

## KARAKTERISASI DINAMIKA TINGKAT TENAGA EKSITASI $2A_g^-$ PADA KAROTENOID SPHEROIDENE MENGGUNAKAN SPEKTROSKOPI ULTRA CEPAT PISAH WAKTU

Mega Novita<sup>1</sup>, Jubhar Mangimbulude<sup>1,2</sup>, Ferdy S. Rondonuwu<sup>1,3</sup>

<sup>1)</sup> Magister Biologi, <sup>2)</sup> Fakultas Biologi, <sup>3)</sup> Fakultas sains dan Matematika

Universitas Kristen Satya Wacana

Jl. Diponegoro 52-60 Salatiga, Jawa Tengah

e-mail: ferdy\_sr@yahoo.com

### Abstrak

Poliena adalah rantai karbon dengan ikatan rangkap dan tunggal yang saling berurutan. PPP-MRD-CI mempredikasikan bahwa rantai-rantai pendek poliena memiliki struktur energi dengan tingkatan  $1A_g^- > 2A_g^- > 1B_u^+$ . Waktu hidup tingkat tenaga eksitasi  $2A_g^-$  dan  $1B_u^+$  pada poliena berada pada orde pikodetik – nanodetik tergantung pada panjang rantainya. Karotenoid sering dimodelkan sebagai rantai poliena dengan struktur energi yang sama. Paper ini membahas dinamika tingkat tenaga  $2A_g^-$  karotenoid spheroidene dalam pelarut *n*-hexane menggunakan spektroskopi ultra cepat pisah waktu. Didapati bahwa waktu hidup tingkat tenaga  $2A_g^-$  karotenoid spheroidene sekitar 9 pikodetik, dan sedikit bervariasi tergantung tingkat vibrasinya.

**Kata kunci:** spheroidene, struktur energi, waktu hidup, spektroskopi

### PENDAHULUAN

Poliena adalah rantai karbon dengan ikatan rangkap (C=C) dan tunggal (C-C) yang saling berurutan. Ikatan berurutan ini berinteraksi dikenal sebagai rantai terkonjugasi, disimbolkan dalam (*n*). Rantai terkonjugasi poliena memiliki simetri  $C_{2h}$  sehingga mempunyai tingkat tenaga eksitasi elektronik  $k^1A_g^-, l^1B_u^-, m^1A_g^+$  dan  $n^1B_u^+$ . Tanda Pariser '1' menunjukkan keadaan singlet (boleh ditulis atau tidak), (+) dan (-) menunjukkan simetri dari konfigurasi elektronik, A atau B menunjukkan ikatan kovalen atau ikatan ionik, g (gerade) atau u (ungerade) mewakili paritas genap atau ganjil dari fungsi gelombang total dan *k*, *l*, *m* dan *n* adalah label untuk keadaan elektronik yang memiliki kesamaan simetri mulai dari keadaan dasar (1) ke tingkat yang lebih tinggi (2, 3, ...) (Pariser, 1956; Callis *et al.*, 1983).  $1A_g^-$  adalah pelabelan untuk keadaan dasar yang memiliki tenaga paling rendah dan biasanya dilambangkan sebagai  $S_0$ .

Tingkat tenaga poliena memiliki karakteristik yang unik. Transisi yang

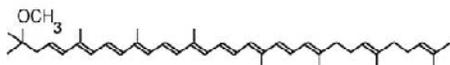
diperbolehkan secara optis terjadi antara sepasang tingkat tenaga eksitasi elektronik dengan tanda Pariser yang sama sekali berbeda. Misalnya pada transisi dari keadaan dasar  $1A_g^-$  dan tingkat tenaga  $1B_u^+$ , transisi  $1B_u^+ \leftarrow 1A_g^-$  akan terjadi absorpsi dan fluoresensi pada transisi  $1B_u^+ \rightarrow 1A_g^-$ . Transisi dari keadaan dasar  $1A_g^-$  ke tingkat tenaga  $2A_g^-$  adalah terlarang secara optis, biasa disebut “dark states”. Oleh karena itu, tingkat tenaga  $2A_g^-$  hanya dapat dipopulasi melalui proses konversi internal dari tingkat tenaga di atasnya, yang transisi optisnya diperbolehkan.

Tavan dan Schulten (Tavan & Schulten, 1986; 1987) menghitung tingkat tenaga eksitasi pada poliena dengan *n*=5-8 menggunakan metode *Pariser-Par-Pople multi reference method including singly and doubly excited configurational interactions* (PPP-MRD-CI). Rantai-rantai pendek poliena tersebut memiliki struktur tingkat tenaga  $1A_g^- > 2A_g^- > 1B_u^+$ . Waktu hidup tingkat tenaga eksitasi  $2A_g^-$  dan  $1B_u^+$  pada poliena berada pada orde

pikodetik – nanodetik tergantung pada panjang rantainya.

Karotenoid sering dimodelkan sebagai rantai poliena dengan struktur energi yang sama. Pada pigmen protein kompleks, tingkat tenaga  $1B_u^+$  dan  $2A_g^-$  bertanggung jawab pada transfer energi karotenoid ke bakterioklorofil.  $1B_u^+$  karotenoid bertanggung jawab pada transfer energi ke bakterioklorofil  $Q_x$ , sedangkan  $2A_g^-$  bertanggung jawab pada transfer energi ke bakterioklorofil  $Q_y$ .

Dalam paper ini akan dilaporkan bagaimana dinamika tingkat tenaga  $2A_g^-$  karotenoid spheroidene ( $n=10$ ) pada pelarut *n*-hexane menggunakan spektroskopi ultra cepat pisah waktu.



Gambar 1.  $C_{41}H_{58}O$  spheroidene

## METODE PENELITIAN

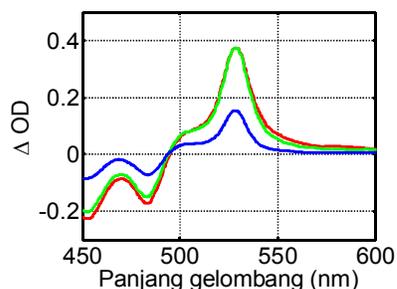
### *All-trans*-spheroidene

(selanjutnya disingkat spheroidene) diisolasi dari *Rhodobacter sphaeroides* 2.4.1 dan dilarutkan pada *n*-heksane (Fuji et al., 2003). Konsentrasi dari larutan spheroidene diatur agar *optical density*-nya mencapai  $OD = 5 \text{ cm}^{-1}$  pada serapan maksimum, bersesuaian dengan konsentrasi  $2.9 \times 10^{-5} \text{ M}$ . Larutan 20 ml disirkulasikan pada sebuah sampel sel yang terbuat dari kuarsa (dengan *optical path length* 1 nm) dan sebuah tandon yang didinginkan pada campuran air dan es. Spheroidene dieksitasikan pada tingkat tenaga  $1B_u^+$  ( $v=0$ ) yang bersesuaian dengan panjang gelombang 483 nm. Spektroskopi ultra cepat pisah waktu dengan lebar pulsa 120 fs, bekerja pada 1 KHz di daerah 400-700 nm digunakan untuk mengukur serapan pada tingkat tenaga  $2A_g^-$ .

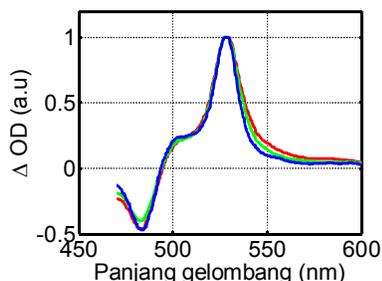
## HASIL DAN PEMBAHASAN

Saat molekul spheroidene di keadaan dasar  $1A_g^-$  dieksitasikan ke tingkat tenaga  $1B_u^+$  dengan pompa pulsa sekitar 525 nm,  $2A_g^-$  dipopulasi dalam waktu sub-pikodetik melalui konversi internal  $1B_u^+ \rightarrow 2A_g^-$ . Dalam hal ini, relaksasi vibrasi terjadi pada  $2A_g^-$ . Hilangnya populasi pada keadaan dasar menyebabkan perubahan absorpsi ke arah negatif di sekitar 450 nm. Penambahan populasi pada tingkat tenaga  $2A_g^-$  menyebabkan perubahan absorpsi ke arah positif di sekitar 500-650.  $\Delta OD$  menjadi nol ketika semua molekul berelaksasi seluruhnya ke keadaan dasar  $1A_g^-$ .

Gambar 2 merupakan spektrum serap tingkat tenaga eksitasi  $2A_g^-$  sebelum dinormalisasi, sedangkan Gambar 3 merupakan grafik serapan tingkat tenaga eksitasi  $2A_g^-$  setelah dinormalisasi untuk memudahkan perbandingan. Diambil 3 data yang mewakili yaitu saat waktu tunda pengukuran  $t = 1$  pikodetik (merah), 2 pikodetik (hijau) dan 10 pikodetik (biru). Spektrum dengan waktu tunda 2 pikodetik dan 3 pikodetik, turun lebih lambat daripada spektrum dengan waktu tunda 1 pikodetik. Semakin lama waktu tunda pengukuran, lebar puncak serapan juga diamati semakin menyempit (Gambar 3).

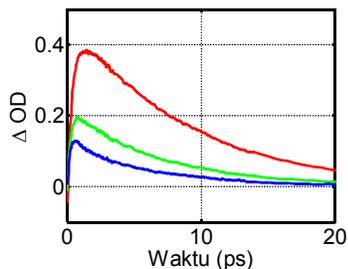


Gambar 2. Spektrum serap sebelum dinormalisasi pada waktu tunda pengukuran  $t = 1$  pikodetik (merah), 2 pikodetik (hijau) dan 10 pikodetik (biru)

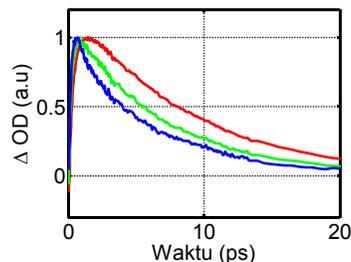


Gambar 3. Spektrum serap setelah dinormalisasi pada waktu tunda pengukuran  $t = 1$  pikodetik (merah), 2 pikodetik (hijau) dan 10 pikodetik (biru).

Gambar 4 dan 5 merepresentasikan profil waktu yang diukur pada panjang gelombang 528 nm (merah), 538 nm (hijau) dan 543 nm (biru) berturut-turut sebelum dan setelah dinormalisasi untuk memudahkan perbandingan. Secara berturut-turut energi yang lebih kecil ke energi yang lebih besar dituliskan mulai dari panjang gelombang 543 nm (biru), 538 nm (hijau) dan 528 nm (merah). Didapatkan bahwa semakin besar energi yang diserap, maka kecepatan turun profil waktu akan semakin lambat. Jika energi semakin besar, maka penurunan profil waktu akan semakin lambat. Percobaan ini menunjukkan bahwa serapan  $2A_g^-$  pada Gambar 2 bukan hanya terdiri dari 1 puncak, melainkan gabungan dari beberapa puncak yang hampir tumpang tindih satu sama lain. Puncak-puncak tersebut merupakan serapan dari tingkat tenaga  $2A_g^-$  untuk tingkat vibrasi yang berbeda-beda.



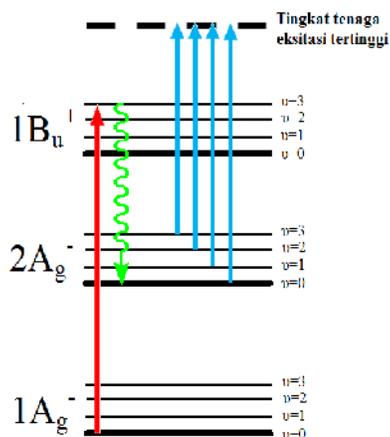
Gambar 4. Profil waktu sebelum dinormalisasi pada panjang gelombang 528 nm (merah), 538 nm (hijau) dan 543 nm (biru).



Gambar 5. Profil waktu setelah dinormalisasi pada panjang gelombang 528 nm (merah), 538 nm (hijau) dan 543 nm (biru).

Berdasarkan Gambar 5, dapat diperkirakan bahwa pada panjang gelombang 543 nm (biru), 538 nm (hijau) dan 528 nm (merah) memiliki kisaran waktu hidup secara berturut-turut 6.1 pikodetik, 7.8 pikodetik dan 11 pikodetik. Pengamatan tersebut menunjukkan proses relaksasi vibrasi yang sangat cepat pada tingkat vibrasi  $2A_g^-$ . Jadi, letak tingkat vibrasi dengan waktu hidup 6.1 pikodetik berada lebih di atas tingkat vibrasi dengan waktu hidup 7.8 pikodetik dan 11 pikodetik.

Pada waktu  $1A_g^-$  tereksitasi ke  $1B_u^+$ ,  $2A_g^-$  dipopulasi dalam waktu sub-pikodetik melalui konversi internal  $1B_u^+ \rightarrow 2A_g^-$ . Tingkat tenaga ini langsung diukur menggunakan cahaya putih, dan tereksitasi ke tingkat tenaga eksitasi tertinggi. Serapan  $2A_g^-$  berasal dari tingkatan-tingkatan vibrasinya. Serapan dari tingkat vibrasi dasar ( $v = 0$ ), membutuhkan tenaga yang lebih besar dibandingkan dengan serapan yang berasal dari tingkat vibrasi di atasnya. Ilustrasi tersebut dijelaskan pada Gambar 6.



Gambar 6. Mekanisme pengukuran absorbansi tingkat tenaga  $2A_g^-$ . Garis merah menunjukkan proses eksitasi, hijau menunjukkan konversi internal sehingga tingkat tenaga  $2A_g^-$  dapat dipopulasi dan biru menunjukkan serapan dari tingkat tenaga  $2A_g^-$  dari tingkatan-tingkatan vibrasi yang berbeda.

## KESIMPULAN

Dari semua yang telah dipaparkan, dapat diambil kesimpulan bahwa (1) serapan tingkat tenaga eksitasi  $2A_g^-$  berasal dari tingkat vibrasi yang berbeda-beda; (2) waktu hidup tingkat tenaga  $2A_g^-$  karotenoid spheroidene sekitar 9 pikodetik, dan sedikit bervariasi tergantung tingkat vibrasinya.

## UCAPAN TERIMA KASIH

MN mengucapkan terimakasih kepada Kementerian Pendidikan Nasional yang telah memberikan beasiswa melalui Program Beasiswa Unggulan Dikti 2009 yang bekerja sama dengan Program Magister Biologi, Universitas Kristen Satya Wacana Salatiga.

## DAFTAR PUSTAKA

- [1] Callis, P., Scott, T. W., & Albrecht, A. C. 1983. Perturbation Selection Rules for Multiphoton Electronic Spectroscopy of Neutral Alternant Hydrocarbons. *J. Chem. Phys.* **78**: 16.
- [2] Fujii, R., Inaba, T., Watanabe, Y., Koyama, Y., & Zhang, J-P. 2003. Two Different Pathways of Internal Conversion in Carotenoids Depending on The Length of The Cojugated Chain. *J. Chem. Phys. Lett.* **369**: 165-172.
- [3] Pariser, R. 1956. Theory of the Electronic Spectra and Structure of the Polyacenes and of Alternant Hydrocarbons. *Chem. Phys.* **24**: 250-268.
- [4] Tavan, P., & Schulten, K. 1986. The low-lying electronic excitations in long-polyenes: A PPP-MRD-CI. *J. Chem. Phys.* **85**: 6602.
- [5] Tavan, P., & Schulten, K. 1987. Electronic Excitations in finite and infinite polyenes. *American Physical Society.* **B36**: 4337.