

УДК 535.33/34:621.373.8

Станислав БОНДАРЕВ*, Сергей БАЧИЛО*, Сергей ТИХОМИРОВ*

ЛАЗЕРНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ НИЖНЕГО СИНГЛЕТНО-ВОЗБУЖДЕННОГО СОСТОЯНИЯ В РЕТИНОИДАХ, ДИФЕНИЛПОЛИЕНАХ И β -КАРОТИНЕ

(Представил К. К. Ребане)

Исследованы спектральные, поляризационные и временные характеристики нижнего синглетно-возбужденного S_1 -состояния в ретиноидах, дифенилполиенах и β -каротине. Показано, что в исследованных полиенах состояние S_1 характеризуется четной симметрией. Обнаруженная при 77 и 4,2 К в β -каротине чрезвычайно слабая флуоресценция с квантовым выходом $\leq 10^{-4}$ и временем жизни $\leq 10^{-13}$ с происходит из S_2 -состояния, а время жизни состояния S_1 составляет 10^{-11} с в жидких растворах и полимерных матрицах при 293 и 173 К. Смещения спектров поглощения $S_2 \leftarrow S_0$ и $S_n \leftarrow S_1$ β -каротина и дифенилполиенов в разных растворителях обусловлены универсальными межмолекулярными взаимодействиями. Для Шиффова основания ретинала реализуются специфические взаимодействия с протонсодержащими растворителями, приводящие к переносу протона от этанола к ретиноиду в возбужденном состоянии.

Ретиноиды и каротиноиды являются биологически важными полиеновыми соединениями, которые участвуют в процессах зрения человека и животных, фотосинтеза в растениях и бактериях [1, 2]. Синтетические дифенилполиены используются в качестве сцинтилляторов [3] и флуоресцентных мембранных зондов [4]. Важнейшую роль в данных фотофизических, фотохимических и фотобиологических процессах играют нижние возбужденные состояния S_1 . Симметрия полиеновых молекул обычно рассматривается в приближении линейных полиенов, имеющих центр инверсии (точечная группа C_{2h}). В ряде теоретических [5, 6] и экспериментальных [1, 7-9] работ показано, что для полиеновых молекул с числом двойных связей $N > 2$ нижним возбужденным синглетным состоянием является четное состояние ${}^1A_g^{-*}$. Основное состояние S_0 также четное (${}^1A_g^{-}$), и однофотонный переход $S_1 \leftrightarrow S_0$ запрещен по симметрии.

Интенсивное однофотонное поглощение в полиенах осуществляется в результате перехода из основного состояния S_0 в нечетное состояние ${}^1B_u^{+*}$, которое для молекул с $N > 2$ располагается выше S_1 на несколько тысяч см^{-1} [1, 8]. Разрешенное двухфотонное поглощение ретиноидов и дифенилполиенов исследовалось в [1, 10]. Переход $S_1 \leftrightarrow S_0$ также проявлялся в случае однофотонного возбуждения для дифенилполиенов в матрицах Шпольского при 4,2 К [8]. Квазилинейчатые спектры Шпольского для дифенилполиенов до настоящего времени не зарегистрированы из-за значительного неоднородного [11] и однородного [12] уширения, обусловленного структурными особенностями этих соединений. Нижнее синглетное возбужденное состояние $S_1({}^1A_g^{-*})$ в β -каротине и родственных ему соединениях β -каротиноидах было обнаружено методами пикосекундного лазерного фотолиза [13] и резонансного комбинационного рассеяния [14].

В настоящей работе продолжено изучение методами лазерной спектроскопии природы нижнего S_1 -состояния в полиеновых соединениях. Ее осо-

* Институт физики АН БССР. 220602 Минск, Ленинский пр. 70. БССР.

бенностями являются спектрально-поляризационные исследования внутримолекулярных переходов $S_2 \leftarrow S_1$ и $S_n \leftarrow S_1$ и межмолекулярных универсальных и специфических взаимодействий с участием S_1 в дифенилполиенах, ретиноидах и β -каротине.

Подробное описание методик измерений поляризационных и временных характеристик электронно-возбужденных состояний полиенов дано в [15-17]. Чистота соединений контролировалась спектральными и хроматографическими методами. Их химические структуры соответствовали полностью транс-изомерам. Для краткости будем опускать это обозначение в названиях соединений.

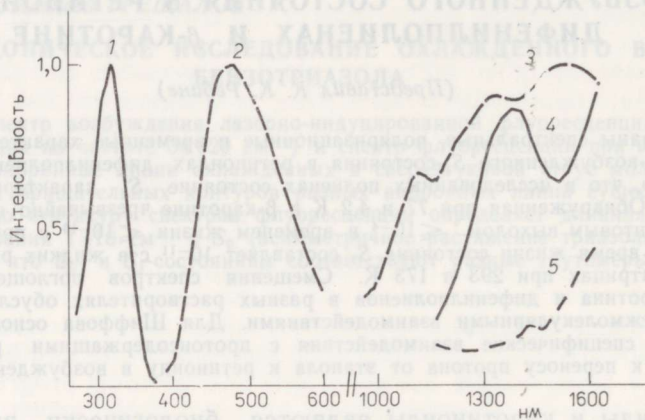


Рис. 1. Спектры флуоресценции $S_1 \rightarrow S_0$ (2) и поглощений $S_2 \leftarrow S_0$ и $S_2 \leftarrow S_1$ (3-5) ретинилацетата (1-3), ДФО (4) и ДФГ (5) в *n*-гексане при 293 К.

Для ретиноидов характерно значительное уширение спектров поглощения и флуоресценции (рис. 1). Поэтому для локализации четных состояний в ретиноидах целесообразно использовать двухфотонную спектроскопию. Нами был использован метод двухфотонного возбуждения люминесценции и были определены такие важные характеристики двухфотонного поглощения, как сечение двухфотонного поглощения δ , поляризационное отношение Ω (отношение сечений двухфотонного поглощения света круговой и линейной поляризации), а также степени поляризации флуоресценции при двухфотонном (P_2) и однофотонном (P_1) возбуждениях [15]. Люминесценция возбуждалась первой гармоникой рубинового лазера ($\lambda = 694$ нм) с интенсивностью импульса возбуждения $F \sim 1,5 \cdot 10^{26}$ фот. $\text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ и длительностью 30 нс.

Таблица 1

Характеристики двухфотонного поглощения ретинилацетата и ретиналя на длине волны 694 нм

	Ретинилацетат			Ретиналь
	<i>n</i> -гексан	ЭПИП	ЭПИП	Этанол
	293 К	293 К	77 К	293 К
Сечение δ $\times 10^{-50}$ $\text{см}^4 \cdot \text{с} \cdot$ $\text{фот}^{-1} \cdot \text{молек}^{-1}$	26 ± 6	29 ± 9	—	27 ± 7
Ω	0,70 ± 0,04	0,73 ± 0,04	0,71 ± 0,06	0,70 ± 0,05
P_2	0	0	0,60 ± 0,03	0
P_1	0	0	0,45 ± 0,02	0

Как видно из табл. 1, значения δ и Ω для ретинилацетата и ретиналя совпадают, несмотря на различные положения максимумов полос поглощения этих соединений ($\lambda_{\max} = 325$ нм и 385 нм) по отношению к двойной частоте возбуждения ($\lambda = 347$ нм). Измеренные нами значения δ для ретинилацетата в *n*-гексане и ЭПИП (петролейный эфир + диэтиловый эфир + изопропанол в соотношении 5:5:2) при 293 К находятся в хорошем соответствии с δ для ретинола при 77 К и $\lambda_{\text{возб.}} = 704$ нм [1]. Значение δ для ретиналя не согласуется с теоретическими расчетами работы [8], согласно которой должно отсутствовать электронное состояние с энергией около 3,5 эВ, обеспечивающее $\delta > 10^{-49}$ см⁴·с·фот⁻¹ × молек⁻¹. Полученное нами значение δ может быть связано с наличием некоторого электронного состояния ¹A_g-типа, не учтенного в [18], либо может быть обусловлено большим сечением двухфотонного поглощения в состоянии ¹B_u^{*} (S₃), расположенное несколько выше S₂. Расчет величины $\delta = 3 \cdot 10^{-50}$ см⁴·с·фот⁻¹·молек⁻¹ для перехода в S₃ [18] нельзя считать достаточно достоверным, так как расчетная сила осциллятора однофотонного поглощения в это состояние [18] отличается от экспериментальных данных [19] более чем на два порядка. В случае ретинилацетата исследованное нами двухфотонное поглощение происходит главным образом в состоянии S₁.

Значения степени поляризации люминесценции при двухфотонном (P₂) и однофотонном (P₁) возбуждениях (табл. 1) с учетом одного промежуточного состояния ¹B_u^{*} (S₂) в двухфотонных переходах позволяют рассчитать угол между осцилляторами переходов S₁ ↔ S₀, и S₂ ↔ S₀, который для ретинилацетата оказался близок к 15°. Осцилляторы переходов S₂ ↔ S₀ и S₂ ↔ S₁ при этом практически сонаправлены. Небольшая величина угла между осцилляторами переходов S₁ ↔ S₀, и S₂ ↔ S₀ подтверждается результатами [19] по дихроизму поглощения в монокристаллах ретиналя и его изомеров.

Нечетное состояние S₂ (¹B_u^{*}) в ретиноидах и дифенилполиенах с N > 2 расположено выше состояния S₁, и энергетический зазор ΔE (S₁ — S₂) изменяется в диапазоне 1000—4000 см⁻¹ [7, 19]. Оптический переход S₂ ← S₁ разрешен по симметрии и создаваемое им поглощение должно располагаться в ближней ИК-области. Для обнаружения и исследования спектрально-поляризационных характеристик этого перехода и переходов в более высокие возбужденные электронные состояния в ретинилацетате, альдимине ретиналя (Шиффово основание ретиналя) и дифенилполиенах 1,8-дифенилоктатетраене (ДФО), 1,6-дифенилгексатриене (ДФГ) и 1,4-дифенилбутадиене (ДФБ) нами была использована методика прямой регистрации поглощения света молекулами в состоянии S₁ [16, 20]. Возбуждение в состояние S₁ проводилось второй гармоникой рубинового лазера (347 нм) с длительностью импульса около 25 нс, а для зондирования использовалась импульсная газоразрядная лампа.

Спектр наведенного поглощения из S₁-состояния ретинилацетата (рис. 1, кривая 3) имеет широкий максимум при 1,5 мкм. Для ДФО был зарегистрирован коротковолновый вибронный максимум спектра поглощения S_n ← S₁ (кривая 4), у ДФГ зарегистрирован только край ИК-полосы поглощения (кривая 5), а в случае ДФБ соответствующее ИК-поглощение вообще отсутствовало. Регистрация при λ > 1,66 мкм была невозможна из-за поглощения растворителей и резкого падения чувствительности фотоприемника в этой области. Оценки максимального коэффициента экстинкции (~1000 моль·дм⁻³·см⁻¹), силы осциллятора (~0,05) и дипольного момента перехода (~10⁻²⁹ Кл·м) для полосы поглощения ретинилацетата в *n*-гексане при 293 К с λ_{max} = 1,5 мкм позволили отнести его к разрешенному π—π*-переходу. Грубая оценка частоты 0—0-перехода для этой полосы дает 3 000 ± 1 000 см⁻¹. Дихроизм наведенного поглощения для данного перехода совпадает со степенью

Батохромный сдвиг максимумов спектров $S_2 \leftarrow S_0$ и $S_2 \leftarrow S_1$ в ДФО при изменении показателя преломления растворителя и температуры относительно максимумов в *n*-гексане при 293 К.

Растворитель, температура	ΔE , см ⁻¹	
	$S_2 \leftarrow S_0$	$S_2 \leftarrow S_1$
Толуол, 293 К	560±25	570±60
Гексан+толуол (1:1), 293 К	280±25	320±60
<i>n</i> -гексан, 236 К	280±25	210±60
Диэтиловый эфир, 208 К	480±25	450±60

поляризации люминесценции $S_1 \rightarrow S_0$ при одинаковых условиях регистрации [16]. Так как результаты двухфотонной спектроскопии указывают на наличие нижнего четного S_1 -состояния, то наблюдавшееся поглощение обусловлено переходом между близлежащими синглетными возбужденными состояниями различной четности, т. е. между S_1 и S_2 . Аналогичный вывод можно сделать относительно переходов из S_1 в ДФО и ДФГ [20]. Переход $S_2 \leftarrow S_1$ аналогичен переходу $S_2 \leftarrow S_0$. Изменение температуры и/или растворителя вызывает одинаковые смещения данных полос поглощения (табл. 2). Данное совпадение объясняется существованием зависимости энергии состояния S_2 (относительно основного состояния S_0) от условий окружения и отсутствием такой зависимости для состояния S_1 , что проявляется в смещениях спектров поглощения $S_2 \leftarrow S_0$ и «неподвижности» спектров флуоресценции $S_1 \rightarrow S_0$.

При увеличении длины полиеновой цепи, т. е. переходя от дифенилполиенов и ретиноидов к β -каротину, спектры поглощения полиенов испытывают батохромное смещение, а флуоресценция становится крайне слабой, и ее регистрация затруднена даже при 77 и 4,2 К. Нами была зарегистрирована флуоресценция β -каротина и определены ее квантовые выходы в изопентане при 77 и 4,2 К при стационарном возбуждении. Зеркальная симметрия спектра флуоресценции спектру поглощения

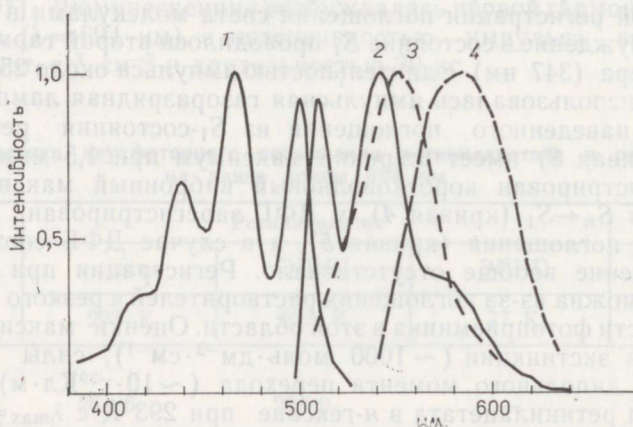


Рис. 2. Спектры поглощения $S_2 \leftarrow S_0$ (1) и флуоресценции $S_2 \rightarrow S_0$ (2) β -каротина в изопентане при 77 К; спектры поглощения $S_2 \leftarrow S_1$ β -каротина в *n*-гексане (3) и хинолине (4) при 293 К.

$S_2 \leftarrow S_0$ и очень малый для полиенов стоксов сдвиг (рис. 2) позволяют связать данное испускание с переходом $S_2 \rightarrow S_0$. Времена жизни состояния S_2 , оцененные из квантовых выходов флуоресценции $(4 \pm 2) \cdot 10^{-5}$ при 77 К и $(8 \pm 3) \cdot 10^{-5}$ при 4,2 К и естественной длительности флуоресценции 10^{-9} с, составили $(4 \pm 2) \cdot 10^{-13}$ с и $(8 \pm 3) \cdot 10^{-13}$ с при 77 и 4,2 К [21]. Чрезвычайно короткое время жизни состояния S_2 обусловлено эффективной безызлучательной конверсией в близкорасположенное состояние S_1 .

Методом пикосекундного лазерного фотолиза нами [17, 22] было исследовано поглощение из состояния S_1 β -каротина в ряде растворителей и полимерных пленках при 293 и 173 К. Изображенные на рис. 2 спектры $S_n \leftarrow S_1$ -поглощения (кривые 3, 4) претерпевают батохромное смещение при переходе от растворителей с малым коэффициентом преломления n (n -гексан, $n=1,375$) к растворителям с большими n (1,498 — толуол и 1,623 — хинолин). Такое смещение спектров может быть обусловлено универсальными межмолекулярными взаимодействиями растворенных молекул с молекулами растворителя. Время жизни S_1 -состояния β -каротина в толуоле, n -гексане, хинолине и вазелиновом масле при 293 К составило 10 ± 2 пс. Оно не менялось также при внедрении β -каротина в полимерную матрицу поливинилбутираля и понижении температуры раствора до 173 К. Такая независимость времени позволяет предполагать, что скорость внутренней конверсии β -каротина из состояния S_1 *in vivo* также составляет величину 10^{11} с $^{-1}$.

Максимальный коэффициент экстинкции $S_n \leftarrow S_1$ -поглощения, по нашим оценкам, был не менее половины максимального коэффициента поглощения из основного состояния. Поэтому переход $S_n \leftarrow S_1$ должен быть разрешен, и он происходит между состояниями разной четности. Полагая, что S_1 -состояние четное, S_n -состояние должно быть нечетным. Скорее всего конечным состоянием S_n в переходе $S_n \leftarrow S_1$ будет то состояние, которое можно наблюдать и в переходе из основного состояния. Максимум спектра коротковолнового $S_n \leftarrow S_0$ -поглощения β -каротина расположен при 275 нм ($36\,500$ см $^{-1}$, рис. 2). Отметим, что интенсивный переход $S_n \leftarrow S_1$ в β -каротине аналогичен $S_n \leftarrow S_1$ -переходу в дифенилполиенах, для которых соответствующее состояние S_n также, вероятно, проявляется во второй по интенсивности полосе поглощения из основного состояния. Частотный промежуток между максимумами $S_n \leftarrow S_1$ и $S_n \leftarrow S_0$ спектров составляет для β -каротина в гексане около $18\,500$ см $^{-1}$,

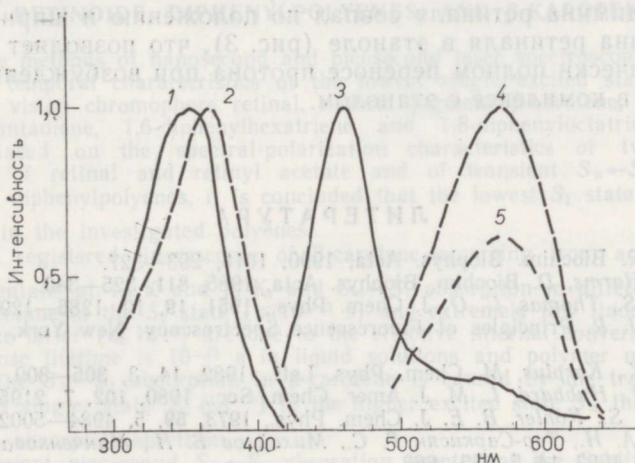


Рис. 3. Спектры поглощений $S_2 \leftarrow S_0$ (1, 2) и $S_n \leftarrow S_1$ (3–5) протонированного (5) и депротонированного Шиффова основания ретинала в n -гексане (1, 3, 5) и этаноле (2, 4) при 293 К.

что должно быть близко к энергии S_1 -состояния. В то же время самый длинноволновый максимум в спектре $S_2 \leftarrow S_0$ -поглощения располагается при $20\,800\text{ см}^{-1}$, что представляет оценку энергии S_2 -состояния. Отсюда видно, что состояние S_1 располагается на несколько тысяч см^{-1} ниже, чем обуславливающее поглощение состояние S_2 ($1B_u^*$).

Если для молекул β -каротина и дифенилполиенов, не имеющих в своем составе гетероатомов, характерны в основном универсальные межмолекулярные взаимодействия с растворителем, то для ретиноидов, в состав которых входят атомы кислорода и азота, возможны специфические взаимодействия с молекулами растворителей. Особенно наглядно это проявляется в случае образования водородной связи ретиноида со спиртами. Наши пикосекундные исследования n -бутиламинового Шиффова основания (альдими́на) ретиналя при комнатной температуре показали значительное смещение спектров $S_n \leftarrow S_1$ -поглощения при переходе от n -гексана к этанолу. Как видно на рис. 3, спектр поглощения $S_2 \leftarrow S_0$ в этаноле батохромно сдвигается по отношению к спектру в n -гексане на 20 нм, а для спектров $S_n \leftarrow S_1$ -поглощения это смещение достигает 115 нм. Длительности распада поглощения $S_n \leftarrow S_1$ составили 30 ± 5 пс в n -гексане и 40 ± 5 пс в этаноле, а λ_{max} — 460 и 575 нм соответственно. Спектр наведенного поглощения $S_n \leftarrow S_1$ альдими́на ретиналя в n -гексане с $\lambda_{\text{max}} = 465$ нм при 290 К был ранее зарегистрирован в [23], а время распада данного поглощения составляло 21 ± 5 пс.

Известно, что альдимин ретиналя в основном состоянии образует водородные связи с этанолом [24]. На это указывают батохромное смещение спектра поглощения в этаноле (рис. 3) и полное исчезновение в нем колебательной структуры, слабо выраженной в спектре в n -гексане. Факт значительно большего смещения спектров $S_n \leftarrow S_1$ -поглощения при переходе от n -гексана к этанолу может быть связан с усилением протонакцепторных свойств молекулы ретиноида в состоянии S_1 , которое должно сопровождаться значительным смещением электронной плотности при возбуждении в S_1 . Действительно, в [25] отмечалось сильное смещение отрицательного заряда к атому азота альдими́на ретиналя в состоянии S_1 , и дипольный момент S_1 -состояния в результате этого увеличивался на 10 Д по отношению к основному состоянию.

Чтобы оценить степень переноса протона от молекулы этанола к молекуле альдими́на ретиналя в S_1 -состоянии, мы зарегистрировали спектр $S_n \leftarrow S_1$ -поглощения альдими́на ретиналя, протонированного парами трифторуксусной кислоты. Спектр поглощения $S_n \leftarrow S_1$ протонированного альдими́на ретиналя совпал по положению и ширине со спектром альдими́на ретиналя в этаноле (рис. 3), что позволяет сделать вывод о практически полном переносе протона при возбуждении альдими́на ретиналя в комплексе с этанолом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Birge, R. R. Biochim. Biophys. Acta, 1990, 1016, 293—327.
2. Siefertman-Harms, D. Biochim. Biophys. Acta, 1985, 811, 325—340.
3. Koski, W. S., Thomas, C. O. J. Chem. Phys., 1951, 19, 10, 1286—1290.
4. Lakowich, J. R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. New York, Plenum Press, 1983.
5. Schulten, K., Karplus, M. Chem. Phys. Lett., 1982, 14, 3, 305—309.
6. Birge, R. R., Hubbard, L. M. J. Amer. Chem. Soc., 1980, 102, 7, 2195—2209.
7. Hudson, B. S., Kohler, B. E. J. Chem. Phys., 1973, 59, 5, 4984—5002.
8. Никитина А. Н., Тер-Саркисян Г. С., Михайлов Б. Н., Минченкова Л. Е. Опт. и спектр., 1963, 14, 5, 655—663.
9. Непорент Б. С. Изв. АН СССР. Сер. физическая, 1984, 48, 3, 453—461.
10. Holtom, G. R., McClain, W. M. Chem. Phys. Lett., 1976, 44, 3, 436—439.
11. Birge, R. R., Vocian, D. F., Hubbard, L. M. J. Amer. Chem. Soc., 1982, 104, 5, 1196—1207.

12. Myers, A. B., Trulson, M. O., Pardoen, J. A., Heerremaps, C., Lugtenburg, J., Mathies, R. A. J. Chem. Phys., 1986, 84, 2, 633—640.
13. Wasielewski, M. R., Kispert, L. D. Chem. Phys. Lett., 1986, 128, 3, 238—243.
14. Thrash, R. J., Fang, H. L. B., Leroi, G. E. J. Chem. Phys., 1977, 67, 12, 5930—5933.
15. Бачило С. М., Бондарев С. Л. Ж. прикл. спектр., 1986, 45, 4, 623—629.
16. Бачило С. М., Бондарев С. Л. Опт. и спектр., 1987, 62, 3, 532—537.
17. Bondarev, S. L., Bachilo, S. M., Dvornikov, S. S., Tikhomirov, S. A. Photochem. Photobiol., 1989, 46, 3, 315—322.
18. Birge, R. R., Pierce, B. M. J. Chem. Phys., 1979, 70, 1, 165—178.
19. Dricos, J., Ruppel, H. Photochem. Photobiol., 1984, 40, 1, 93—104.
20. Бачило С. М., Бондарев С. Л. Опт. и спектр., 1988, 65, 2, 295—300.
21. Бондарев С. Л., Бачило С. М., Дворников С. С. Опт. и спектр., 1988, 64, 2, 448—450.
22. Бачило С. М., Бондарев С. Л., Тихомиров С. А. Ж. прикл. спектр., 1989, 50, 3, 426—430.
23. Everaert, J., Rentzepis, P. M. Photochem. Photobiol., 1982, 36, 5, 543—550.
24. Das, P. K., Kogan, G., Becker, R. S. Photochem. Photobiol., 1979, 30, 6, 689—695.
25. Mathies, R., Stryer, L. Proc. Natl. Ac. Sci. USA, 1976, 73, 7, 2169—2173.

Поступила в редакцию
12/II 1991

Stanislav BONDAREV, Sergei BATSILO, Sergei TIKHOMIROV

ESIMISE ERGASTATUD SINGLETTOLEKU LASERSPEKTROSKOPIA RETINOIDIDES, DIFENUÜLPOLÜEENIDES JA β -KAROTIINIS

On uuritud madalaima ergastatud singlettseisundi S_1 spektraal-, polarisatsiooni- ja ajakarakteristikuid retinoidides, difenuülpolüeenides ja β -karotiinis ning näidatud, et uuritud polüeenides on S_1 -seisund paaris seisund. On leitud, et temperatuuril 77 ja 4,2 K lähtub β -karotiini S_2 -seisundist ülinõrk fluorestsents kvantsaagisega $<10^{-4}$ ja elueaga $<10^{-13}$ s. β -karotiini S_1 -seisundi eluiga vedellahustes ja polümeermaatriksites temperatuuril 293 ja 173 K on 10^{-11} s. $S_2 \leftarrow S_0$ ja $S_n \leftarrow S_0$ üleminekutega seotud neeldumisspektrite nihked erinevates lahustites on β -karotiini ja difenuülpolüeenide korral põhjustatud universaalsetest vastastikmõjudest molekulide vahel. Retinaali Schiffi aluse korral realiseerub spetsiifiline vastastikmõju protoonse lahustiga, mis põhjustab prootoni ülekande etanoolilt retinoidile viimase ergastatud seisundis.

Stanislav BONDAREV, Sergei BACHILO, and Sergei TIKHOMIROV

LASER SPECTROSCOPY OF THE LOW-LYING EXCITED SINGLET STATE IN RETINOIDS, DIPHENYLPOLYENES, AND β -KAROTENE

Using the methods of nanosecond and picosecond laser spectroscopy, spectral, polarization and temporal characteristics of the lowest singlet-excited state S_1 have been studied in a vision chromophore retinal, natural pigment β -carotene, diphenylpolyenes (1,4-diphenylbutadiene, 1,6-diphenylhexatriene and 1,8-diphenyloctatriene), and their analogues. Based on the spectral-polarization characteristics of two-photon-excited luminescence of retinal and retinyl acetate and of transient $S_n \leftarrow S_1$ absorption in retinoids and diphenylpolyenes, it is concluded that the lowest S_1 state is even ($1A_g^*$) in character in the investigated polyenes.

We have registered fluorescence of β -carotene occurring from an odd $S_2(1B_u^*)$ state in isopentane at 4.2 K and 77 K, and $S_n \leftarrow S_1$ absorption in different solvents. The very short lifetime of the S_2 state ($\leq 10^{-13}$ s) and extremely low fluorescence quantum yield from the latter ($\leq 10^{-4}$) are due to the effective internal conversion to the lower S_1 state, whose lifetime is 10^{-11} s in liquid solutions and polymer matrices at 293 K and 173 K. The $S_n \leftarrow S_1$ absorption in β -carotene is caused by the transition from the lowest excited singlet state $S_1(1A_g^*)$ to the higher excited state S_n that is also present in the $S_n \leftarrow S_0$ absorption spectrum.

The transient picosecond $S_n \leftarrow S_1$ absorption spectra of the Schiff base of retinal (retinal analogue bound with protein amino acid in rhodopsin and other biosystems) at 293 K undergo a significant bathochromic shift as one goes from *n*-hexane ($\lambda_{max} = 460$ nm) to ethanol ($\lambda_{max} = 575$ nm). This is attributed to practically full transition of the proton from ethanol to retinoid in the excited state.