-Chl	2.84	Bet-Bet	2.92	Bet-Chl
Beta-Chl 624	2.13	Chl-Chl	2.56	Chl-Chl	2.58	Bet-Chl	2.82	Bet-Bet

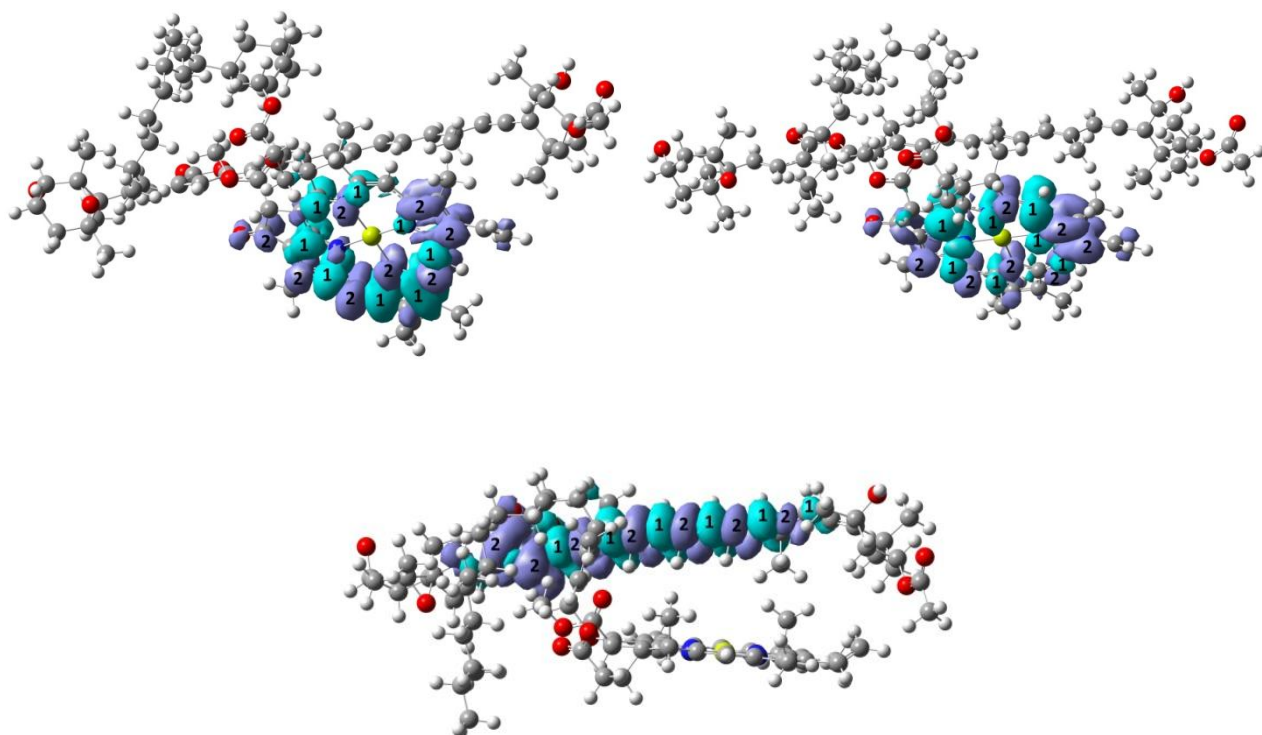
Kiekviena sužadinta būseną susidaro iš įvairių elektronų šuolių tarp skirtingų sistemos orbitalių, tačiau tik vienas iš šių šuolių turi didžiausią įtaką. Didžiausią indėlį sužadintai būsenai turintys šuoliai tarp dviejų orbitalių yra vaizduojami priede B, kuriame vizualiai galima matyti 4 lentelėje pateiktus duomenis. Pastebima, kad visi karotinoidai būdami 624 padėtyje su chlorofilu a turi CT būseną iš karotinoido į chlorofilą a. Skaičiavimuose ši būseną atsiranda kaip 3 sužadinta būseną sistemoje. Esant 623 karotinoido-chlorofilo a sistemos padėčiai, CT būseną skaičiavimuose matoma kaip 4 sistemos sužadinta būseną, peridininio ir beta-karoteno atveju ši būseną yra arti karotinoido sužadintos būsenos, tuo tarpu fukoksantino atveju, CT būseną 623 padėtyje skaičiavimuose matoma kaip 4 sužadinta būseną yra arčiau chlorofilo a sužadintos būsenos.

2.3.3. Karotinoidų CT būseną

Gaussian 09 leidžia nubraižyti elektronų tankio skirtumą tarp pagrindinės būsenos ir sužadintos būsenos. Norint įsitikinti, kad krūvis tikrai yra pernešamas iš karotinoido į chlorofilo a molekulę esant 624 padėčiai buvo nubraižytas krūvio tankių skirtumas tarp pagrindinės būsenos ir trečios sužadintos būsenos peridininio-chlorofilo a sistemoje. Gautas atvaizdas pateikiamas 12 paveiksle, kuriame šviesiai mėlyna spalva žymimos sritys iš kurių elektronai pereina į violetinę spalva žymimus regionus. Matoma, jog elektronai pereina iš peridininio molekulės į chlorofilo molekulę. Palyginimui yra pateikiami kitų trijų sužadintų būsenų atvaizdai 13 paveiksle. Juose aiškiai matoma, kad krūviai lieka toje pačioje molekulėje.



12 paveikslas. Peridinino-chlorofilo a sistemos 624 padėtyje elektronų tankių skirtumas tarp pagrindinės būsenos ir trečios sužadintos būsenos. Elektronai palieka šviesiai mėlynos spalvos (taip pat pažymėtos skaičiumi 1) sritis ir pereina į violetinės spalvos (pažymėtos skaičiumi 2) sritis.

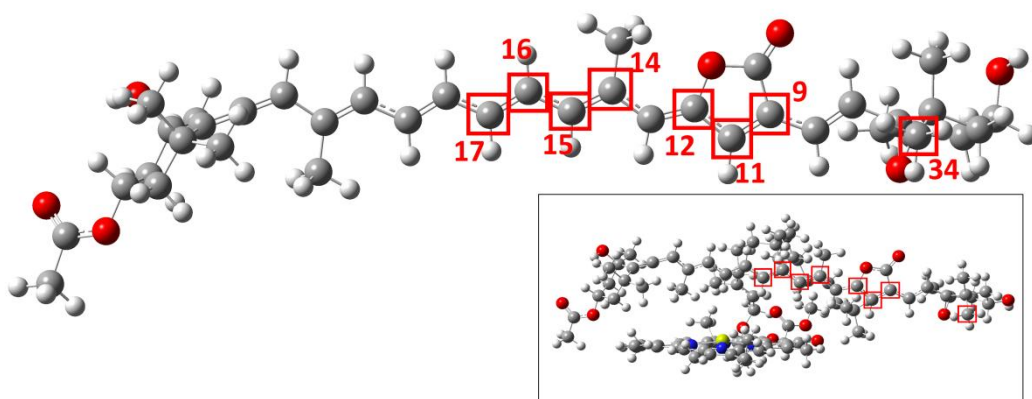


13 paveikslas. Peridinino-chlorofilo a 624 padėtyje elektronų tankių skirtumas tarp pagrindinės būsenos ir pirmos sužadintos būsenos (kairėje viršuje), antros sužadintos būsenos (dešinėje viršuje) ir ketvirtos sužadintos būsenos (apačioje).

Malikeno krūvių skaičiavimas leidžia pažvelgti į krūvių pasiskirstymo skirtumus esant skirtingoms padėtims karotinochlorofilo a sistemoje. Buvo apskaičiuoti Malikeno krūviai peridininio chlorofilo a sistemai 621 padėtyje ir 624 padėtyje, didžiausi apskaičiuotų krūvių skirtumai pateikiami 5-6 lentelėse. Lentelėse pateikiami skirtumai tarp krūvių anglies atomuose kartu su jam priklausančiais vandeniliais ir anglies atomuose atskirai, taip pat įvardijamas pokytis žodžiais. Lentelėse pateikti anglies atomų numeriai pavaizduoti 14-15 paveiksluose.

5 lentelė. Malikeno krūvių skirtumai tarp peridininio 624 padėtyje ir 621 padėtyje. Pateikiami duomenys atomų, kuriems šie skirtumai buvo didžiausi. Atomų padėtys peridininio molekulėje vaizduojamos 14 paveiksle.

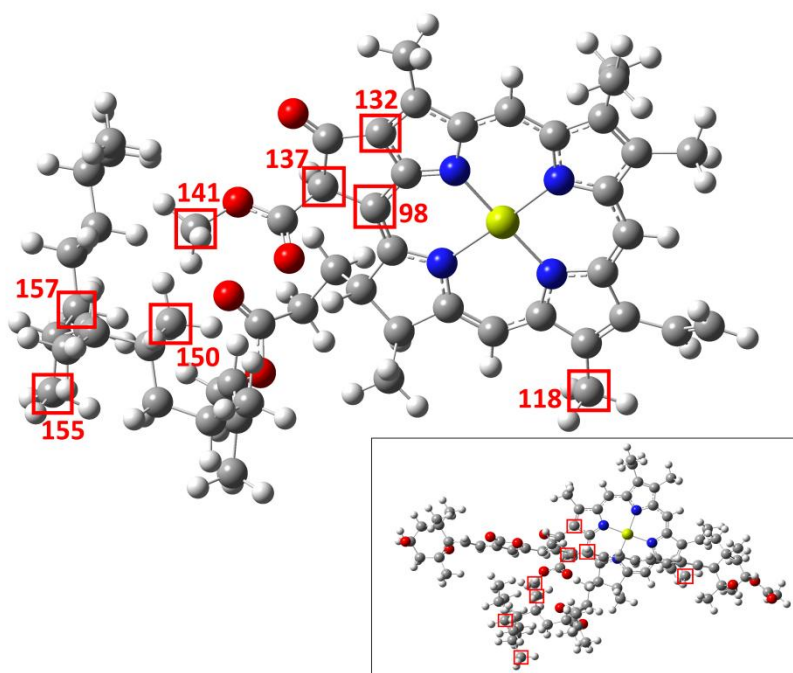
Peridininas			
Anglies atomo nr	624-621 skirtumai		Elektronų skaičius
	C ir H kartu	Tik C	
9	-0,016	-0,016	padidėjo
11	0,030	0,008	sumažėjo ant H
12	-0,014	-0,014	padidėjo
14	-0,014	-0,014	padidėjo
15	0,039	-0,002	sumažėjo ant H
16	-0,034	-0,031	padidėjo
17	0,029	0,006	sumažėjo ant H
34	-0,002	0,023	persiskirstė tarp C ir H



14 paveikslas. Peridininio anglies atomų numeravimas (pateikiami tik 5 lentelėje pateiktų anglies atomų numeriai). Kampe pateikiamas peridininio-chlorofilo a sistemos 624 padėtyje atvaizdas su pažymėtais tais pačiais anglies atomais.

6 lentelė. Malikeno krūvių skirtumai tarp chlorofilo molekulės atomų, peridinino-chlorofilo sistemai esant 624 padėtyje ir 621 padėtyje. Pateikiami duomenys atomų, kuriems šie skirtumai buvo didžiausi. Atomų padėtys chlorofilo molekulėje vaizduojamos 15 paveiksle.

Chlorofilas a			
Anglies atomo nr	624-621 skirtumai		Elektronų skaičius
	C ir H kartu	Tik C	
98	-0,045	-0,045	padidėjo
118	0,006	0,019	persiskirstė tarp C ir H
132	0,019	0,019	sumažėjo
137	0,057	0,048	sumažėjo
141	0,001	-0,063	persiskirstė tarp C ir H
150	0,007	-0,015	persiskirstė tarp C ir H
155	-0,004	0,015	persiskirstė tarp C ir H
156	0,001	0,028	persiskirstė tarp C ir H



15 paveikslas. Chlorofilo anglies atomų numeravimas (pateikiami tik 6 lentelėje pateiktų anglies atomų numeriai). Kampe pateikiamas peridinino-chlorofilo a sistemos 624 padėtyje atvaizdas su pažymėtais tais pačiais anglies atomais.

Rezultatai ir išvados

- Antro sužadavimo šuolio energija, karotinoidą (peridininą ir fukoksantiną) patalpinus į polinį tirpiklį, gaunama žemiausia modeliuojant polinio tirpiklio aplinką PCM ir pridėdant tirpiklio molekulę prie 3-ojo (1 pav.) karotinoideo deguonies atomo.
- Antrosios sužadavimo energijos pokytis karotinoidui esant poliniame tirpiklyje siekia 0.21 eV.
- Sužadintų būsenų skaičiavimai poliniame tirpiklyje parodė, kad nei ICT, nei CT būsenos, karotinoidui esant poliniame tirpiklyje, nėra.
- Karotinoideo CT būseną atsiranda karotinoideo-chlorofilo a sistemoje 624 padėtyje žemiau nei pirmoji leistinė karotinoideo sužadinta būseną.
- Karotinoidui ir chlorofilo a esant 623 padėtyje karotinoideo CT būseną gaunama aukščiau nei pirmoji leistinė karotinoideo sužadinta būseną.
- CT būseną yra jautri karotinoideo ir chlorofilo a tarpusavio išsidėstymui.

Literatūra

1. Frank H. A. ir Cogdell, R. J. *Photochem. Photobiol.* (1996) 63,257
2. Ritz T., Damjanović, A., Schulten, K., Zhang, J.-P. ir Koyama, Y. *Photosynth. Res.* (2000) 66,125
3. van Amerongen H. ir van Grondelle, R. *J. Phys. Chem.* (2001) B105,604-617.
4. Christensen, R. L., Frank, H. A., Young, A. J., Britton, G. ir Cogdell, R. J. (Kluwer, Dordrecht, The Netherlands), *Photochemistry of Carotenoids, eds.* (1999) pp. 137–159.
5. Sundström V., Pullerits, T. ir van Grondelle, R. *J. Phys. Chem.* (1999) B103,2327-2346.
6. M.Mimuro, U. Nagashima, S. Takaichi, Y. Nishimura, I. Yamazaki, T. Katoh, Molecular structure and optical properties of carotenoids for the in vivo energy transfer function in the algal photosynthetic pigment system, *BBA - Bioenergetics* 1098 (1992) 271–274.
7. B. DeCoster, R.L. Christensen, R. Gebhard, J. Lugtenburg, R. Farhoosh, H.A. Frank, Low-lying electronic states of carotenoids, *Biochimica et BBA - Bioenergetics* 1102 (1992) 107–114.
8. D. Zigmantas, R.G. Hiller, A. Yartsev, V. Sundström, T. Polívka, Dynamics of excited states of the carotenoid peridinin in polar solvents: dependence on excitation wavelength, viscosity, and temperature, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 5339–5348.
9. T. Polívka, H.A. Frank, Molecular Factors Controlling photosynthetic Light Harvesting by Carotenoids, *Acc. Chem. Res.* 43 (2010) 1125–1134.
10. A.J. Van Tassel, M.A. Prantl, R.G. Hiller, G.R. Fleming, Excited state structural dynamics of the charge transfer state of peridinin, *Isr. J. Chem.* 47 (2007) 17–24.
11. L. Premvardhan, E. Papagiannakis, R.G. Hiller, R. van Grondelle, The charge-transfer character of the S₀ → S₂ transition in the carotenoid peridinin is revealed by Stark spectroscopy, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 15589–15597.
12. Nicole L. Wagner, Jordan A. Greco, Miriam M. Enriquez, Harry A. Frank, Robert R. Birge, The nature of the intramolecular charge transfer state in peridinin, *Biophys. J.* 104 (2003) 1314–1325.
13. E. Papagiannakis, D.S. Larsen, I.H.M. van Stokkum, M. Vengris, R.G. Hiller, R. van Grondelle, Resolving the excited state equilibrium of peridinin in solution†, *Photochemistry and Photobiology* 43 (2004) 15303–15309.
14. E. Papagiannakis, M. Vengris, D.S. Larsen, I.H.M. van Stokkum, R.G. Hiller, R. van Grondelle, Use of ultrafast dispersed pump–dump –probe and pump –repump – probe

- spectroscopies to explore the light-induced dynamics of peridinin in solution, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 512–521.
15. P.A. Linden, J. Zimmermann, T. Brixner, N.E. Holt, H.M. Vaswani, R.G. Hiller, G.R. Fleming, Transient absorption study of peridinin and peridinin–chlorophyll a–protein after two-photon excitation†, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 10340–10345.
 16. N. Christensson, P. Chábera, R.G. Hiller, T. Pullerits, T. Polívka, Four-wave-mixing spectroscopy of peridinin in solution and in the peridinin–chlorophyll-a protein, *Chem. Phys.* 373 (2010) 15–22.
 17. A. Damjanovic, T. Ritz, K. Schulten, Excitation transfer in the peridinin-chlorophyllprotein of *Amphidinium carterae*, *Biophys. J.* 79 (2000) 1695–1705.
 18. T. Polivka, I.H. van Stokkum, D. Zigmantas, R. van Grondelle, V. Sundstrom, R.G. Hiller, Energy transfer in the major intrinsic light-harvesting complex from *Amphidinium carterae*, *Biochemistry* 45 (2006) 8516–8526.
 19. M. Krikunova, H. Lokstein, D. Leupold, R.G. Hiller, B. Voigt, Pigment-pigment interactions in PCP of *Amphidinium carterae* investigated by nonlinear polarization spectroscopy in the frequency domain, *Biophys. J.* 90 (2006) 261–271.
 20. R.P. Ilagan, J.F. Kosciielecki, R.G. Hiller, F.P. Sharples, G.N. Gibson, R.R. Birge, H.A. Frank, Femtosecond time-resolved absorption spectroscopy of main-form and high-salt peridinin-chlorophyll a-proteins at low temperatures, *Biochemistry* 45 (2006) 14052–14063.
 21. C. Bonetti, M.T.A. Alexandre, I.H.M. van Stokkum, R.G. Hiller, M.L. Groot, R. van Grondelle, J.T.M. Kennis, Identification of excited-state energy transfer and relaxation pathways in the peridinin-chlorophyll complex: an ultrafast mid-infrared study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 9256–9266.
 22. D. Zigmantas, R.G. Hiller, V. Sundström, T. Polívka, Carotenoid to chlorophyll energy transfer in the peridinin–chlorophyll-a–protein complex involves an intramolecular charge transfer state, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 99 (2002) 16760–16765.
 23. I.H.M. van Stokkum, E. Papagiannakis, M. Vengris, J.M. Salverda, T. Polívka, D. Zigmantas, D.S. Larsen, S.S. Lampoura, R.G. Hiller, R.v. Grondelle, Inter-pigment interactions in the peridinin chlorophyll protein studied by global and target analysis of time resolved absorption spectra, *Chem. Phys.* 357 (2009) 70–78.
 24. Andrius Gelzinis, Vytautas Butkus, Egidijus Songaila, Ramūnas Augulis, Andrew Gall, Claudia Büchel, Bruno Robert, Darius Abramavicius, Donatas Zigmantas, Leonas Valkunas, Mapping energy transfer channels in fucoxanthin–chlorophyll protein complex, *Biochimica et Biophysica Acta* 1858 (2017) 297–307

25. Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, ir D. J. Fox, (Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016)
26. P. Hohenberg ir W. Kohn, "Inhomogeneous Electron Gas," *Phys. Rev.*, **136** (1964) B864-B71.
27. W. Kohn ir L. J. Sham, "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects," *Phys. Rev.*, **140** (1965) A1133-A38.
28. R. G. Parr ir W. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules* (Oxford Univ. Press, Oxford, 1989)
29. T. Yanai, D. Tew, ir N. Handy, "A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP)," *Chem. Phys. Lett.*, **393** (2004) 51-57.
30. D. Becke, "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange," *J. Chem. Phys.*, **98** (1993) 5648-52.
31. Y. Tawada, T. Tsuneda, S. Yanagisawa, T. Yanai, ir K. Hirao, "A long-range-corrected time-dependent density functional theory," *J. Chem. Phys.*, **120** (2004) 8425.
32. R. A. Kendall, T. H. Dunning Jr., ir R. J. Harrison, "Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions," *J. Chem. Phys.*, **96** (1992) 6796-806
33. D. McLean and G. S. Chandler, "Contracted Gaussian-basis sets for molecular calculations. I. 2nd row atoms, Z=11-18," *J. Chem. Phys.*, **72** (1980) 5639-48
34. T. H. Dunning Jr., "Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen," *J. Chem. Phys.*, **90** (1989) 1007-23
35. C. Adamo ir D. Jacquemin, "The calculations of excited-state properties with Time-Dependent Density Functional Theory," *Chem. Soc. Rev.*, **42** (2013) 845. DOI: [10.1039/c2cs35394f](https://doi.org/10.1039/c2cs35394f)

36. D. Laurent, C. Adamo, D. Jacquemin, “Dye chemistry with time-dependent density functional theory,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16** (2014) 14334-56. DOI: [10.1039/c3cp55336a](https://doi.org/10.1039/c3cp55336a)
37. S. Miertuš, E. Scrocco, ir J. Tomasi, “Electrostatic Interaction of a Solute with a Continuum. A Direct Utilization of ab initio Molecular Potentials for the Prevision of Solvent Effects,” *Chem. Phys.*, **55** (1981) 117-29. DOI: [10.1016/0301-0104\(81\)85090-2](https://doi.org/10.1016/0301-0104(81)85090-2)
38. S. Miertuš ir J. Tomasi, “Approximate Evaluations of the Electrostatic Free Energy and Internal Energy Changes in Solution Processes,” *Chem. Phys.*, **65** (1982) 239-45. DOI: [10.1016/0301-0104\(82\)85072-6](https://doi.org/10.1016/0301-0104(82)85072-6)
39. J. L. Pascual-Ahuir, E. Silla, ir I. Tuñón, “GEPOL: An improved description of molecular-surfaces. 3. A new algorithm for the computation of a solvent-excluding surface,” *J. Comp. Chem.*, **15** (1994) 1127-38. DOI: [10.1002/jcc.540151009](https://doi.org/10.1002/jcc.540151009)
40. M. Cossi, V. Barone, R. Cammi, ir J. Tomasi, “Ab initio study of solvated molecules: A new implementation of the polarizable continuum model,” *Chem. Phys. Lett.*, **255** (1996) 327-35. DOI: [10.1016/0009-2614\(96\)00349-1](https://doi.org/10.1016/0009-2614(96)00349-1)
41. V. Barone, M. Cossi, ir J. Tomasi, “A new definition of cavities for the computation of solvation free energies by the polarizable continuum model,” *J. Chem. Phys.*, **107** (1997) 3210-21. DOI: [10.1063/1.474671](https://doi.org/10.1063/1.474671)
42. E. Cancès, B. Mennucci, ir J. Tomasi, “A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: Theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics,” *J. Chem. Phys.*, **107** (1997) 3032-41. DOI: [10.1063/1.474659](https://doi.org/10.1063/1.474659)
43. B. Mennucci ir J. Tomasi, “Continuum solvation models: A new approach to the problem of solute’s charge distribution and cavity boundaries,” *J. Chem. Phys.*, **106** (1997) 5151-58. DOI: [10.1063/1.473558](https://doi.org/10.1063/1.473558)
44. G. Vyšniauskienė “Polinio tirpiklio įtakos peridinino ir fukoksantino molekulių antrajai sužadavimo būsenai tyrimas” (2017)
45. G. Vyšniauskienė “Peridinino ir fukoksantino molekulių antrosios sužadavimo būsenos tyrimas poliniame tirpiklyje, naudojant skirtingus skaičiavimo modelius” (2017)
46. Bautista, J. A., R. E. Connors, B. B. Raju, R. G. Hiller, F. P. Sharples, D. Gosztola, M. R. Wasielewski, ir H. A. Frank. 1999. Excited state properties of peridinino: observation of a solvent dependence of the lowest excited singlet state lifetime and spectral behavior unique among carotenoids. *J. Phys. Chem. B.* 103:8751–8758.

47. Frank, H. A., J. A. Bautista, J. Josue, Z. Pendon, R. G. Hiller, F. P. Sharples, D. Gosztola, ir M. R. Wasielewski. 2000. Effect of the solvent environment on the spectroscopic properties and dynamics of the lowest excited states of carotenoids. *J. Phys. Chem. B.* 104:4569–4577.
48. Zigmantas, D. R. G., F. P. Hiller, H. A. Sharples, V. Frank, V. Sundström, ir T. Polívka. 2004. Effect of a conjugated carbonyl group on the photophysical properties of carotenoids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6:3009–3016.
49. Vaswani, H. M., C. P. Hsu, M. Head-Gordon, ir G. R. Fleming. 2003. Quantum chemical evidence for an intramolecular charge-transfer state in the carotenoid peridinin of peridinin-chlorophyll-protein. *J. Phys. Chem. B.* 107:7940–7946.
50. Shima, S., R. P. Ilagan, N. Gillespie, B. J. Sommer, R. G. Hiller, F. P. Sharples, H. A. Frank, ir R. R. Birge. 2003. Two-photon and fluorescence spectroscopy and the effect of environment on the photochemical properties of peridinin in solution and in the peridinin-chlorophyll-protein from *Amphidinium carterae*. *J. Phys. Chem. B.* 107:8052–8066.
51. Papagiannakis, E., D. S. Larsen, I. H. M. van Stokkum, M. Vengris, R. G. Hiller, ir R. van Grondelle. 2004. Resolving the excited state equilibrium of peridinin in solution. *Biochemistry.* 43:15303–15309. [[PubMed](#)]
52. Polívka, T., I. H. M. van Stokkum, D. Zigmantas, R. van Grondelle, V. Sundström, ir R. G. Hiller. 2006. Energy transfer in the major intrinsic light-harvesting complex from *Amphidinium carterae*. *Biochemistry.* 45:8516–8526. [[PubMed](#)]
53. Papagiannakis, E., I. H. M. van Stokkum, H. Fey, C. Büchel, ir R. van Grondelle. 2005. Spectroscopic characterization of the excitation energy transfer in the fucoxanthin-chlorophyll protein of diatoms. *Photosynth. Res.* 86:241–250. [[PubMed](#)]
54. Polívka, T., M. Pellnor, E. Melo, T. Pascher, V. Sundström, A. Osuka, ir K. R. Naqvi. 2007. Polarity-tuned energy transfer efficiency in artificial light-harvesting antennae containing carbonyl carotenoids peridinin and fucoxanthin. *J. Phys. Chem. C.* 111:467–476.
55. Hofmann, E., Wrench, P.M., Sharples, F.P., Hiller, R.G., Welte, W., Diederichs, K. “Peridinin-chlorophyll-protein of amphidinium carterae” (1996) *Science* **272** 1788-1791

MODELING THE SECOND ENERGY STATE OF CAROTENOIDS IN PROTEIN AND POLAR SOLVENT

Summary

Photosynthetic organisms, such as algae, receive energy by absorbing solar light which is later transmitted to other parts of the body. The excitation energy is transferred with extremely high efficiency - close to 100% [1-3]. Many explorers are trying to understand the transmission mechanisms of biological systems which carry out photosynthesis. Due to the high transmission efficiency, photosynthetic organisms can open the door for new way to produce and store energy - artificial photosynthetic systems.

Carotenoids and chlorophyll molecules are very important molecules responsible for collecting light in photosynthetic organisms. Carotenoids - pigments found in bacteria, algae and higher plant species protects the body from excess energy and absorbs energy which is then involved in chemical plant processes. Dinoflagellates has the main light-absorbing pigment - carotenoid peridinin, while heterokonts have other carotenoid - fucoxanthin. Energy transfer from carotenoids to chlorophyll mechanisms (and their dependence on the changes in the structure) are not yet well understood.

Carotenoids in a polar solvent environment, next to the first dark excited state have another state - intramolecular charge transfer (ICT) state. It is believed that the carbonyl group-containing carotenoids transfer excitation energy to chlorophyll through ICT state, but this state (resulting from the presence of chlorophyll next to carotenoids) is still not well understood. In order to better understand the excitation energy transfer between the carotenoid and chlorophyll molecules we need to create a theoretical model which could reproduce the experimentally observed results. This work will be theoretically analyzing carotenoids second excited state in a polar solvent and protein.

Carotenoids used in this investigation were peridinin, fucoxanthin and beta-carotene. The study was conducted to model carotenoids in the polar solvent and chlorophyll a environments. After optimizing geometries in different environments, S_2 excited state was calculated. We were looking for CT or ICT states below it.

Results have showed that our theoretical model does not show CT state when carotenoids are in the polar solvent environment. Carotenoids next to the chlorophyll a molecule show intermolecular charge transfer state in certain carotenoid-chlorophyll a structures. We found out that intermolecular charge transfer state is very sensitive to the carotenoid position with respect to chlorophyll a molecule.

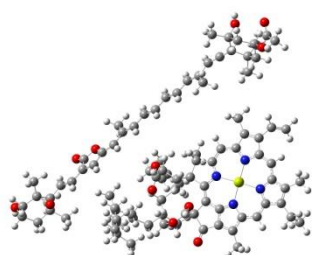
VYŠNIAUSKIENĖ, Greta. *Karotinoidų antros sužadintos būsenos modeliavimas baltyme ir poliniame tirpiklyje*: Teorinės fizikos ir astrofizikos magistrantūros studijų programos baigiamasis darbas. Vadovas doc. dr. Mindaugas Mačernis. Vilnius: Vilniaus universitetas, Fizikos fakultetas, 2017, 47 p

Darbe nagrinėjama karotinoidų antra sužadinta būsena poliniame tirpiklyje ir chlorofilo a aplinkoje. Eksperimentiniuose duomenyse spėjama stebima ICT (*angl.* intramolecular charge transfer) būsena karotinoidui esant poliniame tirpiklyje nebuvo aptikta taikant teorinius modelius. Karotinoidui esant baltyme – chlorofilo a aplinkoje buvo aptikta tarpmolekulinės krūvio pernašos būsena (*angl.* charge transfer – CT) tarp karotinoidų ir chlorofilo a esant tik tam tikrai karotinoido ir chlorofilo a tarpusavio padėčiai.

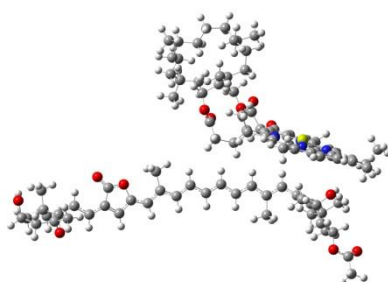
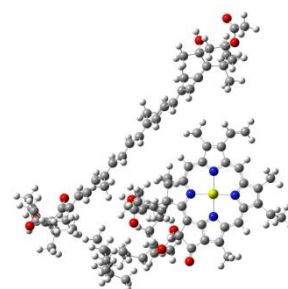
Priedas A – Eksperimentiškai stebėtos karotino- chlorofilo a struktūros su teoriniais jų atitikmenimis

Fukoksantino-chlorofilo a struktūros

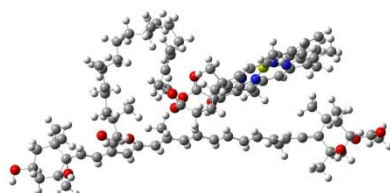
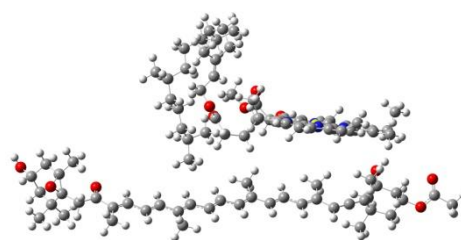
Eksperimentiškai stebėtos peridinino-chlorofilo a struktūros (kairėje) ir jų teoriniai atitikmenys fukoksantino-chlorofilo a sistemoje (dešinėje).



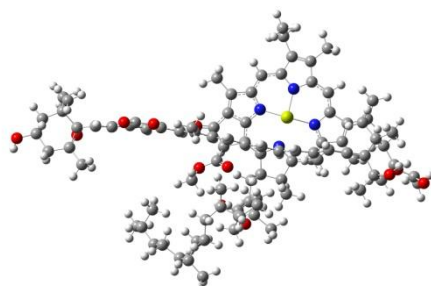
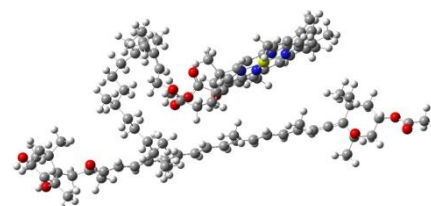
621 padėtis



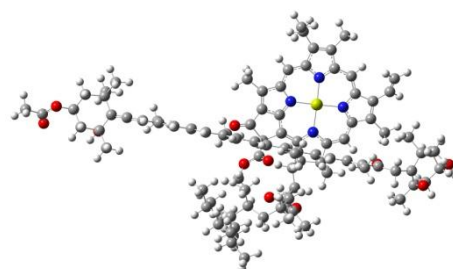
622 padėtis



623 padėtis

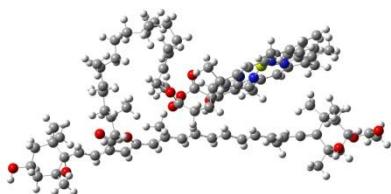


624 padėtis

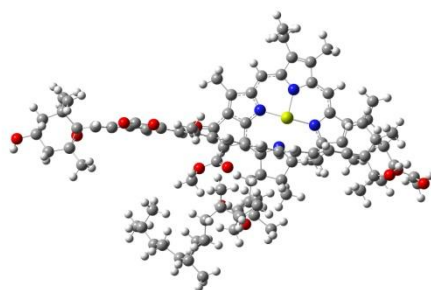
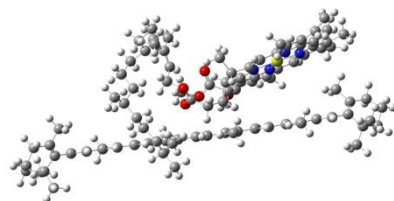


Beta-karoteno-chlorofilo a struktūros

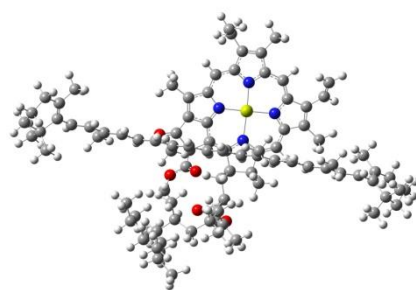
Eksperimentiškai stebētos peridininio-chlorofilo a struktūros (kairēje) ir jū teoriniai atitikmenys beta-karoteno-chlorofilo a sistemojē (dešinējē).



623 padētis



624 padētis



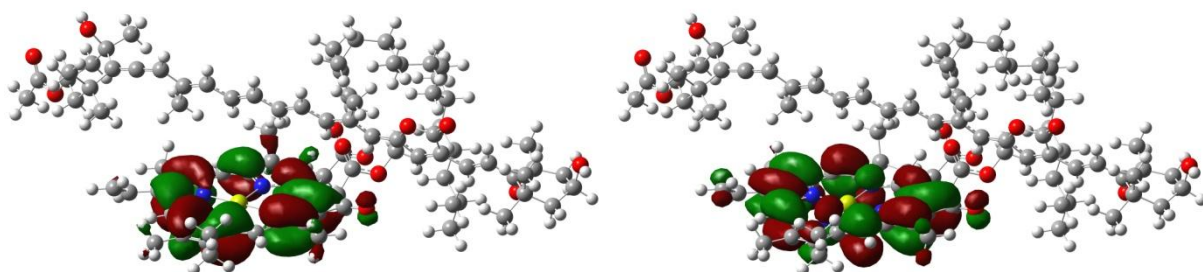
Priedas B – Karotinoido ir chlorofilo a sistemos orbitalių, tarp kurių vykstantys šuoliai turi didžiausią indėlį atitinkamoms sužadintoms būsenoms, atvaizdai

Peridinino *all-trans* ir Chlorofilo a sistema

624 padėtis

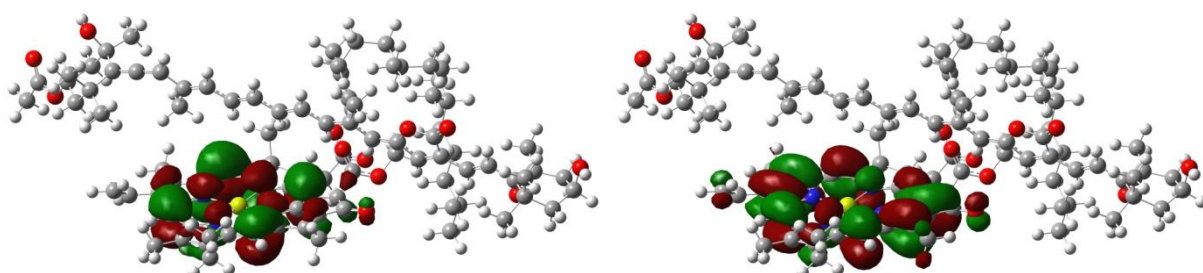
Sužadinta būsena 1: Energija 2.1299 eV

410 -> 412: Chlorofilas a -> Chlorofilas a



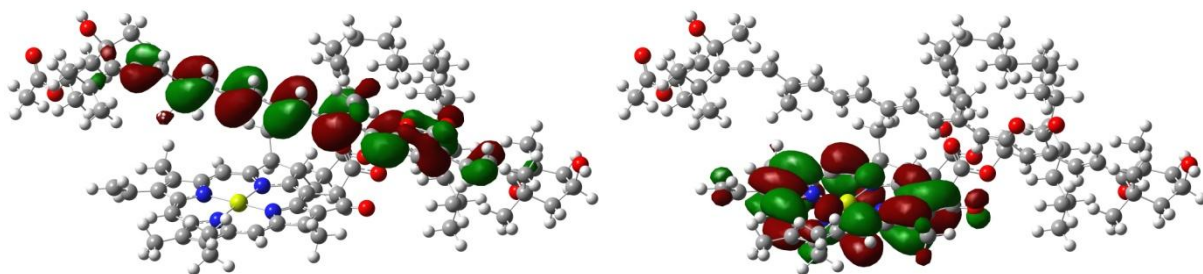
Sužadinta būsena 2: Energija 2.5594 eV

409 -> 412 Chlorofilas a -> Chlorofilas a



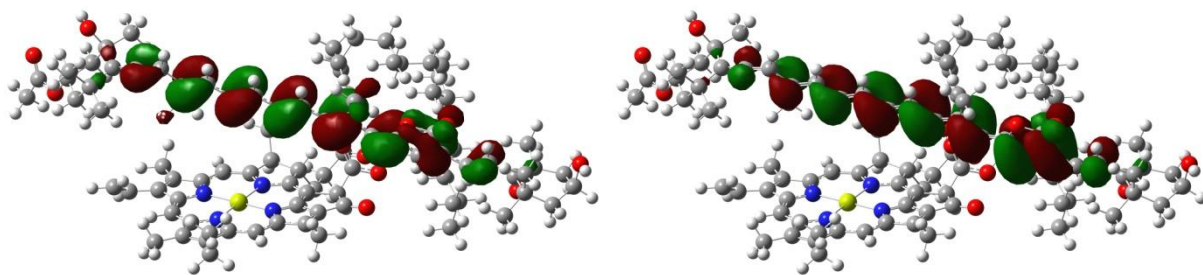
Sužadinta būsena 3: Energija 2.7834 eV

411 -> 412 Peridininas -> Chlorofilas a



Sužadinta būsena 4: Energija 2.8628 eV

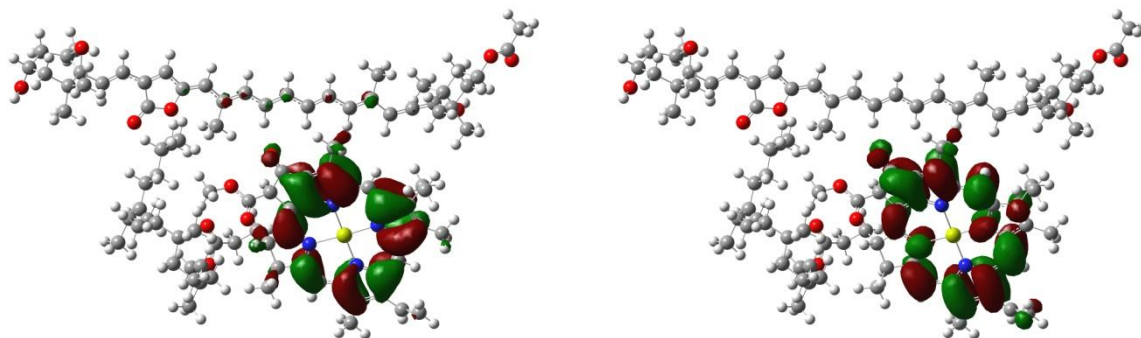
411 -> 413 Peridininas -> Peridininas



623 padētis

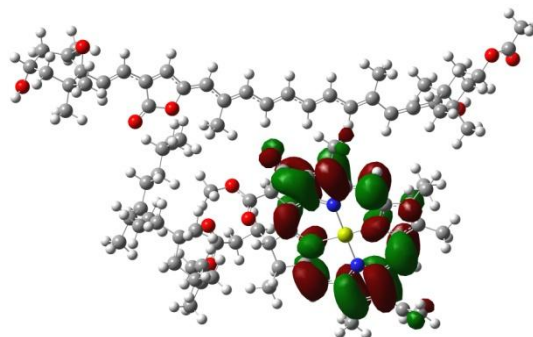
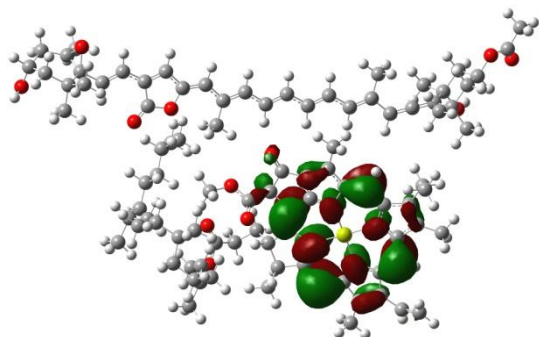
Sužadinta būsena 1: Energija 2.1338 eV

410 -> 412 Chlorofilas a -> Chlorofilas a



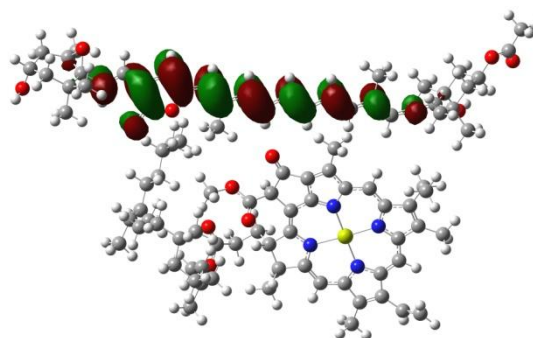
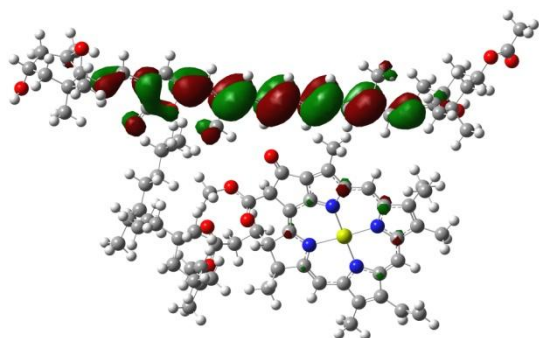
Sužadinta būsena 2: Energija 2.5509 eV

409 -> 412 Chlorofilas a -> Chlorofilas a



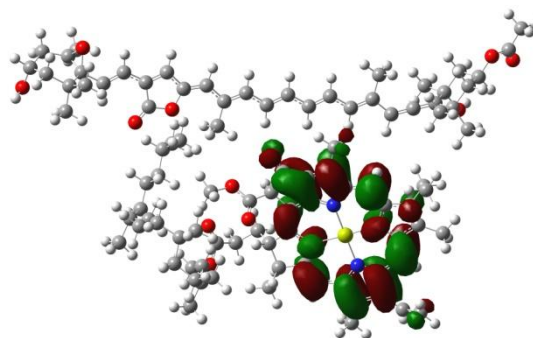
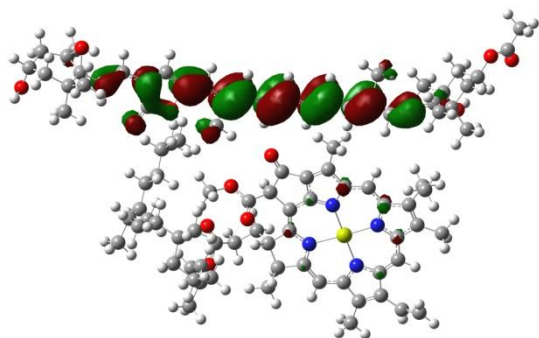
Sužadinta būsena 3: Energija 2.8185 eV

411 -> 413 Peridininas -> Peridininas



Sužadinta būsena 4: Energija 2.9721 eV

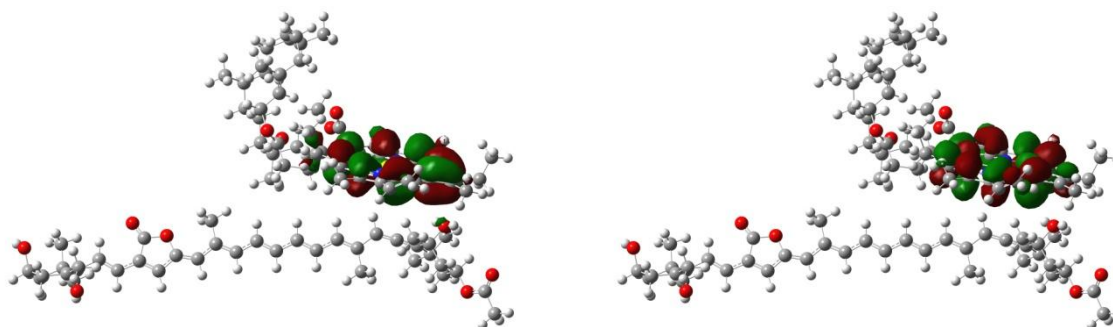
411 -> 412 Peridininas -> Chlorofilas a



622 padētis

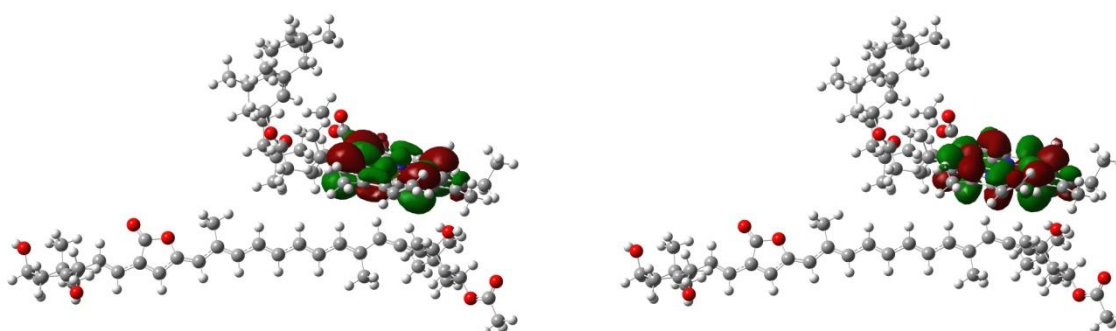
Sužadinta būsena 1: Energija 2.1194 eV

411 -> 412 Chlorofilas a -> Chlorofilas a



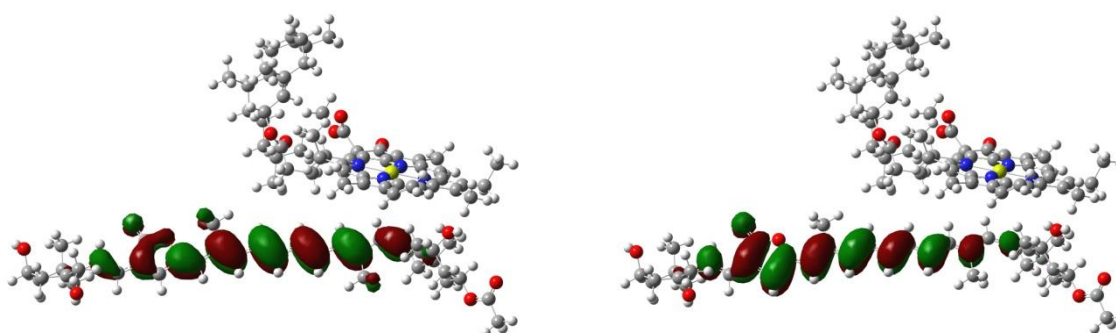
Sužadinta būsena 2: Energija 2.5346 eV

409 -> 412 Chlorofilas a -> Chlorofilas a



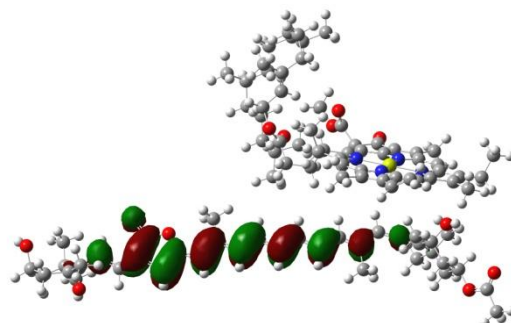
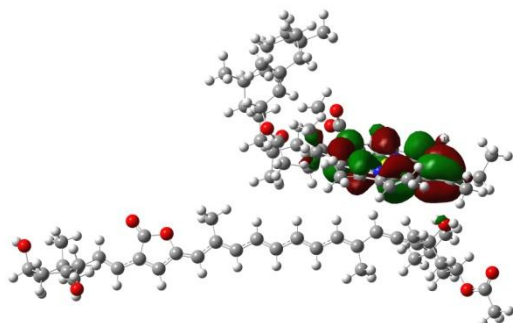
Sužadinta būsena 3: Energija 2.8640 eV

410 -> 413 Peridininas -> Peridininas



Sužadinta būsena 4: Energija 3.3492 eV

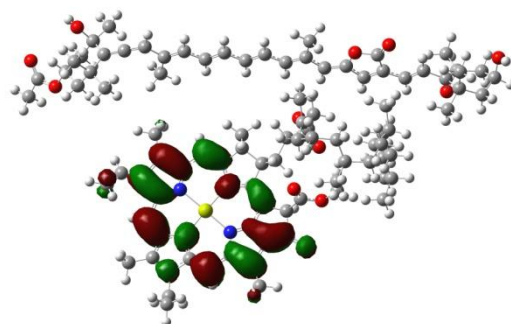
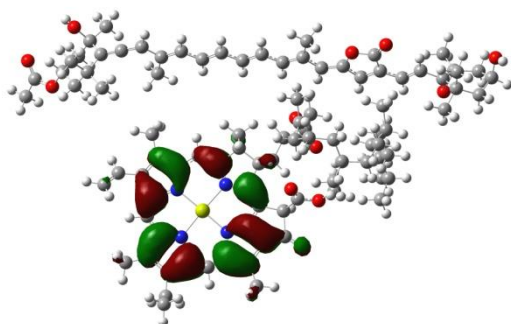
411 -> 413 Chlorofilas a -> Peridininas



621 padėtis

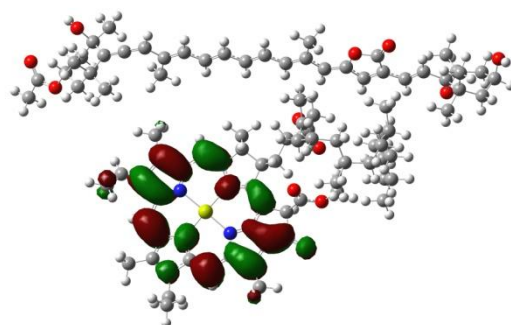
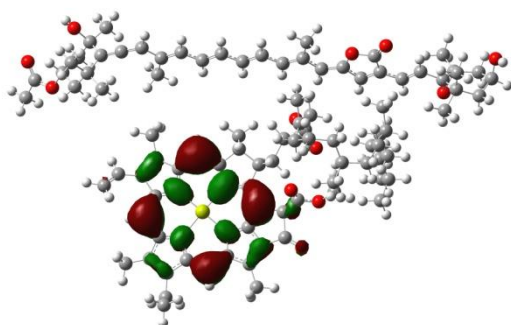
Sužadinta būsena 1: Energija 2.1424 eV

411 -> 412 Chlorofilas a -> Chlorofilas a



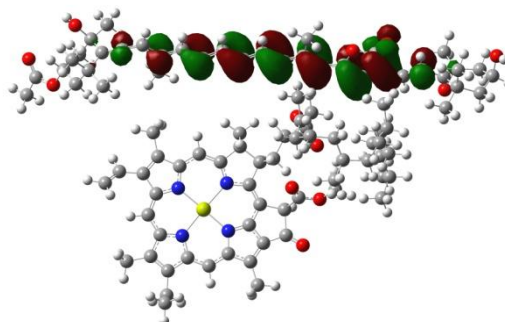
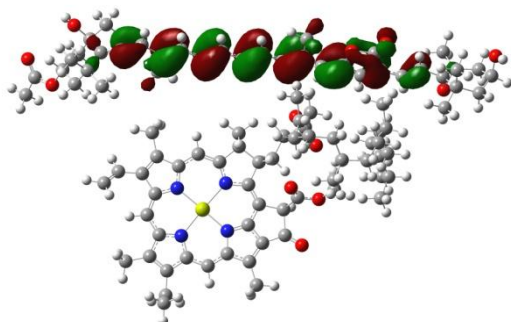
Sužadinta būsena 2: Energija 2.5483 eV

409 -> 412 Chlorofilas a -> Chlorofilas a



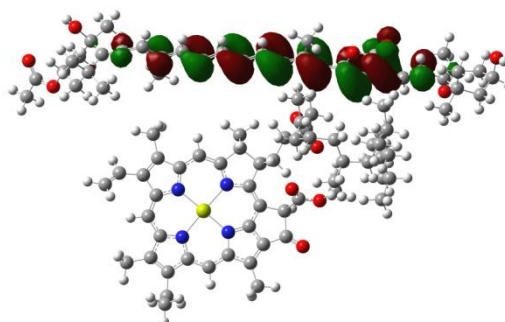
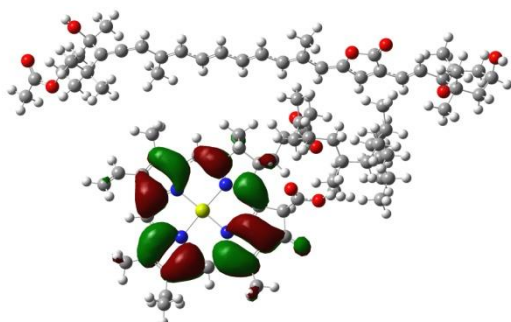
Sužadinta būsena 3: Energija 2.8712 eV

410 -> 413 Peridininas -> Peridininas



Sužadinta būsena 4: Energija 3.4803 eV

411 -> 413 Chlorofilas a -> Peridininas

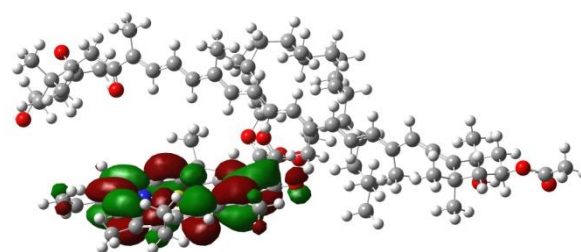
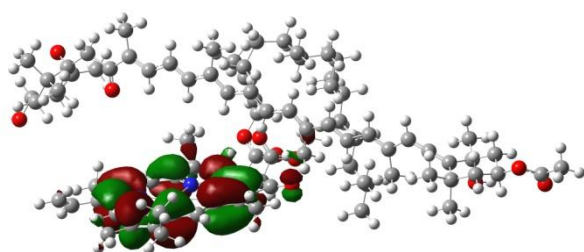


Fukoksantino *all-trans* ir Chlorofilo a sistema

624 padėtis

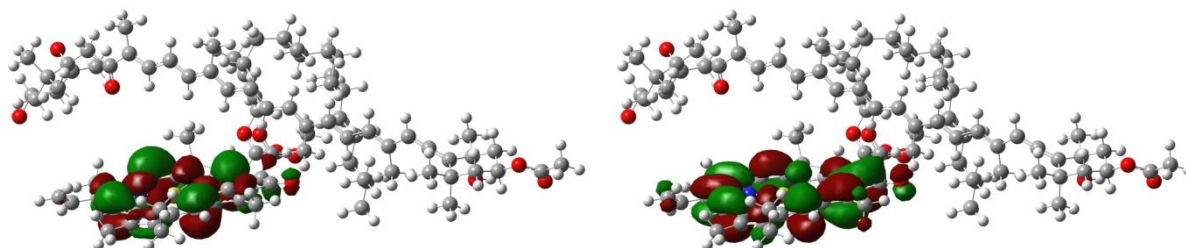
Sužadinta būsena 1: Energija 2.1035 eV

419 -> 421 Chlorofilas a -> Chlorofilas a



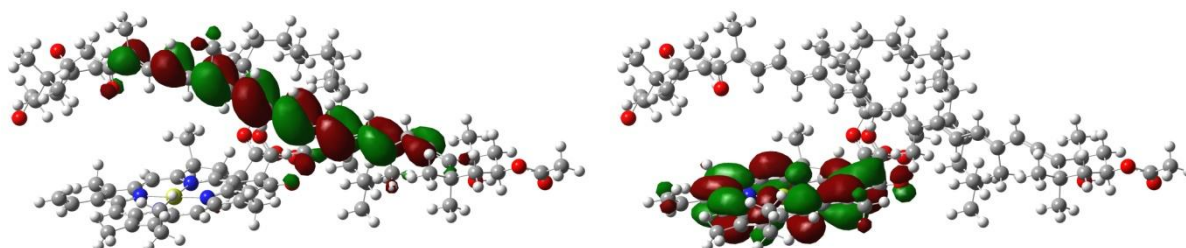
Sužadinta būsena 2: Energija 2.5456 eV

418 -> 421 Chlorofilas a -> Chlorofilas a



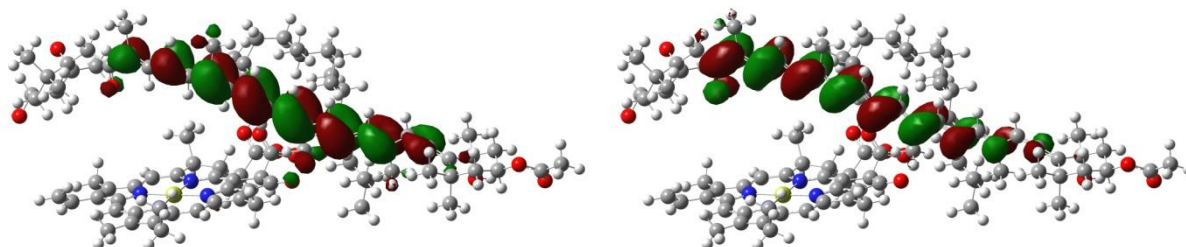
Sužadinta būsena 3: Energija 2.7501 eV

420 -> 421 Fukoksantinas -> Chlorofilas a



Sužadinta būsena 4: Energija 2.8214 eV

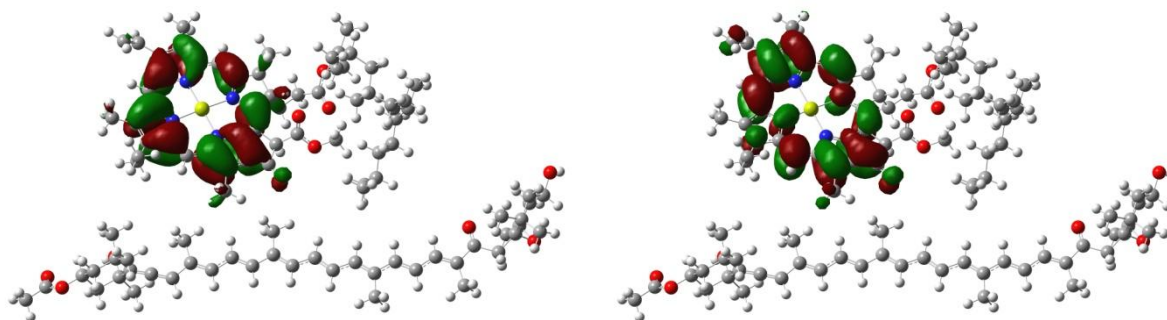
420 -> 422 Fukoksantinas -> Fukoksantinas



623 padētis

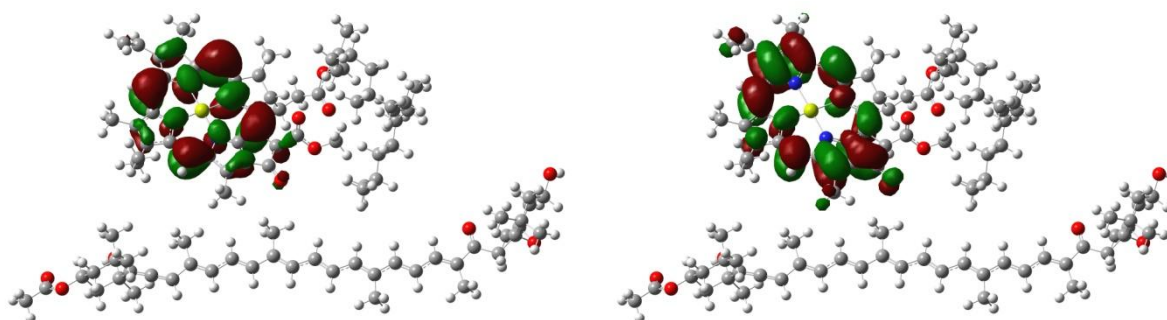
Sužadinta būsena 1: Energija 2.1408 eV

420 -> 421 Chlorofilas a -> Chlorofilas a



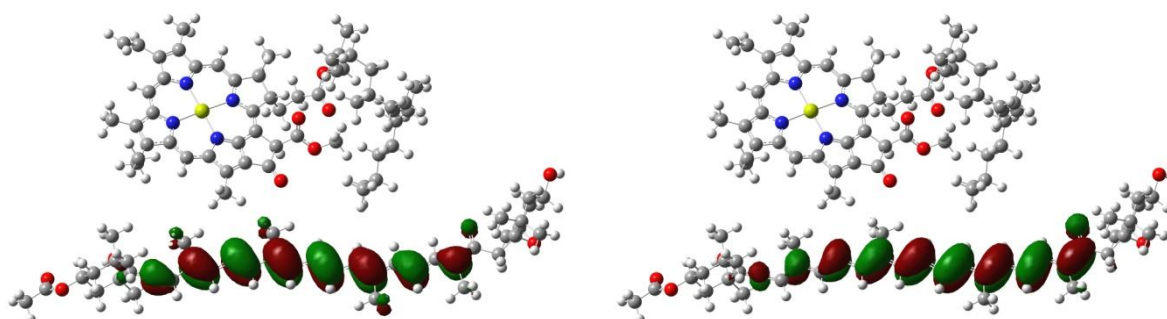
Sužadinta būsena 2: Energija 2.5482 eV

418 -> 421 Chlorofilas a -> Chlorofilas a



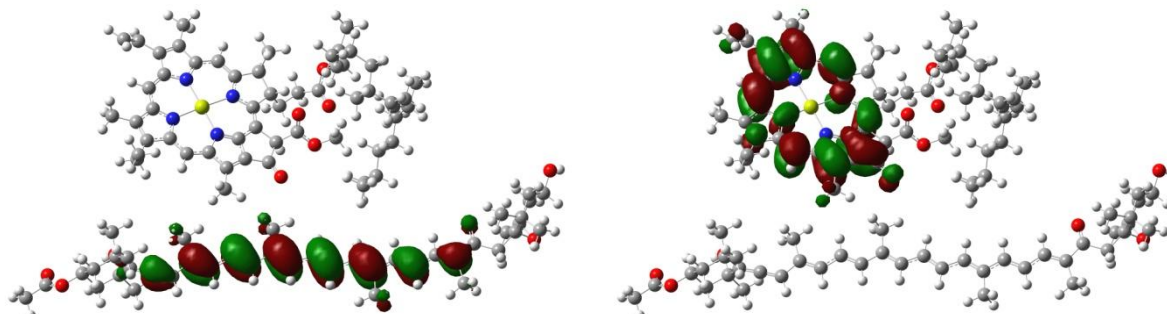
Sužadinta būsena 3: Energija 2.8992 eV

419 -> 422 Fukoksantinas -> Fukoksantinas



Sužadinta būsenā 4: Energija 3.3133 eV

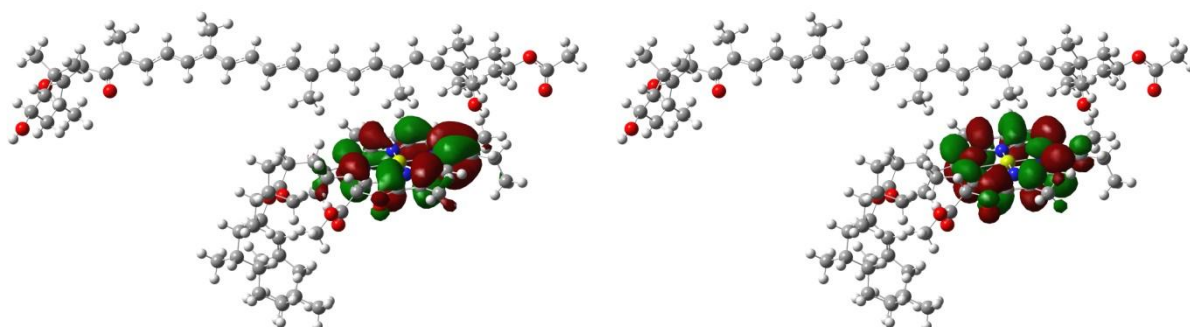
419 -> 421 Fukoksantinas -> Chlorofilas a



622 *padētis*

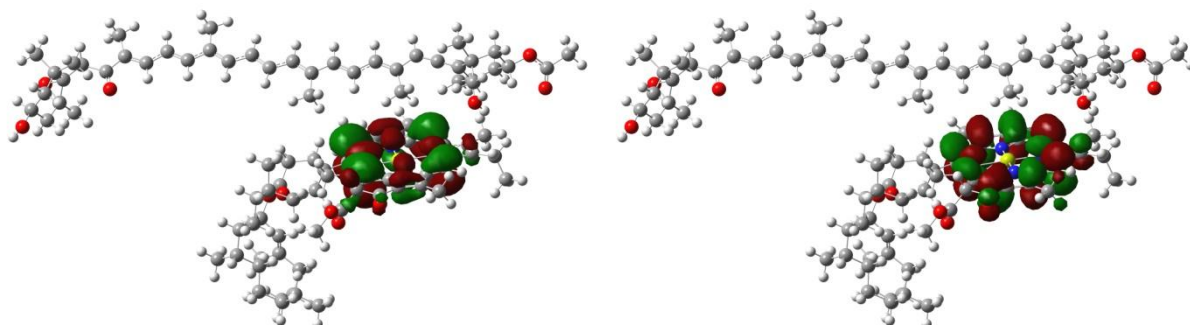
Sužadinta būsenā 1: Energija 2.1436 eV

420 -> 421 Chlorofilas a -> Chlorofilas a



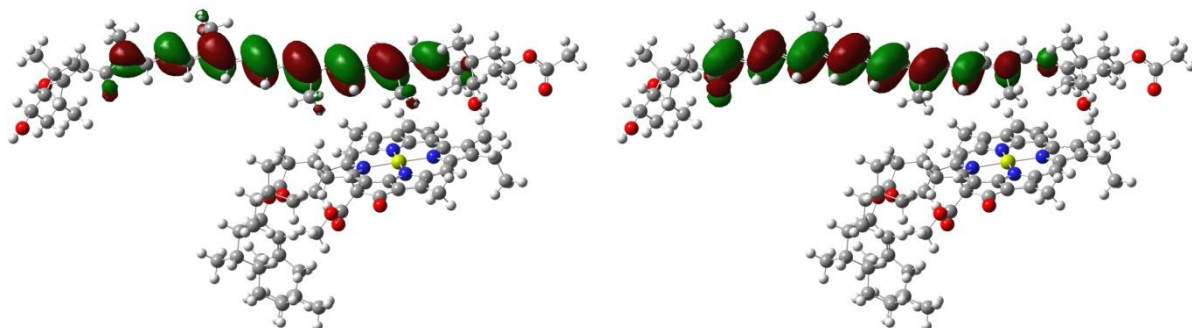
Sužadinta būsenā 2: Energija 2.5490 eV

418 -> 421 Chlorofilas a -> Chlorofilas a



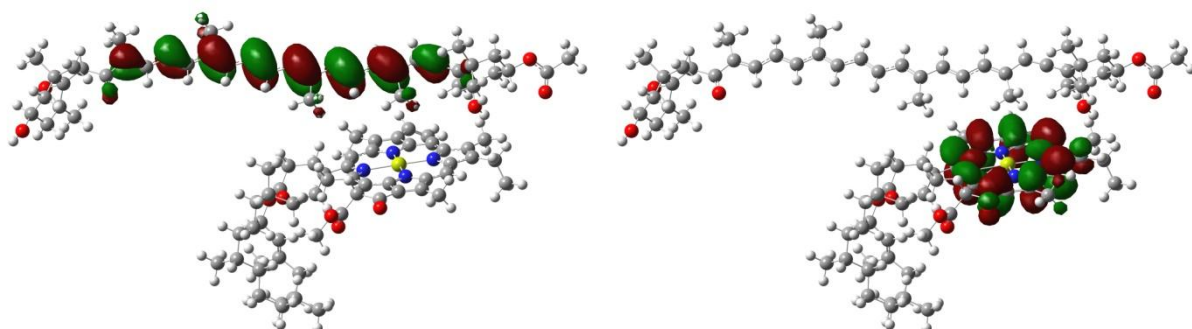
Sužadinta būsena 3: Energija 2.8928 eV

419 -> 422 Fukoksantinas -> Fukoksantinas



Sužadinta būsena 4: Energija 3.3545 eV

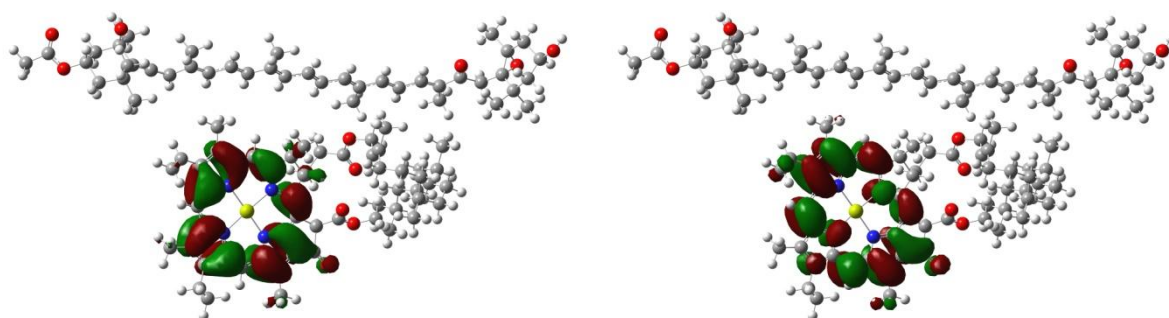
419 -> 421 Fukoksantinas -> Chlorofilas a



621 padētis

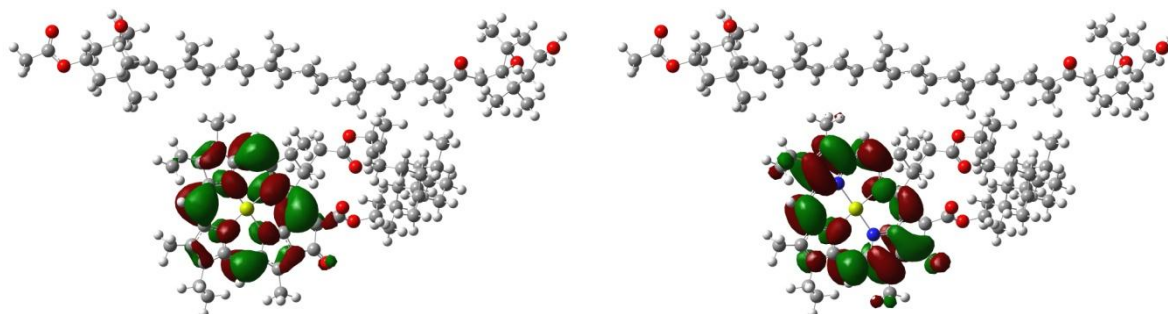
Sužadinta būsena 1: Energija 2.1438 eV

420 -> 421 Chlorofilas a -> Chlorofilas a



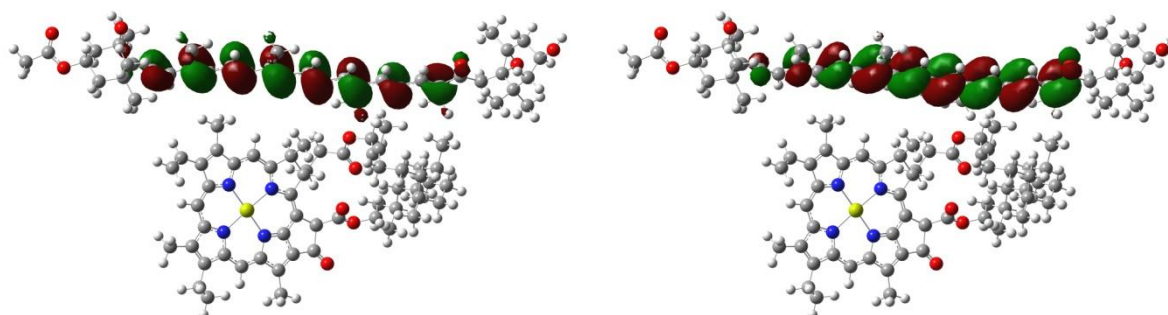
Sužadinta būsena 2: Energija 2.5511 eV

418 -> 421 Chlorofilas a -> Chlorofilas a



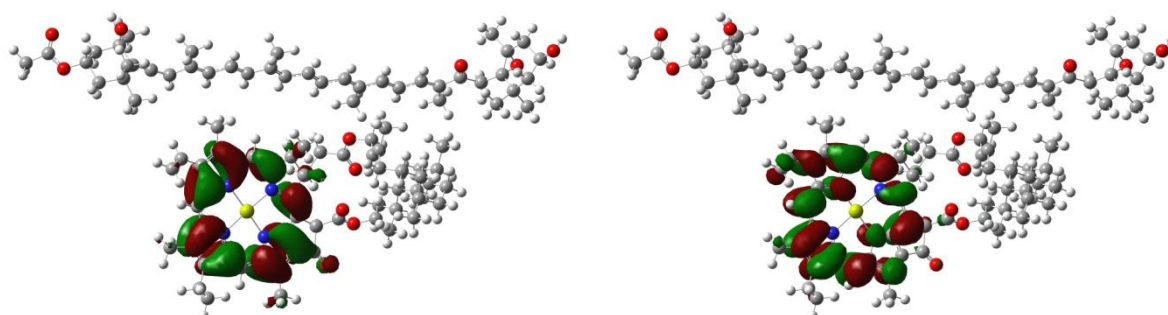
Sužadinta būsena 3: Energija 2.8817 eV

419 -> 422 Fukoksantinas -> Fukoksantinas



Sužadinta būsena 4: Energija 3.4342 eV

420 -> 423 Chlorofilas a -> Chlorofilas a

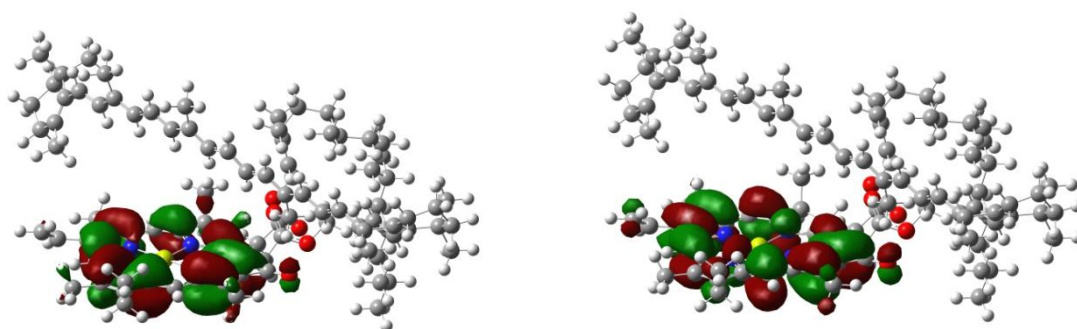


Beta-karoteno ir Chlorofilo a sistema

624 padētis

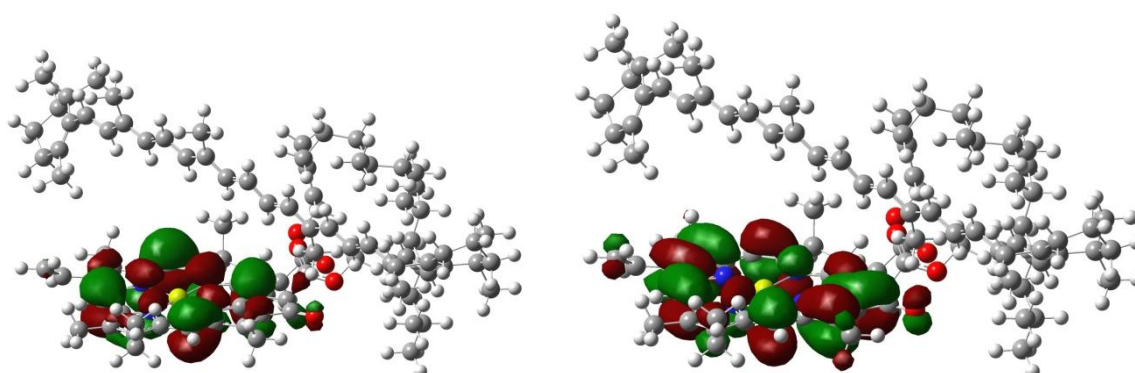
Sužadinta būsena 1: Energija 2.1314 eV

388 -> 390 Chlorofilas a -> Chlorofilas a



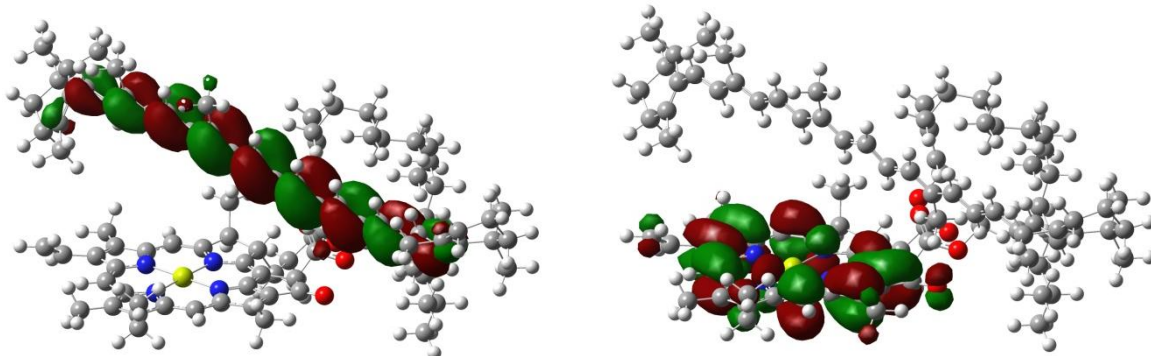
Sužadinta būsena 2: Energija 2.5570 eV

386 -> 390 Chlorofilas a -> Chlorofilas a



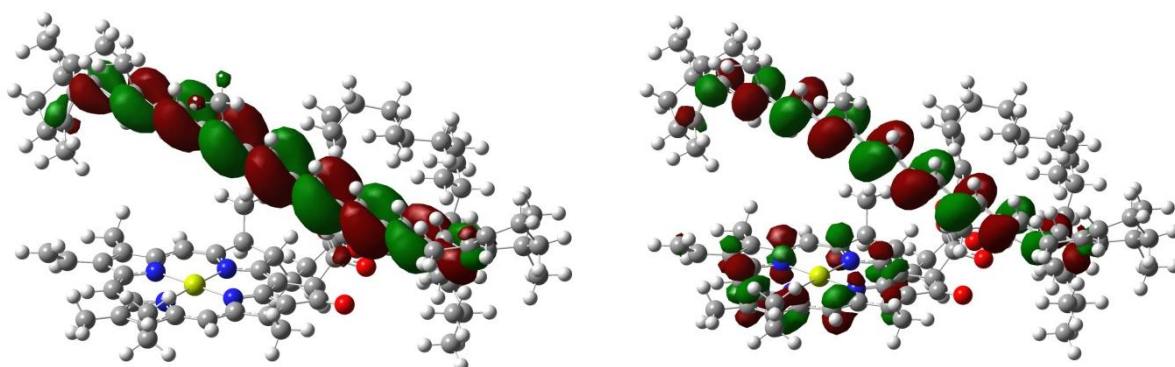
Sužadinta būsena 3: Energija 2.5815 eV

389 -> 390 Beta-karotenas -> Chlorofilas a



Sužadinta būsena 4: Energija 2.8184 eV

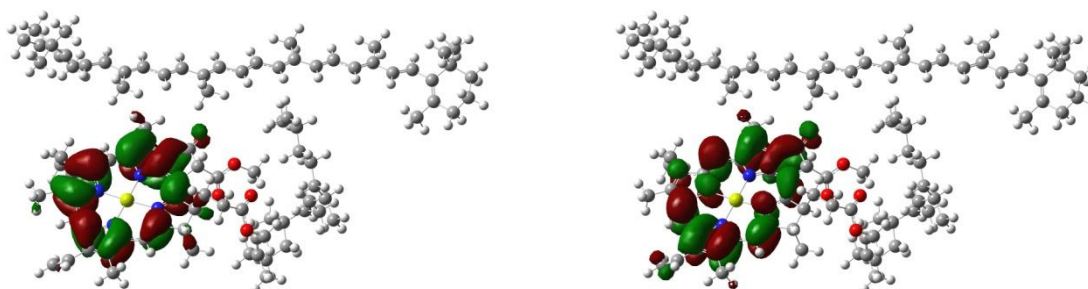
389 -> 392 Beta-karotenas -> Beta-karotenas



623 padētis

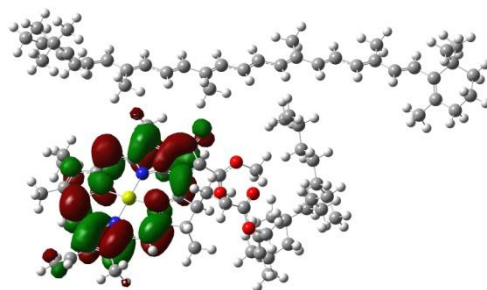
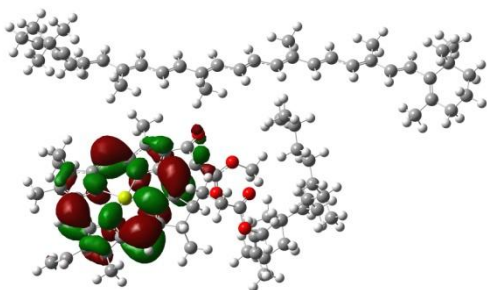
Sužadinta būsena 1: Energija 2.1600 eV

388 -> 390 Chlorofilas a -> Chlorofilas a



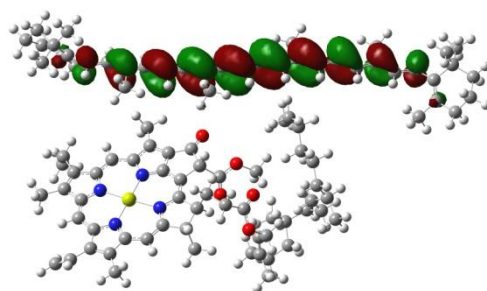
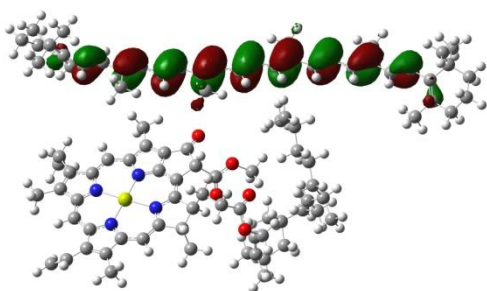
Sužadinta būsena 2: Energija 2.5511 eV

387 -> 390 Chlorofilas a -> Chlorofilas a



Sužadinta būsena 3: Energija 2.8356 eV

389 -> 391 Beta-karotenas -> Beta-karotenas



Sužadinta būsena 4: Energija 2.9166 eV

389 -> 390 Beta-karotenas -> Chlorofilas a

