



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**TRANSFERENCIAS MULTIEXCITÓNICAS EN LOS PIGMENTOS
FOTOSINTÉTICOS DEL COMPLEJO ANTENA DE LA BACTERIA
VERDE DEPENDIENTE DEL AZUFRE**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. GUSTAVO ISRAEL MONDRAGÓN SOLÓRZANO

DR. JOAQUÍN BARROSO FLORES

INSTITUTO DE QUÍMICA

**Ciudad de México, 2018
Diciembre**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**TRANSFERENCIAS MULTIEXCITÓNICAS EN LOS PIGMENTOS
FOTOSINTÉTICOS DEL COMPLEJO ANTENA DE LA BACTERIA VERDE
DEPENDIENTE DEL AZUFRE**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA
Q. GUSTAVO ISRAEL MONDRAGÓN SOLÓRZANO



Ciudad de México, 2018

"Lo más terrible se aprende enseguida y lo hermoso nos cuesta la vida"

Canción del Elegido, Silvio Rodríguez

Agradecimientos

- A CONACyT, por el financiamiento del proyecto 179261, y por otorgar la beca para estudios de posgrado con el número de CVU 771371
- Al Dr. Alán Aspuru-Guzik y al Dr. Takatoshi Fujita, por proporcionar la estructura del clorosoma *bchQRU*.
- A la M. en C. María Eugenia Sandoval Salinas, por la asesoría prestada para llevar a cabo el presente trabajo.
- A la Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de Información y Comunicación (DGTIC-UNAM) por el acceso a la supercomputadora "Miztli".
- Al Dr. Joaquín Barroso Flores, por la guía para llevar a cabo este trabajo.
- A mi familia y amigos, por el apoyo y la comprensión que he recibido de su parte los últimos años.

Resumen

Las transferencias energéticas en sistemas fotosintéticos son aún desconocidas, aun a pesar de que existen propuestas mecánicas, como las realizadas por Förster o Dexter. Sin embargo, pudiese ser que las transferencias energéticas sean de más de un excitón simultáneamente, como lo propone la *fisión de singuletes*. La fisión de singuletes es un mecanismo donde un excitón inicial con multiplicidad singulete se fisiona en dos excitones finales de multiplicidad triplete, dando un rendimiento del 200 %, respecto a los modelos monoexcitónicos. En este trabajo, se exploran las condiciones necesarias para que pigmentos tetrapirrólicos, como las bacterioclorofilas y bacterioclorinas utilizando a la bacterioclorina-*a* como modelo, lleven a cabo la fisión de singuletes, además de explorar la posibilidad de que dicho mecanismo ocurra en un arreglo natural, como el clorosoma *bchQRU* formado únicamente de bacterioclorofilas-*d*. A partir del análisis realizado, se encuentran las condiciones necesarias para llevar a cabo transferencias multiexcitónicas mediante fisión de singuletes en anillos tetrapirrólicos, así como la conclusión de que también un mecanismo multiexcitónico probablemente se lleve a cabo en un arreglo natural de pigmentos fotosintéticos.

Contenido

Agradecimientos	v
Resumen	vii
1 Introducción	2
2 Fotosíntesis	4
2.1 Bacterias verdes dependientes del azufre	4
2.2 Fotosistema	4
2.2.1 Centro de reacción	5
2.3 Pigmentos fotosintéticos	7
2.3.1 Clorofilas y bacterioclorofilas	8
2.3.2 Espectroscopía de anillos tetrapirrólicos.	8
2.3.3 Carotenoides	11
2.3.4 Ficobilinas y quinonas	12
3 Transferencias excitónicas	13
3.0.1 Excitones	13
3.0.2 Transiciones electrónicas	13
3.0.3 Reglas de selección	16
3.0.4 Principio de Franck-Condon	17
3.1 Mecanismo de Förster	21
3.2 Mecanismo de Dexter	23

3.3	Fisión de Singuletes	26
3.3.1	Estado multiexcitónico	27
3.4	Procesos de desactivación	29
4	Marco teórico: Cálculo de estados excitados	32
4.1	Teoría de funcionales de la densidad	32
4.1.1	Teoría de funcionales de la densidad dependiente del tiempo	34
4.2	Métodos multireferenciales	37
4.2.1	Método de espacio activo completo	38
5	Objetivos	42
5.1	Objetivo general	42
5.2	Objetivos específicos	42
6	Metodología	43
6.0.1	Selección del Espacio Activo en RAS-2SF	44
7	Resultados y discusión	45
7.1	Dímeros de bacterioclorinas- <i>a</i>	45
7.2	Clorosoma bchQRU	48
7.2.1	Monómeros de bacterioclorofilas-d	48
7.2.2	Dímeros de bacterioclorofilas-d	50
7.2.3	Cálculo ONIOM: Efecto colectivo	56
8	Conclusiones	59
9	Perspectivas	60
	Bibliografía	61

1 Introducción

La fotosíntesis es el proceso natural por el cual los organismos autótrofos obtienen los nutrientes que requieren, mediante la transformación de la energía solar a energía química.¹ El proceso se lleva a cabo en dos fases: la fase luminosa y la fase oscura. La fase luminosa es donde se lleva a cabo la recolección energética mediante la absorción de fotones por pigmentos fotosintéticos (como clorofilas, bacterioclorofilas, bacterioclorinas, clorinas) y la fase oscura es donde se lleva a cabo la síntesis de carbohidratos, lograda gracias a la transferencia excitónica desde el complejo antena hasta el centro de reacción.

Los excitones son cuasipartículas generadas por excitaciones electrónicas.² Dichas excitaciones generan pares hueco-electrón, y la resonancia en el par hueco-electrón, cuya energía asociada es la energía de excitación, es denominado excitón. El estudio de las excitaciones moleculares así como las transferencias excitónicas intermoleculares son de gran importancia para la comprensión de fenómenos que involucran una transferencia energética y electrónica, así como también en el diseño de materiales para su uso en celdas solares. Para estudiar transferencias excitónicas se han desarrollado diferentes modelos, donde la conservación del espín es un requisito para que la transferencia esté permitida, como los desarrollados por Förster³ o Dexter,⁴ capaces de explicar tanto transferencias excitónicas como sus decaimientos por fluorescencia o fosforescencia, sin embargo para explicar transferencias multiexcitónicas existen mecanismos como la fisión de singuletes.

La fisión de singuletes es un proceso fotofísico donde a partir de un excitón de multiplicidad singlete, se obtienen dos excitones finales de multiplicidad triplete⁵ mediante la

fisión del excitón inicial. El hecho de obtener dos excitones, a pesar de poseer la mitad de la energía del excitón inicial, hace de la fisión de singuletes un proceso altamente eficiente (200 %) en comparación a los que conllevan transferencias monoexcitónicas, siendo éstas del 100 %. La eficiencia de una transferencia excitónica se mide experimentalmente a través del traslape entre el espectro de absorción del donador y el espectro de emisión del aceptor: ambos se normalizan con respecto a su longitud de onda máxima, y al superponerlos existe una región de traslape, donde se calcula el área bajo la curva. Entre mayor sea el traslape, mayor es el rendimiento de la transferencia excitónica.⁶

De las radiaciones electromagnéticas que llegan a la Tierra del Sol (200-2000 nm), el 47 % tiene una longitud de onda entre 700 y 400 nm, que es donde los pigmentos fotosintéticos tienen absorciones importantes en el espectro electromagnético. Las clorofilas, como principal pigmento fotosintético, tienen una absorción limitada de radiación solar (de 3 a 4 fotones por cada 1000 pigmentos⁷). A pesar de ello, al transferir la energía de un pigmento a otro, la eficiencia energética en la transferencia excitónica está entre 70-100 %, ^{6,8} por lo que la fisión de singuletes puede ser una alternativa para explicar una eficiencia tan alta en este fenómeno natural. En el presente trabajo se estudia la fisión de singuletes en algunos pigmentos fotosintéticos, encontrando tanto las condiciones estructurales para llevar a cabo transferencias multiexcitónicas como explorando si en arreglos naturales dicho mecanismo está presente, dando como resultado que es posible que un pigmento fotosintético en un arreglo natural lleve a cabo transferencias excitónicas vía fisión de singuletes.

2 Fotosíntesis

La fotosíntesis es el proceso bioquímico donde la energía que un organismo absorbe a través de la radiación solar en el espectro visible, ultravioleta cercano e infrarrojo cercano se transforma en energía química aprovechable por el organismo para llevar a cabo funciones biológicas. Los organismos que llevan a cabo la fotosíntesis son las plantas, algas y algunas bacterias como las bacterias verdes y las bacterias púrpuras.^{1,8}

2.1. Bacterias verdes dependientes del azufre

Las bacterias verdes dependientes del azufre son un conjunto de bacterias autótrofas capaces de llevar a cabo la fotosíntesis anoxygenica (libre de oxígeno), tomando como sustrato al sulfuro de hidrógeno.^{9,10} Estas bacterias han sido el centro de estudio en bioquímica y fotoquímica con la finalidad de entender mejor cómo se lleva a cabo la fotosíntesis a nivel molecular, ya que, a diferencia de otros organismos fotosintéticos, el centro de reacción que poseen es más sencillo que el de organismos más grandes, como las plantas.

2.2. Fotosistema

Un fotosistema es la unidad estructural donde se lleva a cabo la fotosíntesis en un organismo. Es un conjunto de *centros de reacción*. Estos fotosistemas están localizados en la membrana de los cloroplastos.¹¹ Existen fotosistemas compuestos de un solo centro de reacción, como los existentes en las bacterias verdes dependientes del azufre así como de múltiples centros, como en cianobacterias o plantas.

2.2.1. Centro de reacción

Los centros de reacción de los complejos fotosintéticos están comprendidos por un complejo antena y un sitio catalítico.^{12,13} En las bacterias verdes dependientes del azufre (como *Prosthecochloris aestuarii* o *Chlorobaculum tepidum*), su centro de reacción contiene un complejo antena compuesto por clorosomas,¹⁴ un complejo proteico que dirige la energía captada por el complejo antena, denominado complejo Fenna-Matthews-Olson, y el sitio catalítico donde lleva a cabo todo el proceso químico de conversión de materia inorgánica en compuestos aprovechables para su metabolismo.

Complejo Fenna-Matthews-Olson

El complejo Fenna-Matthews-Olson (o FMO, por los investigadores que lo descubrieron) es un complejo conformado por un trímero de proteínas que, en su conformación de barril- β cada una de estas subunidades encierra a siete bacterioclorofilas-*a* (ver figura 2-1). Dicha subunidad fue identificada por primera vez por John Olson y colaboradores,¹⁵ y su estructura fue elucidada mediante difracción de rayos X de monocristal por Roger Fenna y Brian Matthews.¹⁶ Este complejo cumple la función de un *complejo antena periférico*, es decir, su función es transferir la energía que el complejo antena absorbe de la luz solar al centro de reacción.⁶

El complejo FMO es el complejo fotosintético más estudiado desde su descubrimiento, gracias a su estudio se ha logrado una mejor comprensión de cómo ocurren las migraciones excitónicas en pigmentos fotosintéticos. Previamente en nuestro grupo de trabajo se realizaron estudios sobre migración multiexcitónica en este complejo, sin embargo los resultados indicaron que el mecanismo de transferencia energética llevado a cabo en este trimero es monoexcitónico.¹⁷

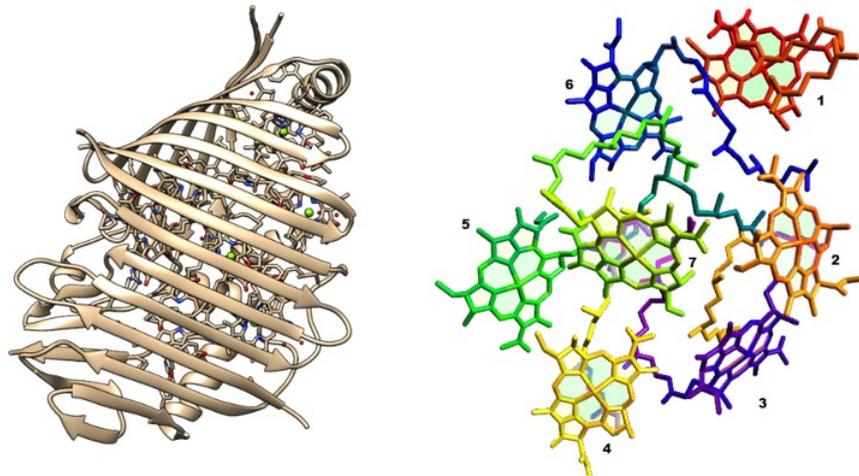


Figura 2-1: Complejo FMO de la bacteria *Chlorobaculum tepidum*. **Izquierda**, subunidad del complejo FMO. **Derecha**, arreglo de las siete bacterioclorofilas-a dentro de la subunidad, tomando en cuenta la numeración dada por Fenna y Matthews. Tomado del PDB 4BCL.

Clorosomas

Un clorosoma es una estructura que compone al complejo antena del fotosistema de la bacteria verde dependiente del azufre.¹⁴ Son estructuras que, a diferencia de otros complejos antena donde los pigmentos fotosintéticos interactúan directamente con estructuras proteicas, se conforman mediante interacciones entre pigmentos fotosintéticos, como bacterioclorofilas *-c*, *-d* o *-e* y carotenoides.^{6,18} El fotosistema de una bacteria verde dependiente del azufre como *Chlorobaculum tepidum* se conforma por, ya dicho antes, un conjunto de clorosomas como complejo antena, el complejo FMO como complejo antena periférico y el centro de reacción donde se lleva a cabo la fase oscura.

Las bacterias verdes dependientes del azufre viven en condiciones donde la luz solar es baja, siendo los clorosomas capaces de absorber dicha energía mejor que cualquier otro complejo antena.⁶ Esto los convierte en el complejo antena más eficiente que existe hasta ahora.¹⁹

Clorosoma bchQRU

En 2009, el equipo de Swapna Ganapathy¹⁹ pudo elucidar la estructura de un clorosoma mediante resonancia magnética nuclear y criomicroscopía electrónica. Usaron una cepa de *Chlorobaculum tepidum*, una bacteria verde dependiente del azufre, induciendo una triple mutación para obtener una estructura toroidal compuesta por bacterioclorofilas-*d*. Esta estructura fue nombrada *bchQRU* (ver figura 2-2), debido a los genes inhibidos. Consta de 600 bacterioclorofilas-*d* autoensambladas en un arreglo *syn-anti*.

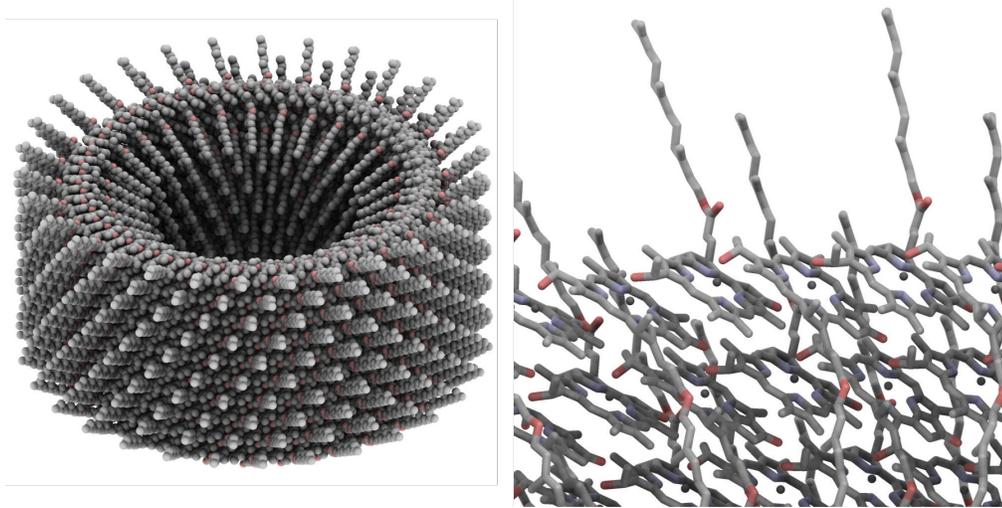


Figura 2-2: Clorosoma *bchQRU*. A la derecha se muestra con detalle el arreglo molecular de bacterioclorofilas-*d*. Los átomos de Hidrógeno se omiten para mayor claridad.

2.3. Pigmentos fotosintéticos

Los pigmentos fotosintéticos son moléculas presentes en los organismos capaces de realizar fotosíntesis. Su función es absorber y transferir la energía solar hacia el sitio catalítico. Dichos pigmentos tienen la peculiaridad de tener absorciones amplias en la región visible y ultravioleta cercano del espectro electromagnético, siendo ésta la energía que llega a la Tierra.¹¹ Se pueden catalogar de diferentes formas: los derivados de macrociclos tetrapirrólicos como las clorofilas y bacterioclorofilas, moléculas lineales derivadas de los isoprenoides como los carotenoides, estructuras lineales derivadas de tetrapirroles como

las ficobilinas y derivados de fenoles oxidados, como las quinonas.

2.3.1. Clorofilas y bacterioclorofilas

Los principales pigmentos fotosintéticos, por su abundancia, son las clorofilas y las bacterioclorofilas.^{12,20} Estos pigmentos tienen una absorción amplia en la región azul y rojo del espectro electromagnético visible, llegando a extenderse en ocasiones al ultravioleta cercano²¹ (ver tabla 2-1).

Tabla 2-1: Absorciones más importantes correspondientes a los momentos de transición B y Q de cada clorofila y bacterioclorofila en el espectro electromagnético UV-visible. Datos tomados de.²²

Pigmento	B_x (nm)	B_y (nm)	Q_x (nm)	Q_y (nm)
<i>Chl-a</i>	430	409	616	661
<i>Chl-b</i>	429	453	593	642
<i>Chl-c*</i>	~ 450	—	~ 580	626
<i>Chl-d</i>	446	391	638	686
<i>BChl-a</i>	392	357	574	771
<i>BChl-b</i>	408	369	579	795
<i>BChl-c</i>	432	412	624	600
<i>BChl-d</i>	425	405	611	650
<i>BChl-e</i>	459	435	594	646
<i>BChl-g</i>	405	365	565	767

* Las absorciones de la *Chl-c* son un promedio de las señales de las clorofilas *Chl-c*₁, *Chl-c*₂ y *Chl-c*₃

2.3.2. Espectroscopía de anillos tetrapirrólicos.

El espectro de absorción Ultravioleta-visible de un compuesto porfirínico cuenta con dos bandas de absorción, una en la región entre 380-420 nm, denominada banda de Soret o B, y otra en la región entre 500-800 nm, denominada Q.²³ Conforme la simetría de un anillo

porfirínico se reduce (producto de posibles reducciones químicas en dobles enlaces de la estructura), pueden aparecer hasta dos bandas en la región de Soret y dos bandas en la región Q. Esto fue explicado por Gouterman²⁴ quien, a finales de la década de 1950 formuló una teoría para explicar las transiciones electrónicas en estos macrociclos, donde mediante una combinación entre la teoría de Hückel y la teoría de Interacción de Configuraciones reproduce los espectros de absorción de dichos derivados porfirínicos, y describiendo los momentos dipolares de transición asociados a las absorciones mostradas en el espectro UV-Visible.

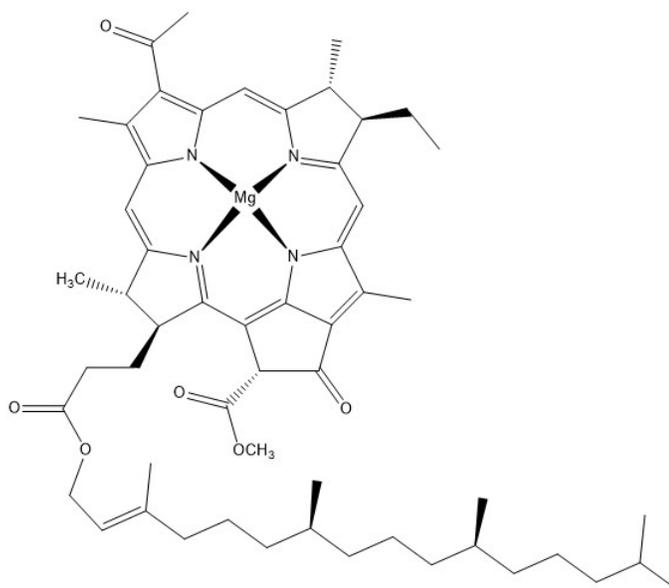


Figura 2-3: Estructura molecular de la bacterioclorofila-a.

Los anillos tetrapirrólicos presentan cuatro momentos de transición: B_x y B_y , asociados a la banda de Soret, y Q_x y Q_y , asociados a las bandas Q. Estos momentos de transición fueron obtenidos por Gouterman y fueron nombrados de esta forma debido a la polarización que presentan: localizando los momentos de transición sobre los ejes x y y , los momentos dipolares de transición B_x y Q_x se polarizan sobre el eje x y los momentos dipolares de transición B_y y Q_y se polarizan sobre el eje y .^{6,22} Para comprender migraciones excitónicas en estos pigmentos fotosintéticos se estudian las bandas Q, y el momento de transición Q_y es cercano al momento dipolar (ver figura 2-4). Previamente se ha modelado que las

transferencias excitónicas se llevan a cabo gracias al acoplamiento de momentos dipolares,^{3,4} por lo que el momento de transición Q_y es el de principal interés para comprender estos fenómenos fotoquímicos.

Las clorofilas y bacterioclorofilas, estructuralmente, se componen de dos centros: el anillo tetrapirrólico ya antes mencionado y una cadena lateral alifática. Dicha cadena lateral puede ser un fitilo, farnesilo o geranilgeranilo, nombres provenientes de los alcoholes respectivos fitol, farnesol y geranilgeraniol^{21,22} (ver figura 2-5). Dichas cadenas laterales no presentan conjugación π , y se encuentran unidas a las clorofilas y bacterioclorofilas mediante un enlace de tipo éster. Al carecer de dicha cadena lateral, el nombre del pigmento es una *clorina*, si viene de una clorofila, o una *bacterioclorina*, si viene de una bacterioclorofila. Por ejemplo, en las bacterioclorofilas-*a* la cadena lateral es el fitilo, mientras que en las bacterioclorofilas-*d* es el farnesilo.

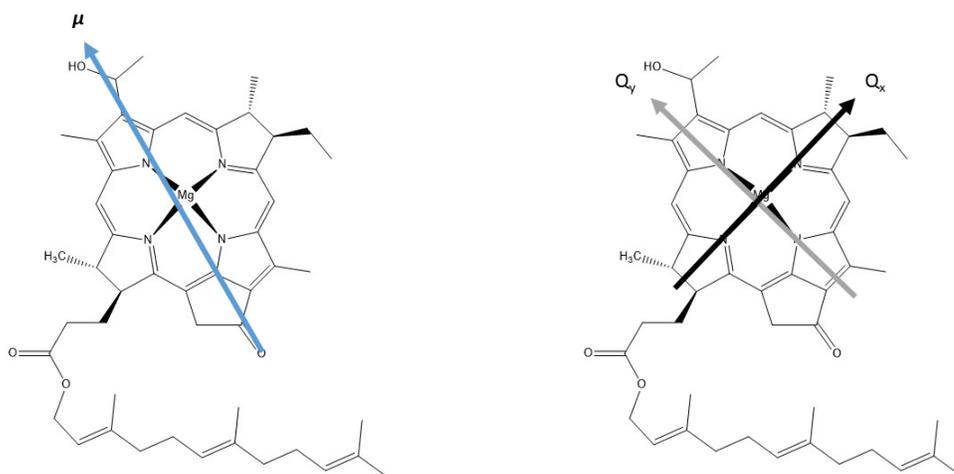


Figura 2-4: *Izquierda:* Momento dipolar en una bacterioclorofila. *Derecha:* Momentos de transición Q . Si superponemos las estructuras, el momento dipolar es cercano al momento de transición Q_y .

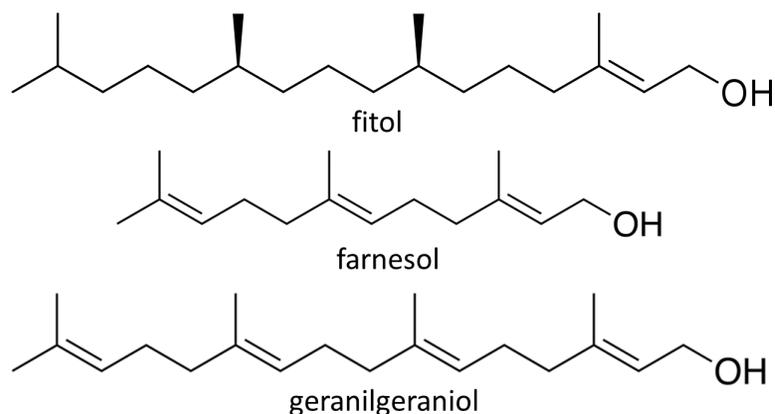


Figura 2-5: Estructura química del fitol, farnesol y geranylgeraniol.

2.3.3. Carotenoides

Los carotenoides son estructuras lineales que presentan enlaces π conjugados (ver figura 2-6).²⁵ Estas estructuras son el segundo pigmento fotosintético más abundante después de las clorofilas y las bacterioclorofilas. Estos pigmentos se caracterizan por tener absorciones amplias en la región azul del espectro visible (400-550 nm). Estos compuestos también pueden formar agregados moleculares, sin embargo se encuentran en conjunto con bacterioclorofilas y clorofilas y rara vez componen un fotosistema. Además de absorciones energéticas importantes, los carotenoides participan en la fotoprotección de los centros de reacción.

La fotoprotección en un fotosistema consiste tanto en la neutralización de especies reactivas, como radicales libres que se producen mediante excitaciones electrónicas, como en la disipación de energía para evitar que dichas especies reactivas sean generadas. Un ejemplo de fotoprotección es la desactivación de oxígeno singlete, una especie altamente reactiva generada durante la fotosíntesis que es producida cuando una molécula de oxígeno alcanza su primer estado excitado. La energía de este estado excitado es transferida a un carotenoide, que disipará la energía y llegará a su estado basal mediante intersecciones cónicas.^{11,25}

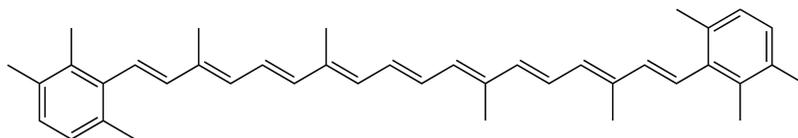


Figura 2-6: Estructura π -conjugada de un carotenoide.

Cabe destacar que los carotenoides son el único pigmento fotosintético donde se ha demostrado experimentalmente que puede llevar a cabo transferencias excitónicas mediante fisión de singuletes.⁵

2.3.4. Ficobilinas y quinonas

Tanto las quinonas como las ficobilinas son los pigmentos fotosintéticos menos abundantes.¹² Sus funciones no están limitadas a transferencias de energía debido a que las absorciones en el espectro UV-visible son menores al resto de los pigmentos fotosintéticos ya mencionados. Las ficobilinas son grupos prostéticos en proteínas que absorben energía del resto de los pigmentos fotosintéticos, mientras que las quinonas tienen el papel de transferir electrones hacia el sitio catalítico de los fotosistemas.

3 Transferencias excitónicas

En fenómenos naturales como la fotosíntesis, así como en ciencia de materiales y diseño de fotovoltaicos es importante la comprensión y el estudio del modo en el que la energía solar absorbida es transformada en energía química, como la fotosíntesis, o en electricidad, como en materiales fotovoltaicos,^{4,26} para lo cual existen diversas teorías y modelos que explican estos fenómenos a través de mecánica cuántica.

Bajo la necesidad de explicar cómo se absorbe la radiación para generar *estados excitados* y también cómo se transfieren estos entre especies químicas, se propone la definición de *excitón*.

3.0.1. Excitones

Un excitón se define como una cuasipartícula resultante de un estado resonante entre un electrón excitado y el hueco que éste genera.² Dicho excitón *se transfiere* a una especie vecina, o bien, *se relaja*, dando lugar al estado basal inicial.

El concepto de excitón fue mencionado por primera vez por Frenkel en 1931,²⁷ quien hace un análisis sobre un cristal y la dirección en que una onda absorbida se transfiere de una especie donadora a otra aceptora. Este concepto ha sido utilizado para el estudio de propiedades fotofísicas tanto de compuestos como de materiales.

3.0.2. Transiciones electrónicas

Las transiciones electrónicas son definidas como un cambio de estado cuántico de los electrones. Dichos cambios de estado son provocados por interacción entre los electrones

y radiaciones electromagnéticas de ciertas frecuencias, tal como la radiación Ultravioleta o la región visible del espectro electromagnético.^{28,29}

Las transiciones electrónicas estudiadas son derivadas a partir de una transición de tipo dipolo eléctrico.²⁹ Para ello, se propone un modelo de oscilador armónico unidimensional utilizando la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} kx + e\epsilon x \right) \Psi(x, t) = i\hbar \frac{\partial \Psi(x, t)}{\partial t}, \quad (3-1)$$

donde se toma en cuenta la energía potencial descrita por la transición unidimensional de una partícula con carga e inducida a través de un campo eléctrico oscilatorio unidimensional ϵ . Para esta ecuación se propone una solución por separación de variables:

$$\Psi(x, t) = c_0 \Psi_0(x, t) + c_1 \Psi_1(x, t) = c_0 \psi_0(x) \exp \left[\frac{-iE_0 t}{\hbar} \right] + c_1 \psi_1(x) \exp \left[\frac{-iE_1 t}{\hbar} \right], \quad (3-2)$$

donde E_0 y E_1 corresponden a los eigenvalores de Ψ_0 y Ψ_1 , siendo estas funciones, a su vez, los que describen a los estados entre los que la transición electrónica se lleva a cabo. Para $t = 0$, tenemos un estado estacionario en el estado basal, por lo que los valores de los coeficientes serían $c_0 = 1$ y $c_1 = 0$ en ese instante. Esto quiere decir que, al realizarse la transición electrónica, tanto c_0 como c_1 están en función del tiempo.

Para esta transición electrónica, se asume que el conjunto de funciones Ψ_0 y Ψ_1 es ortogonal.

Al sustituir la ecuación 3-2 en la ecuación 3-1, multiplicar por Ψ_1^* por ambos lados e integrar sobre todo el espacio, resulta la siguiente ecuación:

$$\epsilon \int_{-\infty}^{\infty} e x (c_0 \Psi_1^* \Psi_0 + c_1 \Psi_1^* \Psi_1) dx = i\hbar \frac{dc_1}{dt}, \quad (3-3)$$

Donde $\epsilon = (1/2)\epsilon_0(e^{2\pi i\nu t} + e^{-2\pi i\nu t})$, siendo ν la frecuencia de oscilación de la transición electrónica. La solución mostrada la ecuación 3-2 también es válida en la ecuación 3-3. Entonces, se sustituye en 3-3 junto con ϵ y despejando a $\frac{dc_1}{dt}$ se obtiene lo siguiente:

$$\frac{dc_1}{dt} = \frac{\epsilon_0}{2i\hbar}(e^{2\pi i\nu t} + e^{-2\pi i\nu t})(e^{i(E_1-E_0)t/\hbar}) \int_{-\infty}^{\infty} ex\psi_1^*\psi_0 dx, \quad (3-4)$$

donde $\int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* ex\psi_0 dx = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_1^* \mu\psi_0 dx$ es denominada *integral de momento de transición*, también representada como M_{01} , entre el estado $v = 0$ y $v = 1$.

Integrando a c_1 y multiplicando por c_1^* resulta la siguiente expresión:

$$c_1^*c_1 = \frac{\epsilon_0^2 M_{01}^2 \sin^2[(E_1 - E_0 - h\nu)t/2\hbar]}{(E_1 - E_0 - h\nu)^2}. \quad (3-5)$$

Ahora bien, estas transiciones, si bien son de un estado Ψ_0 a un estado Ψ_1 , experimentalmente las absorciones de energía se dan a lo largo de una serie de frecuencias. Debido a esto, se puede integrar en todo el intervalo de frecuencias desde $\nu = 0$ hasta $\nu = \infty$, resultando en:

$$c_1^*c_1 = \frac{\epsilon_0^2 M_{01}^2 t}{4\hbar^2}. \quad (3-6)$$

Y sabiendo que el coeficiente c_1 tiene dependencia del tiempo, al derivar conforme al tiempo 3-6, tenemos:

$$\frac{d(c_1^*c_1)}{dt} \propto \epsilon_0^2 M_{01}^2, \quad (3-7)$$

que significa que la población de las transiciones electrónicas son proporcionales a la intensidad de la radiación incidente. Cabe denotar también la dependencia en la integral de momento de transición, aspecto importante que se discute a través de las reglas de selección.

3.0.3. Reglas de selección

Para que una transición electrónica, fenómeno necesario para llevar a cabo una transferencia excitónica, se lleve a cabo, se requiere cumplir una serie de reglas denominadas *reglas de selección*.^{4,28} Estas reglas son consecuencia de la simetría de los estados involucrados en las transiciones electrónicas, y derivado de esto, permiten explicar la posibilidad de que una transición pueda llevarse a cabo. La ortogonalidad de las funciones que describen a cada estado involucrado entre las transiciones no es un parámetro que indique que dichas transiciones son posibles.

Toda transición electrónica cuya intensidad sea cero es una *transición prohibida*, mientras que toda transición con una intensidad diferente de cero es una *transición permitida*. Al igual que en el estudio de transiciones electrónicas, se asume una transición a partir de un dipolo eléctrico *variable*. Retomando la integral de momento de transición que se obtuvo en 3-4, el término $\mu = ex$ no puede salir de la integral. Si fuese una constante, entonces la transición electrónica sería prohibida por la ortogonalidad de las funciones.

Si el producto directo $\Gamma_0 \otimes \Gamma_\mu \otimes \Gamma_1$, donde Γ_μ es la representación irreducible del operador de momento de transición, y Γ_0 y Γ_1 son las representaciones irreducibles del estado fundamental y el estado excitado, respectivamente, contiene la representación irreducible totalmente simétrica del grupo puntual, entonces la transición electrónica entre los estados que describen las representaciones irreducibles Γ_0 y Γ_1 está permitida.

Las funciones que describen a los estados basal y excitado pueden descomponerse en una función orbital y una función de espín donde el operador de transición no está involucrado, por lo que la integral resultante es independiente de la integral de momento de transición:

$$M_{ij} = \int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^* \mu \psi_j dx = \int_{-\infty}^{\infty} \phi_i^* \sigma_i^* \mu \phi_j \sigma_j dx = \sigma_i^* \sigma_j \int_{-\infty}^{\infty} \phi_i^* \mu \phi_j dx \quad (3-8)$$

Ahora bien, integramos a las funciones σ_i^* y σ_j , que son funciones de espín

$$M_{ij} = \int_{-\infty}^{\infty} \sigma_i^* \sigma_j d\tau \int_{-\infty}^{\infty} \phi_i^* \mu \phi_j dx \quad (3-9)$$

Debido a la ortogonalidad de la integral de espín, M_{ij} se reduce en una función dependiente de la delta de Kronecker, es decir, si $i \neq j$ en las funciones correspondientes del espín electrónico, por ortogonalidad, se desvanecen, y a su vez, todos los términos de la integral, siendo ésta la *regla de selección de espín*:

$$M_{ij} = \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int_{-\infty}^{\infty} \phi_i^* \mu \phi_j dx \quad (3-10)$$

Ahora, si la integral correspondiente a los términos orbitales se desvanece, a su vez se desvanecen todos los términos de la derecha de la ecuación, siendo ésta la *regla de selección orbital*. Aunque una transición electrónica esté permitida por espín, puede ser prohibida por términos orbitales, dando lugar a una *transición prohibida*.

Ya remarcado que la conservación del espín es necesaria para considerar una transición como permitida, existen transiciones que, aunque prohibidas por espín, se llevan a cabo experimentalmente.

3.0.4. Principio de Franck-Condon

Las transiciones electrónicas pueden describirse como *transiciones verticales*, haciendo referencia a una excitación electrónica donde la molécula no presenta vibraciones, sin embargo, existen *excitaciones vibrónicas* (ver figura 3-1), donde existen cambios en los estados electrónicos y vibracionales de la molécula simultáneamente.^{28,30,31} El principio de Franck-Condon, que nos dice que *la intensidad de una transición electrónica será más grande entre mayor sea el traslape de las funciones de onda vibracionales*, esto descrito mediante una integral denominada *factor de Franck-Condon*. Nos ayuda en la explicación de las excitaciones vibrónicas, así como también poder predecir qué tan intensas pueden ser.

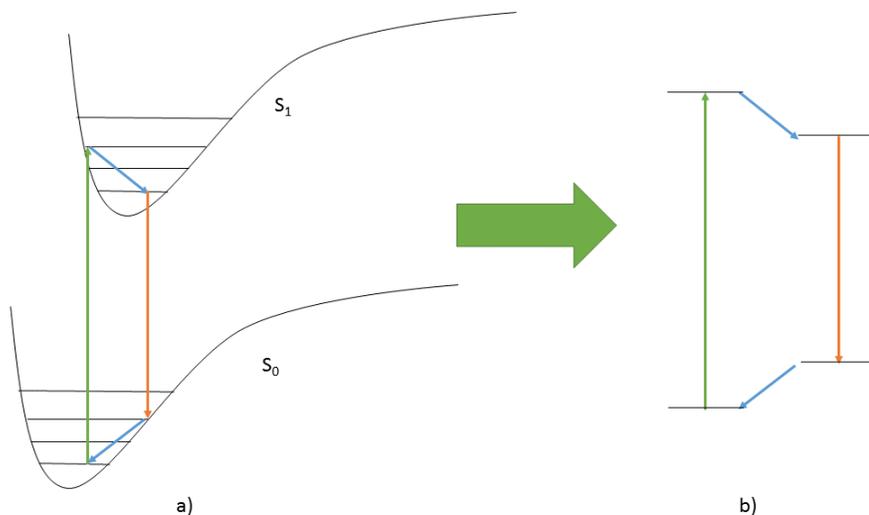


Figura 3-1: Esquema que ilustra el principio de Franck-Condon. a) representa a dos estados: el estado fundamental S_0 y el estado excitado S_1 , las flechas verdes representan la absorción energética para alcanzar el estado excitado. Las flechas naranjas representan el decaimiento por fluorescencia, y las flechas azules representan las relajaciones no radiativas, o vibracionales, en el sistema. También se puede representar mediante b), un diagrama de Jablonski que sólo representa los estados basal y excitado.

Aproximación de Born-Oppenheimer

El principio de Franck-Condon hace uso de la aproximación de Born-Oppenheimer^{28,32} donde se toma en cuenta que la función de onda que describe el sistema está compuesta de funciones de onda nucleares y electrónicas, asumiendo que las funciones son separables:

$$\hat{H} |\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})\rangle = E |\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})\rangle, \quad (3-11)$$

donde:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_e \hat{\nabla}_e^2 - \frac{1}{2} \sum_N \hat{\nabla}_N^2 + \sum_{i < j} \frac{1}{r_{e_i e_j}} - \sum_{e, N} \frac{Z_N}{r_{eN}} + \sum_{i < j} \frac{Z_{N_i} Z_{N_j}}{r_{N_i N_j}}, \quad (3-12)$$

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \Phi(\mathbf{R}) \phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}), \quad (3-13)$$

Donde la ecuación 3-12 es el Hamiltoniano donde se incluye la energía cinética electrónica (\hat{V}_e^2), la energía cinética de los núcleos (\hat{V}_N^2), las interacciones interelectrónicas ($\frac{1}{r_{e_i r_{e_j}}}$), las interacciones núcleo-electrón ($\frac{Z_N}{r_{eN}}$) y las interacciones internucleares ($\frac{Z_{N_i} Z_{N_j}}{r_{N_i N_j}}$), y en la ecuación 3-13 la función de onda que involucra las coordenadas nucleares, \mathbf{R} , y las coordenadas electrónicas, \mathbf{r} , en dos funciones de onda, una función completamente nuclear, $\Phi(\mathbf{R})$ y otra función electrónica que depende paraméricamente de las coordenadas nucleares, $\phi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$.

El término nuclear $\Phi(\mathbf{R})$, al depender de las coordenadas nucleares, se asocia con las vibraciones moleculares por lo que podemos también etiquetarlo como $\Phi_v(\mathbf{R})$, mientras que la función dependiente del electrón $\phi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ puede descomponerse en dos: recordemos que una función de onda electrónica tiene un componente orbital, además de un componente que describe el comportamiento magnético del electrón, la función de espín, por lo que esta función de onda electrónica se puede representar, en una aproximación no relativista, como resulta en la mayoría de pigmentos libres de metales pesados y compuestos orgánicos como:

$$\phi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})\phi_s(\sigma), \quad (3-14)$$

donde $\phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ es la función de onda electrónica y $\phi_s(\sigma)$ la función de espín. Esta serie de suposiciones nos permiten resolver la ecuación de Schrödinger a través de la aproximación de Born-Oppenheimer. A través de esta aproximación, se establece el concepto de molécula en la ecuación de Schrödinger que, a su vez, permiten entender procesos como los involucrados en el principio de Franck-Condon.

Factor de Franck-Condon

Para describir el principio de Franck-Condon se hace uso de la aproximación de Born-Oppenheimer, en específico de la separación de la función de onda que se obtuvo en las ecuaciones 3-13 y 3-14. Tomamos la integral de momento de transición que previamente se obtuvo al escribir las reglas de selección, en la ecuación 3-8, donde el operador de

momento dipolar puede descomponerse en un momento dependiente de las coordenadas nucleares y otro dependiente de las coordenadas electrónicas:

$$\hat{\mu} = \hat{\mu}_N + \hat{\mu}_e. \quad (3-15)$$

Se sustituye a las ecuaciones 3-15, 3-14 y 3-13 en la ecuación 3-8, tenemos:

$$M = \int \Phi_{v'}(\mathbf{R})^* \phi_{e'}(\mathbf{r}, \mathbf{R})^* \phi_{s'}(\sigma)^* (\hat{\mu}_N + \hat{\mu}_e) \Phi_v(\mathbf{R}) \phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \phi_s(\sigma) d\tau \quad (3-16)$$

Al separar en términos nucleares y electrónicos, se obtiene la siguiente expresión:

$$\begin{aligned} M &= \int \Phi_{v'}(\mathbf{R})^* \phi_{e'}(\mathbf{r}, \mathbf{R})^* \phi_{s'}(\sigma)^* \hat{\mu}_N \Phi_v(\mathbf{R}) \phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \phi_s(\sigma) d\tau + \\ &\int \Phi_{v'}(\mathbf{R})^* \phi_{e'}(\mathbf{r}, \mathbf{R})^* \phi_{s'}(\sigma)^* \hat{\mu}_e \Phi_v(\mathbf{R}) \phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \phi_s(\sigma) d\tau \\ &= \int \Phi_{v'}(\mathbf{R})^* \hat{\mu}_N \Phi_v(\mathbf{R}) d\tau \int \phi_{e'}(\mathbf{r}, \mathbf{R})^* \phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) d\tau \int \phi_{s'}(\sigma)^* \phi_s(\sigma) d\tau + \\ &\int \Phi_{v'}(\mathbf{R})^* \Phi_v(\mathbf{R}) d\tau \int \phi_{e'}(\mathbf{r}, \mathbf{R})^* \hat{\mu}_e \phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) d\tau \int \phi_{s'}(\sigma)^* \phi_s(\sigma) d\tau \end{aligned} \quad (3-17)$$

En la ecuación 3-17, el término $\int \phi_{e'}(\mathbf{r}, \mathbf{R})^* \phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) d\tau$ se desvanece, asimismo se desvanece todo el primer término nuclear. Esto ocurre debido a que el estado electrónico $\phi_{e'}(\mathbf{r}, \mathbf{R})^*$ no se traslapa con el estado electrónico $\phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R})$. Recordemos que esta ecuación, separable gracias a que en ambos términos dependen sólo paramétricamente de las coordenadas nucleares dejando a la ecuación 3-17 de la siguiente forma:

$$M = \int \Phi_{v'}(\mathbf{R})^* \Phi_v(\mathbf{R}) d\tau \int \phi_{e'}(\mathbf{r}, \mathbf{R})^* \hat{\mu}_e \phi_e(\mathbf{r}, \mathbf{R}) d\tau \int \phi_{s'}(\sigma)^* \phi_s(\sigma) d\tau \quad (3-18)$$

siendo, la primera integral, el factor de Franck-Condon, la segunda integral la regla de selección orbital ya mencionada, y la tercera integral la regla de selección de espín.

Ya mencionado antes, estas reglas no son estrictas: una transición puede estar permitida por la regla de selección orbital, pero puede estar prohibida por regla de selección de espín, o viceversa. La medida de la intensidad, I , de una excitación más común es el coeficiente de extinción molar, ϵ :

$$I = \int_0^{\infty} \epsilon(\nu) d\nu, \quad (3-19)$$

lo que se interpreta como el área bajo la curva del gráfico de ϵ vs el número de onda, ν , que a su vez es proporcional al cuadrado de la integral descrita en la ecuación 3-8.

Una cantidad adimensional que sirve para medir la intensidad de una transición electrónica es la *fuerza del oscilador*, dada por:

$$f = 4,33 \times 10^{-9} \int_0^{\infty} \epsilon(\nu) d\nu \sim 4,33 \times 10^{-9} \int_0^{\infty} \left(\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^* \mu \psi_j d\tau \right)^2, \quad (3-20)$$

que representa al radio del coeficiente de absorción observado e integrado para un solo electrón en un potencial armónico tridimensional bien comportado.²⁸ Este valor está normalizado, por lo que el máximo valor para una transición permitida de f es la unidad. Además, también se considera la interpretación de que la fuerza del oscilador da la probabilidad de que una transición electrónica se lleve a cabo.

3.1. Mecanismo de Förster

Después de que Frenkel publicara su teoría de formación de excitones en 1931, Theodor Förster propuso su teoría basada en el estudio del oscilador armónico clásico, sin perder de vista el aspecto mecánico cuántico en sus conclusiones.³ En su teoría, establece que el momento de transición entre estados electrónicos de una molécula es paralelo al momento dipolar. Asimismo propuso también un modelo para calcular el tiempo de fluorescencia asociado a cierto estado excitado. El mecanismo de Förster es, en resumen, una transferencia monoexcitónica mediada por la interacción entre momentos dipolares de transición de un aceptor y de un donador, y que debido a que las interacciones intermoleculares predominantes son las fuerzas de Van Der Waals, la migración del excitón será mediante una transferencia meramente energética, sin intercambio electrónico (ver figura 3-2).

Este modelo es válido para sistemas moleculares cuya distancia es entre sí en un intervalo de entre 10 y 100 Å, tomando en cuenta una solución concentrada ($> 10^{-6}\text{M}$), y proponiendo interacciones derivadas de momentos dipolares. Estos acoplamientos dipolo-dipolo, y sin tomar en cuenta modelos de transferencia de carga, en un principio, con excitones de multiplicidad triplete.

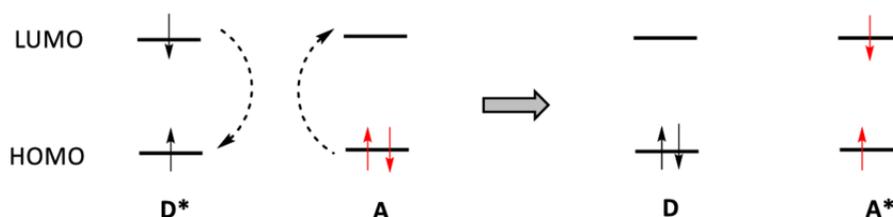


Figura 3-2: Esquema de una transferencia excitónica mediante el mecanismo de Förster.

El modelo idealizado de Förster implica que la interacción en la solución es de molécula de soluto a otra molécula de soluto, siendo inerte el disolvente en estas transiciones electrónicas. También explica el decaimiento de un estado excitado a través de la emisión de energía en una longitud de onda distinta a la asociada a la absorción energética, fenómeno conocido como *fluorescencia*.

La transferencia energética de Förster, ya mencionado antes, se da gracias a un acoplamiento de los momentos dipolares de la especie aceptora y de la especie donadora. De esta forma, mientras una molécula donadora a se relaja, la molécula aceptora b se excita, la ecuación que describe este modelo es:

$$V_{ab} = f \int \rho_a(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \rho_b(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (3-21)$$

donde $\rho_n(\mathbf{r}_i)$ representa a la densidad electrónica de transición de la n -ésima molécula, y \mathbf{r} representa la localización en el espacio de cada molécula. f es el *factor de la ley de Coulomb*, siendo representado como $f = \frac{1}{\epsilon}$, donde ϵ hace referencia a la constante dieléctrica en el modelo de Förster, sin embargo en modelos con aproximaciones más certeras varía

dependiendo del modelo estudiado. Cabe recordar que, si bien el factor de Coulomb nace de tratar al sistema como un sistema mecánico clásico, las densidades electrónicas de transición, construidas a partir de un producto de funciones de onda en estado basal y excitado, tienen un componente de espín para su tratamiento mecánico cuántico:

$$\rho_n(\mathbf{r}_i) = \int \phi_b(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \phi_e^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \int \phi_b(s) \phi_e(s)^* ds. \quad (3-22)$$

Al estudiar transferencias excitónicas y proponer modelos, se requiere que, además de proponer la transferencia, se proponga un modelo cinético. Para ello, la constante de rapidez en el modelo de Förster está descrita por:

$$k_{a \rightarrow b} = \frac{2\pi}{\hbar} |V_{ab}|^2 \int_{-\infty}^{\infty} D_a(\omega) D_I(\omega) d\omega, \quad (3-23)$$

donde los términos $D_a(\omega)$ y $D_I(\omega)$ hacen referencia a la absorbancia del aceptor y la emisión del donador en función de las frecuencias a las que éstas se llevan a cabo (ω). De esto se obtiene algo importante: para que exista transferencia energética mediante el mecanismo propuesto por Förster debe existir un traslape entre los espectros de absorción del aceptor y de emisión del donador. A esta zona de traslape se le conoce como *traslape espectral* (ver figura 3-3).

El nexa entre la fluorescencia y las transferencias excitónicas recayendo en una teoría unificada es debido en gran parte a Förster, siendo una teoría usada a la fecha para explicar fenómenos de absorción y transferencia entre pigmentos, sin embargo no es el único modelo. Förster contemplaba un modelo tanto como gas como en una solución, sin embargo al tratar modelos cristalinos la teoría se limita. En este punto otra teoría es necesaria para explicar, por ejemplo, la fosforescencia. David Dexter desarrollaría un modelo para lograr esta comprensión en sólidos.

3.2. Mecanismo de Dexter

En 1953, David L. Dexter propuso una extensión a la teoría propuesta anteriormente por Förster, quien propone ahora transferencias excitónicas en estado sólido.⁴ Dentro de este

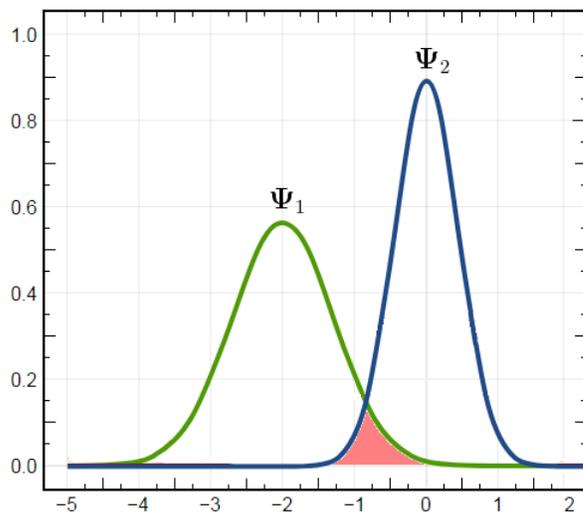


Figura 3-3: Traslape espectral (en rosa) entre un estado Ψ_1 que representa la absorción y un estado Ψ_2 que representa la emisión de energía de dos moléculas.

arreglo, Dexter asume que existen especies donadoras con una determinada capacidad de absorción energética a los que denomina *sensibilizadores* que, mediante transferencias excitónicas, esta energía absorbida es transferida hacia el aceptor.

Dexter usó las reglas de selección orbital y de espín para explicar un mecanismo de transferencia de carga, sin embargo defendió que las transiciones electrónicas no siguen siempre las reglas de selección ya que, moléculas con multiplicidad singulete pueden llevar a cabo transiciones $S_0 \rightarrow T_1$. Mientras que el mecanismo de Förster explica transiciones a largo alcance donde la migración del excitón es meramente energética, Dexter establece un modelo donde intervienen las relajaciones no radiativas del donador y del aceptor, y la migración excitónica conlleva una transferencia energética y un intercambio electrónico entre el donador y el aceptor (ver figura 3-4), donde las distancias donador-aceptor son menores a 100 Å.

Dexter describió la probabilidad de transferencia mediada por el mecanismo que el pro-

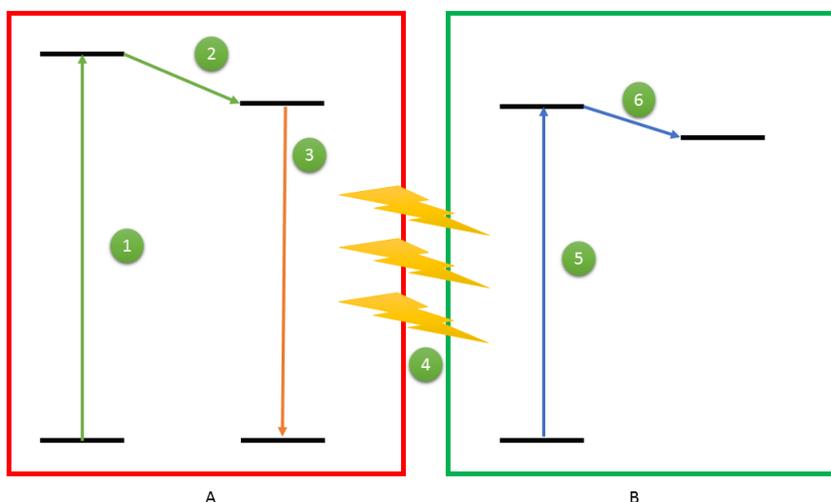


Figura 3-4: Diagrama de Jablonski representando el mecanismo de Dexter entre una molécula A y una molécula B. En 1, A absorbe un fotón. 2: Relajación no radiativa en A. 3: Relajación de A a su estado fundamental. 4: Transferencia de energía a B. 5: Absorción de la energía transferida de A a B. 6: Relajación no radiativa de B.

puso, a partir de la ecuación:

$$P_{ab}(ex) = \left(\frac{2\pi}{\hbar} \right) Z^2 \int f_a(E) f_b(E) dE, \quad (3-24)$$

donde $f_a(E)$ y $f_b(E)$ corresponden a las funciones que describen al donador y al aceptor, respectivamente, mientras que Z^2 es un coeficiente asociado a la interacción interelectrónica que no puede ser relacionada directamente con los datos experimentales, y está dado por:

$$Z^2 = \sum_I \sum_F \frac{e^4}{g'_a g_b k^2} \left| \int Q'(\mathbf{r}_a) \frac{1}{r_{ab}} Q(\mathbf{r}_b) d\tau \right|_{IF}^2, \quad (3-25)$$

donde $Q'(\mathbf{r}_a)$ y $Q(\mathbf{r}_b)$ representan a los estados electrónicos, y los términos g'_a y g_b están asociados directamente con las funciones $Q(\mathbf{r})$. El potencial dado en la ecuación 3-25 relacionado al intercambio electrónico y a la probabilidad de que se lleve a cabo una transición así (ver ecuación 3-24), están dadas por funciones de onda independientes del espín. Dexter amplía la gama de multiplicidades que pueden cubrir una transición

y transferencia electrónicas a no solo sistemas $S_{1_a} \rightarrow S_{1_b}$, sino también $T_{1_a} \rightarrow T_{1_b}$. Esto, además, lo discute como un fenómeno que las reglas de selección de espín no pueden explicar, por lo que deben existir otros mecanismos por los que las transiciones $S_0 \rightarrow T_n$ puedan ser explicadas, así como los procesos de decaimiento.

3.3. Fisión de Singuletes

La fisión de singuletes, también descrita por Förster como mecanismo de transferencia de carga por etapas,³³ es un mecanismo que involucra un cambio de espín entre donador y aceptor, comenzando, aislando cualquiera de los dos, con una multiplicidad singulete excitado y terminando con un estado excitado de tipo triplete, que a su vez se encuentra acoplado al aceptor que también se encuentra excitado con una multiplicidad de tipo triplete. Estos tripletes generan una multiplicidad neta de tipo singulete⁵ (ver figura 3-5). Por reglas de conservación de espín la fisión de singuletes estaría prohibida, sin embargo existe un estado multiexcitónico donde coexisten diferentes multiplicidades, siendo uno de ellos el que nos permita que la fisión se lleve a cabo.

La fisión de singuletes se puede resumir en la siguiente secuencia, mostrada gráficamente en la figura 3-5:

1. Formación del excímero: excitación del donador de su estado basal S_0 hasta un estado excitado S_1
2. Transferencia energética al aceptor y formación del *estado multiexcitónico*
3. Separación del estado multiexcitónico en dos tripletes T_1 excitados

El entendimiento de la fisión de singuletes como mecanismo de transferencia de carga resulta interesante e importante, debido a que el rendimiento de este mecanismo de transferencia excitónica es del 200 %:^{5,34} de un excitón inicial se obtienen dos excitones finales, sin embargo, existe aún una dificultad: por reglas de selección la conservación del espín

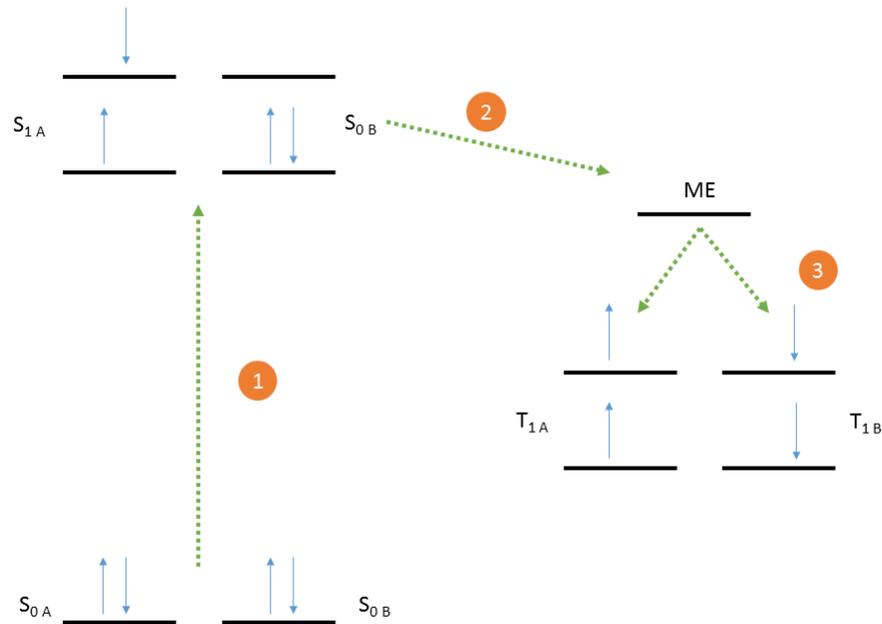


Figura 3-5: Diagrama representando la fisión de singletes. En **1** se representa la formación del excímero. En **2** se genera el estado multiexcitónico ME, y la fisión se representa en **3**, generando dos estados triplete excitados, no acoplados.

es importante, y el hecho de partir de un excitón con multiplicidad singlete y finalizar con dos excitones de multiplicidad triplete viola, en principio, esta regla. Por esto, la descripción del estado multiexcitónico debe ser cuidadosa.

3.3.1. Estado multiexcitónico

La descripción de los estados excitados S_1 y T_1 resulta sencilla a comparación del denominado estado multiexcitónico. Para la descripción de este estado se utiliza una aproximación a través de un conjunto de estados: dos estados triplete acoplados a diferentes multiplicidades totales: singlete [$^1(TT)$], triplete [$^3(TT)$] y quintuplete [$^5(TT)$],³⁴ descritos con más detalle en la ecuación 3-26. El estado que nos permite explicar la formación de dos tripletes a partir de un singlete inicial es el estado multiexcitónico $^1(TT)$, mientras que el estado $^5(TT)$ sirve de referencia energética si suponemos que la diferen-

cia energética entre los estados $E_{5(TT)}$ y $E_{1(TT)}$ ($E_b = E_{5(TT)} - E_{1(TT)}$) explica la energía de acoplamiento de estados con multiplicidad triplete. El estado $^1(TT)$ nos permite, por reglas de selección, conectar al estado excimérico con multiplicidad singulete con los estados triplete finales, dando como resultado que la fisión de singuletes es una transición permitida.

$$\begin{aligned}
 |^1TT\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}}(|T_+T_- \rangle + |T_-T_+ \rangle - |T_0T_0 \rangle) \\
 |^{3,0}TT\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|T_+T_- \rangle - |T_-T_+ \rangle) \\
 |^{3,+1}TT\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|T_+T_0 \rangle - |T_0T_+ \rangle) \\
 |^{3,-1}TT\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|T_-T_0 \rangle - |T_0T_- \rangle) \\
 |^{5,0}TT\rangle &= \frac{1}{\sqrt{6}}(|T_+T_- \rangle + |T_-T_+ \rangle + 2|T_0T_0 \rangle) \\
 |^{5,+1}TT\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|T_+T_0 \rangle + |T_0T_+ \rangle) \\
 |^{5,-1}TT\rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}}(|T_-T_0 \rangle + |T_0T_- \rangle) \quad |^{5,+2}TT\rangle = |T_+T_+ \rangle \\
 |^{5,-2}TT\rangle &= |T_-T_- \rangle
 \end{aligned} \tag{3-26}$$

Del conjunto de ecuaciones descritas en 3-26, destacan los estados triplete T_+ , T_- y T_0 . Los subíndices de cada uno de estos términos hace referencia al momento magnético de espín, m_s , de los microestados de cada monómero, que pueden representarse mediante un diagrama de orbitales frontera por dímeros (ver figura 3-6).

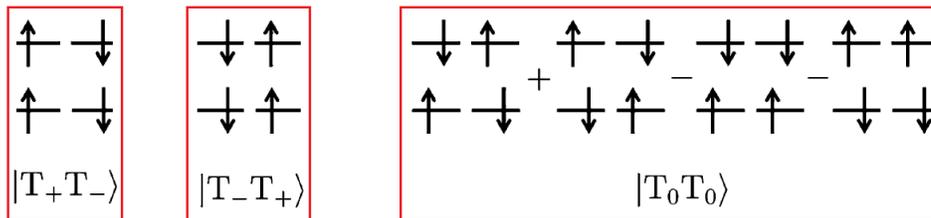


Figura 3-6: Diagrama de orbitales frontera por dímeros que representa a los estados T_+ , T_- y T_0 .

Debido a que la fisión de singuletes experimentalmente es un mecanismo de transferencia excitónica adiabático, puede ser aproximado mediante intersecciones cónicas,³⁵ mas se requiere un modelo para obtener dicho acoplamiento adiabático, que resulta poco trivial. Feng y colaboradores³⁶ desarrollaron una aproximación sencilla para obtener dicho acoplamiento adiabático entre estados: a través de la matriz densidad de transición, dada por:

$$\gamma^{if} = \langle \Psi_i | p^\dagger q | \Psi_f \rangle. \quad (3-27)$$

Si relacionamos esta matriz con una matriz de acoplamiento descrito con un operador de un electrón \hat{A} a través de la traza del producto de ambas:

$$\langle \Psi_i | \hat{A} | \Psi_f \rangle = Tr[\gamma^{if} \mathbf{A}] \quad (3-28)$$

De estas dos matrices, γ^{if} provee información acerca de la transición electrónica entre ambos estados. Para esto, y citando textualmente a Feng: *Tr* $[\gamma\gamma^\dagger]$ puede ser interpretada como el número de electrones asociados con una excitación monoeléctronica conectando dos estados. A su vez, sabemos que, por ortonormalidad:

$$Tr[\gamma\gamma^\dagger] = \sum_{pq} \gamma_{pq} \gamma_{pq} = \|\gamma\|^2 \quad (3-29)$$

Y aplicando la desigualdad de Cauchy-Schwarz, que nos dice que la traza de un producto de matrices es menor o igual al producto del módulo de ambas matrices, en 3-28:

$$\|Tr[\gamma\mathbf{A}]\| \leq \|\gamma\| \cdot \|\mathbf{A}\| \quad (3-30)$$

A partir de las ecuaciones 3-28 y 3-30, el acoplamiento adiabático en la fisión de singuletes puede ser analizado mediante la norma de la matriz de densidad de transición de una partícula, $\|\gamma\|$, medida que es independiente de la base y que no requiere la proyección de las bases en orbitales moleculares localizados.

3.4. Procesos de desactivación

Un estado excitado puede desactivarse mediante dos tipos de mecanismos principales: mecanismos radiativos y mecanismos no radiativos. Los procesos radiativos son la fluo-

rescencia y la fosforescencia, mientras que los procesos no radiativos de desactivación son tres: mediante conversión interna (IC, de *internal conversion*), mediante relajación vibrónica (VR, de *vibronic relaxation*) o mediante cruce entre sistemas (ISC, de *intersystem crossing*).^{11,33,37}

La fluorescencia es un proceso radiativo permitido por reglas de selección. Ocurre cuando hay un decaimiento de un estado excitado S_n al estado fundamental S_0 . Además, se encuentra favorecido cinéticamente, por lo que es un proceso que no dura más de unos nanosegundos, en cambio, la fosforescencia es un proceso de relajación de un estado triplete T_n al estado fundamental S_0 . Este proceso, a diferencia de la fluorescencia, no se encuentra permitido por reglas de selección de espín, sin embargo es un proceso que ocurre naturalmente, además, no es un proceso cinéticamente favorecido, por lo que el tiempo de decaimiento llega a ser, generalmente, de milisegundos³ La fosforescencia ocurre naturalmente debido a la generación del estado triplete T_1 que resulta metaestable. Este estado es alcanzado a través de un ISC (donde un estado S_1 y el estado T_1 intersectan en un nivel energético determinado) y la cinética que rige este proceso es muy lenta (del orden de milisegundos a horas) en comparación a un proceso de decaimiento por fluorescencia, donde el decaimiento es del orden de los nanosegundos.

IC es un proceso no radiativo donde un estado S_n decae a un estado S_1 , que es una transición permitida por las reglas de selección, al igual que la fluorescencia, donde un estado S_1 decae a un estado S_0 . Las relajaciones vibracionales son procesos de decaimiento no radiativos ya que ocurren de forma interna en un estado S_n o T_n (donde $n \geq 0$), siguiendo el modelo de oscilador armónico cuántico y teniendo como límite mínimo el estado vibracional de mínima energía de cada estado S_n o T_n (ver figura 3-7).

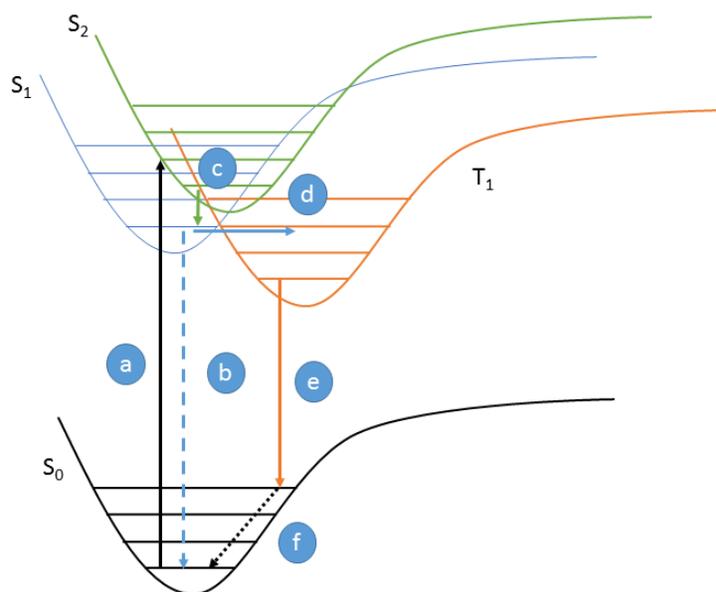


Figura 3-7: Esquema que ilustra los procesos radiativos y no radiativos de desactivación. **a:** Absorción. **b:** Fluorescencia. **c:** Conversión interna. **d:** Cruce entre sistemas. **e:** Fosforescencia. **f:** relajación vibracional.

4 Marco teórico: Cálculo de estados excitados

4.1. Teoría de funcionales de la densidad

La primera formulación de la teoría de funcionales de la densidad (DFT, de *Density Functional Theory*) fue postulada por Thomas y Fermi en 1920.³⁸ En ella establecen un primer acercamiento del cálculo de la energía a través de la densidad electrónica de un sistema, sin embargo, el aterrizaje fue hecho mejor por Pierre Hohenberg y Walter Kohn en 1964. Hohenberg y Kohn postulan dos teoremas para el estudio de un sistema a partir de su densidad electrónica:

- La densidad electrónica $\rho(r)$ puede estudiarse en función a la respuesta de uno y sólo un potencial externo $v(r)$,
- El cálculo de las propiedades de un sistema a partir de su densidad electrónica en su estado basal concuerda con el principio variacional de la mecánica cuántica.

Para el primer teorema mencionado, postularon un hamiltoniano incluyendo la energía cinética del sistema, \hat{T} , la energía potencial en función del potencial externo, \hat{V} , y la repulsión electrónica, \hat{U} :

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} + \hat{U}, \tag{4-1}$$

donde:

$$\hat{T} = \frac{1}{2} \int \nabla \psi^*(\mathbf{r}) \nabla \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (4-2)$$

$$\hat{V} = \int v(\mathbf{r}) \psi^*(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (4-3)$$

$$\hat{U} = \frac{1}{2} \int \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi^*(\mathbf{r}) \psi^*(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}) d\mathbf{r} d\mathbf{r}'. \quad (4-4)$$

Para probar que el potencial $v(\mathbf{r})$ es un funcional de la densidad realizaron una demostración por contradicción, asumiendo que, así como un potencial externo $v(\mathbf{r})$ con un estado basal Ψ describen una función de densidad $\rho(\mathbf{r})$, esta misma función de densidad no será descrita por un estado basal Ψ' con un potencial $v'(\mathbf{r})$. Si lo es, los potenciales externos $v(\mathbf{r})$ y $v'(\mathbf{r})$ difieren solo por una constante.

Al tomar en cuenta al estado basal Ψ' como función de prueba del Hamiltoniano H , que contiene al potencial $v(\mathbf{r})$, y asimismo al estado basal Ψ como función de prueba del Hamiltoniano H , obtenemos las siguientes ecuaciones:

$$E'_0 < E_0 + \int [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4-5)$$

$$E_0 < E'_0 - \int [v'(\mathbf{r}) - v(\mathbf{r})] \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4-6)$$

Sumando las ecuaciones 4-5 y 4-6, obtenemos la siguiente ecuación:

$$E'_0 + E_0 < E'_0 + E_0. \quad (4-7)$$

Si el funcional de potencial externo $v'(\mathbf{r})$ describiera a las propiedades del sistema con el estado basal Ψ , entonces la ecuación 4-7 tendría sentido. Al ser un absurdo queda demostrado que para cada función de densidad $\rho(\mathbf{r})$ existe un solo funcional de potencial externo que la describa.

Cuando Hohenberg y Kohn desarrollaron el segundo teorema, concluyen que la energía calculada mediante una densidad electrónica de prueba tiene como límite la energía real de la densidad electrónica de una molécula, es decir, cumple el principio variacional, idea que se resume en la siguiente ecuación:

$$E_v[\rho'(\mathbf{r})] \geq E_v[\rho(\mathbf{r})], \quad (4-8)$$

donde

$$E_v[\rho'(\mathbf{r})] = \int \rho'(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho'(\mathbf{r})] \quad (4-9)$$

El término $F[\rho'(\mathbf{r})]$ es el funcional universal, válido para cualquier número de partículas y también invariante a cualquier potencial externo, y en él están expresadas las interacciones múltiples, incluyendo la repulsión coulombica y el *funcional de intercambio y correlación*, que recupera la energía de intercambio y correlación resultante de todas las interacciones electrónicas que no son explicadas mediante una interacción electrón electrón, como en el Hamiltoniano descrito en la ecuación 4-1. Debido a esto, la expresión exacta del funcional universal es desconocida, existiendo una vasta serie de aproximaciones a este funcional de intercambio y correlación.

4.1.1. Teoría de funcionales de la densidad dependiente del tiempo

La metodología DFT ha sido, desde su implementación, una herramienta para estudiar diversos sistemas, desde átomos hasta compuestos en estado sólido, así como biomoléculas en estado estacionario, como por ejemplo, cálculo de geometrías y estudios conformacionales.³⁹ Sin embargo, existe una amplia gama de fenómenos que requieren estudiarse dependiendo del tiempo, como respuestas dinámicas ante impulsos radiativos, como la interacción de ondas eléctricas y magnéticas con la densidad electrónica.

Hohenberg y Kohn establecieron las bases para el estudio de las propiedades de un sistema en su estado basal, sin embargo su modelo es independiente del tiempo, y para volverlo dependiente del tiempo se requiere una extensión a esta teoría.

En 1984, Runge y Gross⁴⁰ establecieron las bases para una teoría de funcionales de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT, de *time-dependent density functional theory*), tomando en cuenta teoremas como los que Hohenberg y Kohn postularon. El primer teo-

rema de Runge y Gross trata de demostrar las condiciones en las que TD-DFT es variacional. Esta idea no es trivial, ya que, en un principio, el estudio de sistemas a través del tiempo impiden encontrar estados estacionarios y, a su vez, mínimos globales energéticos comparables con una energía exacta. El modelo de Runge y Gross parte de tomar en cuenta la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo:

$$i\frac{\partial}{\partial t}\Phi(t) = \hat{H}(t)\Phi(t) \quad (4-10)$$

donde $\hat{H}(t) = \hat{T} + \hat{V}(t) + \hat{W}$, que son el operador de energía cinética, energía potencial e interacciones electrónicas respectivamente, todo independiente del espín:

$$\hat{T} = \sum_s \int d^3\mathbf{r} \Psi_s^\dagger(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \hat{\nabla}^2 \right) \Psi_s(\mathbf{r}), \quad (4-11)$$

$$\hat{V}(t) = \sum_s \int d^3\mathbf{r} v(\mathbf{r}t) \Psi_s^\dagger(\mathbf{r}) \Psi_s(\mathbf{r}), \quad (4-12)$$

$$\hat{W} = \frac{1}{2} \sum_s \sum_{s'} \int d^3\mathbf{r} \int d^3\mathbf{r}' \Psi_s^\dagger(\mathbf{r}) \Psi_{s'}^\dagger(\mathbf{r}') w(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \Psi_s(\mathbf{r}) \Psi_{s'}(\mathbf{r}'), \quad (4-13)$$

siendo $\Psi_s(\mathbf{r})$ y $\Psi_{s'}(\mathbf{r}')$ las funciones de onda electrónicas de cada estado y $\Psi_s^\dagger(\mathbf{r})$ y $\Psi_{s'}^\dagger(\mathbf{r}')$ sus adjuntos, respectivamente. Ahora bien, la densidad $\rho(\mathbf{r}t) = \langle \Phi(t) | \hat{n}(\mathbf{r}) | \Phi(t) \rangle$, al igual que en el modelo independiente del tiempo de Hohenberg y Kohn, está dada por un potencial dependiente del tiempo $v(\mathbf{r}t)$. Runge y Gross realizaron una demostración por contradicción utilizando como modelo a $t = t_0$, asumiendo que bajo un potencial variable en el tiempo, la densidad será constante. De ello, se obtiene la siguiente ecuación:

$$-\int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}t_0) [\nabla v(\mathbf{r})]^2 + \frac{1}{2} \oint \rho(\mathbf{r}t_0) [\nabla v^2(\mathbf{r})] \cdot d\mathbf{f} = 0 \quad (4-14)$$

donde el primer término de la ecuación hace referencia a la densidad electrónica correspondiente a electrones internos, y el segundo término a la densidad electrónica en la capa de valencia. El hecho de que exista una dependencia en el tiempo implica que la densidad electrónica es dinámica, siendo descrita por:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho(\mathbf{r}t) = -\nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}t), \quad (4-15)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} \mathbf{j}(\mathbf{r}t) = \mathbf{P}[\rho](\mathbf{r}t), \quad (4-16)$$

donde $\mathbf{j}(\mathbf{r}t)$ es la función densidad electrónica cuando $t \rightarrow t_0$, y donde $\mathbf{P}[n](\mathbf{r}t)$ es un funcional de la densidad que depende paramétricamente de las coordenadas electrónicas y del tiempo. Hasta ahora se ha tratado el sistema cual si fuese clásico ya que no hay dependencia en el espín.

TD-DFT se rige por el *principio de mínima acción*, que nos dice que en un sistema dinámico, la acción tiende siempre a la mínima posible. Para ello, Runge y Gross contemplaron este principio a través de una integral denominada *integral de acción*:

$$A = \int_{t_0}^{t_1} dt \langle \Phi(t) | i \frac{\partial}{\partial t} - \hat{H}(t) | \Phi(t) \rangle \quad (4-17)$$

que proporciona un punto estacionario, sin cumplir necesariamente el principio variacional. A partir de esta ecuación también se obtiene un funcional de intercambio y correlación:

$$A_{xc}[\rho] = \int_{t_0}^{t_1} dt \langle \Psi[\rho](t) | \hat{W} | \Psi[\rho](t) \rangle - \frac{1}{2} \int_{t_0}^{t_1} dt \int d^3 \mathbf{r} \int d^3 \mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}t) w(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}'t) + S_0[\rho] - S_W[\rho] \quad (4-18)$$

donde $S_0[n]$ hace referencia al funcional de energía cinética y $S_W[n]$ al funcional interelectrónico. Para que, a través del funcional de intercambio y correlación se conozca la densidad exacta, se debe minimizar con respecto a la densidad electrónica:

$$\frac{\delta A}{\delta \rho(\mathbf{r}t)} = \frac{\delta S_0}{\delta \rho(\mathbf{r}t)} - \left[v(\mathbf{r}t) + \int d^3 \mathbf{r}' \rho(\mathbf{r}'t) w(\mathbf{r}, \mathbf{r}') + \frac{\delta A_{xc}}{\delta \rho(\mathbf{r}t)} \right] = 0, \quad (4-19)$$

donde la ecuación 4-19 es una ecuación de tipo Euler para un sistema de partículas independientes que se mueven ante un potencial electrónico. De esta forma, es posible obtener, en teoría, la densidad electrónica exacta para cualquier sistema.

Sin embargo, una problemática que se tiene para resolver esta ecuación es que, al igual que en el formalismo independiente del tiempo, el funcional de intercambio y correlación

exacto no se conoce. Para ello, se han realizado una amplia gama de aproximaciones de la misma forma que en DFT.

El método TD-DFT ha resultado de gran utilidad ya que, al igual que DFT, resulta una alternativa de bajo costo computacional para estudiar estados excitados, y al igual que DFT, también sigue el principio variacional. Sin embargo, cuando se requiere estudiar sistemas de capa abierta con multiplicidades muy altas (arriba de tripletes) la contaminación de espín es común. Para ello, una alternativa es estudiar los sistemas mediante el empleo de métodos multireferenciales que, aunque computacionalmente más costosos, la función de onda estudiada es, en principio, libre de dicha contaminación.

4.2. Métodos multireferenciales

Los métodos multireferenciales son teorías que buscan corregir la teoría de Hartree-Fock y recuperar la determinada *energía de intercambio y correlación* mediante la adición de determinantes de Slater como en una serie de potencias (cúmulos acoplados) o a través de las posibles combinaciones entre electrones y orbitales, de tal modo que uno cubra todas las posibles configuraciones de un sistema (Interacción de configuraciones completa o *full CI*), o bien, realizar las configuraciones posibles a un cierto nivel trunco, considerando despreciable una configuración muy alta (CISD, CCSD).⁴¹

$$|\Psi\rangle = c_0 |\psi_0\rangle + \sum_{i,a} c_i^a |\psi_i^a\rangle + \sum_{i>j,a>b} c_{ij}^{ab} |\psi_{ij}^{ab}\rangle + \sum_{i>j>k,a>b>c} c_{ijk}^{abc} |\psi_{ijk}^{abc}\rangle + \dots \quad (4-20)$$

$$\hat{H} = \sum_j \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_j^2 + \sum_{j,a} \frac{Z_e Z_a}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_a|} + \sum_{j>k} \frac{Z_e^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_k|} \quad (4-21)$$

En la ecuación 4-20 se muestra la multideterminante no excitada correspondiente al método *full CI* para resolver la Ecuación de Schrödinger mediante el Hamiltoniano descrito en la ecuación 4-21. Estas formulaciones dan como resultado una cercanía considerable a la energía real de un sistema, tanto en su estado basal como el cálculo de estados excitados

y transiciones electrónicas, sin embargo la complejidad del método exige un alto tiempo de cálculo, que crece exponencialmente al momento de estudiar sistemas de tamaño considerable (por ejemplo, sistemas donde $n > 100$ átomos). Existen formas de aminorar el tiempo de cálculo de propiedades, mediante la restricción de configuraciones posibles a un espacio especificado, denominado *espacio activo completo*, que pese a que el tiempo de cómputo sea menor al de un método robusto como un *full CI*, sigue siendo alto en comparación a metodologías como TD-DFT.

4.2.1. Método de espacio activo completo

El alto costo computacional del método *full CI*, pese a que sea un método multiconfiguracional que recupera la energía de intercambio y correlación, sigue siendo bastante alto conforme a métodos como TD-DFT. Si bien existe un modelo truncado a primer y segundo orden en la función de onda usada para la descripción del sistema sigue siendo un modelo bastante caro en cuanto a recursos computacionales se refiere. Para ello en 1980 Roos y colaboradores⁴¹ diseñaron un modelo que retoma las bases de Hartree-Fock combinado con CI para dar lugar a un modelo más barato computacionalmente.

La sección del modelo descrita por CI involucra a una serie de orbitales y electrones seleccionados de acuerdo con el problema a tratar, denominada *espacio activo*, mientras que el resto de orbitales moleculares doblemente ocupados que componen el determinante de Slater, así como el resto de orbitales virtuales se denominan *espacio inactivo*. Estos modelos, pese a que tienen un tiempo de cómputo moderado, resultan completos en espín, es decir, no se lidian con estados electrónicos que recaigan en contaminación de espín, además de ser *size consistent* (obtener el comportamiento energético consistente donde si alejamos dos sistemas **A** y **B** interactuantes, dicha energía de interacción se nulifique) y *size extensive* (al aumentar el número de electrones, el escalamiento del método debe aumentar linealmente).

Método de espacio activo restringido

El método CASSCF resulta, aún, costoso computacionalmente al tratar moléculas muy grandes, como los pigmentos fotosintéticos tratados en este trabajo. Para ello se implementó el método de *Espacio Activo Restringido* RAS.⁴² Tiene las mismas bases metodológicas que CASSCF, sin embargo la función de onda para el espacio inactivo conformado por orbitales moleculares doblemente ocupados toma en cuenta una cantidad restringida de los mismos, a diferencia de la metodología CASSCF que toma la descripción completa. Al igual que la descripción completa, el método es *size consistent* y *size extensive*, además de describir el espín de forma completa, dando resultados consistentes con CASSCF en un tiempo de cómputo menor, y logrando realizar cálculos con espacios activos para sistemas más grandes. Además de esto, este método, aunque multirreferencial, cumple con el principio variacional.

spin flip

En química hay procesos que implican un cambio de multiplicidad. Para el proceso de fisión de singuletes, por ejemplo, de un estado excitado de multiplicidad singulete se obtienen, al final, dos estados triplete, por lo que el proceso implica un cambio de multiplicidad inicial singulete a quintuplete. Este cambio de multiplicidad es posible de forma implícita en modelos como EOM-CC-S(D) o CI-S(D) ya que toman en cuenta las posibles configuraciones multideterminantales y de momento magnético de espín, M_s , sin embargo el control del cambio de multiplicidad requiere ser controlado muchas veces de forma explícita. Para ello, David Casanova y Martin Head-Gordon^{7,43} acoplaron al método RAS la metodología *spin flip* (SF), en la que a través de operadores pueden realizar explícitamente un cambio de espín $\alpha \rightarrow \beta$, o bien, $\beta \rightarrow \alpha$, tomando como referencia al estado de mayor multiplicidad solicitado. Para ello, utilizaron el formalismo de los métodos multireferenciales en segunda cuantización: el operador \hat{R} se expresa como una combinación lineal de operadores de creación, $u^\dagger (u = a, b, c \dots)$, y aniquilación, $g (g = i, j, k \dots)$, trun-

cando comunmente los determinantes a un nivel interno Λ :

$$\hat{R} = \sum_{\lambda \leq \Lambda} \hat{R}_\lambda = \sum_{ia} r_i^a a^\dagger i + \frac{1}{2!} \sum_{ijab} r_{ij}^{ab} a^\dagger b^\dagger ji + \frac{1}{3!} \sum_{ijkabc} r_{ijk}^{abc} a^\dagger b^\dagger c^\dagger kji + \dots, \quad (4-22)$$

donde dicho operador \hat{R} modifica el valor de momento angular de espín, M_s , dependiendo de la cantidad de sustituciones de espín $\alpha \rightarrow \beta$, marcadas por nSF :

$$\hat{R}^{nSF} = \hat{R}^{\Delta M_s = -n} \quad (4-23)$$

Siendo n la diferencia de electrones α y β entre cada uno de los determinantes marcados por los índices $u = a, b, c \dots$ y $g = i, j, k \dots$ de cada término de la ecuación 4-22.

De la ecuación 4-22 podemos definir subconjuntos de espacios orbitales: el subconjunto activo (A), el subconjunto de orbitales ocupados (h) y los orbitales virtuales (p):

$$\hat{R}^{nSF} = \sum_{\lambda \in A} \hat{R}_\lambda^{\Delta M_s = -n} + \sum_{\lambda \in h} \hat{R}_\lambda^{\Delta M_s = -n} + \sum_{\lambda \in p} \hat{R}_\lambda^{\Delta M_s = -n} + \sum_{\lambda \in hp} \hat{R}_\lambda^{\Delta M_s = -n} + \dots. \quad (4-24)$$

Los tres términos del operador descrito en la ecuación 4-24 corresponden a las configuraciones del espacio activo, los orbitales ocupados y los orbitales virtuales, respectivamente, el cuarto término a las configuraciones entre orbitales ocupados y orbitales virtuales, y los términos que no se especifican de forma explícita son referentes a las configuraciones de los orbitales ocupados con el espacio activo, y los orbitales virtuales con el espacio activo.

Por definición, el método RAS- nSF no presenta contaminación de espín, además promueve que el método RAS sea *size consistent* y *size extensive*, que no cumple con estos parámetros *per se*.

Acoplamiento adiabático

El método multirreferencial RAS-2SF está acoplado a una descripción de estados multiexcitónicos propuesta por Feng et al.³⁶ En este modelo se propone que la función de onda asociada a cada estado excitado se puede asociar, a su vez, a sus respectivos estados excitónicos:

$$|\Psi\rangle \sim c_1 |\psi^{LE}\rangle + c_2 |\psi^{ME}\rangle + c_3 |\psi^{CR}\rangle, \quad (4-25)$$

donde $|\psi^{LE}\rangle$ describe al estado excimérico localizado, $|\psi^{ME}\rangle$ describe a los estados multiexcitónicos ya discutidos, y $|\psi^{CR}\rangle$ describe la transferencia de carga existente entre ambas moléculas. El estado excimérico localizado, $|\psi^{LE}\rangle$, está definido por:

$$|\psi^{LE}\rangle = a_1 |A^*B\rangle + a_2 |AB^*\rangle. \quad (4-26)$$

En $|\psi^{ME}\rangle$ se toman en cuenta estados multiexcitónicos donde ambas moléculas tienen multiplicidad singlete, o multiplicidad triplete, de la forma:

$$|\psi^{ME}\rangle = b_1 |A_S^*B_S^*\rangle + b_2 |A_T^*B_T^*\rangle. \quad (4-27)$$

Y la transferencia de carga se modela mediante la interacción catión-anión:

$$|\psi^{CR}\rangle = d_1 |A^+B^-\rangle + d_2 |A^-B^+\rangle. \quad (4-28)$$

Ya discutido también en la sección 3.3, el hecho de que existe un acoplamiento adiabático entre las superficies de energía potencial que describen a los estados excitados triplete como a los estados exciméricos singlete, y este acoplamiento es complejo de modelar. Para ello, existe una aproximación mediante la norma de la matriz de densidad de transición de una partícula:

$$\|\gamma\| = \sqrt{\text{Tr}[\gamma\gamma^\dagger]}, \quad (4-29)$$

que indica el acoplamiento adiabático entre dos estados de interés. Al estar normalizado, entonces $\|\gamma\|$ no puede tomar valores mayores a la unidad.

5 Objetivos

5.1. Objetivo general

Explorar en distintos arreglos de pigmentos fotosintéticos, tanto arreglos naturales, como en el clorosoma *bchQRU*, como en agregados moleculares artificiales de bacterioclorinas-*a*, las condiciones para que la fisión de singuletes se lleve a cabo como mecanismo de transferencia excitónica.

5.2. Objetivos específicos

- Explorar, con agregados moleculares artificiales de bacterioclorinas-*a*, las condiciones que estos pigmentos tetrapirrólicos tienen que cubrir idealmente para llevar a cabo transferencias excitónicas mediante fisión de singuletes
- Buscar si en agregados naturales de bacterioclorofilas-*d*, presentes en el clorosoma *bchQRU*, se cumplen las condiciones necesarias para llevar a cabo la fisión de singuletes como mecanismo de transferencia excitónica.
- Explorar si el efecto de las bacterioclorofilas-*d* que rodean a los dímeros del clorosoma *bchQRU* influyen en que las transferencias excitónicas sean llevadas a cabo mediante fisión de singuletes.
- Explorar si, para estudiar la fisión de singuletes en pigmentos fotosintéticos, se requiere más de un modelo de cálculo, como RAS y TD-DFT.

6 Metodología

Se modelaron 6 dímeros de bacterioclorinas-*a*, a partir de monómeros optimizados por DFT, y mediante TD-DFT y RAS-2SF se calcularon los primeros 15 estados excitados de cada dímero.

Asimismo se analizaron 4 dímeros del clorosoma bchQRU calculando los primeros 15 estados excitados mediante TD-DFT y RAS-2SF.

Para estudiar si existe algún efecto que comprometa cómo se llevan a cabo las transferencias excitónicas en los dímeros seleccionados de este clorosoma, es decir, que la existencia de un efecto colectivo pueda inducir un decaimiento de los estados excitados por fluorescencia, se utilizó el método híbrido ONIOM,⁴⁴ donde se divide el sistema en *capas* que tienen tratamientos a un nivel mecánico clásico o mecánico cuántico según sea requerido.

El cálculo ONIOM fue llevado a cabo al seleccionar un fragmento de 134 bacterioclorofilas-*d*, donde sólo dos pigmentos fueron calculados mediante TD-DFT, mientras que el resto fue calculado utilizando el campo de fuerza UFF,⁴⁵ ya que no existe ningún campo de fuerza reportado para realizar cálculos de mecánica molecular en bacterioclorofilas-*d*.

La optimización realizada mediante DFT se realizó utilizando el funcional GGA de intercambio y correlación BP86^{46,47} ya que para pigmentos fotosintéticos los resultados son similares a los experimentales,⁴⁸ y los estados excitados calculados mediante TD-DFT se obtuvieron utilizando el funcional híbrido de intercambio y correlación CAM-B3LYP⁴⁹ ya

que el funcional BP86 no reproduce adecuadamente la espectroscopía de las bacterioclorinas y bacterioclorofilas.

6.0.1. Selección del Espacio Activo en RAS-2SF

Las transiciones electrónicas en compuestos implican predominantemente transiciones entre los orbitales frontera, y en pigmentos fotosintéticos como los derivados de anillos tetrapirrólicos no es la excepción.²⁴ Debido a esto, posterior a los cálculos realizados con TD-DFT, se seleccionaron los orbitales *HOMO* - 1, *HOMO*, *LUMO* y *LUMO* + 1 de los dímeros, estos correspondientes a los orbitales frontera de cada monómero. A su vez, se seleccionaron cuatro electrones para poblar el espacio activo ya que son los electrones que están involucrados en la transferencia multiexcitónica.

Se ocuparon 288 orbitales ocupados de los 408, dejando al resto a un nivel de *frozen core*, mientras que los 840 orbitales virtuales fueron utilizados para el cálculo.

7 Resultados y discusión

7.1. Dímeros de bacterioclorinas-a

Posterior al modelado y optimización de la molécula de bacterioclorina-*a*, se modelaron los dímeros en función de los momentos de transición Q_y , tomando en cuenta dos conformaciones base: antiparalelos y perpendiculares, como se muestra en la figura 7-1 con los iones Mg^{2+} de ambos pigmentos eclipsados, que se desplazaron de forma paralela a los planos que los anillos tetrapirrólicos generan, en las direcciones de los ejes x y y . Los dímeros se seleccionaron con respecto a la mínima energía de los sistemas, obteniendo así seis dímeros a estudiar (ver figura 7-2).

Las energías calculadas mediante el método RAS(4,4)-2SF/3-21G(d) se muestran en la tabla 7-1. La energía del estado multiexcitónico, dada por la energía de los estados $^1(TT)$, $^3(TT)$ y $^5(TT)$ en todos los dímeros se encuentra cuasidegenerada. Esta cuasidegeneración es a causa del acoplamiento de multiplicidades triplete-triplete, calculada mediante la siguiente ecuación:

$$E_b = E_{5(TT)} - E_{1(TT)}. \quad (7-1)$$

Si $E_b = 0$, entonces los espines no están acoplados, y por tanto la fisión de singuletes no es posible entre dos pigmentos. Asimismo, la norma de la matriz de densidad de transición de una partícula, $\|\gamma_{a-b}\|$, indica el acoplamiento adiabático entre el estado a y el estado b . En el presente trabajo, los estados de interés son el estado excimérico S_1 y el estado multiexcitónico $^1(TT)$, recordando que este último es el que, por regla de selección de espín, permite que la fisión de singuletes se lleve a cabo.

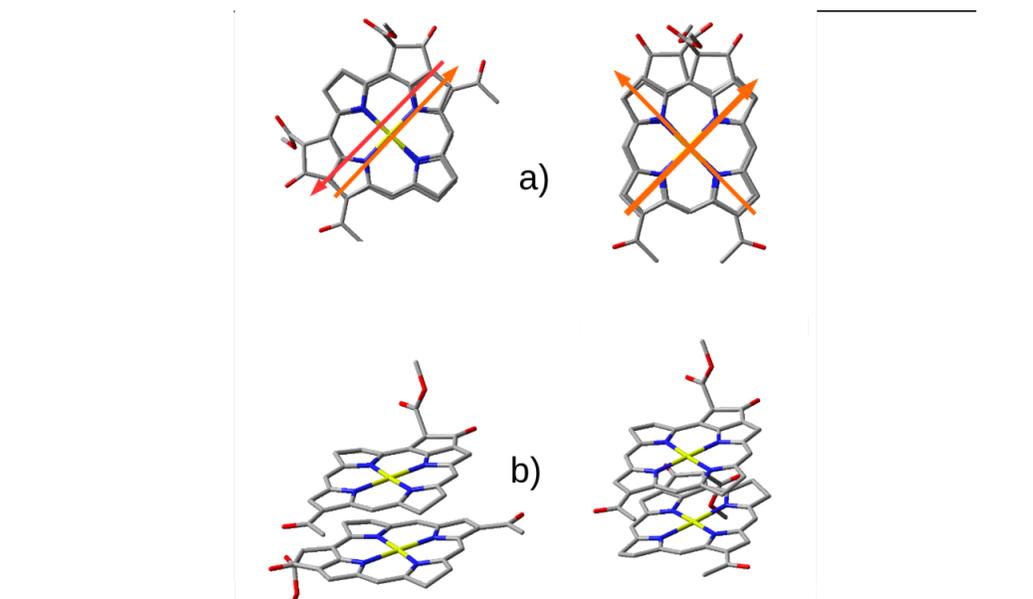


Figura 7-1: Dímeros originales de bacterioclorinas-*a* estudiados, acoplados de acuerdo al momento de transición Q_y . **a)** Vista superior de los dímeros, a la izquierda, el dímtero antiparalelo, a la derecha, el dímtero perpendicular. En naranja se muestran los momentos de transición. **b)** Vista lateral de los dímeros antiparalelo (izquierda) y perpendicular (derecha).

Tabla 7-1: Tabla de energías de los estados exciméricos, estados multiexcitónicos, energía de acoplamiento espín-espín, y normas de la matriz de densidad de transición de una partícula del las bacterioclorinas-*a*.

dímtero	$E_{S_{1A}}$ (eV)	$E_{S_{1B}}$ (eV)	$E_{[{}^1(TT)]}$ (eV)	$E_{[{}^5(TT)]}$ (eV)	E_b (eV)	$\ \gamma_{S_{1A}^{-1}(TT)}\ $	$\ \gamma_{S_{1B}^{-1}(TT)}\ $
apar	2.72	2.32	1.06	1.16	0.09	0.81	0.69
apar-x	2.78	2.77	1.14	1.14	1.9×10^{-3}	0.83	0.79
apar-y	3.26	3.42	1.11	1.13	0.02	0.15	0.22
perp	2.68	2.65	1.07	1.09	0.01	0.82	0.79
perp-x	3.04	3.10	1.09	1.10	0.01	0.14	0.10
perp-y	3.04	3.09	1.09	1.09	5.2×10^{-3}	0.11	0.04

Si $0 < \|\gamma_{a-b}\| < 1$, entonces existe un acoplamiento adiabático entre los estados a y b , y por ende, la fisión de singuletes es posible. Ahora bien, tanto E_b como $\|\gamma_{a-b}\|$ son indicadores *cualitativos*, por lo que no podemos saber certeramente cuál de los seis dímeros llevará a cabo con mejor rendimiento energético una transferencia excitónica vía fi-

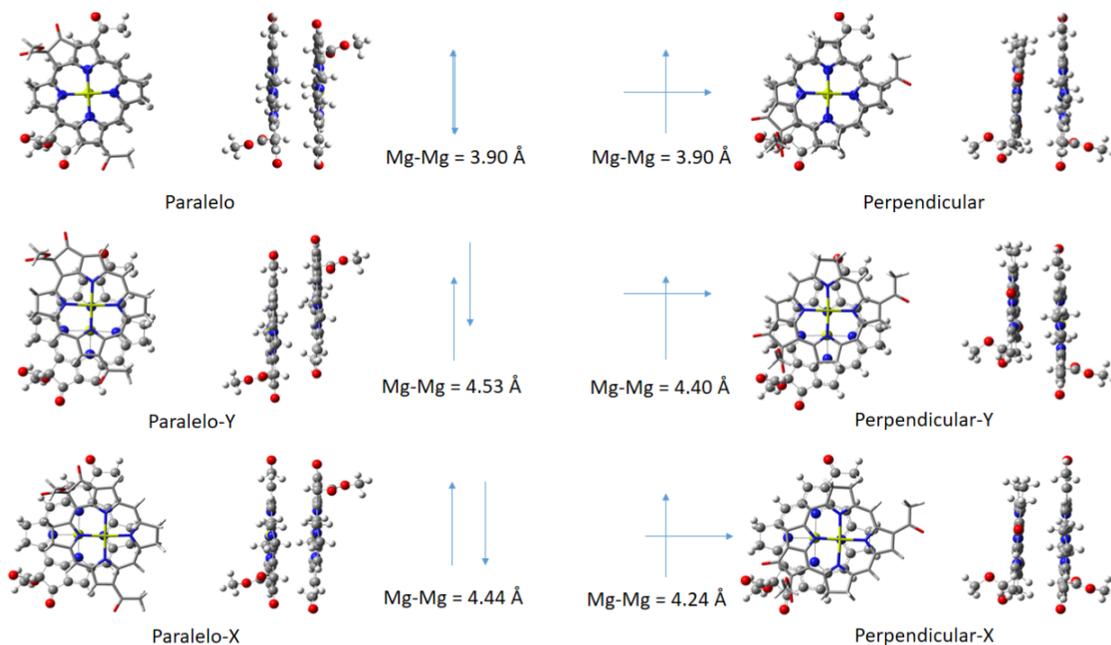


Figura 7-2: Dímeros de bacterioclorinas-*a*. Se muestran los acoplamientos de los momentos de transición Q_y y las distancias Mg-Mg entre los monómeros.

sión de singuletes. Sin embargo, todos presentan interacciones intermoleculares mediante apilamiento- π , independientemente de que si los momentos de transición Q_y sean paralelos o perpendiculares entre sí. Esto puede ser un indicativo estructural necesario para que un mecanismo de transferencia multiexcitónica, como la fisión de singuletes se lleve a cabo, ya que estructuras poliacénicas, como el tetraceno y el pentaceno, y carotenoides en estado sólido, presentan la misma interacción por apilamiento- π que las bacterioclorinas estudiadas, y tanto en los poliacenos como en los carotenoides se ha demostrado experimentalmente que son capaces de llevar a cabo transferencias excitónicas vía fisión de singuletes.⁵⁰⁻⁵²

La transferencia mediada por fisión de singuletes puede representarse mediante un diagrama de Jablonski, como el de la figura 7-3, donde se muestran los estados exciméricos como S_1 y S_2 , los estados multiexcitónicos acoplados a singulete, 1ME , a triplete, 3ME , y a quintuplete, 5ME , además de los estados triplete T_1 y T_2 donde se ilustra, además, el principio de la conservación de la energía.

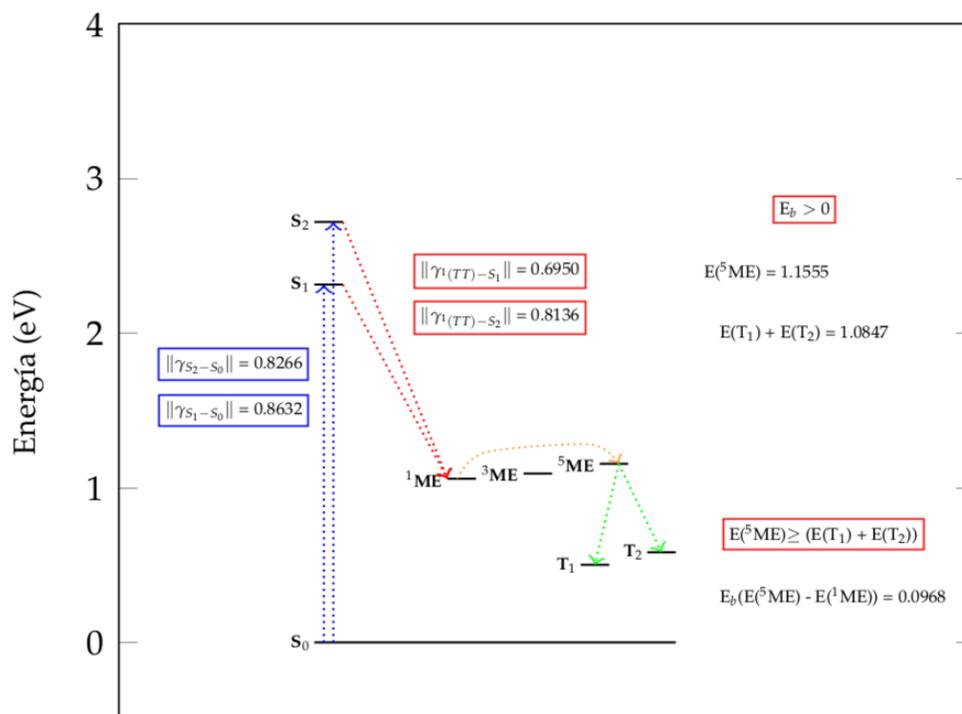


Figura 7-3: Diagrama de Jablonski de la fisión de singuletes en el dímero antiparalelo.

7.2. Clorosoma bchQRU

El clorosoma *bchQRU* fue desarrollado por Swapna Ganapathy y colaboradores¹⁹ con la finalidad de elucidar claramente el arreglo molecular de los pigmentos fotosintéticos tetrapirrólicos en el complejo antena de las bacterias verdes dependientes del azufre. Dicho clorosoma fue obtenido al mutar en tres genes, *Q*, *R* y *U*, a una cepa de *Prostecochloris aestuarii*. El resultado es un arreglo toroidal compuesto sólo de bacterioclorofilas-*d*, modelado utilizando los datos experimentales como referencia. Esta estructura es la primera elucidada con claridad de un clorosoma, abriendo un campo de estudio en transferencias excitónicas en la fotosíntesis.

7.2.1. Monómeros de bacterioclorofilas-*d*

El clorosoma *bchQRU* está conformado por 600 bacterioclorofilas-*d*, las cuales tienen dos conformaciones dentro del toroide: la conformación α y la conformación β (ver figura 7-4).

Los monómeros se calcularon aislados usando el nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31G(d), de esta forma, se tiene una referencia energética para la posterior caracterización en los dímeros de los estados exciméricos y de los estados triplete-triplete, calculados mediante RAS(4,4)-2SF.



Figura 7-4: Conformaciones de las bacterioclorofilas-d que componen el clorosoma bchQRU. a) conformación α , b) conformación β .

Ambas conformaciones, α y β , tienen energías de excitación similar: mientras que la conformación α presenta un estado excitado con una fuerza del oscilador de 0.64 y una energía de 3.82 eV, la conformación β presenta un estado excitado con una fuerza del oscilador de 0.80 y una energía de 3.81 eV. Esto indica que dichas excitaciones tienen una alta probabilidad de manifestarse.

Al estudiar mediante TD-DFT los estados triplete de cada conformación, el estado excitado de la conformación α presenta una energía de excitación de 1.58 eV, mientras que para la conformación β presenta una energía de 1.63 eV, sin embargo, las fuerzas del oscilador son ambas igual a cero. Esto es lógico considerando la regla de selección de espín, dado que una transición $S_0 \rightarrow T_1$ no está permitida por dicha regla. El interés en calcular estos estados excitados de multiplicidad triplete no es en la fuerza del oscilador, sino en la energía que poseen. Recordando lo discutido en la sección 3.3, la energía de los estados

triplete es menor o igual a la energía del estado singulete inicial, como se muestra en la ecuación:

$$E_{S_1} \geq 2E_{T_1}, \quad (7-2)$$

siendo entonces, una referencia energética los estados triplete con respecto a los estados singulete para estudiar la posibilidad de que ocurra la fisión de singuletes, sin embargo, analizar monómeros no es lo adecuado debido a que perdemos información de la interacción entre ambos pigmentos. Para ello, se realizan los cálculos mediante el método multireferencial RAS(4,4)-2SF, que nos permite analizar dímeros de pigmentos en estado excitado.

Al estudiar los estados excitados y las fuerzas del oscilador, los momentos de transición B_x de cada bacterioclorofila-*d* tienen una magnitud mayor que los momentos de transición Q . Debido a esto, es más importante estudiar la composición de este momento de transición y sus transiciones electrónicas en las bacterioclorofilas-*d*.

Tal como se muestra en la tabla 7-2, existen diferentes transiciones electrónicas asociadas a los estados excitados mencionados, donde la amplitud asociada a cada transición nos marcan que las más importantes son las $HOMO - 1 \rightarrow LUMO$ y $HOMO \rightarrow LUMO + 1$, además de que dichos orbitales son cercanos en energía entre sí, siendo más probable de llevar a cabo que una transición más penetrada, como por ejemplo $HOMO - 10 \rightarrow LUMO$.

7.2.2. Dímeros de bacterioclorofilas-d

Los monómeros presentes en el clorosoma *bchQRU* pueden generar, al combinarlos en pares, cuatro dímeros (ver tabla 7-3), mismos que por simetría traslacional generan el toroide entero de bacterioclorofilas-*d*, nombrados los dímeros como *anti*, *syn*, *sup* y *plane* (ver figura 7-5). En los cuatro dímeros los momentos de transición Q_y de cada monómero están paralelos.

Tabla 7-2: Transiciones electrónicas de los momentos B_x de cada monómero

Monómero α		Monómero β	
Transición	Amplitud	Transición	Amplitud
$H - 10 \rightarrow L$	-0.14401	$H - 9 \rightarrow L$	0.20334
$H - 9 \rightarrow L$	0.20406	$H - 6 \rightarrow L$	-0.19762
$H - 8 \rightarrow L$	-0.10080	$H - 5 \rightarrow L$	0.11306
$H - 6 \rightarrow L$	0.29514	$H - 1 \rightarrow L$	-0.29773
$H - 5 \rightarrow L$	0.36090	$H \rightarrow L + 1$	0.54619
$H - 1 \rightarrow L$	0.16350		
$H \rightarrow L + 1$	0.38702		

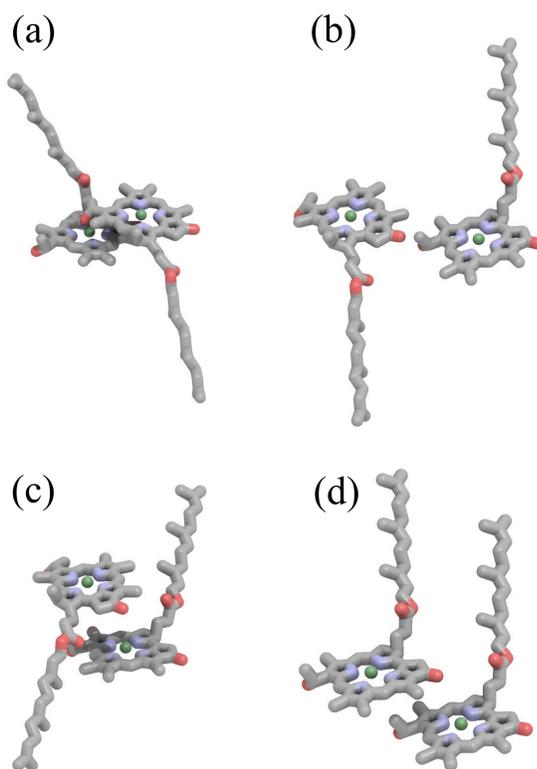


Figura 7-5: Arreglos diméricos en el clorosoma bclQRU. **a:** dímero anti, **b:** dímero plane, **c:** dímero sup, **d:** dímero syn. Los átomos de Hidrógeno se omiten para una mayor claridad.

Tabla 7-3: Arreglos conformacionales de los monómeros en los dímeros estudiados.

Dímero	Conformación de los monómeros
Anti	$\alpha\text{-}\beta$
Plane	$\alpha\text{-}\beta$
Sup	$\alpha\text{-}\alpha$
Syn	$\beta\text{-}\beta$

Para caracterizar el estado excimérico, se utilizó como referencia la energía calculada para cada monómero mediante TD-DFT, asimismo los estados triplete finales de cada bacterioclorofila-*d*.

Tabla 7-4: Energías de los estados exciméricos, multiexcitónicos y E_b . Todos los datos están reportados en eV.

Dímero	$E_{S_{1A}}$	$E_{S_{1B}}$	$E_{1(TT)}$	$E_{3(TT)}$	$E_{5(TT)}$	E_b
Anti	3.5321	3.7431	3.3133	3.3296	3.3600	0.0467
Plane	3.5765	3.6746	3.1541	3.1541	3.1541	0.0000
Sup	3.7265	3.8159	3.1728	3.1728	3.1728	0.0000
Syn	3.5572	3.7627	3.1594	3.1594	3.1594	0.0000

Los dímeros *syn*, *sup* y *plane* presentan degeneración para las poblaciones multiexcitónicas $^1(TT)$, $^3(TT)$ y $^5(TT)$, esto implica que la posibilidad de que la fisión de singuletes se lleve a cabo bajo estos arreglos moleculares es prácticamente nula. Sin embargo, el dímero *anti* es similar a los dímeros de bacterioclorinas-*a*: los estados multiexcitónicos no se encuentran degenerados, dando como resultado una energía E_b diferente de cero, como se puede ver en la tabla 7-4. También es apreciable que la descripción del excímero tiene una diferencia energética pequeña con los estados multiexcitónicos (~ 0.3 eV), a diferencia de los dímeros de bacterioclorinas-*a* donde la diferencia energética entre el estado excimérico y el estado multiexcitónico singulete es mayor a 1.0 eV.

Tabla 7-5: Energías de los estados exciméricos singlete y los estados triplete-triplete en el dímero *anti*. Las energías están dadas en eV.

E_{S_1}	$E_{T_{1A}}$	$E_{T_{1B}}$	Suma de $E_{T_{1n}}$
3.5321	1.5488	1.7959	3.3447

Dado que, por el valor de E_b , el dímero donde puede ocurrir la fisión de singletes es el dímero *anti*, se hará énfasis de ahora en adelante en este dímero. El acoplamiento adiabático calculado mediante la norma de la matriz de densidad de transición de una partícula son $\|\gamma_{S_{1A}-1(TT)}\| = 0,4035$ y $\|\gamma_{S_{1B}-1(TT)}\| = 0,2052$ para el dímero *anti*. Los estados exciméricos, S_1 y S_2 se encuentran apenas por encima de todos los estados multiexcitónicos $u^M E(u = 1, 3, 5)$ que, a su vez, se encuentran cuasidegenerados al igual que en los dímeros de bacterioclorinas-*a*, y la suma de la energía de los estados T_1 y T_2 no supera a la energía del estado excimérico ni del estado multiexcitónico 5ME (ver figura 7-6). Esto nos indica que, en dímeros de bacterioclorofilas-*d* en un arreglo natural como el dímero *anti* en el clorosoma *bchQRU*, es posible y probable que la fisión de singletes se lleve a cabo. Además, la conservación de la energía descrita anteriormente en la ecuación 7-2 se sigue cumpliendo, tal como se muestra en la tabla 7-5.

Cabe resaltar que, en las transiciones más importantes de cada dímero presentan fuerzas del oscilador muy altas (Tabla 7-6), siendo esta fuerza del oscilador interpretada como la absorción de más de un fotón.^{53,54}

Si comparamos las fuerzas del oscilador mayores a la unidad obtenidos mediante RAS(4,4)-2SF contra los obtenidos mediante TD-DFT, es cierto que son mucho mayores los obtenidos por el método multireferencial, sin embargo los datos obtenidos mediante TD-DFT son sumamente cercanos a la unidad también.

Del mismo modo, para complementar y confirmar que la fisión de singletes se lleva a

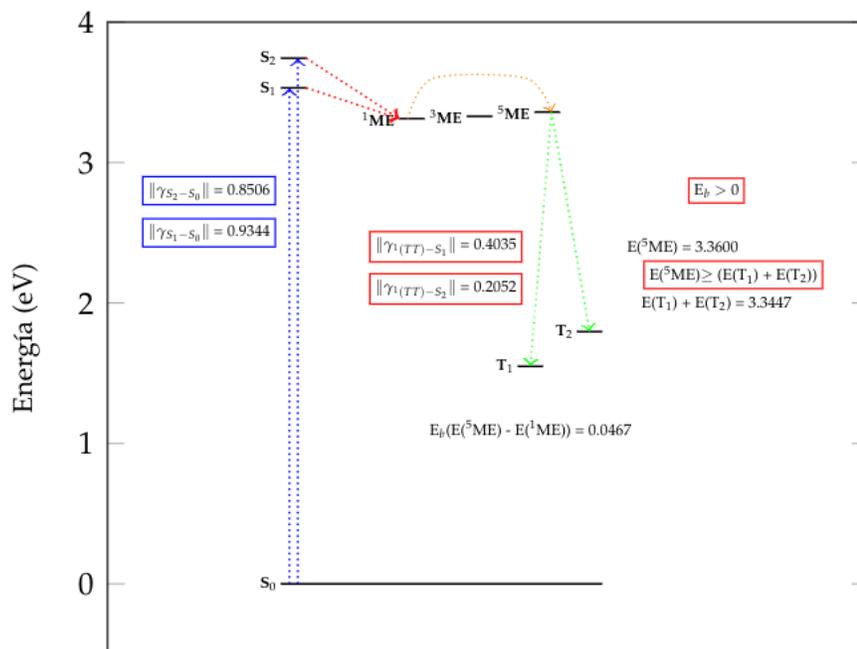


Figura 7-6: Diagrama de Jablonski que describe el proceso de fisión de singletes en el dímero anti.

Tabla 7-6: Energías de excitación más importantes de los dímeros y sus fuerzas del oscilador asociadas calculadas con RAS-2SF/3-21G* y CAM-B3LYP/6-31G*

Dímero	E_{RAS} (eV)	f	E_{TD-DFT} (eV)	f
Anti	3.5321	1.6545	3.8222	0.6853
Plane	3.5765	3.0130	3.9151	0.9812
Sup	3.7265	3.3288	3.8206	1.3354
Syn	3.5572	3.6357	3.8070	1.3985

cabo, se realizó el cálculo de los dímeros mediante TD-DFT. Al igual que en la metodología RAS-2SF, el dímero que puede llevar a cabo transferencias electrónicas sin problema alguno es el dímero *anti*, ya que la energía del estado singlete en el dímero calculado mediante TD-DFT es de 3.82 eV, mientras que la energía para el estado quintuplete del mismo es de 3.57 eV, además de que, la suma de los estados triplete aislados de ca-

da monómero da una energía similar a los estados excitados singlete y quintuplete del dímero (ver tabla 7-7).

Tabla 7-7: Energías del dímero anti de bacterioclorofilas-d, en eV.

E_{S_1}	E_{Q_1}	Suma de energías triplete-triplete
3.8222	3.5723	3.2116

Al estudiar las transiciones electrónicas en todos los dímeros, las transiciones son de carácter $HOMO \rightarrow LUMO$, sin embargo la localización de estos orbitales en los dímeros *syn*, *sup* y *plane* indican que son excitaciones localizadas en una sola bacterioclorofila, que da indicio a que las transferencias excitónicas son por mecanismos monoexcitónicos, a diferencia del dímero *anti* donde las transiciones electrónicas involucran a ambas bacterioclorofilas-d (ver figura 7-7).

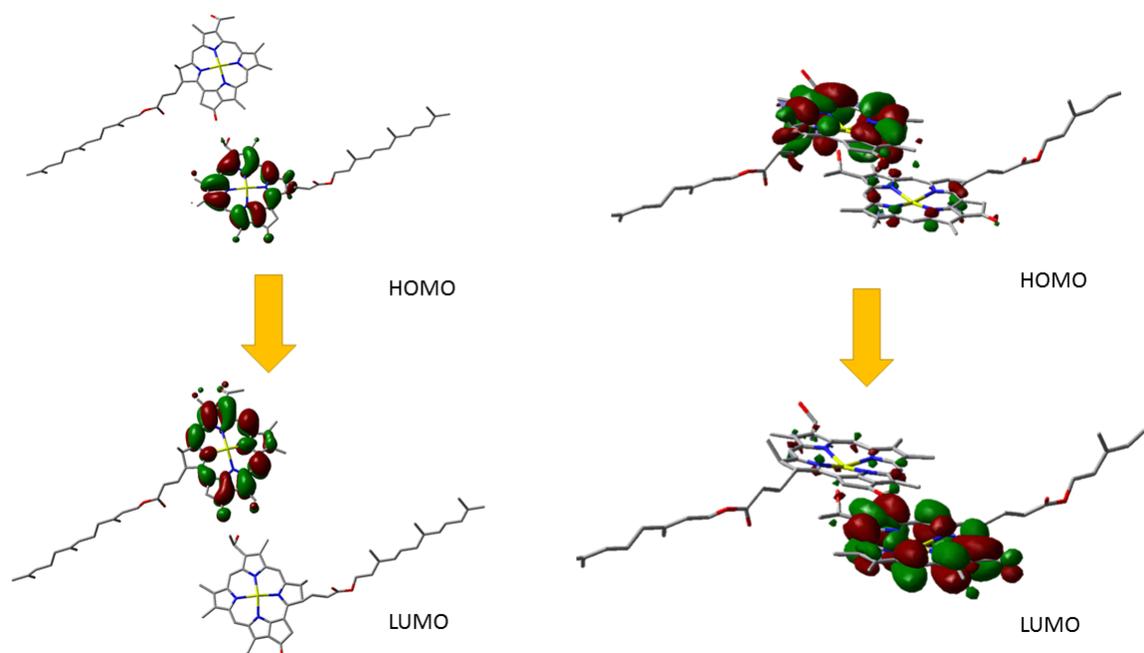


Figura 7-7: Transferencias HOMO-LUMO para el dímero *plane* (izquierda) y el dímero *anti* (derecha). Los HOMO-LUMO del dímero *anti* no se encuentran totalmente localizados en una bacterioclorofila-d.

7.2.3. Cálculo ONIOM: Efecto colectivo

Según Casanova,³⁴ la fisión de singuletes se favorece al propagarse a través de un arreglo cristalino, ya que en un arreglo dimérico aislado el mecanismo multiexcitónico decae por fluorescencia al fusionarse los estados triplete finales. En el clorosoma *bchQRU*, si bien no es un arreglo cristalino, si es un arreglo toroidal ordenado, por lo que puede favorecer la fisión de singuletes. Para ello se utilizó la metodología ONIOM anteriormente descrita con el dímero *anti* rodeado de 132 bacterioclorofilas-*d* (ver figura 7-8).

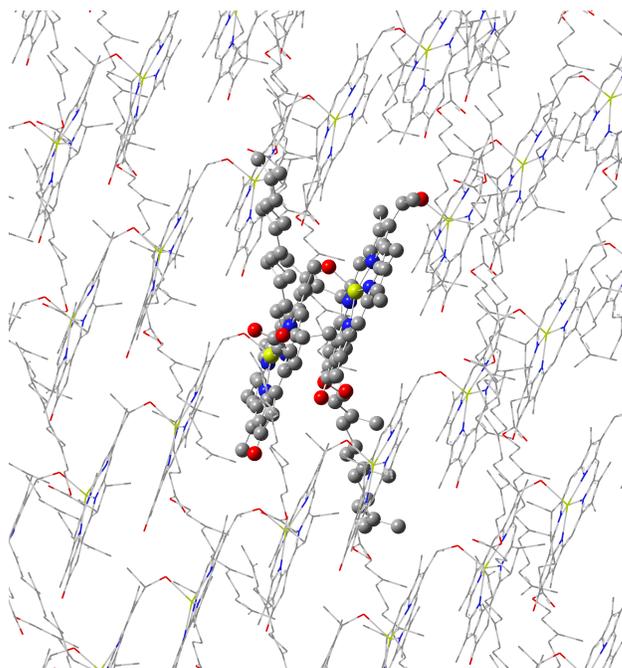


Figura 7-8: Dímero anti rodeado de bacterioclorofilas-d para los cálculos ONIOM.

Los cálculos realizados indican que cuando el dímero de bacterioclorofilas-*d* se encuentra rodeado de más de estos pigmentos las excitaciones se favorecen, tal como se muestra en la tabla 7-8. Las excitaciones se recorren ligeramente hacia el rojo, además de volverse más intensas y probables de ocurrir, ya que la fuerza del oscilador aumenta. A su vez, la cantidad de transiciones electrónicas disminuyen en los estados excitados presentados (ver Tabla 7-9).

Tabla 7-8: Energías de excitación de multiplicidad singlete para el dímero *anti*, tanto aislado como rodeado.

Dímero aislado		Dímero rodeado	
E (eV)	f	E (eV)	f
3.82	0.6853	3.70	0.7313

Tabla 7-9: Transiciones electrónicas de las excitaciones singlete de los dímeros, tanto aislado como rodeado por las bacterioclorofilas-*d*

Dímero aislado		Dímero rodeado	
Transición	Amplitud	Transición	Amplitud
$H - 17 \rightarrow L$	-0.14509	$H - 3 \rightarrow L$	-0.16283
$H - 12 \rightarrow L$	-0.14953	$H - 3 \rightarrow L + 1$	0.12648
$H - 12 \rightarrow L$	0.19906	$H - 2 \rightarrow L$	0.10350
$H - 9 \rightarrow L + 1$	-0.15124	$H - 2 \rightarrow L + 2$	0.33309
$H - 3 \rightarrow L$	0.15832	$H - 1 \rightarrow L + 2$	0.44627
$H - 2 \rightarrow L + 2$	0.16866	$H \rightarrow L + 1$	0.11227
$H - 2 \rightarrow L + 3$	-0.13217	$H \rightarrow L + 2$	0.24622
$H - 1 \rightarrow L + 1$	-0.14568	$H \rightarrow L + 3$	-0.11498
$H - 1 \rightarrow L + 3$	0.13198		
$H \rightarrow L + 1$	0.11821		
$H \rightarrow L + 2$	0.35541		
$H \rightarrow L + 3$	0.26460		

Al comparar estados excitados homólogos observamos, si bien un aumento en la cantidad de transiciones electrónicas por estado, una ligera disminución de energía con un aumento en la fuerza del oscilador también en los estados excitados de multiplicidad quintuplete. Por ejemplo, mientras el dímero aislado *anti* presenta un estado excitado con una energía de 2.10 eV, el mismo estado excitado en el dímero rodeado tiene una energía de 2.07 eV, además, con una fuerza del oscilador mayor en un orden de magnitud, de

0.0058 a 0.0542.

El tiempo de vida de los estados excitados en el dímero rodeado se calcularon mediante la ecuación de coeficientes de Einstein:⁵⁵

$$\tau = \frac{c^3}{2E^2 f} \quad (7-3)$$

donde c es la velocidad de la luz en el vacío, f la fuerza del oscilador y E la energía de excitación, todo en Unidades Atómicas.

El estado excitado singulete del dímero aislado *anti* tiene un tiempo de vida de 2 ns, al igual que del dímero rodeado. Esto indica que el efecto colectivo de las bacterioclorofilas-*d* no afecta el tiempo de vida del estado excitado que, además, es tiempo suficiente para que se lleve a cabo la fisión de singuletes, que se da en un promedio de 200 ps.⁵ De la misma manera, el estado excitado quintuplete del dímero aislado tiene un tiempo de vida de 905 ns, sin embargo el dímero rodeado tiene un tiempo de vida para el mismo estado excitado de 99 ns. Esto nos indica que el rodeo de más bacterioclorofilas-*d* nos favorece que el mecanismo de fisión de singuletes ocurra en el clorosoma. Pese a que los estados excitados disminuyen ligeramente en energía y aumentan la probabilidad de que se lleven a cabo, no necesariamente afecta significativamente el tiempo de vida del mismo, como en los estados excitados singulete del dímero *anti* aislado y el dímero *anti* rodeado, donde el tiempo de vida de ambos estados excitados es el mismo. Esta información nos hace concluir que el efecto colectivo ejercido por el potencial electrostático que las demás bacterioclorofilas-*d* ejercen, favorece las excitaciones y, por ende, podría favorecer el mecanismo de fisión de singuletes dentro del clorosoma *bchQRU*.

8 Conclusiones

La fisión de singuletes es un mecanismo mediante el que se generan dos excitones finales a partir de un excitón inicial que, por principio de conservación de la energía, los excitones triplete finales poseen la mitad de la energía del excitón singulete inicial. Por ello resulta importante su estudio y entendimiento en la ciencia de materiales y además, es una forma de poder explicar la alta eficiencia energética de la fotosíntesis. Gracias a los estudios realizados en este trabajo, obtuvimos las condiciones idealizadas para que los pigmentos fotosintéticos, como las bacterioclorinas-*a* y las bacterioclorofilas-*d*, a través de complementar el método TD-DFT con el método RAS-2SF, llevaran a cabo transferencias excitónicas mediante fisión de singuletes, donde la interacción intermolecular más importante es el apilamiento π de estos pigmentos, interacción que, si bien no es la interacción que lleva a los pigmentos a formar agregados moleculares, resulta crucial en la descripción del fenómeno fotoquímico.

Ahora, si bien los agregados moleculares idealizados de bacterioclorinas-*a* derivan en una forma de inducir la fisión de singuletes en estos pigmentos, el arreglo natural que las bacterioclorofilas-*d* presentan en los clorosomas, tal como en el clorosoma estudiado *bchQRU*, deriva, a su vez, en una forma natural donde la fisión de singuletes esté presente. El hecho de estar, a su vez, el dímero *anti* presente en todo el clorosoma, además de que al tomar en cuenta al arreglo molecular no se ven cambios considerables en el proceso, por lo que la fisión de singuletes es viable no sólo en el dímero, sino en el clorosoma completo.

9 Perspectivas

Al existir la posibilidad de que en las bacterioclorofilas se lleve a cabo la fisión de singuletes, el estudio de complejos antena distintos a los clorosomas es casi obligado, en aras de comprender las transferencias excitónicas. Ahora bien, en otros complejos existen no sólo clorofilas o bacterioclorofilas, sino también carotenoides y otros pigmentos en menor cantidad que están involucrados en las transferencias excitónicas, por lo que estudios heterodiméricos en busca de la posibilidad de que la fisión de singuletes, o su proceso contrario, la fusión de tripletes, se lleve a cabo puede resultar importante, además de interesante, sin limitar la transferencia excitónica a este mecanismo.

Referencias

1. Gundermann, K.; Büchel, C. *The Structural Basis of Biological Energy Generation*, 21 *Advances in Photosynthesis and Respiration* 39; 2014.
2. Frenkel, J. *Physical Review* **1931**, 37, 17–44.
3. Förster, T. *Ann Physik* **1948**, 2, 55–75.
4. Dexter, D. L. *The Journal of Chemical Physics* **1953**, 21, 836.
5. Smith, M. B.; Michl, J. *Chemical Reviews* **2010**, 110, 6891–6936.
6. Blankenship, R. E. *Molecular Mechanisms of Photosynthesis*; 2008.
7. Förster, T. *Journal of Biomedical Optics* **2012**, 17, 011002.
8. Govindjee,; Beatty, J. T.; Gest, H.; Allen, J. F. *Advances in Photosynthesis and Respiration* **2005**, 1304.
9. Klimmek, O.; Dietrich, W.; Dancea, F.; Lin, Y.-J.; Pfeiffer, S.; Loehr, F.; Rueterjans, H.; Gross, R.; Simon, J.; Kroeger, A. *Advances in Photosynthesis and Respiration* **2004**, 16, 217–232.
10. Gorlenko, V. M. *Zeitschrift fur Allg. Mikrobiologie* **1970**, 10, 147 - 149.
11. Pessaraki, M. *Handbook of Photosynthesis*; Second ed.; 2005.
12. Grimm, B.; Porra, R. J.; Rüdiger, W.; Scheer, H. *Light-Harvesting Antennas in Photosynthesis*; volume 13 of *Advances in Photosynthesis and Respiration* Springer Netherlands: Dordrecht, 2003.
13. Green, B. R.; Parson, W. W. *Advances in photosynthesis and respiration* ;; volume 13 of *Advances in Photosynthesis and Respiration* Springer Netherlands: Dordrecht, 2003.
14. Hauska, G. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics* **2001**, 1507, 260–277.
15. Olson, J. M.; Romano, C. a. *Biochimica et biophysica acta* **1962**, 59, 726–8.

16. Fenna, R. E.; Matthews, B. W. *Nature* **1975**, *258*, 573–577.
17. Sandoval Salinas, M. E. *Estudio ab initio de la migración excitónica durante el proceso de fotosíntesis. El complejo Fenna-Matthews-Olson (FMO) como sistema modelo.*, Thesis, 2016.
18. Mizoguchi, T.; Ogura, K.; Inagaki, F.; Koyama, Y. *Biospectroscopy* **1999**, *5*, 63–77.
19. Ganapathy, S.; Oostergetel, G. T.; Wawrzyniak, P. K.; Reus, M.; Gomez Maqueo Chew, A.; Buda, F.; Boekema, E. J.; Bryant, D. A.; Holzwarth, A. R.; de Groot, H. J. M. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2009**, *106*, 8525–8530.
20. Fujita, Y. Chlorophylls. In *Encyclopedia of Life Sciences*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, 2001.
21. Scheer, H. An Overview of Chlorophylls and Bacteriochlorophylls : Biochemistry , Biophysics , Functions and Applications. In *Chlorophylls and Bacteriochlorophylls: Biochemistry, Biophysics, Function and Applications*; 2006.
22. Senge, M. O.; Ryan, A. A.; Letchford, K. A.; MacGowan, S. A.; Mielke, T. *Symmetry* **2014**, *6*, 781–843.
23. Soret, J.-L. *Comptes rendus de l' Académie des sciences* **1883**, *97*, 1269–1270.
24. Gouterman, M. *The Journal of Chemical Physics* **1959**, *30*, 1139–1161.
25. Šlouf, V.; Fuciman, M.; Dulebo, A.; Kaftan, D.; Koblížek, M.; Frank, H. A.; Polívka, T. *Journal of Physical Chemistry B* **2013**, *117*, 10987–10999.
26. Prasil, O.; Adir, N.; Ohad, I. *Topics in Photosynthesis, Vol. 11, The Photosystems: Structure, Function and Molecular Biology*; volume 11 1980.
27. Frenkel, J. *Physical Review* **1931**, *37*, 17–44.
28. Harris, D.; Bertolucci, M. "Symmetry and spectroscopy; an introduction to vibrational and electronic spectroscopy", 1980.

29. Szabo, A.; Ostlund, N. S. "Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory", 1996.
30. Franck, J. *Transactions of the Faraday Society* **1926**, *21*, 536–542.
31. Condon, E. *Physical Review* **1926**, *28*, 1182–1201.
32. Born, M.; Oppenheimer, J. R. *Ann. Phys. (Leipzig)* **1927**, *84*, 457.
33. Comprehensive Biochemistry. In *Comprehensive Biochemistry*, Vol. 22; 1967.
34. Casanova, D. *Chemical Reviews* **2018**, acs.chemrev.7b00601.
35. Musser, A. J.; Liebel, M.; Schnedermann, C.; Wende, T.; Kehoe, T. B.; Rao, A.; Kukura, P. *Nature Physics* **2015**, *11*, 352–357.
36. Feng, X.; Luzanov, A. V.; Krylov, A. I. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2013**, *4*, 3845–3852.
37. Qiao, X.; Luan, L.; Liu, Y.; Yu, Z.; Hu, B. *Organic Electronics* **2014**, *15*, 2168–2172.
38. Eschrig, H. *Fundamentals of Density Functional Theory*; volume 642 of *Lecture Notes in Physics* Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2004.
39. Marques, M. a. L.; Maitra, N.; Nogueira, F. *Fundamentals of Time-Dependent Density Functional Theory*; volume 837 of *Lecture Notes in Physics* Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2012.
40. Runge, E.; Gross, E. K. *Physical Review Letters* **1984**, *52*, 997–1000.
41. Roos, B. O.; Taylor, P. R.; Sigbahn, P. E. *Chemical Physics* **1980**, *48*, 157–173.
42. Malmqvist, P. A.; Rendell, A.; Roos, B. O. *The Journal of Physical Chemistry* **1990**, *94*, 5477–5482.
43. Bell, F.; Zimmerman, P. M.; Casanova, D.; Goldey, M.; Head-Gordon, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 358–366.

44. Dapprich, S.; Komáromi, I.; Byun, K.; Morokuma, K.; Frisch, M. J. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* **1999**, 461-462, 1–21.
45. Rappe, A. K.; Casewit, C. J.; Colwell, K. S.; Goddard, W. A.; Skiff, W. M. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, 114, 10024–10035.
46. Becke, A. D. *Physical Review A* **1988**, 38, 3098–3100.
47. Perdew, J. P. *Physical Review B* **1986**, 33, 8822–8824.
48. Mondragón Solórzano, G. I. *Fisión de Singuletes en los Pigmentos fotosintéticos del complejo Fenna-Matthews-Olson*, Thesis, Universidad Autónoma del Estado de México, 2016.
49. Yanai, T.; Tew, D. P.; Handy, N. C. *Chemical Physics Letters* **2004**, 393, 51–57.
50. Low, J. Z.; Sanders, S. N.; Campos, L. M. *Chemistry of Materials* **2015**, 27, 5453–5463.
51. Li, J.; Chen, Z.; Lei, Y.; Xiong, Z.; Zhang, Y. *Synthetic Metals* **2015**, 207, 13–17.
52. Wang, C.; Schlamadinger, D. E.; Desai, V.; Tauber, M. *ChemPhysChem* **2011**, 12, 2891–2894.
53. García, S.; Vázquez, J. L.; Rentería, M.; Aguilar-Garduño, I. G.; Delgado, F.; Trejo-Durán, M.; García-Revilla, M. A.; Alvarado-Méndez, E.; Vázquez, M. A. *Optical Materials* **2016**, 62, 231–239.
54. Silfvast, W. T. RADIATIVE TRANSITIONS AND EMISSION LINEWIDTH. In *Laser Fundamentals*; Cambridge University Press: Cambridge, 2018.
55. Zarabadi-Poor, P.; Barroso-Flores, J. *The Journal of Physical Chemistry A* **2014**, 118, 12178–12183.