



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**TRANSICIONES ELECTRÓNICAS Y MECANISMOS DE
TRANSFERENCIA EXCITÓNICA ENTRE PIGMENTOS
FOTOSINTÉTICOS DE LOS FOTOSISTEMAS DE LAS BACTERIAS**
Roseiflexus castenholzii Y Blastochloris viridis

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. EN C. GUSTAVO ISRAEL MONDRAGÓN SOLÓRZANO

DR. JOAQUÍN BARROSO FLORES

INSTITUTO DE QUIMICA

Ciudad de México, 2023



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

**TRANSICIONES ELECTRÓNICAS Y MECANISMOS DE TRANSFERENCIA
EXCITÓNICA ENTRE PIGMENTOS FOTOSINTÉTICOS DE LOS FOTOSISTEMAS
DE LAS BACTERIAS *Roseiflexus castenholzii* Y *Blastochloris viridis***

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. EN C. GUSTAVO ISRAEL MONDRAGÓN SOLÓRZANO

DR. JOAQUÍN BARROSO FLORES

INSTITUTO DE QUIMICA



Ciudad de México, 2023

El presente trabajo fue realizado en el departamento de Fisicoquímica del Instituto de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México bajo la tutela del Dr. Joaquín Barroso Flores.

A handwritten signature in black ink, consisting of the initials 'JB' and a surname, all enclosed within a hand-drawn oval.

Dr. Joaquín Barroso Flores

Tutor

Agradecimientos

- Al Doctor Joaquín Barroso Flores, por la dirección, amistad, y momentos de ocio que tuvimos a lo largo de los años. Gracias por mostrarme tu calidad humana detrás del gran académico que eres.
- A los Doctores Raúl Álvarez Idaboy y Tomás Rocha Rinza, por acompañarme y asesorarme durante el doctorado. Sus observaciones y recomendaciones contribuyeron a la conclusión de este proyecto.
- Al programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas de la Universidad Nacional Autónoma de México.
- A CONACyT, por el financiamiento del proyecto 179261, y por otorgar la beca para estudios de posgrado con el número de CVU 771371.
- A la Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de Información y Comunicación (DGTIC-UNAM) por el acceso a la supercomputadora "Miztli".
- Al jurado conformado por los Doctores Alberto Vela Amieva, Cecilia Noguez Garrido, Miguel Castro Martínez, Jorge Martín del Campo Ramírez, y Tomás Rocha Rinza, por las revisiones para mejorar la tesis presentada.
- A Alondra. Gracias por el apoyo durante este proceso. Tu comprensión, motivación, y compañía son invaluableles para mí. Te amo inmensamente.
- A mis padres. El hombre que soy, lo soy gracias a ustedes. Su decisión, disciplina, liderazgo, y trabajo en equipo, han sido un gran ejemplo para mí.
- A Etmael. La perseverancia, tu cariño y tu capacidad de asombro son admirables para mí desde que llegaste a este mundo.
- A mis amigos, quienes con sus charlas, juegos y salidas en bicicleta me ayudaron mucho durante mi estancia en el doctorado.

Congresos y Publicaciones

El presente trabajo fue presentado en los siguientes congresos:

- **XVIII Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica**, del 24 al 26 de octubre de 2019 en Toluca, Estado de México, con el cartel *Origen del red-shifting de las absorciones energéticas de complejos antena fotosintéticos*.
- **XIX Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica**, el 18 y 19 de noviembre de 2021 en modalidad virtual, con el cartel *Transferencia de excitones coherentes en arreglos de pigmentos fotosintéticos bacterianos*.
- **XX Reunión Mexicana de Fisicoquímica Teórica**, del 17 al 19 de noviembre de 2022 en Cuernavaca, Morelos, con la plática *Absorción y transferencia de energía en arreglos fotosintéticos de sistemas bacterianos*.
- **Bioinspiration for energy transport at the quantum scale 2022**, del 2 al 4 de noviembre 2022, en Marsella, Francia en modalidad híbrida, con la charla *Exploring energy transfer mechanisms in bacterial light-harvesting structures*.
- **XV Foro en Ciencias Químicas y Bioquímicas** de la Universidad Autónoma de Yucatán, en modalidad híbrida, del 12 al 13 de diciembre de 2022, con la charla *Explorando mecanismos de transferencia de energía en arreglos naturales de pigmentos fotosintéticos bacterianos*.
- **VII Congreso de Química** de la Universidad de San Carlos, Guatemala, en modalidad híbrida, del 19 al 21 de octubre de 2022, con la charla *Explorando mecanismos de transferencia de energía en arreglos naturales de pigmentos fotosintéticos bacterianos*.

Además, parte de los resultados de esta tesis fueron publicados en el siguiente artículo:

- Mondragón-Solórzano, G.; Sandoval-Lira, J.; Nochebuena, J.; Cisneros, G. A.; Barroso-Flores, J. **Electronic Structure Effects Related to the Origin of the Remarkable Near-IR Absorption of Blastochloris Viridis' Light Harvesting 1-Reaction Centre Complex**. *Journal of Chemical Theory and Computation* (2022) 18, 7, 4555-4564

Resumen

La fotosíntesis es el proceso fotoquímico llevado a cabo por plantas, algas y bacterias para vivir. Consiste en una serie de subprocesos químicos y físicos donde se aprovecha la luz solar para transformarla en energía química, de tal manera que los organismos puedan sintetizar las biomoléculas que requieren para su subsistencia y desarrollo, sin embargo el subproceso inicial de absorción y transferencia de energía es poco comprendido: pese a que la eficiencia de absorción de luz es de alrededor del 2 %, esta energía es transferida y aprovechada eficientemente, ya que más del 98 % se transforma en electrones reactivos. Fenómenos como la coherencia cuántica han sido observados en organismos fotosintéticos a temperatura ambiente, abriendo un camino para comprender cómo estos organismos transfieren la energía solar tan eficientemente, proponiendo diversos mecanismos de transferencia de energía que empaten con la coherencia cuántica observada. En el presente manuscrito se exploran dos posibles mecanismos de transferencia de energía en arreglos naturales de pigmentos fotosintéticos mediante química computacional: la fisión de singuletes y la teoría modificada de redfield, tomando las estructuras fotosintéticas de las bacterias *Roseiflexus castenholzii* y *Blastochloris viridis* como caso de estudio.

La Fisión de Singuletes (SF) es un mecanismo de transferencia de energía donde una excitación inicial de multiplicidad singulete se fisiona en dos excitaciones finales de tipo triplete localizadas en pigmentos adyacentes, logrando rendimientos cuánticos de hasta 200 %, mientras que la Teoría Modificada de Redfield es un modelo de transferencia de energía capaz de reproducir transferencias oscilatorias, o bien, saltos de energía como el mecanismo de Förster convencional. A través de la exploración de estos modelos de transferencia de energía, se concluye la presencia de varios de estos mecanismos, dependientes de la región de energía de excitación, lo que da cuenta de los mecanismos de adaptabilidad a las condiciones de luz incidentes de estos organismos fotosintéticos.

Contenido

Agradecimientos	VI
Resumen	VIII
1. Introducción	3
2. Fotosíntesis	6
2.1. Fotosíntesis oxigénica y anoxygenica	6
2.2. Pigmentos fotosintéticos	7
2.2.1. Fotofísica de pigmentos fotosintéticos	8
2.3. Sistemas fotosintéticos estudiados	11
2.3.1. LH1—RC de la bacteria <i>Roseiflexus castenholzii</i>	11
2.3.2. LH1—RC de la bacteria <i>Blastochloris viridis</i>	13
2.3.3. Coherencia cuántica en la fotosíntesis	14
3. Fisión de singuletes	16
3.0.1. Interacción de configuraciones del espacio activo restringido.	18
4. Teoría modificada de Redfield	23
4.1. Matriz de densidad	23
4.1.1. Estado mixto	24
4.1.2. Evolución de la matriz de densidad en el tiempo	24
4.2. Ecuación de Lindblad	25
4.3. Modificación a la teoría de Redfield	26

5. Objetivo General	29
6. Hipótesis	30
7. Fisión de singuletes	31
7.1. Resultados	33
7.1.1. Sistema 5YQ7	33
7.1.2. Sistema 6ET5	36
7.1.3. Comparación entre ambos sistemas	38
7.2. Conclusiones parciales	39
8. Teoría modificada de Redfield	41
8.1. Resultados	44
8.1.1. Acoplamientos electrónicos y energías de excitación	44
8.1.2. Dinámicas de propagación	47
8.2. Conclusiones parciales	56
9. Corrimiento al rojo en el sistema 6ET5	57
9.1. Resultados obtenidos	60
9.1.1. Excitaciones verticales y espectros UV-Visible	60
9.2. Conclusiones parciales	65
10. Conclusiones	68
11. Perspectivas	71
A. Matrices de acoplamiento de los conjuntos de pigmentos provenientes de los sistemas 5YQ7 y 6ET5	72
Bibliografía	86

1. Introducción

La fotosíntesis es el proceso fotoquímico natural más ligado al origen de la vida en la Tierra.[1] Los organismos fotosintéticos aprovechan la luz solar además de agua o sulfuro de hidrógeno para llevar a cabo sus procesos metabólicos, aprovechando la capacidad de absorción de luz de pigmentos como las Clorofilas (Chl), Bacterioclorofilas (BChl) y Carotenoides (Car) para estos fines.[2]

Las BChl son los pigmentos fotosintéticos más abundantes en la Tierra, presentes en los complejos recolectores de luz (LHC) de las cianobacterias en arreglos transmembranales.[2, 3] Existen diferentes LHC que contienen como pigmentos secundarios a los Car, y cuyos arreglos moleculares son uno de los factores que permiten una transferencia de energía eficiente para lograr la subsistencia de estos organismos.[4]

Los LHC de las cianobacterias son más sencillos de estudiar que aquellos provenientes de algas o plantas debido a que sus arreglos estructurales tienen cierto patrón periódico, usualmente en forma de toroides.[5] Dos de ellos que fueron elucidados mediante criomicroscopía electrónica en fechas cercanas al inicio de este proyecto son las estructuras fotosintéticas de las bacterias *Roseiflexus castenholzii*[6] y *Blastochloris viridis*,[7] siendo este último interesante ya que su absorción máxima se encuentra en 1015 nm, teniendo el récord en la absorción a menor energía de todos los sistemas fotosintéticos existentes, presentando un corrimiento al rojo de 220 nm con respecto a la absorción máxima de la BChl-*b*, pigmento principal que en metanol absorbe a 795 nm.[2]

La constitución de ambos sistemas es similar: la estructura fusiona al complejo antena y al centro de reacción, de tal manera que es posible separarlos y estudiar cómo ocurre la transferencia de energía entre los pigmentos fotosintéticos contenidos en el complejo antena.

El fenómeno de transferencia de energía es altamente eficiente, mostrando pérdidas energéticas de 2 % como máximo.[8] Se ha reportado que los complejos antena presentan coherencia cuántica incluso a temperatura ambiente, lo que resulta en un indicativo de que el o los mecanismos involucrados no deben implicar pérdidas energéticas considerables. Existen diversos mecanismos para explicar transferencia de energía, como por ejemplo el mecanismo de Förster o el mecanismo de Dexter que no son capaces de reproducir el fenómeno en sistemas fotosintéticos, por lo que se requieren mecanismos como la teoría modificada de Redfield, o la Fisión de Singuletes para poder entender el fenómeno en estos sistemas.

La teoría modificada de Redfield es un modelo de transferencia de energía cuánticamente coherente donde hay un fuerte acoplamiento entre los momentos de transición de los pigmentos.[9] Se expresa como una ecuación de tipo Lindblad, donde los estados excitados localizados en cada pigmento se describen a través de una matriz de densidad y cuya evolución describe la disipación de la energía localizada en un pigmento donador hacia los pigmentos circundantes. Es posible reproducir el fenómeno contemplando el efecto de la temperatura y pérdidas energéticas vibracionales, de tal modo que se observa la evolución de la propagación energética de una manera más completa a lo largo de un tiempo determinado.

La fisión de singuletes es un mecanismo multiexcitónico[10], ya que a partir de un estado excitado de multiplicidad singulete localizado en un pigmento se obtienen dos estados excitados de multiplicidad triplete en pigmentos adyacentes con la mitad de la energía del estado singulete inicial. A diferencia de la Teoría Modificada de Redfield, es

un mecanismo estudiado y modelado de manera independiente del tiempo. Además de la reproducción de los estados singulete y tripletes, se requiere de un macroestado multiexcitónico (ME), donde los estados excitados de multiplicidad triplete se encuentran acoplados a diferentes multiplicidades: singulete, triplete y quintuplete. El microestado singulete es el que explica que la transferencia de energía esté permitida por espín, mientras que el microestado quintuplete muestra a los tripletes desacoplados.

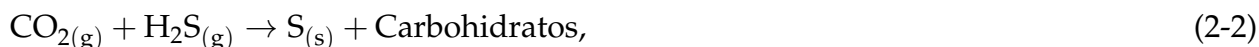
En el presente trabajo, se estudian dos mecanismos de transferencia de energía: la teoría modificada de Redfield y la fisión de singuletes en los complejos antena de las bacterias *R. castenholzii* y *B. viridis*, con la finalidad de aportar al conocimiento general acerca de cómo se lleva a cabo la transferencia de energía en arreglos naturales de pigmentos fotosintéticos.

2. Fotosíntesis

La fotosíntesis es el proceso fotoquímico mediante el cual los organismos autótrofos como las plantas, algas y cianobacterias obtienen la energía necesaria para llevar a cabo los procesos metabólicos que requieren para vivir. Hay dos tipos de fotosíntesis dependiendo del compuesto que los organismos produzcan durante la reacción fotoquímica: si producen oxígeno gaseoso, se le llama fotosíntesis oxigénica, sin embargo, al producir azufre elemental se le conoce como fotosíntesis anoxigénica.

2.1. Fotosíntesis oxigénica y anoxigénica

La reacción química de la fotosíntesis describe el proceso químico que los organismos autótrofos llevan a cabo. Existen dos reacciones posibles:



donde la ecuación 2-1 describe la fotosíntesis oxigénica[11], ya que depende del agua para llevar a cabo el proceso fotosintético produciendo oxígeno molecular. Esta es la reacción clásica de los organismos fotosintéticos como las plantas y las algas, sin embargo algunas cianobacterias son capaces de asimilar el sulfuro de hidrógeno como lo muestra la ecuación 2-2[12, 13] debido a las condiciones adversas donde suelen proliferar, como en zonas pantanosas o géiseres submarinos. A su vez, sus sistemas de captación de luz están adaptados, de tal manera que son los más eficientes de la naturaleza.[5, 14, 15]

En el proceso fotosintético podemos identificar dos fases: la fase luminosa en la cual se lleva a cabo la absorción y la transferencia de energía para su transformación

en electrones reactivos, culminando en la reducción del H_2O o H_2S , y la fase oscura en la cual se llevan a cabo los procesos metabólicos que permiten la subsistencia del organismo fotosintético.

Los pigmentos fotosintéticos juegan un papel crucial en la fase luminosa, ya que son los que absorben la luz solar y la transfieren hacia el centro de reacción para iniciar la parte química de la fotosíntesis, existiendo una clasificación de acuerdo con su abundancia y función.

2.2. Pigmentos fotosintéticos

Los pigmentos fotosintéticos son moléculas con absorciones importantes en la región del visible del espectro electromagnético presentes en organismos fotosintéticos. Se dividen en dos categorías de acuerdo a su abundancia: los pigmentos principales y los periféricos.

Los pigmentos fotosintéticos principales son las clorofilas (Chl) y bacterioclorofilas (BChl) encargados de la absorción y la transferencia de la luz solar, con una estructura base derivada de las porfirinas, coordinando un ion Mg^{2+} en su parte central. Pese a que el elemento metálico no tiene una participación directa en la fotofísica de estos pigmentos, la capacidad de presentar una quinta coordinación permite que las Chl y BChl puedan orientarse y arreglarse de tal modo que optimice la transferencia de energía.

Los pigmentos fotosintéticos periféricos engloban a todos aquellos cuyo papel principal no es la absorción y la transferencia de energía, sino que producen electrones reactivos para comenzar la cadena de reacciones químicas de la fotosíntesis, tales como las ficobilinas y las quinonas, o bien que producen estados excitados reactivos para aniquilar estados de oxígeno singulete que produce la oxidación de los pigmentos fotosintéticos principales, siendo el caso de los carotenoides. Estos últimos son los pigmentos fotosintéticos periféricos más abundantes, coexistiendo además en los LHC de los organismos fotosintéticos con las Chl y BChl, ocurriendo diferentes procesos fotofísicos si-

multáneos que permiten que la transferencia de energía hacia el centro de reacción sea eficiente.[2, 5, 14, 15]

A lo largo del presente proyecto, se estudiaron BChl y carotenoides, por lo que la fotofísica de interés es la enfocada en estos pigmentos.

2.2.1. Fotofísica de pigmentos fotosintéticos

Fotofísica de clorofilas y bacterioclorofilas

Las Chl y BChl tienen absorciones importantes en la región del azul y del rojo del espectro electromagnético. La banda de absorción de mayor energía se llama banda de Soret[2] mientras que la banda de menor energía es la banda Q (ver figura 2-1). Las excitaciones de las Chl y las BChl se localizan en el anillo tetrapirrólico de estos pigmentos, por lo que cualquier modificación estructural a esta sección tiene implicaciones espectroscópicas. Para entender la relación entre la estructura de las Chl y las BChl y sus señales, Martin Gouterman desarrolló una teoría basada en la combinación de los métodos de Hückel e Interacción de Configuraciones usando los cuatro orbitales frontera debido a la alta simetría de una porfirina, ya que es la estructura base de estos pigmentos (ver figura 2-2).[16, 17]

A partir de esto, Gouterman explicó las dos absorciones principales de una porfirina en el espectro UV-Visible: una en la región del azul del espectro electromagnético y otra en la región del rojo. Conforme la simetría se reduce debido a cambios en las insaturaciones de la estructura del grupo puntual D_{4h} al grupo C_{2v} , la degeneración orbital de los cuatro orbitales frontera se pierde, resultando en cuatro transiciones electrónicas que explican las cuatro absorciones principales de las Chl y BChl.

En el presente trabajo se analizan dos pigmentos fotosintéticos principales, la BChl-*a*, cuya absorción máxima está en 770 nm (1.61 eV)[2]y la BChl-*b* cuya absorción máxima está en 795 nm (1.55 eV)[2], ambas medidas en metanol como disolvente. Como se ve en la figura 2-3, la diferencia estructural entre ambas es una insaturación en un sustituyente en el anillo porfirínico, razón por la cual la absorción máxima de la BChl-*b* se

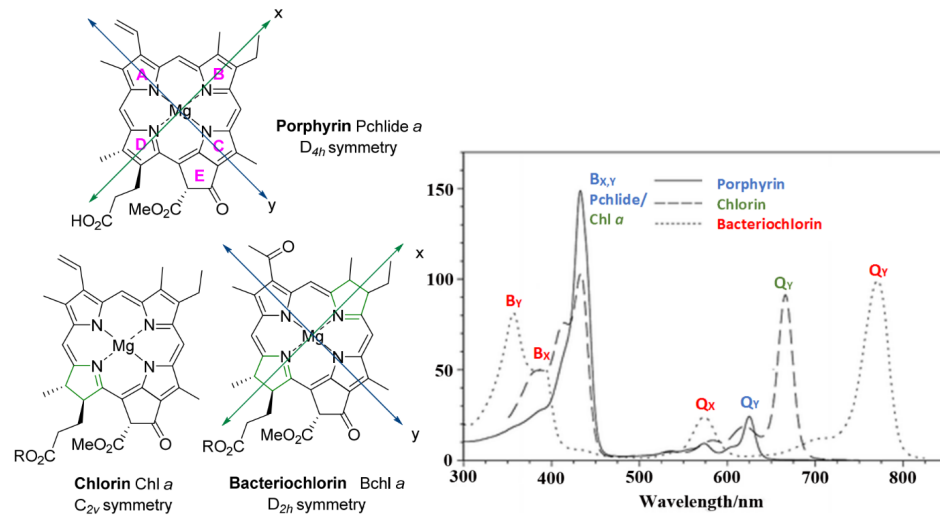


Figura 2-1.: Absorciones electrónicas más importantes de las Chl y BChl y los grupos puntuales de estos pigmentos. Tomado de Senge et al. (2014)[3]

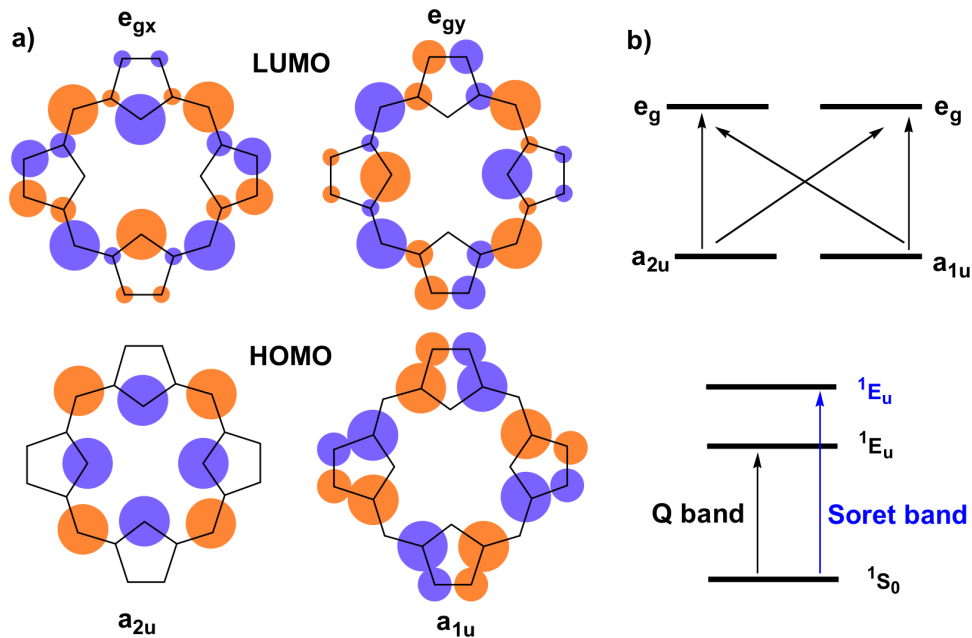


Figura 2-2.: Esquema de 4 orbitales frontera ocupado por Gouterman para explicar las absorciones electrónicas de las Chl y las BChl. Tomado de Senge et al. (2014)[3]

encuentra 25 nm (0.06 eV) corrida hacia el rojo.

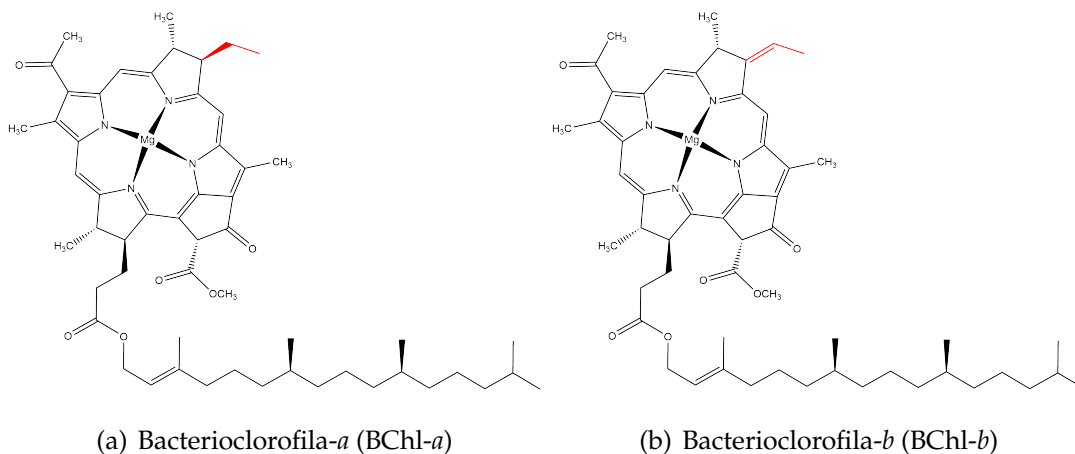


Figura 2-3.: Pigmentos fotosintéticos principales estudiados.

Fotofísica de carotenoides

La fotofísica de los carotenoides está regida por la fotofísica de polienos, donde hay tres estados excitados de interés: S_1 , S_2 y S_3 . El estado excitado más brillante es el S_2 , caracterizado por tener un coeficiente de extinción molar alto y por tanto, una fuerza del oscilador peculiarmente grande, siendo mayor a la unidad.[18, 19, 20] Sin embargo, el estado excitado de menor energía es el estado S_1 , inaccesible a través de una excitación vertical debido a que no cumple la regla de selección orbital, sin embargo se puede acceder a él indirectamente de dos formas: mediante una conversión interna del estado S_2 al estado S_1 , o bien a través de una absorción de dos fotones simultáneamente.[19]

Los estados triplete T_1 de un carotenoide son accesibles mediante un cruce entre sistemas. Durante la absorción y la transferencia de energía se produce oxígeno en estado singulete S_1 , el cual es reactivo ante las Chl y las BChl. Los estados T_1 de los carotenoides aniquilan los estados S_1 reactivos del oxígeno, protegiendo a los pigmentos fotosintéticos principales de la oxidación.[21, 22]

2.3. Sistemas fotosintéticos estudiados

Estudiar cualquier proceso fotosintético o biológico de manera computacional representa un reto debido al tamaño del sistema de interés. En el caso del estudio de la absorción y la transferencia de energía durante la fotosíntesis, el reto no es menor debido a que se debe tratar un sistema de al menos 110 átomos a un nivel mecánico cuántico, y donde muchas veces hay ausencia de periodicidad o simetría para localizar el problema en una sección de menor tamaño. Sin embargo, un sistema fotosintético bacteriano es estructuralmente más simple comparado con los sistemas fotosintéticos provenientes de las plantas, debido a que algunos de ellos llegan a presentar cierta periodicidad.

La elucidación de la estructura un sistema fotosintético bacteriano tampoco es un reto menor ya que las técnicas de caracterización se limitan a difracción de rayos X de monocristal y criomicroscopía electrónica. Tal es el caso del complejo Fenna-Matthews-Olson[23, 24], elucidado mediante difracción de rayos X y además es el sistema bacteriano más estudiado debido a su relativa simplicidad estructural en comparación con sistemas más grandes. Sin embargo, para lograr una mayor descripción del fenómeno de absorción y transferencia de energía se requieren sistemas de mayor tamaño, tales como los centros de reacción acoplados al complejo antena 1 (Light Harvester 1—Reaction Centre, LH1—RC) de las bacterias *Roseiflexus castenholzii* y *Blastochloris viridis*, utilizados en este proyecto. Ambas estructuras fueron elucidadas mediante criomicroscopía electrónica en el año 2018, donde su complejo antena rodea al centro de reacción, sin embargo los pigmentos que los componen, así como el arreglo de los mismos es diferente.

2.3.1. LH1—RC de la bacteria *Roseiflexus castenholzii*

La estructura de este sistema fue elucidada en 2018. La llamaremos 5YQ7 por su código de identificación en el *Protein Data Bank* (ver figura 2-4) y está compuesto por BChl-*a* como pigmento principal y 4-ceto- γ -caroteno (KCG) como pigmento periférico. Su LH1 tiene 15 subunidades rodeando a su centro de reacción. Catorce de sus quince

subunidades contienen cuatro pigmentos: tres BChl-*a* y un KGC, mientras que la subunidad restante contiene solo dos BChl-*a* y un KGC. Dos tipos de hélices- α rodean a los pigmentos de cada subunidad, coordinando a las BChl-*a* a través de un residuo de histidina.

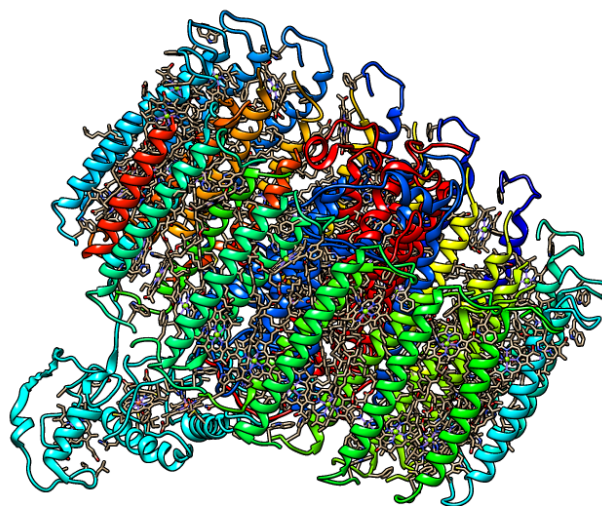


Figura 2-4.: Estructura del LH1—RC de la bacteria *Roseiflexus castenholzii* (PDB ID 5YQ7).

Tal como se muestra en la Figura 2-5, el arreglo de las BChl-*a* del LH1 consiste en dos anillos: un anillo superior de 14 BChl-*a* que explica una absorción máxima en 800 nm (1.55 eV), mientras que el anillo inferior de 30 BChl-*a* explica una absorción máxima de 880 nm (1.40 eV). El hecho de que haya una mayor cantidad de BChl-*a* en el anillo inferior en un arreglo más compacto hace que esta absorción esté 80 nm (0.15 eV) hacia el rojo comparada con la del anillo superior. No es un corrimiento al rojo notable teniendo en cuenta que la BChl-*a* en solución tiene su absorción máxima en 770 nm (1.61 eV).

Al centro, un par de BChl-*a* dirigen la energía absorbida hacia el centro de reacción, que consiste en cuatro citocromos, donde inicia la cadena de electrones reactivos que intervienen en las primeras etapas del metabolismo de la bacteria.[6]

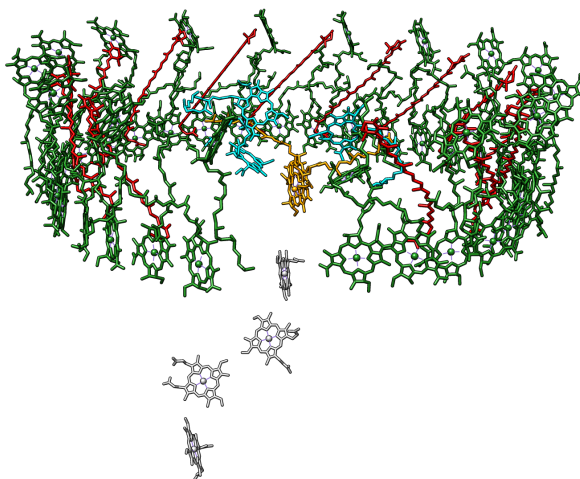


Figura 2-5.: Arreglo de pigmentos en el sistema 5YQ7. En verde, BChl-*a*, en rojo, KGC, en naranja, el par de BChl-*a*, en gris, citocromos.

2.3.2. LH1—RC de la bacteria *Blastochloris viridis*

La estructura de este sistema fue elucidada en 2018. La llamaremos *6ET5* por su código de identificación en el *Protein Data Bank* (ver figura 2-6) y está compuesto por BChl-*b* como pigmento principal y 1,2-Dihidroneurosporeno (DHN) como pigmento periférico. Su LH1 contiene 17 subunidades, donde cada una de ellas contiene a dos BChl-*b* y un DHN, dando un total de 51 pigmentos fotosintéticos en el. Cada una de las BChl-*b* está pentacoordinada a través de un residuo de histidina de las hélices- α circundantes, mientras que los DHN no se encuentran enlazados de manera covalente a ningún péptido.

Al centro se encuentra el RC, donde cuatro citocromos son las estructuras que transforman la energía absorbida en electrones reactivos. La energía la reciben a través de un par de BChl-*b* al centro del sistema (ver figura 2-7)

El sistema *6ET5* tiene una peculiaridad fotofísica: su absorción máxima se encuentra en 1015 nm, siendo la estructura fotosintética con la absorción a menor energía que existe. Al compararlo contra la absorción máxima de la BChl-*b* de 795 nm, tenemos un corrimiento al rojo de 220 nm (0.34 eV), fenómeno que se explica y discute en el capítulo 9 de este texto.

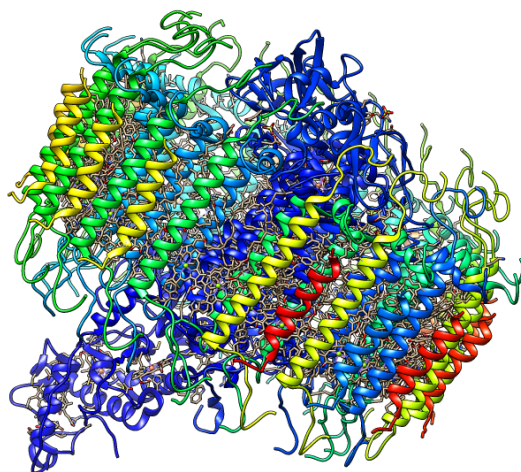


Figura 2-6.: Estructura del LH1—RC de la bacteria *Blastochloris viridis* (PDB ID 6ET5).

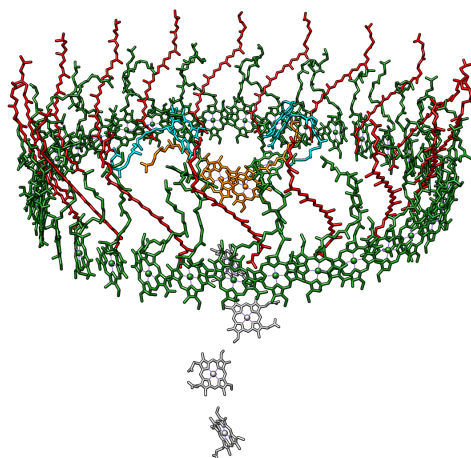


Figura 2-7.: Arreglo de pigmentos en el sistema 6ET5. En verde, BChl-*b*, en rojo, DHN, en naranja, el par de BChl-*b*, en gris, citocromos.

Ya que la tarea central es el estudio de la transferencia de energía entre pigmentos fotosintéticos, en el presente trabajo se estudian exclusivamente los LH1 de ambos sistemas.

2.3.3. Coherencia cuántica en la fotosíntesis

La coherencia cuántica es un fenómeno de superposición de ondas con las mismas frecuencias que se interfieren de manera constructiva.[25] Esta interferencia puede

existir por periodos largos, sin embargo existen interferencias constructivas breves. El tiempo donde la interferencia se pierde se llama tiempo de decoherencia, produciendo dos ondas independientes.[26, 27]

En fotosíntesis existe una superposición de estados electrónicos y vibracionales correspondientes a cada uno de los pigmentos fotosintéticos presentes que además se encuentran entrelazados, resultando en un fuerte acoplamiento entre los estados vibracionales y electrónicos se ve reflejado en los LHC cuando como una unidad.[28]

Cuando un conjunto de sistemas se encuentran cuánticamente entrelazados presentan coherencia cuántica, tal como ocurre en la fotosíntesis.[29, 30, 31, 32] El fenómeno ha sido detectado a bajas temperaturas en estado sólido, sin embargo los fotosistemas y LHC como el complejo Fenna-Matthews-Olson presentan coherencia cuántica a temperatura ambiente.[27, 33, 34]

La idea de que la coherencia cuántica está involucrada en la alta eficiencia de la transferencia de energía también es una pista del mecanismo o mecanismos de transferencia de energía capaces de empatar la alta eficiencia y el entrelazamiento cuántico entre los estados excitados existentes. Es por ello que se exploran los mecanismos de Fisión de singuletes y la teoría modificada de Redfield, que se discutirán en los capítulos 4 y 3.

3. Fisión de singuletes

Existe una amplia variedad de mecanismos de transferencia de energía, sin embargo, no todos se acoplan al concepto de coherencia cuántica mencionado al final del capítulo 2. Uno de los mecanismos que explica procesos cuánticamente coherentes es la fisión de singuletes (SF), donde a partir de una excitación localizada en un pigmento se producen dos excitaciones finales.[10] Al obtener dos excitaciones finales a partir de la absorción de un solo fotón, el rendimiento cuántico del proceso puede alcanzar el 200%. [10]

En un modelo simple de un sistema de dos componentes, donde uno es el donador de energía y el otro es el aceptor hay tres estados excitados de importancia en el proceso:

- **Estado S_1 :** En este estado, el componente donador se encuentra en el primer estado excitado, mientras que el componente aceptor se encuentra en el estado basal.
- **Estados T_1 :** Cada uno de estos estados triplete excitados está localizado en cada componente, uno en el donador y otro en el aceptor.
- **Estado de tripletes entrelazados (TT):** Este estado oscuro es el que permite que el proceso de SF sea permitido por reglas de selección de espín. Estos tripletes entrelazados se representan como los estados triplete finales acoplados a una multiplicidad neta de singulete ($^1(TT)$), triplete ($^3(TT)$) y quintuplete ($^5(TT)$), siendo la multiplicidad neta singulete la que explica el proceso permitido por espín.

Las condiciones energéticas para que la SF se lleve a cabo son las siguientes (ver Figura 3-1)[10]:

- Por conservación de la energía, la suma de las energías de los estados triplete T_1 no debe superar la energía del estado singulete S_1 : $E(S_1) \geq E(T_{1A}) + E(T_{1B})$
- Los estados triplete T_1 independientes presentan degeneración o bien, cuasidegeneración energética: $E(T_{1A}) \sim E(T_{1B})$

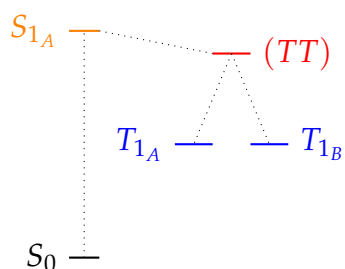


Figura 3-1.: Diagrama que representa la fisión de singletes. En naranja, el estado singulete S_1 . En rojo, el estado de tripletes entrelazados. En azul, los estados triplete T_1 independientes finales.

Las condiciones estructurales para que la SF se lleve a cabo la cumplen los agregados moleculares como arreglos cristalinos de compuestos orgánicos ricos en electrones π como los poliacenos[35], sistemas moleculares que permitan el apilamiento- π intramolecular o bien, que sean estables ante la obtención de la estructura tettraradicalaria final resultado de los dos estados T_1 . [36, 37] La SF Comenzó a ganar mayor interés debido a que el mecanismo rompe el límite teórico de Shockley-Queisser[38] que indica el límite máximo que una celda solar puede lograr, ya que se generan dos pares hueco-electrón a través de la absorción de un solo fotón, obteniendo un rendimiento de hasta 200% en la cantidad de excitaciones finales.

Pese a que el proceso fue desubierto a mediados de la década de los 60[39, 40], su modelado teórico y estudios computacionales no avanzaron sino durante los últimos 10 años, el cual ha dado mayor entendimiento sobre cómo ocurre este fenómeno fotofísico desde una perspectiva de la estructura electrónica.[41, 42, 43, 44] El modelado de la SF no es trivial debido a la coexistencia de un estado excimérico, uno multiexcitónico y el cambio de multiplicidad neta de singulete a quintuplete resultado de los dos tripletes desacoplados. Por ello, se requieren metodologías que permitan el cambio de espín y que además no sufran

de una contaminación de espín considerable, además de tener un tratamiento con alta correlación electrónica. Metodologías como EOM-CCS(D) o MRCI son adecuadas[42], sin embargo se requiere tener un control de cambio de multiplicidad para poder describir el fenómeno con mayor precisión. Para ello, el uso del método de interacción de configuraciones del espacio activo restringido (RASCI) es adecuado para el estudio computacional del proceso, tratándose de sistemas de tamaño considerablemente grande como BChls.

3.0.1. Interacción de configuraciones del espacio activo restringido.

El método de interacción de configuraciones del espacio activo restringido (RASCI) corresponde al conjunto de métodos multiconfiguracionales de espacio activo para el cálculo de la estructura electrónica, cuya base es un operador de excitaciones bajo el supuesto de dividir el conjunto orbital en tres subespacios: RAS1, RAS2 y RAS3. El conjunto RAS1 contiene a los orbitales doblemente ocupados característicos de un cálculo CAS mientras que el RAS3 contiene al conjunto de orbitales virtuales, siendo el subconjunto RAS2 el espacio activo típico de un cálculo CAS, que incluye todas las posibles configuraciones contemplando el conjunto de electrones y orbitales en este subespacio (ver figura 3-2). Bajo este marco conceptual, las excitaciones pueden caracterizarse mediante las vacancias en el subespacio RAS1 (*holes*) y el número de electrones (*particles*) que llegan al subespacio RAS3, contribuyendo a la descripción de un estado excitado de interés. Esto impone una restricción a las excitaciones existentes en cada subespacio de orbitales sin alterar la cantidad de electrones en el espacio RAS2.[45, 42, 46]

La obtención de la función de onda mediante el método RASCI ocupa un operador de excitación \hat{R} a una configuración electrónica que contiene orbitales ocupados y virtuales:

$$|\Psi_I\rangle = \hat{R} |\Phi_0\rangle = \sum_i c_i |\phi_i\rangle, \quad (3-1)$$

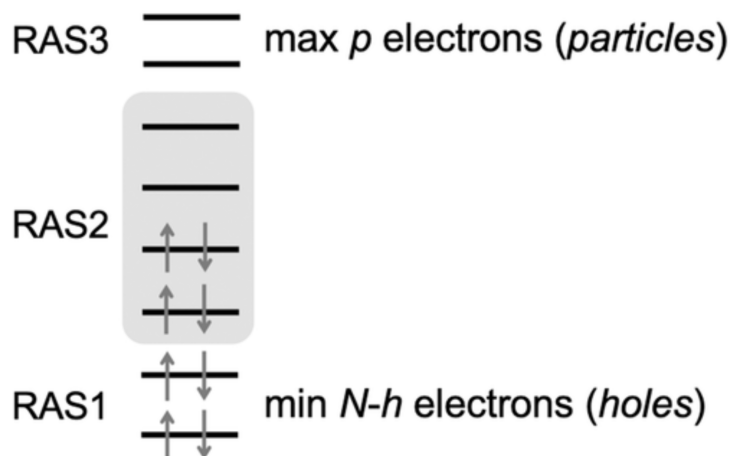


Figura 3-2.: Diagrama que representa las tres divisiones del espacio activo en el modelo RASCI. Tomado de Casanova (2022).[46]

donde

$$\hat{R} = \hat{r}_0 + \hat{r}_h + \hat{r}_p + \hat{r}_{hp} + \hat{r}_{2h} + \hat{r}_{2p} + \hat{r}_{2hp} + \dots, \quad (3-2)$$

siendo c_i las amplitudes típicas de un cálculo CI. El operador de excitación en 3-2 está trunco al tercer término en la metodología RASCI, siendo \hat{r}_0 el operador que contiene todas las configuraciones posibles en el subespacio RAS2, sin vacancias en el RAS1 ni electrones en el RAS3, mientras que \hat{r}_h y \hat{r}_p son los operadores que contienen las configuraciones de un hueco y una partícula de los subespacios RAS1 y RAS3 respectivamente. Las amplitudes c_i y las energías son obtenidas mediante la diagonalización iterativa del Hamiltoniano correspondiente de RASCI:

$$\sum_j \langle \phi_i | \hat{H} | \phi_j \rangle c_j = E c_i. \quad (3-3)$$

Pese a que se presentan excitaciones en los tres subespacios de orbitales, el método RASCI es enfático en las excitaciones obtenidas mediante el operador \hat{r}_0 correspondiente al subespacio RAS2, abarcando una correlación electrónica que describa el fenómeno fotofísico completo. Sin embargo la solución al sistema requiere una aproximación más detallada debido a que explícitamente no se logra describir un estado excimérico, un estado multiexcitónico y dos estados triplete localizados en cada componente del sistema. Al

respecto, la aproximación de Feng et al.[41] logra una descripción más amplia a través de fragmentar el sistema en subsistemas moleculares.

Análisis de SF mediante la aproximación RASCI

El método RASCI nos permite calcular la estructura electrónica bajo una descripción aceptable del sistema y a un tiempo de cómputo razonable para sistemas grandes, sin embargo el cambio de multiplicidad necesario para estudiar la SF se debe controlar explícitamente. Es por ello que el operador \hat{R} de la ecuación 3-2 se ajusta a las necesidades del cálculo. La referencia de la que parte se extiende a través del operador \hat{R} al incluir operadores de *spin flip*[47]:

$$\hat{U} = \exp [i\pi\hat{S}_x], \quad (3-4)$$

que actúa sobre los operadores de creación a_{ri}^\dagger , donde $i = (\alpha, \beta)$, intercambiando el espín α a β y viceversa:

$$\hat{U}a_{r\alpha}^\dagger\hat{U}^\dagger = ia_{r\beta}^\dagger, \quad (3-5)$$

$$\hat{U}a_{r\beta}^\dagger\hat{U}^\dagger = ia_{r\alpha}^\dagger, \quad (3-6)$$

tal que se pueda modificar la multiplicidad de la referencia como ocurre en el fenómeno de SF, al establecer una multiplicidad objetivo y una multiplicidad inicial a través de la diferencia en el momento magnético de espín M_s [48, 45]:

$$\hat{R}^{nSF} = \sum_{\lambda \in A} \hat{R}_\lambda^{\Delta M_s = -n} + \sum_{\lambda \in h} \hat{R}_\lambda^{\Delta M_s = -n} + \sum_{\lambda \in p} \hat{R}_\lambda^{\Delta M_s = -n} + \sum_{\lambda \in hp} \hat{R}_\lambda^{\Delta M_s = -n} + \dots, \quad (3-7)$$

donde A, h, p y hp corresponden a los subespacios RAS2, RAS1, RAS3 y a los subespacios RAS1 y RAS3 correlacionados, mientras que n es la cantidad de operadores de *spin flip* a aplicar sobre la función de onda de referencia.[45]

El estado excitado de tripletes acoplados (TT) logra una descripción completa a través de tres microestados: $^1(TT)$, $^3(TT)$ y $^5(TT)$ [41]. Se ha mencionado ya que el microestado $^1(TT)$ es el que permite que la SF sea permitida por reglas de selección de espín, además el microestado $^5(TT)$ se interpreta como el desacoplamiento entre ambos

estados T_1 . [41, 42] Es posible obtener la descripción de los tres microestados mediante la metodología RASCI aplicando dos operadores de *spin flip*, tal que se permita cambiar la multiplicidad del estado de referencia. [48, 42, 46] La diferencia en energía entre los estados $^5(TT)$ y $^1(TT)$ se interpreta como la energía de acoplamiento (E_b) entre ambos estados triplete, siendo un indicador sobre la posibilidad de que la SF se lleve a cabo. El valor de E_b indica la cantidad de energía requerida para desacoplar a los estados triplete T_1 y obtener dos estados independientes localizados en dos fragmentos diferentes.

La función de onda resultante de usar el método RASCI puede analizarse mediante una partición en fragmentos moleculares A y B , caracterizando la naturaleza de cada estado excitado [41]:

$$|\Psi\rangle \sim a |LE\rangle + b |ME\rangle + c |CR\rangle, \quad (3-8)$$

donde $|LE\rangle$ es el estado que describe al excímero, $|ME\rangle$ es el estado de excitaciones múltiples simultáneas y $|CR\rangle$ es un estado de resonancia de carga:

$$|LE\rangle = a_1 |A^*B\rangle + a_2 |AB^*\rangle, \quad (3-9)$$

$$|ME\rangle = b_1 |S_A S_B\rangle + b_2 |T_A T_B\rangle, \quad (3-10)$$

$$|CR\rangle = c_1 |A^+ B^- \rangle + c_2 |A^- B^+ \rangle. \quad (3-11)$$

De este modo, se caracteriza el proceso completo de SF al tener el estado S_1 excimérico, los estados (TT) y los estados triplete T_1 finales.

El fenómeno en cuestión puede ser descrito mediante un modelo de intersecciones cónicas entre el estado S_1 y el (TT) [49], sin embargo su búsqueda se complica a través de sistemas de tamaño considerable, por lo que se postula que a través de la norma de la matriz de densidad de transición de una partícula:

$$\|\gamma_{ab}\| = \sqrt{\text{Tr} \gamma_a \gamma_b^\dagger}, \quad (3-12)$$

donde los términos γ_a y γ_b corresponden a las matrices de densidad de transición de orden 1 para los estados a y b [41, 50]:

$$\gamma_i = \sum_{pq} \langle \Psi_0 | \hat{a}_p^\dagger \hat{a}_q | \Psi_i \rangle \phi_p^* \phi_q \text{ para } i = a, b, \quad (3-13)$$

donde Ψ_0 y Ψ_i son las funciones de onda del estado basal y excitado, respectivamente, ϕ_p y ϕ_q son los orbitales moleculares, y \hat{a}_p^\dagger y \hat{a}_q son los operadores de creación y aniquilación asociados, se puede conocer el acoplamiento no adiabático cualitativo entre dos estados excitados.

Otro descriptor es la energía de acoplamiento espín espín E_b sobre la posibilidad de que la SF se lleve a cabo:

$$E_b = E(^5ME) - E(^1ME). \quad (3-14)$$

Este es un mecanismo descrito en agregados orgánicos cristalinos ricos en electrones π , sin embargo se ha descubierto que los carotenoides son capaces de llevar a cabo una transferencia de energía vía SF, que se cree que a través de este mecanismo se crean los estados triplete T_1 que promueven la fotoprotección de los LHC.[51, 52, 53, 54]

Otra manera de estudiar la transferencia de energía en sistemas cuánticamente coherentes es a través de la teoría modificada de Redfield (TMR), que se discutirá a continuación.

4. Teoría modificada de Redfield

La teoría de Redfield describe el proceso de relajación de estados cuánticos acoplados, tomando como modelo de estudio el acoplamiento internuclear observado en los estudios de Resonancia Magnética Nuclear, tal que el sistema está interactuando con un baño de fonones.[55] Para lograr la descripción del sistema y la relajación energética se recurre al formalismo de la matriz de densidad y ecuaciones de tipo Lindblad.[9, 25, 55]

4.1. Matriz de densidad

Dado un sistema descrito por el vector $|\psi\rangle$, que puede descomponerse en

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |\phi_i\rangle, \quad (4-1)$$

donde los vectores $|\phi_i\rangle$ forman un conjunto de bases ortonormales, la matriz de densidad está definida por:

$$\rho = |\psi\rangle \langle\psi| = \sum_i \sum_j c_i c_j^* |\phi_i\rangle \langle\phi_j|. \quad (4-2)$$

La matriz de densidad es una matriz diagonal y hermitiana, cuyos elementos diagonales ρ_{ii} son llamados *poblaciones*, mientras que los no diagonales ρ_{ij} se llaman *coherencias*. Las poblaciones describen a los estados cuánticos puros mientras que las coherencias describen el acoplamiento entre ellos.

Así como una función de onda $\Psi(r)$ contiene todas las propiedades de un sistema cuántico puro, una matriz de densidad ρ describe las propiedades de un sistema cuántico, sea que se trate de un sistema puro o de un sistema mixto.

4.1.1. Estado mixto

Un estado mixto es aquel donde se tienen diferentes estados cuánticos fuertemente acoplados. Una manera de describirlos es a través de la matriz de densidad, asumiendo que cada estado cuántico descrito tiene una matriz de densidad propia. Por ejemplo, teniendo un sistema de dos estados A y B , la matriz de densidad total del sistema es el producto de Kronecker de las matrices densidad de cada estado:

$$\rho_{tot} = \rho_A \otimes \rho_B = \begin{bmatrix} \rho_{a,11}\rho_b & \rho_{a,12}\rho_b & \cdots & \rho_{a,1n}\rho_b \\ \rho_{a,21}\rho_b & \rho_{a,22}\rho_b & \cdots & \rho_{a,2n}\rho_b \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \rho_{a,m1}\rho_b & \rho_{a,m2}\rho_b & \cdots & \rho_{a,mn}\rho_b \end{bmatrix}, \quad (4-3)$$

de tal manera que la matriz de densidad ρ_{tot} contiene la información de ambos estados cuánticos acoplados.

Para conocer la información de un sistema ρ_A que forma parte de un estado mixto descrito por ρ_{tot} , basta con aplicar la traza de la matriz de densidad del sistema ρ_B :

$$\rho_A = \text{Tr}_B \rho_{tot}. \quad (4-4)$$

La matriz ρ_A es conocida como la *matriz de densidad reducida*, conteniendo las propiedades del sistema A en el estado mixto descrito por ρ_{tot} . Esta descripción puede ser estática (independiente del tiempo) o dinámica (dependiente del tiempo).

4.1.2. Evolución de la matriz de densidad en el tiempo

Partiendo de un estado puro descrito por un vector cuya evolución en el tiempo está determinada por $|\psi(t)\rangle$, que además es propio de la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo[56]:

$$-i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(t)\rangle = \hat{H} |\psi(t)\rangle. \quad (4-5)$$

La solución puede aplicarse al operador densidad dependiente del tiempo $\rho(t)$ de la siguiente forma: en la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo, se propone que

$|\psi(t)\rangle = U(t) |\psi(0)\rangle$, siendo $U(t) = \exp(-\frac{i\hat{H}t}{\hbar})$. Expresado esto en términos de la matriz de densidad, entonces

$$\rho(t) = U(t) |\psi(0)\rangle \langle\psi(0)| U^\dagger(t) = U(t)\rho(0)U^\dagger(t). \quad (4-6)$$

La evolución de un sistema $|\psi(t)\rangle$ está dado a través de su primera derivada, por lo que la primera derivada de $\rho(t)$ dará su evolución en el tiempo:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}\rho(t) &= -\frac{i}{\hbar} (\hat{H}\rho(t) - \rho(t)\hat{H}) \\ &= -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \rho(t)], \end{aligned} \quad (4-7)$$

a esta ecuación se le conoce como la ecuación de Liouville-von Neumann. Sin embargo, si el conjunto de bases que componen a la matriz de densidad son propias del operador \hat{H} , implica que las poblaciones serán constantes y las coherencias oscilarán con la frecuencia del sistema, por lo que se trata de un sistema conservativo. Para tratar un sistema conservativo como un sistema disipativo, se requiere del planteamiento de una ecuación maestra o ecuación de tipo Lindblad, cuya base es la ecuación de Liouville-von Neumann obtenida.[56]

4.2. Ecuación de Lindblad

La ecuación de Lindblad o ecuación maestra describe la evolución de la matriz de densidad a través del tiempo, reproduciendo una transferencia de energía entre sistemas cuánticos:

$$\frac{d}{dt}\rho = -i[\hat{H}, \rho] + \sum_i \gamma_i \left\{ a_i \rho a_i^\dagger - \frac{1}{2} [a_i a_i^\dagger, \rho] \right\}, \quad (4-8)$$

donde el segundo término de la ecuación es el superoperador de Lindblad:

$$\left\{ a_i \rho a_i^\dagger - \frac{1}{2} [a_i a_i^\dagger, \rho] \right\} = a_i \rho a_i^\dagger - \frac{1}{2} (a_i \rho a_i^\dagger - \rho a_i^\dagger a_i - a_i^\dagger a_i \rho), \quad (4-9)$$

que describe la disipación de un sistema descrito a través de la matriz de densidad.

La ecuación de Lindblad describe una dinámica disipativa de manera exacta, además es posible estudiar propiedades espectroscópicas a través del formalismo como la

absorción, emisión, traslape espectral, espectroscopías bidimensionales e incluso energías de activación en procesos fotofísicos.[57]

4.3. Modificación a la teoría de Redfield

La teoría de Redfield describe la evolución en el tiempo de un sistema sumergido en un baño de fonones. Es capaz de reproducir fenómenos como movimiento Browniano, Resonancia Magnética Nuclear en sólidos o en solución, ecuaciones de movimiento para sistemas interactuando con campos magnéticos fluctuantes, entre otros.[55] La absorción y transferencia de energía en fotosíntesis conlleva interacción de campos electromagnéticos oscilantes con materia dependiente de espín, por lo que resulta intuitivo usar el modelo para estudiar transferencia de excitaciones entre moléculas fuertemente acopladas. Por este motivo, Ishizaki y Fleming desarrollaron una modificación a la teoría de Redfield para su aplicación en fotosíntesis, donde los términos diagonales de la matriz de densidad ρ_{ii} describen a cada uno de los estados excitados localizados en los diferentes cromóforos, mientras que las coherencias ρ_{ij} describen el acoplamiento entre ellos.[9, 29, 58, 59, 60] Dicha ecuación se propone a través del siguiente Hamiltoniano:

$$\hat{H}_{tot} = \hat{H}^{el} + \hat{H}^{ph} + \hat{H}^{reorg} + \hat{H}^{el-ph}, \quad (4-10)$$

donde, para un conjunto de N estados acoplados:

$$\hat{H}^{el} = \sum_{n=1}^N |n\rangle \epsilon_n^0 \langle n| + \sum_{m < n} J_{mn} (|m\rangle \langle n| + |n\rangle \langle m|), \quad (4-11)$$

$$\hat{H}^{ph} = \sum_{n=1}^N \hat{H}_n^{ph} = \sum_{n=1}^N \sum_{b=1}^{N_n} |n\rangle \left(\frac{p_{b,n}^2}{2} + \frac{1}{2} \omega_{b,n}^2 x_{b,n}^2 \right) \langle n|, \quad (4-12)$$

$$\hat{H}^{reorg} = \sum_{n=1}^N |n\rangle \lambda_n \langle n|, \quad (4-13)$$

$$\hat{H}^{el-ph} = \sum_{n=1}^N V_n u_n. \quad (4-14)$$

La ecuación 4-11 describe un Hamiltoniano de Frenkel, cuyos elementos diagonales ϵ_n^0 corresponden a las energías de excitación localizadas correspondientes a cada estado $|n\rangle$,

y los no diagonales J_{mn} , a los acoplamientos electrónicos entre los estados $|m\rangle$ y $|n\rangle$. Las ecuaciones (4-12), (4-13) y (4-14) son los Hamiltonianos del baño de fonones, de reorganización del sistema y de acoplamiento electrón-fonón, respectivamente. Con este Hamiltoniano, la ecuación de tipo Lindblad para describir la evolución temporal del sistema queda de la siguiente manera:

$$\frac{d\rho_n}{dt} = -i[\hat{H}^{el}, \rho_n] - \sum_{m=0}^{M-1} \left(\sum_{k=0}^K n_{mk} \gamma_{nk} \right) \rho_n + \rho_n^{(+)} + \rho_n^{(-)} + T_n, \quad (4-15)$$

donde el primer término de la ecuación corresponde al sistema conservativo, el segundo a un término de fricción ejercida por el baño de fonones sobre el sistema, y el último término corresponde al superoperador de Lindblad:

$$T_n = \sum_{m=0}^{M-1} \Delta\kappa [Q_m, [Q_m, \rho_n]], \quad (4-16)$$

donde las matrices $Q_m = \sum_{a,b=0}^{M-1} |a\rangle Q_{ab,m} \langle b|$ describen cómo un fonón m está acoplado a los estados electrónicos n del sistema, y el término $\Delta\kappa$ es un término numérico para el algoritmo de solución de la ecuación 4-15.[58, 61] Los términos $\rho_n^{(+)}$ y $\rho_n^{(-)}$ de la ecuación 4-15 son matrices auxiliares sin sentido físico:

$$\rho_n^{(+)} = -i \sum_{m=0}^{M-1} \left[Q_m, \sum_{k=0}^K \rho_{n_{mk}^+} \right], \quad (4-17)$$

$$\rho_n^{(-)} = -i \sum_{m=0}^{M-1} \sum_{k=0}^K n_{mk} \left(F_{mk} c_{mk} \rho_{n_{mk}^-} - c_{mk}^* \rho_{n_{mk}^-} F_{mk} \right). \quad (4-18)$$

La ecuación (4-15) depende de la temperatura a través de las frecuencias de vibración del baño de fonones, o frecuencias de Matsubara, γ_n (no confundir con la matriz de densidad de transición γ_i descrita en el capítulo 3):

$$\gamma_n = 2\pi n k_B T, \quad n \geq 1, \quad (4-19)$$

por lo que es posible entender el efecto de la temperatura del baño de fonones en el sistema.[58] Esta ecuación es capaz de reproducir transferencias de energía de tipo oscilante entre pigmentos[62, 63] o como un salto de la excitación, característico del mecanismo de Förster o del mecanismo de Dexter.[64, 65, 66] Esto depende de una serie de

factores en conjunto: para tener una transferencia oscilante el sistema debe presentar bajas energías de reorganización y fuerte acoplamiento entre pigmentos.[59] Su capacidad de reproducir más de un mecanismo de transferencia de energía y su aplicación en el sistema Fenna-Matthews-Olson lo convierte en un buen modelo para estudiar transferencia de energía en sistemas fotosintéticos.

5. Objetivo General

Encontrar el mecanismo o los mecanismos de transferencia de excitones que explique o expliquen la transferencia eficiente de energía en arreglos de pigmentos fotosintéticos provenientes de complejos antena naturales.

6. Hipótesis

Una de las dos teorías de transferencia de excitones propuestas logra explicar la coherencia cuántica en los LHC estudiados: si la explica la fisión de singuletes, se observarán pocas pérdidas radiativas y un acoplamiento adiabático entre los estados ME y S_1 , mientras que si lo explica la teoría modificada de Redfield, se observará la intersección de las poblaciones excitónicas de ambos pigmentos, uno donando el excitón y otro aceptándolo.

7. Fisión de singuletes

Uno de los mecanismos con una alta eficiencia en cuanto a la transferencia de energía es la fisión de singuletes (SF), al obtener el doble de excitaciones comparada con la excitación inicial a pesar de presentar cada una la mitad de la energía de la excitación singulete inicial como máximo. El mecanismo ha sido reportado en cristales de poliacenos, además de agregados moleculares de carotenos e incluso se ha detectado en fotosistemas naturales, sin embargo no hay estudios reportados sobre SF llevada a cabo en agregados de BChls o Chls. En un esfuerzo para estudiar y entender si es posible la SF entre agregados moleculares naturales de BChl, se realizó el cálculo y análisis de la estructura electrónica de los LH1 de los sistemas *5YQ7* y *6ET5*, usando la metodología RAS-2SF descrita en el capítulo 3.

Para llevar a cabo el estudio se realizó una división de cada LH1 en pares de pigmentos de acuerdo a la sección no periódica propia de cada sistema. Tres pares de pigmentos fueron obtenidos (ver figuras 7-1 y 7-2). Se realizó una preoptimización parcial de cada una de las estructuras usando el método semiempírico PM6 con los átomos de H, Mg, O y cadenas laterales de los aminoácidos circundantes que interactúan con las BChls mediante enlaces de hidrógeno o la quinta coordinación del ion Mg^{2+} , mientras que el resto se mantuvieron congelados. Una posterior optimización usando el nivel de teoría PBE0/6-31G(d) fue llevada a cabo manteniendo los mismos parámetros de restricción de geometría que en la preoptimización previa. Para esto se utilizó el paquete de programas Gaussian09 Rev. E.01.[67] Posteriormente se calcularon los pares de pigmentos usando la metodología RAS-2SF/6-31G(d) usando un espacio activo de 4 orbitales-4 electrones, mismo que fue elegido a través de un estudio previo con arreglos hipotéticos

de bacterioclorina-*a*. Cabe resaltar que el método RAS-2SF está diseñado para espacios activos mínimos, debido a que el uso de un espacio activo mayor sobreestima las energías de excitación calculadas.[45] Mediante este análisis también se obtuvieron los valores de la norma de la matriz de densidad de transición de una partícula (descrito en el capítulo 3), $\|\gamma\|$, como descriptor del acoplamiento no adiabático entre los estados singlete S_1 y multiexcitónico singlete 1ME . Para esto se usó el paquete de programas QChem versión 5.4.[68]

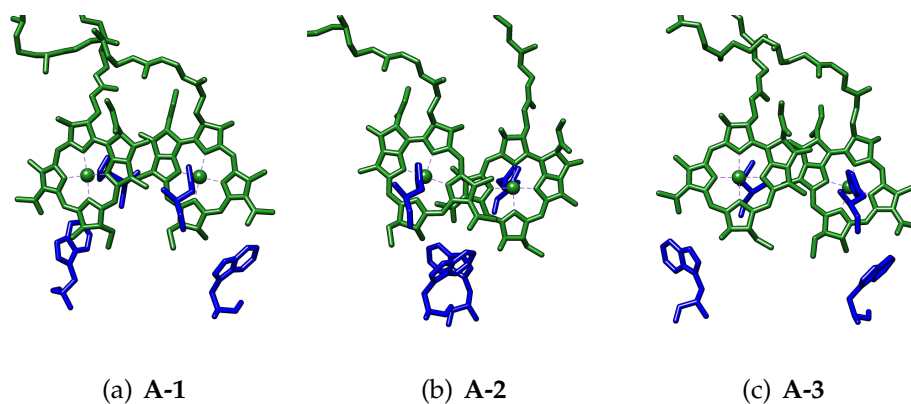


Figura 7-1.: Pares de pigmentos calculados provenientes del sistema 5YQ7.

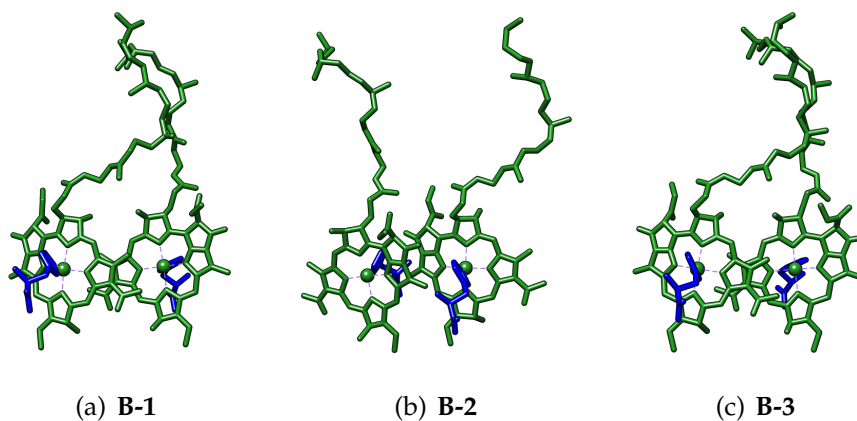


Figura 7-2.: Pares de pigmentos calculados provenientes del sistema 6ET5.

7.1. Resultados

7.1.1. Sistema 5YQ7

Los resultados se resumen en las Figuras 7-3, 7-4 y 7-5. Los estados singulete S_1 iniciales rondan los 3 eV, correspondientes a la absorción B_x de la BChl-*a*. [3] Este dato es relevante, ya que se suele investigar la transferencia de energía tomando en cuenta la absorción máxima del sistema, correspondiente a 880 nm (1.4 eV). [6] En todos los casos también se muestra una diferencia energética considerable entre los estados S_1 y 1ME , que implica una pérdida energética durante el proceso.

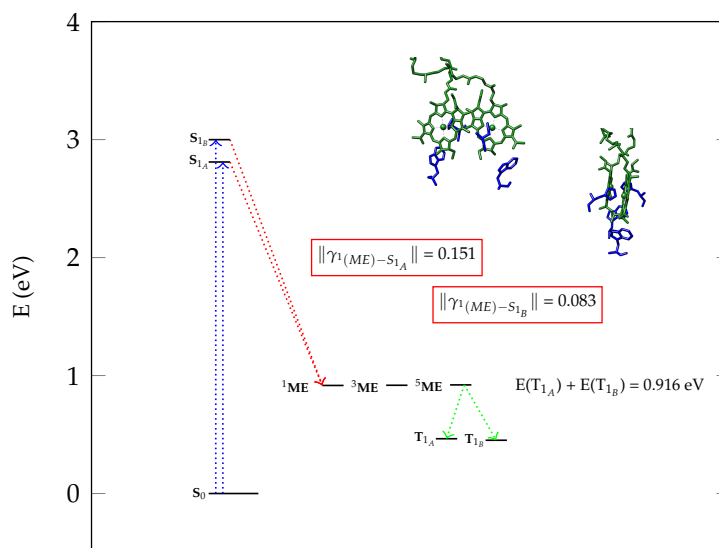


Figura 7-3.: Diagrama que representa la SF en el par de pigmentos A-1.

El valor de $\|\gamma\|$ en cada uno de los sistemas es un indicador de acoplamiento entre los estados S_{1n} ($n = A, B$) y 1ME , pese a que el valor de $\|\gamma\|$ es cualitativo se puede comparar contra los obtenidos en sistemas calculados de tetraceno, comprendiendo valores entre 0.1 y 0.6. [41] De acuerdo con los datos obtenidos y mostrados en los diagramas previos, solo en la Figura 7-3 hay un acoplamiento que pueda permitir una SF eficiente.

El valor energético de acoplamiento espín-espín, E_b , definido en la ecuación (3-

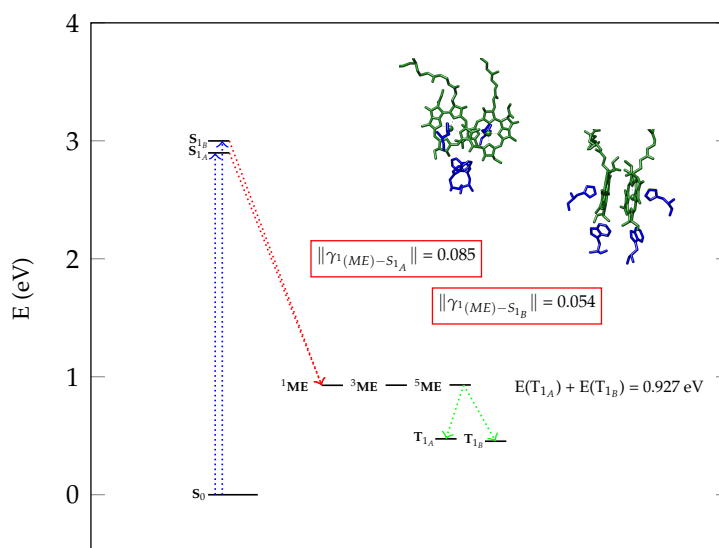


Figura 7-4.: Diagrama que representa la SF en el par de pigmentos A-2.

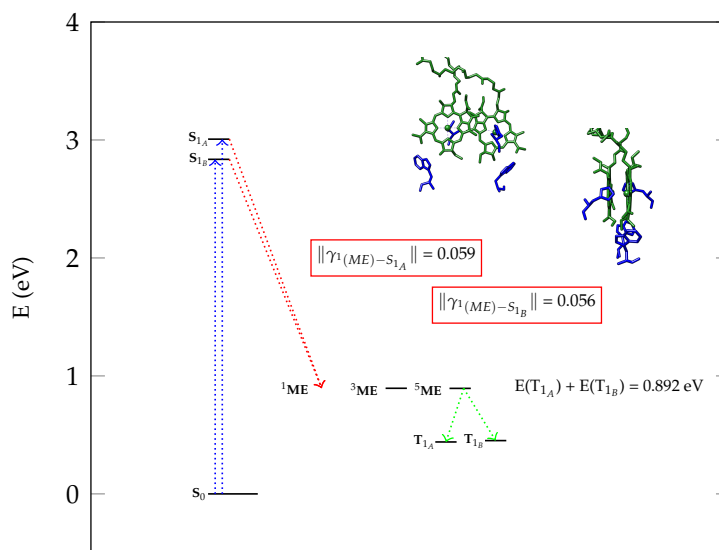


Figura 7-5.: Diagrama que representa la SF en el par de pigmentos A-3.

14) del capítulo 3 (ver Tabla 7-1) es otro indicador acerca de la posibilidad de que ocurra la SF al relacionarse con la energía que uno requiere para desacoplar los estados excitados triplete T_1 finales. Este valor debe ser diferente de cero para que haya una probabilidad de que la SF se lleve a cabo, y cabe resaltar el valor del par de pigmentos A-3, donde el

valor de E_b es negativo. Este fenómeno es poco común, sin embargo se reporta como SF exotérmica debido a que el desacoplamiento espín-espín libera energía.[69, 41] Desde el punto de vista cinético, una transferencia de energía en SF se puede calcular a través de la regla de oro de Fermi [42]:

$$k = \frac{2\pi}{\hbar} |V|^2 \delta(E_i - E_j), \quad (7-1)$$

donde el término V es el acoplamiento entre los estados final e inicial. Este se puede aproximar a través de $\|\gamma\|$ y el valor de ΔE :

$$V = \frac{\|\gamma\|}{\Delta E}, \quad (7-2)$$

donde ΔE es la diferencia energética entre el estado S_1 y el estado 1ME . Para ello, se ocuparon los valores de $\|\gamma\|$ más altos en cada uno de los tres pares de pigmentos calculados y su correspondiente ΔE . Este valor se reporta en la Tabla 7-1. Los valores de V son pro-

Tabla 7-1.: Valores de E_b , $\|\gamma\|$, ΔE y V en los pares de pigmentos del sistema 5YQ7.

Sistema	E_b (eV)	$\ \gamma\ $	ΔE (eV)	V
A-1	4.7×10^{-3}	0.151	1.89	8.01×10^{-2}
A-2	3.2×10^{-3}	0.085	1.97	4.31×10^{-2}
A-3	-1.2×10^{-3}	0.059	1.94	3.04×10^{-2}

porcionales al valor de k , por lo que un valor más grande implica una transferencia más rápida y probable. A través de los resultados obtenidos, el par de pigmentos donde la SF es más probable es el sistema **A-1**, sin embargo la probabilidad de que la SF ocurra es similar entre los tres pares de pigmentos debido a que los valores de V tienen el mismo orden de magnitud.

Con los datos presentados previamente, se puede concluir que la SF en el LHC 5YQ7 estudiado a través de los pares de pigmentos calculados se podría llevar a cabo con pérdidas energéticas considerables. Además, resulta interesante que la absorción B_x de la BChl-*a* sea la excitación inicial del proceso. De los tres pares de pigmentos estudiados, el que presenta mayor probabilidad de llevar a cabo la SF es el par **A-1**, debido a su valor mayor de V con respecto a los dos pares de pigmentos restantes.

7.1.2. Sistema 6ET5

Los resultados para el sistema *6ET5* se muestran resumidos en las figuras 7-6, 7-7 y 7-8. En el caso del sistema **B-2**, no fue posible la obtención del estado ^5ME usando la función de base 6-31G(d), problema que se resolvió al usar la función de base 3-21G*. Cabe destacar que los resultados son similares para los otros sistemas a pesar de usar una función de base de menor tamaño. Las absorciones S_1 iniciales se presentan en la región

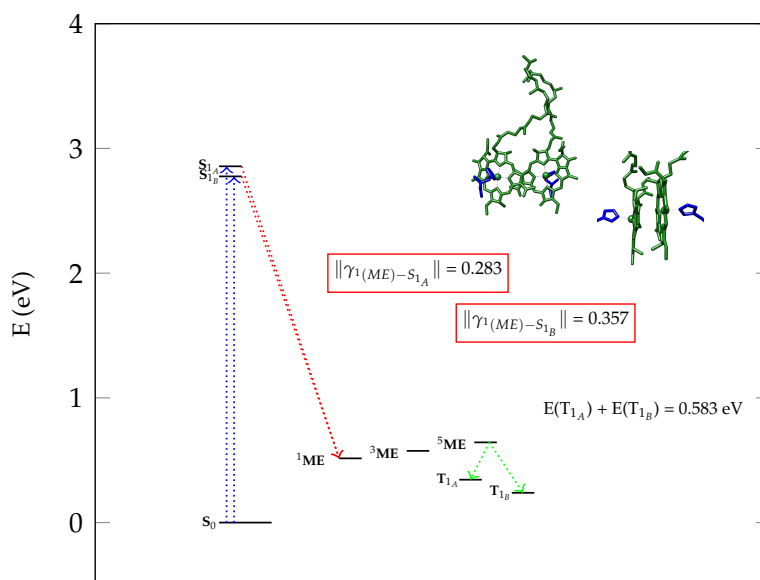


Figura 7-6.: Diagrama que representa la SF en el par de pigmentos **B-1**.

del espectro electromagnético correspondiente a la absorción B_x con una energía cercana a los 3.0 eV[3], que es una de las cuatro absorciones de mayor importancia de las BChls. Otras semejanzas con respecto al sistema *5YQ7*, es una diferencia energética considerable entre los estados S_1 y ^1ME , lo que implica una pérdida energética considerable en el proceso.

Los valores de $\|\gamma\|$ son más altos en el sistema *6ET5*, siendo comparables a los valores calculados para sistemas de tetraceno (entre 0.1 y 0.6) [41], lo que indica que hay un acoplamiento considerable entre los estados S_1 y ^1ME . Además, los microestados ME presentan una mayor diferencia energética, consecuentemente mostrando un mayor valor

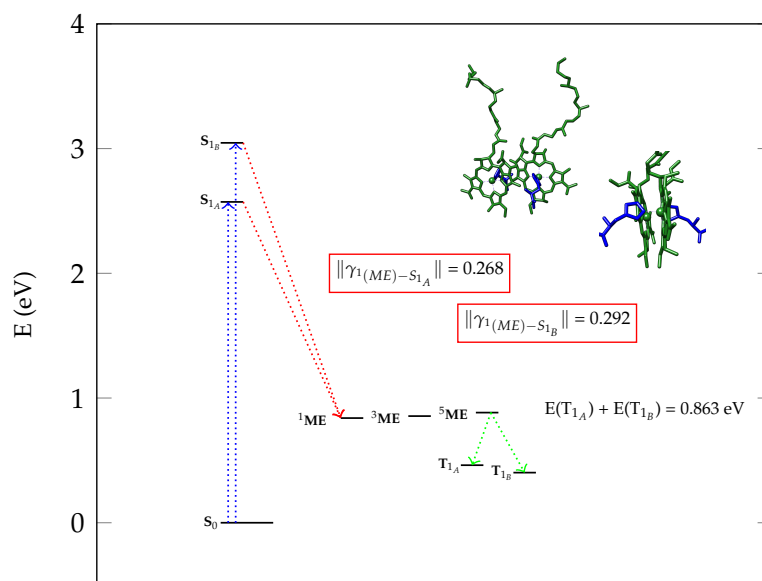


Figura 7-7.: Diagrama que representa la SF en el par de pigmentos B-2.

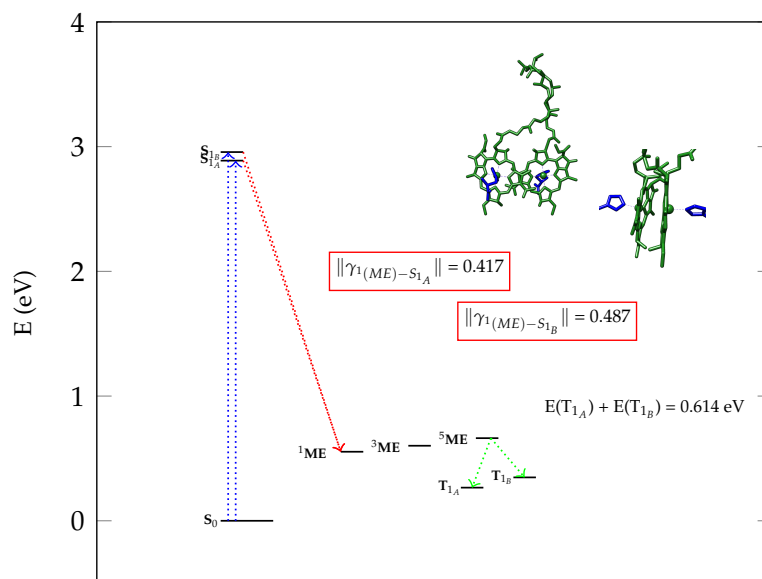


Figura 7-8.: Diagrama que representa la SF en el par de pigmentos B-3.

de E_b (ver Tabla 7-2). Otro aspecto destacable es que los estados T_1 son cuasidegenerados. Se usó la ecuación 7-2 para tener un descriptor relacionado a la cinética del proceso de SF en el sistema 6ET5. Entre los tres pares de pigmentos calculados, el B-3 es el que presenta

Tabla 7-2.: Valores de E_b , $\|\gamma\|$, ΔE y V en los pares de pigmentos del sistema 6ET5.

Sistema	E_b (eV)	$\ \gamma\ $	ΔE (eV)	V
B-1	0.13	0.357	2.26	0.16
B-2	4.4×10^{-2}	0.292	2.21	0.13
B-3	0.11	0.487	2.40	0.20

una mayor probabilidad de que se lleve a cabo debido a su mayor valor de V con respecto a los dos pares de pigmentos restantes (ver Tabla 7-2).

7.1.3. Comparación entre ambos sistemas

Es claro que las pérdidas energéticas en los sistemas 5YQ7 y 6ET5 son considerables, por lo que el proceso de SF podría ser ineficiente, pero no descartable. De acuerdo con la conservación de la energía en la SF, la energía de los estados T_1 no debe ser mayor a la energía del estado S_1 :

$$E(S_1) \geq E(T_{1A}) + E(T_{1B}), \quad (7-3)$$

por lo que el rendimiento energético global (r) de la SF con los datos obtenidos se puede calcular de la siguiente manera:

$$r = \frac{E(T_{1A}) + E(T_{1B})}{E(S_1)} (200), \quad (7-4)$$

donde el factor de 200 se incluye debido a la generación de dos excitaciones finales a partir de una excitación inicial. Esto nos da un máximo de 200 % de rendimiento global, congruente con lo reportado en la literatura.[10]

Calculando el rendimiento r mediante la ecuación 7-4 (ver Tabla 7-3), se aprecia que los sistemas 5YQ7 y 6ET5 son los que sufren mayores pérdidas energéticas. Es de resaltar que los rendimientos ahí expuestos están contrastados contra un máximo de 200 %. Además, los sistemas **A-1** y **B-3**, caracterizados como los que tienen una mayor probabilidad de llevar a cabo la SF debido a su valor de V , no son necesariamente los que tienen

Tabla 7-3.: Rendimientos energéticos en los pares de pigmentos calculados provenientes de los sistemas *5YQ7* y *6ET5*. El rendimiento máximo en la SF es de 200 %.

Sistema	r (%)
A-1	65.2
A-2	63.9
A-3	62.9
B-1	41.9
B-2	56.6
B-3	41.5

un mayor rendimiento energético, por lo que no hay una correlación entre r y V . Otro aspecto destacable es que los pares de pigmentos provenientes del sistema *5YQ7* tienen un rendimiento energético mayor a los del sistema *6ET5*, a pesar de que los valores de V son mayores en los pares de pigmentos del sistema *6ET5*. Esto indica que la SF es más probable en el sistema *6ET5*, a pesar de presentar una mayor pérdida energética con respecto al otro sistema fotosintético.

Un inconveniente en la posible detección experimental en ambos sistemas es la presencia de carotenos. El papel principal de estos pigmentos es la fotoprotección de los pigmentos fotosintéticos principales al aniquilar el estado singulete del oxígeno, así como los estados triplete de las BChl [70, 22, 20, 51], por lo que su presencia natural en estos sistemas dificultaría su detección al aniquilar los estados triplete finales localizados en las BChls.

7.2. Conclusiones parciales

Se calcularon tres pares de pigmentos fotosintéticos por cada uno de los sistemas estudiados. Tanto en el sistema *5YQ7* como en el sistema *6ET5* la excitación inicial en los pares de pigmentos corresponde a la absorción B_x de cada pigmento, sea BChl-*a* o BChl-*b*. A su vez, los valores de $\|\gamma\|$ indican que hay un acoplamiento mayor entre los

estados S_1 y 1ME en los pares de pigmentos provenientes del sistema *6ET5*, por lo que es un indicador de que la SF es más probable en el sistema *6ET5* (Tabla 7-2), confirmado a través de los valores de V con un orden de magnitud mayor a aquellos obtenidos para el sistema *5YQ7* (7-1).

A su vez, se calcularon los rendimientos energéticos en cada uno de los pares de pigmentos estudiados, obteniendo que el sistema con menores pérdidas energéticas es el *5YQ7*, sin embargo no es un indicador de probabilidad para que el proceso se lleve a cabo.

Resumiendo este capítulo, la SF podría llevarse a cabo en los sistemas si se incide la radiación correspondiente a la absorción B_x , sin embargo, el proceso se llevaría a cabo con pérdidas energéticas considerables, siendo más probable que el proceso ocurra en el sistema *6ET5* a pesar de las pérdidas energéticas durante la transferencia de energía. Ambos organismos fotosintéticos podrían hacer uso de la SF como recurso secundario para adaptarse en zonas donde únicamente reciban radiación de alta energía del espectro visible.

8. Teoría modificada de Redfield

La coherencia cuántica implica el entrelazamiento de estados cuánticos, descrito a través de la matriz de densidad reducida que contiene toda la información de los estados electrónicos acoplados y contemplando al sistema inmerso en un baño de fonones. Es posible describir la disipación de la energía entre los estados cuánticos entrelazados a través de una ecuación tipo Lindblad, requiriendo alimentarse de datos obtenidos mediante espectroscopías o cálculos mecánico cuánticos.

Para este estudio, se usó la ecuación 4-15 obtenida por Ishizaki y Fleming [58] descrita en el capítulo 4, usando datos obtenidos a través del análisis de la estructura electrónica de múltiples pigmentos. Para el caso del sistema *5YQ7* fueron tres conjuntos de cuatro pigmentos cada uno, mientras que para el sistema *6ET5* fueron tres conjuntos de tres pigmentos cada uno (ver Figuras 8-1 y 8-2). En cada conjunto de pigmentos se llevó a cabo una optimización parcial de la geometría, dejando los átomos de C, N, y O fijos, mientras que los H y las cadenas laterales de los aminoácidos circundantes que interactúan mediante enlaces de hidrógeno o mediante la quinta coordinación del ion Mg^{2+} se mantuvieron flexibles. Se utilizó el método semiempírico PM6 y posteriormente realizando una corrección bajo el nivel de teoría PBE0/6-31G(d).

Contemplando las cuatro excitaciones más importantes que presenta una BChl, se calculó el acoplamiento electrónico entre los 10 primeros estados excitados de cada pigmento en cada conjunto proveniente del sistema *5YQ7*, mientras que en los conjuntos de pigmentos provenientes del sistema *6ET5* se calculó el acoplamiento entre los primeros 15 estados excitados de cada pigmento. En total, se obtuvieron 100 acoplamientos por

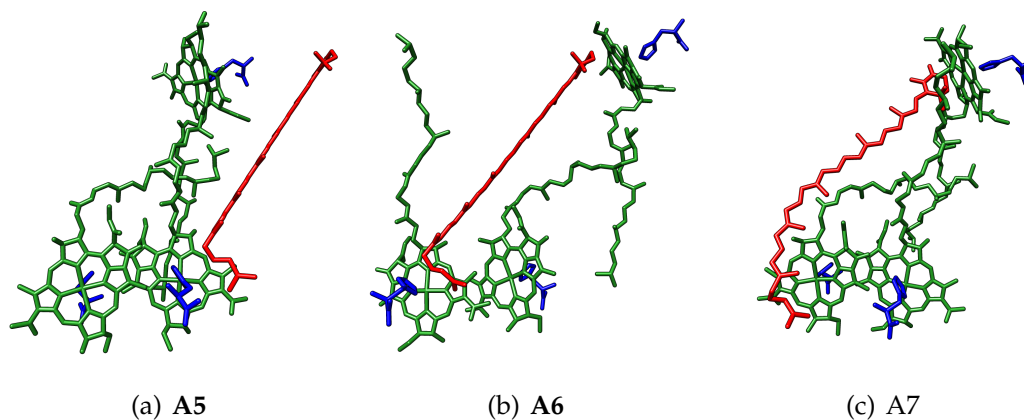


Figura 8-1.: Modelos de cuatro pigmentos provenientes del sistema 5YQ7

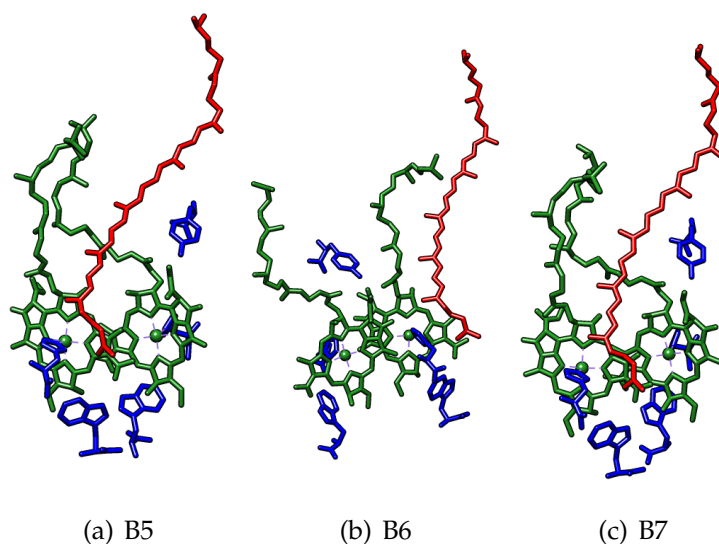


Figura 8-2.: Modelos de tres pigmentos provenientes del sistema 6ET5

cada par de pigmentos provenientes de los conjuntos estudiados del sistema 5YQ7 y 225 acoplamiento por cada par proveniente del sistema 6ET5. Para ello, se usó el modelo de Iozzi et al. [71] donde a través de TD-DFT es posible conocer el acoplamiento electrónico entre estados excitados (J) en un modelo de donador (D)-aceptor (A):

$$J_{DA} = J_{DA}^{Coul} + J_{DA}^{XC} - J_{DA}^{Ovlp} + J_{DA}^{IEF}, \quad (8-1)$$

siendo el primer término del lado derecho de la ecuación 8-1 el acoplamiento coulombico

entre fragmentos moleculares:

$$J_{DA}^{Coul} = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \rho_D^{T*}(\mathbf{r}') \left(\frac{1}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} \right) \times \rho_A^T(\mathbf{r}), \quad (8-2)$$

el segundo corresponde a la contribución de intercambio y correlación electrónicos descritos a través del funcional de la densidad empleado en el cálculo:

$$J_{DA}^{XC} = \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' \rho_D^{T*}(\mathbf{r}') (g_{xc}(\mathbf{r}', \mathbf{r})) \times \rho_A^T(\mathbf{r}), \quad (8-3)$$

donde el término $g_{xc}(\mathbf{r}', \mathbf{r})$ es el *kernel* de intercambio y correlación:

$$g_{xc}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = \frac{\partial^2 E_{xc}[\rho_t^{el}]}{\partial \rho_t^{el}(\mathbf{r}') \partial \rho_t^{el}(\mathbf{r})}. \quad (8-4)$$

El tercer término de la ecuación (8-1) corresponde a una corrección del traslape:

$$J_{DA}^{Ovlp} = \omega_0 \int d\mathbf{r} \rho_D^{T*}(\mathbf{r}) \rho_A^T(\mathbf{r}), \quad (8-5)$$

donde ω_0 es una frecuencia de resonancia común entre el fragmento donador y el aceptor, mientras que el último término corresponde a la contribución del disolvente implícito en el acoplamiento electrónico entre dos pigmentos:

$$J_{DA}^{IEF} = \sum_k \left(\int d\mathbf{r} \rho_D^{T*}(\mathbf{r}) \frac{1}{|\mathbf{r} - s_k|} \right) q(s_k, \epsilon_\omega, \rho_A^T(\mathbf{r})), \quad (8-6)$$

donde el término $q(s_k, \epsilon_\omega, \rho_A^T(\mathbf{r}))$ son las cargas aparentes del solvente en las coordenadas s_k , con la constante dieléctrica ϵ_ω , y la densidad del soluto $\rho_A^T(\mathbf{r})$.

Este modelo contempla contribuciones mecánico cuánticas al modelo de acoplamiento electrónico propuesto por Förster, que solo resulta del acoplamiento entre momentos dipolares de transición entre pigmentos.[64]

La teoría modificada de Redfield unifica la descripción de transferencias de energía coherentes e incoherentes.[58] Para ello, se alimentó la ecuación con los datos obtenidos mediante los acoplamientos electrónicos calculados mediante el método de Iozzi et al, además de requerir la energía de reorganización (λ) de cada sistema de interés. Tanto para el sistema 5YQ7 como para el 6ET5 se obtuvieron estos datos a través del corrimiento de Stokes (Γ) [58]:

$$\Gamma = 2\lambda, \quad (8-7)$$

siendo de 276.5 y 118.4 cm^{-1} para los sistemas 5YQ7 y 6ET5, respectivamente. Las dinámicas se realizaron a 300 K durante 800 fs, sin embargo en los modelos de 4 pigmentos provenientes del sistema 5YQ7 se realizaron tres dinámicas adicionales de 2000 fs. Los acoplamientos electrónicos fueron calculados usando el paquete de programas Gaussian16 Rev. A.03 [72] bajo el nivel de teoría CAM-B3LYP/cc-pVDZ usando metanol como disolvente implícito bajo el modelo SMD, mientras que la ecuación modificada de Redfield se encuentra implementada en el programa Libra versión 1.0 [61].

8.1. Resultados

8.1.1. Acoplamientos electrónicos y energías de excitación

Sistema 5YQ7

Los acoplamientos electrónicos obtenidos se muestran en matrices como el ejemplo representativo de la Figura 8-3. Se puede apreciar un acoplamiento significativo entre las excitaciones correspondientes a las absorciones Q_y de cada pigmento fotosintético. A su vez, el segundo acoplamiento más importante es aquel entre las excitaciones correspondientes a las absorciones Q_x de cada pigmento. El signo de cada acoplamiento representa una fase.[73] Los valores de los acoplamientos electrónicos se encuentran en el orden de las centésimas de eV, considerado un acoplamiento fuerte entre pigmentos fotosintéticos y consistentes con los encontrados en LHC como el complejo Fenna-Matthews-Olson.[9]

Las excitaciones localizadas de cada uno de los pigmentos fotosintéticos son consistentes entre sí, ya que presentan una diferencia máxima de 0.05 eV entre las excitaciones asociadas a las respectivas transiciones electrónicas más importantes en las BChl-*a*. Para el caso del KGC en cada conjunto de pigmentos, la energía de excitación ronda entre 2.28 y 2.37 eV. Las diferencias energéticas de 0.09 eV mostradas por los KGC se explican mediante diferencias estructurales sutiles, consecuencia de la elongación apenas perceptible de la cadena de electrones π deslocalizados.[74]

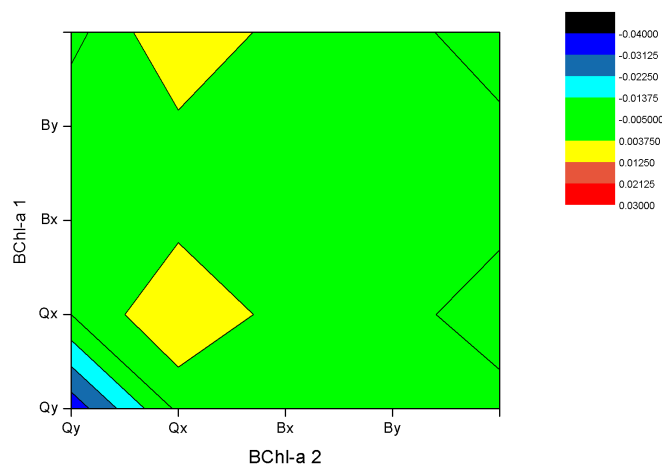


Figura 8-3.: Acoplamientos electrónicos entre los estados excitados del par de BChl en el conjunto de pigmentos **A7**. Los valores se expresan en eV.

Tabla 8-1.: Energías calculadas (eV) para cada BChl-*a* en los modelos del sistema 5YQ7 (CAM-B3LYP/cc-pVDZ).

Conjunto	Absorción	BChl- <i>a</i> 1	BChl- <i>a</i> 2	BChl- <i>a</i> 3
A5	Q_y	1.66	1.66	1.67
	Q_x	2.07	2.07	2.11
	B_x	3.33	3.32	3.32
	B_y	3.56	3.55	3.58
A6	Q_y	1.62	1.65	1.67
	Q_x	2.04	2.06	2.11
	B_x	3.30	3.32	3.32
	B_y	3.52	3.56	3.59
A7	Q_y	1.62	1.64	1.68
	Q_x	2.05	2.08	2.10
	B_x	3.30	3.30	3.31
	B_y	3.53	3.56	3.58

A través de los resultados obtenidos, los acoplamientos electrónicos más importantes son aquellos entre momentos dipolares de transición correspondientes a las absorciones Q_y .

Sistema 6ET5

Las excitaciones localizadas a través del cálculo TD-DFT de las estructuras mostradas en la Figura 8-2 se muestran en la Tabla 8-2.

Tabla 8-2.: Energías calculadas (eV) para cada BChl-*b* en los modelos del sistema 6ET5. (CAM-B3LYP/cc-pVDZ)

Conjunto	Absorción	BChl- <i>b</i> 1	BChl- <i>b</i> 2
B5	Q_y	1.34	1.33
	Q_x	1.90	1.94
	B_x	3.01	3.00
	B_y	3.52	3.53
B6	Q_y	1.37	1.50
	Q_x	1.98	1.99
	B_x	3.05	2.86
	B_y	3.40	3.51
B7	Q_y	1.35	1.33
	Q_x	1.92	1.97
	B_x	2.90	2.92
	B_y	3.52	3.53

Los pares de BChl-*b* en cada uno de los conjuntos de tres pigmentos muestran absorciones similares entre ellos. Los únicos con una energía mayor son los del conjunto de pigmentos **B6**, ya que la estructura fue optimizada de manera similar a lo realizado en el capítulo 9 con el sistema **B7**. Pese a que las energías son 0.2 eV mayores que los pigmentos de los otros conjuntos, el acoplamiento electrónico da valores similares entre ellos.

A través del método de Iozzi et al. [71] para calcular el acoplamiento electrónico entre dos pigmentos se obtuvieron diagramas como el de la Figura 8-4. En uno de los ejes se encuentran las excitaciones localizadas de un pigmento mientras que en el otro eje se encuentran las excitaciones localizadas del segundo pigmento estudiado. El resultado es una matriz que contiene 225 acoplamientos electrónicos, producto de los 15 estados excitados de cada uno de ellos. Los valores más altos rondan los 10^{-2} eV de magnitud,

siendo aquellos entre las excitaciones Q_y - Q_y de las BChl-*b*.

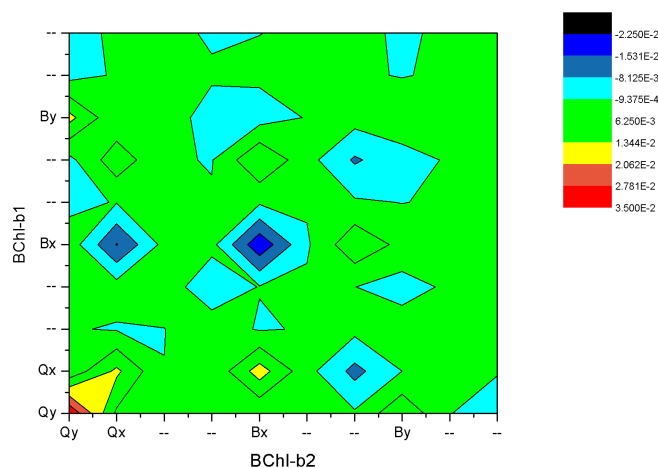


Figura 8-4.: Acoplamientos electrónicos entre los estados excitados del par de BChl en el conjunto de pigmentos **B5**. Los valores se expresan en eV.

En el caso de los carotenoides, la energía de excitación ronda los 2.1 a 2.3 eV, siendo cercanos en energía a la excitación B_x de las BChl-*b*. Además, los acoplamientos electrónicos entre las excitaciones B_x - B_x de los pigmentos fotosintéticos son los segundos más fuertes después de los acoplamientos Q_y - Q_y , por lo que una BChl-*b* podría llevar a cabo una transferencia de energía hacia un DHN tomando en cuenta la excitación inicial B_x .

8.1.2. Dinámicas de propagación

Los acoplamientos electrónicos, así como las excitaciones localizadas en cada pigmento se usaron para el cálculo de la dinámica de propagación a través de resolver la ecuación 4-15 mostrada en el capítulo 4 y resuelta mediante el método de Ecuaciones Jerárquicas de Movimiento utilizando el programa de acceso libre Libra 1.0.[61]

Sistema 5YQ7

Transición Q_y , anillo inferior

La dinámica de propagación llevada a cabo en los tres conjuntos de cuatro pigmentos del sistema 5YQ7 muestra que en las BChl-*a* correspondientes al anillo inferior de pigmentos transfieren su energía de forma oscilante, característico de sistemas que presentan coherencia cuántica electrónica y vibracional.[75] Todos los sistemas llegan al equilibrio en 400 fs, siendo una transferencia ultrarrápida de energía y consistente con lo descrito en la literatura.[8, 76] Cabe resaltar la apenas perceptible participación de las BChl-*a* correspondientes al anillo superior del sistema 5YQ7, lo que indica una transferencia coherente en el anillo inferior posiblemente guiada a través de las interacciones intermoleculares de apilamiento π . Pese a que es un apilamiento débil entre los pigmentos, resulta significativo. Además, en ningún momento los KGC de los conjuntos de pigmentos se involucran en la transferencia de energía contemplando como excitación inicial las excitaciones Q_y de las BChl-*a*.

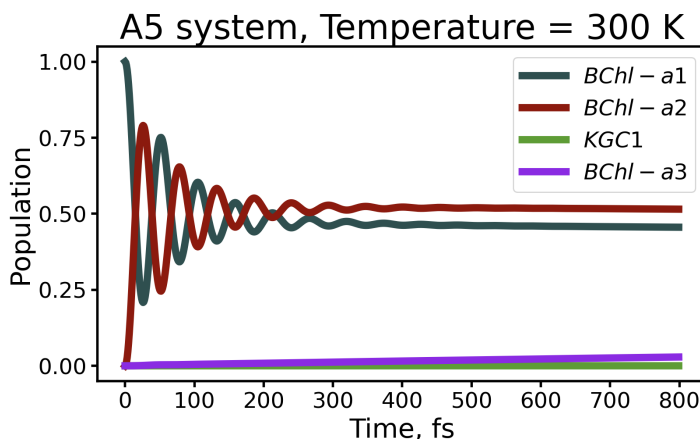


Figura 8-5.: Dinámica de propagación de energía correspondiente al conjunto de pigmentos A5.

Para entender el papel de las BChl-*a* del anillo superior del sistema 5YQ7, se localizó la excitación inicial en los pigmentos superiores, tal que los aceptores fueran las BChl-*a* del anillo inferior representadas por los pares de BChl-*a* inferiores de los conjuntos A5, A6 y A7.

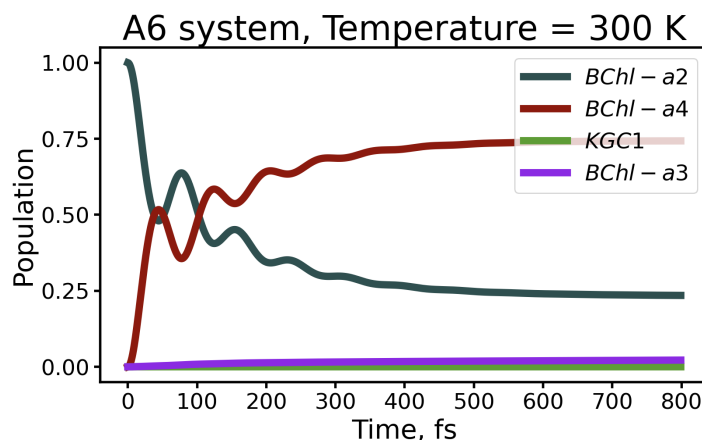


Figura 8-6.: Dinámica de propagación de energía correspondiente al conjunto de pigmentos A6.

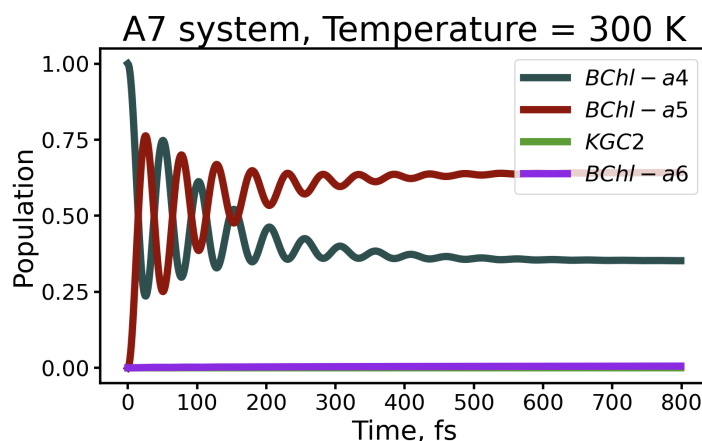


Figura 8-7.: Dinámica de propagación de energía correspondiente al conjunto de pigmentos A7.

Transición Q_y , anillo superior

Si la excitación inicial se encuentra en las BChls-*a* correspondientes al anillo superior en los conjuntos A5, A6 y A7, se observa una transferencia de energía incoherente (ver Figuras 8-8, 8-9 y 8-10). La dinámica realizada durante 2000 fs es consistente con un mecanismo incoherente como el mecanismo de Förster. La distancia pigmento-pigmento es mayor que entre los pigmentos del anillo inferior, además es consistente la inactividad de los KGC en la transferencia de energía.

Se puede observar en la Figura 8-8 que la transferencia de la BChl-*a* 3 hacia las BChl-*a* inferiores es prácticamente uniforme hacia ambas, al observarse un incremento

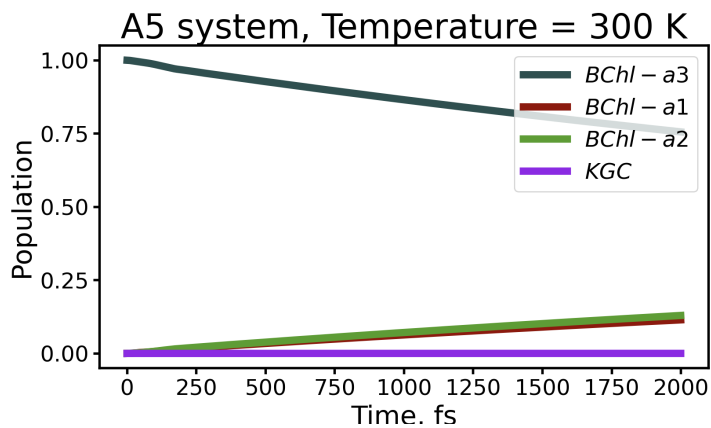


Figura 8-8.: Dinámica de propagación de energía correspondiente al conjunto de pigmentos A5

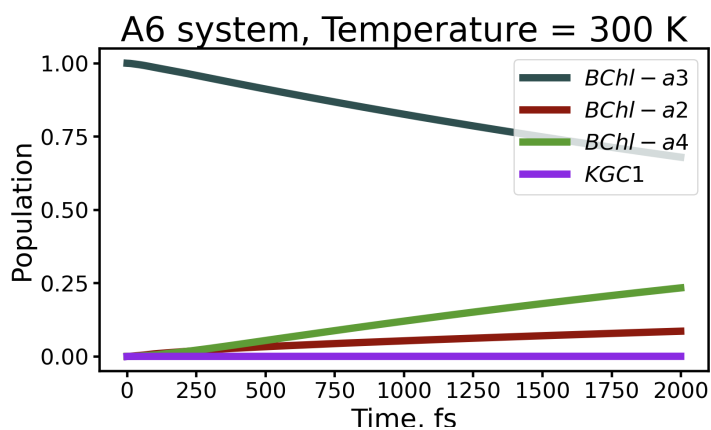


Figura 8-9.: Dinámica de propagación de energía correspondiente al conjunto de pigmentos A6

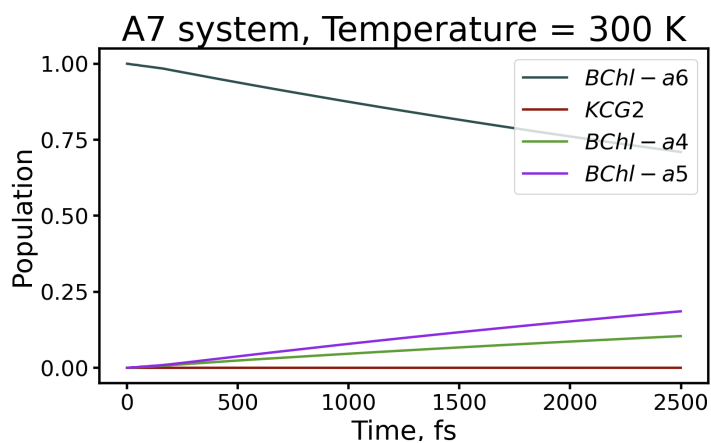


Figura 8-10.: Dinámica de propagación de energía correspondiente al conjunto de pigmentos A7

igual en las poblaciones de las BChl-*a*. Esto se debe a que los acoplamientos electrónicos entre la BChl-*a* del anillo superior con las BChl-*a* del anillo inferior tienen valores cercanos, sin embargo es más fuerte el acoplamiento entre las BChl-*a* inferiores en el conjunto de pigmentos **A5**.

En el conjunto de pigmentos **A6** no existe la uniformidad en el aumento de las poblaciones de las BChl-*a* inferiores que se observaron en el conjunto **A5**, debido a que hay un acoplamiento mayor entre la BChl-*a* 3 y la BChl-*a* 4 producto de su cercanía con respecto a la BChl-*a* 2. Sin embargo, el acoplamiento entre las BChl-*a* inferiores sigue siendo mayor entre sí que entre el resto de pigmentos fotosintéticos en el conjunto **A6**, por lo que la energía transferida desde la BChl-*a* superior es prácticamente transferida de inmediato de la BChl-*a* 4 a la vecina BChl-*a* 2. Este fenómeno lo podemos ver también en el conjunto de pigmentos **A7** en la Figura 8-10. Cabe resaltar que en ningún momento los KGC incluidos juegan un papel en la transferencia de energía.

La discusión acerca de la presencia de un mecanismo incoherente en la fotosíntesis no es nueva, aunque se ha discutido más como un mecanismo de transferencia de energía entre LHCs que entre pigmentos.[77, 78, 79] Sin embargo, dos mecanismos ocurriendo simultáneamente dentro de la misma macroestructura fotosintética no se ha discutido anteriormente. Al haber dos mecanismos de transferencia de energía simultáneamente en la misma región energética de absorción Q_y indica que en el sistema 5YQ7 coexisten múltiples mecanismos, además de la posibilidad de llevar a cabo SF discutida en el capítulo 7. Con la información expuesta hasta el momento podemos concluir que coexisten dos mecanismos de transferencia de energía en la misma región energética, ocurriendo una transferencia de energía incoherente de las BChl-*a* del anillo superior a las BChl-*a* del anillo inferior, mientras que entre las BChl-*a* del anillo inferior el mecanismo de transferencia de energía es coherente.

Sistema 6ET5

La dinámica de transferencia de energía en los tres conjuntos de tres pigmentos provenientes de la sección no periódica del sistema 6ET5 muestra una transferencia oscilatoria de energía teniendo como absorción inicial la transición Q_y (ver Figuras 8-11, 8-12 y 8-13). El conjunto **B6** muestra una diferencia con respecto a los conjuntos **B5** y **B7**, ya que la transferencia de energía tiende más a la linealidad que a una transferencia oscilatoria, sin embargo esto es debido a que hay una diferencia de 0.13 eV en las excitaciones Q_y localizadas en las BChl-*b* del conjunto **B6**. Este sistema fue reoptimizado parcialmente, dejando ahora fijos los átomos de Hidrógeno y optimizando la posición de los átomos de C, N, O y Mg. El RMSD entre las estructuras usadas para el cálculo de la dinámica de la Figura 8-12 y su posterior reoptimización es de 0.066 Å. Este cambio estructural imperceptible resulta en un cambio en las energías de excitación localizadas, de 1.51 y 1.55 eV. El acoplamiento electrónico entre ambos estados excitados es de 0.0296 eV, mientras que en la dinámica previa es de 0.0286 eV. A pesar de que no hay variación significativa en la energía de acoplamiento, el cambio en las excitaciones localizadas tiene implicaciones sobre el mecanismo de transferencia de energía.

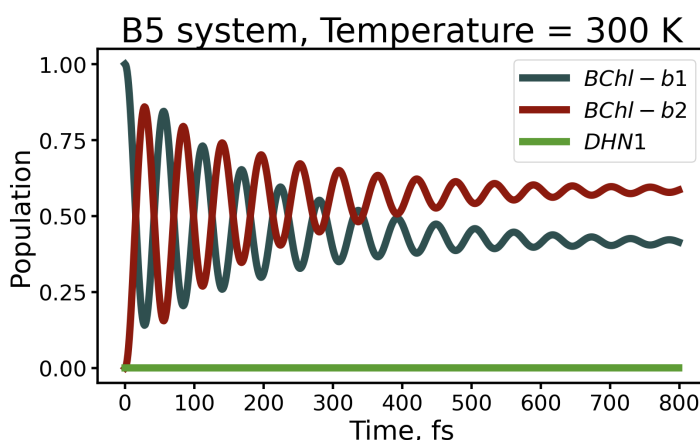


Figura 8-11.: Dinámica de propagación de energía correspondiente al conjunto de pigmentos **B5**

Cabe aclarar que el comportamiento oscilatorio de la transferencia de energía en el modelo **B6** se muestra en los primeros 100 fs de la dinámica en la Figura 8-12, a pesar de que la diferencia de 0.13 eV entre las energías de excitación localizadas en cada

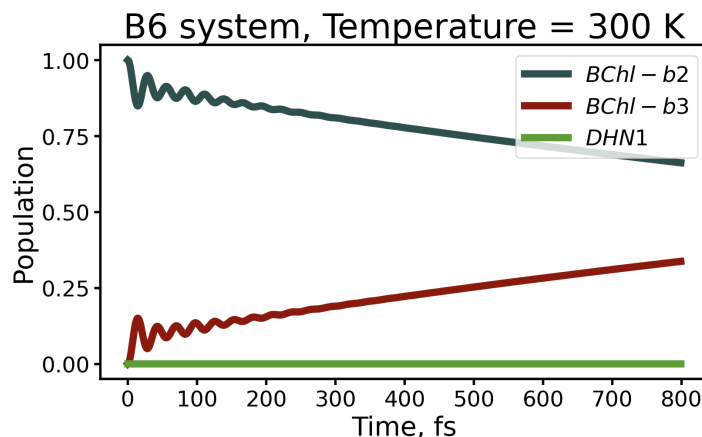


Figura 8-12.: Dinámica de propagación de energía correspondiente al conjunto de pigmentos **B6**

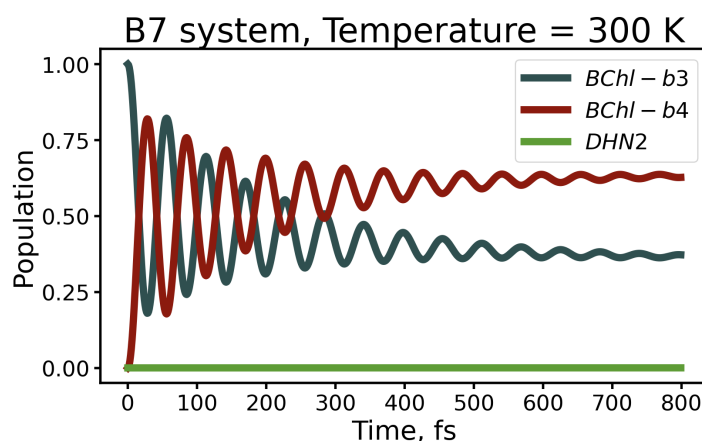


Figura 8-13.: Dinámica de propagación de energía correspondiente al conjunto de pigmentos **B7**

BChl-*b*. Esto muestra que los mecanismos de transferencia de energía entre pigmentos fotosintéticos depende de dos factores en conjunto:

- acoplamientos electrónicos fuertes entre pigmentos fotosintéticos, del orden de magnitud de 10^{-2} eV,
- diferencias pequeñas entre las energías de excitación localizadas entre los pigmentos fotosintéticos.

De manera similar al sistema 5YQ7, los DHN en los conjuntos de pigmentos calculados no están involucrados en la transferencia de energía. Ya habiendo visto el efecto de la diferencia energética entre los pigmentos energéticos, se contempló la posibilidad de que

los DHN tuvieran participación en el mecanismo de transferencia de energía al incidir fotones de mayor energía, cercana a la absorción de los DHN, de 2.4 eV. Las absorciones B_x de las BChl-*b* son las que tienen la absorción más cercana a la de los DHN, siendo de 2.9 eV en promedio de acuerdo a los valores de la Tabla 8-2.

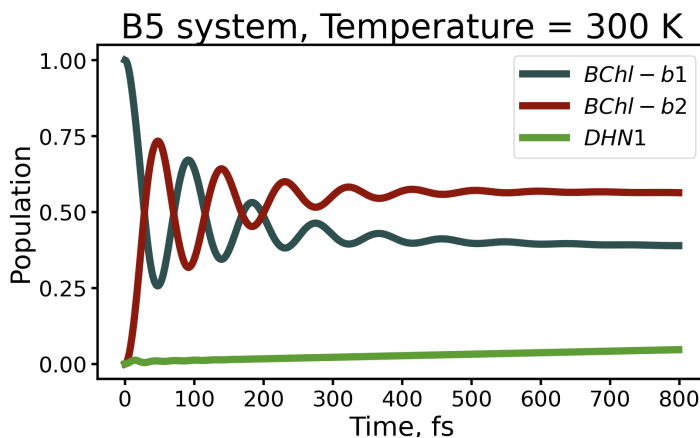


Figura 8-14.: Dinámica de propagación de energía partiendo de la transición B_x en el conjunto **B5**

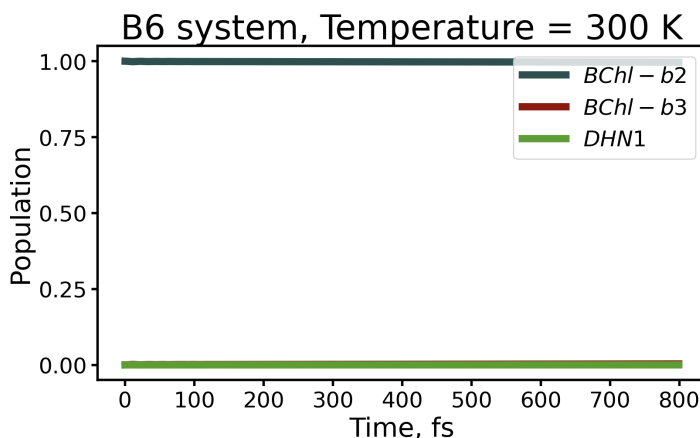


Figura 8-15.: Dinámica de propagación de energía partiendo de la transición B_x en el conjunto **B6**

En las Figuras 8-14, 8-15 y 8-16 se muestran los resultados de la dinámica de propagación de energía en los conjuntos de pigmentos **B5**, **B6** y **B7**. Se puede apreciar que la transferencia de energía es nula o prácticamente nula en los conjuntos **B6** y **B7** respectivamente, sin embargo hay una transferencia de energía en el conjunto **B5**. Esta diferencia entre los tres conjuntos se explica a través de la corta diferencia energética entre las excita-

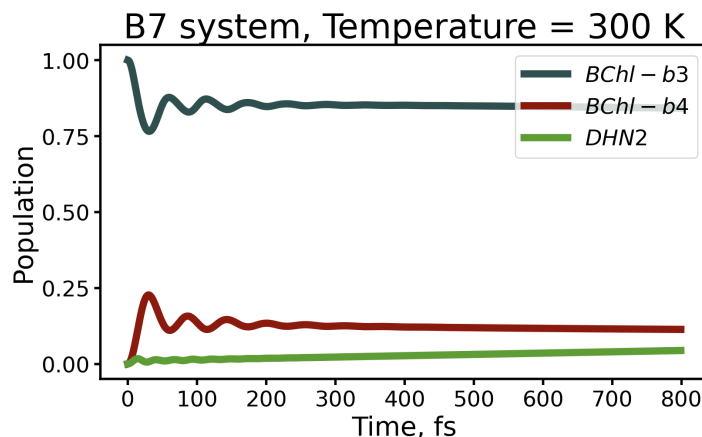


Figura 8-16.: Dinámica de propagación de energía partiendo de la transición B_x en el conjunto **B7**

ciones localizadas en el conjunto **B5** comparada con respecto al conjunto **B6**, de 0.01 eV vs 0.19 eV respectivamente, además de que en el complejo **B6** todos los pigmentos tienen un acoplamiento electrónico numéricamente menor con respecto a los otros dos conjuntos (ver Tabla 8-3). De manera similar a los pigmentos del anillo inferior del sistema 5YQ7, la interacción principal entre BChl- b es a través de apilamientos π .

La diferencia entre las dinámicas de los conjuntos **B5** y **B7** está en los acoplamientos electrónicos (ver Tabla 8-3): en el conjunto **B5** los acoplamientos electrónicos entre los cromóforos BChl- b y el DHN varían por 1 meV, siendo prácticamente iguales, mientras que en el conjunto **B7** el acoplamiento electrónico BChl- b -DHN es más del doble con una BChl- b que con otra. Se pueden establecer varias hipótesis al respecto para entender el papel de los carotenos en la transferencia de energía en estos arreglos fotosintéticos, aunque los acoplamientos electrónicos entre pigmentos en la región Q_y son mayores que en la región B_x , y de acuerdo con el modelo fotofísico de Förster [64]:

$$k = \frac{2\pi}{\hbar} |J|^2 \int S_D(E) S_A(E) dE, \quad (8-8)$$

el acoplamiento electrónico J es equivalente al rendimiento de la transferencia de energía k . [71]

Tabla 8-3.: Acoplamientos electrónicos entre las transiciones B_x y el estado excitado del DHN en los conjuntos de pigmentos **B5** y **B7**.

Conjunto	$J_{\text{BCHL-}b\ 1\text{-DHN}}$ (meV)	$J_{\text{BCHL-}b\ 2\text{-DHN}}$ (meV)	$J_{\text{BCHL-}b\ 1\text{-BCHL-}b\ 2}$ (meV)
B5	8.37	9.24	-20.7
B6	-3.56	1.10	-3.56
B7	9.74	4.60	-17.8

8.2. Conclusiones parciales

A través del presente capítulo se exploró la transferencia de energía bajo el formalismo de la ecuación modificada de Redfield, capaz de reproducir transferencias de energía coherentes e incoherentes. En el sistema *5YQ7* se establecen dos mecanismos simultáneos en la región Q_y de absorción de las BChl-*a*: una transferencia de energía coherente en el anillo inferior de pigmentos fotosintéticos, y una transferencia incoherente característica del mecanismo de Förster de los pigmentos del anillo superior al anillo inferior de BChl-*a*, mientras que en el sistema *6ET5* la transferencia es meramente coherente entre los pigmentos fotosintéticos.

Cuando la transferencia de energía entre pigmentos fotosintéticos es coherente, el apilamiento π juega un papel importante y se refleja en las magnitudes de los acoplamientos electrónicos entre pigmentos fotosintéticos, mientras que en ausencia de esta interacción el mecanismo es incoherente. Otra forma en la cual se ve afectado el mecanismo de transferencia de energía es a través de la diferencia energética de las excitaciones localizadas en los pigmentos: si esta energía varía por más de 0.1 eV pierde rápidamente coherencia y sigue un modelo de transferencia de Förster. Además, en las regiones energéticas Q_y los carotenos no juegan un papel importante en los mecanismos de transferencia de energía descritos, sino que su papel principal puede ser la fotoprotección de las BChls.[80, 22, 70, 81]

9. Corrimiento al rojo en el sistema 6ET5

Los LHC y LH1—RC de los organismos fotosintéticos tienen una amplia absorción en la región del ultravioleta-visible del espectro electromagnético, cuya transición de menor energía corresponde a la región del rojo del espectro visible[3, 82, 2], entre los 700 y los 900 nm. Sin embargo, el sistema 6ET5 posee el récord de la absorción de menor energía de todos los LH1—RC, absorbiendo en 1015 nm (1.22 eV), es decir, en el infrarrojo cercano. Su pigmento fotosintético principal la BChl-*b* absorbe en solución en 795 nm (1.56 eV), que en la región de baja energía en la que absorben el pigmento en solución y el sistema en cuestión corresponde a una diferencia de 220 nm o 0.34 eV en unidades de energía. Pese a que un corrimiento al rojo es natural en sistemas fotosintéticos, producto del apilamiento de pigmentos o de interacciones pigmento-proteína mediante enlaces de hidrógeno entre las BChl y los aminoácidos, una diferencia energética tan marcada con respecto a sus pigmentos fotosintéticos en solución es poco común.

Para explicar el fenómeno de absorción a bajas energías, se establecieron hipótesis al respecto teniendo diferentes puntos centrales, como las interacciones pigmento-proteína, ya que las BChl-*b* forman enlaces de hidrógeno con residuos de triptofano circundantes. También se ha discutido la deslocalización de la excitación entre los cromóforos presentes, sin embargo no se contaba con suficiente información estructural hasta 2018, cuando fue elucidada la estructura del sistema mediante criomicroscopía electrónica.[7] La disposición de una estructura elucidada nos permite analizar la estructura electrónica y su relación con el corrimiento al rojo, por lo que se estableció el objetivo de comprender

el fenómeno espectroscópico mediante metodologías computacionales.

Para llevar a cabo el análisis, se segmentó el LH1 del complejo *6ET5* en siete subsistemas provenientes de una sección no periódica (ver figura 9-1). De esta sección se obtuvieron sistemas de uno, dos y tres pigmentos (ver figuras 9-2, 9-3 y 9-4), donde cada uno de estos incluye a los aminoácidos circundantes que interactúan con los pigmentos fotosintéticos principales, como los residuos de histidina que coordinan al ión Mg^{2+} central o los triptófanos que forman enlaces de hidrógeno con un grupo ceto del pigmento principal.

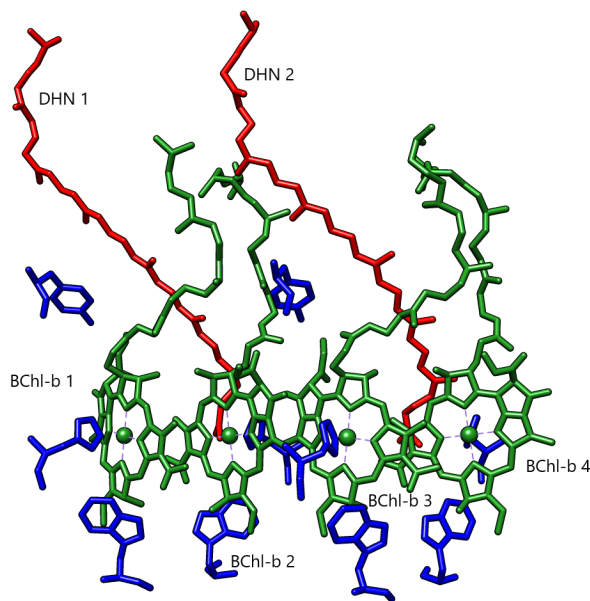


Figura 9-1.: Sección no periódica del sistema *6ET5*. En verde, BChls-*b*, en rojo, DHN, en azul, aminoácidos circundantes.

En cada uno de estos sistemas se llevó a cabo una preoptimización parcial de la geometría dejando los átomos pesados congelados y los átomos de hidrógeno libres usando el método semiempírico PM6, para posteriormente llevar a cabo otra optimización parcial usando DFT bajo el nivel de teoría PBE0/6-31G(d), para posteriormente calcular las excitaciones verticales mediante TD-DFT, bajo el nivel de teoría CAM-B3LYP/cc-pVDZ calculando las primeras 15 excitaciones verticales para los sistemas de un pigmento, 30 para las de dos pigmentos y 50 para las de tres pigmentos. Los cálculos se llevaron a cabo

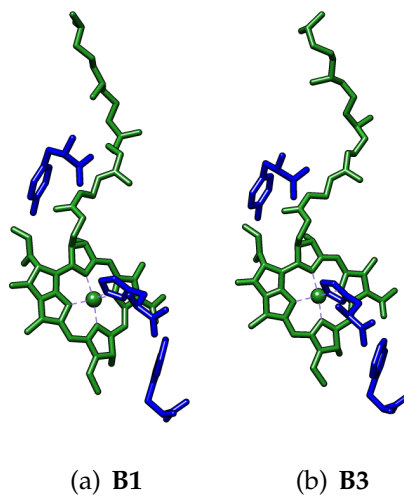


Figura 9-2.: Sistemas estudiados de un pigmento.

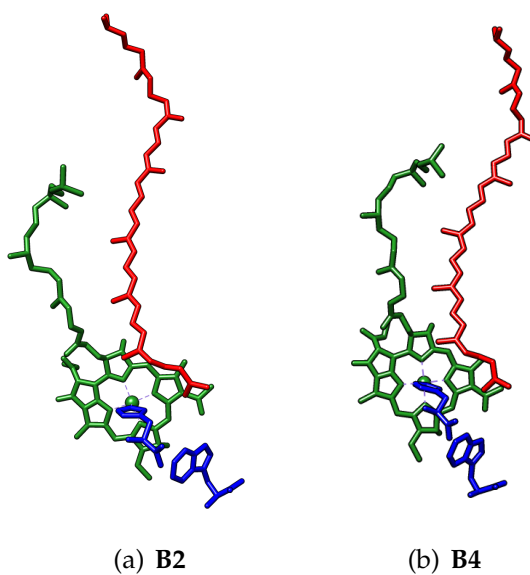


Figura 9-3.: Sistemas estudiados de dos pigmentos.

en metanol como disolvente implícito bajo el modelo SMD, usando el programa Gaussian09 Rev. E.01.[67] También se realizó un análisis de poblaciones hueco-electrón para caracterizar las excitaciones de interés usando el programa TheoDORE 2.0.2.[83] Además, se realizaron cálculos QM/MM usando Amber99sf como campo de fuerza para la sección MM que abarcó la estructura proteica que rodea al sistema de tres pigmentos **B7**, además de realizar una dinámica molecular por 45 ns a 1 bar y 298 K. Esto se realizó usando el

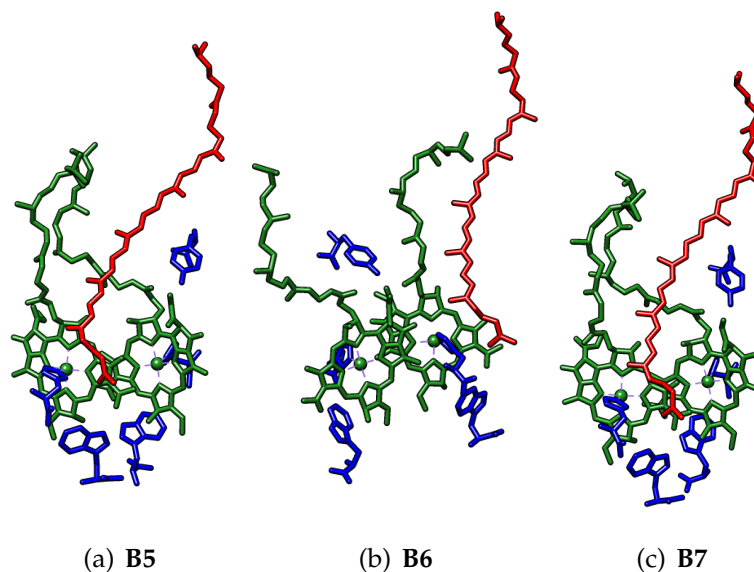


Figura 9-4.: Sistemas estudiados de tres pigmentos.

programa Tinker.

9.1. Resultados obtenidos

9.1.1. Excitaciones verticales y espectros UV-Visible

Posterior a las optimizaciones parciales de geometría, los cálculos de las excitaciones verticales en cada uno de los sistemas estudiados se ocuparon para graficar el espectro de absorción comparado contra el espectro experimental (ver figura 9-5). Es de destacar un par de fenómenos a través de los espectros: el más notable es la absorción cerca de 770 nm (1.61 eV) en los sistemas **B2**, **B4**, **B5** y **B7**, mientras que en el sistema **B6** está alrededor de 540 nm (2.29 eV). Cada una de estas bandas se presenta en sistemas que contienen DHN, mediante el análisis posterior de sus Orbitales Naturales de Transición (NTO) se concluye que la absorción es totalmente debida al carotenoide al estar localizada por completo en este, tanto en la banda de 540 nm como en la de 770 nm (ver figura 9-6), por lo que se corresponden entre sí. La presencia de esta banda resulta espuria debido a que no está reportada una absorción importante experimentalmente que corresponda a

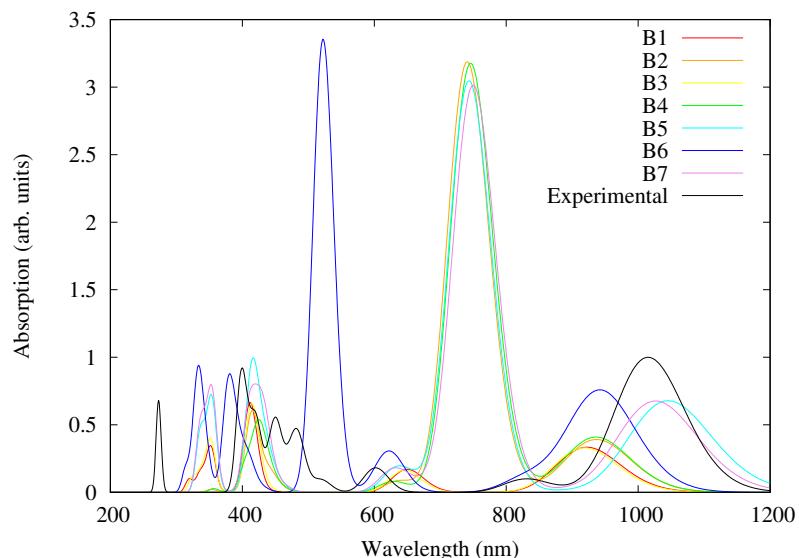


Figura 9-5.: Espectros UV-Visible de los siete sistemas calculados vs espectro experimental.

esa región del espectro electromagnético, sin embargo se discutirá más adelante su presencia en dicha región. El segundo detalle notorio es que la absorción máxima en la región

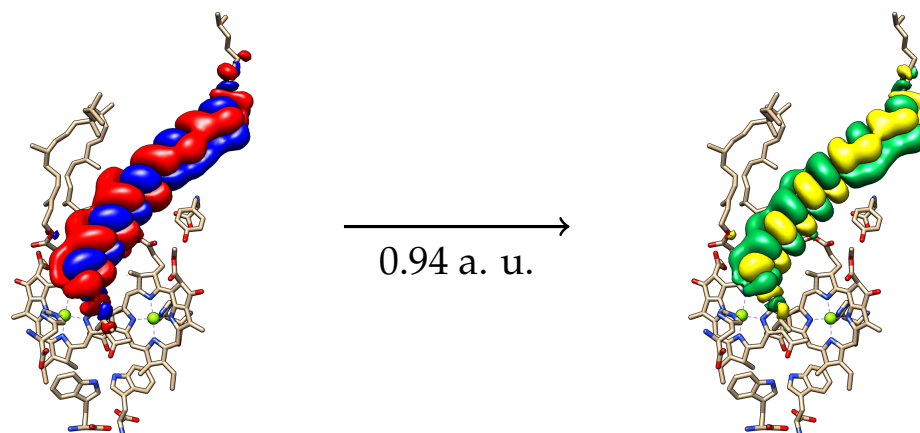


Figura 9-6.: Orbitales Naturales de Transición (NTO) que explican la banda en 770 nm. El NTO de colores rojo y azul corresponde al *hueco*, mientras que el NTO de colores amarillo y verde corresponde al *electrón*

de menor energía, las diferencias de la longitudes de onda de absorción son de casi 100 nm (0.13 eV) con respecto a la banda experimental en el caso de sistemas de uno y dos pigmentos, tal como se muestra en la Tabla 9-1. El sistema más cercano en energía con

Tabla 9-1.: Absorciones en la región del infrarrojo cercano de cada sistema calculado. $|\Delta\lambda|$ fue calculada a través de la diferencia entre las longitudes de onda calculadas y la experimental, y $|\Delta E|$ se calculó convirtiendo λ en E y tomando la absorción experimental como referencia.

Sistema	λ (nm)	f	$ \Delta\lambda $ (nm)	E (eV)	$ \Delta E $ (eV)
B1	922	0.41	93	1.34	0.12
B2	937	0.48	78	1.32	0.10
B3	919	0.40	96	1.35	0.13
B4	936	0.50	79	1.32	0.10
B5	1045	0.83	30	1.19	0.03
B6	943	0.92	72	1.31	0.09
B7	1026	0.82	11	1.21	0.01
Experimental	1015	—	—	1.22	—

respecto a la absorción experimental es el sistema de tres pigmentos **B7**, por lo que se usó este para lograr un análisis más detallado de lo que ocurre en el sistema 6ET5. Un análisis de NTOs indica que la absorción se encuentra deslocalizada entre las BChl-*b* del sistema **B7** (ver figura 9-7), por lo que el efecto se explica a través de estas estructuras. A su vez, la eliminación de los aminoácidos circundantes y posterior cálculo de las excitaciones verticales muestra que no hay una alteración significativa en la absorción de menor energía de estos pigmentos, por lo que la interacción por enlaces de hidrógeno con la proteína no son resultado de estas absorciones (ver tabla 9-2). Habiendo realizado la exploración del

Tabla 9-2.: Absorción en el sistema **B7** en presencia y ausencia de aminoácidos circundantes.

Sistema	λ (nm)	E (eV)	f
Con aminoácidos	1026	1.21	0.83
Sin aminoácidos	1016	1.22	0.87

efecto de los aminoácidos sobre la absorción de menor energía y concluir que no tienen un efecto significativo sobre ella, se procedió a realizar una optimización global haciendo uso de la metodología QM/MM sobre el sistema **B7**, ya que la estructura presenta una

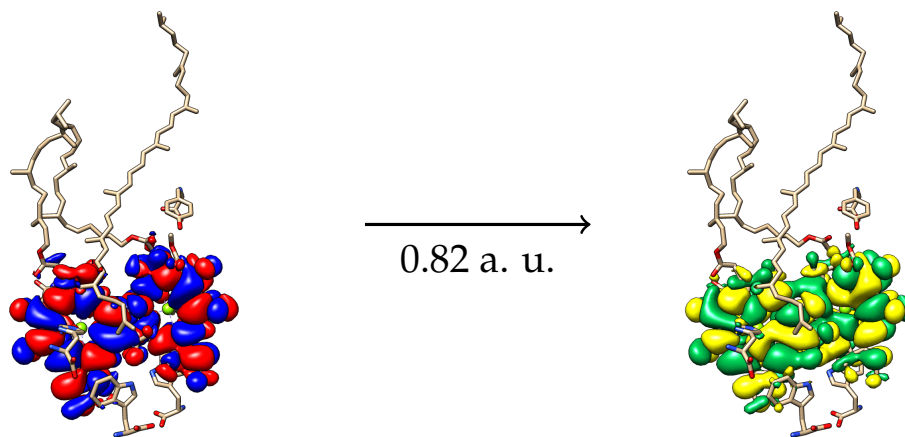


Figura 9-7.: NTOs que explican la transición electrónica atribuida a la excitación de 1.21 eV en el sistema **B7**. El NTO de colores rojo y azul corresponde al *hueco*, mientras que el NTO de colores amarillo y verde corresponde al *electrón*

resolución de 2.9 Å, por lo que debe refinarse la estructura para obtener una geometría de mejor calidad para estudiar adecuadamente los efectos electrónicos detrás del corrimiento al rojo.

Tras la optimización y obtención del mínimo necesario, se calcularon los primeros 50 estados excitados, observando que la absorción de menor energía apareció en 828 nm (1.49 eV), sin embargo la absorción de 770 nm asociada al DHN apareció en 489 nm (2.53 eV), consistente con la absorción experimental en 439 nm (2.82 eV). La diferencia estructural entre la geometría que fue parcialmente optimizada y la que fue optimizada en su totalidad tiene un RMSD de 0.393 Å, lo que muestra que un cambio pequeño en la geometría tiene una implicación importante en la absorción energética de un sistema.

Ante la pérdida de la absorción en la región del infrarrojo cercano, se estableció la hipótesis de que el fenómeno que puede explicar el corrimiento al rojo es un cambio en la estructura, producto de efectos dinámicos, por lo que se realizó una dinámica molecular por 45 ns, obteniendo 1800 estructuras acumuladas en 3 bloques (ver figura 9-8). De estos bloques, se realizó un muestreo aleatorio de 10 estructuras representativas, que posterior-

mente se analizaron una a una. Las 10 estructuras analizadas tienen una energía de ex-

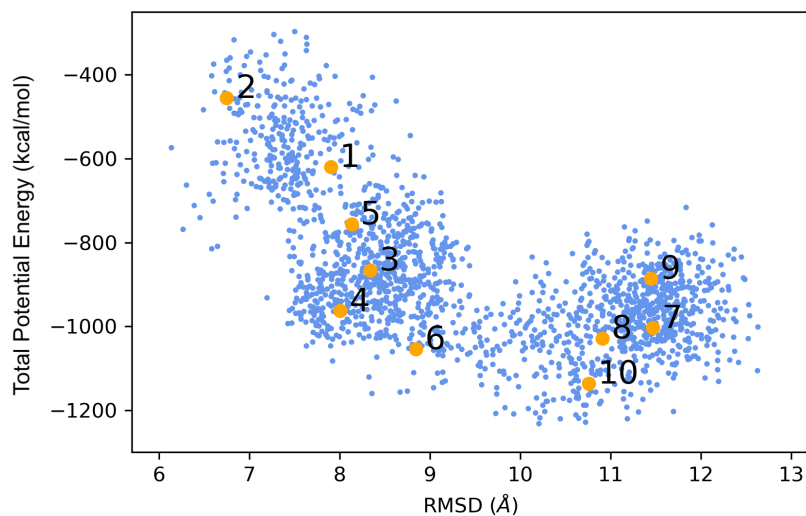


Figura 9-8.: Cúmulos obtenidos mediante la dinámica molecular. Los puntos naranjas representan el muestreo de las estructuras analizadas.

citación más cercana a la experimental que la estructura optimizada mediante QM/MM, tal como se muestra en la Tabla 9-3.

Otro aspecto explorado fue el acoplamiento electrónico entre los estados excitados de ambos pigmentos, el cual está relacionado a la deslocalización de la excitación electrónica [78]. Este acoplamiento fue calculado mediante el análisis de Iozzi et al.[71], descrito en el capítulo 8. Bajo este modelo se puede observar en la Tabla 9-3 que en la mayoría de los casos el orden de magnitud se mantiene, sin tener repercusiones en la energía de absorción. Asimismo, el análisis de poblaciones hueco-electrón en los 10 sistemas representativos (ver Tabla 9-4) muestran que no hay una relación directa entre la deslocalización de la excitación y la variación de la energía; por ejemplo en la estructura representativa 9 que presenta menor energía que la reportada experimentalmente, la excitación se localiza mayoritariamente en el fragmento molecular BChl-*b* 1, fenómeno que también se observa en la estructura representativa 5, sin embargo en la estructura representativa 7 se encuentra deslocalizada entre ambos pigmentos fotosintéticos principales. Después de analizar la deslocalización de la excitación y el acoplamiento electrónico, el

Tabla 9-3.: Energías de excitación, acoplamientos electrónicos, y RMSD de cada BChl-*b* en las 10 estructuras representativas y el sistema **B7** optimizado mediante QM/MM. La estructura del sistema **B7** optimizada se usó como referencia para obtener el RMSD.

Estructura representativa	Energía de excitación (eV)	f	λ (nm)	Acoplamiento electrónico (eV)	RMSD BChl- <i>b</i> 1 (Å)	RMSD BChl- <i>b</i> 2 (Å)
1	1.20	0.43	1031	-0.0098	0.878	0.269
2	1.36	1.29	913	0.0011	1.011	0.318
3	1.20	0.32	1034	-0.0053	0.713	0.315
4	1.24	0.80	996	0.0310	0.547	0.295
5	1.27	0.57	977	-0.0085	0.423	0.248
6	1.20	0.88	1033	-0.0275	0.573	0.302
7	1.21	0.87	1028	0.0294	0.435	0.204
8	1.30	0.39	956	0.0108	0.736	0.355
9	1.18	0.89	1046	0.0356	0.367	0.209
10	1.25	0.70	992	0.0358	0.745	0.232
B7 QM/MM	1.49	1.05	839	0.0255	0.000	0.000

factor común entre las 10 estructuras representativas es el valor de RMSD, cuyo orden de magnitud da cuenta del ligero cambio estructural que los pigmentos tienen a lo largo de la dinámica. Sin embargo, esto es suficiente para poder disminuir la energía de excitación en el sistema **B7**, concluyendo que no es suficiente la descripción del mínimo energético para entender el corrimiento hacia el rojo en este sistema, a su vez de tener como causa principal la variación estructural mínima, consecuencia de un efecto dinámico en el sistema *6ET5*.

9.2. Conclusiones parciales

En este capítulo se abordó el corrimiento al rojo en el sistema *6ET5*, analizando diferentes efectos electrónicos asociados a la estructura del sistema. Se encontró que una optimización parcial no fue suficiente para reproducir la absorción máxima de los carotenoides en este sistema, por lo que se sugiere realizar un análisis QM/MM cuando se

Tabla 9-4.: Poblaciones hueco-electrón de las 10 estructuras representativas provenientes del sistema B7.

Estructura representativa	Fragmento molecular	Población del hueco	Población del electrón
1	BChl- <i>b</i> 1	0.03	0.09
	BChl- <i>b</i> 2	0.993	0.93
	DHN	0.05	0.005
2	BChl- <i>b</i> 1	0.6	0.79
	BChl- <i>b</i> 2	0.005	0.03
	DHN	0.4	0.19
3	BChl- <i>b</i> 1	0.008	0.01
	BChl- <i>b</i> 2	1.01	1.00
	DHN	0.008	0.006
4	BChl- <i>b</i> 1	0.54	0.52
	BChl- <i>b</i> 2	0.48	0.49
	DHN	0.0009	0.002
5	BChl- <i>b</i> 1	1.01	1.01
	BChl- <i>b</i> 2	0.01	0.01
	DHN	0.006	0.007
6	BChl- <i>b</i> 1	0.58	0.58
	BChl- <i>b</i> 2	0.43	0.44
	DHN	0.006	0.005
7	BChl- <i>b</i> 1	0.55	0.55
	BChl- <i>b</i> 2	0.47	0.47
	DHN	0.002	0.002
8	BChl- <i>b</i> 1	0.02	0.02
	BChl- <i>b</i> 2	0.99	1.01
	DHN	0.001	0.001
9	BChl- <i>b</i> 1	0.75	0.75
	BChl- <i>b</i> 2	0.27	0.27
	DHN	0.003	0.003
10	BChl- <i>b</i> 1	0.17	0.17
	BChl- <i>b</i> 2	0.85	0.83
	DHN	0.001	0.002

trate de estructuras elucidadas mediante criomicroscopía electrónica. A su vez, el mínimo energético no es suficiente para explicar el corrimiento al rojo en estos sistemas, en el cual la interacción pigmento-proteína, pigmento-pigmento o la deslocalización de la excitación no juegan un papel importante en conjunto para explicar este fenómeno por completo. No es sino hasta analizar los cambios estructurales que se puede explicar por qué ocurre una disminución energética considerable en comparación con otros sistemas fotosintéticos que ronda los 0.2 eV.

El presente capítulo engloba resultados publicados en el *Journal of Chemical Theory and Computation* (DOI:10.1021/acs.jctc.2c00497)[74], en el cual contribuyeron los doctores Andrés Cisneros y Jorge Nochebuena de la Universidad del Norte de Texas en Dallas, y el Dr. Jacinto Sandoval Lira del Instituto Tecnológico de San Martín Texmelucan, a quienes se les agradece su colaboración.

10. Conclusiones

A lo largo del presente texto se plantea la alta eficiencia con la que los organismos fotosintéticos transfieren la energía absorbida del sol, siendo poco claras las vías por las cuales el proceso se lleva a cabo. Se propuso el estudio de dos modelos de transferencia de energía: la fisión de singuletes (SF) y la evolución de la matriz de densidad que describe a los estados excitados acoplados entre sí, produciendo dos posibles vías de transferencia de energía: el mecanismo de Förster que se describe como un decaimiento lineal a través del tiempo y el mecanismo de Redfield que se describe como una oscilación de la energía entre pigmentos, llegando al equilibrio en un tiempo determinado. Para ello se emplearon dos estructuras fotosintéticas provenientes de las bacterias *Roseiflexus castenholzii* (5YQ7) y *Blastochloris viridis* (6ET5), cuya ventaja para su estudio es la periodicidad del arreglo de los pigmentos fotosintéticos en una sección circular.

Un hecho particular es la absorción máxima del sistema 6ET5, de 1015 nm (1.21 eV), siendo el récord a la fecha del LH1—RC con la menor energía de absorción reportado a la fecha. En el capítulo 9 se exploran los efectos de la estructura electrónica asociados a este fenómeno, concluyendo que las fluctuaciones energéticas causan cambios estructurales mínimos, pero significativos para poder disminuir la energía de absorción hasta en 0.3 eV.

La SF es un mecanismo donde se obtienen dos estados excitados de tipo triplete, resultado de la fisión de un estado excitado singulete inicial localizado en una molécula donadora. Su descripción mediante métodos de mecánica cuántica resulta en una expre-

sión cualitativa del fenómeno, sin embargo es suficiente para saber si es posible y probable en un sistema determinado. En el capítulo 7 se explora a través de pares de pigmentos fotosintéticos provenientes de la sección no periódica de los sistemas *5YQ7* y *6ET5*, donde su descripción a través de cálculos RAS(4,4)-2SF/6-31G* muestra que la absorción B_x es la excitación inicial del mecanismo entre BChls, y a pesar de que habrían grandes pérdidas energéticas existe la posibilidad de que el mecanismo se lleve a cabo.

La evolución de la matriz de densidad en el tiempo mediante una ecuación tipo Lindblad da cuenta del comportamiento de la transferencia de energía entre pigmentos al describir los estados excitados entrelazados entre sí. La ecuación obtenida por Ishizaki y Fleming describe adecuadamente el comportamiento a temperatura ambiente del complejo FMO, lo que la convierte en un modelo conveniente para analizar la transferencia de energía a través del tiempo, además de ser un modelo unificado para dos mecanismos de transferencia de energía. Para ello se requiere calcular los acoplamientos electrónicos entre los pares de excitaciones localizadas en cada pigmento, en el capítulo 8 del presente manuscrito se describen los acoplamientos electrónicos entre pigmentos fotosintéticos, siendo los más fuertes aquellos entre absorciones Q_y - Q_y .

Al estudiar la dinámica de propagación en el sistema *6ET5* se observa una transferencia de energía ondulatoria en un tiempo promedio de 300 fs, donde el caroteno incluido en los conjuntos de pigmentos calculados no presenta ninguna contribución. En el caso del sistema *5YQ7* se observan dos mecanismos de transferencia de energía dependiendo de la localización inicial de la excitación: si se encuentra localizada en algún pigmento del anillo inferior del LHC la propagación es ondulatoria, sin embargo al localizarse en algún pigmento del anillo superior la dinámica es lineal, típica del mecanismo de Förster. Al ocurrir en la misma región energética Q_y se puede concluir que ocurren dos mecanismos simultáneos de transferencia de energía en el sistema *5YQ7*, mientras que en el sistema *6ET5* hay solamente un mecanismo presente en las condiciones energéticas. En ambos casos, el mecanismo oscilatorio implica una interacción por apilamiento π entre

pigmentos fotosintéticos, por lo que resulta determinante en la descripción del mecanismo de transferencia de energía.

11. Perspectivas

La presente tesis aporta al estado del arte sobre mecanismos de transferencia de energía entre pigmentos fotosintéticos para entender la alta eficiencia del proceso en la naturaleza. Sin embargo, el papel de los carotenoides en estos sistemas deja una interrogante a resolver. A pesar de existir información sobre la fotoprotección provista por los carotenoides, no son entendidos los mecanismos fotofísicos detrás del proceso. Además, los resultados presentados pueden ser contrastados contra sistemas no periódicos, como es el caso del Fotosistema II (PSII) presente en plantas y algas, cuya complejidad estructural es mayor a la de los sistemas estudiados.

Pese a que los carotenoides no fueron el punto crucial de la tesis, es bien reportado que la mayoría de las metodologías establecidas no son capaces de reproducir acertadamente la fotofísica de estos pigmentos fotosintéticos. Si bien métodos multireferenciales y multiconfiguracionales son capaces de explicar la fotofísica que siguen estos compuestos, el tiempo de cálculo resulta un obstáculo para el tamaño de las estructuras, teniendo un promedio de 100 átomos, además de una flexibilidad significativa. El desarrollo de nuevas metodologías para poder reproducir la fotofísica reportada de los carotenoides a un costo computacional aceptable permitiría explorar más aspectos de la estructura electrónica de estos pigmentos que aún son desconocidos.

A. Matrices de acoplamiento de los conjuntos de pigmentos provenientes de los sistemas 5YQ7 y 6ET5

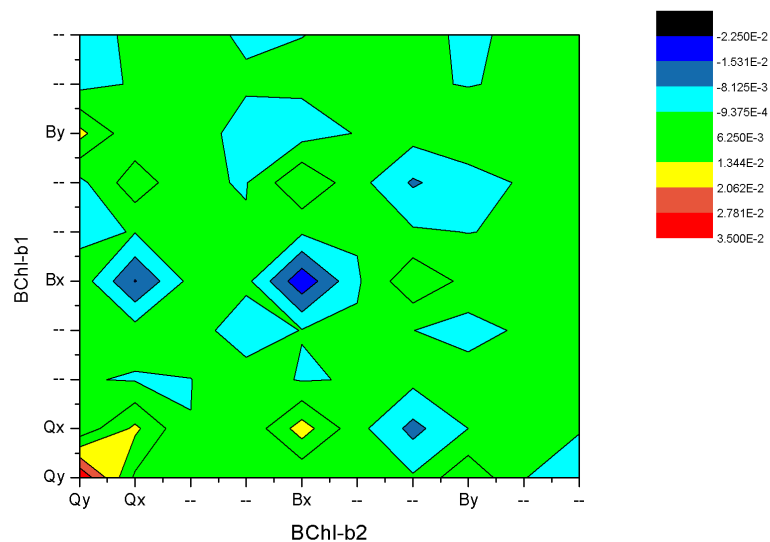


Figura A-1.: Matriz de acoplamiento de estados excitados electrónicos en un par de pigmentos en el conjunto B5. Los datos están en eV.

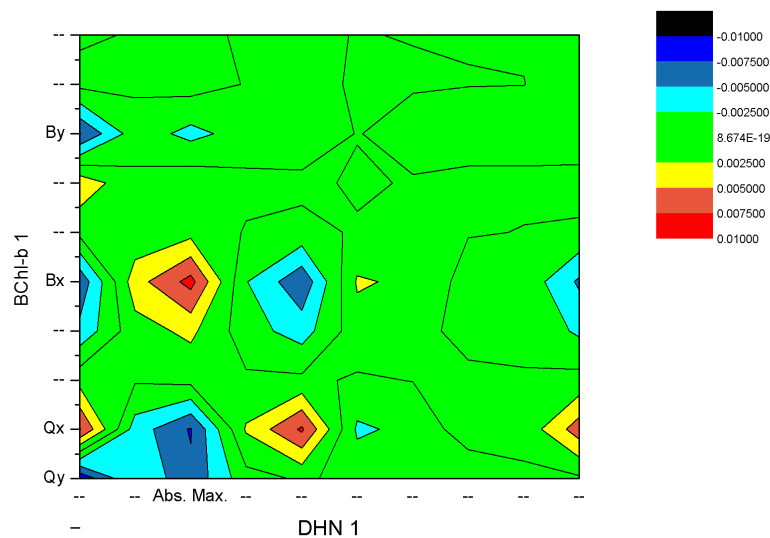


Figura A-2.: Matriz de acoplamiento de estados excitados electrónicos en un par de pigmentos en el conjunto **B5**. Los datos están en eV.

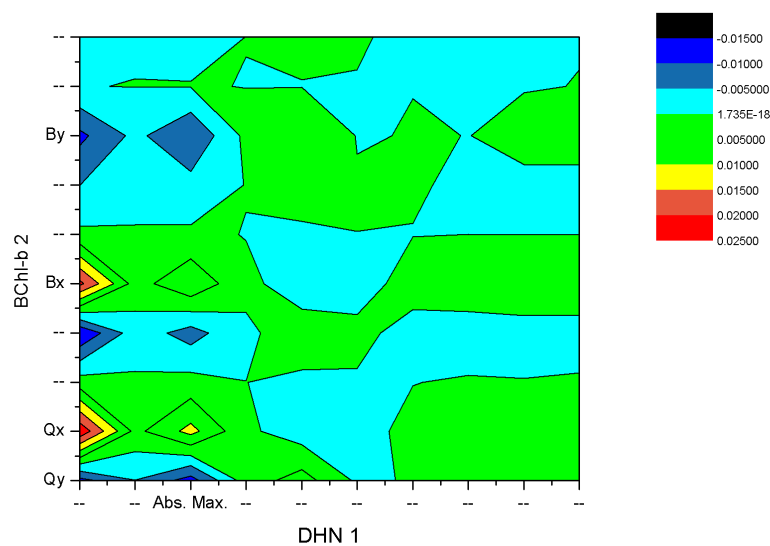


Figura A-3.: Matriz de acoplamiento de estados excitados electrónicos en un par de pigmentos en el conjunto **B5**. Los datos están en eV.

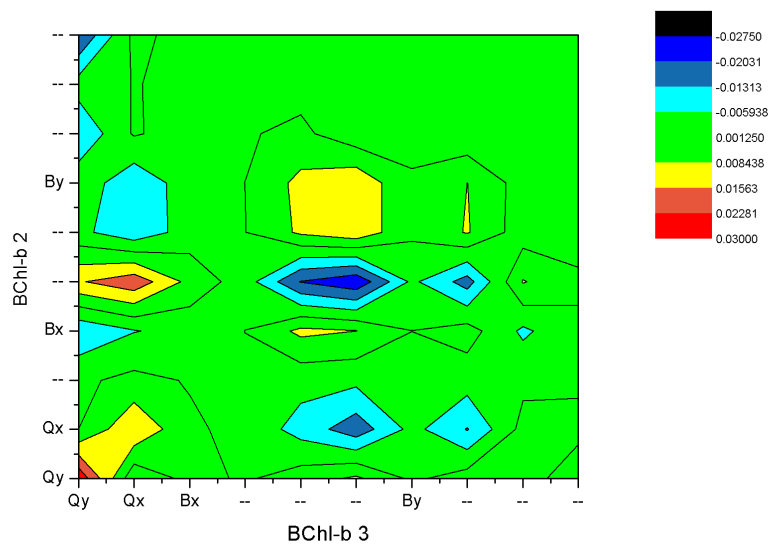


Figura A-4.: Matriz de acoplamiento de estados excitados electrónicos en un par de pigmentos en el conjunto B6. Los datos están en eV.

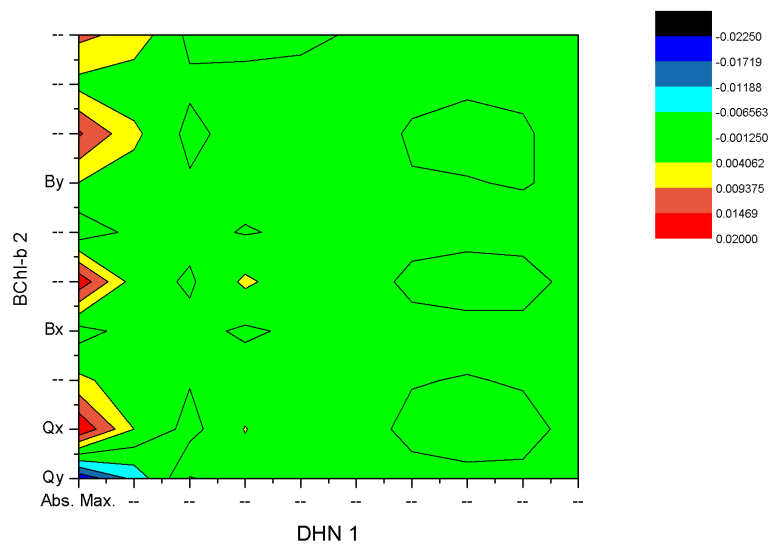


Figura A-5.: Matriz de acoplamiento de estados excitados electrónicos en un par de pigmentos en el conjunto B6. Los datos están en eV.

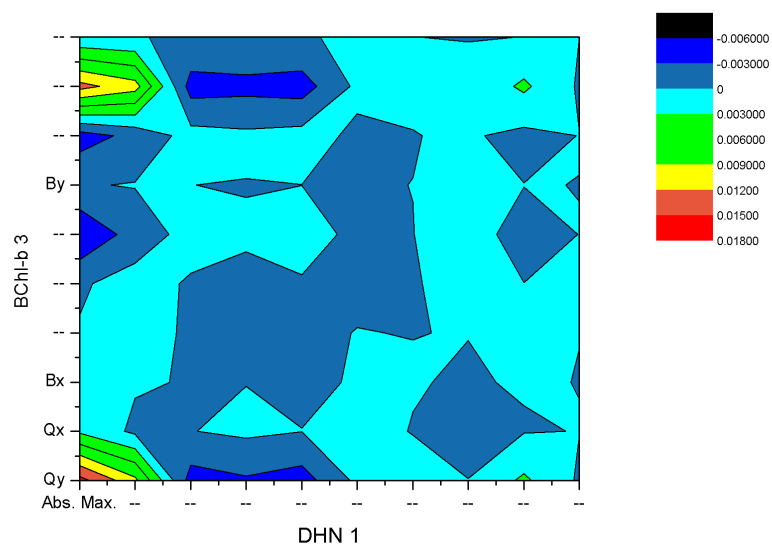


Figura A-6.: Matriz de acoplamiento de estados excitados electrónicos en un par de pigmentos en el conjunto **B6**. Los datos están en eV.

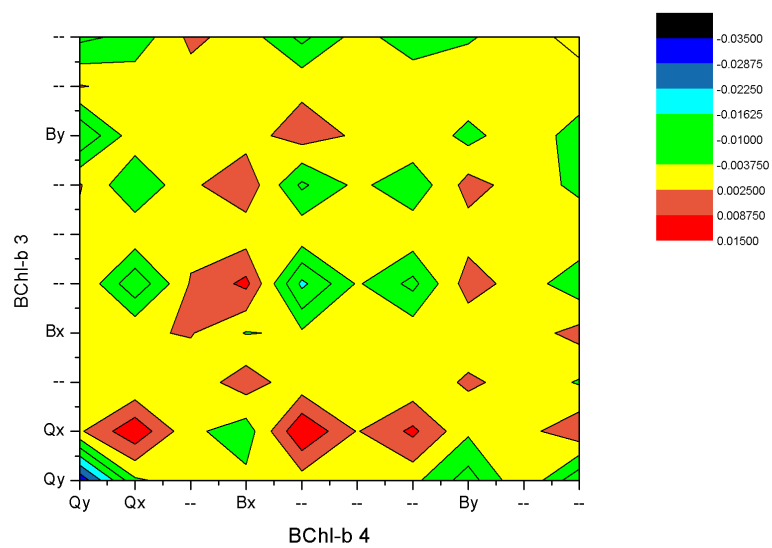


Figura A-7.: Matriz de acoplamiento de estados excitados electrónicos en un par de pigmentos en el conjunto **B7**. Los datos están en eV.

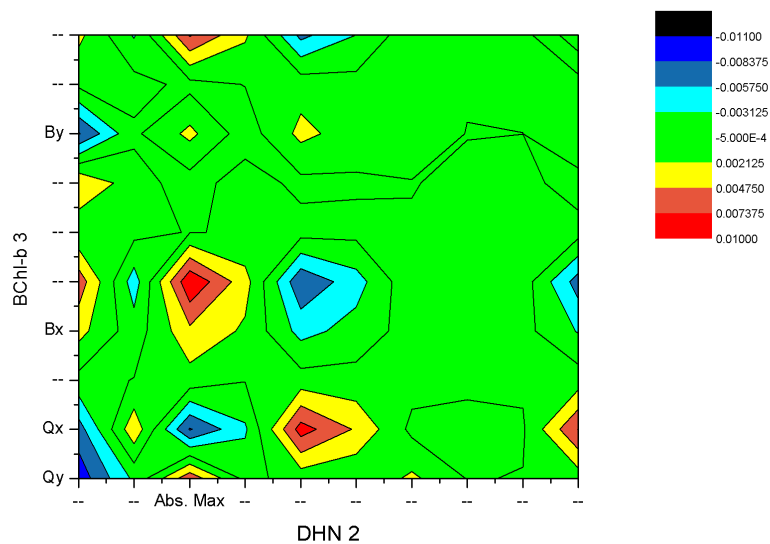


Figura A-8.: Matriz de acoplamiento de estados excitados electrónicos en un par de pigmentos en el conjunto **B7**. Los datos están en eV.

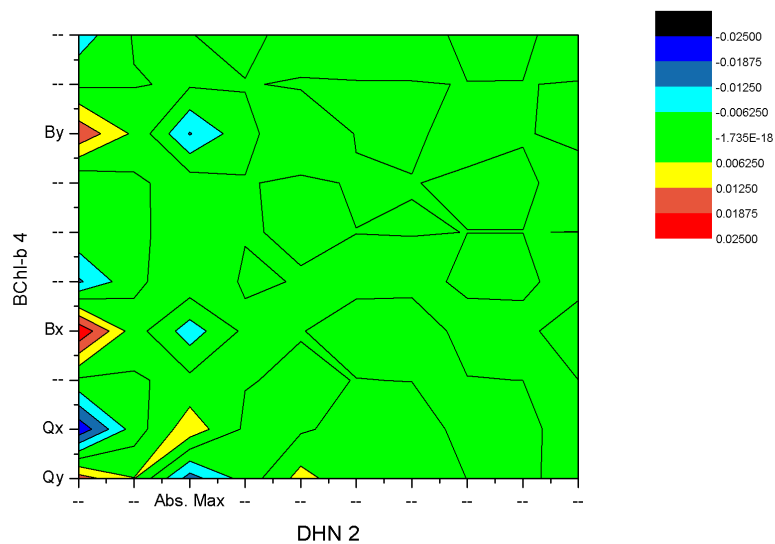


Figura A-9.: Matriz de acoplamiento de estados excitados electrónicos en un par de pigmentos en el conjunto **B7**. Los datos están en eV.

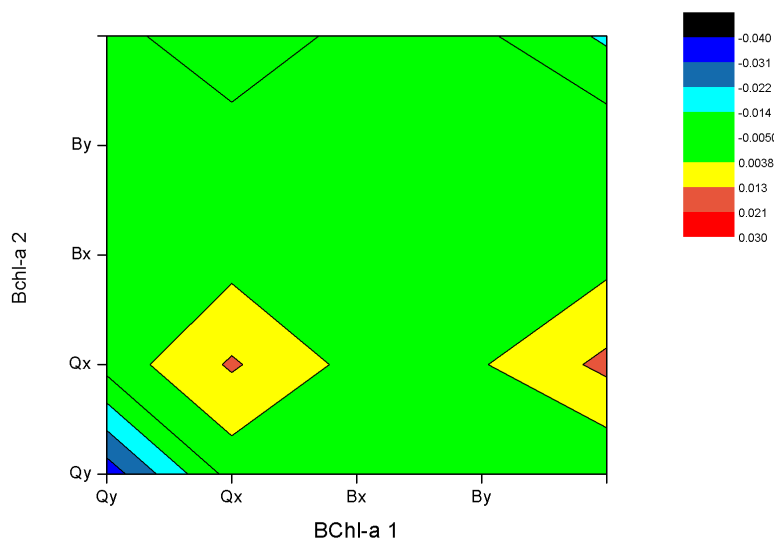


Figura A-10.: Matriz de acoplamiento de estados excitados electrónicos en un par de pigmentos en el conjunto A5. Los datos están en eV.

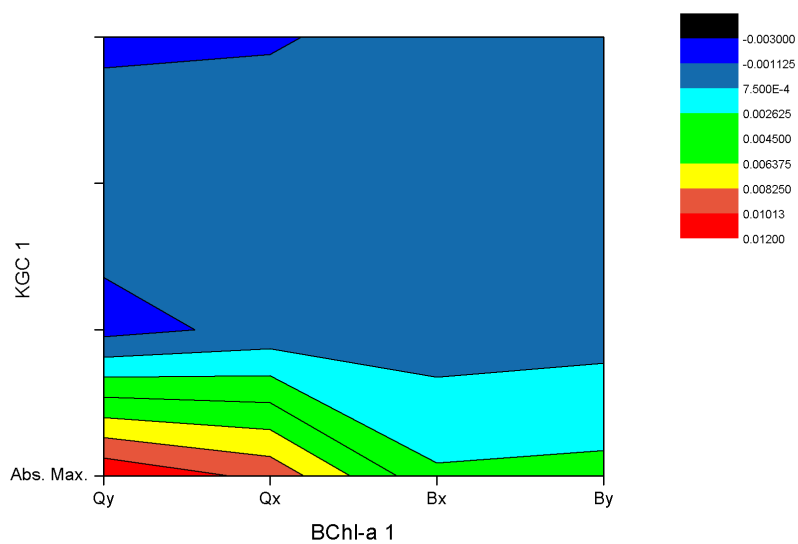


Figura A-11.: Matriz de acoplamiento de estados excitados electrónicos en un par de pigmentos en el conjunto A5. Los datos están en eV.

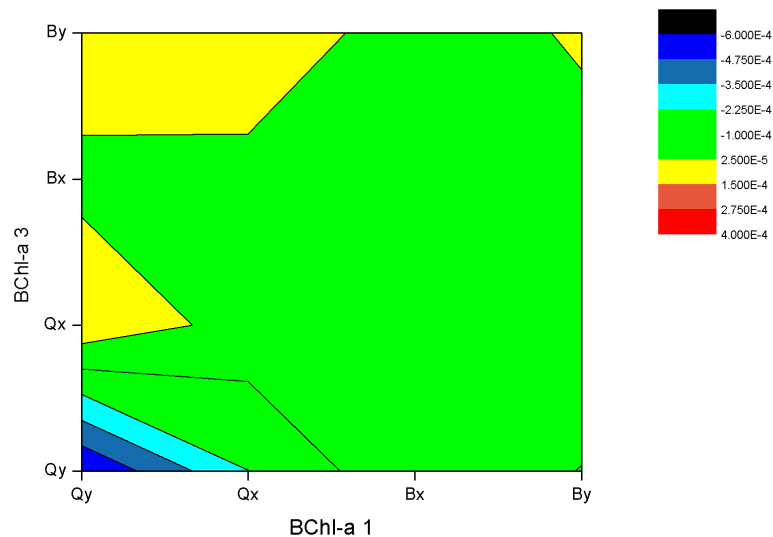


Figura A-12.: Matriz de acoplamiento de estados excitados electrónicos en un par de pigmentos en el conjunto A5. Los datos están en eV.

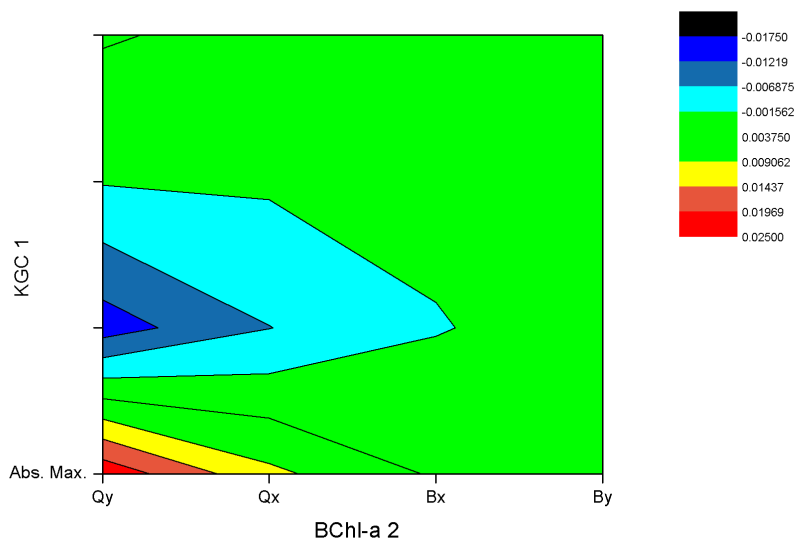


Figura A-13.: Matriz de acoplamiento de estados excitados electrónicos en un par de pigmentos en el conjunto A5. Los datos están en eV.

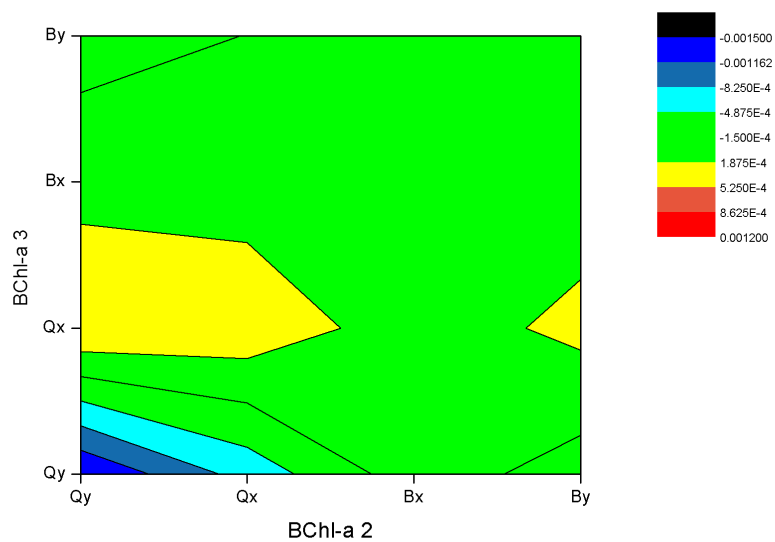


Figura A-14.: Matriz de acoplamiento de estados excitados electrónicos en un par de pigmentos en el conjunto A5. Los datos están en eV.

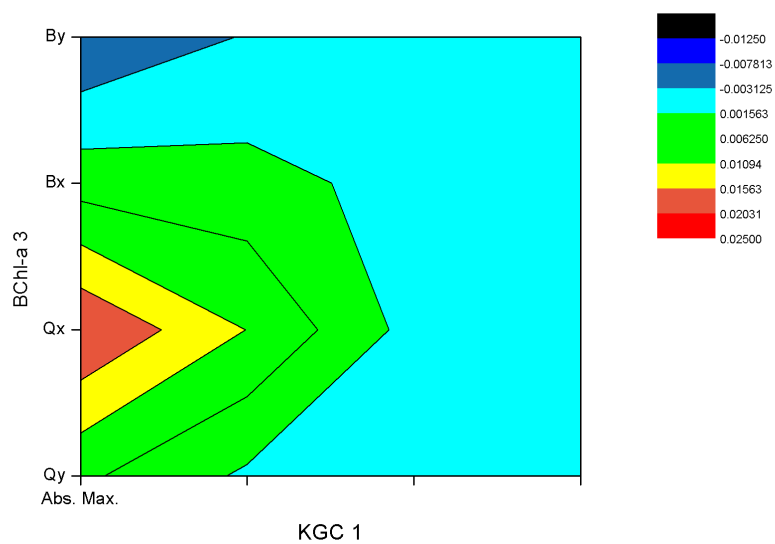


Figura A-15.: Matriz de acoplamiento de estados excitados electrónicos en un par de pigmentos en el conjunto A5. Los datos están en eV.

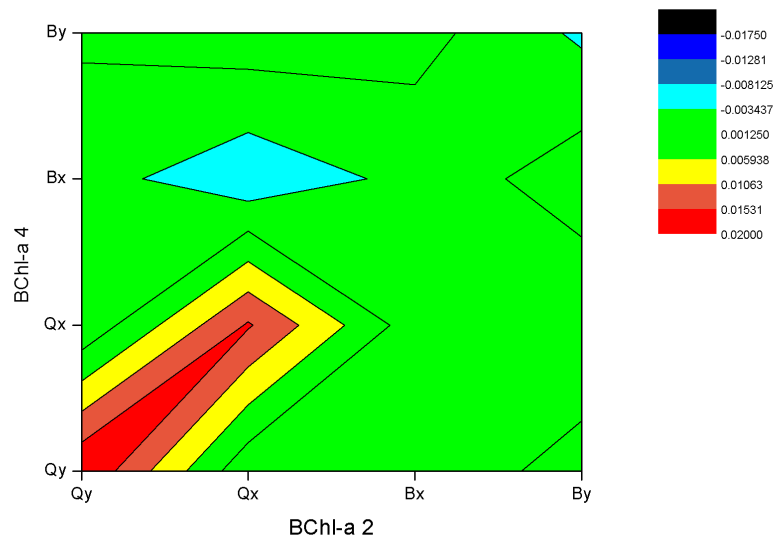


Figura A-16.: Matriz de acoplamiento de estados excitados electrónicos en un par de pigmentos en el conjunto A6. Los datos están en eV.

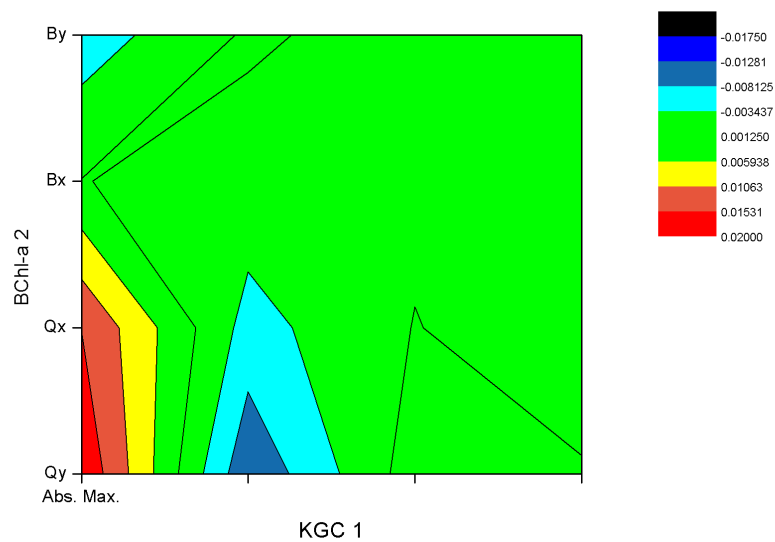


Figura A-17.: Matriz de acoplamiento de estados excitados electrónicos en un par de pigmentos en el conjunto A6. Los datos están en eV.

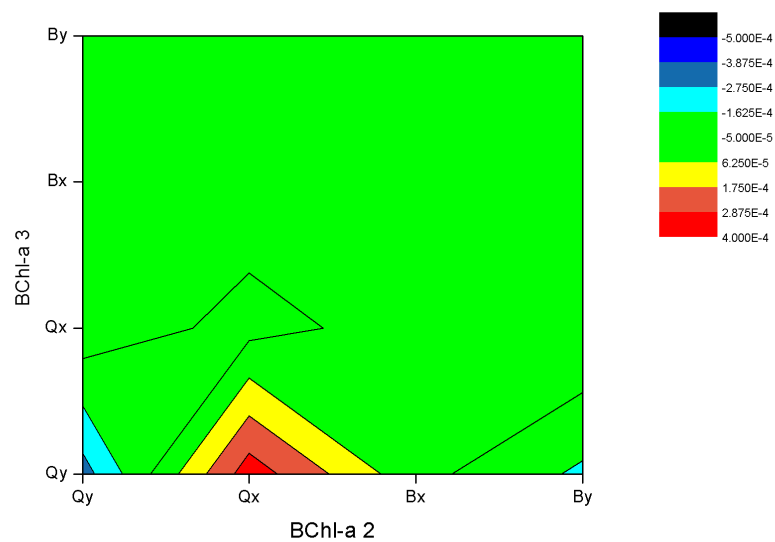


Figura A-18.: Matriz de acoplamiento de estados excitados electrónicos en un par de pigmentos en el conjunto A6. Los datos están en eV.

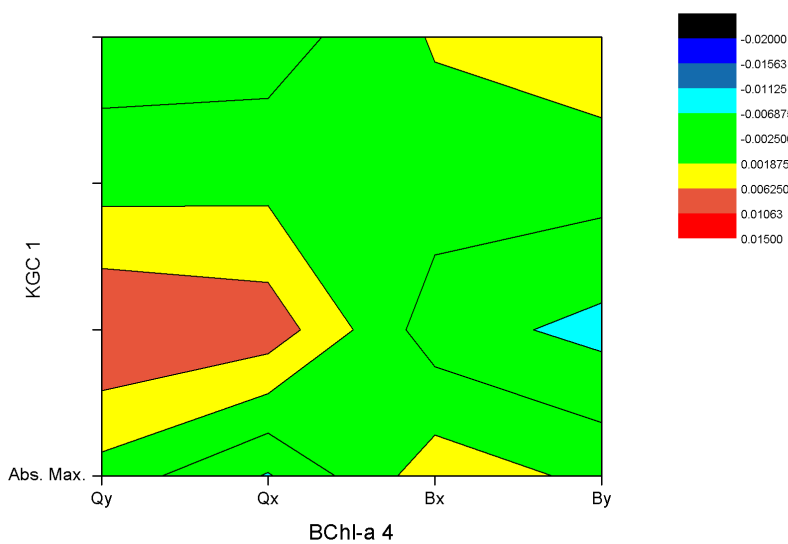


Figura A-19.: Matriz de acoplamiento de estados excitados electrónicos en un par de pigmentos en el conjunto A6. Los datos están en eV.

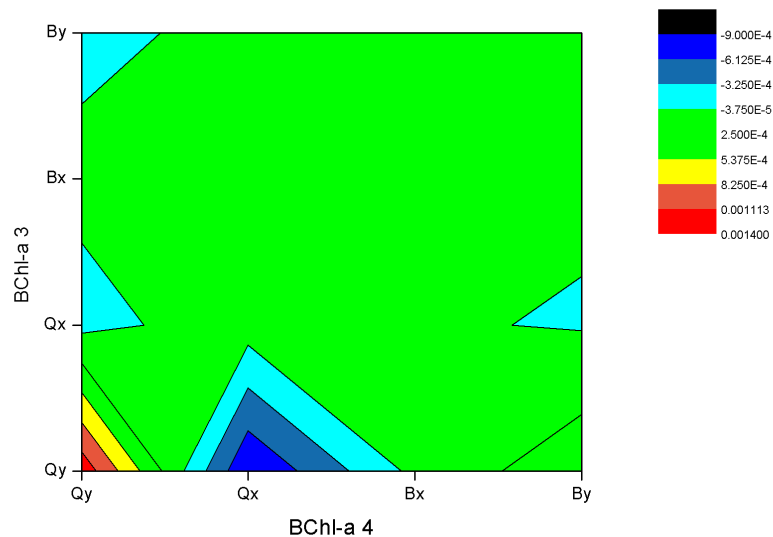


Figura A-20.: Matriz de acoplamiento de estados excitados electrónicos en un par de pigmentos en el conjunto A6. Los datos están en eV.

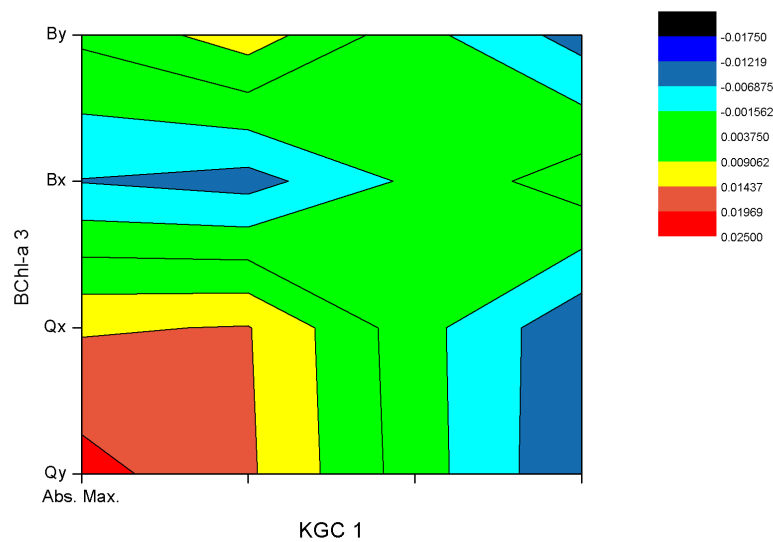


Figura A-21.: Matriz de acoplamiento de estados excitados electrónicos en un par de pigmentos en el conjunto A6. Los datos están en eV.

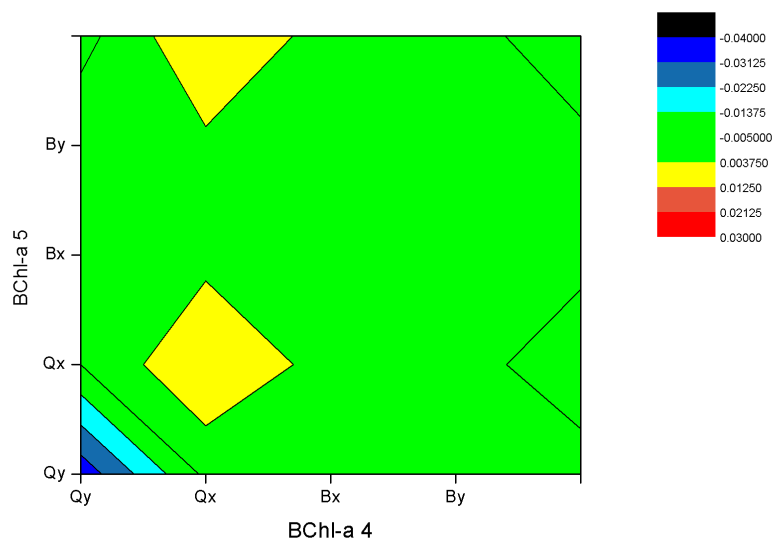


Figura A-22.: Matriz de acoplamiento de estados excitados electrónicos en un par de pigmentos en el conjunto A7. Los datos están en eV.

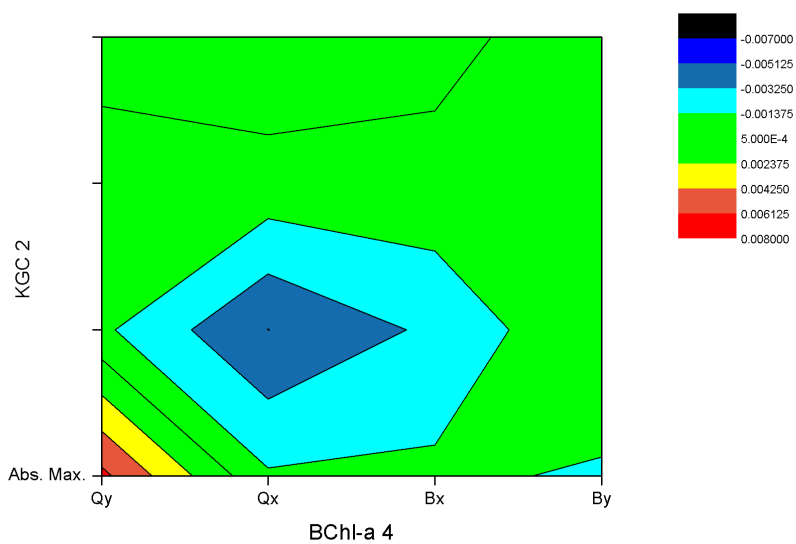


Figura A-23.: Matriz de acoplamiento de estados excitados electrónicos en un par de pigmentos en el conjunto A7. Los datos están en eV.

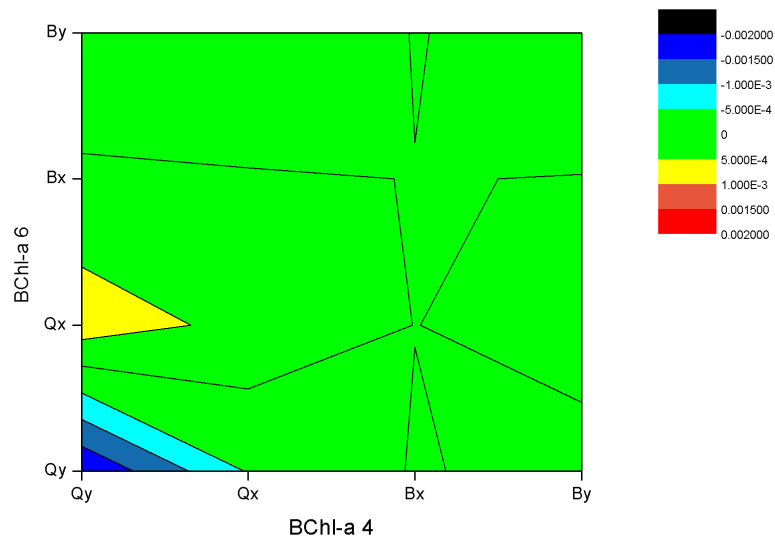


Figura A-24.: Matriz de acoplamiento de estados excitados electrónicos en un par de pigmentos en el conjunto A7. Los datos están en eV.

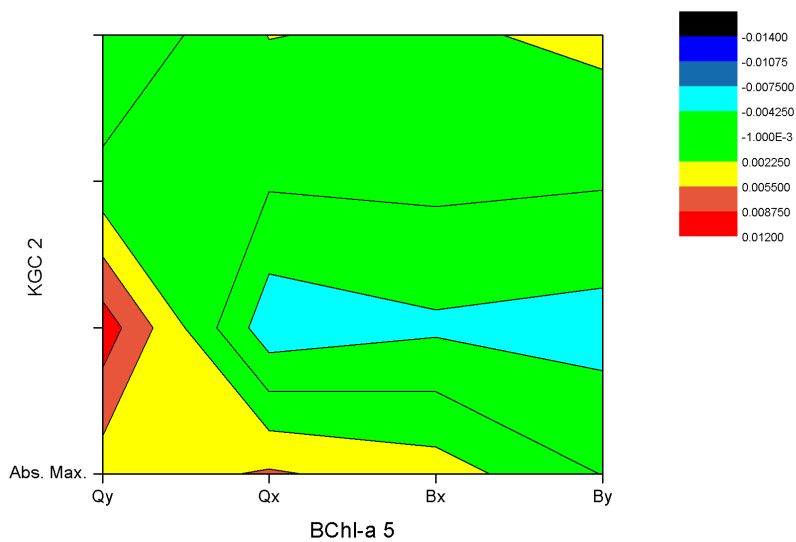


Figura A-25.: Matriz de acoplamiento de estados excitados electrónicos en un par de pigmentos en el conjunto A7. Los datos están en eV.

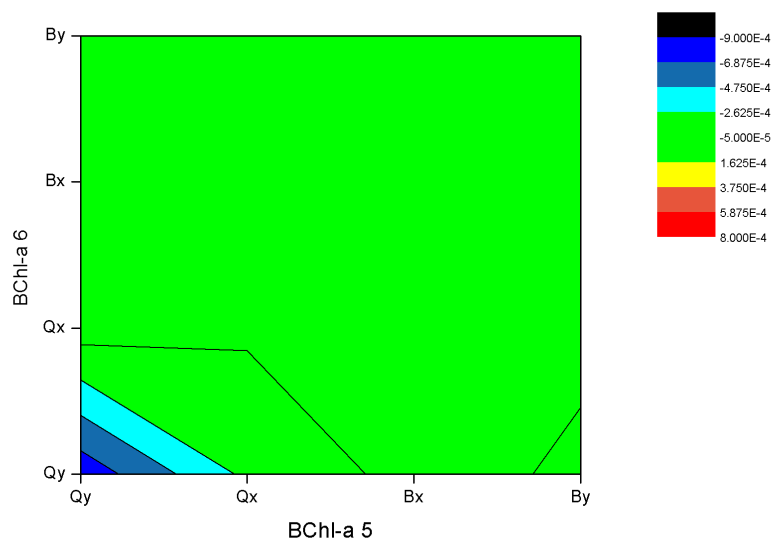


Figura A-26.: Matriz de acoplamiento de estados excitados electrónicos en un par de pigmentos en el conjunto A7. Los datos están en eV.

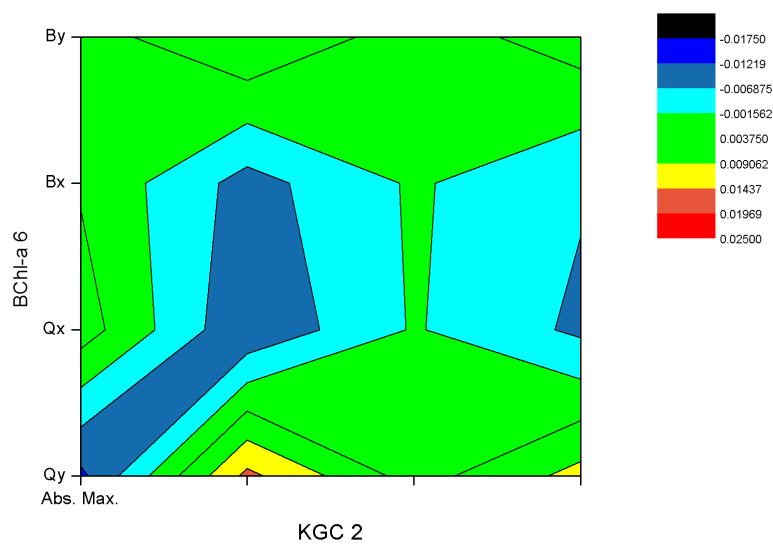


Figura A-27.: Matriz de acoplamiento de estados excitados electrónicos en un par de pigmentos en el conjunto A7. Los datos están en eV.

Bibliografía

- [1] Olson, J. M. *Photosynthesis Research* **2006**, *88*, 109–117.
- [2] Scheer, H. An Overview of Chlorophylls and Bacteriochlorophylls : Biochemistry , Biophysics , Functions and Applications. In *Chlorophylls and Bacteriochlorophylls: Biochemistry, Biophysics, Function and Applications*; 2006.
- [3] Senge, M. O.; Ryan, A. A.; Letchford, K. A.; MacGowan, S. A.; Mielke, T. *Symmetry* **2014**, *6*, 781–843.
- [4] Hu, X.; Damjanović, A.; Ritz, T.; Schulten, K. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **1998**, *95*, 5935–5941.
- [5] Holzwarth, A. R.; Schaffner, K. *Photosynthesis Research* **1994**, *41*, 225–233.
- [6] Xin, Y.; Shi, Y.; Niu, T.; Wang, Q.; Niu, W.; Huang, X.; Ding, W.; Yang, L.; Blankenship, R. E.; Xu, X.; Sun, F. *Nature Communications* **2018**, *9*, 1568–1668.
- [7] Qian, P.; Siebert, C. A.; Wang, P.; Canniffe, D. P.; Hunter, C. N. *Nature* **2018**, *556*, 203–208.
- [8] Blankenship, R. E. *Molecular Mechanisms of Photosynthesis*; 2008.
- [9] Ishizaki, A.; Tanimura, Y. *Journal of the Physical Society of Japan* **2005**, *74*, 3131–3134.
- [10] Smith, M. B.; Michl, J. *Chemical Reviews* **2010**, *110*, 6891–6936.
- [11] Pokhrel, R.; Brudvig, G. W. *Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition): From Elements to Applications*; volume 3 Elsevier Ltd.: 2013.

- [12] Gundermann, K.; Büchel, C. *The Structural Basis of Biological Energy Generation*, 21 *Advances in Photosynthesis and Respiration* 39; 2014.
- [13] Hauska, G. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics* **2001**, 1507, 260–277.
- [14] 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.
- [15] Grimm, B.; Porra, R. J.; Rüdiger, W.; Scheer, H. *Advances in Photosynthesis and Respiration*; volume 25 of *Advances in Photosynthesis and Respiration* Springer Netherlands: Dordrecht, 2006.
- [16] Gouterman, M. *Journal of Molecular Spectroscopy* **1961**, 6, 138–163.
- [17] Gouterman, M.; Wagnière, G. H.; Snyder, L. C. *Journal of Molecular Spectroscopy* **1963**, 11, 108–127.
- [18] Wormit, M.; Dreuw, A. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, 9, 2917–2931.
- [19] Andreussi, O.; Caprasecca, S.; Cupellini, L.; Guarnetti-Prandi, I.; Guido, C. A.; Jurinovich, S.; Viani, L.; Mennucci, B. *The journal of physical chemistry. A* **2015**, 119, 5197–206.
- [20] Srivastava, R. *Scientific Reports* **2021**, 11, 18365.
- [21] Garab, G., Ed.; *Photosynthesis: Mechanisms and Effects*; Springer Netherlands: Dordrecht, 1998.
- [22] Liguori, N.; Xu, P.; van Stokkum, I. H.; van Oort, B.; Lu, Y.; Karcher, D.; Bock, R.; Croce, R. *Nature Communications* **2017**, 8, 1994.
- [23] Fenna, R. E.; Matthews, B. W. *Nature* **1975**, 258, 573–577.
- [24] Olson, J. M.; Romano, C. a. *Biochimica et biophysica acta* **1962**, 59, 726–8.
- [25] Xi, Z.; Li, Y.; Fan, H. *Scientific Reports* **2015**, 5, 1–9.

- [26] Panitchayangkoon, G.; Hayes, D.; Fransted, K. a.; Caram, J. R.; Harel, E.; Wen, J.; Blankenship, R. E.; Engel, G. S. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2010**, *107*, 12766–12770.
- [27] Wang, B.-X.; Tao, M.-J.; Ai, Q.; Xin, T.; Lambert, N.; Ruan, D.; Cheng, Y.-C.; Nori, F.; Deng, F.-G.; Long, G.-L. *npj Quantum Information* **2018**, *4*, 52.
- [28] Engel, G. S. *Procedia Chemistry* **2011**, *3*, 222–231.
- [29] Sarovar, M.; Ishizaki, A.; Fleming, G. R.; Whaley, K. B. *Arxiv preprint* **2010**, 14.
- [30] Abramavicius, D.; Mukamel, S. *Journal of Chemical Physics* **2010**, .
- [31] Barroso-Flores, J. *ACS Central Science* **2017**, *3*, 1061–1062.
- [32] Valleau, S.; Studer, R. A.; Häse, F.; Kreisbeck, C.; Saer, R. G.; Blankenship, R. E.; Shakhnovich, E. I.; Aspuru-Guzik, A. *ACS Central Science* **2017**, *3*, 1086–1095.
- [33] Thyryhaug, E.; Tempelaar, R.; Alcocer, M. J.; Židek, K.; Bina, D.; Knoester, J.; Jansen, T. L.; Zigmantas, D. *Nature Chemistry* **2018**, *10*, 780–786.
- [34] Schlau-Cohen, G. S.; Ishizaki, A.; Calhoun, T. R.; Ginsberg, N. S.; Ballottari, M.; Bassi, R.; Fleming, G. R. *Nature Chemistry* **2012**, *4*, 389–395.
- [35] Zeng, T.; Hoffmann, R.; Ananth, N. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 5755–5764.
- [36] Sanders, S. N.; Kumarasamy, E.; Pun, A. B.; Trinh, M. T.; Choi, B.; Xia, J.; Tafet, E. J.; Low, J. Z.; Miller, J. R.; Roy, X.; Zhu, X.-Y.; Steigerwald, M. L.; Sfeir, M. Y.; Campos, L. M. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, 150623122820009.
- [37] Johnson, J. C.; Akdag, A.; Zamadar, M.; Chen, X.; Schwerin, A. F.; Paci, I.; Smith, M. B.; Havlas, Z.; Miller, J. R.; Ratner, M. a.; Nozik, A. J.; Michl, J. *Journal of Physical Chemistry B* **2013**, *117*, 4680–4695.
- [38] Shockley, W.; Queisser, H. J. *Journal of Applied Physics* **1961**, *32*, 510–519.

- [39] Geacintov, N.; Pope, M.; Vogel, F. *Physical Review Letters* **1969**, *22*, 593.
- [40] Swenberg, C. E.; Stacy, W. T. *Chemical Physics Letters* **1968**, *2*, 327–328.
- [41] Feng, X.; Luzanov, A. V.; Krylov, A. I. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2013**, *4*, 3845–3852.
- [42] Casanova, D. *Chemical Reviews* **2018**, *118*, 7164–7207.
- [43] Zimmerman, P. M.; Musgrave, C. B.; Head-Gordon, M. *Accounts of Chemical Research* **2013**, *46*, 1339–1347.
- [44] Havenith, R. W.; de Gier, H. D.; Broer, R. *Molecular Physics* **2012**, *110*, 2445–2454.
- [45] Casanova, D.; Head-Gordon, M. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2009**, *11*, 9779.
- [46] Casanova, D. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2022**, *12*.
- [47] Olsen, J.; Roos, B. O.; Jørgensen, P.; Jensen, H. J. A. *The Journal of Chemical Physics* **1988**, *89*, 2185–2192.
- [48] Bell, F.; Zimmerman, P. M.; Casanova, D.; Goldey, M.; Head-Gordon, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 358–366.
- [49] Musser, A. J.; Liebel, M.; Schnedermann, C.; Wende, T.; Kehoe, T. B.; Rao, A.; Kukura, P. *Nature Physics* **2015**, *11*, 352–357.
- [50] Plasser, F. *ChemPhotoChem* **2019**, *3*, 702–706.
- [51] Wang, C.; Schlamadinger, D. E.; Desai, V.; Tauber, M. J. *ChemPhysChem* **2011**, *12*, 2891–2894.
- [52] Quaranta, A.; Krieger-Liszakay, A.; Pascal, A. A.; Perreau, F.; Robert, B.; Vengris, M.; Llansola-Portoles, M. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 4768–4776.
- [53] Manawadu, D.; J. Valentine, D.; Marcus, M.; Barford, W. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2022**, *13*, 1344–1349.

- [54] Pavlova, E. A.; Proskuryakov, I. I.; Bolshakov, M. A.; Gudkov, N. D.; Makhneva, Z. K.; Klenina, I. B.; Moskalenko, A. A. *Biochemistry (Moscow)* **2014**, *79*, 235–241.
- [55] Redfield, A. G. *IBM Journal of Research and Development* **1957**, *1*, 19–31.
- [56] Cohen-Tannoudji, C.; Diu, B.; Laloe, F. *Quantum Mechanics*; volume 1 Wiley-VCH Verlag; 2nd ed.; 1986.
- [57] Cho, M. *Two-Dimensional Optical Spectroscopy*; CRC Press: 2009.
- [58] Ishizaki, A.; Fleming, G. R. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2009**, *106*, 17255–17260.
- [59] Ishizaki, A.; Fleming, G. R. *The Journal of Chemical Physics* **2009**, *130*, 234111.
- [60] Ishizaki, A.; Fleming, G. R. *The Journal of Chemical Physics* **2009**, *130*, 234110.
- [61] Temen, S.; Jain, A.; Akimov, A. V. *International Journal of Quantum Chemistry* **2020**, *120*, 1–17.
- [62] Engel, G. S.; Calhoun, T. R.; Read, E. L.; Ahn, T.-K.; Mančal, T.; Cheng, Y.-C.; Blankenship, R. E.; Fleming, G. R. *Nature* **2007**, *446*, 782–786.
- [63] Fujita, T.; Huh, J.; Saikin, S. K.; Brookes, J. C.; Aspuru-Guzik, A. *Photosynthesis Research* **2014**, *120*, 273–289.
- [64] Förster, T. *Ann Physik* **1948**, *2*, 55–75.
- [65] Dexter, D. L. *The Journal of Chemical Physics* **1953**, *21*, 836.
- [66] Powell, R. C.; Soos, Z. G. *Physical Review B* **1972**, *5*, 1547–1556.
- [67] Frisch, M. J. *et al.* “Gaussian 09, Revision D.01”, 2009.
- [68] Krylov, A. I.; Gill, P. M. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science* **2013**, *3*, 317–326.

- [69] S. Lee, T.; L. Lin, Y.; Kim, H.; D. Pensack, R.; P. Rand, B.; D. Scholes, G. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2018**, *9*, 4087–4095.
- [70] Niedzwiedzki, D. M.; Swainsbury, D. J.; Canniffe, D. P.; Neil Hunter, C.; Hitchcock, A. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2020**, *117*, 6502–6508.
- [71] Iozzi, M. F.; Mennucci, B.; Tomasi, J.; Cammi, R. *Journal of Chemical Physics* **2004**, *120*, 7029–7040.
- [72] Frisch, M. J. G. *et al.* “Gaussian 16, Rev. A.03”, 2016.
- [73] Adolphs, J.; Renger, T. *Biophysical Journal* **2006**, *91*, 2778–2797.
- [74] Mondragón-Solórzano, G.; Sandoval-Lira, J.; Nochebuena, J.; Cisneros, G. A.; Barroso-Flores, J. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2022**, *18*, 4555–4564.
- [75] Jumper, C. C.; Rafiq, S.; Wang, S.; Scholes, G. D. *Current Opinion in Chemical Biology* **2018**, *47*, 39–46.
- [76] Scholes, G. D.; Rumbles, G. Excitons in nanoscale systems. In *Materials for Sustainable Energy*; Co-Published with Macmillan Publishers Ltd, UK: 2010.
- [77] Iseri, E. I.; Gülen, D. *European Biophysics Journal* **1999**, *28*, 243–253.
- [78] Chenu, A.; Malý, P.; Maňcal, T. *Chemical Physics* **2014**, *439*, 100–110.
- [79] Prasil, O.; Adir, N.; Ohad, I. *Topics in Photosynthesis, Vol. 11, The Photosystems: Structure, Function and Molecular Biology*; volume 11 1980.
- [80] Betke, A.; Lokstein, H. *Faraday Discussions* **2019**, *216*, 494–506.
- [81] Cupellini, L.; Bondanza, M.; Nottoli, M.; Mennucci, B. *Biochimica et Biophysica Acta - Bioenergetics* **2020**, *1861*,.
- [82] Namsaraev, Z. B. *Microbiology* **2009**, *78*, 794–797.
- [83] Plasser, F. *The Journal of Chemical Physics* **2020**, *152*, 084108.

Electronic Structure Effects Related to the Origin of the Remarkable Near-Infrared Absorption of *Blastochloris viridis*' Light Harvesting 1-Reaction Center Complex

Gustavo Mondragón-Solórzano, Jacinto Sandoval-Lira, Jorge Nochebuena, G. Andrés Cisneros, and Joaquín Barroso-Flores*



Cite This: *J. Chem. Theory Comput.* 2022, 18, 4555–4564



Read Online

ACCESS |



Metrics & More

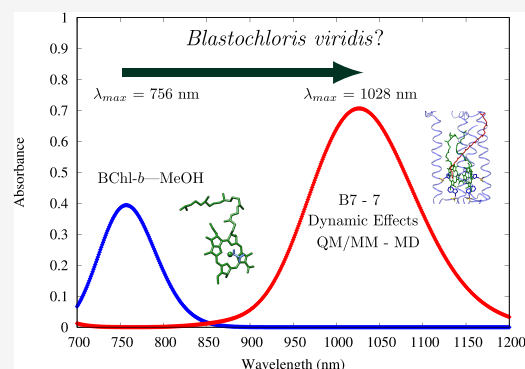


Article Recommendations



Supporting Information

ABSTRACT: Various photosynthetic organisms have evolved to absorb light in different regions of the visible light spectrum, thus adapting to the various lighting conditions available on Earth. While most of these autotrophic organisms absorb wavelengths around the 700–800 nm region, some are capable of red-shifted absorptions above this range, but none as remarkably as *Blastochloris viridis* whose main absorption is observed at 1015 nm, approximately 220 nm (0.34 eV) lower in energy than their main constituent pigments, BChl-*b*, whose main absorption is observed at 795 nm. The structure of its light harvesting 1-reaction center was recently elucidated by cryo-EM; however, the electronic structure details behind this red-shifted absorption remain unattended. We used hybrid quantum mechanics/molecular mechanics (QM/MM) calculations to optimize one of the active centers and performed classical molecular dynamics (MD) simulations to sample conformations beyond the optimized structure. We did excited state calculations with the time-dependent density functional theory method at the CAM-B3LYP/cc-pVDZ level of theory. We reproduced the near IR absorption by sequentially modifying the number of components involved in our systems using representative structures from the calculated MD ensemble. Natural transition orbital analysis reveals the participation of the BChl-*b* fragments to the main transition in the native structure and the structures obtained from the QM/MM and MD simulations. H-bonding pigment–protein interactions play a role on the conformation stabilization and orientation; however, the bacteriochlorin ring conformations and the exciton delocalization are the most relevant factors to explain the red-shifting phenomenon.



INTRODUCTION

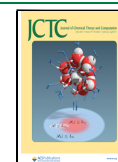
Photosynthesis is the cardinal photophysical process that sustains life on Earth and possibly the one most related to its origin and early evolution,¹ specifically when it comes to oxygenic photosynthesis.^{2,3} Overall, photosynthesis is a thermodynamically unfavorable process ($\Delta G > 0$) in which the capture of light by a light harvesting complex (LHC) promotes the enzymatic synthesis of complex products from simple molecules for the sustenance of the photosynthetic organism;^{1,4} however, even when most of the enzymatic and redox processes involved in the synthesis part have been mapped out, the mechanism of energy transfer upon photon capture remains an open avenue for research. Unveiling the electronic mechanisms of how it works could lead to a better understanding of the evolution of autotroph organisms,^{5,6} as well as to the potential improvement of sustainable solar energy capture and storage devices.^{7,8}

Among modern photosynthetic organisms, bacteria have structurally simple LHCs compared to the structure of chloroplasts from higher organisms such as plants; this low level of complexity poses an advantage for the computational

study of electronic structure effects related to the energy absorption and transfer mechanisms involved in their life cycles. LHCs are composed of pigments embedded in proteins in specific arrangements; these photosynthetic pigments, such as chlorophylls (Chl), bacteriochlorophylls (BChl), and carotenoids, have their main absorptions in the UV–visible range of the electromagnetic spectra, with bacteriochlorophylls being the most abundant of them.⁹ These tetrapyrrolic, Mg^{2+} coordinating pigments show their main absorption bands on the red region of visible light ranging from 760 to 800 nm in solution,⁹ however, in their solvated natural configurations, they show a slightly red-shifted absorption of about 50 to 100 nm.^{10,11} Some organisms, such as certain species of

Received: May 12, 2022

Published: June 29, 2022



cyanobacteria, have even evolved to adapt to low intensity light conditions rearranging their LHC structures to absorb infrared light by a well-established phenomenon known as far red light photoacclimation (FarLiP) in which paralogous subunits of PS-I and PS-II are expressed for the purpose of harvesting longer wavelengths in environments with low levels of white light, but even in these conditions, the maximum absorption is observed around 810 nm.^{12,13}

In the field of agrotechnology, far-red absorbing photosynthetic pigments from cyanobacteria, such as BChl-*d*, have been successfully included into the LHC of plants (LHC-II), without altering their overall architecture, as a crop-boosting strategy; however, the far-red absorption only shifts the maximum absorption from 672 to 699 nm (~ 27 nm).¹⁴ A few naturally occurring photosystems show a noticeable red-shift with respect to the isolated pigments in solution^{15,16} but none as extreme as the observed on the light harvesting 1-reaction center (LH1-RC) of *Blastochloris viridis*,¹⁷ whose main absorption is located at 1015 nm, more than 200 nm upward from that of bacteriochlorophyll-*b* (BChl-*b*), the main pigment present in this LH complex, which shows an absorption maximum at 795 nm in solution (MeOH).⁹ This remarkably low energy absorption for a photosynthetic organism remains the most dramatic example to date; the reasons behind the electronic mechanism with which *B. viridis* is able to absorb near-IR radiation with pigments that absorb in the visible region of the spectra have not been addressed so far.

The LH1-RC of *B. viridis* is composed of 17 protein subunits surrounding the so called photosynthetic pigments special pair. Each of these subunits—except for subunit 17—is made up of three α -helix structures surrounding two BChl-*b* and one dihydroneurosporene (DHN) molecule for a total of 34 of these photosynthetic pigments inside the LHC and 17 DHN molecules interacting between the protein structures and the main BChl-*b* pigments. BChl-*b* pigments and the DHN secondary pigments are kept into place through various interactions with the surrounding proteins, from which H-bonds between tryptophan residues and the keto groups of the pigments are the most prominent; additionally, a histidine residue coordinates the Mg²⁺ ion located at the center of each BChl-*b* molecule placing it slightly above the plane as observed in various other systems.^{18,19} The structural elucidation by Qian et al.¹⁷ via cryo-electron microscopy allows for the computational studies of the electronic structure influence into the red shifted absorption of interest and other photophysical phenomena; however, the 2.9 Å resolution with which it was obtained makes the structure of the pigments challenging for electronic structure calculations. Nevertheless, MD simulations can help improve the atomistic details.²⁰

When the structure of 6ETS was first described, five structural factors were suggested as the potential causes for this remarkably low energy absorption: (1) A short Mg²⁺–Mg²⁺ distance of 8.5 Å; (2) unusually strong protein–pigment interactions; (3) the slightly more extended π -conjugated system of BChl-*b* with respect to that of BChl-*a*, which is more abundant in other organisms; (4) strong pigment–pigment coupling; and finally, (5) the structural rigidity of the LH1-RC structure, as discussed in previous works.^{21–25} However, no account for the electronic reasons behind this rare low energy absorption were addressed in this or any other report. Other LHCs showing short Mg²⁺–Mg²⁺ distances are chlorosomes, none of which show a red-shifted absorption as remarkable as this, even when these distances are even shorter (~ 6.4 Å).^{10,26}

The aim of this work is to explore the electronic structure effects and the electronic transitions calculated with time-dependent density functional theory (TD-DFT) methods to assess the origin of this low energy absorption in terms of the pigment–pigment and pigment–protein interactions, exciton delocalization effects, exciton coupling effects, and dynamic effects on the molecular structures of the asymmetric section of the LH1 ring from *B. viridis*.

COMPUTATIONAL DETAILS

The LH1–RC structure in the 6ETS PDB file shows a circular translational symmetry whose repeating units were described above. Atomic coordinates for the pigments embedded in one of these repeating units were taken therefrom, amounting to four BChl-*b* and two DHN molecules; additionally, the surrounding amino acid residues were also included to get a more detailed picture of the electronic interactions involving the pigments taking 3.0 Å as a distance criterion to choose the closest amino acid residues (see Figure 1). These residues were

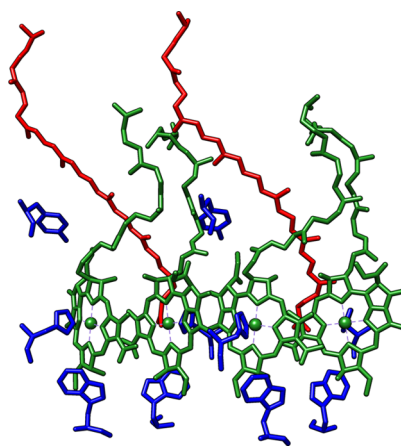


Figure 1. Pigments present in the asymmetric section of 6ETS LH1-RC. BChl-*b* (green), DHN (red), amino acids (blue).

selected first by invoking a distance criterion. The pigment–protein interactions, such as H-bonds between pigments and their embedding surroundings, have been previously shown to be important for correctly describing the electronic spectra of photosynthetic systems, but specifically, the fifth coordination of Mg²⁺ ions by a histidine residue has an important impact in the correct calculation of their UV–vis spectra, and thus those specific residues were kept to maintain the correct geometry of Mg²⁺ ions.^{19,27,28}

To reproduce the near-IR absorption, the previous arrangement shown in Figure 1 was dissected into various pigment systems of increasing complexity. In total, seven systems were built and divided into three kinds: (A) single BChl-*b* pigment systems; (B) two pigments (BChl-*b*–DHN) systems; (C) and three pigments systems comprised of two neighboring BChl-*b* and the surrounding DHN molecules. The first two systems from group A consist of one symmetry-independent BChl-*b* molecule along with their interacting amino acids (see Figure 2); these are labeled as B1 and B3 systems. The next two models from group B, consisting of one BChl-*b* and one DHN molecule with surrounding amino acids, were labeled B2 and B4 (see Figure 3). Finally, three models for group C, each including three pigments, were built with two BChl-*b* and one DHN molecules and were labeled B5, B6, and B7 (see Figure

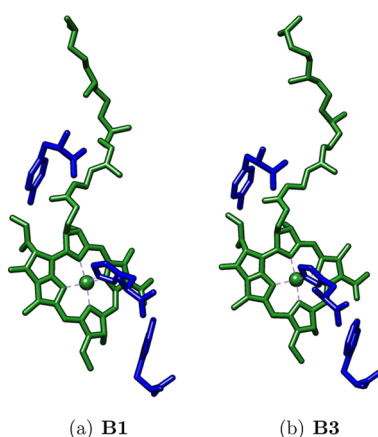


Figure 2. Studied A group systems. BChl-*b* (green), amino acids (blue).

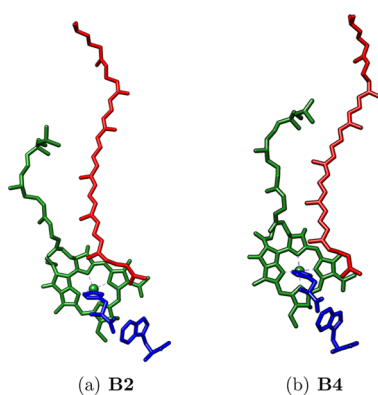


Figure 3. Studied B group systems. BChl-*b* (green), DHN (red), amino acids (blue).

4). The surrounding amino acids of all models were all valence completed by adding an OH fragment on the acid group, and a

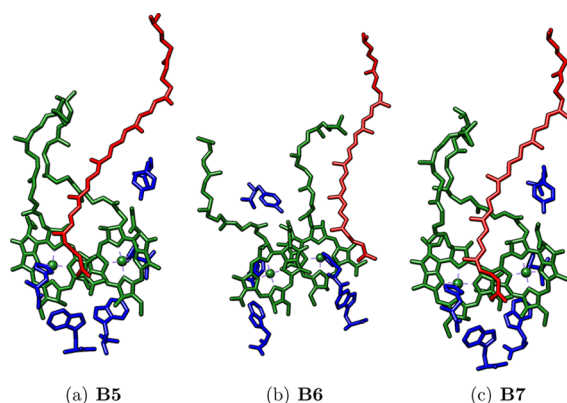


Figure 4. Studied C group systems. BChl-*b* (green), DHN (red), amino acids (blue).

hydrogen atom was added to complete the primary amine on the amino group. On these seven systems, a partial geometry optimization of hydrogen atoms and sidechain amino acids (i.e., excluding those atoms from the peptidic chain) at the PM6 semiempirical level of theory was carried out and later refined by means of a second optimization with density functional theory (DFT) calculations at the PBE0/6-31G(d) level of theory. Electronic transitions and absorption spectra

were calculated with TD-DFT at the CAM-B3LYP/cc-pVDZ level of theory, which allows a good description of the electron transitions and photophysical behavior of photosynthetic pigments.^{27,29,30} Fifteen singlet excited states were requested for the B1 to B4 systems (one and two pigments systems) and 50 singlet excited states for the B5 to B7 three-pigments systems, using in all cases the SMD³¹ implicit continuum dielectric model with methanol as a solvent. A control calculation was constructed from the BChl-*b* pigment in the B1 model with an explicit methanol molecule coordinated to the Mg²⁺ central ion fully optimized as a reference for comparing its behavior in solution with the same implicit continuum solvation model, SMD. For the semiempirical and DFT optimizations and TD-DFT UV-vis calculations, the Gaussian 09 rev. E.01 package was used.³² A Gaussian broadening was used for plotting the UV-vis spectra, using a bandwidth of 0.2, which was obtained by comparing the experimental bandwidth using the equation reported by Gouterman³³ and taking the reported coefficient extinction values from Namsaraev,³⁴ being a close value to accurately reproduce the absorption spectra with our calculated systems. The surrounding aminoacids from the α and β chains were included in the calculations to expand the intermolecular interactions beyond the pigment-pigment ones: histidine residues coordinating the Mg ions and tryptophan and tyrosine residues interacting by H-bonds to the BChl-*b* pigments, according to Kimura et al.³⁵ the tryptophan residues play an important role on the BChl-*b* structure stabilization and conformation in the LH1 ring of the 6ETS complex. An electron-hole Löwdin population analysis was performed on the excited state to analyze the exciton diffusion effect into the red-shift phenomenon, using the TheoDORE 2.0.2 version program package.³⁶

Additional classical molecular dynamics (MD) and quantum mechanics/molecular mechanics (QM/MM) optimizations were performed for the B7 system. The first step was to obtain parameters for the BChl-*b* and DHN molecules for the amber99sb force field using the VALENCE program in TinkerTools to estimate vdW and bonded parameters and Mulliken charges to model the electrostatic contribution.³⁷ Mulliken and ESP charges show similar values on average after QM/MM optimization (see Table S1). In all subsequent calculations, Mulliken charges were used based on a closer agreement for the pigments after optimization to the crystal structure. In our model, we have included four peptides surrounding two molecules of BChl-*b* and one of DHN. We used PROPKA to determine the protonation states of ionizable residues and Packmol to build the simulation unit cell.^{38,39} We placed the protein-pigment complex in the center of a box of $10 \times 10 \times 10$ nm and added 33,000 TIP3P water molecules. In addition, we added five chloride ions to neutralize the charges. We performed an NPT MD simulation at 298 K and 1 atm using the Tinker 8 code to allow the water molecules to relax to equilibrate the system.³⁷ Protein and pigments were held fixed throughout the simulation. We used the Bussi-Parinello thermostat and the Monte-Carlo barostat to control temperature and pressure, respectively.⁴⁰ The simulations were carried out with the RESPA algorithm and a time step of 1 fs.^{41,42}

The equilibrated structure was optimized using LICHEM by means of ab initio QM/MM.^{43,44} The QM region is composed of the atoms of the pigments, side chains of the histidine residues coordinating Mg²⁺ ions, and tryptophan residues interacting by H-bonds with the BChls-*b* from the α chains

surrounding all pigments (see Figure 5a). The rest of the protein atoms as well as the water molecules and chloride

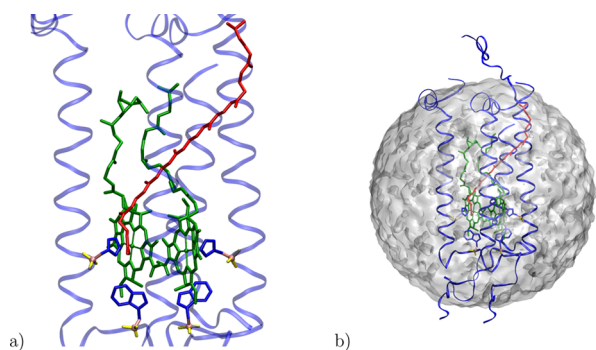


Figure 5. Structures used in QM/MM calculations. (a) Close up of the pigments and residues included in the QM region (represented as lines). Pink and yellow spheres represent pseudobond and boundary atoms, respectively. (b) A 30 Å sphere centered on the center of mass used to separate active/inactive atoms during QM/MM optimization.

atoms were treated in the MM region. To complete the residues in the QM region, we have used the pseudobond approach. Our QM/MM system in total has 434 QM atoms, 4 pseudoatoms, 12 boundary atoms, and 102,206 MM atoms. The QM region was calculated at the PBE0/6-31G(d) basis set implemented in Gaussian16,⁴⁵ and the MM region was represented with the ff99SB force field using Tinker8 with the parameters for the pigments corresponding to the procedure described above. An iterative QM/MM optimization, as implemented in LICHEM, was performed for all atoms within a sphere with a radius of 30 Å centered on the center of mass of the protein–pigment complex (see Figure 5b). Atoms outside this sphere remained fixed during the optimization. The convergence criteria of the QM region were as follows: RMS deviation, 0.002 Å; RMS force, 0.005 Hartree Bohr⁻²; and Max force, 0.01 Hartree Bohr⁻². Meanwhile, the convergence criteria of the MM region were as follows: RMS deviation, 0.1 Å; RMS force, 0.1 kcal mol⁻¹ Å⁻².

To see the effect that geometry has on excitations, we also did an MD simulation to allow the relaxation of the protein and pigments. Our simulation started with an additional 2 ns equilibration step. The simulation conditions were performed with the same protocol as described above, with all restraints removed except for an added harmonic potential to maintain the distance of the histidines with Mg ions in the BChl-*b* molecules as in the experimental structure. MD simulations were carried out for 45 ns under standard conditions, with snapshots recorded every 25 ps, giving a total of 1800 structures. From these structures, we selected 10 representative structures of the main changes in RMSD and total potential energy based on a *k*-means clustering analysis over three observed regions of the resulting ensemble (see Figure 8).

RESULTS AND DISCUSSION

For the reference control system, the excited states for an isolated BChl-*b* optimized in methanol with an explicit MeOH molecule coordinated to Mg²⁺ (BChl-*b*–MeOH) were calculated; it is observed that the main Q_y absorption appears at 756 nm, in which the experimental spectra for BChl-*b* in methanol appears at 795 nm ($\Delta\lambda = 38$ nm, $\Delta E = 0.08$ eV),⁹ far from the near-IR region. An RMSD value of 4.604 Å was obtained between B1 BChl-*b* and the corresponding native

structure from 6ET5 as the reference, which means that significant structural changes not only on the phytyl chain but also on bond distances and angles of the tetrapyrrolic section are observed for the optimized structure (see molecular coordinates and structure comparison on SI Figure S8 and Tables S2 and S3). Also, a difference of 165 nm (0.3 eV) is shown between the Q_y absorptions of the BChl-*b*–MeOH and the one in B1, as a consequence of these geometry changes when the BChl-*b* is fully optimized.

As a reference for analyzing the accuracy of our results, the maximum absorption from the experimental UV–vis spectrum of 6ET5 was used (see Table 1). Only for group C, the three

Table 1. Red-Shifted Absorptions of Studied Systems^a

system	λ (nm)	f	$ \Delta\lambda $ (nm)	E (eV)	$ \Delta E $ (eV)
B1	922	0.41	93	1.34	0.12
B2	937	0.48	78	1.32	0.10
B3	919	0.40	96	1.35	0.13
B4	936	0.50	79	1.32	0.10
B5	1045	0.83	30	1.19	0.03
B6	943	0.92	72	1.31	0.09
B7	1026	0.82	11	1.21	0.01
experimental	1015			1.22	

^a $|\Delta\lambda|$ was calculated with experimental absorption as the reference, and $|\Delta E|$ was calculated converting λ into E and taking the experimental absorption as reference.

pigments systems, B5 and B7, was the Q_y band with a wavelength larger than 1000 nm observed (see Table 1 and Figure 6). The photosynthetic pigment arrangement looks similar between B5 and B7 systems in the sense that the DHN molecule lies between the two BChl-*b* pigments, whereas in B6, it is located on one side. Since B6 does not show a Q_y band above 1000 nm (943 nm), we can presume that the pigment arrangement from B5 and B7 are mostly responsible for the low energy absorption under study.

It is noteworthy that in their native conformations and with the selected intermolecular interactions, most systems show a low energy Q_y band in the range between 900 and 1050 nm. Systems in group A (single pigment systems), namely, B1 and B3, have similar displacements with respect to the experimental Q_y band and 93 (0.12 eV) and 96 nm (0.13 eV) higher in energy with respect to the sought after 1015 nm band, respectively. Similarly, group B (two pigments systems), namely, B2 and B4, shows a similar behavior with a slightly closer agreement to the experimentally observed band, 78 and 79 nm (0.10 eV in both cases), respectively. Comparing the results for these two groups, we can observe that the presence of the carotenoid DHN molecule shifts the Q_y band slightly to longer wavelengths; nevertheless, care must be observed when jumping to conclusions about their involvement: a Löwdin population analysis of the group B shows how the involvement of the secondary pigment, DHN, is negligible next to that of the main BChl-*b* pigment (see Table 2), so despite being slightly closer to the experimental absorption compared to group A, the presence of DHN seems to have little to do with this fact.

The closest agreement is observed for two systems within group C (three pigments systems), B5 and B7 with $|\Delta\lambda| = 30$ and 11 nm (0.03 and 0.01 eV), rendering B7 as the one with the best agreement and the better chance to explain the origin of the red-shifted absorption of *B. viridis*.

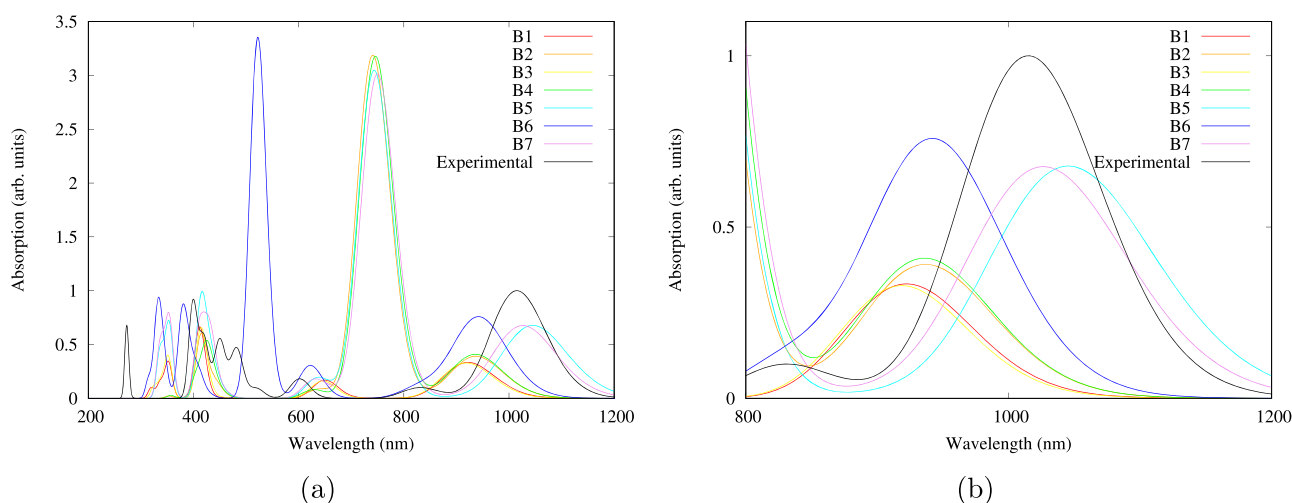


Figure 6. UV-vis spectra of **B1** to **B7** models and the experimental spectrum. Arbitrary units were set by taking the experimental 1015 nm absorption band as the maximum amplitude reference for the other absorptions. (a) Full UV-vis spectra of **B1** to **B7** models vs experimental spectrum. (b) Zoom in on the ~ 1000 nm region of the UV-vis spectra.

Table 2. Electron-Hole Populations by Molecular Fragment for the Q_y Absorption Bands on **B2 and **B4** Systems^a**

system	molecule fragment	hole	electron
B2	BChl- <i>b</i>	1.020	1.019
	DHN	0.004	0.004
B4	BChl- <i>b</i>	1.018	1.017
	DHN	0.007	0.007

^aAmino acid populations are negligible, ($<10^{-4}$). These data were obtained with TheoDORE 2.0.2.

From the previous control calculations, which lacked the amino acid residues, we decided to assess the influence of the pigment-residue interactions on the main absorption; these neighboring tryptophan and tyrosine residues were removed from the **B7** system. The resulting absorption of interest shows only a small blue-shift from the **B7** system, which includes the amino acids (see Table 3), while at the same time shows an

Table 3. **B7 Red-Shifted Absorption with and without Tyrosine and Tryptophan Amino Acids**

system	λ (nm)	E (eV)	f
with amino acids	1026	1.21	0.83
without amino acids	1016	1.22	0.87

increase in the oscillator strength, pointing toward the idea that the $\pi - \pi$ stacking between BChl-*b* pigments, and not the protein-pigment interactions, is the main cause behind the red-shifting of the Q_y band of 6ETS; although, the effects due to the surrounding proteins are not negligible.

It has to be noted that for the **B2**, **B4**, **B5**, and **B7** systems, a spurious band at 770 nm, absent in the experimental spectra, is observed with a large absorption; the same occurs at 540 nm for **B6**. By analyzing the NTOs for these bands, it is shown that in all of these states, the DHN molecules play an important role in a charge transfer state (see Figure 7), the same holds true for the transition from the 540 nm band of **B6**. This phenomenon is already reported on plants and bacteria.⁴⁶⁻⁴⁸ However, it is also known that the energy transfer from the BChl Soret band to carotenoids has an extremely low

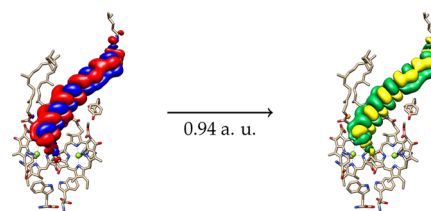


Figure 7. Corresponding NTOs for ~ 770 nm for the **B7** system.

efficiency;⁴⁹ in fact, when the DHN molecule is deleted, the 770 nm band is lost (e.g., see the case of system **B7** in Figure S12 of the SI).

Our **B7** system model, built with the native cryo-EM structure, reproduces the red-shifted band observed experimentally for the LH1-RC of *B. viridis*. However, by the very nature of the cryo-EM technique, the pigments are fitted on the protein structure by taking a molecular sampling from other LH1-RC structures and using force field densities into protein cavities; in the particular case of 6ETS, the resolution is 2.9 Å, which means that the atomic coordinates for the pigments may not be entirely accurate for a detailed quantum description of their photophysics.^{17,50} Beyond the structural reliability of these fitted structures, for a complete ligand-pigment description of a biological system, the structural parameters must be refined for the study of these quantum mechanics effect at an atomistic level. Taking the **B7** system as our starting point, we include the surrounding proteins to make a QM/MM description of the protein effect on the red-shift phenomenon (see Figure 5). The calculated UV-vis spectra based on the QM/MM optimized structure does not show the previously obtained spurious 770 nm band explaining the DHN electronic transitions, appearing now at 489 nm (2.53 eV) and resulting on an energy difference of 0.29 eV from the experimental DHN band in methanol (439 nm, 2.82 eV)⁵¹ and on an energy difference of 0.42 eV from the maximum absorption attributed to the DHN residues on the 6ETS structure (420 nm, 2.95 eV).¹⁷ Nevertheless, the maximum absorption peak is observed at 828 nm (1.49 eV), not consistent with the expected electronic structure effects on the red-shifting absorption. The RMSD value of the pigment with respect to the initial coordinates is 0.393 Å, indicating

that a slight geometrical change on the pigments affects its photophysical properties, and we realize that this minimum cannot reproduce the red-shifting effect. Based on these results, we decided to investigate the spectroscopic effects of structures at room temperature based on a thermalized ensemble from an MD simulation.

After a 45 ns MD simulation, 10 structures based on a *k*-means clustering were randomly selected and their first 10 excited states were calculated (see Figure 8). The red-shifted absorption appears in all these systems (see Table 4) with oscillator strength values related to a strong absorption.

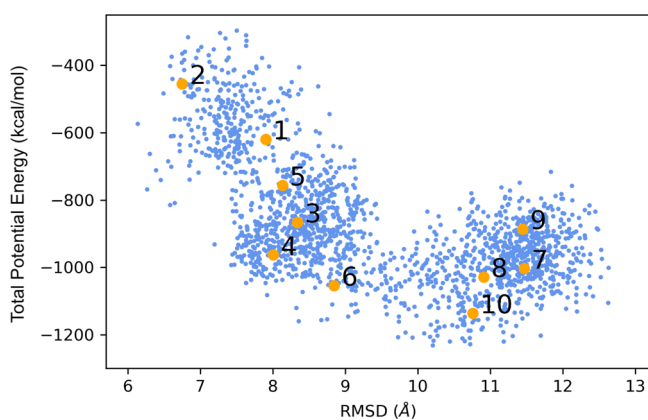


Figure 8. Structure sampling of the MD structures based on *k*-means clustering analysis.

Exciton population analyses were performed on each one of the sampled structures from the MD simulations, and the results are collected in Table 5. Therein, we observe that electron–hole populations vary for each system, reflecting the different processes of exciton oscillation and diffusion between the two pigments. These results suggest that there is a direct relationship between the oscillator strength and the exciton diffusion, e.g., system 2 exhibits a significant hole population localized over the DHN fragment, which relates to an oscillator strength value larger than unity. This is a typical signature of the main energy absorption of carotenoid systems when their photophysical properties are studied with quantum mechanical methods.^{52–54} It is noteworthy that the more delocalized the exciton between the BChl-*b* fragments is, the larger their

Table 5. Electron–Hole Populations of the 10 Calculated Systems from the B7 Structure^a

representative structure	molecule fragment	hole	electron
1	BChl- <i>b</i> 1	0.03	0.09
	BChl- <i>b</i> 2	0.993	0.93
	DHN	0.05	0.005
2	BChl- <i>b</i> 1	0.6	0.79
	BChl- <i>b</i> 2	0.005	0.03
	DHN	0.4	0.19
3	BChl- <i>b</i> 1	0.008	0.01
	BChl- <i>b</i> 2	1.01	1.00
	DHN	0.008	0.006
4	BChl- <i>b</i> 1	0.54	0.52
	BChl- <i>b</i> 2	0.48	0.49
	DHN	0.0009	0.002
5	BChl- <i>b</i> 1	1.01	1.01
	BChl- <i>b</i> 2	0.01	0.01
	DHN	0.006	0.007
6	BChl- <i>b</i> 1	0.58	0.58
	BChl- <i>b</i> 2	0.43	0.44
	DHN	0.006	0.005
7	BChl- <i>b</i> 1	0.55	0.55
	BChl- <i>b</i> 2	0.47	0.47
	DHN	0.002	0.002
8	BChl- <i>b</i> 1	0.02	0.02
	BChl- <i>b</i> 2	0.99	1.01
	DHN	0.001	0.001
9	BChl- <i>b</i> 1	0.75	0.75
	BChl- <i>b</i> 2	0.27	0.27
	DHN	0.003	0.003
10	BChl- <i>b</i> 1	0.17	0.17
	BChl- <i>b</i> 2	0.85	0.83
	DHN	0.001	0.002

^aThese data were obtained with TheoDORE 2.0.2.

corresponding oscillator strength value, as it is noted for systems 4, 6, 7, 9, and 10.

These sampled structures accurately reproduce the main absorption in the near IR region. Taking system 7 as a representative example whose calculated UV–vis spectrum can be observed to match the experimental one (see Figure 9a), a spurious band at 835 nm (1.48 eV) is observed yet once again as in the case of B7, but as in the previous case, removing the

Table 4. Excitation Energies, Oscillator Strengths, Wavelengths, Exciton Energy Couplings, and RMSD of each BChl-*b* Fragment of the 10 MD Structures and the Optimized B7 System with QM/MM Method^a

representative structure	excitation energy (eV)	<i>f</i>	λ (nm)	exciton coupling energy (eV)	RMSD	
					BChl- <i>b</i> 1 (Å)	BChl- <i>b</i> 2 (Å)
1	1.20	0.43	1031	−0.0098	0.878	0.269
2	1.36	1.29	913	0.0011	1.011	0.318
3	1.20	0.32	1034	−0.0053	0.713	0.315
4	1.24	0.80	996	0.0310	0.547	0.295
5	1.27	0.57	977	−0.0085	0.423	0.248
6	1.20	0.88	1033	−0.0275	0.573	0.302
7	1.21	0.87	1028	0.0294	0.435	0.204
8	1.30	0.39	956	0.0108	0.736	0.355
9	1.18	0.89	1046	0.0356	0.367	0.209
10	1.25	0.70	992	0.0358	0.745	0.232
B7 QM/MM	1.49	1.05	839	0.0255	0.000	0.000

^aAn optimized B7 structure was used for RMSD calculations as the reference.

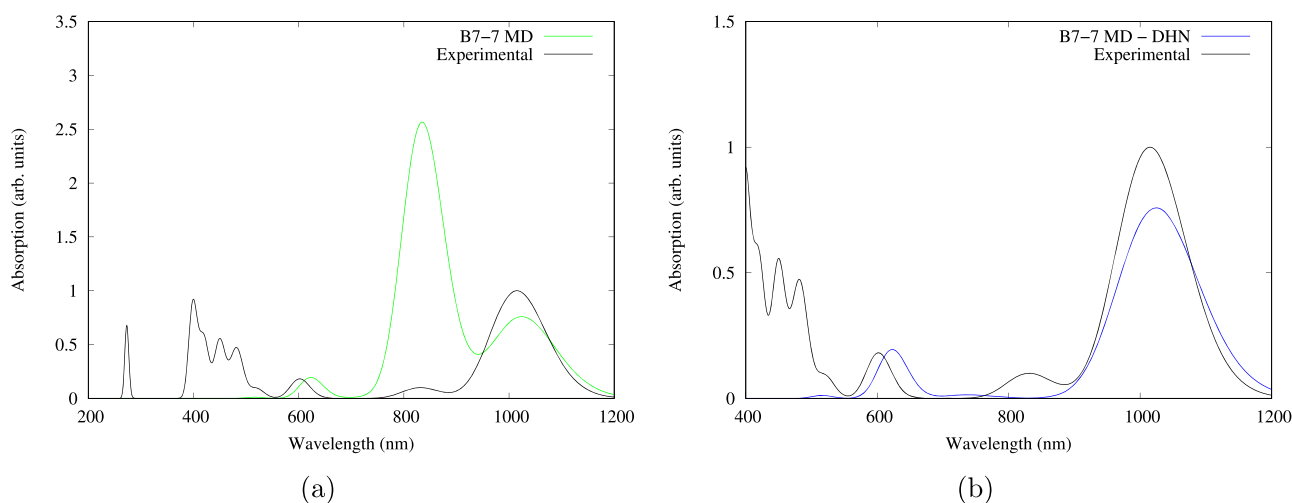


Figure 9. Calculated spectra of representative structure 7 vs the experimental spectrum. (a) Calculated spectrum (on green) including the DHN molecule fragment. (b) Calculated spectrum (blue) excluding the DHN molecule fragment.

DHN molecule yields a matching spectra free from that carotene signature band (see Figure 9b).

Data from Table 5 are consistent with the NTO description of the main transitions. Using system 7 as a representative example, the main transitions are explained by two simultaneous electronic excitations (see Figure 10), with

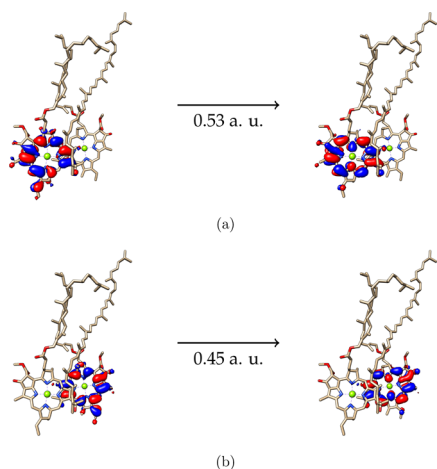


Figure 10. NTOs for the 1.21 eV absorption for representative structure 7.

each transition localized on each BChl-*b* pigment. The coexistence of both electronic transitions is equivalent to the exciton delocalization, such as the ones described by the electronic transitions in sampled system 9 (see Figure 12); also, the sampled system 6 NTOs correspond to a charge

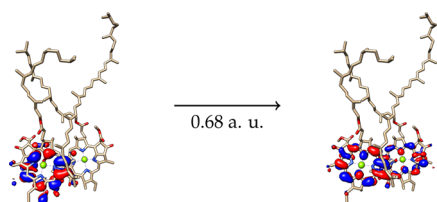


Figure 11. Charge transfer NTOs for the 1.20 eV absorption for representative structure 6.

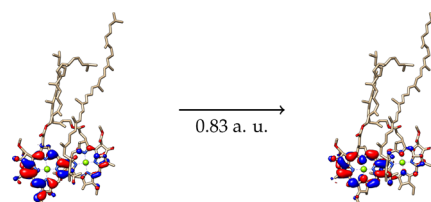


Figure 12. NTOs for the 1.25 eV absorption for representative structure 9.

transfer process between both BChl-*b* pigments on one of the two electronic transitions (see Figure 11), with this process being involved on the red-shifting effects, like the one present on the photosystem-II oxygenic photosynthetic structure.¹³ The rest of the NTOs associated to the electronic transitions on the sampled structures are reported in the SI (Figures S2–S11).

The obtained data suggests that slight structural changes in the bacteriochlorin rings directly impact the red-shifting effect: we report RMSD values of each BChl-*b* fragment of the representative MD structures using the B7 optimized structure with the QM/MM method as the reference on Table 4 together with the exciton energy couplings. In general, it can be observed that small fluctuations on the bacteriochlorin rings drives to a lower absorption energy compared to the optimized B7 energy minimum. Also, the absorption energy seems to increase for those structures with an RMSD value greater than 1 Å as it is the case for structure 2, the one with the most important structural deviations from the original cryo-EM determination, in comparison to the other structures from the MD sampling and the higher excitation energy of all structures. The calculated exciton coupling energy between the BChl-*b* pigments on each structure from the MD sampling show no correlation between the red-shifting effect and the exciton coupling energies between these pigments. Therefore, we can conclude that a structural effect on the BChl-*b* rings is important to explain the ~1000 nm absorption band on *Blastochloris viridis*' LH1-RC structure.

CONCLUSIONS

We reproduced the red-shifted absorption of the *Blastochloris viridis* LH1-RC and explored the structural effects behind them

using its cryo-EM structure (PDB ID: 6ETS) by taking the structure system B7 from 7 systems divided on A, B, and C groups, and by performing TD-DFT, QM/MM calculations, and MD simulations, we explored the structural quantum and dynamic effects behind this red-shifting absorption phenomenon. We discussed and concluded that the dynamic effect is determinant to understand this low energy absorption since the RMSD values of the bacteriochlorin rings obtained from the MD simulation realize that the minimal conformation changes due to dynamic effects are determinant on the explanation of the red-shifted absorption of the LH1-RC *Blastochloris viridis* structure. The exciton delocalization and oscillation between BChl-*b* photosynthetic pigments are also a consequence of the dynamic effects as the NTO analysis shows on the 10 representative structures from the MD simulation. The protein effect on pigment stabilization are important for the π – π -stacking pigment–pigment interaction; however, the bacteriochlorin conformation changes are enough to red-shift the Q_y absorption and probably explain it to other LH1-RC complexes like the one on *Halorhodospira halochloris*, also containing a BChl-*b* pigment and whose structure has not been determined. Our results underscore the role of subtle structural differences in electronic transitions in these systems and the importance of sampling multiple structures.

■ ASSOCIATED CONTENT

SI Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jctc.2c00497>.

Comparison between Mulliken and ESP derived charges, optimized structure coordinates and excited states of B1–B7 systems, NTOs of the MD representative structures, and plotting data of the experimental spectrum; optimized QM/MM and MD structures; and modified amber99sb force field and Lichem input files (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Joaquín Barroso-Flores – Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM, UNAM, Toluca de Lerdo 50200, México; Instituto de Química. Universidad Nacional Autónoma de México, CDMX 04510, México; orcid.org/0000-0003-0554-7569; Email: jbarroso@unam.mx

Authors

Gustavo Mondragón-Solórzano – Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM, UNAM, Toluca de Lerdo 50200, México; Instituto de Química. Universidad Nacional Autónoma de México, CDMX 04510, México

Jacinto Sandoval-Lira – Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM, UNAM, Toluca de Lerdo 50200, México; Instituto de Química. Universidad Nacional Autónoma de México, CDMX 04510, México; Departamento de Ingeniería Ambiental, Instituto Tecnológico Superior de San Martín Texmelucan, C.P. 74120 San Martín Texmelucan, Puebla, México

Jorge Noschebuena – Department of Physics, University of Texas at Dallas, Richardson, Texas 75801, United States; orcid.org/0000-0003-0707-1066

G. Andrés Cisneros – Department of Physics and Department of Chemistry and Biochemistry, University of Texas at Dallas, Richardson, Texas 75801, United States; orcid.org/0000-0001-6629-3430

Complete contact information is available at: <https://pubs.acs.org/10.1021/acs.jctc.2c00497>

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

We thank DGTIC–UNAM for granting access to the Miztli supercomputer, Citlalit Martínez for keeping our local computing facilities running properly, and to DGAPA–UNAM for funding under project PAPIIT–IN208219. G.M.S. thanks CONACYT for doctoral scholarship under contract 771371. J.S.L. acknowledges the DGAPA–UNAM postdoctoral funding. This work was partially funded by R01GM108583 to G.A.C. G.A.C. and J.N. acknowledge computational time provided by the University of Texas at Dallas CyberInfrastructure Facilities and the University of North Texas CASCAM CRUNTCh3 high-performance cluster partially supported by NSF grant nos. CHE-1531468 and OAC-2117247. Additional computing time from XSEDE Project TG-CHE160044 is gratefully acknowledged.

■ REFERENCES

- (1) Green, N. J.; Xu, J.; Sutherland, J. D. Illuminating Life's Origins: UV Photochemistry in Abiotic Synthesis of Biomolecules. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 7219–7236.
- (2) Cardona, T.; Rutherford, A. W. Evolution of Photochemical Reaction Centres: More Twists? *Trends Plant Sci.* **2019**, *24*, 1008–1021.
- (3) Cardona, T.; Sánchez-Baracaldo, P.; Rutherford, A. W.; Larkum, A. W. Early Archean origin of Photosystem II. *Geobiology* **2019**, *17*, 127–150.
- (4) Osterloh, F. E. Photocatalysis versus Photosynthesis: A Sensitivity Analysis of Devices for Solar Energy Conversion and Chemical Transformations. *ACS Energy Lett.* **2017**, *2*, 445–453.
- (5) Olson, J. M. Photosynthesis in the Archean era. *Photosynth. Res.* **2006**, *88*, 109–117.
- (6) Valleau, S.; Studer, R. A.; Häse, F.; Kreisbeck, C.; Saer, R. G.; Blankenship, R. E.; Shakhnovich, E. I.; Aspuru-Guzik, A. Absence of Selection for Quantum Coherence in the Fenna–Matthews–Olson Complex: A Combined Evolutionary and Excitonic Study. *ACS Cent. Sci.* **2017**, *3*, 1086–1095.
- (7) Dau, H.; Fujita, E.; Sun, L. Artificial Photosynthesis: Beyond Mimicking Nature. *ChemSusChem* **2017**, *10*, 4228–4235.
- (8) Barroso-Flores, J. Evolution of the Fenna–Matthews–Olson Complex and Its Quantum Coherence Features. Which Led the Way? *ACS Cent. Sci.* **2017**, *3*, 1061–1062.
- (9) Grimm, B.; Porra, R. J.; Rüdiger, W.; Scheer, H. *Advances in Photosynthesis and Respiration; Advances in Photosynthesis and Respiration*; Springer Netherlands: Dordrecht, 2006; Vol. 25.
- (10) Pšencík, J.; Butcher, S. J.; Tuma, R. In *The Structural Basis of Biological Energy Generation*; Hohmann-Marriott, M. F., Ed.; Springer Netherlands: Dordrecht, 2014; pp. 77–109.
- (11) Vulto, S. I. E.; Neerken, S.; Louwe, R. J. W.; de Baat, M. A.; Amesz, J.; Aartsma, T. J. Excited-State Structure and Dynamics in FMO Antenna Complexes from Photosynthetic Green Sulfur Bacteria. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 10630–10635.
- (12) Ho, M. Y.; Niedzwiedzki, D. M.; MacGregor-Chatwin, C.; Gerstenecker, G.; Hunter, C. N.; Blankenship, R. E.; Bryant, D. A. Extensive remodeling of the photosynthetic apparatus alters energy transfer among photosynthetic complexes when cyanobacteria

- acclimate to far-red light. *Biochim. Biophys. Acta, Bioenerg.* **2020**, *2020*, 148064.
- (13) Sirohiwal, A.; Pantazis, D. A. The Electronic Origin of Far-Red-Light-Driven Oxygenic Photosynthesis. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2022**, *61*, No. e202200356.
- (14) Elias, E.; Liguori, N.; Saga, Y.; Schäfers, J.; Croce, R. Harvesting Far-Red Light with Plant Antenna Complexes Incorporating Chlorophyll *d*. *Biomacromolecules* **2021**, *22*, 3313–3322.
- (15) Tani, K.; Kanno, R.; Makino, Y.; Hall, M.; Takenouchi, M.; Imanishi, M.; Yu, L.-J.; Overmann, J.; Madigan, M. T.; Kimura, Y.; Mizoguchi, A.; Humbel, B. M.; Wang-Otomo, Z.-Y. Cryo-EM structure of a Ca²⁺-bound photosynthetic LH1-RC complex containing multiple $\alpha\beta$ -polypeptides. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 4955–4964.
- (16) Ma, F.; Yu, L. J.; Wang-Otomo, Z. Y.; Van Grondelle, R. The origin of the unusual Qy red shift in LH1-RC complexes from purple bacteria *Thermochromatium tepidum* as revealed by Stark absorption spectroscopy. *Biochim. Biophys. Acta, Bioenerg.* **2015**, *1847*, 1479–1486.
- (17) Qian, P.; Siebert, C. A.; Wang, P.; Canniffle, D. P.; Hunter, C. N. Cryo-EM structure of the *Blastochloris viridis* LH1–RC complex at 2.9 Å. *Nature* **2018**, *556*, 203–208.
- (18) Cogdell, R. J.; Howard, T. D.; Isaacs, N. W.; McLuskey, K.; Gardiner, A. T. Structural factors which control the position of the Qy absorption band of bacteriochlorophyll *a* in purple bacterial antenna complexes. *Photosynth. Res.* **2002**, *74*, 135–141.
- (19) Edwards, W. D.; Zerner, M. C. Electronic structure of model chlorophyll systems. *Int. J. Quantum Chem.* **1983**, *23*, 1407–1432.
- (20) Igaev, M.; Kutzner, C.; Bock, L. V.; Vaiana, A. C.; Grubmüller, H. Automated cryo-EM structure refinement using correlation-driven molecular dynamics. *eLife* **2019**, *8*, No. e43542.
- (21) Llansola-Portoles, M. J.; Li, F.; Xu, P.; Streckaite, S.; Ilioaia, C.; Yang, C.; Gall, A.; Pascal, A. A.; Croce, R.; Robert, B. Tuning antenna function through hydrogen bonds to chlorophyll *a*. *Biochim. Biophys. Acta, Bioenerg.* **2020**, *2020*, 148078.
- (22) Polívka, T.; Frank, H. A. Molecular factors controlling photosynthetic light harvesting by carotenoids. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 1125–1134.
- (23) Scholes, G. D.; Rumbles, G. *Materials for Sustainable Energy*; Co-Published with Macmillan Publishers Ltd, UK, 2010; pp. 12–25.
- (24) Thornber, J. P.; Cogdell, R. J.; Seftor, R. E. B.; Webster, G. D. Further studies on the composition and spectral properties of the photochemical reaction centers of bacteriochlorophyll *b*-containing bacteria. *Biochim. Biophys. Acta, Bioenerg.* **1980**, *593*, 60–75.
- (25) Reimers, J. R.; Biczysko, M.; Bruce, D.; Coker, D. F.; Frankcombe, T. J.; Hashimoto, H.; Hauer, J.; Jankowiak, R.; Kramer, T.; Linnanto, J.; Mamedov, F.; Müh, F.; Rätsep, M.; Renger, T.; Styring, S.; Wan, J.; Wang, Z.; Wang-Otomo, Z. Y.; Weng, Y. X.; Yang, C.; Zhang, J. P.; Freiberg, A.; Krausz, E. Challenges facing an understanding of the nature of low-energy excited states in photosynthesis. *Biochim. Biophys. Acta, Bioenerg.* **2016**, *1857*, 1627–1640.
- (26) Fujita, T.; Huh, J.; Saikin, S. K.; Brookes, J. C.; Aspuru-Guzik, A. Theoretical characterization of excitation energy transfer in chlorosome light-harvesting antennae from green sulfur bacteria. *Photosynth. Res.* **2014**, *120*, 273–289.
- (27) Mondragón-Solórzano, G.; Barroso-Flores, J. Spectroscopical UV-Vis implications of an intramolecular η^2 -Mg coordination in bacteriochlorophyll-*a* from the Fenna-Matthews-Olson complex. *Int. J. Quantum Chem.* **2018**, *118*, No. e25663.
- (28) Bondanza, M.; Cupellini, L.; Lipparini, F.; Mennucci, B. The Multiple Roles of the Protein in the Photoactivation of Orange Carotenoid Protein. *Chem* **2020**, *6*, 187–203.
- (29) List, N. H.; Curutchet, C.; Knecht, S.; Mennucci, B.; Kongsted, J. Toward Reliable Prediction of the Energy Ladder in Multi-chromophoric Systems: A Benchmark Study on the FMO Light-Harvesting Complex. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 4928–4938.
- (30) Shrestha, K.; Virgil, K. A.; Jakubikova, E. Electronic Absorption Spectra of Tetrapyrrole-Based Pigments via TD-DFT: A Reduced Orbital Space Study. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 5816–5825.
- (31) Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. Universal Solvation Model Based on Solute Electron Density and on a Continuum Model of the Solvent Defined by the Bulk Dielectric Constant and Atomic Surface Tensions. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 6378–6396.
- (32) Frisch, M. J. et al. *Gaussian-09 Revision E.01*. Gaussian, Inc.: Gaussian Inc. Wallingford CT, 2009.
- (33) Gouterman, M. Study of the Effects of Substitution on the Absorption Spectra of Porphin. *J. Chem. Phys.* **1959**, *30*, 1139–1161.
- (34) Namsaraev, Z. B. Application of extinction coefficients for quantification of chlorophylls and bacteriochlorophylls. *Microbiology* **2009**, *78*, 794–797.
- (35) Kimura, Y.; Yamashita, T.; Seto, R.; Imanishi, M.; Honda, M.; Nakagawa, S.; Saga, Y.; Takenaka, S.; Yu, L. J.; Madigan, M. T.; Wang-Otomo, Z. Y. Circular dichroism and resonance Raman spectroscopies of bacteriochlorophyll *b*-containing LH1-RC complexes. *Photosynth. Res.* **2021**, *148*, 77–86.
- (36) Plasser, F. TheoDORE: A toolbox for a detailed and automated analysis of electronic excited state computations. *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, No. 084108.
- (37) Rackers, J. A.; Wang, Z.; Lu, C.; Laury, M. L.; Lagardère, L.; Schnieders, M. J.; Piquemal, J.-P.; Ren, P.; Ponder, J. W. Tinker 8: Software Tools for Molecular Design. *J. Chem. Theory Comput.* **2018**, *14*, 5273–5289.
- (38) Li, H.; Robertson, A. D.; Jensen, J. H. Very fast empirical prediction and rationalization of protein pKa values. *Proteins: Struct., Funct., Bioinf.* **2005**, *61*, 704–721.
- (39) Martínez, L.; Andrade, R.; Birgin, E. G.; Martínez, J. M. PACKMOL: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. *J. Comput. Chem.* **2009**, *30*, 2157–2164.
- (40) Bussi, G.; Parrinello, M. Accurate sampling using Langevin dynamics. *Phys. Rev. E* **2007**, *75*, No. 056707.
- (41) Tuckerman, M.; Berne, B. J.; Martyna, G. J. Reversible multiple time scale molecular dynamics. *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 1990–2001.
- (42) Tuckerman, M. E.; Berne, B. J.; Martyna, G. J. Molecular dynamics algorithm for multiple time scales: Systems with long range forces. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 6811–6815.
- (43) Kratz, E. G.; Walker, A. R.; Lagardère, L.; Lipparini, F.; Piquemal, J. P.; Andrés Cisneros, G. LICHEM: A QM/MM program for simulations with multipolar and polarizable force fields. *J. Comput. Chem.* **2016**, *37*, 1019–1029.
- (44) Gökcen, H.; Vázquez-Montelongo, E. A.; Cisneros, G. A. LICHEM 1.1: Recent Improvements and New Capabilities. *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, *15*, 3056–3065.
- (45) Frisch, M. J. et al. *Gaussian~16 Revision A.03*. 2016; Gaussian Inc.: Wallingford CT.
- (46) Cupellini, L.; Calvani, D.; Jacquemin, D.; Mennucci, B. Charge transfer from the carotenoid can quench chlorophyll excitation in antenna complexes of plants. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 662.
- (47) Šlouf, V.; Fuciman, M.; Dulebo, A.; Kaftan, D.; Koblížek, M.; Frank, H. A.; Polívka, T. Carotenoid charge transfer states and their role in energy transfer processes in LH1–RC complexes from aerobic anoxygenic phototrophs. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 10987–10999.
- (48) Šlouf, V.; Keřan, G.; Litvín, R.; Swainsbury, D. J. K.; Martin, E. C.; Hunter, C. N.; Polívka, T. Carotenoid to bacteriochlorophyll energy transfer in the RC–LH1–PufX complex from *Rhodobacter sphaeroides* containing the extended conjugation ketocarotenoid diketospirilloxanthin. *Photosynth. Res.* **2018**, *135*, 33–43.
- (49) Razjivin, A.; Götze, J.; Lukashov, E.; Kozlovsky, V.; Ashikhmin, A.; Makhneva, Z.; Moskalenko, A.; Lokstein, H.; Paschenko, V. Lack of Excitation Energy Transfer from the Bacteriochlorophyll Soret Band to Carotenoids in Photosynthetic Complexes of Purple Bacteria. *J. Phys. Chem. B* **2021**, *125*, 3538–3545.

(50) Emsley, P.; Cowtan, K. Coot: model-building tools for molecular graphics. *Acta Crystallogr., Sect. D: Struct. Biol.* **2004**, *60*, 2126–2132.

(51) Malhotra, H. C.; Britton, G.; Goodwin, T. W. Occurrence of 1,2-dihydro-carotenoids in *Rhodospseudomonas viridis*. *J. Chem. Soc. D* **1970**, 127–128.

(52) Andreussi, O.; Knecht, S.; Marian, C. M.; Kongsted, J.; Mennucci, B. Carotenoids and Light-Harvesting: From DFT/MRCI to the Tamm–Dancoff Approximation. *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11*, 655–666. 26579601

(53) Srivastava, R. Physicochemical, antioxidant properties of carotenoids and its optoelectronic and interaction studies with chlorophyll pigments. *Sci. Rep.* **2021**, *11*, 18365.

(54) Fuciman, M.; Keşan, G.; LaFountain, A. M.; Frank, H. A.; Polívka, T. Tuning the Spectroscopic Properties of Aryl Carotenoids by Slight Changes in Structure. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 1457–1467. 25558974

Recommended by ACS

Ultrafast Excited-State Dynamics of Carotenoids and the Role of the S_x State

Davide Accomasso, Benedetta Mennucci, *et al.*

JULY 19, 2022
THE JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY LETTERS

READ [↗](#)

Unifying Perspective of the Ultrafast Photodynamics of Orange Carotenoid Proteins from *Synechocystis*: Peril of High-Power Excitation, Existence of Different S^* States, a...

Stanisław Niziński, Michel Sliwa, *et al.*

APRIL 25, 2022
JACS AU

READ [↗](#)

Effects of Detergents on the Spectral Features of B820 Bacteriochlorophyll *a* in Light-Harvesting Complex 3

Yoshitaka Saga and Kohei Hamanishi

AUGUST 10, 2022
ACS OMEGA

READ [↗](#)

Molecular Mechanisms of Activation in the Orange Carotenoid Protein Revealed by Molecular Dynamics

Mattia Bondanza, Benedetta Mennucci, *et al.*

DECEMBER 17, 2020
JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY

READ [↗](#)

Get More Suggestions >