

Fisión de singuletes empleando sistemas dimericos basados en carotenoides



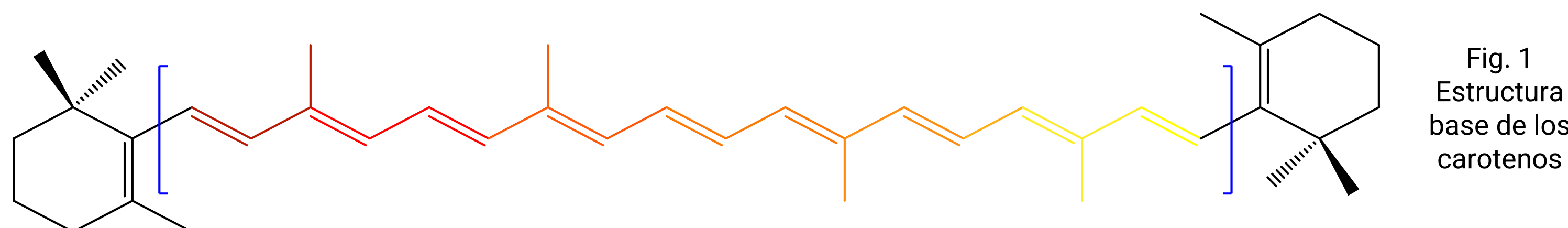
Andres E. Perez-Hernandez^α, J. Oscar Jimenez-Halla^α, Joaquin Barroso Flores*^β

^α División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato.

^β Instituto de Química, Universidad Nacional Autónoma de México – CCIQS UAMex-UNAM

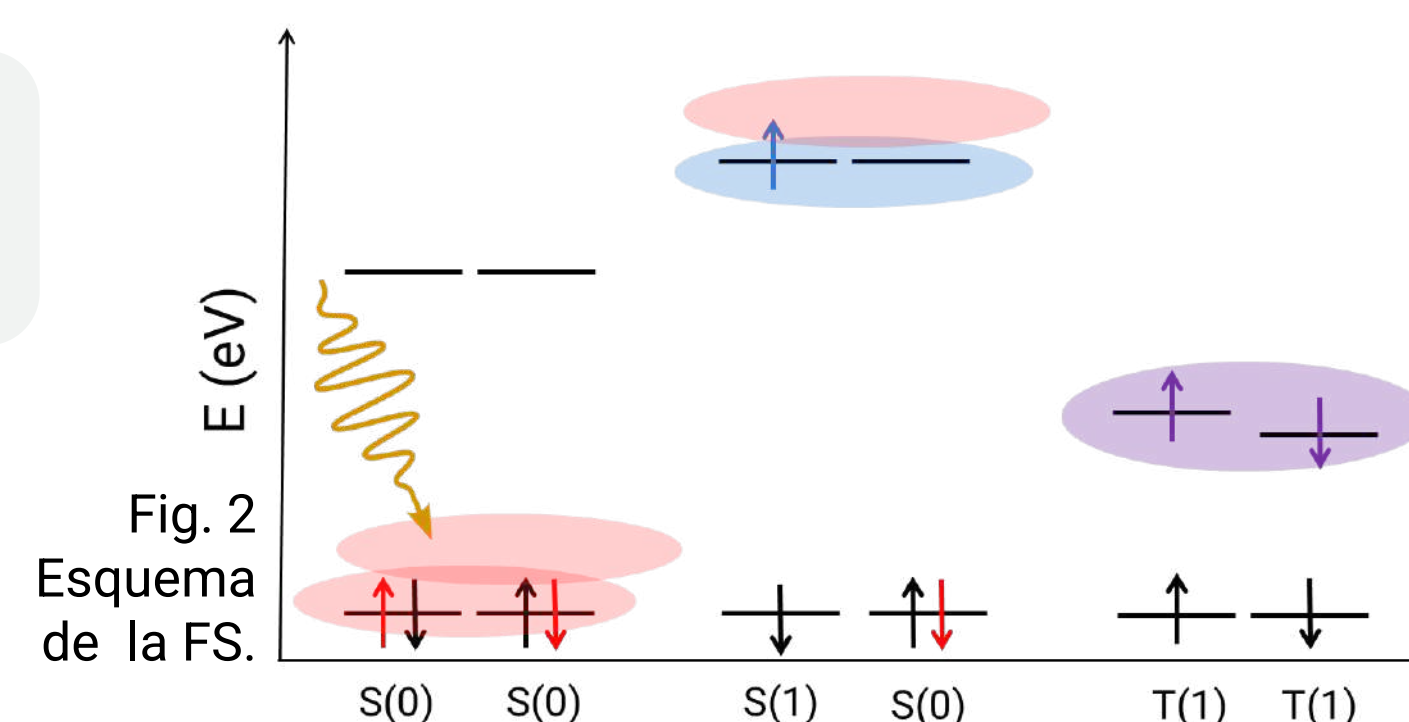
Introducción

Los **carotenoides** son pigmentos que se encuentran en la naturaleza y aportan características como el color y fotoprotección en distintos organismos **fotosintéticos**.



De manera experimental la formación de 2 estados **tripletes** a partir de 1 estado **singulete** excitado (**fisión de singuletes**) es bien conocida

Un mecanismo de alta eficiencia, se obtiene una **doble excitación (TT)** c/u, con la mitad de la energía de **excitación inicial (S1)**.



❖ El propósito de este estudio es investigar computacionalmente la **transferencia de carga** en dímeros de distintos **carotenoides** por el mecanismo de **fisión de singuletes**

Metodología

❑ Software: Q-Chem 5.4, Gaussian 16/Gauss-View, ChemCraft.

❑ PM6

Método semi empírico - pre-optimización

❑ DFT

Optimización : PBE0//6-31G(d)

❑ RAS-2SF

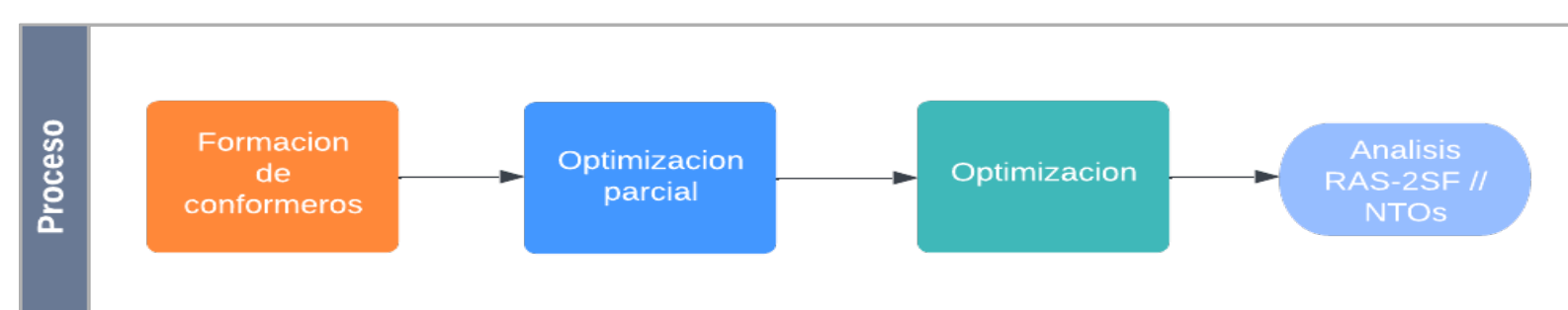
Restricted Active Space – double spin flip

❑ NTOs

Natural Transition Orbitals (NTOs)

Espacio activo: 4
holes, 4 particles |
No. estados = 10

Modelo de
solvatación:
PCM=n-hex, EtOH



Conclusiones

❖ Hay una alta probabilidad de que se dé la fisión de singuletes los tres sistemas, **Zeax-Zeax D** muestra el mayor acoplamiento y el análisis de NTOs muestra la posible transición electrónica entre moléculas **S0 -> S1**.

Resultados

Geometrías de los sistemas estudiados

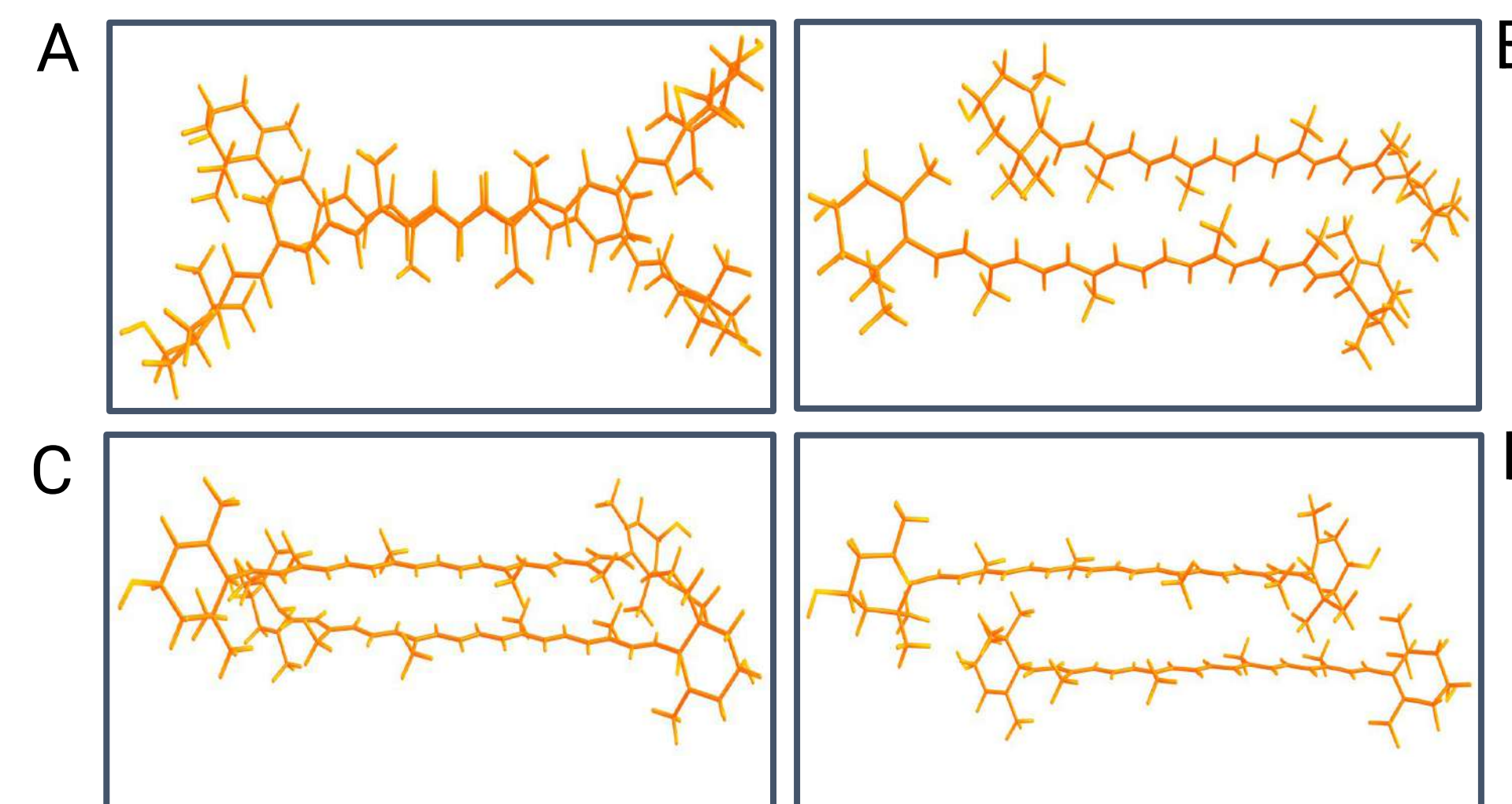


Fig. 3 Conjuntos: **A.** AB-BA rotado (5 Å). **B.** AA-BB desplazado **C.** AB-BA rotado (3 Å) **D.** AB-BA desplazado.

Descriptores de la FS

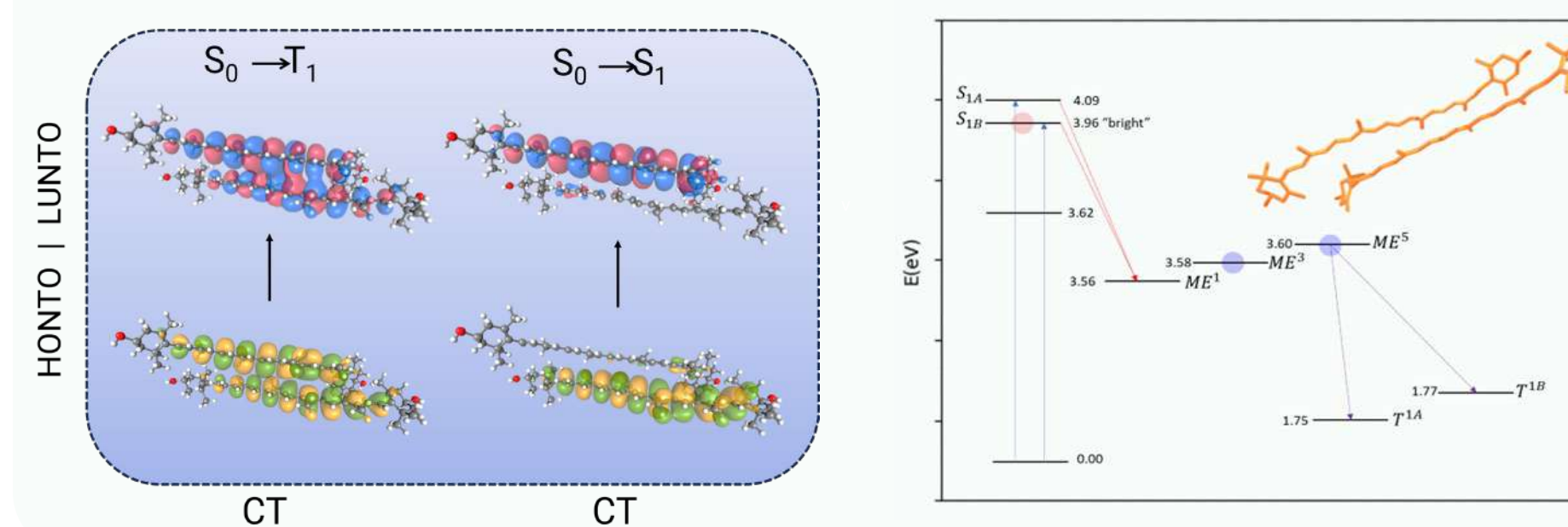
E_b : Acoplamiento spin – spin
 $||\gamma||$: Matriz de densidad
 V : acoplamiento

Sistemas	E_b (eV)	$ \gamma $	ΔE (eV)	V
Zeax-Zeax A	0.02	0.26	0.55	0.47
Zeax-Zeax B	-	-	-	-
Zeax-Zeax C	0.03	0.37	0.53	0.70
Zeax-Zeax D	0.17	0.42	0.22	1.89
Lut-Vio C	0.15	0.52	0.60	0.88
Astx-Astx C	0.07	0.29	0.44	0.65
6ET5 (B-Chl)^{ref(1)}	0.13	0.35	2.26	0.16

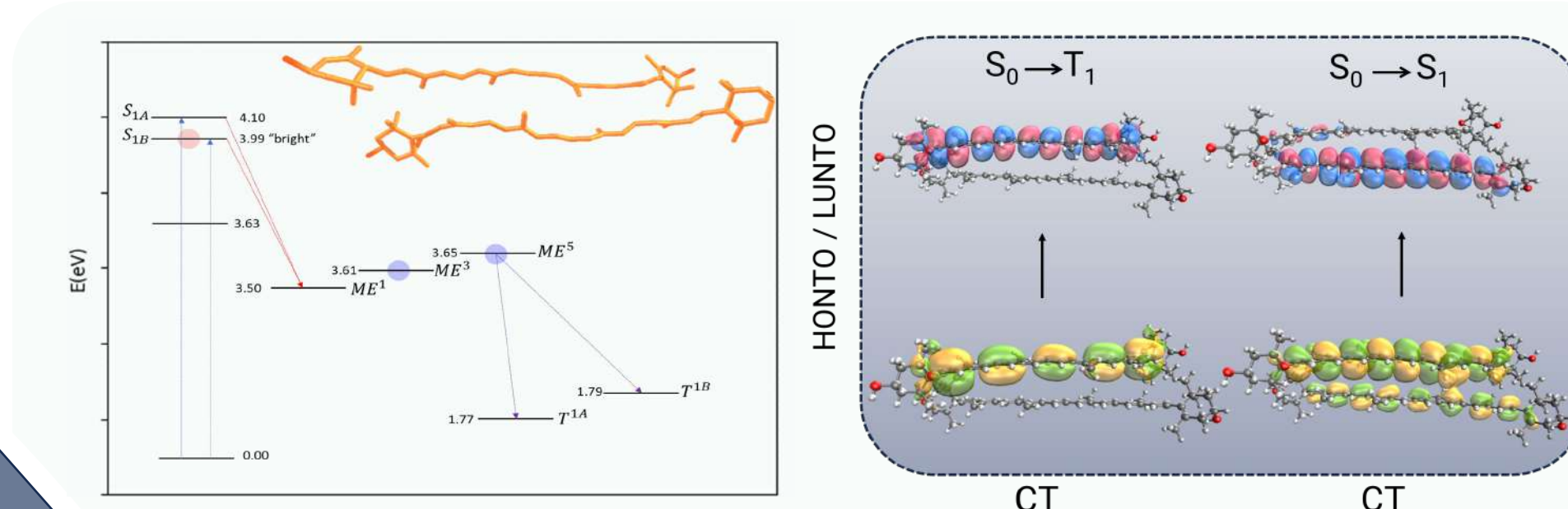
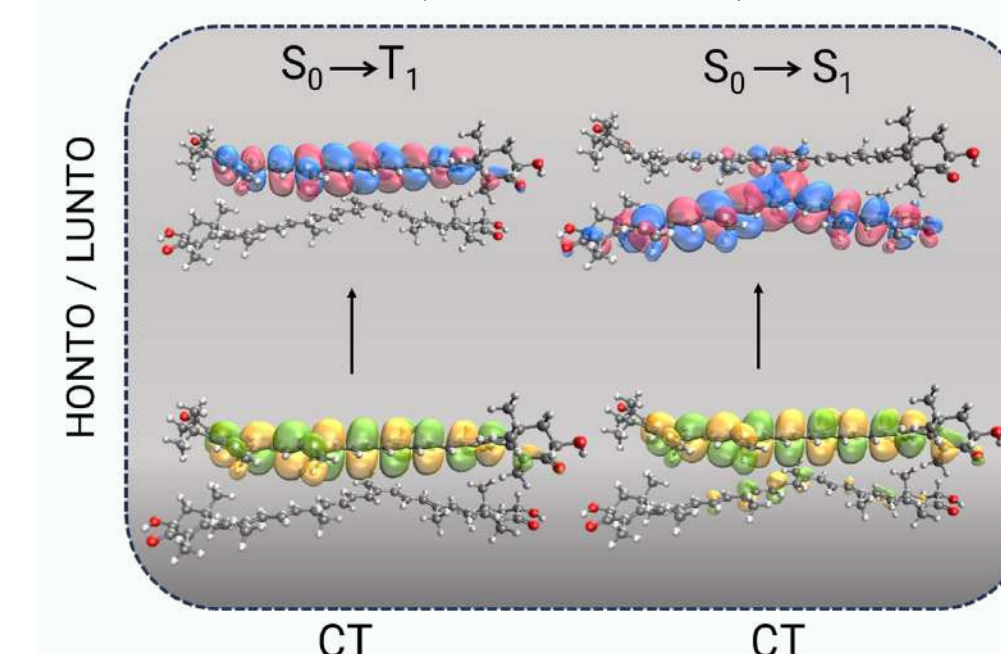
Fig. 4 Valores de E_b , $||\gamma||$, ΔE y V en los sistemas de carotenoides

X) Distribuciones HONTO-LUNTO de los estados S1 y T1. Y) Diagramas de Jablonski

Zeaxantina-Zeaxantina (Zeax-Zeax)



Astaxantina-Astaxantina (Astx-Astx)



Luteína-Violaxantina (Lut-Vio)

Agradecimientos

Este proyecto no hubiera sido posible sin el apoyo de DGTIC – UNAM por otorgar acceso a Miztli y al CCIQS por proveer el espacio para realizarlo.

- Referencias :
- (1) Electronic Structure Effects Related to the Origin of the Remarkable Near-Infrared Absorption of Blastochloris Viridis' Light Harvesting 1- Reaction Center Complex. J. Chem. Theory Comput. 2022, 18 (7), 4555–4564.
 - (2) Restricted Active Space Spin-Flip Configuration Interaction Approach: Theory, Implementation and Examples. Phys. Chem. Chem. Phys. 2009, 11 (42), 9779–9790.
 - (3) Mechanism of Singlet Fission in Carotenoids from a Polyene Model System. J. Phys. Chem. Lett. 2022, 13 (29), 6800–6805.
 - (4) Ultrafast Dynamics of Carotenoid Excited States-from Solution to Natural and Artificial Systems. Chem. Rev. 2004, 104 (4), 2021–2071.

