

Reporte de Resultados de Recursos de Supercómputo Convocatoria 2016

Estudio de la densidad electrónica en estados excitados y su aplicaciones a reacciones fotoquímicas y fenómenos de transferencia de carga

Proyecto Investigación Regular: SC16-1-IR-38.

Resumen

Durante el periodo, se realizaron diversos cálculos de estructura electrónica, que comprendieron el estudio de la dinámica del primer singulete excitado de moléculas análogos de bases de ADN para explicar, en términos de cambios en las propiedades de la densidad electrónica, su desactivación ultrarrápida.

Además, se estudió la fotoquímica de moléculas tipo cianinas unidas a un cromóforo. El proceso de ruptura de un enlace en diferentes estados excitados fue realizado para proponer un mecanismo que satisficiera los resultados experimentales. Además de comenzar a estudiar la fotofísica intrínseca de este tipo de moléculas para predecir sus propiedades.

Avances y cálculos realizados

Estudios de la dinámica de estados excitados de bases nitrogenadas

El estudio de las propiedades fotofísicas de moléculas de importancia biológica, como lo son las bases que conforman el ADN y sus análogos, forma parte del descubrimiento de mecanismos de evolución molecular que llevaron a estas especies a conformar a los seres vivos.

Para este propósito, se estudió un análogo de la guanina, la hipoxantina (Fig. 1). Esta molécula, al igual que las bases de ADN, presenta un tiempo de vida del estado excitado sumamente breve (menor a 200 fs). Esta característica la hace idónea para su estudio teórico.

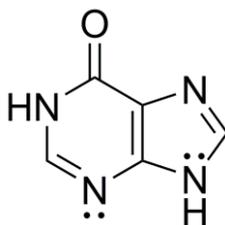


Fig. 1. Estructura molecular de la hipoxantina.

Los cálculos fueron realizados en el marco de la teoría de funcionales de la densidad y su versión dependiente del tiempo. En primer lugar, se realizó un tamizado de varios funcionales y conjuntos de base para elegir el que correspondiera de mejor manera con los resultados encontrados de manera experimental.

Una vez establecido el nivel de teoría, se siguió la coordenada de reacción asociada a la existencia de una intersección cónica entre los estados basal (S_0) y primer estado excitado (S_1). El cálculo de las propiedades de la densidad electrónica para un conjunto de 7 geometrías en ambos estados.

Los resultados muestran un cambio en la distribución de la densidad electrónica para ambos estados. Existen átomos que son encargados de estabilizar la molécula en el estado excitado mediante la redistribución de la densidad electrónica. Los cambios en las características de los enlaces que forman a la molécula señala la existencia de formas resonantes que brindan estabilidad para el estado excitado. La redistribución de la densidad electrónica que sucede después de la absorción de un fotón (Fig. 2) dirige el arreglo de la molécula para alcanzar la intersección cónica sin que exista una barrera energética, lo que explica su tiempo de vida extremadamente breve.

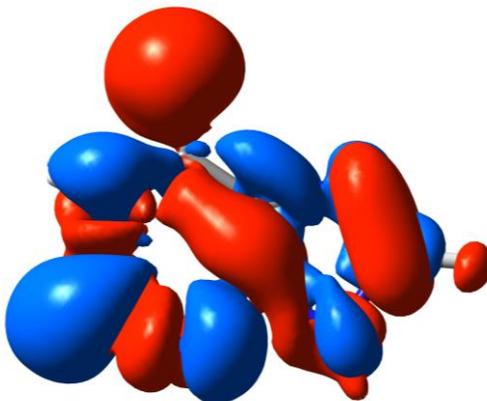


Fig. 2. Redistribución de la densidad electrónica en la hipoxantina al absorber radiación. 0.001 u.a. (azul), -0.001 u.a. (rojo).

Estudio de la fotodisociación de compuestos tipo cianina

Otros resultados importantes que se obtuvieron con los recursos asignados al proyecto fueron los relacionados con el estudio de la ruptura de un enlace tipo éter en estados superiores excitados de cianinas sustituidas. Existen resultados experimentales de la molécula estudiada, que señalan la ruptura de un enlace al ser irradiada. Se busca establecer el mecanismo de ruptura, el estado electrónico involucrado en la misma y los posibles productos formados después de la fotodisociación.

Se estudiaron las transiciones verticales a los estados electrónicos excitados S_1 y S_2 . Un análisis de los orbitales moleculares revela la separación de la molécula en dos regiones, demostrando que se comportan como cromóforos separados.

Además, se estudiaron las cargas, distancias de enlace y concentración de densidad electrónica en los átomos involucrados en la ruptura en los tres estados: S_0 , S_1 y S_2 . En este caso, el cambio en la distancia del enlace entre el fragmento fenilantraceno y el átomo de oxígeno, señala que en el estado excitado superior S_2 (Tabla 1), aumenta considerablemente. Este aumento, junto con la pérdida de densidad electrónica (Tabla 2) en esta región sugiere que éste es el enlace más propenso a romperse en este estado electrónico en particular. El comportamiento no es observado en el estado fundamental o en el primer singlete excitado.

Tabla 1. Distancia de enlace entre los fragmentos de la molécula en diferentes estados electrónicos.

Bond (Å)	IR-O	O-Ant
S_0	1.378	1.380
S_1	1.383	1.374
S_2	1.423	1.346

Tabla 2. Densidad electrónica en los enlaces involucrados en la ruptura en diferentes estados electrónicos.

$\rho(r)$	IR-O	O-Ant
S_0	0.270618	0.270633
S_1	0.266936	0.273385
S_2	0.255726	0.278508

Estos resultados señalan la debilidad del enlace entre los fragmentos del fenilacetilantraceno y el átomo de oxígeno. Resultado que corresponde a los resultados encontrados experimentalmente para esta disociación.

Finalmente, se comenzaron a realizar estudios en cianinas con diferentes longitudes de cadena para establecer una relación entre su estructura y el tiempo de vida del estado excitado superior S_2 . Los estudios preliminares muestran una buena correspondencia de las energías de absorción y emisión calculadas con las experimentales. Se realizarán más estudios para convertir los cálculos en modelos predictivos que permitan el desarrollo de nuevas cianinas con tiempos de vida de estados electrónicos superiores mayores. Un mayor tiempo de vida redundaría en un mejor aprovechamiento de la energía del sistema.

Software utilizado

Para realizar los cálculos mencionados, se empleó el software Gaussian 09[®] en su revisión D y E. Además de emplear el software Orca para algunos cálculos de métodos multireferenciales.

Lista de colaboradores

Durante el periodo establecido, el grupo involucrado en el uso de recursos de supercómputo estuvo conformado por un alumno de doctorado (Luis Gutiérrez Arzaluz) y dos alumnos de licenciatura (Mario González Gutiérrez y Frida Buitrón Cabrera). El grupo se encargó de realizar la variedad de cálculos concernientes al estudio de la dinámica de estados excitados.

Artículos publicados

- Jesús Rodríguez-Romero, Cesar A. Guarín, Andrés Arroyo-Pieck, Luis Gutiérrez-Arzaluz, Rafael López-Arteaga, Fernando Cortés-Guzmán, Pedro Navarro, and Jorge Peón *Fluorophore release from a polymethinic molecular antenna through a non-linear optical process*. ChemPhotoChem, 2016. *Aceptado con correcciones menores*.
- Luis Gutiérrez-Arzaluz, David Ramírez-Palma, Frida Buitrón-Cabrera, Tomás Rocha-Rinza, Fernando Cortés-Guzmán and Jorge Peón *Evolution of electron density towards the conical intersection of a nucleic acid purine*. Chem. Phys. Lett. 2017. *Aceptado con correcciones menores*.

Alumnos graduados

- Frida Buitrón Cabrera. "Estudio de los factores energéticos que definen la existencia de intersecciones cónicas en purinas. Facultad de Química, UNAM. 2017.

Congresos nacionales e internacionales

- Mario González-Gutiérrez, Luis Gutiérrez-Arzaluz, Jorge Peón, "Study of the Energy Gap Law in upper excited states in Cyanine Dyes". 9th International Meeting on Photodynamics and Related Aspects. Abril 2016.
- Luis Gutierrez-Arzaluz, Jorge Peón, Fernando Cortés-Guzmán, "Geometrical changes in bisphenanthroline copper(I) complexes induced by electronic excitation". Frontiers on Computational Chemistry 2016. Agosto 2016.
- Mario González-Gutiérrez, Luis Gutiérrez-Arzaluz, Jorge Peón, "Computational Study of the Energy Gap in Singlet Excited States in Cyanine Dyes". Frontiers on Computational Chemistry 2016. Agosto 2016.
- Luis Gutierrez-Arzaluz, Jorge Peón, Fernando Cortés-Guzmán, "Estudio de los cambios geométricos fotoinducidos en complejos bisfenantrolincobre(I)". XV Reunión Mexicana de Físicoquímica Teórica. Noviembre 2016.