
De fotones a energía: un análisis a nivel de partículas de los mecanismos fotosintéticos

Valeria Paiz



UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA
Facultad de Ciencias y Humanidades



**De fotones a energía: un análisis a nivel de partículas
de los mecanismos fotosintéticos**

Trabajo de graduación en modalidad de tesis presentado por
Valeria Paiz
Para optar al grado académico de Licenciado en Física

Guatemala, 2024

UNIVERSIDAD DEL VALLE DE GUATEMALA
Facultad de Ciencias y Humanidades

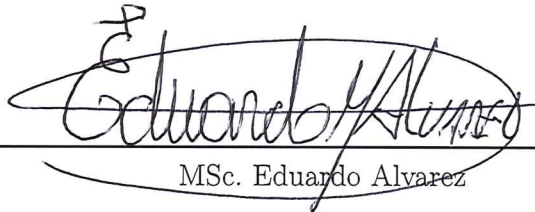


**De fotones a energía: un análisis a nivel de partículas
de los mecanismos fotosintéticos**

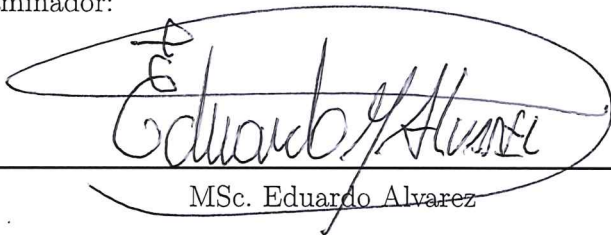
Trabajo de graduación en modalidad de tesis presentado por
Valeria Paiz
Para optar al grado académico de Licenciado en Física


Guatemala, 2024


Vo.Bo.:

(f) 
MSc. Eduardo Alvarez

Tribunal Examinador:

(f) 
MSc. Eduardo Alvarez

(f) 
Lic. Irene Aguilar

(f) 
Dra. Pamela Pennington

Fecha de aprobación: Guatemala, 28 de Novimebre, 2024.

Se define la fotosíntesis como uno de los procesos biológicos más importantes para sostenimiento de vida en la Tierra, que convierte la energía solar en energía química, contribuyendo adicionalmente a la composición de la atmósfera por medio de la producción de oxígeno y el uso de dióxido de carbono. Además, juega un papel significativo para la moderación y protección del cambio climático en torno a la conservación de bosques y vegetación. Sin embargo, en torno al campo de la biofísica, no hay una comprensión concreta acerca del proceso fotosintético desde el punto de vista físico. Por lo tanto, esta tesis tiene como objetivo profundizar el proceso fotosintético desde la perspectiva de la mecánica cuántica y la física de partículas, con el objetivo de avanzar en el conocimiento dentro del campo sobresaliente de la biofísica y la biología cuántica. Se orienta en explicar y describir los mecanismos de absorción de luz, transferencia de energía, y dinámicas de excitones dentro de las estructuras fotosintéticas en el punto de vida detallado de estos procesos a nivel cuántico.

Este estudio también aspira a contribuir significativamente al campo de la biofísica, proporcionando una nueva y profunda comprensión de los mecanismos moleculares que suceden en la fotosíntesis a través de la mecánica cuántica. Con base en esto, la investigación busca ofrecer nuevas perspectivas tanto como teóricas como prácticas sobre este proceso biológico fundamental, con la visión de emplearlo en la educación y futuras investigaciones. Asimismo, se tiene como objetivo desarrollar un nuevo recurso para facilitar la comprensión de conceptos complejos en biofísica, haciéndolo accesible a estudiantes y futuros investigadores. Institucionalmente, se busca reforzar la capacidad en investigación científica y la reputación de la Universidad del Valle de Guatemala, fomentando la colaboración interdisciplinaria y atraer financiamiento externo.

Considero que tengo las competencias necesarias para llevar a cabo este proyecto dado a que he llevado y completado satisfactoriamente todos los cursos requeridos para obtener mi licenciatura en física, incluyendo clases en áreas de mecánica cuántica y mecánica estadística. Además, he llevado clases extracurriculares de biología, abarcando áreas de biología general, genética, microbiología, sistemática y evolución. Esta formación me ha dado una sólida base para comprender los procesos moleculares desde la perspectiva biológica, así como un entendimiento avanzado para integrar estos conocimientos con la física de partículas y la mecánica cuántica.

Esta tesis no solo profundizará el entendimiento de la fotosíntesis desde una perspectiva cuántica, sino que también motiva a seguir con futuras investigaciones en el área de la biofísica. Mediante la explicación y profundización de los procesos de captación de luz, transferencia de energía y coherencia cuántica, además con el análisis del impacto de factores ambientales, esta investigación pretende ser un recurso para la comunidad científica, educativa y social, recalcando la importancia de integrar la mecánica cuántica y la biología en la solución de problemas globales.

Agradecimientos

Quisiera agradecer a la Universidad del Valle por darme la mejor educación y experiencia para la carrera de Física, preparándome para enfrentar retos profesionales con confianza y competencia. También agradezco al Departamento de Física y Biología por siempre mantener mi entusiasmo y pasión a lo largo de mi formación académica, teniendo clases con docentes excepcionales que me ayudaron significativamente a mi crecimiento personal como académico.

Quiero agradecerle a mi asesor de tesis y director de carrera, MSc. Eduardo Álvarez, por su constante apoyo y orientación durante este proceso. Sus consejos a lo largo de estos años y su visión sobre la Física han sido una inspiración constante y quedará influido en mí.

No podría dejar de mencionar el apoyo incondicional de mis papás, quienes han sido mi fortaleza emocional a lo largo de este viaje. Agradezco su confianza en mis capacidades y logros, al igual que su respaldo para que pudiera seguir adelante. Gracias por siempre tener fe en mí y por que llegaré a cumplir mis sueños.

Finalmente, quiero agradecer con todo cariño a mi pareja, Thomas, por ser el que me introdujo a este fascinante mundo de la biofísica, así como su apoyo incondicional tanto emocional como académico. Gracias por siempre mantenerme motivada para seguir explorando y mantenerme curiosa ante nuevos desafíos y conocimientos que me han cambiado como persona y mi vida.

Este logro es también de todos ustedes, y mi gratitud es infinita.

Prefacio	IV
Agradecimientos	V
Lista de figuras	X
Resumen	XI
1. Introducción	1
2. Objetivos	2
2.1. Objetivos generales	2
2.1.1. Objetivo general	2
2.1.2. Específicos	2
2.1.3. Institucionales	3
2.1.4. Hipótesis	3
3. Justificación	4
4. Marco Teórico	5
4.1. Partículas subatómicas	5
4.2. Momento dipolo	6
4.3. Mecánica cuántica	7
4.3.1. Niveles de energía	9
4.3.2. Hamiltoniano	11
4.3.3. Principio de exclusión de Pauli	12
4.3.4. Pozos potenciales	12
4.3.5. Dualidad onda-partícula	14
4.4. Fotosíntesis	16
4.4.1. Procesos fotosintéticos	17
4.4.2. Absorción de luz y transferencia de energía	18
5. Antecedentes	21
6. Alcance	22

7. Métodos de obtención de luz fotosintéticos	23
7.1. Estructura molecular de los pigmentos fotosintéticos y su papel en la absorción de luz	23
7.1.1. Pigmentos	23
7.1.2. Complejos pigmento-proteína	26
7.1.3. Energía total de una clorofila y su entorno utilizando el campo de fuerza AMBER	30
7.2. Interacciones de partículas durante la absorción de luz	33
7.2.1. Pigmentos y sus momentos dipolares	33
7.2.2. Interacciones cuánticas y eficiencia en la recolección de luz	34
7.2.3. Ley de Beer	35
7.2.4. Energía vibracional	38
7.3. Comparación entre organismos fotosintéticos en los mecanismos de absorción de luz	40
7.3.1. Bacterias púrpuras	40
7.3.2. Cianobacterias	41
7.3.3. Plantas y algas verdes	42
8. Transferencia y eficiencia energética en sistemas fotosintéticos	43
8.1. Mecanismos energéticos en sistemas fotosintéticos	43
8.1.1. Por interacción dipolar	43
8.1.2. Tipos de transferencias	45
8.1.3. Túneles cuánticos	49
8.2. Análisis de datos experimentales y modelos teóricos en la transferencia de energía	53
8.3. Mecanismos de transferencia de energía en sistemas naturales y artificiales	54
9. Dinámica de excitones y coherencia cuántica	57
9.1. Excitones	57
9.1.1. Excitones de Frenkel	59
9.1.2. Excitones Moleculares	61
9.1.3. El dímero acoplado excitónicamente	63
9.1.4. Energías de sitios no-equivalentes	66
9.1.5. Excitones y la teoría de Förster generalizada (GFT)	68
9.1.6. Formulación de la GFT	70
9.2. Coherencia cuántica	72
9.2.1. Coherencia y decoherencia en sistemas cuánticos	73
9.2.2. Estados vibrónicos	73
9.2.3. Tipos de Coherencia	74
9.2.4. Decoherencia cuántica	74
9.2.5. Coherencia cuántica y eficiencia de transporte	74
9.3. Dinámica de excitones y coherencia cuántica en la transferencia de energía	75
9.3.1. Migración de electrones	75
9.3.2. Modelo de excitón de Frenkel	77
9.3.3. Efectos de la proteína y el solvente	78
9.3.4. El Sistema relevante	79
9.3.5. El baño	79
9.3.6. Interacción del sistema relevante con el baño	80
9.3.7. Ejemplo de dinámica de excitones: anillo de seis pigmentos	83
9.4. Hallazgos experimentales	84
9.4.1. Evidencia de coherencia cuántica mediante espectroscopía de cco de Fotón bidimensional (2DPE)	84
9.4.2. Dinámicas cuánticas detectadas en complejos FMO mediante 2DES	85
9.4.3. Eficaz en la transferencia de energía en B850 mediante cambios de niveles de excitón cuántico	85

10. Impacto de los factores ambientales en la fotosíntesis	87
10.1. Influencia de los factores ambientales en la fotosíntesis	87
10.1.1. Intensidad de luz	88
10.1.2. Fotoquímica	88
10.1.3. Temperatura	89
10.1.4. Humedad del aire	89
10.1.5. Estrés por metales	89
10.1.6. Morfología de las hojas	90
10.2. Mecanismos de regulación para la protección y optimización de los sistemas fotosintéticos	90
10.2.1. Vías alternativas de transporte de electrones	90
10.2.2. Regulación para alta intensidad de luz	91
10.3. Aplicaciones de la investigación en fotosíntesis	92
10.3.1. Fotosíntesis para el suministro de alimentos	92
10.3.2. Tecnología de conversión de energía solar basado en la fotosíntesis	93
10.3.3. Implicaciones de la fotosíntesis para la exploración espacial humana	94
11. Conclusiones	96
12. Recomendaciones	97
Bibliografía	101
Anexos	102
Lista de símbolos	103

Lista de figuras

1. El modelo estándar incluye las partículas de materia (quarks y leptones), las partículas portadoras de fuerza (bosones) y el bosón de Higgs	6
2. Pozo potencial infinito	13
3. Experimento de la doble rendija de Young	15
4. Diagrama de estructura de cloroplastos	18
5. Espectros de absorción de clorofila <i>a, b</i> y carotenoides	19
6. Espectros de absorción de diferentes tipos de pigmentos	24
7. Estructura molecular de una clorofila <i>a</i>	24
8. Esquema de Fotosistema II (PSII).	26
9. Distribución espacial de los complejos en la membrana tilacoidal.	27
10. Diferentes tipos de estructura donde se muestra las vías de transferencia.	28
11. Asociaciones de LHI-RC.	29
12. Modelos de organización de antenas en las PSU.	30
13. Estructura molecular entre Chl <i>a</i> y Chl <i>b</i>	33
14. Bandas de absorción de diferentes pigmentos	34
15. Curva de decaimiento exponencial	36
16. Estado fundamental (E_0) y estados excitados (E_1 y E_2) de una molécula o átomo.	37
17. Principio de Franck-Condon	39
18. Desplazamiento de Stokes	39
19. Membrana fotosintética de <i>Rhodobacter sphaeroides</i>	41
20. Descripción de ángulos y vectores relevantes para el cálculo del factor de orientación	45
21. Superposición de la banda de absorción (A) de Chl <i>a</i> con la banda de fluorescencia (F) de Chl <i>b</i> (zona sombreada) y de las bandas de absorción de los dos pigmentos	46
22. Tres membranas adyacentes, cada una con un grosor de 4.0 nm, de dos tilacoides separados por un espacio estromal de 3.2 nm con distancia de los espacios intermedios. m = membrana, l = espacio luminal, s = espacio estromal	50
23. Sistema cuántico con potencial de barrera periódica en coordenadas cilíndricas	50
24. Super red con potencial de barrera n veces donde el eje horizontal es la parte axial de el sistema	52
25. Diagramas de energía de bandas de excitones para un excitón molecular con diferentes orientaciones mutuas	61
26. Ejemplo de un excitón molecular	63

27. Modelo basado en un donante (D) y un dímero (moléculas X e Y dispuestas en orientación de cola a cola). El donante está separado por una distancia de R del centro del dímero $X - Y$	68
28. Niveles de conductancia de un metal, semiconductor y fotoconductor	76
29. Molécula de pigmento compuesta por dos subunidades idénticas	80
30. Los potenciales del oscilador armónico correspondientes a los estados fundamental y excitado de una molécula de pigmento con dos subunidades	81
31. Anillo hecho por 6 moléculas de pigmento	83
32. (a) Espectros 2DPE para el organismo alga criptofita marina <i>Rhodomonas</i> cepa CS24 complejo de antena de luz PE545 (294 K) (b) Los círculos en los espectros muestran la ubicación de los picos cruzados	84
33. Espectros 2DES para el complejo FMO a diferentes temperaturas. Las oscilaciones observadas en la posición marcada por un círculo blanco muestran fases y frecuencias similares	85
34. Resultados finales comparando entre los diferentes tres casos	86
35. Curvas de respuesta a la luz para la fotosíntesis	88
36. Curvas de respuesta a la temperatura para la fotosíntesis	89

Este trabajo de graduación tuvo como objetivo describir cómo la mecánica cuántica juega un papel importante en la alta eficiencia de transferencia de energía en los sistemas fotosintéticos en organismos. Se describió el procedimiento desde la absorción de fotones hasta la transferencia electrónica hasta generar energía química a nivel cuántico. Se explicaron temas como el entrelazamiento y coherencia cuántica, y cómo estos tienen una gran relación ante la dinámica de transferencia de energía en la fotosíntesis. Además, se pudo demostrar que los excitones, partículas cuánticas que facilitan el transporte de energía, son esenciales para poder entender la gran eficiencia fotosintética que estos organismos llegan a tener para transportar fotones de un lugar a otro.

Asimismo, la investigación abarcó modelos teóricos. En el caso de absorción se abarcó la ley de Beer, que ayuda a explicar la absorbancia de un fotón en el cloroplasto, así como su intensidad. También se abarcaron modelos como el excitón de Frenkel y la teoría generalizada de Förster, que ayudaron a explicar la dinámica excitónica y la coherencia cuántica dentro de estos sistemas. Estos mismos modelos fueron luego corroborados mediante experimentos como la espectroscopia cuántica; lo cual luego se podrían llegar a utilizar para diseñar innovaciones tecnológicas como sistemas fotosintéticos artificiales o energía solar renovable. Se discutió incluso los efectos de factores ambientales como la luz y la temperatura en la eficiencia de la fotosíntesis y cómo estos organismos llegan a tener diferentes mecanismos para regular estos efectos.

Este trabajo de graduación tiene como objetivo institucional impulsar y motivar nuevas investigaciones e integración de física cuántica y biología en la Universidad del Valle de Guatemala. Asimismo va a reforzar la reputación científica, creando colaboraciones interdisciplinarias y ampliando el conocimiento de biofísica en la universidad. Además, este trabajo impulsa a que se hagan nuevas investigaciones para futuras innovaciones tecnológicas, como mejoras en la conversión de energía solar o fotosíntesis artificial.

La fotosíntesis, que abunda en plantas, algas y bacterias, es posiblemente una de las interacciones fundamentales más importantes en la Tierra. La fotosíntesis es el proceso en el que la energía de la luz solar se convierte en energía química. En este proceso, la energía solar construye moléculas de glucosa a partir de agua y dióxido de carbono, y libera como subproducto oxígeno. Estas moléculas de glucosa proporcionan energía y carbono orgánico, dos recursos cruciales para mantener vida en la Tierra [1]. La fotosíntesis adicionalmente afecta la composición de la atmósfera terrestre. Esto se da dado a que la mayoría de los organismos fotosintéticos generan gas oxígeno como subproducto, y más de mil millones de años que bacterias similares a las cianobacterias liberan gradualmente oxígeno en la atmósfera de la Tierra, enriqueciéndola de oxígeno a medida que pasan los años. Es así que también los organismos fotosintéticos eliminan grandes cantidades de dióxido de carbono de la atmósfera para construir moléculas orgánicas. Sin embargo, actualmente los niveles atmosféricos han incrementado de temperatura causando cambios climáticos. Es importante preservar bosques y otras extensiones de vegetación para combatir el aumento en los niveles de dióxido de carbono.

Los organismos fotosintéticos capturan luz utilizando redes de cromóforos que absorben la luz y canalizan la energía solar hacia un centro de reacción donde ocurre la separación de cargas. Un cromóforo es una molécula que absorbe luz en una longitud de onda particular y emite color como resultado. Muchas moléculas en la naturaleza son cromóforos, incluyendo la clorofila que es la molécula responsable de los colores verdes en hojas de las plantas. Ciertas modificaciones de la clorofila ocurren entre las plantas y otros organismos fotosintéticos. Todos los organismos autótrofos tienen clorofila a. La clorofila a absorbe energía de longitudes de onda violeta-azul y rojo-anaranjado [1]. El crecimiento fotosintético ocurre a través de la conversión de excitaciones moleculares en energía química en forma de adenosín trifosfato (ATP). La energía de la luz solar inicia el proceso creando un 'excitón', un par de electrones y huecos, que viaja al centro de reacción. Procesos secundarios rápidos evitan la recombinación del par iónico y desencadenan la liberación de protones que primero se transfieren a través de la membrana y finalmente resultan en la producción de ATP, también llamada "la molécula de la vida".

2.1. Objetivos generales

2.1.1. Objetivo general

Explorar y profundizar en la aplicación de los principios de la mecánica cuántica y la física de partículas en procesos biológicos, con un enfoque particular en la fotosíntesis, para fomentar la investigación interdisciplinaria y el desarrollo de metodologías educativas en biofísica.

2.1.2. Específicos

1. Ampliar el conocimiento en el campo de biología cuántica
 - a) Contribuir a la comprensión e investigación de los principios de la mecánica cuántica y la física de partículas en torno a los procesos biológicos, específicamente a la fotosíntesis.
 - b) Proporcionar puntos de vista prácticos y teóricos sobre los mecanismos de absorción de luz y transferencia de energía en sistemas fotosintéticos.
2. Incrementar la motivación de investigación en el área de biofísica
 - a) Fomentar la investigación aplicando conceptos de física de partículas a fenómenos biológicos.
 - b) Incentivar colaboración en investigación entre físicos y biólogos.
3. Proporcionar y educar nuevos temas a futuros científicos.
 - a) Conceder un recurso para estudiantes y académicos interesados en la intersección de la física de partículas y la biología.
 - b) Desarrollar metodologías educativas que se puedan utilizar en la educación universitaria para enseñar conceptos complejos e introductorios en el área de biofísica, específicamente para estudiantes de cuarto año de Física o Biología.

2.1.3. Institucionales

1. Fortalecer las capacidades y reputación de investigación
 - a) Incrementar la contribución de la Universidad del Valle de Guatemala al conocimiento científico mediante investigaciones adicionales en los campos de la física, biología y biofísica.
 - b) Posicionar a la Universidad del Valle de Guatemala como un representante clave en el impulso de los avances científicos en biofísica.
 - c) Realizar aportaciones únicas y significativas en el campo de la biofísica, cuyos resultados sean publicados y reconocidos bajo la Universidad del Valle de Guatemala.
 - d) Adicionar el perfil de la Universidad del Valle de Guatemala en investigación de biofísica, aumentando su reconocimiento en la comunidad científica.
2. Promover la colaboración dentro de la facultad
 - a) Fomentar la colaboración interdisciplinaria entre los departamentos de Física y Biología de la Universidad del Valle de Guatemala, a través de proyectos de investigación conjunta.

2.1.4. Hipótesis

1. La mecánica cuántica llega a explicar la alta eficiencia de transferencia de energía en procesos fotosintéticos a través de diferentes organismos fotosintéticos.
2. El entrelazamiento cuántico contribuye a la transferencia rápida y eficiente de electrones dentro de los centros de reacción en complejos fotosintéticos, facilitando la conversión de energía luminosa en energía química

La mecánica cuántica es la teoría fundamental que describe el comportamiento de las partículas subatómicas, los átomos, las moléculas y ensamblajes moleculares, principalmente. Trabaja en escalas de nanómetros y está en la base de procesos vitales, un ejemplo es el proceso de fotosíntesis. Es así que esta investigación busca profundizar la comprensión de este proceso biológico fundamental a través del lente de la física de partículas y la mecánica cuántica.

Esta investigación tiene el objetivo de avanzar el conocimiento en el campo nuevo de la biofísica, especialmente de la biología cuántica, con un enfoque en la fotosíntesis. Al definir los principios de la mecánica cuántica y la física de partículas se aplican a los sistemas biológicos, este estudio pretende explicar sobre los mecanismos de absorción de luz, transferencia de energía y dinámicas de excitones dentro de las estructuras fotosintéticas. Desde una perspectiva educativa, esta tesis sirve como un recurso integral para futuros investigadores y estudiantes en la unión de la física de partículas y la biología. Su objetivo es desarrollar materiales y metodologías educativas que simplifiquen conceptos complejos, haciéndolos accesibles a un público más amplio. Institucionalmente, el estudio busca fortalecer las capacidades de investigación y la reputación de la Universidad del Valle de Guatemala como líder en investigación biofísica. Pretende fomentar asociaciones dentro de la institución y atraer financiación externa, promoviendo así la colaboración interdisciplinaria y mejorar la posición de la universidad en la comunidad científica global.

Los capítulos se centran en complejos de captación de luz fotosintética, mecanismos de transferencia de energía, el papel de la coherencia cuántica y las dinámicas de excitones, y el impacto de los factores ambientales en la fotosíntesis. Cada una de estas áreas se explora a profundidad, proporcionando perspectivas empíricas y teóricas sobre el funcionamiento de los sistemas fotosintéticos.

En conclusión, esta tesis no solo contribuye al entendimiento científico de la fotosíntesis a nivel de partículas, sino también plantea posibles aplicaciones y direcciones para investigaciones futuras. Esta subraya la importancia de tales estudios en el contexto más amplio de abordar desafíos globales como el cambio climático y la búsqueda de fuentes de energía renovables.

Como describe Schrödinger en su libro *¿Qué es la vida?*, la mecánica cuántica es importante para entender a los seres vivos y sus procesos celulares. Esto es dado a nuestra comprensión de los procesos moleculares y biológicos, y cómo estos son efectos cuánticos que crean brechas energéticas significativas entre distintos estados en los sistemas químicos. El aplicar estas brechas de energía a los niveles de energía ayudan a que los seres vivos capturen y almacenen la energía originalmente del sol mediante fotones, y visualicen el mundo que les rodea a través de reacciones químicas impulsadas ópticamente [2].

4.1. Partículas subatómicas

El modelo estándar de la física de partículas es la teoría más conocida para describir los bloques de construcción más básicos del universo. En esta teoría, estos bloques se pueden partir en dos grupos: los fermiones y bosones. Los fermiones son las partículas que constituyen la materia y estas igualmente se dividen en dos categorías: los quarks y leptones. Los quarks son aquellas partículas que constituyen los protones y neutrones, los leptones incluyen a los electrones, unidos formando la materia. Los bosones son conocidos como las partículas portadoras de fuerza, que influyen en los quarks y leptones [3].

Tanto los quarks como los leptones constan de seis partículas; estas partículas están relacionadas en pares o también conocidas como “generaciones”. En la primera generación se encuentran las partículas más ligeras y estables; las partículas que son más pesadas y menos estables pertenecen a la segunda o tercera generación. En cuanto las tres generaciones de los seis quarks, se encuentra en la primera generación, el quark *arriba* y el quark *abajo*; la segunda generación es el quark *encanto* y el quark *extraño*; finalmente la tercera generación se encuentra el quark *cima* y el quark *fondo*. Los seis leptones están organizados similarmente en tres generaciones: el electrón y el neutrino del electrón; el muón y el neutrino del muón; y el tau y el neutrino del tau (Figura 1) [4].

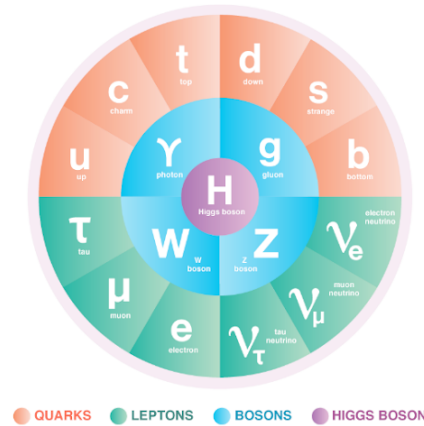


Figura 1: El modelo estándar incluye las partículas de materia (quarks y leptones), las partículas portadoras de fuerza (bosones) y el bosón de Higgs

Además, el modelo estándar explica tres de las cuatro fuerzas fundamentales que gobiernan el universo: el electromagnetismo, la fuerza fuerte y la fuerza débil. La fuerza electromagnética involucra fotones y su interacción de campos eléctricos y magnéticos. La fuerza fuerte es la fuerza que une el núcleo de un átomo para hacerlo estable. Finalmente, la fuerza débil causa reacciones nucleares. La única fuerza que no se ha llegado a explicar utilizando el modelo estándar es la gravedad [3].

A diferencia de los leptones, los quarks tienen una carga que se conoce como “color”. Esta carga significa que los quarks pueden llegar a interactuar con los gluones a través de la fuerza fuerte. Los leptones y quarks, sin embargo, sí pueden interactuar en ambas fuerzas electromagnéticas o débiles [4].

Entrando más a detalle, se sabe que cargas iguales causan una fuerza de repulsión. Por lo tanto, en el núcleo del átomo se encuentra una gran fuerza de repulsión entre los protones. Sin embargo, la fuerza fuerte impide y supera esta fuerza y mantiene unido al núcleo. Es así que la energía neta asociada con el equilibrio de la fuerza y la fuerte de repulsión se conoce como la energía de enlace. Es así que los electrones se mantienen orbitando el núcleo, porque existe un campo electromagnético de interacción entre carga positiva de los protones y la carga negativa de los electrones [5].

Un átomo es estable cuando la energía de enlace es suficientemente alta para mantener unido al núcleo. Es así que se le llama a un átomo inestable cuando la energía de enlace no es lo suficientemente fuerte para mantener unido el núcleo, lo cual llegan a ser átomos radiactivos, lo cual pierden neutrones o protones para llegar a tratar de ser estables [5].

Un átomo llega a tener diferentes capas de energía, donde los electrones orbitan. La capa más externa se le conoce como la capa de valencia, conteniendo electrones de valencia. Cuando estos electrones obtienen suficiente energía de alguna fuerza externa, pueden separarse del átomo original y llegar a ser electrones libres [5]. Los átomos con pocos electrones en su capa de valencia llegan a tener más electrones libres porque estos están ligados al núcleo más débilmente.

4.2. Momento dipolo

Un momento dipolar sucede cuando átomos dentro de una molécula comparten electrones desigualmente. Específicamente, es cuando un átomo es más electronegativo que otro, lo que causa que este átomo atraiga con más fuerza el par de electrones compartido; igualmente sucede cuando un

átomo tiene un par solitario de electrones. Cuando mayor es la diferencia en electronegatividad, mayor es el momento dipolar. Igualmente a la distancia entre la separación de cargas. El momento dipolar es una medida de la polaridad de la molécula.

Un ejemplo es la molécula de agua, que está compuesta por un átomo de oxígeno y dos de hidrógeno. Aquí, las diferencias en la electronegatividad y los electrones solitarios le dan al oxígeno una carga parcial negativa y a cada hidrógeno una carga parcial positiva [6].

Ahora en torno de la polaridad de una molécula, es cuando un extremo tiene una carga eléctrica positiva y el extremo negativo. Esto se debe ya sea a su disposición o forma geométrica de los átomos. Consecuentemente, el extremo con carga positiva de una molécula atraerá al extremo negativo de otra molécula, esta atracción es lo que se conoce como una interacción dipolo-dipolo [6].

El tamaño de un dipolo se mide por su momento dipolar (μ) y se puede calcular con la ecuación:

$$\vec{\mu} = \sum_i q_i \vec{r}_i \quad (1)$$

Donde $\vec{\mu}$ es el vector del momento dipolo, q_i es la magnitud de la i carga y \vec{r}_i es el vector que representa la posición de la i carga [6].

La forma de una molécula y la polaridad de sus enlaces determinan la polaridad general de esta molécula. Es decir, si una molécula contiene enlaces polares esto no significa que esta tenga una polaridad general; una molécula puede no tener ninguna polaridad general, dependiendo de su forma. Si los centros se encuentran en el mismo punto de espacio, la molécula no tiene polaridad general y, en sí, no es polar. Es decir, si una molécula es simétrica, la molécula no será polar, dado a que los vectores del momento dipolar en cada molécula se cancelan entre sí. La molécula sólo puede ser polar si la estructura de esa molécula no es simétrica [6].

Un ejemplo de este caso es el dióxido de carbono, ya que es una molécula lineal y el carbono central tiene una carga neta positiva y los dos átomos de oxígeno tienen carga neta negativa. Sin embargo, dado a que la molécula es lineal, estos dos dipolos de enlace se cancelan entre sí, teniendo un momento dipolar cero.

4.3. Mecánica cuántica

La mecánica cuántica se puede definir como el estudio de la física en escala de partículas, lo que incluye la aplicación a ciertos sistemas macroscópicos. El término “cuántico” se refiere a que existen ciertas cantidades que solo asumen valores discretos [7].

Al principio, Planck y Einstein introdujeron la idea que la radiación demuestra comportamiento como una partícula. Sin embargo en 1923, de Broglie propuso que la materia también puede comportarse como ondas. Estas ondas contienen una longitud de onda en relación con su momento utilizando la constante de Planck [8]. La constante de Planck, h , define la naturaleza cuántica de la energía y relaciona la energía de un fotón con su frecuencia, siendo 6.626×10^{-34} J.s. Es así que Erwin Schrödinger desarrolló la mecánica cuántica basada en ondas, introduciendo una ecuación de onda, que describe el comportamiento de las ondas en espacio y tiempo [7].

Se empieza con la expresión clásica no relativista para la energía de una partícula, que es la suma de las energías cinética y potencial. Se asume que la energía potencial es una función solo de x .

$$E = K + V = \frac{1}{2}mv^2 + V(x) = \frac{p^2}{2m} + V(x) \quad (2)$$

Dado a que $E = \hbar\omega$ y $p = \hbar k$, esto llega a la expresión de energía como

$$\hbar\omega = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V(x) \quad (3)$$

Si se tiene una onda con frecuencia ω y número de onda k , esta se puede expresar como

$$\psi(x, t) = Ae^{i(kx - \omega t)} \quad (4)$$

siguiendo la convención de anteponer un signo negativo a ωt [7]. Por lo que se nota que

$$\frac{\partial\psi}{\partial t} = -i\omega\psi \implies \omega\psi = i\frac{\partial\psi}{\partial t}, \quad (5)$$

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} = -k^2\psi \implies k^2\psi = -\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}. \quad (6)$$

Al multiplicar la ecuación de energía [2] por ψ y utilizando las relaciones anteriores se obtiene la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo.

$$i\hbar\frac{\partial\psi(x, t)}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi(x, t)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x, t) \quad (7)$$

Reproduciendo los argumentos x y t , la ecuación asume la forma específica conocida como la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.

$$E\psi(x) = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi(x)}{\partial x^2} + V(x)\psi(x) \quad (8)$$

Esta ecuación es más restrictiva dado a que supone que la onda posee una energía definida, aunque una partícula puede estar en un estado de superposición de diferentes estados con energías definidas [7].

La función de onda describe la información del sistema de manera probabilística, haciendo que no dependa del momento de la partícula. La mecánica cuántica en sí solo predice la probabilidad de los resultados entre coordenadas y momentos de la partícula, calculable a partir de la función de onda. La probabilidad de encontrar la partícula en un intervalo $x \rightarrow x + dx$ se expresa como

$$|\psi(x, t)|^2 \quad (9)$$

representando una densidad de probabilidad. Por lo tanto, la suma total de probabilidades a lo largo del eje real deber ser igual a uno,

$$\|\psi\|^2 = \int dx |\psi(x, t)|^2 = 1 \quad (10)$$

Los vectores de estado pueden combinarse linealmente para obtener nuevos estados cuánticos. Si ψ_1 y ψ_2 son estados cuánticos,

$$\psi(x, t) = c_1\psi_1(x, t) + c_2\psi_2(x, t) \quad , \quad c_1, c_2 \in \mathbb{C} \quad (11)$$

entonces una combinación lineal de estos es también un estado posible del sistema, siempre que $\langle\psi|\psi\rangle$ sea válido. En términos matemáticos, el espacio de posibles estados cuánticos se denomina un espacio vectorial [7]. Esta combinación o superposición de estados constituyen el espacio de Hilbert (contiene todos los estados posibles en el sistema) escrito como,

$$|\psi\rangle = \sum_i c_i |\psi_i\rangle \quad (12)$$

donde cada estado ortogonal normalizado $|\psi_i\rangle$ en la superposición está puesto por un número complejo c_i [8].

Al extender el principio de superposición, se llega a la idea de entrelazamiento cuántico. El entrelazamiento se refiere a una correlación no clásica entre dos objetos o partículas [9]. Si un fotón pasa por un cristal no lineal, este puede llegar a convertirse con cierta probabilidad en dos fotones de menor energía. Las polarizaciones de los dos fotones están entonces cuánticamente entrelazadas. Es decir, ninguno de los dos fotones emergentes tiene una polarización bien definida antes de ser medido, pero cuando los dos cuantos de luz están entrelazados en polarización, se puede predecir antes y con certeza que la polarización de ambos siempre será ortogonal entre sí.

La importancia del entrelazamiento cuántico es que ya no nos permite describir una partícula sin la otra. Su polarización individual no está definida hasta que se realiza una medición definitiva. Cada medición individual se encontrará una respuesta aleatoria para cada fotón individual, pero si estas son comparadas con las propiedades de los cuantos apareados, siempre estarán correlacionados [9].

La mayoría de partículas poseen un giro, es decir, un momento angular que no está relacionado con ningún movimiento mecánico. Los giros también pueden superponerse de dos o más estados mutuamente excluyentes. A pesar de ser una propiedad puramente cuántica, el giro también es a menudo responsable del magnetismo en sistemas biológicos a nivel molecular [9].

4.3.1. Niveles de energía

Todos los componentes que nos rodean están hechos de partículas que se mueven y reaccionan entre sí. Cada elemento está determinado por átomos idénticos con pesos atómicos determinados. Es así que las moléculas en compuestos están hechas por un número definido de átomos de cada uno de los elementos necesarios que hacen la molécula. Asimismo, los átomos tienen una estructura nuclear, donde toda su carga positiva se encuentra en su núcleo y donde la mayoría de su masa está concentrada. Los electrones del átomo viajan en órbitas circulares alrededor del núcleo, con cada órbita más lejos del núcleo que la anterior. Los electrones que se encuentran en la órbita más lejana están más débilmente unidos al átomo que los electrones en las órbitas más internas. Es importante saber que solo un número limitado de electrones puede estar en cada órbita [10].

Se define la energía de ionización como la energía que se requiere para que un átomo que se encuentra en su estado fundamental debe absorber para remover un electrón en su órbita. Cuanto más unido está un electrón al átomo, mayor será su energía de ionización y así menor su energía cinética. Es así que si un átomo tiene más de un electrón y cada electrón tiene diferentes energías, entonces para una frecuencia de luz dada, los electrones son expulsados con diferentes energías cinéticas. Por lo tanto, se llega a la conclusión que la energía de los electrones en un átomo debe estar restringida

por ciertos niveles de energía [10].

El primer nivel de energía requiere la mayor energía para remover un electrón dado que los electrones que se encuentran en este nivel son los que están más cercanos al núcleo del átomo y, por lo tanto, son los que experimentan una atracción más fuerte hacia los protones cercanos [11].

Esto nos lleva a dos conclusiones importantes:

1. El electrón de un átomo sólo contiene ciertas energías que corresponden a la órbita o estado en el que se encuentran.
2. La energía de un estado u órbita se puede caracterizar por un número cuántico entero ($n = 1, 2, 3, \dots$) que determina su energía.

Sin embargo, es importante aclarar que las energías de ionización no describen lo que sucede si un electrón cambia su energía en un átomo. Una manera que se pueda medir esto es por el “espectro” de un átomo, que contiene la frecuencias de luz emitidas por el átomo. Funciona de la siguiente manera: si se pasa una luz emitida por la muestra de un elemento (e.g. gas hidrógeno) a través de un prisma, se llega a esperar colores como en un arcoíris, cada uno con una frecuencia correspondiente (cada color visible representa una frecuencia diferente). La imagen resultante de colores es lo que se le llama el espectro del átomo. Sin embargo, también se emiten otras frecuencias de luz que son invisibles para el ojo humano, la cual su observación y análisis puede predecirse por la ecuación de Rydberg:

$$\nu = R \times \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) \quad (13)$$

donde R es la constante de Rydberg, n y m son enteros ($1, 2, 3, \dots$). Cada n y m predicen una única frecuencia observada en el espectro de cualquier átomo. Todas las frecuencias específicas de luz emitidas son características de cada átomo. Por lo tanto, el espectro de cada elemento es único [10].

Todas las formas de radiación electromagnética viajan como una onda oscilante, con un componente de campo eléctrico perpendicular a un componente de campo magnético. El tipo de radiación se puede caracterizar por su “longitud de onda” definida como λ , que es la distancia entre dos picos adyacentes en la onda. Por ejemplo, la radiación de microondas tiene longitudes de onda en el rango de aproximadamente 1 mm a alrededor de 30 cm, mientras que la radiación de rayos X tiene longitudes de onda en el rango de 0.01 a 10 nanómetros. La radiación visible para el ojo humano tiene longitudes de onda en el rango muy estrecho de aproximadamente 380 a 750 nanómetros [10]. Igualmente la radiación puede caracterizarse por su frecuencia, que es el número de picos en la onda que pasa por punto en el espacio por segundo, definida como ν . La velocidad a la que viaja la luz en el vacío es la misma para todas las formas de radiación electromagnética, $c = 3.00 \times 10^8$ m/s. Así pues, se relaciona la frecuencia de la luz con la longitud de onda de la luz mediante la ecuación:

$$\lambda(m) \times \nu(s^{-1}) = c \left(\frac{m}{s} \right) \quad (14)$$

[10]

Como ya se ha discutido, la radiación emitida por un átomo describe las cantidades de energía que puede llegar a liberar un átomo. Además, cada tipo de radiación electromagnética tiene fotones que viajan a una longitud de onda (λ) particular, lo cual se relacionan a la rapidez con la que los fotones vibran. Por lo tanto, cuanto más larga es la longitud de onda, menor energía transportan los fotones, y los fotones que viajan en ondas cortas y ajustadas transportan la mayor energía. Las ondas de mayor energía pueden penetrar tejidos y dañar células y ADN, explicando por qué tanto

los rayos X como los rayos UV pueden ser dañinos para los organismos vivos [11].

Al incidir un rayo de luz sobre una superficie metálica, se observa que los electrones son expulsados, fenómeno conocido como el *efecto fotoeléctrico*. Este proceso permite la generación de corriente eléctrica. Se sabe, para liberar un electrón del metal, la luz incidente debe proporcionar suficiente energía para vencer la atracción de los núcleos positivos del material a los electrones. Dado esto, se concluye que la energía de la luz esta suministrada en "paquetes" de energía constantes, la cual llamamos fotones. La intensidad de la luz es proporcional al número de estos paquetes y la energía de cada fotón es proporcional a la frecuencia de la luz. Aunque aumentar la intensidad de la luz aumenta la energía total de la luz, no aumenta la energía de un fotón individual. Por lo tanto, si la frecuencia de la luz es demasiado baja, la energía del fotón es demasiado baja para expulsar un electrón. La cantidad de energía en cada fotón se da por la ecuación de Einstein,

$$E = h\nu \quad (15)$$

donde h es la constante de Planck [10].

4.3.2. Hamiltoniano

Se conoce como el hamiltoniano a la energía total de un sistema (energía cinética más energía potencial):

$$H(x, p) = \frac{p^2}{2m} + V(x) \quad (16)$$

Por lo que su operador correspondiente se obtiene al sustituir $p \rightarrow \frac{\hbar}{i} \frac{d}{dx}$:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x) \quad (17)$$

Es así entonces que la ecuación de Schrödinger independiente al tiempo es conocida como

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (18)$$

lo cual su valor esperado de la energía es

$$\langle H \rangle = \int \psi^* \hat{H} \psi dx = E \int |\psi|^2 dx = E. \quad (19)$$

Además,

$$\hat{H}^2 \psi = \hat{H}(\hat{H}\psi) = \hat{H}(E\psi) = E(\hat{H}\psi) = E^2 \psi, \quad (20)$$

y, por lo tanto,

$$\langle H^2 \rangle = \int \psi^* \hat{H}^2 \psi dx = E^2 \int |\psi|^2 dx = E^2 \quad (21)$$

su desviación estándar está dada por

$$\sigma_H^2 = \langle H^2 \rangle - \langle H \rangle^2 = E^2 - E^2 = 0. \quad (22)$$

4.3.3. Principio de exclusión de Pauli

Un parámetro esencial para la clasificación de partículas es su “espín” o momento angular intrínseco. Por lo que se tiene el principio de exclusión de Pauli, que establece que en un átomo o molécula, no pueden existir dos electrones con los mismos cuatro números cuánticos: n , l , m_l y m_s [12].

En un átomo, un electrón puede ser definido por estos cuatro números cuánticos. Estos números cuánticos describen el estado del electrón, como su capa electrónica, forma de su orbital, la orientación, número de orbitales y espín [12].

1. n es el número cuántico principal, lo cual define la energía de un estado u órbita.
2. l define el momento angular orbital y la forma del orbital
3. m_l es el número cuántico magnético, y define el número de orbitales y su orientación.
4. m_s define el número cuántico de espín y la dirección del espín del electrón.

Entonces, el principio de Pauli explica que cada electrón debe de estar en su propio estado único, también conocido como su estado singlete. Como un orbital puede únicamente tener dos electrones máximo, entonces los dos electrones tienen que tener diferentes espines, específicamente espines opuestos. Esto significa que un electrón tiene que tener un espín hacia arriba y el otro hacia abajo [6]. Este principio aplica a cualquier partícula que su espín sea semi-entero, los fermiones. No se aplica a partículas con espín enteros, como los bosones.

4.3.4. Pozos potenciales

Para resolver la función de onda $\psi(x)$ en la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (7), se necesita el valor de la energía potencial $V(x)$. Cada función particular conlleva diferentes conclusiones o soluciones.

La primera situación es cuando se tiene un potencial constante, $V(x) = V_0$ en una región dada. Entonces si sustituimos

$$\psi(x) = Ae^{ikx} \quad (23)$$

en (7), obtenemos el resultado

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + V_0 \implies k = \sqrt{\frac{2m(E - V_0)}{\hbar^2}}. \quad (24)$$

Esto da que k es una constante. Asimismo dependiendo de la relación entre E y V_0 se encuentra si su naturaleza es real o imaginaria. Si $E > V_0$, entonces k es real, por lo que se tiene soluciones oscilatorias [7].

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \tag{25}$$

Sin embargo, si $E < V_0$, entonces k es imaginario, por lo que se tiene soluciones que crecen o decrecen exponencialmente. Sea

$$\kappa = |k| = \sqrt{2m(V_0 - E)}/\hbar \tag{26}$$

Entonces, $\psi(x)$ es simplificada a

$$\psi(x) = Ae^{\kappa x} + Be^{-\kappa x} \tag{27}$$

Se puede observar que $\psi(x)$ puede que sea distinto de cero en una región donde $E < V_0$, debido a que $\psi(x)$ se define como la amplitud de probabilidad, lo cual implica que es posible tener una partícula con $E < V_0$.

En conclusión, la función de onda completa (esto incluye la dependencia temporal) para una partícula con un valor específico de E es

$$\psi(x, t) = e^{-i\omega t}\psi(x) = e^{-\frac{iEt}{\hbar}}\psi(x) \tag{28}$$

Ahora considerando la siguiente situación,

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{para } 0 \leq x \leq L \\ \infty & \text{para } x < 0 \text{ o } x > L \end{cases} \tag{29}$$

Este tipo de escenario se le conoce como un *pozo potencial infinito* (Figura 2), donde la energía de la partícula es mayor que la barrera de energía potencial, haciendo que la partícula escape del pozo. Esta situación puede conllevar al fenómeno conocido como el *túnel cuántico* [7].

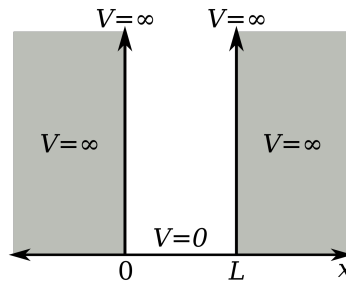


Figura 2: Pozo potencial infinito

En este problema la partícula puede moverse libremente dentro de la región. Sin embargo, la partícula tiene cero probabilidad de salir de la región, se mantiene únicamente en la región. Por lo que se tiene $\psi(x) = 0$ fuera de la región o, también conocida como, caja. Por eso mismo, la partícula tiene cero probabilidades de ser encontrada en la región $0 \leq x \leq L$ como igualmente se puede

observar en la figura, que la partícula tendría que escalar la “pared” infinitamente alto de la caja (región) [7].

Entonces se asume que $E > 0$, dado el caso que $E < 0$ hace que $E < V_0$ sea en todas partes, lo cual no es posible como se ha mencionado anteriormente. Por lo tanto, se tiene que $V(x) = 0$ dentro del pozo. Esto implica que es un caso donde el potencial es constante. Es así que se tiene la solución oscilatoria ya que $E > 0$. Esto puede se puede simplificar utilizando funciones trigonométricas como

$$\psi(x) = A \cos(kx) + B \sin(kx), \text{ donde } E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Rightarrow k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar}} \quad (30)$$

Ahora se supondrá que $\psi(x)$ es continua en los límites $x = 0$ y $x = L$. Dado a que $\psi(x) = 0$ fuera de la caja, la continuidad de $\psi(x)$ en $x = 0$ da

$$A \cos(0) + B \sin(0) = 0 \Rightarrow A = 0. \quad (31)$$

Y así la continuidad en $x = L$ es

$$B \sin(kL) = 0 \Rightarrow kL = n\pi. \quad (32)$$

Si n es un entero, entonces tenemos $k = n\pi/L$. Por lo tanto, la solución completa es dada como

$$\psi(x, t) = B e^{-\frac{iEt}{\hbar}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \quad \text{donde} \quad E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} = \frac{n^2 \pi^2 \hbar^2}{2mL^2} \quad (33)$$

Se puede observar mediante estas soluciones que las energías están cuantizadas. Como se mencionó en la sección anterior, la energía solo puede tomar valores discretos y definidas por el entero n . Ahora, dado a que $E \propto \omega = \left(\frac{\hbar^2}{2m}\right) k^2 \propto n^2$, la brecha entre las energías crece a medida que n aumenta [7].

En el caso del pozo infinito, se observó discreción en sus energías dado a que se necesita un número integral de medias longitudes de onda para ajustarse dentro del pozo. Esto se puede llegar a llamar como si la partícula está *atrapada* en el pozo.

Otro escenario que se tiene que tomar en cuenta es cuando la energía cinética de la partícula es mayor que la barrera o pozo de energía potencial. Este caso se llega a llamar el estado no ligado, donde la partícula puede escapar del pozo ya que su energía cinética es mucho mayor para superar la energía de la barrera. A diferencia en la física clásica, en la mecánica cuántica una partícula que se encuentra en un estado no ligado la partícula exhibe el fenómeno de *túnel* (en comparación con la mecánica clásica que simplemente sería escapar la barrera) [7].

4.3.5. Dualidad onda-partícula

Isaac Newton demostró en el siglo XVII que, al igual que las ondas, los haces de luz pueden difractar e interferir entre sí al pasar una luz blanco a través de un prisma, causando que se difractan siete colores diferentes y luego juntarlas con un segundo prisma para producir la luz blanca de nuevo.

En 1802, su teoría fue confirmada por el experimento de la doble rendija de Young (Figura 3), donde un haz de luz se envió a través de dos pequeñas aperturas vecinas (rendija) en una pared y está se dispersara detrás de la rendija. Al hacer esto, se observó un patrón de franjas exhibía mínimos oscuros en varias posiciones de la pantalla, que incluso se exponían más brillantes si fue solo una sola rendija. Estos resultados fueron basados en el fenómeno de la superposición e interferencia de ondas electromagnéticas con fases relativas definidas. El experimento de Young se convirtió en la conexión de física clásica con física cuántica cuando se relaciona el campo óptico al nivel de fotones, que siempre se detectan como paquetes de energía $E = hv$. El comportamiento de los fotones y su procesamiento a su detección es lo que origina la dualidad onda-partícula y que son incompatibles con el razonamiento clásico. Aquí, se relaciona la frecuencia de la onda electromagnética con la energía E de cada fotón individual a través de la constante de acción de Planck h [9].

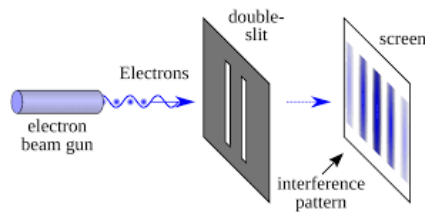


Figura 3: Experimento de la doble rendija de Young

En 1924, Broglie teorizó que todos los objetos que están en movimiento tienen propiedades ondulatorias. Para confirmarlo, combinó la constante de Planck h y el momento lineal:

$$E = hv = \frac{hc}{\lambda} \quad (34)$$

Al aislar λ

$$\lambda = \frac{hc}{E} \quad (35)$$

si utilizamos el momentum lineal

$$p = \frac{E}{c} = mv \quad (36)$$

donde p es el momento, m su masa y v es la velocidad del objeto, entonces

$$E = mvc \quad (37)$$

Si se substituye esto en ecuación (27)

$$\lambda = \frac{hc}{mvc} = \frac{h}{mv} \quad (38)$$

El resultado final postuló que todo objeto que está en movimiento con masa tendrá una longitud de onda. Este valor se llegó a llamar la longitud de onda de de Broglie. Sin embargo, es importante aclarar que estas longitud de onda solo se pueden observar con objetos que tengan una masa muy pequeña, dado a que el valor de h es bastante pequeña (6.626×10^{-34} Js) para considerar algún cambio con una mayor masa, cualquier objeto que tenga una masa entonces tendrá una longitud de onda cercana a cero [10].

A comparación de una partícula, un movimiento ondulatorio no tiene una posición definida en un solo punto en el espacio. Por el contrario, para un particular se puede encontrar su ubicación y posición precisa. Dado la dualidad de onda-partícula, se tiene que concluir que si un electrón viaja como una onda, no se determina su ubicación con mayor precisión en un átomo. Esto se define como el principio de incertidumbre de la mecánica cuántica, también conocido como la incertidumbre de Heisenberg. Si se puede hacer mediciones sobre la ubicación del electrón, sin embargo, al medirlo con varias iteraciones el valor resulta ser diferente a los demás. A pesar de que no se puede encontrar su ubicación con mayor precisión, se puede determinar una distribución de probabilidad de donde se observa el electrón como se mencionó anteriormente en secciones pasadas, donde $|\Psi|^2$ es la probabilidad de observar el electrón en un intervalo de ubicación.

El principio de incertidumbre de Heisenberg establece que las incertidumbres de no poder medir la posición del electrón al igual que no se puede medir el momento del electrón con exactitud están relacionados por una desigualdad:

$$\Delta x \Delta p \geq \frac{h}{4\pi} \quad (39)$$

donde h es la constante de Planck. La desigualdad explica que, al momento que un electrón se mueve en un área pequeña con una incertidumbre correspondiente pequeña Δx , la incertidumbre Δp debe ser grande e igualmente vice versa. Por lo tanto, se llega a concluir que no se puede saber con precisión la posición ni el momento del electrón al mismo tiempo [10].

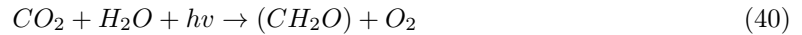
4.4. Fotosíntesis

Según la ley de la conservación de masa, la materia no es creada ni destruida, sólo transformada. Cada átomo de cualquier materia y su energía se conserva, cambiando su forma o su tipo de molécula pero nunca desaparecen, reciclándose infinitamente.

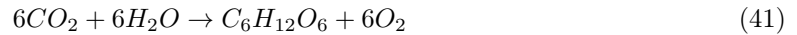
La vida en sí se expande constantemente y cambia con el tiempo. A pesar de los ambientes extremos, la vida evoluciona en diferentes maneras para sobrevivir este proceso de expansión y crea nuevas adaptaciones para existir. La vida es la existencia y prueba de sistemas abiertos que contienen proteínas y ácidos nucleicos, donde intercambian su energía y procesos con el medio ambiente para mantener sus niveles más altos de entropía negativa (orden) y poder reproducirse a medida del tiempo y el espacio. La vida está totalmente definida por estructuras moleculares, donde las fuerzas de atracción y repulsión del Universo hace que se haga codificación moleculares simples, resultando en una evolución constante de formas moleculares dinámicas. Hoy en día es imposible poder crear vida por medio de una materia no viviente. La teoría del origen de vida se basa en una cadena de eventos no lineales y de naturaleza fractal, lo cual se puede definir como una aparición con regularidad infinita a partir de acciones caóticas e impredecibles. Sin embargo, es esencial entender que la vida no sería posible sin tener energía fácilmente transferible, que proviene del espacio como radiación; procesos graduales de enfriamiento y la condensación de la materia.

4.4.1. Procesos fotosintéticos

La fotosíntesis se puede definir como un proceso de conversión de energía solar a energía química hecha de compuestos orgánicos, específicamente carbohidratos. Procesos fotosintéticos surgieron en las etapas más tempranas de la evolución, es un proceso de diversos pasos que requieren luz solar, dióxido de carbono y agua como sustratos. Al completar el ciclo, la fotosíntesis llega a liberar oxígeno y produce moléculas simples de carbohidratos como glucosa, que son altas en energía, o cualquiera de docenas de otras moléculas de azúcar [11]. La fotosíntesis puede resumirse en la ecuación:



Donde hv representa la energía fotónica (luz solar). La ecuación de fotosíntesis puede verse igualmente como:



La fotosíntesis es un proceso que está destinado a aumentar los niveles de entropía negativa (orden) de las formas vivas

$$(-S) = K_B \ln \left(\frac{1}{W} \right) \quad (42)$$

donde $-S$ es entropía negativa, k_B es la constante de Boltzmann y W es el número de los estados posibles en el que el sistema podría existir. Es importante indicar que W se puede encontrar dado a que es proporcional a la cantidad de información requerida para describir todo el sistema y su dinámica. Sin embargo, cuanto más desorganizado es el sistema, menos predecible se vuelve y, consecuentemente, va a requerir más información para describir todos los posibles estados de nuevo en el que el sistema se pueda adaptar o moverse en el tiempo [8].

En las plantas, la fotosíntesis toma lugar en las hojas, que consisten en varias capas de células fotosintéticas. Las hojas tienen como rol principal recolectar la luz solar [11]. Durante este proceso, el agua entra por la raíz de la planta y es transportada hasta las hojas a través de las células vegetales especializadas como vasos llamado xilema.

La fotosíntesis ocurre en una capa de la hoja llamada mesófilo. El intercambio de gases entre el dióxido de carbono y el oxígeno ocurre a través de pequeñas aberturas controladas llamadas estomas. Adicionalmente, los estomas regulan el intercambio gaseoso y el balance del agua de la planta. Estas aberturas se encuentran en la parte inferior de la hoja, lo cual ayuda a minimizar la pérdida de agua igualmente. Cada estoma contiene células conocidas como células guardianas, estas regulan la apertura y cierre de los estomas al reconocer cambios osmóticos en la hoja, hinchándose o encogándose [8]. El dióxido de carbono puede únicamente entrar a la hoja a través del estoma.

En todas las eucariotas autótrofos, la fotosíntesis específicamente se realiza en un organelo llamado cloroplasto (Figura 4), que se encuentran en las células en el mesófilo. Los cloroplastos están compuestos de una envoltura de doble membrana, una membrana exterior y una interior. Ahora, dentro del cloroplasto hay estructuras en forma de discos agrupadas llamadas tilacoides, la unidad estructural de la fotosíntesis. Tanto las procariotas como las eucariotas que tienen procesos fotosintéticos contienen estas vesículas [8]. Fijado en la membrana del tilacoide, se encuentra la clorofila, un pigmento que es una molécula que absorbe luz (más información de ella en la siguiente sección), y es responsable de la interacción entre la luz y el material vegetal. Adicionalmente, la membrana

del tilacoide encierra un espacio interno llamado lumen. Finalmente, un conjunto de tilacoides se llama grana, y el espacio lleno de líquido que rodea la grana, se conoce como estroma [8].

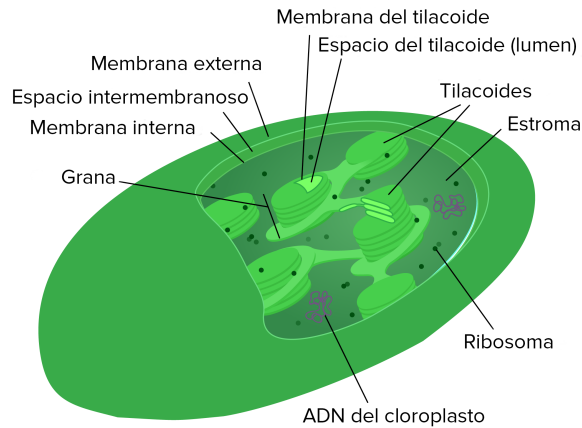


Figura 4: Diagrama de estructura de cloroplastos

La eficiencia general en los procesos fotosintéticos en organismos donde se convierte la energía solar en biomasa es bastante baja. Esto se debe ya que no toda la luz solar es absorbida y tampoco de esa luz absorbida, toda la energía absorbida se vuelve en biomasa. Sin embargo, los primeros pasos de captación de luz en estos procesos proceden a ser una eficiencia cuántica casi perfecta. Es decir, bajo condiciones óptimas, por casi cada fotón absorbido y transferido, un electrón es transferido dentro del centro de reacción fotosintética [8].

4.4.2. Absorción de luz y transferencia de energía

El proceso de captación de luz en la fotosíntesis es el modelo ejemplar del resultado cuántico en biología. Los complejos pigmento-proteína recolectan la luz solar y transfieren la energía por medio de excitación de electrones para la separación de carga que impulsa los procesos bioquímicos. La efectividad de la absorción de luz depende de la dinámica de los estados excitados, esto incluye el proceso de transferencia de energía y la separación de carga, donde los fenómenos de la superposición cuántica y la dinámica de coherencia juegan un papel [2].

Para empezar, los pigmentos son las moléculas que absorben solamente una fracción de la luz visible. El resto de la luz visible no absorbida es la que se ve reflejada en nuestros ojos. Por lo tanto, el color que se percibe son las longitudes de onda de luz visible que no fueron absorbidas por un pigmento particular [2]. Existen diferentes tipos de pigmentos que han evolucionado para absorber sólo ciertas longitudes de onda de luz visible.

Las clorofilas y los carotenoides serán las dos principales clases de pigmentos fotosintéticos encontrados en plantas y algas. Existen cinco tipos de clorofilas: *a*, *b*, *c*, *d* y una molécula relacionada encontrada en procariotas llamada *bacterioclorofila*. La clorofila *a* y *b* se encuentran los cloroplastos [11]. Los carotenoides, sin embargo, contienen una gran cantidad de diferentes tipos, siendo un grupo mucho más grande de pigmentos. Existen varios tipos de carotenoides que principalmente ayudan a atraer depredadores o dispersores de semillas. Estos se pueden encontrar en frutas, como el rojo de los tomates (licopeno), el amarillo del maíz (zeaxantina) o el naranja en una naranja (β -caroteno). Sin embargo, los carotenoides también sirven como pigmentos fotosintéticos. Encontrados en la membrana tilacoide, los carotenoides absorben el exceso de energía que podría dañar la planta y la disipa como calor [11]. Igual que un elemento puede ser identificado por su espectro, cada tipo de pigmento puede ser identificado por sus espectros de absorción, demostrando el patrón específico de luz visible

que absorbe (Figura 5) [11]. Curiosamente, la clorofila *a* únicamente absorbe longitudes de onda de ambos extremos (azul y rojo) pero no absorbe el verde, por lo que el color se refleja y la clorofila parece verde, causando que las plantas se vean de color verde.

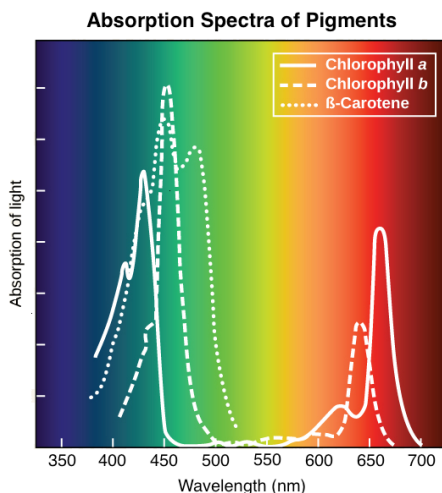


Figura 5: Espectros de absorción de clorofila *a,b* y carotenoides

Como se explicó anteriormente, los pigmentos tienen un rango específico de niveles de energía que pueden absorber. Además, dado a que los electrones ocupan niveles de energía discretos en átomos, sólo pueden absorber la cantidad exacta de energía necesaria para elevar un electrón a un estado excitado. En otras palabras, el pigmento sólo puede captar un fotón si este tiene la cantidad precisa de energía para elevar el electrón. Sin embargo, en lugar de emitir la energía absorbida directamente como calor o luz, el pigmento excitado puede transferir esta energía a otro pigmento cercano a través de un proceso conocido como resonancia energética. Este proceso no implica el movimiento físico de electrones entre los pigmentos, sino la transferencia de energía de excitación. Finalmente, la energía de excitación puede ser transferida de pigmento a pigmento hasta ser atrapada por clorofila *a* para iniciar una cadena de transporte de electrones. Alternativamente, la energía de un pigmento puede simplemente desperdiciarse en calor, contribuyendo al aumento de la entropía del Universo. Los pigmentos de las plantas pueden absorber luz en un rango de longitud de onda de 700 nm a 400 nm [11].

Cuando la energía es absorbida por la clorofila, sus electrones cambian a un estado excitado y se mueven a los niveles de energía más altos de la molécula, ahora conocidos como excitones. Al tener suficiente energía se ioniza la molécula haciendo que el electrón sea liberado, dejando un ion de clorofila cargado positivamente. A este proceso se le llama fotoionización [2]. Ahora bien, en los cloroplastos, cada molécula de clorofila se ve asociada con un aceptor y un donante de electrones. Dos electrones de una molécula de clorofila fotoionizada se transfieren al aceptor de electrones. El ion de clorofila cargado positivamente luego toma un par de electrones de un donante de electrones cercano como, por ejemplo, el agua [11].

La energía para iniciar estos procesos proviene de dos fotosistemas: Fotosistema II (PSII o P680) y Fotosistema I (PSI o P700). Los fotosistemas tienen el objetivo de liberar suficiente energía durante la transferencia de electrones para asegurar que ATP se haga a partir de ADP y fosfato. Ambos sistemas utilizan clorofilas en su proceso. Es así que se denominan P680 y P700 debido a las longitudes de onda óptimas de luz (680 nm para PSII y 700 nm para PSI) que sus clorofilas en el centro de reacción absorben para impulsar la fotosíntesis. Durante estos procesos se encontrarán reacciones dependientes de la luz e independientes de ella (ciclo de Calvin). Las reacciones dependientes de la luz utilizan moléculas, conocidos como portadores de energía, que almacenan temporalmente la

energía. Luego, estos portadores, llenos de energía, mueven la energía de las reacciones dependientes a las reacciones independientes. Al ser liberada la energía, los portadores, ahora vacíos, regresan a las reacciones dependientes a obtener más energía [11].

Por lo tanto, las reacciones dependientes tienen como objetivo convertir la energía solar en energía química en forma de NADPH y ATP. Esta energía química entonces, es la que se usa para el ensamblaje de moléculas de azúcar durante las reacciones independientes [11].

En el primer fotosistema, Fotosistema II (PSII o P680), la fotoionización de la clorofila transfiere electrones excitados (dos) a un aceptor de electrones y luego a través del que se conoce como la cadena de transporte de electrones (ETC), al Fotosistema I (PSI o P700). Los electrones (dos) faltantes de PSII son reemplazados al extraer los electrones liberados durante un proceso llamado fotólisis del agua. En la fotólisis de agua, cada molécula de H_2O se divide en $1/2 O_2$, $2 H^+$ (iones de hidrógeno), y 2 electrones. Estos electrones se transfieren al clorofila cargado positivamente, creando un ciclo. Los electrones liberados entonces, pasan a la cadena de transporte de electrones. Los electrones que pasan a través de la cadena de transporte proporcionan energía para bombear iones H^+ desde el estroma, a través de la membrana tilacoide hacia el lumen tilacoide (espacio estrecho dentro de la membrana tilacoide). Los iones H^+ están más concentrados en el lumen tilacoide que en el estroma. Es así que los iones H^+ se difunden de las regiones de alta a baja concentración. El movimiento exergónico de iones de hidrógeno de alta concentración (en el lumen tilacoide) a baja concentración (en el estroma) se aprovecha para crear ATP [11]. El flujo de iones de hidrógeno a través de la ATP sintasa, enzima responsable de la síntesis de ATP, se llama quimiosmosis porque los iones se mueven de un área de alta a una de baja concentración a través de una estructura semipermeable. La energía liberada por la corriente de iones de hidrógeno permite a la ATP sintasa adjuntar un tercer grupo fosfato al ADP, lo que forma la molécula de ATP.

A medida que los electrones se mueven a través del ETC, que se encuentra entre el PSII y PSI, pierden energía. Esto es dado a que la energía es utilizada para mover iones de hidrógeno desde el lado estromal de la membrana hacia el lumen tilacoide. Incluyendo estos iones de hidrógeno y los producidos en la fotólisis del agua, se acumulan en el lumen y se utilizarán más adelante para la síntesis de ATP. Nuevamente, debido a que los electrones pierden energía, deben recolectar nuevamente energía por fotones absorbidos. Por lo que este proceso sucede en el PSI, donde se une a su clorofila en un par especial y se vuelve a excitar mediante la absorción de luz a un nivel de energía aún más alto. Estos electrones conducen entonces a la reducción de $NADP^+$ a NADPH utilizando adicionalmente dos iones de hidrógeno (protones, H^+).

Se puede llegar a la conclusión que, el PSII captura la energía para crear gradientes de protones para hacer ATP y el PSI captura la energía para reducir $NADP^+$ en NADPH. Los dos fotosistemas trabajan en conjunto [11].

La fotosíntesis ha sido de los sistemas biológicos más estudiados desde el punto de vista cuántico. La fotosíntesis es de los complejos más importantes para la vida en la Tierra, ya que es un proceso que ayuda a organismos a obtener energía química con solo la absorción de luz solar. Investigaciones recientes han descubierto que en la fotosíntesis se encuentra lo que se llama complejos de captación de luz, que son los responsables de la absorción y transferencia de energía. Sin embargo, estos complejos no pueden explicarse simplemente con modelos clásicos, sino que exhiben propiedades cuánticas [13] [9].

Estos hallazgos han sido corroborados con la aplicación de la espectroscopia electrónica bidimensional (2DES), que ha permitido observar coherencias cuánticas en bacterias púrpuras y plantas. Igualmente se pudo concluir que la transferencia de energía en organismos fotosintéticos es muy eficiente por efectos cuánticos. [14]. Se han descrito diferentes modelos para describir esta dinámica de excitaciones electrónicas que se transfieren entre distintas partes del complejo fotosintético mediante coherencias cuánticas [8].

Estos descubrimientos han llegado a tener no solo un impacto en modelos teóricos cuánticos, sino también en avances tecnológicos como la fotosíntesis artificial, una manera de hacer energía renovable y más eficiente. [8] [13].

Sin embargo, todavía quedan investigaciones por hacer en torno a los efectos de eficiencia en procesos fotosintéticos en ambientes extremos o en cambios ambientales; como las variaciones en la luz y la temperatura. Se han encontrado diferentes mecanismos regulatorios que mantienen la alta eficiencia fotosintética; no obstante, aún queda por saber en diferentes ambientes, lo que subraya la importancia de continuar investigando la relación entre física cuántica y biología [14].

1. Este trabajo amplía el conocimiento en biología cuántica y aclara los mecanismos cuánticos que explican la alta eficiencia en la transferencia de energía en sistemas fotosintéticos.
2. Se han integrado principios de física cuántica, como el entrelazamiento y coherencia cuántica para explicar conceptos biológicos como la fotosíntesis y su proceso de transferencia de energía. Por lo tanto, esta investigación establece nuevas investigaciones para aplicar la física cuántica en la biología.
3. Esta investigación se proporciona como un recurso para estudiantes interesados en explorar la relación entre la física y la biología. Se ha desarrollado de manera que se puedan enseñar conceptos complejos de biofísica, facilitando la comprensión de procesos cuánticos en sistemas biológicos.
4. Este trabajo fortalece la reputación de la Universidad del Valle de Guatemala en el área de biofísica y biología cuántica; y promueve la investigación en estas áreas, haciendo la universidad un modelo a seguir en investigaciones científicas.

Métodos de obtención de luz fotosintéticos

7.1. Estructura molecular de los pigmentos fotosintéticos y su papel en la absorción de luz

7.1.1. Pigmentos

Para que se pueda utilizar la energía obtenida por medio de la luz solar, debe ser captada inicialmente por los pigmentos encontrados en el organismo fotosintético.

En este tipo de organismo se contienen pigmentos especiales que realizan esta absorción inicial. Estos pigmentos se dividen química y estructuralmente en tres grupos importantes: clorofilas, carotenoides y ficobilinas; cada pigmento absorbe y refleja un cierto rango de longitudes de onda en el espectro visible (Figura 6). Es así que para que se amplíe la región de absorción de luz, los organismos fotosintéticos combinan estos diferentes pigmentos, que tienen diferentes picos máximos de absorción [13]. Como resultado, estos organismos pueden desarrollar diferentes combinaciones de pigmentos para ser la más efectiva y ventajosa para cualquier hábitat en el que se encuentren y poder capturar la mayor parte de luz disponible.

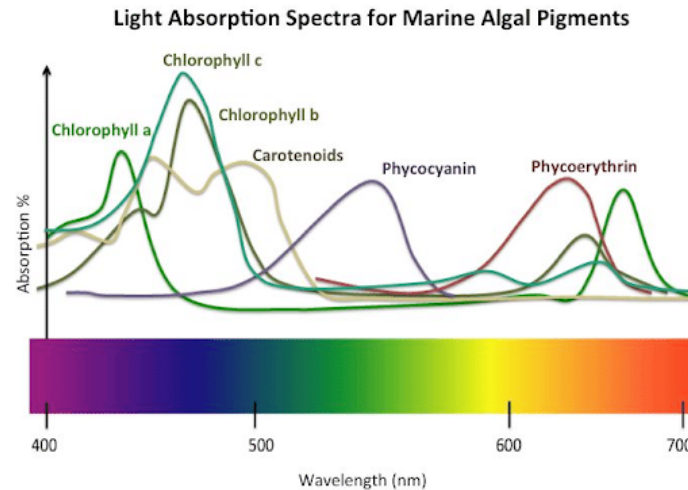


Figura 6: Espectros de absorción de diferentes tipos de pigmentos

Clorofilas

Las clorofilas se encuentran en todos los organismos fotosintéticos oxigénicos, en estas se incluyen las plantas, algas y cianobacterias (también se encuentran las bacterioclorofilas que se encuentran en ciertas bacterias fotosintéticas).

Se define un macrociclo de clorofila como una estructura cíclica dentro de una molécula de clorofila, que está hecha de un anillo de clorina (compuesto orgánico) y un átomo de magnesio en su centro. Es un análogo a un anillo de porfirina (también conocido como un cromóforo en un pigmento). Una estructura cíclica se denomina como una molécula donde sus átomos están unidos de forma de un anillo o círculo [13]. Por lo tanto, en un macrociclo de clorofila los electrones son libres de migrar, lo que proporciona el potencial para ganar o perder electrones fácilmente (Figura 7). Al unirse el anillo de clorina con diferentes cadenas laterales causa diferentes tipos estructurales de clorofilas: *a*, *b*, *c*, *d* y *f*. Las diferentes cadenas laterales en las clorofilas son las que ajustan los espectros de absorción en las moléculas de pigmento [13]. Las clorofilas se encuentran posicionadas para optimizar la transferencia de energía de excitación (EET). Los anillos de clorina están situados aproximadamente perpendicularmente al plano de la membrana.

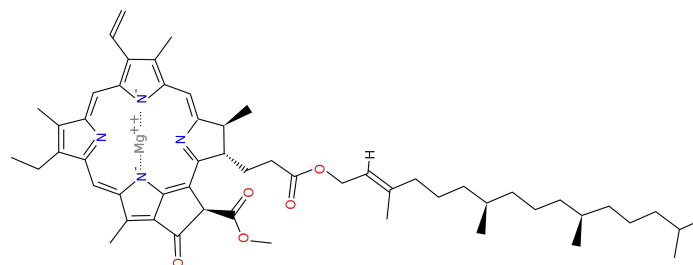


Figura 7: Estructura molecular de una clorofila *a*

Concretamente la clorofila *a* (Chl *a*) es el pigmento más común y abundante en la naturaleza. Este tipo de clorofila tiene la función única en ser el donador primario de electrones (separación de carga) y el paso de electrones a la cadena de transporte en los centros de reacción en ambos fotosistemas I y II (PSI y PSII) en organismos fotosintéticos oxigénicos [13]. Además, Chl *a* también es la

aceptadora primaria de electrones en PSI. En el caso de bacterias anoxigénicas, se encuentran las bacterioclorofilas (BChl) en las cuales se encuentran de igual manera sus diferentes tipos: a , b , c , d , e y f .

El rango óptimo de absorción de longitud de onda para este pigmento se encuentra entre 680-690 nm (región roja en el espectro visible), ya que en este rango contiene la energía requerida para dividir agua y reducir ferredoxina (proteína participante en el transporte de electrones). La evolución de la clorofila a siendo el pigmento más utilizado e importante fue posiblemente causado por su eficiencia en absorber luz roja (Figura 7).

Carotenoides

Los carotenoides son otro tipo de pigmento, que absorben longitudes de onda entre 450-550 nm (región azul-verde), un rango de longitudes en el cual Chl a no puede llegar a absorber totalmente. Dado esto, al absorber luz solar, los carotenoides son capaces de transferir la energía absorbida a las clorofilas, consecuentemente expandiendo así el rango de longitud de onda. Este mecanismo de transferencia de energía hace que los carotenoides funcionen como un accesorio de captura de luz, ampliando el rango espectral para conllevar fotosíntesis [13]. Este proceso es un ejemplo de transferencia de energía *singlete-singlete*.

En la mecánica cuántica, un estado *singlete* es un tipo de estado que se encuentra en un sistema de dos partículas, como electrones, donde las partículas se encuentran en estados entrelazados, tal que su espín total es igual a cero ($S = 0$). En este caso, un par de electrones consiste en dos electrones que ocupan la misma órbita molecular pero contienen espines diferentes (opuestos) [15].

Por otro lado, el principio de exclusión de Pauli afirma que dos partículas idénticas, con espines de giro medio $\frac{1}{2}$ (fermiones), no pueden al mismo tiempo tener el mismo estado cuántico dentro del sistema [15]. Dado a que los electrones son fermiones, el principio de exclusión de Pauli no permite que un par de electrones dentro del mismo sistema tengan el mismo estado cuántico; por lo tanto, para que un par de electrones ocupen la misma órbita (mismo número cuántico orbital), deben tener diferente número de espín.

El estado *singlete* de dos electrones puede ser representado como

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle) \quad (1)$$

Donde $|\uparrow\downarrow\rangle$ representa el estado donde el primer electrón tiene un espín hacia arriba y el segundo electrón un espín hacia abajo. $|\downarrow\uparrow\rangle$ es el segundo estado, donde el primer electrón tiene un espín hacia abajo y el segundo hacia arriba. Este estado *singlete* es una superposición de estas dos combinaciones, donde sus estados son opuestos.

Entonces, una transferencia de energía *singlete-singlete* se refiere a un proceso en donde la energía es transferida de una molécula con un estado singlete excitado (S_1) a otra molécula (S_0), la cual termina siendo un estado singlete excitado. Esto puede representarse como

$$H_{DA} (|D^*\rangle) \otimes (|A\rangle) \rightarrow (|D\rangle) \otimes (|A^*\rangle) \quad (2)$$

Donde H_{DA} es la interacción hamiltoniana, que es la energía específica total entre la interacción entre la molécula donadora y aceptora. D siendo la molécula donadora y A la aceptora, siendo el estado excitado marcado como $*$.

Asimismo, la interacción de los dipolos eléctricos entre el donador y aceptor hace que la transferencia de energía pase sin tener que emitir un fotón. Por lo tanto, los carotenoides sirven para mejorar la eficiencia general de las reacciones fotosintéticas de la luz [13]. Los carotenoides de la misma manera, ayudan a proteger a los organismos de la sobreexposición a la luz al extinguir tanto los estados singlete como triplete ($S=1$) de las clorofilas [16].

7.1.2. Complejos pigmento-proteína

Como se discutió anteriormente, los organismos fotosintéticos pueden mejorar su eficiencia en la absorción de energía mediante una red de combinaciones o complejos pigmento-proteína (PPC) (Figura 8). Los PPC son carotenoides y clorofilas rodeados por proteínas [17].

Se encuentran dos tipos de complejos pigmento-proteína importantes: los centros de reacción (RC), que es el sitio de conversión de energía mediante la separación de carga, y los complejos de captura de luz o antena (LHC), que recolectan energía solar y la transporta a los centros de reacción [18]. Es así lo cual hay dos tipos de fotosistemas fundamentales: Fotosistema I (PSI) y Fotosistema II (PSII), cada uno con sus LHC y RC únicos.

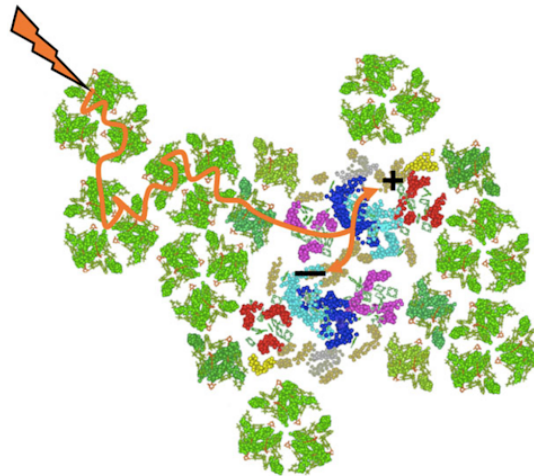


Figura 8: Esquema de Fotosistema II (PSII).

Los complejos antenas rodean los centros de reacción. La luz solar es absorbida y se transfiere para llegar al centro de reacción, donde ocurre la separación de carga [17].

Complejos antena

Los fotótrofos (organismo que captura fotones para producir compuestos orgánicos) han desarrollado sus propios complejos antena o de captura de luz únicos para recolectar eficientemente energía solar [16]. Cada proceso fotosintético comienza de la misma manera, primero con la absorción de un fotón por una molécula de pigmento (clorofila o carotenoide), o por un complejo pigmento-proteína, lo cual en este caso se conoce como los complejos antena. Los complejos antena aseguran una alta probabilidad de absorción de fotones y permiten una transferencia eficiente desde su absorción hacia su centro de reacción [9].

Los complejos antena están compuestos por diferentes pigmentos y usualmente unidas por una estructura proteica o de proteína que las mantiene en su lugar y estructura. En los complejos de antena, con la ayuda de los pigmentos, se absorbe la luz lo cual excita las moléculas desde su estado fundamental a un estado excitado. Esta excitación entonces, se transfiere a través del espacio entre los pigmentos y otros complejos de antena hasta que llega a un centro de reacción, donde se inicia la separación de carga con una eficiencia cuántica superior al 90% [13].

La eficiencia cuántica (la probabilidad de convertir un fotón en un estado de carga separada) está basada en el tamaño de la antena, las condiciones de luz y el tipo de organismo. En el caso de plantas superiores, en su fotosistema II su eficiencia de captura de luz a la separación de carga está entre 84-90% [14].

Asimismo la eficiencia depende del tamaño del complejo y su distribución espacial (Figura 9). La posición del complejo establece la optimización de la eficacia de transferencia de energía y electrones. Su eficiencia se logra al permitir que las proteínas que rodean los pigmentos se redistribuyan dinámicamente para su autoprotección y reparación [13].

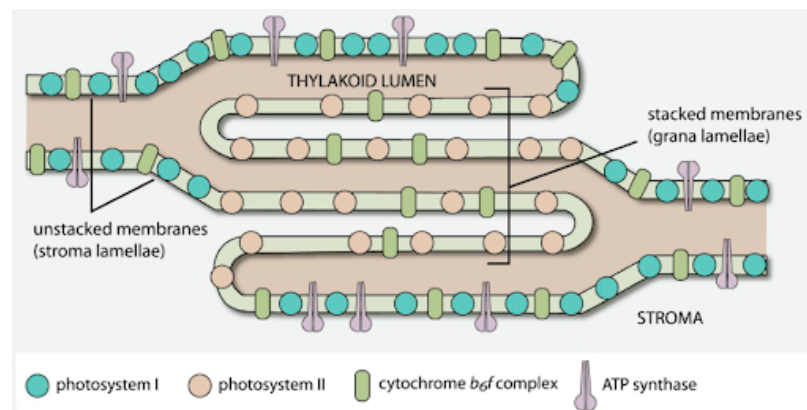


Figura 9: Distribución espacial de los complejos en la membrana tilacoidal.

Se puede observar que su distribución no es al azar [13].

Existe una gran variedad de estructuras de antenas de captura de luz en la naturaleza. Estas variedades podrían ser desde el tamaño, tipo de pigmento o espectros de absorción [14]. Cada variedad afecta la optimización de las capacidades de captura de luz. La estructura, distribución y absorción de los pigmentos dentro de un complejo también dependen de la estructura de la matriz proteica en la que los rodea (Figura 10). Tal ajustes pueden tener consecuencias clave para el mecanismo y la eficiencia general del proceso de LHC [19].

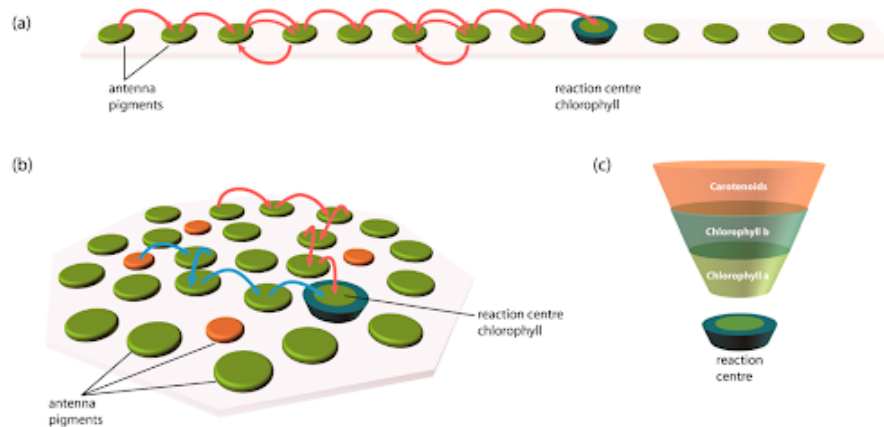


Figura 10: Diferentes tipos de estructura donde se muestra las vías de transferencia.

(a) Los pigmentos se encuentran de manera lineal, (b) de manera bidimensional (c) representado como un embudo de energía [13].

En relación a la Figura 10 se puede observar que el modelo de manera lineal terminará siendo menos eficiente que la manera bidimensional dado a que la manera lineal conlleva mayores pasos necesarios para transferir la energía al centro de reacción. La recolección de energía en un sistema que de forma de un embudo está hecho de manera que las longitudes de onda más cortas son absorbidas por complejos de antena exteriores y son transferidos a los pigmentos de menor energía que se encuentran más cerca al centro de reacción [13].

El desorden entre las energías de los pigmentos no solo afecta a dónde viajará la energía sino también en cómo viajará, afectando el mecanismo y la velocidad general del proceso. Esto se debe a que la distancia de los niveles de energía entre clorofilas conlleva la aparición de estados excitados, lo cual pueden estar desordenados sobre varios pigmentos que están acoplados electrónicamente. Por tanto, hay cambios cruciales en las energías de transición de estos estados, causando una redistribución de la fuerza del dipolo entre transiciones y tener un cambio en la probabilidad de absorción de luz asociada a una longitud de onda particular [19].

Incluso con estas restricciones dadas por el entorno proteico, la optimización para la captura de luz se mantiene conservada. Dicho esto, al ajustar los niveles de energía y desplazamiento de los pigmentos, la proteína por otro lado, puede modular las vías de migración de energía y carga para transportar la energía en el lugar correcto al manipular los niveles de energía de las clorofilas [19].

Complejo antena I

El complejo de captura de luz I (LH1) se mantiene constantemente unido al fotosistema I (PSI) a través de la subunidad PsaG (proteína de membrana). El LHC se encuentra (se envuelve) alrededor del centro de reacción de PSI, por lo que se encuentran directamente asociados. Se identifican dos maneras la cual LH1-RC pueden estar asociadas (Figura 11): en un complejo central, donde LH1 rodea el RC, formando un anillo; en un complejo dimérico, donde dos anillos de LH1 están asociados en una estructura tipo “ocho” o en forma de “S” [13].

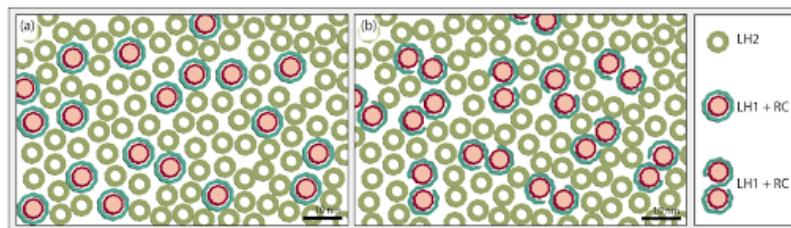


Figura 11: Asociaciones de LH1-RC.

(a) complejo central, (b) complejo dimérico [13]

Complejo antena II

El complejo antena II (LH2) es el principal complejo de antena que se encuentra en aproximadamente la mitad de la proteína tilacoide y se une a aproximadamente el 50% de las clorofilas, causando una facilidad en la transferencia de energía de excitación [20]. LH2 transfiere energía de excitación a LH1, donde la excitación se transfiere a los centros de reacción.

Descrito anteriormente, LH1 está directamente asociado al RC, lo cual permanece constante. Sin embargo, LH2, y sus propiedades espectrales, contienen características que varían según las condiciones de crecimiento y la intensidad de luz. Por consiguiente, LH1 se refiere frecuentemente como la antena central, mientras que LH2 se conoce como la antena periférica o variable [18].

Centros de reacción

El centro de reacción es otro tipo de complejo pigmento-proteína. Todo sistema de captura de luz de un organismo fotosintético está acoplado a los centros de reacción (RC). Aquí, se encuentran pequeñas cantidades de clorofilas y carotenoides; sin embargo, es en los centros de reacción donde la energía fotónica absorbida se convierte inicialmente en energía química.

Existen dos tipos de centros de reacción que todo organismo fotosintético *oxigénico* contiene, cada fotosistema contiene su propio RC. El PSII tiene un centro de reacción llamado P680 debido a su máxima absorción de longitud de onda (680 nm). Igualmente, PSI tiene su centro de reacción P700. Por lo tanto, los complejos de antena tienen como rol recolectar los excitones capturados hacia el RC [16].

La energía que llega al centro de reacción por medio de los complejos antena impulsa las reacciones químicas responsables de convertir energía solar en energía química. Entre estas reacciones químicas, se encuentra principalmente la fotólisis, lo cual es cuando se divide moléculas de agua, liberando oxígeno y transfiriendo electrones a lo largo de la cadena de transporte de electrones [21]. Las clorofilas que se encuentran en los centros de reacción se encuentran en un rango de máxima absorción de 620 nm - 750 nm, lo cual actúan como trampas para la energía de excitación, lo cual son fotoquímicamente activos para los procesos de separación de carga [21].

Al contrario de los complejos antenas, las estructuras de los centros de reacción entre organismos se mantienen igual. Dado a que deben de mantener el mismo proceso para completar una cadena de transferencia de electrones compleja, los centros de reacción son metabólicamente costosos de construir, por lo que estos se mantienen en la misma estructura [17].

Por lo tanto, se define una unidad fotosintética (PSU) como un complejo compuesto por LHC acoplados a un centro de reacción. Las PSU se caracterizan por la relación de los complejos antena con los centros de reacción (Figura [12] [13]).

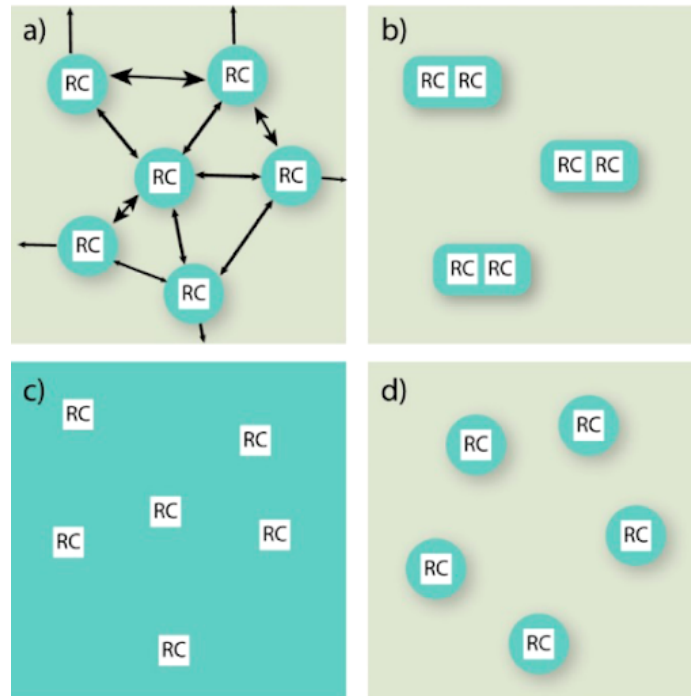


Figura 12: Modelos de organización de antenas en las PSU.

“Modelo de unidades conectadas”, donde todos los centros de reacción están conectados entre sí. (b) “Modelo de dominio”, donde dos centros de reacción están cerca uno del otro, pero los grupos de dos no están conectados entre sí. (c) “Modelo de lago”, donde la energía se mueve libremente entre las unidades constituyentes. (d) “Modelo de charco”, donde la energía de excitación absorbida por cromóforos de antea siempre se transfiere a los mismos centros de reacción [13].

Se puede observar en la Figura 7 diferentes modelos de organización de antenas en complejos PSU. Está el modelo de lago, donde esta permite una transferencia de excitones libre, esto es dado a que los pigmentos de la antena forman una matriz con centros de reacción. La energía puede llegar a múltiples centros de reacción antes de ser finalmente atrapada en un centro de reacción que está abierto y listo para la fotoquímica [13], este modelo se encuentra usualmente en PSII y bacterias púrpuras. En cambio con el modelo de charco, donde las unidades separadas no interactúan entre ellas y así, la energía de excitación absorbida por los cromóforos de la antena siempre se transfiere al mismo centro de reacción dentro de la PSU específica [13].

7.1.3. Energía total de una clorofila y su entorno utilizando el campo de fuerza AMBER

La energía de las clorofilas en los complejos pigmento-proteína tiene importantes consecuencias sobre la eficiencia y los mecanismos de LHC. Se han dado diferentes modelos para calcular cómo se desplazan las propiedades de las clorofilas en un entorno de fase condensada. Aquí, los campos de fuerza se mantienen clásicos, conteniendo interacciones vinculadas y no vinculadas. En las interacciones vinculadas se encuentran las intramoleculares, a través de energía de enlace, ángulo y torsión; en interacciones no vinculadas se encuentra las intra e intermoleculares, que se encuentran la dispersión-repulsión y electrostáticas por pares.

Se ha podido describir este sistema biológico con otras variedades de campos de fuerza, entre ella

está el campo de fuerza AMBER [19]. El campo de fuerza AMBER (Assisted Model Building with Energy Refinement) es un tipo de campo de fuerza para modelar interacciones físicas dentro de biomoléculas (proteínas, ácidos nucleicos, lípidos, etc).

El campo de fuerza AMBER calcula la energía potencial de un sistema considerando interacciones vinculadas y no vinculadas. Este describe la energía utilizando la expresión:

$$E_{total} = E_{bonded} + E_{nonbonded} \quad (3)$$

Donde

$$E_{bonded} = \sum_{\text{bonds}} K_r (r - r_{eq})^2 + \sum_{\text{angles}} K_\theta (\theta - \theta_{eq})^2 + \sum_{\text{dihedrals}} \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\phi - \gamma)] \quad (4)$$

Aquí:

$\sum_{\text{bonds}} K_r (r - r_{eq})^2$ representa la energía debida al estiramiento de los enlaces desde sus longitudes de equilibrio. K_r es la fuerza constante del enlace, r es la longitud del enlace y r_{eq} es la longitud real del enlace en equilibrio. Esto se refiere a los enlaces covalentes entre átomos dentro de la molécula de clorofila, específicamente el enlace entre el átomo central de magnesio y los átomos de nitrógeno en el anillo de porfirina.

$\sum_{\text{angles}} K_\theta (\theta - \theta_{eq})^2$ representa la energía debida a las desviaciones de los ángulos de enlace de sus valores de equilibrio. K_θ es la constante de fuerza para el ángulo, θ es el ángulo de enlace real y θ_{eq} es el ángulo de enlace en equilibrio. Esto involucra los ángulos entre átomos conectados dentro de la molécula de la clorofila, lo que afecta la forma de la molécula, en este caso es el ángulo entre dos átomos de carbono y un átomo de nitrógeno dentro de la estructura del anillo de clorofila.

$\sum_{\text{dihedrals}} \frac{V_n}{2} [1 + \cos(n\phi - \gamma)]$ representa la energía asociada con la rotación alrededor de los enlaces. V_n es la amplitud del ángulo diédrico, n es la periodicidad, ϕ es el ángulo diédrico y γ es el ángulo de fase. Esto describe la rotación alrededor de los enlaces que conectan los átomos, lo que puede afectar la forma tridimensional de la molécula. Los ángulos diédricos en el sistema de doble enlace conjugado de la molécula de clorofila influyen en sus propiedades de absorción de luz.

$$E_{nonbonded} = \sum_{i < j}^{\text{van der Waals}} \left[\frac{A_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{R_{ij}^6} \right] + \sum_{i < j}^{\text{electrostatic}} \frac{q_i q_j}{\epsilon R_{ij}} \quad (5)$$

Aquí:

$\sum_{i < j}^{\text{van der Waals}} \left[\frac{A_{ij}}{R_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{R_{ij}^6} \right]$ representa las interacciones de Van der Waals entre átomos no vinculados. A_{ij} y B_{ij} son coeficientes de Van der Waals y R_{ij} es la distancia entre los átomos i y j . Estos ocurren entre átomos no unidos dentro de la molécula de clorofila y entre la clorofila y otras moléculas circundantes.

$\sum_{i < j}^{\text{electrostatic}} \frac{q_i q_j}{\epsilon R_{ij}}$ representa las interacciones electrostáticas entre átomos no vinculados. q_i y q_j son las cargas parciales de los átomos i y j , ϵ es la constante dieléctrica y R_{ij} es la distancia entre los átomos i y j . Estos implican la atracción o repulsión entre átomos o grupos cargados dentro de la molécula de clorofila y su entorno.

Como se puede observar, el desarrollo de un campo de fuerza clásico implica evaluar varios parámetros en la función de energía como sus longitudes, ángulos, multiplicidad diédrica, fases, constantes, coeficientes de Van der Waals y cargas parciales.

Es así que, para hacer el modelo más preciso, se realiza una adición donde se toma en cuenta los efectos de polarización. En el contexto del campo de fuerza AMBER, se centra en el modelo dipolo inducido, que suma el siguiente término de energía a la energía total [19]:

$$E_{\text{pol}} = -\frac{1}{2} \sum_i \mu_i E_i = -\frac{1}{2} \sum_i \alpha_i E_i^{(0)} E_i \quad (6)$$

Aquí:

$-\frac{1}{2} \sum_i \mu_i E_i$ representa la energía causada a los dipolos indicios en la presencia de un campo eléctrico. μ_i es el momento dipolar inducido en el átomo i y E_i es el campo eléctrico en el átomo i .

De aquí, se llega a igualar a $-\frac{1}{2} \sum_i \alpha_i E_i^{(0)} E_i$. Este término hace que se describa la energía de polarización en términos de polarizabilidad (α_i) que es una medida de la facilidad con la que un campo eléctrico puede distorsionar la nube de electrones de un átomo o molécula. $E_i^{(0)}$ es el campo eléctrico inicial y $E_i^{(i)}$ es el campo eléctrico final. Estos ocurren cuando la distribución de electrones dentro de la molécula de clorofila se ve influenciada por campos eléctricos externos, como los de las moléculas o iones circundantes.

Ahora bien, en los modelos QM/MM (mecánica cuántica/mecánica molecular), sólo los términos electrostáticos y de polarización de un campo de fuerza se utilizan para desarrollar los cálculos cuánticos (QM) para determinar los estados excitados de una clorofila. Este método entonces, define un hamiltoniano eficaz para el cromóforo en el entorno proteico como [19]:

$$\hat{H}_{\text{eff}} = \hat{H}_M^0 + \hat{H}_{\text{QM/MM}} + \hat{H}_{\text{MM}} \quad (7)$$

$$\hat{H}_{\text{QM/MM}} + \hat{H}_{\text{QM/MM}}^{\text{ele}} + \hat{H}_{\text{QM/MM}}^{\text{pol}} \quad (8)$$

$$\hat{H}_{\text{MM}} = \hat{H}_{\text{MM}}^{\text{ele}} = \hat{H}_{\text{MM}}^{\text{pol}} \quad (9)$$

Aquí:

\hat{H}_M^0 es el hamiltoniano usual del cromóforo aislado.

$\hat{H}_{\text{QM/MM}}$ describe la interacción entre las regiones QM y MM del sistema (el cromóforo y el entorno de proteína + solvente, respectivamente).

\hat{H}_{MM} explica las interacciones entre los átomos del entorno MM.

En este modelo, la parte de mecánica cuántica trata de los pigmentos de clorofila, lo cual describe con precisión sus propiedades electrónicas como espectros de absorción y transiciones electrónicas, que son esenciales para comprender cómo la clorofila absorbe la luz y transfiere energía. La parte de mecánica molecular (MM) del modelo representa el entorno proteico que rodea la clorofila. Las proteínas pueden tener efectos significativos en las propiedades electrónicas de la clorofila debido a su influencia en los campos eléctricos [19].

Es así que el hamiltoneano efectivo puede simplificarse a:

$$\hat{H}_{\text{eff}} = \hat{H}_M^0 + \hat{H}_{\text{QM/MM}}^{\text{ele}} = \hat{H}_M^0 + \sum_i \frac{q_i}{|r_i - r|} \quad (10)$$

Esta ecuación final representa el hamiltoniano efectivo (\hat{H}_{eff}) en el contexto de la modelización QM/MM para un entorno de clorofila dentro de un complejo proteico. Por lo tanto, esta ecuación

se utiliza para calcular la energía total del sistema al considerar la energía interna de la clorofila y las interacciones que tiene con su entorno [19].

7.2. Interacciones de partículas durante la absorción de luz

7.2.1. Pigmentos y sus momentos dipolares

La clorofila *a* contiene 3 bandas de absorción lo cual cada una tiene nombres distintivos. La primera banda, conocida como la banda Soret, absorbe longitudes de onda en el rango donde se considera la región “azul” en el espectro visible, con un pico máximo a 437 nm. La banda Q_x es la segunda banda, que absorbe una longitud de onda aproximadamente de 620 nm. La última banda es conocida como la banda Q_y , donde absorbe longitudes de onda en la región “roja”, con un pico de 675 nm. Estos picos en las diferentes bandas de absorción dependen del tipo de solvente en el que se diluyen las clorofilas y el rol en la que se encuentran. Por ejemplo, dos Chl *a* que se encuentran en el RC son responsables de la separación de carga para que la luz solar se convierta en energía química, a comparación de otras moléculas de Chl *a* en el fotosistema que se encargan únicamente en recolectar luz [22].

Ahora bien, la clorofila *b* también tiene 3 bandas de absorción: Soret, Q_x y Q_y . Estas bandas son ligeramente diferentes a las bandas de clorofila *a* (Figura 13) ya que Chl *b* es considerada un pigmento accesorio, lo cual no está directamente involucrado en la conversión de energía. Las bandas de absorción se encuentran más cercanas entre sí. La banda de Soret contiene un pico aproximado de 470 nm, la banda Q_x de 600 nm y la banda Q_y de 650 nm. Las diferencias entre estos espectros de absorción entre Chl *a* y Chl *b* se debe a su ligera diferencia molecular como mencionado en la sección anterior. Como se muestra en la Figura 13, la única diferencia en la estructura molecular de Chl *b* a Chl *a* es el reemplazo de CH_3 con un grupo de CHO. Como resultado, la distribución de cargas cambia y, Chl *a* y Chl *b* tienen diferentes momentos dipolares [22].

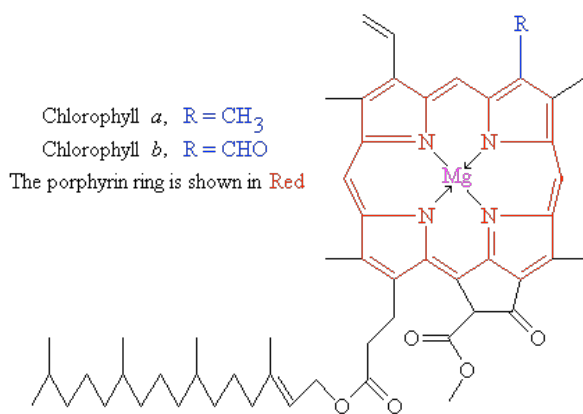


Figura 13: Estructura molecular entre Chl *a* y Chl *b*

El único cambio molecular entre estos tipos de clorofila es la composición de su cadena lateral puesta como R en su anillo de porfirina (clorina) [23].

El momento dipolar de transición de una molécula es una medida de la probabilidad de que ocurra una transición, dada como:

$$\mu_{fi} = \int \psi_f^* \mu \psi_i d\tau \quad (11)$$

donde ψ_f y ψ_i con las funciones de onda para el estado inicial y final, μ es el dipolo eléctrico para la distribución de carga de la molécula [22]. Las moléculas que se encuentran en los estados Q_x y Q_y tienen diferentes distribuciones de carga lo cual hace que su momento dipolar sea diferente. El momento dipolar de transición en el estado Q_y es mayor que en el estado Q_x dado a que tiene un momento dipolar más fuerte; por lo tanto, las transiciones a Q_y son mucho más probables (Figura 14) [22].

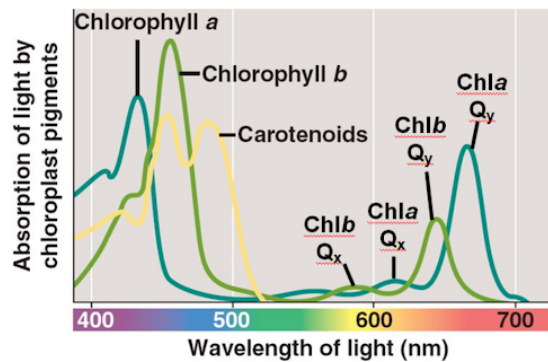


Figura 14: Bandas de absorción de diferentes pigmentos

7.2.2. Interacciones cuánticas y eficiencia en la recolección de luz

Durante la recolección de luz solar, es probable que para simplemente una sola célula, un fotón solar sea absorbido. Consecuentemente, el fotón excitará todos los cromóforos dentro de un volumen en una superposición de estados. Esta excitación, sin embargo, decaerá en femtosegundos, teniendo como resultado la excitación a un único sistema proteico [24].

No obstante, en este sistema proteico excitado, los cromóforos relacionados a este sistema pueden trabajar de manera dependiente. Entre ellas pueden acoplarse y producir dos posibles estados excitados haciéndolos, en consecuencia, un sistema absorbente de luz. En estos dos posibles estados se encuentra uno con menor energía y otro con mayor energía [24]. Este procedimiento tiene relación a la subsección de *Carotenoides*, refiriéndose a los estados singlete. Por lo tanto, este acoplamiento tiene como consecuencia ampliar el espectro de absorción del sistema antena.

Como se sabe, el rango de absorción para un centro de reacción se encuentra en el rango de longitud de onda “roja” (625 - 750 nm); esto significa que la separación de cargas en procesos fotosintéticos ocurre en las energías más bajas que los fotones solares pueden proporcionar (fotones infrarrojos son filtrados mediante absorción vibracional por el agua) [24]. Los fotones que se encuentran con mayor energía (espectro azul) no son absorbidos por el centro de reacción, estos son absorbidos por los complejos antena, que canalizan esa energía hasta llegar a la energía adecuada hacia el centro de reacción. La energía excesiva es transferida alrededor del sistema hasta que alcance la energía adecuada. Esto significa que los complejos de antena pueden recolectar un mayor número de fotones y, por lo tanto, pueden incrementar la eficiencia del sistema en la conversión de fotones en separación de carga.

7.2.3. Ley de Beer

Cuando un flujo de fotones con distintas longitudes de onda incide sobre una sustancia absorbente, que en el caso de procesos fotosintéticos sería complejos pigmento-proteína, este flujo se debilita a medida que penetra en el medio [25]. Este debilitamiento sigue lo que se conoce como la ley de Beer:

$$I = I_0 10^{-\alpha c x} \quad (12)$$

Aquí,

I_0 representa la intensidad del haz de fotones (el número de fotones que inciden cada segundo por cm^2 de la superficie normal a la dirección del haz).

I es la intensidad residual en profundidad x .

αc es la constante del material, que caracteriza su capacidad de absorción. Asimismo, si fuera un caso en donde se plantea moléculas coloreadas en un medio incoloro, estas se pueden calcular de manera separado, siendo α un factor de la capacidad (eficiencia) de absorción del sistema a una longitud de onda específica y c como el factor de concentración (también llamado absorción molar si se expresa en moles/litro).

Al mismo tiempo, si el haz contiene una variedad de fotones (luz blanca), esto causará un cambio en su composición espectral a medida que pasa a través de la capa absorbente. Entonces se tiene que las longitudes de onda que tengan los valores más altos de α se eliminarán primero y, al contrario, los valores de α de las longitudes de onda que son los más bajos penetran más profundamente [25]. Es así que la dependencia de I en la profundidad x es exponencial. Por lo que la ecuación (7.12) se convierte:

$$\frac{dI}{dx} = -I_0 \alpha c 10^{-\alpha c x} \ln 10 \quad (13)$$

en la que se aplica a una capa delgada dx .

Lo que esta ecuación describe es que, a medida que la luz penetra cierta distancia dx , esta se debilita en la misma proporción, causando lo que se llama un decaimiento exponencial. Es decir, si este fuera debilitarse un 25% en la primera capa de 2 cm, en la siguiente capa de 2 cm se vuelve a debilitar un 25% y así sucesivamente. Al tener un decaimiento exponencial, se toma en cuenta que todos los procesos que consisten en eventos individuales no están relacionados entre sí. Para el caso de un proceso fotosintético, cuando una molécula absorbe un fotón, este no tiene relación con lo que sucedió a cualquier otro cuánto o cualquier otra molécula. Por lo tanto, este es un proceso de primer orden, lo cual significa que el número de absorciones que ocurren en cada capa de espesor dx es proporcional a la intensidad del haz de fotones que incide sobre ella (Figura 15) [25].

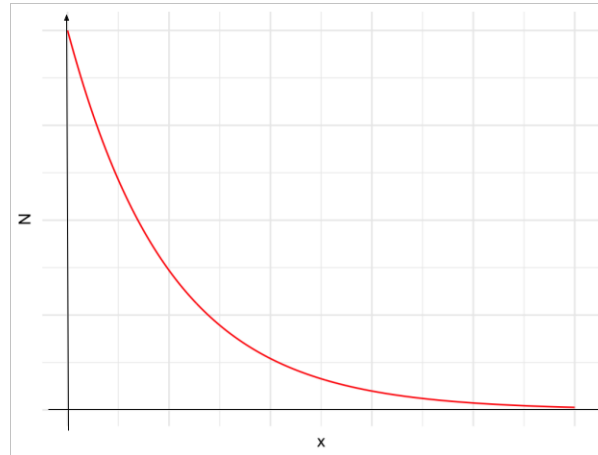


Figura 15: Curva de decaimiento exponencial

De la misma manera, se puede reescribir la ecuación como:

$$\log \frac{I_0}{I} = \alpha cx \quad (14)$$

$\log \frac{I_0}{I}$ representa la densidad óptica o de absorbancia del material. Cuando la densidad de absorbancia es 1, significa que la luz se debilita por un factor de 10; una densidad de absorbancia 2 significa que se debilita por un factor de 100 y así seguidamente.

Absorción a nivel molecular

Se sabe que el método de absorción es cuando un fotón causa que un electrón se mueva de su estado fundamental a un estado excitado. Recordemos que los electrones están limitados a ocupar distintos estados discretos de energía; por lo que la energía del fotón absorbido debe ser exactamente la energía requerida para la transición. Dado que la energía de un fotón es inversamente proporcional a su longitud de onda, entonces sólo ciertas longitudes de onda pueden ser absorbidas por un átomo o molécula [26].

Una molécula puede contener electrones localizados o deslocalizados. Los electrones localizados se encuentran entre los átomos y están confinados a una región específica entre dos átomos. En cambio, los electrones deslocalizados son electrones que no están unidos por un solo átomo o un enlace covalente (se comparten entre los núcleos en la molécula) [22]. En este caso, el estado fundamental para una molécula es cuando los núcleos y electrones están en posiciones de equilibrio sin que ninguna fuerza neta esté actuando sobre ellas desde otros núcleos o electrones. Los electrones se mantienen en sus orbitales moleculares originales [22].

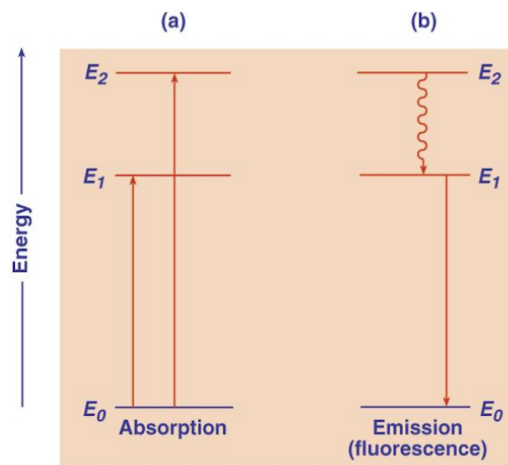


Figura 16: Estado fundamental (E_0) y estados excitados (E_1 y E_2) de una molécula o átomo

En moléculas diatómicas (y poliatómicas), por cada estado electrónico, se superponen una o varias series de estados vibracionales y rotacionales que están igualmente cuantizados (Figura 16). Si fuera una molécula compleja, las líneas de absorción de los distintos átomos son reemplazadas por bandas anchas y continuas, dando en sí las bandas estructurales de la molécula [25].

Varios factores tienden a aumentar estas líneas de bandas, especialmente en las moléculas de pigmento. En estas moléculas, los enlaces conjugados conducen a un incremento de estados permitidos dado a que cada enlace conjugado aporta un par de electrones compartidos por todo el sistema conjugado. Como resultado, se disminuye la diferencia de transición entre el estado fundamental al primer estado excitado, creando muchos estados excitados adicionales. Esto causa que los pigmentos desplacen su espectro de absorción, permitiendo absorber fotones con menor energía [25].

Utilizando la Figura 16 como ejemplo, las bandas de absorción son representadas por flechas dirigidas hacia arriba y las bandas de emisión por flechas dirigidas hacia abajo. La energía es proporcional a la longitud de las flechas. Una vez un átomo o molécula este excitado, por ejemplo utilizando al estado E_2 , solo puede emitir energía debajo de ella (flechas dirigidas hacia abajo), es decir, E_2 a E_1 o E_0 [25].

A escala molecular, la absorción puede definirse como la polarizabilidad P , de un medio a un campo óptico E , mediante la susceptibilidad eléctrica χ como

$$P_j e^{i\omega_1 t} = \chi_{jk}^{(1)} E_k e^{i\omega_1 t} \quad (15)$$

Aquí, χ se refiere a la susceptibilidad de primer orden, lo cual es en respuesta al campo óptico cuando solo se absorbe un fotón [26]. En una absorción multifotónica, la ecuación se vería como

$$\frac{P_j}{\epsilon_0} = \sum_k \chi_{jk}^{(1)} E_k + \sum_{kl} \chi_{jkl}^{(2)} E_k E_l + \sum_{klm} \chi_{jklm}^{(3)} E_k E_l E_m + \dots \quad (16)$$

El campo óptico puede ser la misma o varias diferentes longitudes de onda. La susceptibilidad describe los niveles de energía molecular y vibracional [26].

7.2.4. Energía vibracional

Se define la ley de Stark-Einstein que la absorción de un fotón hacia una sola molécula causa una excitación hacia ella. Einstein sin embargo, concluye que específicamente cada fotón únicamente excita a un solo electrón. Se sabe que cuando un electrón oscila en un pozo potencial, su distribución de probabilidad depende de su estado vibracional. A medida que su energía vibracional aumenta, se tiene mayor probabilidad de encontrar el electrón en los puntos de giro. Dentro de una molécula, esta probabilidad se vuelve más compleja dado a que se encuentra más de un núcleo oscilando [25].

Además de subir a un estado excitado, cuando la molécula absorbe un fotón también adquiere energía vibracional. Lo cual se basa en el principio de Franck-Condon.

Según este principio, incluso si el fotón tiene la suficiente energía para que el electrón cambie a un estado excitado, la intensidad de la absorción también depende de la superposición inicial y final del núcleo después de esta transición. Esto se debe a que los núcleos, a diferencia de los electrones, tardan en responder a este cambio al hacer una transición electrónica (ya que el núcleo tiene mucha mayor masa que el electrón) y, por lo tanto, cuando el núcleo se adapta a la nueva configuración electrónica, la teoría afirma que debe sufrir una vibración. Por lo tanto, los núcleos también tienen niveles de energía vibratoria cuantificados dentro de cada estado electrónico. Si la diferencia entre la posición final e inicial del núcleo es chiquita (provocada por la vibración), la transición tiene más probabilidad de pasar y tener mayor absorción [27]. Un ejemplo de este principio se explica en un pigmento: cuando un pigmento absorbe una longitud de onda específica con mucha intensidad, significa que las moléculas son efectivas para absorber esta energía luminosa, lo que provoca una disminución notable en la intensidad de ese color en la luz reflejada. De esta misma manera funciona cuando un fotón es emitido. Incluso si el fotón tiene suficiente energía, una superposición deficiente significa que los núcleos no están en posiciones favorables para facilitar la transición, lo que reduce la intensidad de absorción general. La absorción débil se debe a la baja probabilidad de la transición electrónica, no a que el fotón pierda energía. Los propios fotones no pierden energía; o quedan absorbidos o continúan viajando si no son absorbidos.

Esto se puede comprender mejor mediante diagramas de energía potencial (Figura 17). En estos diagramas se pueden observar los niveles de energía expandidos con la distancia entre los núcleos r de una molécula diatómica. Aquí, las dos curvas potenciales muestran la energía de la molécula como una función de distancia para dos estados electrónicos: fundamental y excitado. Igualmente aquí la excitación o absorción de un fotón es definido por una flecha hacia arriba (A). La flecha hacia arriba señala que la molécula se va encontrar, después del acto de absorción, en un estado no equilibrado y comienza a vibrar como resorte [25].

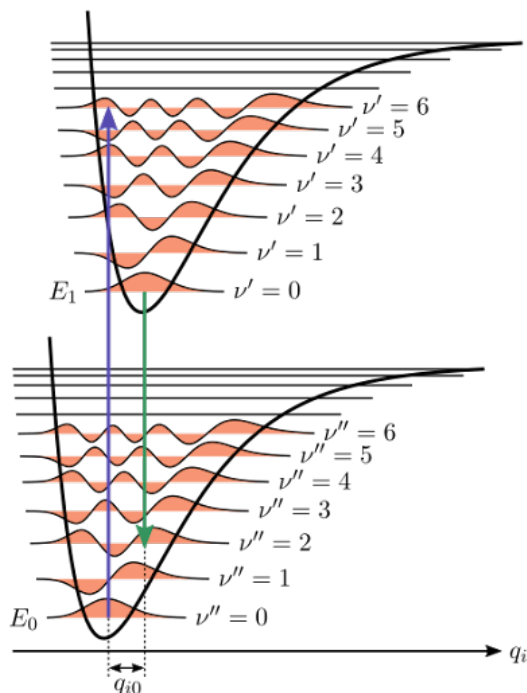


Figura 17: Principio de Franck-Condon

Pozos potenciales para el estado fundamental y un estado excitado en una molécula diatómica. q_{i0} es la distancia interatómica y v indican los estados vibraciones.

A diferencia de la absorción, la fluorescencia se origina cercanamente a la curva potencial inicial y se representa con una flecha hacia abajo (F), hasta que llega a la curva potencial inferior. Aquí mismo, no se logra llegar en su punto más profundo, ya que parte de la energía de excitación se vuelve en energía vibracional. Por lo tanto, el ciclo de absorción-emisión se describe como dos períodos de disipación de energía. Dado esto, la flecha de fluorescencia siempre será más corta que la de absorción A, lo que significa que la frecuencia de fluorescencia es más baja. Las longitudes de onda de la banda F son más largas que las bandas A [25].

Esto se puede explicar mediante el desplazamiento de Stokes, que se refiere al desplazamiento (diferencia) entre la longitud de onda a la que una molécula emite luz y la longitud de onda a la que fue excitada (Figura 18). Asimismo, este mismo desplazamiento determina el ancho de la banda de absorción. Por ejemplo, la clorofila a, el pigmento principal, tiene una banda de absorción muy estrecha y un desplazamiento de Stokes muy pequeño (del orden de 7-10 nm) [28].

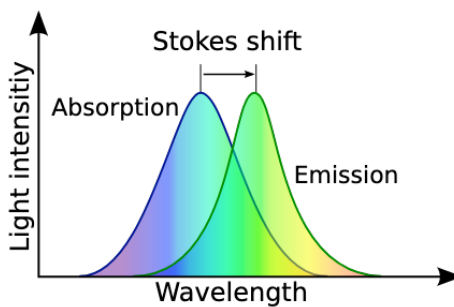


Figura 18: Desplazamiento de Stokes

7.3. Comparación entre organismos fotosintéticos en los mecanismos de absorción de luz

Las clorofilas son los pigmentos más importantes en los centros de reacción (RC) fotosintéticos, especialmente para las bacterias fotosintéticas no oxigénicas (anoxigénicas). En comparación de los organismos anoxigénicas, en los organismos fotosintéticos oxigénicos las clorofilas funcionan como donadores primarios de electrones en los RC de ambos fotosistemas mencionados (PSI y PSII). Igualmente la clorofila *a* es también conocida como el aceptor primario de electrones de PSI; sin embargo, esto puede ser una excepción en la cianobacteria *Acaryochloris marina*, en donde la clorofila *d* también está involucrada en la transferencia de electrones. No obstante, en plantas y algas verdes, las clorofilas *b* se encuentran únicamente en los complejos antena (LHC), uniendo el complejo antena principal (LHC-II) [20]. En ciertas cianobacterias se encuentra la clorofila *f*, que absorbe longitudes de onda hacia el lado rojo (ondas de radio, respecto al espectro electromagnético). Esta clorofila ayuda a ciertas cianobacterias a crecer bajo condiciones de luz infrarroja lejana, que fueron descubierto por primera vez en las cianobacterias evolucionadas de estromatolitos, que fueron los primeros oxigenadores de la atmósfera y la evidencia de vida más antigua conocida en la Tierra [20].

7.3.1. Bacterias púrpuras

El complejo de antena o de captación de luz II (LHC-II) en plantas y en bacterias fotosintéticas (LH2) son ambos igualmente importantes para cada organismo, sin embargo tienen diferencias funcionales y estructurales. En bacterias púrpuras, su LH2 es de los complejos más simples en comparación con el LHC-II de las plantas verdes, que suele ser el más compuesto [18].

En primer lugar, se diferencian en su estructura, incluso si las proteínas presentan las mismas funciones. El LHC-II de las plantas verdes es más grande que la de las bacterias LH2, conteniendo un total de 12 clorofilas *a* y *b*, y dos carotenoides. Asimismo, LHC-II utiliza aproximadamente 20 residuos de aminoácidos por clorofila, a comparación de LH2 e incluso LH1, que utilizan entre 30 y 50. Además, la estructura de LHC-II es similar entre diferentes especies de plantas verdes, en comparación de la estructura de las bacterias púrpuras, que muestran grandes diferencias incluso de la misma especie. Estas variaciones de estructuras permiten a las bacterias adaptarse a diferentes intensidades de luz al cambiar algunas uniones de clorofilas y estructura, ya que a menudo sobreviven en nichos ecológicos con restricciones únicas de luz (Figura 19). En cambio con las plantas, ellas reciben fácilmente luz solar, por lo que su antena principal puede quedarse con la misma estructura, sin tener que adaptarla a cambios externos [18].

Por otro lado, ambas estructuras contienen similitudes entre ellas. La distancia entre clorofilas en su complejo antena son aproximadamente de la misma longitud, alrededor de 8.5 Å; asimismo, su contacto de Van der Waals son igualmente fuerte interacción excitónica. Ya se conoce que los carotenoides tienen el rol de fotoprotectores, donde evitan el daño de las clorofilas. Para que los carotenoides puedan cumplir su objetivo, es importante una superposición parcial de las órbitas moleculares (entre electrones) en los carotenoides y clorofilas, algo que se encuentra en ambas estructuras. Estas superposiciones hacen que los carotenoides y las clorofilas puedan interactuar entre sí, absorbiendo la energía extra de la clorofila y así protegiéndola al prevenir la formación de oxígeno. Sin embargo, en bacterias púrpuras, se encuentran mayor número de carotenoides e incluso algunas contribuyen en la captación de luz, en comparación con las plantas, que hay menor cantidad de ellas y su contribución es menor [18].

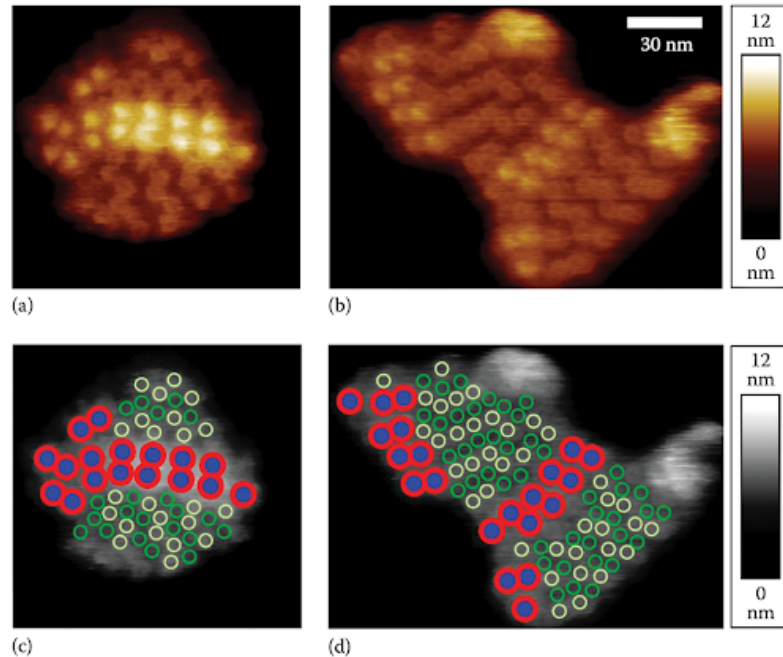


Figura 19: Membrana fotosintética de *Rhodospirillum rubrum*

La figura muestra imágenes por medio de AFM de membranas fotosintéticas de la bacteria *Rhodospirillum rubrum* cultivadas en condiciones de baja luz. Los pequeños círculos representan complejos LH2, con alta y baja topología siendo verde oscuro y claro. Los complejos RC-LH1 se identifican por los puntos brillantes, con RC siendo azul y LH1 rojo [19].

7.3.2. Cianobacterias

A comparación de plantas y algas verdes, el ficobilisoma (PBS) es el complejo antena más importante de captación de luz durante fotosíntesis en cianobacterias y algas rojas. Las cianobacterias habitan en hábitats acuáticos y terrestres, desde temperaturas muy altas a temperaturas bajas, desde lugares con flujos de luz extremos hasta en océanos con luz visible extremadamente reducida. Para cualquier organismo fotosintético, es esencial un equilibrio entre la absorción de energía y la fotoquímica, es así la cual las cianobacterias deben mantener este equilibrio de manera dinámica, similarmente a las bacterias púrpuras [19].

Las cianobacterias pueden llegar a mantener el equilibrio entre su absorción de energía utilizando su membrana celular, que ayuda a controlar el flujo de energía desde su complejo antena hacia su centro de reacción. Lo que hace único a los PBS es que se unen en el exterior de la membrana, causando una limitación o modificación a la membrana en su tamaño [19].

A diferencia de las bacterias púrpuras, las cianobacterias son capaces de liberar oxígeno (oxigénicas), incluso si ambas son fotosintéticas, concluyendo que las cianobacterias juegan un rol importante al suministro de oxígeno de la Tierra [19].

7.3.3. Plantas y algas verdes

Primero que nada, los complejos de pigmento-proteína de captación de luz provienen inicialmente de los ficobilisomas de las cianobacterias. Esto fue a causa del evento conocido como endosimbótico primario, donde una cianobacteria fue tragada por una célula eucariota no fotosintética. Esto causó que las antenas ficobilisomas de captación de luz dadas por la cianobacteria evolucionaron para originar los LHC, hechas ya de proteínas que unen tanto clorofilas como carotenoides [19].

Es así pues, que la separación de caracterización de las algas verdes y plantas fue por la evolución de los LHC al tener la unión a clorofilas a/b, lo cual en algas rojas solo es uniones de clorofilas a. Asimismo, la pérdida completa de los ficobilisomas hizo que esta nueva caracterización se llevara a cabo, ya que causó incluso una mayor expansión a la unión de clorofilas a/b y especialización en diferentes tipos de antenas para el fotosistema I (PSI) y fotosistema II (PSII). Esta estructura a lo largo del tiempo llegó evolucionando y adaptándose a los diferentes ambientes y condiciones de luz del linaje de organismos verdes [19].

Transferencia y eficiencia energética en sistemas fotosintéticos

8.1. Mecanismos energéticos en sistemas fotosintéticos

Al terminar el proceso de absorción de energía, se llega a crear una reacción fotoquímica, donde un electrón excitado es removido de la clorofila y es entregado a un aceptador. Esto luego es reemplazado por un electrón de una molécula donante, transfiriendo la energía de esta manera. [22].

El desorden de un sistema biológico, según la segunda ley de termodinámica, permite que la fotosíntesis de las plantas sea casi 100 % eficiente. Desde el momento en que una molécula absorbe un fotón hasta que ésta se transfiera a los centros de reacción, el transporte de energía produce una eficiencia cercana al 100 %. Este resultado se debe al éxito que tienen los complejos de antena en capturar la luz y dirigirla efectivamente hacia los centros de reacción, donde luego se convierte en energía química [29].

8.1.1. Por interacción dipolar

Entre 1927 a 1929, Jean y Francis Perrin pudieron observar la transferencia de energía mediante la extinción de la fluorescencia de fluoróforos en una solución. Se dieron cuenta que las moléculas en la misma solución podían interactuar sin colisiones y a distancias que excedían sus diámetros moleculares. Se pudo llegar a la conclusión que este tipo de interacción era posible mediante los momentos dipolares de transición de las moléculas [13].

La energía de este tipo de interacción es proporcional a r^{-3} , donde r se denota como la distancia entre los centros de los dos dipolos. La clasificación o grado de las energías potenciales, E , al igualmente para las fuerzas de interacción F (derivadas de las energías potenciales respecto a la distancia, $F = \frac{dE}{dr}$) se establecen con la interacción de Coulomb entre dos cargas libres (conocidas también como monopolos) donde E es proporcional a r^{-1} y F a r^{-2} . La energía de interacción entre un monopolo y un dipolo se mantienen igual, siendo proporcional a r^{-2} y la fuerza entre ellos es r^{-3} y entre dos dipolos su energía es proporcional a r^{-3} y su fuerza a r^{-4} . La energía de interacción es proporcional a r^{-4} en el caso especial cuando hay un dipolo inducido por un monopolo (es un

dipolo formado cuando es una molécula no polar bajo la influencia de un monopolo o otro dipolo), mientras que la energía de interacción entre dos dipolos inducidos mutuamente es proporcional a r^{-6} [25].

Es así que, cuando hay una desexcitación, los electrones de la molécula o átomo donante crean oscilaciones de los electrones del aceptador, causando una excitación electrónica y, así, una interacción dipolo-dipolo coulombica, que varía la inversa del cubo de la distancia entre los centros de los dos dipolos (donante y aceptador) [13].

Se puede denominar V como la energía de interacción entre dos moléculas, siendo una la molécula aceptora (A) y la otra una donante (D), que pueden describirse como una interacción dipolo-dipolo. V es una interacción entre la función de onda del reactivo $|D'A\rangle$ y la función de onda del producto $|DA'\rangle$. Aquí, las funciones de onda representan una molécula en estado excitado (inicialmente D) y una molécula en estado fundamental (inicialmente A). Aquí se quiere averiguar específicamente que es la causa que hace la interacción entre la relajación del donante $D' \rightarrow D$, al mismo tiempo con la excitación del aceptador $A \rightarrow A'$. Por lo tanto, se tiene que tomar en cuenta los cuatro estados electrónicos en este sistema: los estados fundamentales y los estados excitados [13].

El acoplamiento que promueve la excitación para saltar del donante al aceptador es principalmente una interacción Coulomb entre densidades de transición; es decir, la densidad de probabilidad de encontrar un electrón en una posición determinada cuando la molécula transita de un estado cuántico a otro. Es así que el potencial de interacción entre las densidades de transición es

$$V = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{\vec{\mu}_D \cdot \vec{\mu}_A}{R^3} - \frac{3(\vec{\mu}_D \cdot \vec{R})(\vec{\mu}_A \cdot \vec{R})}{R^5} \right] \equiv \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\kappa |\vec{\mu}_D| |\vec{\mu}_A|}{R^3} \quad (1)$$

Aquí: $\vec{\mu}_A$ y $\vec{\mu}_D$ son los momentos dipolares de transición del donante y el aceptador. R es la distancia entre los centros de las moléculas donante y aceptador.

El factor de orientación κ es dado por

$$\kappa = \hat{\mu}_D \cdot \hat{\mu}_A - 3(\hat{\mu}_D \cdot \hat{R})(\hat{\mu}_A \cdot \hat{R}) \quad (2)$$

donde $\hat{\mu}_A$ y $\hat{\mu}_D$ son los vectores unitarios del donante y el aceptador con la dirección del momento dipolar de transición. \hat{R} es el vector de desplazamiento unitario mutuo de D a A.

La Figura 20 describe los vectores y ángulos relevantes para el cálculo del factor de orientación, donde describe igualmente la dependencia del factor de orientación con respecto a la orientación relativa entre los vectores de momento dipolar de transición del donante y el aceptador [13].

$$\kappa^2 = (\cos \theta_T - 3 \cos \theta_D \cos \theta_A)^2 = (\sin \theta_D \sin \theta_A \cos \phi - 2 \cos \theta_D \cos \theta_A)^2 \quad (3)$$

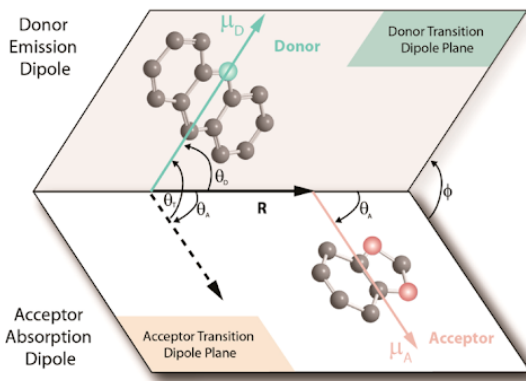


Figura 20: Descripción de ángulos y vectores relevantes para el cálculo del factor de orientación

Es entonces que la excitación se transfiere entre cromóforos a través del acoplamiento coulombico entre los campos eléctricos producidos por una molécula y las densidades de transición electrónica (la probabilidad de una transición entre estados) de otra, similarmente a la absorción de fotones [24].

8.1.2. Tipos de transferencias

Se encuentran dos tipos de transferencia de energía dentro de sistemas fotosintéticos. La transferencia de energía que es entre diferentes pigmentos se conoce como transferencia heterogénea y la transferencia entre moléculas idénticas como transferencia homogénea [25]. El proceso descrito anteriormente es un ejemplo de transferencia heterogénea.

Transferencia de energía heterogénea

Teoría de Förster

Después de varios años (1946), Theodor Förster pudo relacionar la tasa de transferencia de energía con los espectros de las moléculas donadoras y aceptadoras. Pudo notar que la eficiencia de recolección de energía en la fotosíntesis es mucho mayor si se asume que los centros de reacción son responsables de la captura directa de fotones. Este mecanismo se llegó a conocer como la transferencia de energía *hopping* de Förster (FRET: Förster Resonance Energy Transfer). Este *hopping* involucra la migración de excitones como un tipo de transferencia aleatoria en la que una serie de pasos de transferencia de energía trasladan la excitación de pigmento a pigmento. Estos saltos eran causados por la interacción dipolo-dipolo entre los momentos dipolares de transición de los pigmentos [13].

Esto llegó al descubrimiento que la tasa de transferencia de energía $k^{\text{Förster}}$ entre un cromóforo donador y aceptado es dependiente de diferentes parámetros:

1. La vida útil del donador (τ_D)
2. El rendimiento cuántico de la fluorescencia del donador (ϕ_D)
3. La distancia entre los cromóforos (R)
4. La orientación relativa del par (aceptador-donador) (κ)
5. La integral de superposición (J_F)

6. El índice de refracción del medio, n
7. El número de Avogadro N_A

La tasa, entonces, se denota como:

$$k^{\text{Förster}} = \frac{1}{\tau_D} \frac{9(\ln 10)\kappa^2\phi_D J_F}{128\pi^5 N_A n^4} \frac{1}{R^6} \quad (4)$$

Además, la superposición espectral de Förster (J_F) mide la superposición del espectro de emisión del donador y de la absorción del aceptor. La integral de la superposición espectral de Förster depende igualmente de varios parámetros: el espectro normalizado por área de la emisión del donador ($F_D(\lambda)$) y el espectro del coeficiente de extinción del aceptor ($\varepsilon_A(\lambda)$) [13].

$$J_F = \int_0^\infty F_D(\lambda)\varepsilon_A(\lambda)\lambda^4 d\lambda \quad (5)$$

Es importante aclarar que este mecanismo de transferencia de energía entre moléculas diferentes contienen bandas de absorción no superpuestas. Esto quiere decir que, cuando el cuanto es absorbido al principio, este pertenece únicamente a una sola molécula de pigmento. Sin embargo, como vimos anteriormente, durante el proceso de dispersión de energía vibracional, el estado excitado del pigmento donador (por ejemplo Chl *b*) alcanza la energía suficiente para que esté en resonancia con estados del pigmento aceptor (por ejemplo Chl *a*). Es así que Förster demostró que la probabilidad y la eficiencia de dicha transferencia es la superposición de la banda de fluorescencia del donador y la banda de absorción del aceptor (Figura 21) [24].

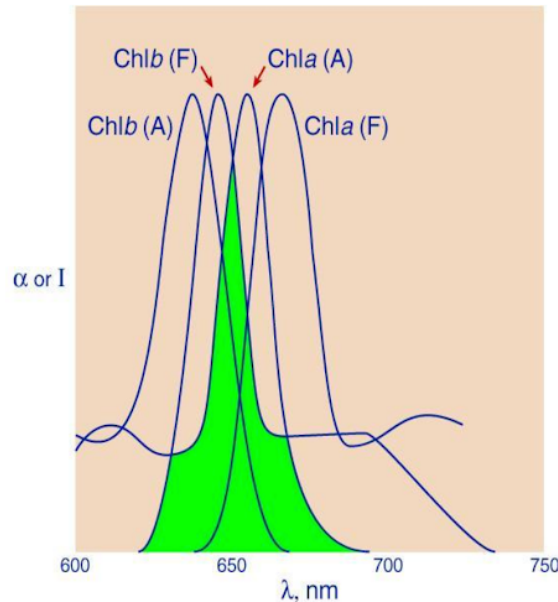


Figura 21: Superposición de la banda de absorción (A) de Chl *a* con la banda de fluorescencia (F) de Chl *b* (zona sombreada) y de las bandas de absorción de los dos pigmentos

Esta superposición es lo que describe la integral de superposición espectral de Förster. Es así que entre más grande sea la superposición, mayor será la tasa de transferencia de energía [13].

Migración de energía en redes de pigmentos y extensión de la teoría de Förster

Como se describió anteriormente, el almacenamiento efectivo de la energía solar es debido a la presencia de pigmentos fotosintéticos en los complejos de antena que contienen estados excitados de larga duración en su tiempo de transferencia de energía y una alta sección transversal para su absorción [19]. La teoría de Förster se puede extender aún más si se considera un sistema que contiene más de dos pigmentos, conteniendo una acumulación de ellas. Esta acumulación de pigmentos se puede describir mediante una matriz hamiltoniana, donde sus valores representan la energía entre excitaciones en los pigmentos [30].

Aquí, la excitación elemental de la antena se puede describir por la función de onda $|n\rangle$, donde n es la excitación del n -ésimo pigmento. Cuando estos pigmentos están cercanos entre sí, el estado excitado del complejo se da por una superposición con funciones de onda como $c_1 |n_1\rangle + c_2 |n_2\rangle + \dots$, donde una excitación se comparte entre varias moléculas. A diferencia de moléculas que son excitadas independientemente, esta excitación están correlacionadas entre ellas, dadas por $c_1 * c_2 \dots$. Tales correlaciones o coherencias pueden producirse si el hamiltoniano electrónico contiene términos fuera de su diagonal, esto quiere decir $H \sim |n_2\rangle \langle n_1|$. Se puede decir que durante este estado, una molécula sabrá sobre la excitación realizada de sus moléculas cercanas. Esto causa un cambio drástico al espectro de un agregado de pigmentos y así también como su dinámica de transferencia de energía, produciendo una absorción de luz más eficiente, una conversión más rápida de bandas espectrales de longitud de onda corta a larga y un aumento de la captura irreversible de excitaciones por el centro de reacción [19].

El hamiltoniano del complejo antena en la base de las funciones de onda de un estado excitado local $|n\rangle$ es dado como

$$H = \sum_{n=1}^N E_n |n\rangle \langle n| + \sum_{\substack{n=1 \\ n \neq m}}^N M_{nm} |n\rangle \langle m| \quad (6)$$

Aquí:

N es el número de moléculas en el complejo antena.

E_n es la energía de transición de la n -ésima molécula. Esto indica la energía asociada con el estado excitado de la n -ésima molécula y sin interacción con otras moléculas. Para moléculas de Chl y BChl, el estado excitado más bajo es el estado Q_y .

M_{nm} es la energía de interacción entre las moléculas n -ésima y m -ésima, representa la transferencia de excitación de una molécula a otra. Esto indica cómo las excitaciones pueden transferir entre la n -ésima y la m -ésima molécula debido a su proximidad y sus interacciones entre ellas. Este término describe la capacidad de la excitación de moverse o transferir desde la molécula m a la molécula n . El estado $|n\rangle$ describe todos los pigmentos están en su estado fundamental, excepto el pigmento n que está en el estado excitado electrónico más bajo.

Al diagonalizar el hamiltoniano, se obtienen energías ω_k con funciones de onda $|k\rangle$ de estos estados excitados:

$$H = \sum_{k=1}^N \omega_k |k\rangle \langle k|; \quad |k\rangle = \sum_{n=1}^N c_n^k |n\rangle \quad (7)$$

Aquí, los estados están compuestos por una superposición coherente de las excitaciones moleculares individuales $|n\rangle$. Las amplitudes de la funciones de onda c_n^k describen cómo se distribuye la excitación de energía en un complejo de antena entre las diferentes moléculas. Es así que las energías ω_k de los estados excitónicos muestran ligeros desplazamientos de las energías del sitio E_n dado a

la división de excitones (definido por los acoplamientos de M_{nm}) [19].

Ahora bien, si se fuera a dar el caso donde hay un acoplamiento débil donde los excitones se localizan en Chls individuales, la migración de energía se puede describir utilizando como una secuencia aleatoria aún basada por la teoría de Förster [30]. En el sentido de un tipo de transferencia *hopping* Chl-Chl, la probabilidad $p_n(t)$ de que la Chl n esté electrónicamente excitada en el tiempo t está dada por:

$$\frac{d}{dt}p_n(t) = \sum_m \mathcal{K}_{nm}p_m(t), \quad (8)$$

$$\mathcal{K}_{nm} = k_{mn} - \delta_{nm} \left(\sum_k k_{nk} + k_{\text{diss}} + \delta_{n,\text{RC}}k_{\text{CS}} \right) \quad (9)$$

Aquí:

k_{mn} están dados por la fórmula de Förster

k_{diss} es la tasa de disipación del excitón

k_{CS} es la tasa de separación de carga en el centro de reacción y

$\delta_{n,\text{RC}}$ es igual a 1 si la Chl se encuentra en un RC o 0 si lo contrario.

Dado a que la excitación migra de manera aleatoria, la energía podría llegar a pigmentos de mayor energía o pigmentos de menor energía, hasta llegar a un RC y provocar un evento de separación de carga. Utilizando la ecuación anterior, se puede calcular entonces la vida media de la excitación (τ) y la eficiencia cuántica (q), lo cual es la probabilidad de que una excitación produzca una separación de carga ([30]).

$$\tau = -\frac{1}{N} \langle 1 | \mathcal{K}^{-1} | 0 \rangle, \quad (10)$$

$$q = -\frac{1}{N} k_{\text{CS}} \langle \text{RC} | \mathcal{K}^{-1} | 0 \rangle \quad (11)$$

donde $|0\rangle$ es el estado inicial, $|1\rangle \equiv \sum_i |i\rangle$, y $|\text{RC}\rangle \equiv \sum_i \delta_{i,\text{RC}} |i\rangle$.

Adicionalmente, los cálculos de Förster describen que si la superposición entre la banda de fluorescencia de una molécula donadora excitada y la banda de absorción de una molécula aceptora no excitada es significativa, entonces el tiempo necesario para que ocurra la transferencia de energía entre las dos moléculas es igual al tiempo promedio que la molécula donante permanece en su estado excitado (el tiempo la cual la molécula tiene la energía adicional). Esto funciona de igual manera si las moléculas están todavía a una distancia mayor que la suma de sus radios “cinéticos”, por lo que significa que la transferencia de energía puede ocurrir de manera eficiente sin que las moléculas estén colisionadas o cerca entre ellas, solo necesitan estar lo suficientemente cerca para que sus espectros de fluorescencia y absorción se superponen significativamente [25].

Según el desplazamiento de Stokes, la banda de fluorescencia de un pigmento que sobrove en las ondas más cortas a medida superpone con la banda de absorción de un pigmento que absorbe en ondas más largas, sin embargo, esto no llega a pasar viceversa (Figura 21). Por lo tanto, la transferencia de energía solo llega a pasar en una misma dirección [25].

La fórmula de Förster muestra el diseño estructural de los sistemas fotosintéticos encontrados en

la naturaleza y juega un papel importante en todo a la evolución de los organismos fotosintéticos. La energía que llega a ser absorbida permanece hasta ser transferida eficientemente a un centro de reacción que ocurre todo dentro del tiempo de decaimiento de la carga. Es así que es esencial la necesidad de una migración rápida de energía entre los pigmentos [30].

Transferencia de energía homogénea

Esta transferencia ocurre entre moléculas de pigmento idénticas, especialmente entre clorofilas a. Dado a que las moléculas en la unidad son idénticas, la energía de este tipo de transferencia es proporcional a r^{-3} [25].

Las interacciones que suceden entre los pigmentos dependen de su fuerza entre ellas. Se encuentra un acoplamiento débil cuando la energía de excitación está migrando entre “saltos” entre moléculas aleatorias, un proceso que puede ser análogo al FRET. Asimismo se tiene un acoplamiento fuerte cuando se encuentra una excitación simultánea en todas las moléculas de pigmento que se encuentran involucradas en el intercambio, teniendo una excitación comunal (a diferencia de transferencia de energía heterogénea, que forman estados excitados colectivos pero no comunal). Es importante aclarar que tanto en transferencias de energía homogéneas como heterogéneas, acoplamientos débiles y fuertes pueden estar presentes, la diferencia es en qué tipo de moléculas sucede el intercambio y en cómo la energía de interacción entre las moléculas se compara con la energía vibracional individual. Si la energía de interacción es menor que la energía vibracional en las moléculas individuales, el proceso de transferencia ocurre dentro de una molécula individualmente; si la energía de interacción es mucho mayor que el cuanto vibracional, ocurren numerosas transferencias de energía durante una sola vibración, y hace que la se convierta en una transferencia comunal [25].

8.1.3. Túneles cuánticos

Un cloroplasto está compuesto de granas, hechas por 5 a 20 tilacoides, estructurados como pilas, donde cada tilacoide necesita electrones energizados para la transferencia de energía independiente en el proceso de fotosíntesis. Los primeros electrones excitados del PSII son transferidos al fotosistema PSI mediante una cadena de transporte de electrones dentro de cada membrana del tilacoide. Los electrones en el PSI son energizados aún más a través de pigmentos que absorben luz a una mayor longitud de onda [31].

Si se fuera a tener un grano de, por ejemplo, 20 tilacoides, es posible que muchos de ellos no tengan la accesibilidad de interactuar directamente con la luz y, a consecuencia, no tener electrones excitados para esa membrana. Sin embargo, los fotones pueden llegar a la membrana al abordar el concepto de efecto túnel a través de los 20 o más discos de tilacoides apilados sin perder energía. De esta manera, se mantiene la eficiencia cuántica interna ante todos los tilacoides acoplados [31].

El grosor de un disco de grana es de alrededor de 8.5 nm y el espacio estromal de 7.2 nm (Figura 22). Se toma en cuenta la energía de un fotón incidente de 680 nm y 700 nm, respectivamente las ondas que los pigmentos del fotosistema II y I absorben, y se asume que las membranas actúan como un dieléctrico con capacitación de la cual se puede calcular su barrera potencial [31].

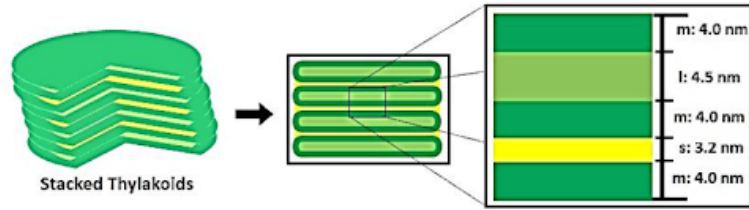


Figura 22: Tres membranas adyacentes, cada una con un grosor de 4.0 nm, de dos tilacoides separados por un espacio estromal de 3.2 nm con distancia de los espacios intermedios. m = membrana, l = espacio luminal, s = espacio estromal

Se tomará en cuenta los tilacoides dentro de los cloroplastos como un sistema cuántico cilíndrico con un potencial de barrera periódica a lo largo del eje cilíndrico [23] [31].

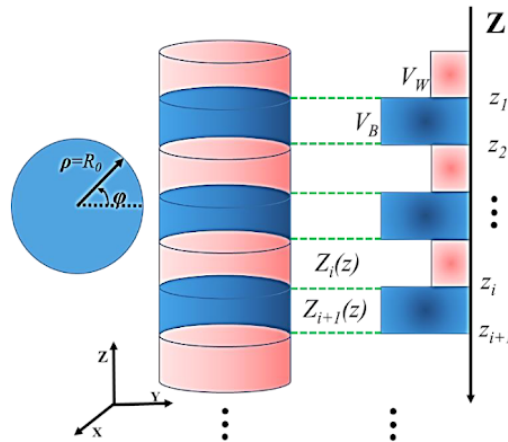


Figura 23: Sistema cuántico con potencial de barrera periódica en coordenadas cilíndricas

Ahora, utilizando la ecuación de Schrödinger en coordenadas cilíndricas circulares teniendo n potenciales de barrera y luego resolver su parte radial, azimutal y axial. Aquí, encontraremos el coeficiente de transmisión, lo cual es la probabilidad de que la partícula pase hasta por n potenciales de barrera [31].

Al observar la Figura [23], se puede ver que: El cilindro tiene $V \rightarrow \infty$ en $\rho = R_0$.

Contiene un potencial $V(\rho, \phi, z) = V(z)$.

V_B es la barrera potencial, V_W es el pozo potencial y $V_B > V_W$.

Contiene funciones de onda siendo:

$$Z_i(z) \quad z_{i-1} \leq z \leq z_i \quad (12)$$

$$Z_{i+1}(z) \quad z_i \leq z \leq z_{i+1} \quad (13)$$

Se empieza al escribir la ecuación de Schrödinger de tiempo-independiente:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2\mu} \nabla^2 \Psi + V\Psi = E\Psi \right), \quad (14)$$

Que al ser cambiado en coordenadas cilíndricas donde,

$$\nabla^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial \rho^2} \right) + \left(\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial \rho} \right) + \left(\frac{1}{\rho^2} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) + \left(\frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) \quad (15)$$

con ρ , ϕ y z siendo los componentes radial, azimutal y axial. Aquí, el potencial del sistema es dado como

$$V(\rho, \phi, z) = V(z) = V \quad (16)$$

que únicamente depende de la parte axial. Es así que por separación de variables, se obtiene la función de onda:

$$\Psi(\rho, \phi, z) = R(\rho)\Phi(\phi)Z(z) = R\Phi Z, \quad (17)$$

donde,

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} + V_{\text{eff}}Z = EZ \quad (18)$$

Entonces se puede definir V_{eff} (potencial efectivo) como

$$V_{\text{eff}} = \frac{\hbar^2 q^2}{2\mu} + V, \quad (19)$$

con la constante q siendo la parte radial y azimutal. La solución para dicha ecuación toma forma como:

$$\psi(z) = Ae^{-ikz} + Be^{ikz}. \quad (20)$$

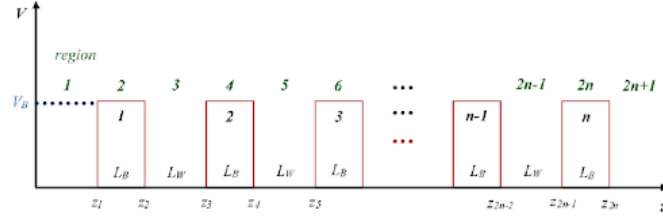


Figura 24: Super red con potencial de barrera n veces donde el eje horizontal es la parte axial de el sistema

Figura 24 muestra el problema descrito, describiendo las n barreras rectangulares idénticas con un grosor L_B y una altura de potencial V_B y $n - 1$ pozos de grosor L_W puestos periódicamente en regiones de $2n + 1$.

Utilizando Ecuación (8.18), la función de onda en la j -ésima región es dada como

$$Z_j(z) = A_j e^{ik_j z} + B_j e^{-ik_j z} \quad (21)$$

Al aplicar las siguientes condiciones de frontera:

$$(a) \quad Z_j(z_j) = Z_{j+1}(z_j)$$

$$(b) \quad \frac{d(Z_j(z_j))}{dz} = \frac{d(Z_{j+1}(z_j))}{dz}$$

se obtiene la siguiente ecuación de matriz de transferencia:

$$\begin{pmatrix} A_1 \\ B_1 \end{pmatrix} = R_1 R_2 R_3 \cdots R_{2n} \begin{pmatrix} A_{2n+1} \\ B_{2n+1} \end{pmatrix} \quad (22)$$

donde,

$$R_j = \frac{1}{2k_j} \begin{pmatrix} (k_j + k_{j+1})e^{-i(k_j + k_{j+1})z_j} \\ (k_j - k_{j+1})e^{-i(k_j - k_{j+1})z_j} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (k_j - k_{j+1})e^{i(k_j - k_{j+1})z_j} \\ (k_j + k_{j+1})e^{i(k_j + k_{j+1})z_j} \end{pmatrix} \quad (23)$$

y $j = 1, 2, 3, \dots, 2n$.

Al tomar estos valores característicos,

$$z_2 - z_1 = z_4 - z_3 = \cdots = z_{2n} - z_{2n-1} = L_B \quad (24)$$

$$z_1 = z_3 - z_2 = z_5 - z_4 = \cdots = z_{2n-1} - z_{2n-2} = L_W \quad (25)$$

$$V_1 = V_3 = \cdots = V_{2n+1} = 0 \quad (26)$$

$$V_2 = V_4 = \cdots = V_{2n} = V_B \quad (27)$$

$$k_1 = k_3 = \cdots = k_{2n+1} = \sqrt{2\mu_W E}/\hbar \quad (28)$$

$$k_2 = k_4 = \cdots = k_{2n} = i\beta = i\sqrt{2\mu_B(V_B - E)}/\hbar \quad (29)$$

Obse tiene la expresión para el coeficiente de transmisión para n barreras con $0 < E < V_B$:

$$T_n = (1 + A^2 Y_n^2)^{-1} \quad (30)$$

Aquí:

$$A = V_B \sinh \beta L_B / 2 [E (V_B - E)]^{1/2} \quad (31)$$

con

$$\beta = \sqrt{2\mu_B (V_B - E)} / \hbar \quad (32)$$

Y_n se puede expresar como

$$Y_n = \sum_{i=1}^m -(-1)^i C(n-i, i-1) H^{n+1-2i} \quad (33)$$

Donde:

$$H = 2 \cosh(\beta L_B) \cos(kL_W) - (2E - V_B) \sinh(\beta L_B) \sin(kL_W) / \sqrt{E(V_B - E)} \quad (34)$$

$$C(n-i, i-1) = \frac{N!}{r!(N-r)!} \quad (35)$$

Para índices m , cuando n es par: $m = n/2$ pero cuando n es impar, $m = (n+1)/2$.

Por lo tanto, la resonancia $T_n = 1$ ocurre cuando $Y_n = 0$. Se puede calcular la expresión de Y_n si se asume que las masas efectivas, μ_B y μ_W son iguales.

Si asumimos que la membrana del tilacoide se toma como un material dieléctrico en un capacitor, de modo que el potencial V_B es solo la energía almacenada en un capacitor, entonces si se tiene una membrana con un diámetro entre $0.3 \mu\text{m}$ y $0.6 \mu\text{m}$ con una capacitancia de membrana de $1 \mu\text{F cm}^2$, a 11 mV , el potencial sería entre 0.26 eV y 1.06 eV . Este resultado es el potencial de la membrana, esto quiere decir que es la energía de reposo de la membrana cuando no hay luz. Dado que las longitudes de onda de 680 nm y 700 nm llevan energía de 1.82 eV y 1.77 eV , se puede concluir entonces que el fotón lleva a atravesar las membranas fácilmente [31].

8.2. Análisis de datos experimentales y modelos teóricos en la transferencia de energía

Los pigmentos en complejos antena llegan a transferir la energía a los centros de reacción, donde se convierte en un estado de carga separada con $> 90\%$ de eficiencia cuántica [13].

Se encuentran diferentes métodos para la medición del rendimiento cuántico físico, siendo la eficiencia de conversión de energía, donde se comparan las diferentes técnicas de medición y las condiciones al comparar los valores encontrados en diferentes estudios en diferentes organismos y fisiología. En un estudio realizado por Mirkovic et al (2016), en sus primeros días de evaluación, la eficiencia cuántica absoluta se encontraba en la mayoría en algas o bacterias; sin embargo, estos hallazgos llegaron a ser

complicados al pasar por la actividad respiratoria respecto al acto fotoquímico primario. Se encontró que, generalmente, la eficiencia cuántica interna de las reacciones primarias de la fotosíntesis es cercana al 100 % cuando se comparaba el porcentaje de fotones convertidos en portadores de carga. Los organismos estudiados para este rendimiento fueron en las bacterias púrpuras *Rhodospseudomonas sphaeroides* y *Rhodospirillum rubrum*, donde llegaron a alcanzar casi un rendimiento cuántico absoluto medido en sus centros de reacción cercano a la unidad. Asimismo, se llegó a medir las eficiencias de las transferencias de energía singlete-singlete del carotenoide *a* a BChl *a* en LH2, donde se encontró una variación del 50 % al 100 %, encontrando una dependencia consistente del tipo de carotenoide como el tipo del complejo antena. En *Rhodospseudomonas acidophilus* se encontró una relación entre el carotenoide *a* y BChl *a* con una eficiencia en su transferencia de energía aproximadamente de 55 % en LH2, mientras tanto que en *Rhodobacter sphaeroides* un 95 % de eficiencia [13].

Asimismo, [32] logró determinar la eficiencia del PSII en la planta *Arabidopsis thaliana* al estudiar la membrana del tilacoide bajo confusiones de luz variables. Encontró que bajo luz alta, el tamaño de antena PSII llegaba a ser más pequeña y con una eficiencia de 91 %; a comparación que en luz baja, que llegó a una antena más grande para mayor absorción pero con una eficiencia de 84 %. Para medir esto, se utilizó el parámetro de fluorescencia de Chl *a* a través del tiempo, donde se comparó la fluorescencia en cada caso de luz variable con la fluorescencia máxima del Chl.

8.3. Mecanismos de transferencia de energía en sistemas naturales y artificiales

La fotosíntesis artificial se puede definir como el diseño o modelo de sistemas moleculares que siguen las características de un proceso fotosintético natural. El objetivo principal de la fotosíntesis artificial es poder crear sistemas moleculares en estructuras para poder almacenar energía y transferirla, de una manera eficiente, a compuestos necesitados de energía utilizando elementos naturales como el carbono, oxígeno, nitrógeno, etc. Dentro de este proceso, se encuentran diferentes sistemas naturales que se trata de imitar durante una fotosíntesis artificial, entre ellas se encuentra la absorción de luz solar, la transferencia de energía, su regulación del flujo de energía y la conversión de estados excitados a energía química [19].

Dada la gran investigación que ha ocurrido a través de los años sobre los procesos fotosintéticos, se ha llevado a descubrir con más detalle sus diferentes estructuras y funcionamientos, lo cual ha dado la oportunidad de poder imitar estos procesos naturales en sistemas de captación de energía fabricados por el hombre [13].

Se han encontrado tanto desafíos como avances ante la creación de estos sistemas, específicamente en modelos de captación de luz artificial. Actualmente, se encuentran dos desafíos principales. El primer desafío es la creación de cromóforos que pueden absorber luz de manera eficiente, el segundo desafío es la construcción de la estructura que soporta y organiza estas moléculas de pigmento, en especial si es el ensamblaje de un gran número de moléculas de pigmento [13]. No obstante, se ha podido desarrollar bloques de construcción bioinspirados y sintéticos, que llegan a captar luz de una manera eficiente. Asimismo, se han creado nuevas estructuras, (arquitecturas biohíbridas) que sobrepasan las limitaciones de los químicos sintéticos al tratar de fabricar una estructura que ensamble una cantidad de cromóforos [33]. Dichos diseños se basan en estructuras similares a los componentes naturales presentes en los sistemas fotosintéticos para organizar las moléculas de pigmento [13].

Es así entonces que para el ensamblaje de compuestos para un modelo de fotosíntesis artificial se basa en usar cromóforos sintéticos, donde se utilizan enlaces covalentes en lugar de proteínas para sostener y organizar pigmentos. Dentro de los complejos de proteína-proteína, la transferencia de energía y electrones se dan a causa por la proximidad y estructura que hay entre los pigmentos; En

modelos fotosintéticos artificiales, la distancia entre pigmentos o cromóforos se basa en los enlaces de unión que unen los carotenoides. Estos enlaces tienen, por lo tanto, dos roles importantes. Primero que nada, dado que la estructura electrónica del enlace participa en el acoplamiento, la interacción se puede determinar mediante el enlace. El segundo rol es cuando se encuentra el caso donde el enlace no participa en el acoplamiento, y entonces el acoplamiento se denomina a través del espacio. Estos dos casos no son independientes entre ellos, por lo tanto los modelos de fotosistemas artificiales pueden diseñarse incluyendo estos dos acoplamientos electrónicos, ya sea a través de enlace o del espacio [19].

Como se mencionó anteriormente, el objetivo principal de la fotosíntesis artificial es la imitación de los sistemas moleculares empleados por la fotosíntesis para producir y transferir, de manera eficiente, energía. Se sabe que los procesos fotosintéticos se basan en los pigmentos de antena, donde absorben luz solar y regulan el flujo de energía de excitación a los centros de reacción; y los centros de reacción usan los estados excitados de pigmentos de clorofila para bombear protones a través de la membrana y así generar una fuerza motriz. Para reducir el dióxido de carbono, los organismos fotosintéticos utilizan los electrones e iones de hidrógeno de la oxidación del agua; los sistemas de fotosíntesis artificial utilizan las mismas fuentes de electrones y carbono que estos mismos organismos usan, los naturales que se encuentran en la Tierra. Es importante que esto llegue a desarrollarse como la fuente principal de energía ya que puede causar un impacto positivo hacia el medio ambiente, ya que puede llegar a desarrollar energía neutra en carbono y reducir el CO₂ atmosférico, que solo puede ser hecha por la oxidación del agua [19].

Ahora bien, una limitación principal para modelos artificiales es el almacenamiento de carga, causando una inestabilidad de catalizadores debido a su sobreacumulación, por lo que el contrapeso de la separación de carga es importante [8]. Sin embargo, se han hecho nuevos dispositivos que han incrementado en su eficiencia en extracción de carga aproximadamente al 100%, una de ellas siendo las células solares orgánicas. Las células solares orgánicas son dispositivos fotovoltaicos orgánicos que utilizan materiales semiconductores y luz solar para generar energía. La estructura y almacenamiento de cargas de estas células solares está basado en los sistemas moleculares de la fotosíntesis natural. Se ha llegado a encontrar en estas fotovoltaicas orgánicas, al igual que en un proceso fotosintético natural, que una fracción sustancial de cargas libres se genera en solamente 100 femtosegundos desde que el excitón llega a una interfaz; se ha llegado a observar de la misma manera coherencias y dinámicas en femtosegundos durante el transporte de energía [8].

El transporte de carga de dispositivos fotovoltaicos orgánicos se mueven en semiconductores orgánicos, cerca de la interfaz donante-aceptor. Estas cargas llegan a experimentar las mismas propiedades que los complejos antena: alto desorden, fluctuaciones moleculares y reorganización, por lo que no es inusual que estas lleguen a tener las mismas interacciones y comportamientos similares a los pigmentos en cuanto a su forma de transferencia de energía. Se ha descrito que el transporte de cargas en la fotosíntesis sucede cuando hay una interacción de estados parcialmente deslocalizados, y que hay una mejora cuando la carga está acoplada moderadamente a los modos vibracionales moleculares. Similarmente, este mismo fenómeno se encuentra en sistemas fotovoltaicos orgánicos eficientes, donde se argumenta que el proceso de la separación de carga es causada por el ruido dentro de las regiones agregadas del semiconductor aceptor [8].

Incluso, si se han hecho mejoras ante la teoría y el mejoramiento de eficiencia en los dispositivos fotovoltaicos orgánicos, es esencial conocer más sobre la teoría de la transferencia de energía cuántica para incorporarlos en sistemas ambientalmente sostenibles y económicamente escalables. Esto se debe a que los fenómenos que se encuentren en escala partícula pueden afectar fundamentalmente el proceso macroscópico de un organismo, lo que puede influir en la operación y proceso a escala del sistema en restricciones ambientales y económicas. Por ejemplo, las celdas fotovoltaicas basadas en silicio son extremadamente eficientes pero son demasiado caras para la mayoría de las aplicaciones básicas. Además, estas celdas requieren materiales con parámetros tan específicos o bajos, que no serán escalables globalmente si fueran incluso más accesibles. Este tipo de limitación ha

logrado influir y motivar a buscar nuevos recursos o crear materiales orgánicos, de ese modo poder crear dispositivos que sean accesibles y con mayor rendimiento [8].

La energía que consumimos a nivel global es aproximadamente 80 % combustible, dejando únicamente menos del 20 % como energía eléctrica. Se sabe que una de las grandes causas del cambio climático antropogénico es la gran proporción de energía que es consumida por combustibles fósiles; es así que se necesita, además de células fotovoltaicas más eficientes para la generación de electricidad, tecnología de combustible renovable. Es decir, se necesita poder desarrollar todo un sistema de energía fotosintética integrando todo complejo y procedimiento, donde no simplemente se consideren los componentes de recolección de luz, siendo esta parte simplemente una sola etapa o complejo a escala del todo el sistema fotosintético. Por lo que es importante poder evaluar adecuadamente los efectos cuántico-dinámicos en la recolección de luz dentro de un sistema y ayudar al desarrollo de energía sostenible [8].

Dinámica de transferencia de energía

Al utilizar diferentes técnicas de espectroscopia, como el 2DES (espectroscopia electrónica bidimensional) que es una técnica que utiliza un láser ultra rápida que puede sondear las áreas energéticas, eléctricas y espaciales de una muestra dentro de sistema en estado condensado, para tratar de analizar la dinámica de transferencia de energía en sistemas fotosintéticos, llegó a ser difícil de interpretar los espectros experimentales. Sin embargo, se llegó a la solución que para seguir investigando de manera más precisa la dinámica de transferencia de energía en complejos fotosintéticos, se llegaron a hacer investigaciones utilizando sistemas sintéticos bioinspirados más simples, construidos con partes biológicas y sintéticas. Además, este tipo de sistema híbrido funciona como prototipo para la realización de tecnología de energía sostenible. Por lo tanto, al utilizar la teoría dinámica cuántica en la transferencia de carga y de energía en un sistema artificial, se puede llegar a encontrar soluciones y respuestas más eficientes y precisas experimentalmente. Para realizar esto, se utiliza un sistema de cromóforos que está relacionado a una estructura a través de varias interacciones covalentes y no covalentes, que su objetivo es imitar las interacciones entre pigmentos [34].

Como se ha descrito anteriormente, se sabe que el tipo y manera de acoplamiento de pigmentos en su entorno dentro de un complejo antena afecta la facilidad de transferencia de energía que habrá. Por lo tanto, en un estudio realizado [35], se modificó la brecha de energía entre el donante y aceptor; los resultados utilizando la técnica de 2DES mostraron que los cambios menores en los grupos de clorofilas tuvieron una mayor eficiencia de transferencia de energía dentro del complejo. Para mayor análisis al resultado obtenido, se utilizaron diferentes vibraciones de los nanotubos de carbono, que se utilizaron para calcular los efectos del acoplamiento vibrónico respecto a la transferencia de energía dentro de varios cromóforos [34].

Otra manera que se utiliza para analizar los diferentes parámetros que afectan el acoplamiento entre pigmentos y su transferencia de carga es utilizar cromóforos dimerizados, que consisten en dos cromóforos unidos entre sí. Al utilizar un modelo sintético de fotosíntesis bacteriana, se pudo medir los espectros de absorción de cromóforos dimerizados de una bacterioclorina, donde se utilizó diferentes longitudes (más o menos anillos) de fenileno, que se consideró como el material de enlace. Los resultados finales mostraron que una longitud corta daba una interacción más fuerte del dímero, dando una división excitada de bandas y una relajación más rápida. Asimismo, la eficiencia de transferencia de carga bajaba a medida que la longitud de fenileno incrementaba (a medida que se agregan más anillos). Esta dinámica fue luego analizada por 2DES y mostró consistencia en los resultados [34].

Dinámica de excitones y coherencia cuántica

9.1. Excitones

Además de ser un electrón lo que se mueve a través de los cromóforos, la propia concentración de energía excitada se transfiere entre los cromóforos. Esta concentración de energía se define como un excitón. Los excitones pertenecen a un grupo de entidades llamadas cuasipartículas. Las cuasipartículas no son en sí, partículas fundamentales, más bien estas son estados cuánticos que llegan a comportarse como partículas [36]. Los excitones se utilizan generalmente para explicar propiedades espectroscópicas (i.e estructuras biológicas) como dinámica de partículas excitadas y su flujo de energía [37].

El concepto del excitón como una cuasipartícula que puede transportar energía sin transportar carga eléctrica fue dada por Yakov Frenkel (1931) también conocido como excitón de radio cero. Este tipo de excitones son pequeños, fuertemente únicos normalmente dentro de la misma molécula o sitio atómico. Luego, se llegó a definir otro tipo de excitón, Wannier y Mott o excitón de radio grande. Este tipo de excitón son grandes y están débilmente unidos y deslocalizados a través de múltiples átomos. Luego, Knox demostró que ambos modelos no describen en totalidad las excitación en un cristal relacionando únicamente dos partículas [37].

Las interacciones entre moléculas (intermoleculares) están compuestas por fuerzas Van der Waals. La fuerza de Van der Waals describe la distancia entre átomos o moléculas donde la fuerza se vuelve repulsiva en lugar de atractiva cuando los átomos se acercan entre sí. La energía potencial causada por estas fuerzas (repulsión y atracción) se puede aproximar utilizando el potencial de Lennard-Jones:

$$V(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

Donde se puede denominar $A = 4\epsilon\sigma^{12}$ y $B = 4\epsilon\sigma^6$, lo cual:

$$V(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{\sigma}{r^6} \quad (2)$$

Aquí,

- r es la distancia de borde a borde entre las moléculas.
- ϵ es la profundidad del pozo potencial
- σ es la distancia la cual la energía potencial V entre las moléculas es cero

Se puede definir el mínimo del potencial como el punto en el que las fuerzas de atracción y repulsión entre las moléculas se equilibran y son más estables. Asimismo, este mínimo del potencial total de la molécula determina la “forma” de Van der Waals de la molécula. A lo que se refiere es que determina si las moléculas están empaquetadas de manera complementaria entre sí, de la misma manera que se puede analizar la interacción entre enzima-sustrato o antígeno-anticuerpo. Entonces, si el potencial es pequeño, la “forma” de la molécula por este potencial es menos pronunciada, lo que significa que las moléculas en un cristal no encajan de manera tan “complementaria”. En consecuencia, esta excitación puede llegar a crear ondas coherentes, las responsables de propiedades únicas de absorción entre moléculas [37].

Es así la cual los excitones pueden llegar a explicar la dinámica de transferencia de energía en un sistema molecular. Utilizando excitones coherentes, se puede llegar a definir una “súper molécula” única donde diferentes moléculas interactúan coherentemente. Por lo tanto, el flujo de energía de una molécula a otra están representadas por el movimiento de un paquete de ondas de estados de excitación [37].

Sin embargo, este paquete de onda puede llegar eventualmente a dispersarse con el tiempo. Esto puede ser causado por dos causas principales. Primero, puede que pase una dispersión espacial intrínseca, donde diferentes componentes de frecuencias del paquete de ondas viajan a diferentes velocidades. Segundo, por la dispersión por fonones (cuasipartículas que representan vibraciones colectivas). Estas vibraciones pueden cambiar las fases relativas de las ondas en el paquete. Consecuentemente, el excitón coherente se vuelve irreversible, significando que el sistema no puede retornar el estado inicial de forma coherente.

Este tipo de perturbación fue analizado por Franck y Teller en 1938, quienes consideraron la transferencia de energía en un agregado molecular unidimensional en una transferencia de energía en una unidad fotosintética (PSU). Sin embargo, Franck y Teller no pudieron llegar a explicar porqué, incluyendo las perturbaciones en los excitones coherentes, de igualmente la gran eficiencia de energía de excitación por el centro de reacción. Robinson demostró que la causa de esto fue por el modelo unidimensional del PSU que propusieron Franck y Teller y una subestimación de la influencia de los fonones en la captura de excitones. Es así que se llegó a hacer modelos bidimensionales de la PSU, donde se encontró un alto rendimiento cuántico de captura de excitación por los centros de reacción. Este resultado fue el mismo para excitones coherentes e incoherentes (flujo difusivo). Por lo tanto, se tiene que tomar en cuenta el rol crucial que juegan los fonones en su interacción con los excitones para la dinámica de los excitones [37].

Dado a que las interacciones entre moléculas son débiles, para las antenas de captura de luz, se consideran los excitones de Frenkel (radio cero). En general, se asume que no ocurre reacciones químicas o transferencias de energía (ET) tras la excitación [38].

9.1.1. Excitones de Frenkel

Dado un agregado molecular con interacciones intermoleculares débiles (como van der Waals), sus funciones de onda se pueden definir al hacer una combinación de las diferentes funciones de onda de cada molécula individual (monómeros). Se utiliza la aproximación de Heitler-London para cambiar las funciones de onda individuales y comprender el comportamiento general del grupo molecular:

$$|0\rangle = \prod_m \psi_m^0 \quad (3)$$

$$|m\rangle = \psi_m^1 \prod_{n \neq m} \psi_n^0 \quad (4)$$

Las ecuaciones anteriores representan los estados fundamentales y de excitación única. $|m\rangle$ representado el estado del grupo molecular cuando la molécula m está en su estado electrónico excitado y las demás moléculas están en su estado fundamental [38].

Asimismo, el hamiltoniano de Frenkel puede definirse como:

$$\hat{H}_s = \sum_{m,n} \epsilon_m \hat{A}_m^\dagger \hat{A}_m + V_{mn} \hat{A}_m^\dagger \hat{A}_n \quad (5)$$

Aquí,

- \hat{A}_m^\dagger representa el operador de creación, la acción de agregar un estado excitado al sitio m
- \hat{A}_m es el operador de aniquilación, lo cual significa la acción de eliminar un estado excitado en el sitio m
- ϵ_m es la energía de transición vertical. Esta es la energía necesaria para excitar el sitio m desde su estado fundamental a un estado excitado.
- V_{mn} es el potencial de interacción entre los sitios m y n . Es el intercambio de energía entre los estados excitados entre ambos sitios.

El primer término de la ecuación describe la energía de cada sitio individual en el sitio m . Los operadores de creación y aniquilación describen en este término que se encuentra la presencia de un estado excitado. El segundo término describe la interacción entre los pares de sitios m y n . La excitación se puede tomar como un “salto” de un sitio a otro.

Al diagonalizar la ecuación (9.5) se crea un conjunto de estados estacionarios de exciton único, que son autovectores del Hamiltoniano de Frenkel [38]:

$$\hat{H}_s |M\rangle = E_M |M\rangle \quad (6)$$

$$|M\rangle = \sum_m c_{mM} |m\rangle \quad (7)$$

Aquí,

- E_M es la energía de transición vertical (autovalor) correspondiente al estado M
- c_{mM} es el coeficiente del autovector del sitio m al estado M

Básicamente, los autovectores representan los estados de excitones estacionarios del sistema y los autovalores de sus energías asociados. Asimismo, ya que los estados de excitón son combinaciones lineales, sus propiedades cuánticas no se limitan a sitios individuales (se comportan de manera coherente) por lo que los dipolos de transición de estados igualmente son combinaciones lineales [38]:

$$\vec{\mu}_M = \sum_m c_{mM} \vec{\mu}_m \quad (8)$$

Es así que la intensidad del dipolo de una transición se puede determinar como:

$$|\vec{\mu}|^2 = \frac{3hc n}{8\pi^3} \int_{\Delta\tilde{\nu}} \frac{\sigma(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu} \quad (9)$$

Aquí,

- μ es el momento dipolar de transición. Esto describe la magnitud y dirección del cambio en el dipolo de una molécula cuando hay una transición entre dos estados cuánticos.
- h es la constante de Planck
- c es la velocidad de la luz
- n es el índice de refracción del medio donde se encuentra la molécula o sitio
- $\tilde{\nu}$ es el número de onda
- $\Delta\tilde{\nu}$ es el rango de números de onda donde ocurre la transición.
- $\sigma(\tilde{\nu})$ es la sección transversal de absorción en función del número de onda. Esta es la probabilidad de que la luz sea absorbida por la molécula, esta se puede calcular igualmente mediante la ley de Beer.

El potencial de interacción V_{mn} puede para dos moléculas puede calcularse como:

$$V_{mn} = \frac{1}{hc} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho_m(\vec{r}_1) \rho_n(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (10)$$

Aquí,

- $\rho_m(\vec{r})$ es la distribución de carga de la molécula o sitio m o n
- \vec{r} es la representan las posiciones en el espacio donde se encuentra la carga de las moléculas m o n

9.1.2. Excitones Moleculares

Excitones moleculares, en cuanto excitones fotosintéticos, se refiere a los pigmentos que comparten coherentemente la excitación electrónica. Estos excitones moleculares describen la absorción colectiva y la redistribución de energía de excitación [13].

Para describir agregados moleculares, el modelo de Frenkel define que, si no se pueden distinguir físicamente los casos de excitación, entonces, los estados cuánticos que absorben luz están en superposición, significando que son combinaciones lineales de las dos posibilidades. Por lo tanto, debido a su fuerte acoplamiento electrónico, las moléculas en un excitón molecular contienen combinaciones lineales de sus estados excitados electrónicos de diferentes moléculas [13].

Por ejemplo, utilizando la molécula A y la molécula B en un agregado molecular, la combinación lineal simétrica y antisimétrica de excitación es:

$$\Psi_{\text{symm}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (A'B + AB') \tag{11}$$

$$\Psi_{\text{antisymm}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (A'B - AB') \tag{12}$$

donde ' indica excitación electrónica. Es importante agregar que, si se fuera a dar una combinación antisimétrica, puede estar relacionado por fonones o vibraciones, como fue discutido anteriormente.

Ahora bien, la forma en que las moléculas están dispuestas entre sí y la orientación de sus dipolos de transición en un excitón molecular define que tan fácil o difícil es para la luz excitar las moléculas y alcanzar sus diferentes niveles de energía (Figura 25). Por ejemplo, cuando dos moléculas se encuentran una sobre la otra, sus dipolos de transición son paralelos, por lo cual su acoplamiento tiene un signo positivo. Cuando los dipolos de transición apuntan en la misma dirección, las moléculas llegan a absorber el estado excitado de mayor energía con facilidad. Este estado se conoce como “brillante”, mientras que los dipolos de transición orientados de manera opuesta, el estado excitónico de menor energía sea oscuro (prohibido) [13].

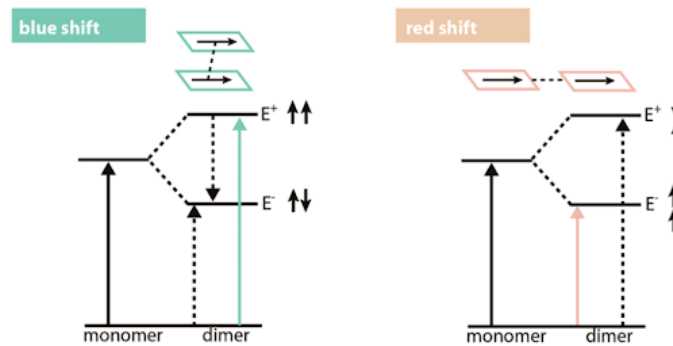


Figura 25: Diagramas de energía de bandas de excitones para un excitón molecular con diferentes orientaciones mutuas

Existen diferentes tipos de agregados moleculares específicos, entre ellos se encuentran los agregados-J y los agregados-H. Su diferencia está en los diferentes pigmentos que los forman y su disposición en la que se encuentran. Un agregado-H está en una sobre la otra (tipo *sandwich*), por lo que su

desplazamiento conlleva al azul en el espectro de absorción en comparación con el del monómero porque la fuerza osciladora es llevada exclusivamente por el estado excitónico superior (Figura 25). Este nivel de energía más alto corresponde a una absorción de luz en la región azul del espectro. La razón por la cual este es el caso es porque la fuerza osciladora es proporcional al cuadrado de la magnitud del momento de transición dipolar [13].

El momento dipolar de transición para un estado de menor energía o antisimétrico es dado como:

$$\vec{\mu}_{\text{anti}} = \left\langle \frac{1}{\sqrt{2}}(A'B - AB') | \hat{\mu} | AB \right\rangle \quad (13)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} (\langle A' | \hat{\mu} | A \rangle \langle B | B \rangle - \langle A | A \rangle \langle B' | \hat{\mu} | B \rangle) \quad (14)$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{\mu}_A - \vec{\mu}_B) \quad (15)$$

Aquí, $\vec{\mu}$ es el operador dipolar y $|AB\rangle$ es la función de onda del estado fundamental. Además, $\langle A|A\rangle = \langle B|B\rangle = 1$. El momento dipolar es cero cuando los vectores de momento de transición son paralelos con la misma magnitud [13].

Es así que por un estado excitónico superior tendrá un momento dipolar de transición como:

$$\vec{\mu}_{\text{symm}} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\vec{\mu}_A + \vec{\mu}_B) = \sqrt{2} \vec{\mu} \quad (16)$$

Por lo tanto, su fuerza osciladora es proporcional al doble de la de un monómero [13]

Los agregados-J están dispuestas en línea (Figura 26), por lo que su acoplamiento electrónico es negativo y entonces el estado excitónico simétrico es el de menor energía, causando un desplazamiento al rojo en la banda de absorción [13].

Un ejemplo de un excitón molecular se encuentra en la Figura 26, donde el lado izquierdo muestra el espectro de absorción y la estructura de un monómero cromóforo tipo *naftaleno*. En la derecha se encuentra un agregado molecular que mantiene su orientación fija. Dado a que su acoplamiento es fuerte (890 cm^{-1}), los estados electrónicos excitados se deslocalicen sobre ambos cromóforos, haciendo dos combinaciones lineales de la excitación (lado derecho). La energía de este excitón es el doble de la del monómero [14].

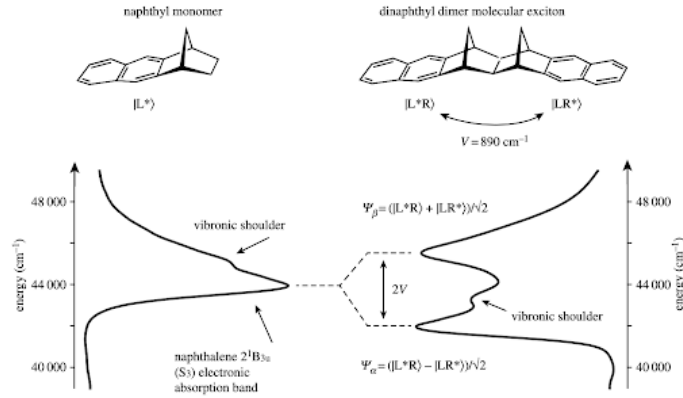


Figura 26: Ejemplo de un excitón molecular

9.1.3. El dímero acoplado excitónicamente

El sistema más fácil de comprender y describir su dinámica de excitones es en un par de moléculas que actúan entre ellas. Este tipo de sistema también se conoce como un dímero acoplado excitónicamente. Un dímero no necesariamente tiene moléculas las cuales están en contacto de Van der Waals; pudiesen estar separadas espacialmente [37].

Ahora bien, definamos dos moléculas idénticas con una distancia r_{12} entre ellas, donde ambas tienen una orientación fija y cada una con solo dos niveles de energía. Teniendo en cuenta un hamiltoniano H , las moléculas aisladas tienen dos eigenestados ϕ_n^i :

$$H_n \phi_n^i = \epsilon_n^i \phi_n^i, \quad (17)$$

Aquí,

- n representa cada pigmento (ya sea 1 o 2)
- i es el estado fundamental (0) o el estado fundamental (1).
- Cómo definimos que ambas moléculas son idénticas, sus energías son iguales, por lo que se puede omitir ϵ_n^i .

Se debe tener en cuenta la energía del estado fundamental (0).

Cuando las dos moléculas interactúan entre ellas, su Hamiltoniano incluye la energía total de la molécula 1 H_1 , la molécula 2 H_2 y la interacción V entre ellas. Para este caso, las energías propias no son iguales, lo que significa que ϕ_1 y ϕ_2 no serán sus eigenestados correctos. Como resultado, la interacción intermolecular causa perturbaciones del espectro de energía [37]. Como las interacciones intermoleculares son débiles, se puede utilizar la aproximación de Heitler-London así como se utilizó anteriormente. se puede definir el estado fundamental electrónico como:

$$\psi^0 = \phi_1^0 \phi_2^0 \quad (18)$$

Por lo tanto, la energía del estado fundamental del dímero es:

$$E^0 = \langle \phi_1^0 \phi_2^0 | H_1 + H_2 + V | \phi_1^0 \phi_2^0 \rangle = \epsilon_1^0 + \epsilon_2^0 + \langle \phi_1^0 \phi_2^0 | V | \phi_1^0 \phi_2^0 \rangle = V_{00} \quad (19)$$

El estado excitado se puede escribir como:

$$\psi^f = \xi_1 \phi_1^1 \phi_2^0 + \xi_2 \phi_1^0 \phi_2^1. \quad (20)$$

El estado excitado f del sistema es una combinación lineal de dos términos donde ya sea una molécula o la otra está excitada. Esto es dado a que los coeficientes ξ_1 y ξ_2 están normalizados y son ortogonales, por lo que cumplen con:

$$\xi_1^2 + \xi_2^2 = 1 \quad (21)$$

$$\xi_1^* \xi_1 + \xi_2^* \xi_2 = 0 \quad (22)$$

donde f y g son diferentes eigenestados. Por lo tanto, utilizando la ecuación de Schrödinger se puede encontrar los nuevos eigenestados del dímero:

$$(H_1 + H_2 + V)\psi^f = E^f \psi^f \quad (23)$$

Si multiplicamos en ambos lados con $\phi_1^1 \phi_2^0$ y $\phi_1^0 \phi_2^1$ e integrando sobre todo el espacio se tiene:

$$\xi_1 (\epsilon_1^1 + \langle \phi_1^1 \phi_2^0 | V | \phi_1^1 \phi_2^0 \rangle) + \xi_2 \langle \phi_1^0 \phi_2^1 | V | \phi_1^1 \phi_2^0 \rangle = \xi_1 E^f \quad (24)$$

$$\xi_1 \langle \phi_1^1 \phi_2^0 | V | \phi_1^0 \phi_2^1 \rangle + \xi_2 (\epsilon_2^1 + \langle \phi_1^0 \phi_2^1 | V | \phi_1^0 \phi_2^1 \rangle) = \xi_2 E^f \quad (25)$$

Por lo que se puede reescribir como:

$$\xi_1 (\epsilon_1^1 + V_{11} - E^f) + \xi_2 V_{12} = 0 \quad (26)$$

$$\xi_1 V_{21} + \xi_2 (\epsilon_2^1 + V_{22} - E^f) = 0 \quad (27)$$

Aquí, V_{12} y V_{21} son términos de interacción de resonancia. Este tipo de interacción es entre dos estados cuánticos que permite la transferencia de energía entre ellos. Debido a este acoplamiento, la energía puede resonar entre los dos estados (oscilar o transferirse de un lado a otro).

Para que ξ_1 y ξ_2 no sean iguales a cero (soluciones no triviales), entonces:

$$\begin{vmatrix} \epsilon_1^1 + V_{11} - E^f & V_{12} \\ V_{21} & \epsilon_2^1 + V_{22} - E^f \end{vmatrix} = 0. \quad (28)$$

Ya que las moléculas son idénticas, entonces:

$$\epsilon_1^{0,1} = \epsilon_2^{0,1} = \epsilon^{0,1} \quad (29)$$

$$V_{11} = V_{22}, y V_{12} = V_{21} \quad (30)$$

Por lo tanto:

$$(\epsilon^1 + V_{11} - E^f)^2 = V_{12}^2, \quad (31)$$

lo que lleva a las dos energías propias finales $E^{1,2}$:

$$E^1 = \epsilon^1 + V_{11} + V_{12} \quad (32)$$

$$E^2 = \epsilon^1 + V_{11} - V_{12} \quad (33)$$

Como se puede observar, la energía en el estado fundamental y estado excitado es diferente en un dímero con la de una molécula individual. Es así que los niveles de energía se dividen en una cantidad de $2V_{12}$ y la energía promedio de estos dos niveles se desplazan $V_{11} - V_{00}$ o D con respecto al estado fundamental [37].

Ahora bien, establecemos $\epsilon^0 = 0$ solo si este término es el mismo para todas las moléculas. Esto es debido a que solo se lleva a un desplazamiento de todos los estados de energía. Sin embargo, si este no fuera el mismo, se puede tomar en cuenta esta diferencia. Este tipo de variaciones en las energías en el dímero suelen ocurrir, ya que se encuentran diferentes pigmentos en distintas posiciones en una sola proteína [37].

Sustituyendo los valores que se encontraron anteriormente ($E_1^{1,2}$) en las Ecuaciones (2.9 y 2.10):

$$\epsilon_{11} = \left(\frac{1}{2}\right) \sqrt{2}, \quad (34)$$

$$\epsilon_{12} = \left(\frac{1}{2}\right) \sqrt{2}, \quad (35)$$

$$\epsilon_{21} = \left(\frac{1}{2}\right) \sqrt{2}, \quad (36)$$

$$\epsilon_{22} = \left(-\frac{1}{2}\right) \sqrt{2}. \quad (37)$$

Por lo tanto, utilizando estos resultados se puede definir que la probabilidad de que la molécula a esté excitada para el estado de excitón f es igual a $|\epsilon_{fa}|^2$. Esto significa que para ambos estados la excitación está completamente deslocalizada sobre los dos pigmentos [37].

Se puede concluir que la interacción entre dos pigmentos idénticos en el cual cada uno contiene (sólo) dos niveles de energía, conllevan a dos nuevos estados excitados simples. Estos nuevos estados excitados se dividen en dos veces la energía de resonancia definida anteriormente V_{12} y la energía de transición promedio se desplaza a una cantidad D , también conocida como la energía de desplazamiento [37].

9.1.4. Energías de sitios no-equivalentes

Sin embargo, relacionado a lo explicado previamente, los pigmentos en una proteína no son siempre idénticos. Cada pigmento está caracterizado por sus propios niveles de energía, que puede que sean ligeramente diferentes a la proteína adyacente. Si se encuentran dos moléculas en el dímero que tienen diferentes energía de excitación (δ) entonces el cálculo para encontrar sus eigenestados y eigenvalores es similar al método que se utilizó antes [37].

Para este tipo de problema, se redefine el punto de referencia para el estado fundamental como el promedio de las energías de transición de las dos moléculas acopladas. Lo que significa que la nueva energía cero es el promedio de las energías de transición de las dos moléculas. Por lo tanto, tendremos una molécula con una “energía de sitio” en el estado excitado como $\delta/2$ y la otra molécula tendría $-\delta/2$ [37]. Utilizando las siguientes ecuaciones:

$$c_{f1} \left(\frac{\delta}{2} - E^f\right) + c_{f2} V_{12} = 0 \quad (38)$$

$$c_{f1} V_{12} + c_{f2} \left(-\frac{\delta}{2} - E^f\right) = 0 \quad (39)$$

Al resolver las ecuaciones se llega a tener:

$$E^1 = \sqrt{V_{12}^2 + \left(\frac{\delta}{2}\right)^2} \quad (40)$$

$$E^2 = -\sqrt{V_{12}^2 + \left(\frac{\delta}{2}\right)^2} \quad (41)$$

Lo cual las se puede reescribir como:

$$E^1 = V_{12} \sqrt{1 + \Delta^2} \quad (42)$$

$$E^2 = -V_{12} \sqrt{1 + \Delta^2} \quad (43)$$

donde $\Delta = \delta / (2V_{12})$.

Se sabe que $|\epsilon_n|^2 + |\epsilon_p|^2 = 1$, entonces se puede reemplazar ϵ_n y ϵ_p con $\cos \alpha_a$ y $\sin \alpha_a$ donde $a = 1, 2$. Por lo tanto, se tiene que encontrar α_a . Si sustituimos obse tiene:

$$\tan \alpha_1 = -\Delta + \sqrt{1 + \Delta^2} \quad (44)$$

$$\tan \alpha_2 = -\Delta - \sqrt{1 + \Delta^2} \quad (45)$$

Entonces se tiene:

$$\tan 2\alpha_a = \frac{1}{\Delta} \quad (46)$$

Las expresiones explícitas para los coeficientes son:

$$\epsilon_{11} = \left(1 + (-\Delta) + (1 + \Delta^2)^{\frac{1}{2}}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (47)$$

$$\epsilon_{12} = \epsilon_{11} (-\Delta) + (1 + \Delta^2)^{\frac{1}{2}} \quad (48)$$

$$\epsilon_{21} = \left(1 + (-\Delta) + (1 + \Delta^2)^{\frac{1}{2}}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (49)$$

$$\epsilon_{22} = \epsilon_{21} (-\Delta) + (1 + \Delta^2)^{\frac{1}{2}} \quad (50)$$

Ahora bien, $V_{12} = V$. Si $V \gg \delta$, entonces este tipo de dímero es similar al caso de moléculas idénticas en el sentido de su separación den energía como su deslocalización. Sin embargo, cuando $V \ll \delta$, las propias moléculas mantienen sus propias identidades y apenas se produce separación excitónica [37]. Por lo tanto se tiene,

$$E^{1,2} = \pm \frac{\delta}{2} \left(1 + \frac{2V^2}{\delta^2}\right) \quad (51)$$

Es así entonces que la probabilidad de encontrar una excitación en cualquiera de las moléculas es $(1/(2\Delta))^2$ y $1 - (1/(2\Delta))^2$ respectivamente. Esto significa que si Δ es grande, las excitaciones que ocurren están casi enteramente localizadas en las moléculas individuales [37].

9.1.5. Excitones y la teoría de Förster generalizada (GFT)

Como se discutió en el capítulo pasado, la teoría de Förster describe la transferencia de energía (EET) por medio de la emisión del donante y los espectros de absorción del aceptor en un sistema. Sin embargo, lo que la teoría de Förster no ha podido explicar es la dinámica de transferencia de energía en ensamblajes multi complejos de cromóforos [13]. Existen tres tipos de acoplamientos electrónicos en la dinámica de transferencia de energía:

1. Acoplamiento entre donantes $V_{D_m D_n}$
2. Acoplamiento entre aceptores $V_{A_i A_j}$
3. Acoplamiento entre donantes y aceptores $V_{D_m A_j}$

El modelo de salto tipo *hop* de energía en la teoría de Förster describe adecuadamente la dinámica entre excitones cuando estos tres complementos son muy pequeños; sin embargo, las moléculas del donante o del aceptor interactúan fuertemente entre ellas (como, por ejemplo, en un dímero), la dinámica cambia. Esto es dado a que estas fuertes interacciones alteran significativamente las propiedades electrónicas y ópticas de las moléculas, afectando sus espectros de absorción del donante y el aceptor y sus acoplamientos electrónicos en comparación con únicamente siendo monómeros [13].

Asimismo se tiene la aproximación dipolar, que se considera adecuada para describir interacciones a larga distancia entre moléculas. Sin embargo, esta aproximación se vuelve inadecuada cuando las moléculas están demasiado cerca o cuando sus estados excitónicos son extensos. Esto se refiere al tamaño de la región donde el excitón en el acoplamiento de las moléculas es grande en comparación con la separación entre las moléculas donante y aceptor. Consecuentemente, la simple aproximación dipolar no podría asumir que hay una interacción puntual entre dos moléculas; por lo que se necesita un análisis más detallado para que se pueda describir correctamente la energía distribuida del excitón [13].

Suponiendo un modelo donde se encuentra un donante monómero D y un aceptor dímero acompañado en un sistema confinado (Figura 27). Se considera primero la interacción entre el donante y el estado de excitón molecular simétrico del aceptor A_+ con un momento dipolar de transición de μ_+ . Para este tipo de moldeo, se evalúa que μ_+ es cero [13].

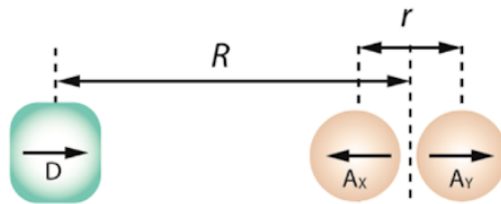


Figura 27: Modelo basado en un donante (D) y un dímero (moléculas X e Y dispuestas en orientación de cola a cola). El donante está separado por una distancia de R del centro del dímero $X - Y$

Utilizando únicamente la teoría de Förster, se tiene un resultado:

$$V = \mu_D \mu_+ / R^3 = 0 \quad (52)$$

Sin embargo, dado a que el aceptor está compuesto por un dímero, entonces:

$$A^+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (|X^*Y\rangle + |XY^*\rangle) \quad (53)$$

Si empleamos nuevamente la aproximación dipolar pero ahora solo para acoplamiento sitio a sitio, entonces se tiene:

$$V = [\mu_D \mu_X / (R - r)^3 - \mu_D \mu_Y / (R + r)^3] / \sqrt{2} \neq 0 \quad (54)$$

Como se puede observar, el proceso de absorción y emisión ya no se comportan de manera similar cuando hay fuertes interacciones entre los cromóforos cercanos. Por esto, los cálculos para medir la interacción entre las moléculas cambia [13]. Primero que nada, se consideran las características individuales de las funciones de onda y luego se calcula cómo se acoplan o interactúan entre sí, utilizando entonces la siguiente ecuación:

$$V = \kappa_{DA} \left| \sum_m \lambda_m \vec{\mu}_m \right| \left| \sum_n \lambda_n \vec{\mu}_n \right| / 4\pi\epsilon_0 R_{DA}^3 \quad (55)$$

Luego, se llega a promediar el acoplamiento entre las funciones de onda. Específicamente, se toma en cuenta cómo interactúan las funciones de onda antes de simplificar esa interacción al utilizar la ecuación:

$$V = \sum_{m,n} \lambda_m \lambda_n \kappa_{mn} |\vec{\mu}_m| |\vec{\mu}_n| / 4\pi\epsilon_0 r_{mn}^3 \quad (56)$$

En ambas ecuaciones:

- R_{DA} es la separación centro a centro entre D y A
- κ_{DA} es el factor de orientación entre los momentos de transición $\vec{\mu}_D = \sum_m \lambda_m \vec{\mu}_m$ y $\vec{\mu}_A = \sum_n \lambda_n \vec{\mu}_n$
- En la última ecuación, los dipolos de transición μ_m y μ_n están siendo separados por r_{mn} con un factor de orientación específica k_{mn}
- λ_m y λ_n son la composición de las funciones de onda D y A en terminos de m y n según el modelo.

Esta nueva modificación de la teoría de Förster que toma en cuenta el fuerte acoplamiento electrónico entre diferentes y nuevos cromóforos, que están formados por dos o más moléculas acopladas, se yema la teoría de Förster generalizada (GFT) [13].

El primero que formuló GFT fue Klaus Schulten con sus colaboradores, donde pudo modelar la transferencia de energía de un excitón en el complejo antena II. La idea clave de esta teoría era tomar en cuenta el acoplamiento electrónico [13].

Para describir la transferencia de energía de excitación se tiene que tomar en cuenta lo siguiente:

1. El acoplamiento electrónico es una combinación lineal de los acoplamientos de molécula a molécula. Aquí, los coeficientes en la combinación lineal son los que definen las funciones de onda de excitón del donante y el aceptor.
2. Hay dos o más estados excitónicos asociados para el donante y aceptor. Estas se tienen que sumar sobre todas las permutaciones de interacciones entre el donante y aceptor. A cada par de acoplamientos de estados de excitón donante y aceptor se tiene que asociar una superposición espectral.
3. Cuando las moléculas dentro de un mismo sistema se encuentran en diferentes entornos, se encuentran en desorden, por lo que su comportamiento en absorción y emisión varía dependiendo en el ambiente en el que se encuentran. Por lo tanto, en sistemas ordenados, se pueden sumar las superposiciones espectrales por acoplamiento. Sin embargo, cuando el sistema es desordenado, cada molécula tiene una combinación única de estados excitados y espectros, por lo que se necesita promediar los efectos del desorden antes de calcular el acoplamiento total (ya que cada molécula se considera única). Se debe de realizar el promedio “fuera” de esta suma de superposiciones.

Los anillos B800 y B850 son grupos de moléculas bacterioclorofila (BChl). B800 absorbe luz alrededor de 800 nm y B850 de 850 nm. El anillo B800 transfiere energía a B850, donde luego transfiere energía hacia el centro de reacción. Un ejemplo donde se puede observar como acoplamientos entre diferentes moléculas hace que la transferencia de energía sea más efectiva (supertransferencia) se encuentra en la transferencia de energía B800-B850 en el complejo antena II (LH2) aplicando GFT [13]. Aquí, la superposición espectral se encuentra en términos de la emisión de B800 y como esta se distribuye los estados de energía en B850. Sin embargo, es por cómo interactúan electrónicamente estos anillos entre ellos (cómo se acoplan entre ellos). Se pudo observar y analizar que la excitación en el anillo B850 no es puntual, sino más bien distribuida a lo largo de todo el anillo (deslocalizada), significando que esta puede aceptar energía de B800 en varias maneras. Esto significa que la excitación en B800 puede transferirse a cualquier uno de los estados excitónicos en B850. En esta parte de acoplamiento se utiliza GFT para calcular cómo esta energía se transfiere, tomando en cuenta todos los estados posibles. Estos cálculos mostraron que aquellos estados que no emiten luz de manera observable son los principales aceptores de energía, lo cual en la teoría tradicional de Förster solo se consideraban los que si emitían luz. Asimismo, GFT pudo predecir la constante de tiempo de transferencia de energía similar a la medida por experimento, mientras que utilizando la teoría tradicional subestimó una velocidad por un factor de 10 [13].

9.1.6. Formulación de la GFT

La teoría de Förster generalizada describe de manera específica la transferencia de energía por resonancia excitónica conservando el modelo original de Förster. En esta formulación el acoplamiento entre D y A , $V_{D_m A_j}$, se define como *débil*; lo que permite que se mantenga con la teoría de Förster. Mientras tanto, los acoplamientos electrónicos donde los donantes y/o aceptores se agrupan son *fuertes*, $V_{D_m D_n}$ y $V_{A_i A_j}$. Asimismo, GFT permite que haya en el sistema un desorden energético, que afecta las energías de los sitios como los acoplamientos [13].

Empezando con su formulación, los estados del donante δ y del aceptor α en ensamblajes moleculares se agrupan al agrupar primero las unidades donante y aceptor en bloques separadas en la matriz hamiltoniana:

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \mathbf{H}_{dd} & \mathbf{H}_{da} \\ \mathbf{H}_{ad} & \mathbf{H}_{aa} \end{pmatrix} \quad (57)$$

En esta matriz todas las cantidades se encuentran en manera de sitios. Por lo tanto, al diagonalizar H_{dd} se encuentran las energías de transición para los cromóforos agrupados en el agregado donante (índice m) y fuera de la diagonal los acoplamientos electrónicos entre los cromóforos donantes. Estos acoplamientos fuera de la diagonal describen cómo la energía puede transferirse entre cromóforos diferentes dentro del agregado. De la misma forma se encuentran las demás matrices, siendo H_{aa} para el agregado aceptor (índice n), y los acoplamientos electrónicos entre cada cromóforo donante y cada cromóforo aceptor están en los bloques fuera de la diagonal $H_{da} = H_{ad}$, que se denotan como V_{mn} [13].

Se tiene ahora como siguiente paso bloquear diagonalmente los bloques donante y aceptor de la ecuación (matriz) mostrada anteriormente. Esto causa que se parta en diferentes partes la matriz, teniendo por un lado los estados efectivos del donante δ y del aceptor α . Los bloques diagonales $H_{\delta\delta}$ y $H_{\alpha\alpha}$ definen los estados efectivos del donante y del aceptor como los vectores propios en términos de las funciones de onda de las moléculas donante y aceptor, ψ_m y ψ_n [13].

$$\Psi_\delta = \sum_m \lambda_{\delta,m} \Psi_m \quad (58)$$

$$\Psi_\alpha = \sum_n \lambda_{\alpha,n} \Psi_n \quad (59)$$

Se definen los estados efectivos como los estados originales de cada molécula aceptor/donante. Las ecuaciones son combinaciones lineales de los estados individuales de las moléculas.

Es así que se puede obtener los acoplamientos electrónicos entre estos estados efectivos del donante y aceptor, $V_{\delta\alpha}$:

$$V_{\delta\alpha} = \langle \Psi_\alpha | V | \Psi_\delta \rangle = \sum_{m \neq (a)} \sum_{n \neq (d)} \lambda_{\delta,m} \lambda_{\alpha,n} V_{mn} \quad (60)$$

Finalmente, al asociar una superposición espectral, δ_α con cada donante y aceptor, y sumamos sobre cada término de transferencia de energía par a par, y calculamos el promedio sobre el desorden (al tomar en cuenta las tres cosas dichas antes para describir la transferencia de energía de excitación), se obtiene la tasa de EET como:

$$k_{\text{GFT}} = \frac{2\pi}{\hbar} \left\langle \int_0^\infty d\epsilon \sum_{\delta,\alpha} P_\delta |V_{\delta\alpha}(\epsilon_d, \epsilon_a)|^2 J_{\delta\alpha}(\epsilon, \epsilon_d, \epsilon_a) \right\rangle \quad (61)$$

Aquí,

- Se promedia sobre las energías de los sitios desordenados ϵ_d y ϵ_a
- P_δ es la distribución de población de Boltzmann de los estados de excitón del donante.

Esto indica cómo están distribuidos los estados de excitón del donante a diferentes temperaturas. [13].

En conclusión, la superposición espectral describe que tan bien coinciden las energías del donante con las energías de absorción del aceptor, lo cual determina la eficiencia de la transferencia de energía. Entre mayor sea la superposición, mayor será la probabilidad de que la energía se transfiera de manera efectiva del donante al aceptor.

9.2. Coherencia cuántica

La gran eficiencia cuántica de captación de luz en organismos fotosintéticos depende de las dinámicas ultrarápidas de estados excitados; como se sabe, esto involucra la transferencia de energía y la separación de carga. Durante estos procesos, se encuentra la superposición cuántica y las dinámicas de coherencia [2].

La coherencia cuántica ocurre cuando la diferencia de fase entre dos ondas (o incluso dos puntos en la misma onda) permanece constante. La fase de una onda depende del momento y la energía de la onda; por lo tanto, cuando dos ondas son coherentes comparten estas mismas correlaciones no locales (a distancia), lo que lleva a la capacidad de producir patrones de interferencia estables. Las ondas pueden llegar a perder su coherencia cuando son influenciadas por perturbaciones externas y que sus correlaciones decaigan en el espacio y tiempo [36].

Se puede tomar como ejemplo las ondas de una playa. A distancias cortas, la cresta o el punto más alto de la ola, se mantiene a una distancia consistente de la orilla. Ahora bien, si esta fuera a ser interrumpida, por ejemplo, por factores ambientales como barcos o rocas en el fondo del mar, la posición de la cresta puede que se desplace, haciendo que avance o retrase su movimiento. Debido a estas perturbaciones ambientales aleatorias y su nuevo desplazamiento, se conlleva a tener una fase aleatoria, indicando que la evolución de la ola se ha desviado de su estado no perturbado. En cambio, cuando las ondas se encuentran en escalas de longitud mucho más pequeñas que la playa, los puntos de ruptura están más correlacionados, ya que la diferencia de fase entre ellas es mínima. Se puede definir, entonces, que el tiempo o la longitud de coherencia es la escala en la que las ondas mantienen esta correlación. Este tiempo es importante en la captación de luz ya que definen las escalas en las que los fenómenos cuánticos pueden persistir en el sistema fotosintético [36].

Definiendo la coherencia cuántica ahora más explícita, se puede describir como los elementos fuera de la diagonal de la matriz de densidad que representa el conjunto. La matriz de densidad describe las probabilidades de que un sistema cuántico esté en ciertos estados y cómo estos mismos estados están relacionados entre sí. Por lo tanto, se tomará en cuenta la base de eigenvalores y eigenvectores del hamiltoniano. Dado a que el operador hamiltoniano está relacionado con observaciones de energía, utilizar su base significa que la diagonal de la matriz de densidad representa la probabilidad de encontrar el sistema en un nivel de energía dado. Básicamente, los eigenvalores del hamiltoniano son los niveles de energía que el sistema puede tener. Asimismo, el hamiltoniano puede describir como el sistema cambia con el tiempo, por lo que se puede entender como los diferentes elementos de la matriz de densidad, como la dinámica unitaria (la diagonal) como las coherencias (fuera de la diagonal) cambian con el tiempo. Los valores en la diagonal se mantienen estables. Las coherencias evolucionan en fase según la diferencia de energía entre los dos eigenestados asociados del hamiltoniano [39]. La ecuación de movimiento para la matriz de densidad en cualquier conjunto de base es:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \rho] \quad (62)$$

Si expresamos ahora su base en forma de eigenvalores del hamiltoniano, la ecuación queda como:

$$\frac{\partial \rho_{ij}}{\partial t} = -\frac{i}{\hbar} (\epsilon_i - \epsilon_j) \rho_{ij} \quad (63)$$

Aquí, ϵ_i es la energía del i -ésimo eigenestado. Las poblaciones ($i = j$) permanecen constantes mientras que las coherencias ($i \neq j$) cambian en fase a lo largo del tiempo dependiendo de la relación:

$$\rho_{ij}(t) = e^{-\frac{i(\epsilon_i - \epsilon_j)t}{\hbar}} \rho_{ij}(0) \quad \text{para } i \neq j \quad (64)$$

En este conjunto base, las poblaciones no evolucionan en fase, mientras que las coherencias sí. Esto es debido a que el Hamiltoniano opera sobre cada elemento de la matriz de densidad. [40].

9.2.1. Coherencia y decoherencia en sistemas cuánticos

La coherencia cuántica es la persistencia del comportamiento cuántico en torno a las propiedades ondulatorias de los estados cuánticos; especialmente a la preservación de superposiciones de estados. Sin embargo, cuando los sistemas cuánticos están expuestos por perturbaciones externas aleatorias, gradualmente pierden coherencia, a lo que se lleva a lo que se conoce como decoherencia cuántica [36].

La decoherencia es causada cuando el sistema interactúa con su entorno a través de dinámicas irreversibles. Esta dinámica irreversible hace que el sistema cambie a un estado aleatorio por la perturbación del entorno, haciendo que la superposición colapse a un solo estado. Esta interacción entre sistema y entorno no es consciente, es simplemente una consecuencia de los principios de la mecánica cuántica ya que, al igual que el sistema observado, el entorno está gobernado de igual manera por la mecánica cuántica [36].

Es así que, cuando un sistema cuántico se entrelaza con su entorno, cualquier estado superpuesto inicial es alterado, incrementando la entropía del sistema. Igualmente, la longitud de la coherencia depende del hamiltoniano del sistema; si el comportamiento del sistema está principalmente contenido o mantenido por su propio hamiltoniano y no por las interacciones con el entorno, entonces la coherencia persiste por más tiempo [36].

9.2.2. Estados vibrónicos

En un sistema cuántico se encuentran los estados electrónicos y los estados vibracionales. En sistemas de recolección y transferencia de luz, se encuentran los estados vibrónicos. Los estados vibrónicos toman en cuenta tanto los estados electrónicos (relacionados con los electrones) y los estados vibracionales (relacionados con los movimientos de los átomos); esto quiere decir que ambos estados son considerados como un solo estado cuántico. Estos tipos de estados permiten que la información y la energía se propaguen alrededor del sistema de manera más interconectada [36].

Cuando la energía en de las vibraciones, refiriéndose a los movimientos de los átomos, coincide con la diferencia de energía entre los estados electrónicos (lo cual son dos), ocurre lo que se conoce como un acoplamiento vibrónico fuerte. Esto es debido a que, al estar en la diferencia de energía, la energía vibracional facilita el cambio de los electrones de un estado electrónico a otro, lo cual hace que esta interacción entre estados sea más intensa [36].

Un acoplamiento vibrónico fuerte en un sistema puede causar que los estados electrónicos puedan efectivamente “tomar prestada” la vida útil de la coherencia de los estados vibracionales con los que se encuentran entrelazados, provocando coherencia vibrónica. Esto hace que los estados electrónicos puedan mantener su coherencia por más tiempo, lo que afecta la eficiencia de la transferencia de energía. Entonces, estas coherencias pueden mejorar la superposición espectral entre estados electrónicos $J_{\delta\alpha}$. La eficiencia puede llegar a incrementar aún más por el bloqueo de fase de las coherencias vibracionales a través de cromóforos. Cuando una molécula vibra, llega a crear oscilaciones o cambios en el campo eléctrico de una molécula cercada, haciendo que se sincronicen sus estados vibracionales, facilitando una transferencia de energía más eficiente dentro del sistema [36].

9.2.3. Tipos de Coherencia

En sistemas cuánticos, se encuentran diferentes tipos de coherencia lo cual dependen del conjunto de base de estados (electrónicos, vibracionales o vibrónicos) que exhiben esta coherencia [36].

1. Coherencia de excitón

Este tipo de coherencia se encuentra generalmente en los sistemas de recolección de luz, se encuentra en la base de sitios o cromóforos. Esto significa que la coherencia en este contexto es una relación cuántica ordenada entre los diferentes cromóforos. Es por este tipo de coherencia que se producen estos estados de excitón. Los excitones se producen cuando hay un fuerte acoplamiento entre cromóforos en un sistema, lo que conduce a divisiones en los niveles de energía.

2. Coherencia excitón-excitón

Este tipo de coherencia representa las superposiciones en la base de estados estacionarios (i.e. excitones o estados vibrónicos). Estos corresponden a oscilaciones entre dos estados de la base de energía con diferentes energías.

3. Coherencia de proceso

Este tipo de coherencia se origina en estados que contienen procesos coherentes, donde la interferencia o desfase del entorno es menor que la energía dentro del sistema o proceso. Aquí, las superposiciones pueden evolucionar a lo largo del tiempo en otras y nuevas superposiciones, dado a que el sistema mantiene su coherencia cuántica.

9.2.4. Decoherencia cuántica

Discutido anteriormente, la decoherencia sucede cuando hay interacciones con el entorno, lo que conlleva a un cambio de estado y fluctuaciones en la estructura electrónica de los cromóforos, en cuanto a sistemas fotosintéticos [36]. Ahora bien, existen dos efectos principales la cual contribuyen a la decoherencia:

1. Desorden dinámico

El desorden dinámico sucede cuando la energía del entorno supera la energía de las interacciones entre cromóforos o excitones y causa cambios en las relaciones de fase entre los excitones. Cuando la energía de las interacciones del entorno es mayor a la energía del sistema, se genera una localización del excitón en una región más pequeña. Es decir, el excitón lo cual estaba deslocalizado sobre varios cromóforos, se reduce a una región donde hay menos cromóforos, haciendo que la transferencia de energía sea menos eficiente [36].

2. Desorden estático

El desorden estático ocurre cuando hay cambios en las energías de excitación de los cromóforos. Dentro del sistema, esto significa que se altera su Hamiltoniano y, consecuentemente, sus estados estacionarios (sus eigenvectores). Este tipo de desorden sucede cuando la diferencia entre las energías de excitación de los cromóforos es mayor que la fuerza de acoplamiento, lo cual resulta difícil hacer que los estados electrónicos puedan estar en coherencia con los estados vibracionales. Es así que, los cromóforos que tienen energía similar pueden mezclarse, ya que su interacción es mayor que las interacciones con el entorno [36].

9.2.5. Coherencia cuántica y eficiencia de transporte

La coherencia cuántica, entonces, ayuda que un excitón puede obtener diferentes rutas la cual puede transferirse simultáneamente y determinar la ruta más eficiente, causando una gran eficiencia

de transporte [41].

Se puede medir la cantidad de efectos cuánticos que hay en un sistema al saber su tasa de interacción con el sistema J , y la tasa de interacción con el entorno λ . La tasa de interacción con el sistema describe la cantidad de superposición entre estados; la tasa de interacción con el entorno determina la decoherencia de estas superposiciones. Es así que al hacer la relación J/λ se encuentra la cantidad de efectos cuánticos que hay en un sistema. Un ejemplo de un complejo eficiente es el complejo FMO, que maximiza la coherencia cuántica en diferentes maneras [41].

El complejo Fenna-Matthews-Olson (FMO) es un complejo que viene de las bacterias verdes del azufre. Este tipo de bacterias viven en ambientes con luz extremadamente baja, como en aguas termales o en el océano profundo. Este tipo de bacteria ha podido adaptar y evolucionar sus antenas para que puedan realizar una eficiencia cuántica casi perfecta. El complejo está hecho de 3 monómeros que contienen 7 clorofilas que están densamente empaquetadas como pigmentos. Es así que este complejo es adecuado para poder estudiar las estrategias de captación de luz y transferencia de energía en sistemas fotosintéticos [2].

El complejo FMO llega a tener una gran eficiencia dado a diferentes factores que llegaron a adaptar. Para empezar, el complejo está incrustado dentro de una membrana, esto hace que tenga un entorno controlado al limitar las interacciones con el ambiente exterior. Asimismo, los pigmentos que tienen están rodeados por una “jaula proteica”, que ayuda a proteger aún más el sistema del entorno. Estos dos factores, por ejemplo, ayudan a minimizar la tasa de interacción con el entorno λ . Por otra parte, la densidad de la clorofila dentro del pigmento aumenta las interacciones dentro del sistema, lo cual incrementa entonces la tasa de interacción con el sistema J . Estos factores aumentan entonces los efectos cuánticos del sistema, creando tiempos de coherencia largos. Es importante aclarar que la coherencia en sí no afecta directamente la eficiencia del sistema; más bien, ayuda al sistema simplemente encontrar una ruta eficiente [41]. Al tener una superposición coherente, el sistema tiene una probabilidad de encontrar una ruta más eficiente, a comparación de un escenario clásico donde permanece atrapado hasta que experimente una transparencia de energía por resonancia de Förster [36].

9.3. Dinámica de excitones y coherencia cuántica en la transferencia de energía

El transporte de energía se describió previamente con la excitación incoherente y medidas por dipolo-dipolo entre sitios moleculares. Sin embargo, durante el tiempo se encontró que esta explicación no lograba explicar las tasas de transferencias observadas. Es así que se llegó a la dinámica de la deslocalización y acoplamiento excitónico coherente entre pigmentos [9].

9.3.1. Migración de electrones

Es importante mencionar que la migración de electrones es otro posible proceso de transferencia de energía.

La migración de electrones es un proceso estudiado generalmente en cristales, pero este puede llegar a tener una estructura similar a los complejos de pigmentos en sistemas fotosintéticos. En cristales metálicos, los electrones se mueven libremente sin necesidad de una excitación externa. En metales, sus niveles de energía se llegan a conocer como bandas de conducción [28]. Estas bandas de conducción son anchas a comparación de los niveles de energía, lo cual es la razón de su conductividad eléctrica. Todos los electrones libres corren en la dirección de la fuerza aplicada cuando hay una

diferencia de potencial a los dos lados de un pedazo de metal. La fuerza aplicada llega a ser el electrodo positivo, lo que el metal llega a correr en esa dirección [25].

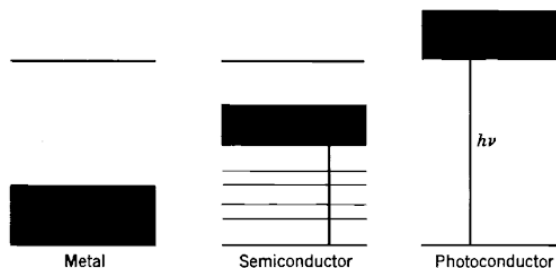


Figura 28: Niveles de conductancia de un metal, semiconductor y fotoconductor

En cambio, en los semiconductores la migración de electrones es posible solo si hay una excitación térmica, ya que los niveles de conductancia son más altos que los niveles de energía, por lo que se necesita un calentamiento suficiente para poder mover los electrones a las bandas de conductancia [25].

Asimismo se encuentran los cristales fotoconductores, donde su separación entre los niveles átomos y los niveles de conductancia es aún más alto que no puede ser superada por la excitación térmica; entonces, la única manera que esta brecha puede ser superada es mediante la absorción de un cuanto de luz. Es esta fotoconductividad que se encuentra en lo que se conoce como “cristales orgánicos” [25].

Así como existe la migración de electrones, que son carga negativa, está la migración de huecos, que son carga positiva. Este tipo de mecanismo se debe a que los huecos son el *espacio* que los electrones dejaron a ser elevados a niveles de conductancia. La migración de huecos y electrones están conectadas entre sí, ya que cuando un electrón deja un hueco, un átomo cercano llega a dejar un electrón en ese hueco, armando una cadena como resultado. Durante este proceso, el hueco positivo se mueve a través del cristal hasta que se aplica un potencial eléctrico. Aquí, el hueco se migra donde se encuentra el electrodo negativo y emerge del cristal en este electrodo [25].

Incluso si se demostró que las moléculas de clorofila en cloroplastos no es cristalina, la absorción de luz podría hacer que la capa de clorofila pueda comportarse como una fotoconductor. A partir de esto, la migración de un electrón también podría ser considerado como un mecanismo para transferencia de energía; específicamente como un mecanismo de “recolección cuántica”. Aquí un centro enzimático ayuda a atrapar y retener los electrones como si fuera una “trampa” [25].

Estas trampas funcionan de acuerdo a como están estructuradas y especializadas. Primero que nada, las trampas están localizadas en un punto de menor energía, lo que significa que a medida que los electrones migran, tienen una mayor posibilidad que migren allí. Además, las trampas funcionan mediante reacciones redox, donde al tomar un electrón es reducción y perder uno es oxidación. Una trampa de electrones, que están rodeadas por pigmentos, atrapa los electrones producidos por la absorción de luz y los huecos que dejan estos electrones migran a otras trampas “reductoras” [25]. En los fotosistemas I y II se encuentran trampas como la ferredoxina y las quinonas. Estas “trampas” funcionan como aceptores de los electrones, que al capturarlos los utilizan para producir energía química, como NADPH, y que luego se producen para hacer glucosa [25].

Por otra parte, se ha sugerido una combinación de la migración de excitons con la migración de electrones. Este mecanismo que utiliza ambos mecanismos contiene una serie de pasos:

1. Empieza con un excitón en el complejo fotosistema II que migra hasta encontrar un centro enzimático oxidativo (captador de electrones) o reductor (donador de electrones).

2. Después, el excitón transfiere su energía, excitando un electrón, dejando un hueco. El electrón se libera y se migra, el hueco se queda atrás.
3. El electrón pasa por la cadena de transporte de electrones (EET), donde se transfiere electrones de un punto a otro. Aquí es donde se libera la energía que se utiliza para producir ATP y NADPH.

En la cadena de electrones se encuentran más pasos utilizando electrones para producir ATP y NADPH:

1. Los electrones que viajan por la cadena pierden energía gradualmente, ya que cada molécula de la cadena tienen un nivel de energía diferente, por lo que los electrones caen a niveles más bajos y liberan energía.
2. Esta energía, entonces, se utiliza para bombear protones H^+ desde el estroma hacia el espacio tilacoidal. Recordemos que estos protones son creados por la fotólisis del agua. Este bombardeo de protones crea un gradiente entre estos dos lugares lo cual se difunden en el estroma debido a la diferencia de concentración a través de una enzima llamada ATP sintasa.
3. La ATP sintasa usa la energía liberada por el flujo de protones para convertir ADP y un grupo fosfato en ATP.
4. El complejo fotosistema I donde el electrón es reexcitado por fotones, alcanzado nuevamente un nivel de energía mayor.
5. El electrón pasa por la proteína ferredoxina, que transfiere lo transfiere a una enzima NADP+ reductasa. Esta enzima hace la unión entre el electrón con una molécula $NADP^+$ y un protón que se encuentra en el estroma.
6. Aquí, el $NADP^+$ captura el electrón del EET y un protón formando entonces NADPH.

NADPH es la molécula esencial para lo que se conoce en biología como el Ciclo de Calvin, un proceso que utiliza esta molécula para sintetizar azúcares.

Por lo tanto, este mecanismo indirecto es el más adecuado para explicar la superación de carga en procesos fotosintéticos. En un mecanismo directo, la superación de carga ocurriría inmediatamente después de que una molécula absorbe luz. Sin embargo, esto no puede ser posible para una clorofila, ya que esto significa que sus niveles de energía cambiarían en el sentido de ser reemplazadas por bandas de conductancias. Sin embargo, si este fuera a ser un mecanismo indirecto, la separación de carga sucede en un proceso donde se migra un exciton, donde la energía no mueve carga, y separa el electrón y un hueco. Este camino hace que la clorofila no cambie su espectro de absorción. Adicionalmente, este mecanismo hace que los procesos de reducción y oxidación pasen en lugares diferentes, haciéndolo más efectivo [25].

9.3.2. Modelo de excitón de Frenkel

Las excitaciones en un complejo fotosintético se pueden describir mediante el modelo de excitación de Frenkel dado a su gran acoplamiento de moléculas de pigmentos [2]. Para esto, se considera el siguiente Hamiltoniano para un sistema de N cromóforos:

$$H_e = \sum_{n=1}^N \epsilon_n |n\rangle\langle n| + \sum_{n < m} J_{nm} (|n\rangle\langle m| + |m\rangle\langle n|) \quad (65)$$

Aquí,

$|n\rangle$ es un estado excitado molecular del n -ésimo cromóforo.

ϵ_n es la energía de transición del estado excitado molecular

J_{nm} es el acoplamiento excitónico entre los dipolos de transición de los cromóforos n -ésimo y m -ésimo. Este acoplamiento es lo que permite que se haga la transferencia de energía de excitación. Cuando el acoplamiento es significativo, los estados propios del hamiltoniano (diagonal) describen la transferencia de energía de excitación. Esta es la base de excitón

Cuando un fotón es absorbido en un complejo, causa que haya una excitación colectiva ya que los excitones están en una superposición cuántica de múltiples estados excitados [2]. Dada a esta superposición, se da la coherencia excitónica; por lo tanto, la función de onda de un estado de superposición cuántica de dos excitones cambia a lo largo del tiempo como:

$$|\Psi(t)\rangle = c_1 e^{-i\omega_1 t} |e_1\rangle + c_2 e^{-i\omega_2 t} |e_2\rangle \quad (66)$$

Aquí,

$|e_1\rangle$ y $|e_2\rangle$ son excitones

$\hbar\omega_1$ y $\hbar\omega_2$ son sus energías correspondientes.

La matriz de densidad es entonces:

$$\rho(t) = |\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)| = \begin{pmatrix} |c_1|^2 & c_1^* c_2 e^{-i(\omega_2 - \omega_1)t} \\ c_1 c_2^* e^{i(\omega_2 - \omega_1)t} & |c_2|^2 \end{pmatrix} \quad (67)$$

Se recuerda que en la matriz de densidad los elementos diagonales no cambian a lo largo del tiempo, lo cual significa que la coherencia no afecta estos elementos del hamiltoniano. La dinámica cuántica se manifiesta en la evolución de fase de los elementos fuera de la diagonal, las coherencias. Por lo tanto, la coherencia excitónica afecta la forma de la onda y su dinámica coherente [2].

9.3.3. Efectos de la proteína y el solvente

En sistemas fotosintéticos, el entorno en el que se rodean puede afectar su coherencia y transferencia de energía, entre estos se encuentran la matriz proteica y el solvente.

El entorno puede cambiar las relaciones de fases entre estados al traer nuevos paquetes de onda vibracionales discretos, afectando la coherencia. Para que esto suceda, el entorno tiene que tener un tiempo de relajación (tiempo que tarda para alcanzar equilibrio térmico) más largo que el tiempo de transferencia de energía. Sin embargo, si el tiempo de relajación del entorno es mucho más corto que el tiempo de transferencia de energía, se puede definir que el proceso de transferencia de energía es *markoviano*, causando que el entorno pierda su memoria de interacciones pasadas [36].

Asimismo, cuando los cromóforos se encuentran en una matriz proteica, el mismo entorno proteico puede afectar la coherencia entre estos pigmentos al implicar sus vibraciones. No obstante, esto no afecta a los cromóforos si ellos se encuentran en una distancia considerable, ya que las perturbaciones mecánicas que pasan en la proteína son muchas más lentas que los tiempos de interacción entre cromóforos [36].

9.3.4. El Sistema relevante

Para la descripción dinámica dentro de un sistema complejo pigmento-proteína, se centra mucho únicamente el intercambio de energías mediante los pigmentos pero casi nunca se toma en cuenta su entorno y su efecto que lleva a tener en el intercambio excitónico. Para este fin, dividimos el sistema total en dos partes. Se tiene el primer subsistema que se conoce como el sistema relevante, que contiene sólo los grados de libertad electrónicos. Seguidamente, se tiene el segundo subsistema que lo llamaremos el *baño*, que contiene todos los demás grados de libertad [42]. Por lo tanto, su hamiltoniano es

$$H = H_{RS} + H_B + H_I \quad (68)$$

Aquí, H_{RS} describe el sistema relevante, H_B el baño y H_I la interacción entre el sistema relevante y el baño.

Recordando capítulo 8 (8.1.1), se sabe que el potencial de interacción entre dos moléculas μ_1 y μ_2 con momentos dipolares de transición es:

$$V_{12} = \frac{\vec{\mu}_1 \cdot \vec{\mu}_2 - 3(\vec{\mu}_1 \cdot \hat{R})(\vec{\mu}_2 \cdot \hat{R})}{R^3} \quad (69)$$

Asimismo, el hamiltoniano del sistema en el que hay exactamente una excitación presente es:

$$H_{el} = E_g |g\rangle\langle g| + \sum_{i=1}^N E_{e_i} |e_i\rangle\langle e_i| + \sum_{i \neq j} V_{ij} |e_i\rangle\langle e_j| \quad (70)$$

Donde el primer término representa la energía del estado fundamental del sistema relevante y el segundo término es la suma de todas las energías de una sola excitación (cuando solo la molécula i está excitada). El último término describe el acoplamiento dipolar entre diferentes moléculas de pigmento [42].

9.3.5. El baño

Se le conoce como el *baño* al entorno en el que se encuentra el sistema relevante. El baño es donde se encuentra las interacciones intramoleculares dentro de los pigmentos y las moléculas proteicas, los potenciales intermoleculares entre dos moléculas de pigmento, entre dos moléculas de pigmento, entre una molécula de pigmento y el entorno proteico y entre diferentes subunidades proteicas. Todas estas interacciones son parte de la energía potencial del hamiltoniano y la parte cinética es el movimiento de los núcleos y electrones [42]. Sin embargo, lo que se quiere analizar es las dinámicas donde el entorno afecta el sistema relevante. Estas dinámicas pueden observarse en los espectros ópticos del baño.

Teóricamente, para tratar H_B como más efectivo, se considera que el baño tiene casi el mismo efecto sobre el sistema, en vez de tratarlo exactamente con todas las interacciones mencionadas antes. Para esto, el baño efectivo se comporta como una serie de osciladores armónicos cuánticos que están acoplados linealmente al sistema relevante. Esto hace que se pueda predecir de manera

más fácil el comportamiento del sistema. Asimismo, este baño ayuda a determinar cómo el sistema relevante pierde energía o como vuelve a su estado inicial después de ser excitado [42].

9.3.6. Interacción del sistema relevante con el baño

Se tomará en cuenta, por ahora, la interacción entre el sistema relevante y un modo de oscilador armónico del entorno, seguidamente con una cantidad de osciladores.

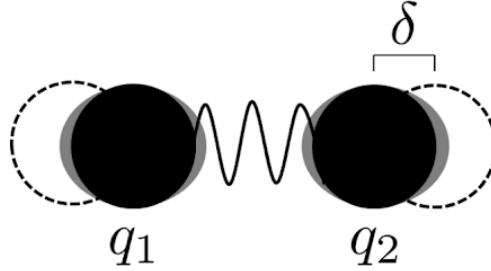


Figura 29: Molécula de pigmento compuesta por dos subunidades idénticas

Utilizando Figura 29, consideramos una molécula i de pigmento que está compuesta por dos subunidades idénticas. Las coordenadas de las dos subunidades están dadas por q_1 y q_2 . Uno de los modos vibracionales está estirándose y contrayéndose a lo largo del eje que conecta las dos subunidades [42]. Definimos una nueva variable efectiva como $Q = q_1 - q_2$. Por ley de Hooke, que describe la energía potencial de un oscilador armónico como:

$$V(Q) = \frac{1}{2}kQ^2 \quad (71)$$

Por lo tanto, la energía potencial depende de Q^2 , ya que Q es el desplazamiento del sistema respecto a su posición de equilibrio. Su posición de equilibrio representa por círculos negros en la Figura 29, lo cual indica cuando la molécula está en su estado fundamental. En su estado excitado, la molécula se desplaza a una distancia δ . Es así que el mínimo del potencial se desplaza a una distancia $d = 2\delta$. Las oscilaciones ocurren en un tiempo mucho más lento que la excitación de la molécula i ya que las masas de las subunidades se consideran grandes. Como resultado, para hacer que la molécula esté de su estado fundamental a su estado excitado, se debe de aplicar más energía de excitación que la diferencia de energía $E_{e_1} - E_g$ en la ecuación X. La excitación electrónica se puede observar en la Figura 30. El parámetro d es igual a 2δ , que describe que tan fuerte el sistema relevante es afectado o perturbado por la oscilación. Las flechas de la figura indican cuando la molécula se excita a un nivel vibratorio más alto que el estado excitado, antes de relajarse al nivel vibratorio básico [42].

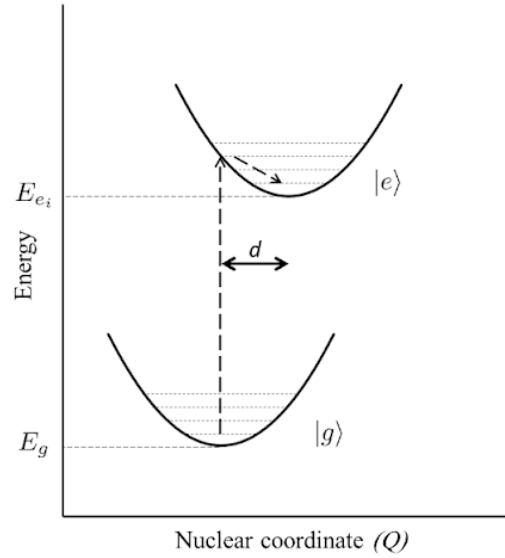


Figura 30: Los potenciales del oscilador armónico correspondientes a los estados fundamental y excitado de una molécula de pigmento con dos subunidades

Como se discutió anteriormente, el sistema relevante está influido por interacciones intra- e inter-moleculares; por lo tanto, para describir todas estas vibraciones con el sistema relevante, se considera el siguiente Hamiltoniano, que describe todos los osciladores y su acoplamiento individual al sistema relevante:

$$H_{osc} = \left(T + \sum_{i=1}^N \sum_k \frac{\hbar\omega_{ki}}{2} q_{ki}^2 \right) |g\rangle\langle g| + \sum_{i=1}^N \left(T + \sum_k \frac{\hbar\omega_{ki}}{2} (q_{ki} - d_{ki})^2 \right) |e_i\rangle\langle e_i| \quad (72)$$

Aquí,

- T es la energía cinética de los núcleos
- ω_{ki} y q_{ki} son la frecuencia y la coordenada del k -ésimo oscilador armónico acoplado a la molécula i .
- d_{ki} es la cantidad por la cual un oscilador armónico es perturbado por la excitación de una molécula de pigmento.

Utilizando las ecuaciones X y X, se puede separar los términos que están relacionados al baño y los términos electrónicos del sistema relevante al tener un Hamiltoniano del sistema relevante y un Hamiltoniano del baño:

$$H_{RS} = E_g |g\rangle\langle g| + \sum_{i=1}^N \left(E_{e_i} + \sum_k \frac{\hbar\omega_{ki}}{2} d_{ki}^2 \right) |e_i\rangle\langle e_i| + \sum_{i,j=1}^N V_{ij} |e_i\rangle\langle e_j| \quad (73)$$

y

$$H_B = T + \sum_{i=1}^N \sum_k \frac{\hbar\omega_{ki}}{2} q_{ki}^2. \quad (74)$$

Aquí, $\sum_k \frac{\hbar\omega_{ki}^2 d_{ki}^2}{2}$ en la ecuación X, se conoce como la energía de reorganización del baño, lo cual se pierde cuando el baño se relaja el estado vibracional fundamental después de una excitación electrónica. Ahora en adelante, tendremos la energía de reorganización dentro de la energía de excitación E_{e_i} [42].

Por lo tanto, el Hamiltoniano para la interacción entre el sistema relevante y el baño depende tanto de los operadores del sistema como de los operadores del baño:

$$H_I = \sum_{i=1}^N \sum_k \hbar\omega_{ki} q_{ki} d_{ki} |e_i\rangle \langle e_i|. \quad (75)$$

En un excitón, el cambio de un estado fundamental a un estado excitado es muy rápido, desplazando consecuentemente la densidad electrónica; a comparación de sus núcleos, que cambian sus posiciones mucho más lento. Su cambio de posición es tan lento que los núcleos están esencialmente en las mismas posiciones justo después de la excitación que antes. Es por esto que primero se llega a un nivel vibracional no fundamental del estado de excitación antes que el sistema se relaje ya lentamente a un nivel vibracional más bajo del estado de excitación [42]. Es así que las poblaciones de los diferentes niveles vibracionales se ajustan por medio de la distribución de Boltzmann:

$$p_i = \frac{e^{-\epsilon_i/kT}}{\sum_{i=0}^{\infty} e^{-\epsilon_i/kT}}. \quad (76)$$

Esta ecuación describe la probabilidad de que el sistema esté en un nivel vibracional i con energía ϵ_i . A temperatura ambiente, muchas de las moléculas se encuentran en su estado vibracional más bajo, sin embargo, al llegar a niveles vibracionales más altos es cuando ocurre la transferencia de energía entre excitones. Por ejemplo, considere dos estados de excitón α y β . El estado α tiene una energía de transición más alta que la del estado β [42]. Es decir, la energía que se necesita para excitar α es mayor a la energía necesaria para excitar β .

Ahora bien, la excitación puede ser transferida entre estos dos estados sólo si la energía perdida por α al caer a su estado fundamental electrónico es igual a la energía requerida para excitar a β a un estado excitado eléctrico. Este intercambio de energía ocurre entre los diferentes niveles vibracionales de los excitones. Por ejemplo, si el exciton α esa en su nivel vibracional más bajo, puede decaer al estado fundamental eléctrico al nivel vibracional cero y así sucesivamente, transferir su energía al exciton β , que salta al segundo nivel vibracional de su estado excitado. Asimismo, α puede caer a un nivel vibracional más alto del estado fundamental y que β sea excitados a un nivel vibracional más bajo. Todo depende de la cantidad de energía intercambiada. Es así que la superposición entre el espectro de emisión del excitón donador y el espectro de absorción del excitón aceptor es lo que determina qué tan eficiente es la transferencia [42].

Por lo tanto, la probabilidad de transferir excitación de β a α es:

$$\frac{p_2}{p_0} = e^{(\epsilon_0 - \epsilon_2)/kT}. \quad (77)$$

9.3.7. Ejemplo de dinámica de excitones: anillo de seis pigmentos

Consideremos un anillo de seis moléculas de pigmento donde solo los más cercanos están acoplados y el acoplamiento es idéntico para todos los pares de vecinos

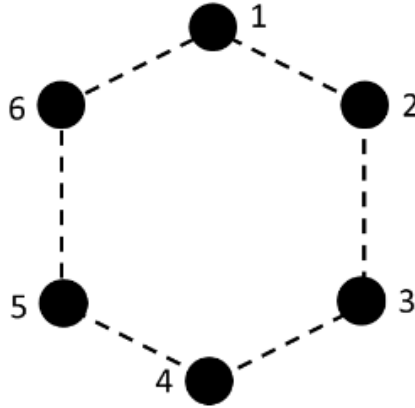


Figura 31: Anillo hecho por 6 moléculas de pigmento

El hamiltoniano para este sistema sería:

$$H = \begin{bmatrix} 1 & 0.1 & 0 & 0 & 0 & 0.1 \\ 0.1 & 1 & 0.1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0.1 & 1 & 0.1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0.1 & 1 & 0.1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0.1 & 1 & 0.1 \\ 0.1 & 0 & 0 & 0 & 0.1 & 1 \end{bmatrix}, \quad (78)$$

Aquí, los elementos diagonales representan las energías de los pigmentos (mismo orden que la figura ??) y los elementos fuera de la diagonal es la fuerza de coherencia entre sitios (pigmentos). Para simplificar, se eligió arbitrariamente una fuerza de acoplamiento de 0.1 [42].

Al diagonalizar el Hamiltoniano, se obtiene los siguientes resultados; donde la primera muestra los valores propios y la segunda los vectores propios:

$$\begin{bmatrix} 3 \\ 2 \\ 2 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix}, \quad \begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 & -1 & -1 & -1 \\ 1 & 0 & -1 & 1 & 0 & 1 \\ 1 & -1 & 0 & -1 & 1 & 0 \\ 1 & -1 & 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & 0 & 1 & -1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 \end{bmatrix}. \quad (79)$$

El estado de excitón con la energía más baja (-1) es:

$$\frac{1}{\sqrt{6}} (|1\rangle + |2\rangle - |3\rangle + |4\rangle - |5\rangle + |6\rangle)$$

Es esperado encontrar que dos de los niveles de energía del excitón son degenerados, ya que las seis moléculas de pigmento tienen las mismas energías de sitio. Asimismo, se puede observar que todas las moléculas de pigmento aportan equitativamente a cualquier estado de equilibrio del sistema. Esto se puede observar en el primer y cuarto vector propio, donde las magnitudes de los elementos de cada vector propio son iguales [42].

9.4. Hallazgos experimentales

9.4.1. Evidencia de coherencia cuántica mediante espectroscopía de cco de Fotón bidimensional (2DPE)

Mediante la experimentación de transferencia de energía utilizando el procedimiento llamado espectroscopía de eco de fotón bidimensional (2DPE), se ha encontrado evidencia de procesos cuántico-coherentes que asisten en la transferencia de energía. Este tipo de espectroscopía ayuda a medir las escalas de tiempo de transferencia de energía y también la detección de vías a través de las cuales fluye la energía. La evidencia de que la dinámica cuántica está contribuyendo en la captación y transferencia de energía se observa en el comportamiento de los picos cruzados en los espectros de 2DPE (ver Figura 32) [2].

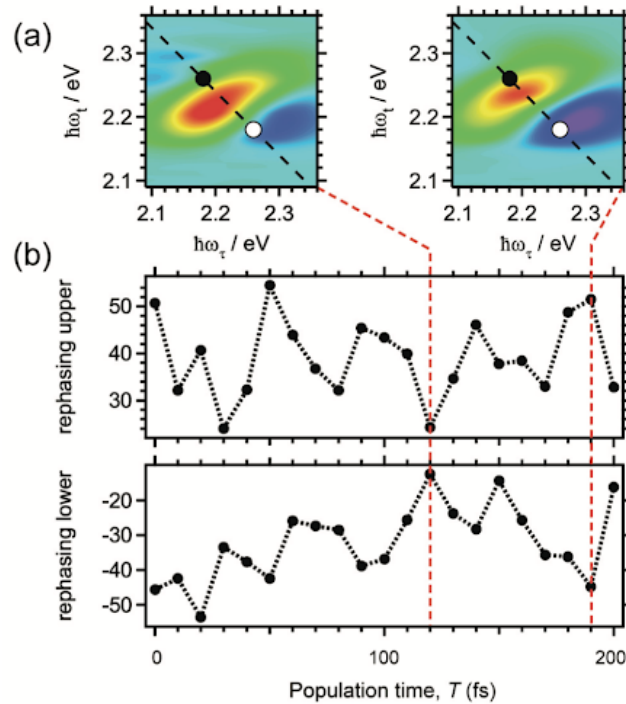


Figura 32: (a) Espectros 2DPE para el organismo alga criptofita marina *Rhodomonas* cepa CS24 complejo de antena de luz PE545 (294 K) (b) Los círculos en los espectros muestran la ubicación de los picos cruzados

Se puede observar en la Figura como estos picos aumentan y disminuyen en amplitud, esto indica que se mantiene una coherencia cuántica ya que las oscilaciones superiores e inferiores se mantienen

correlacionadas pero desfasadas entre sí [2]. Las líneas discontinuas rojas significan los momentos en los que el complejo tiene una población significativa en un estado excitado. Esto indica cuanto tiempo la energía permanece en ese estado antes de ser transferida.

9.4.2. Dinámicas cuánticas detectadas en complejos FMO mediante 2DES

Asimismo, utilizando espectroscopía 2DES a temperatura criogénica (temperaturas muy bajas) de 77K se pudo encontrar evidencia de dinámicas cuánticas que ocurren en un sistema fotosintético. En este experimento llevado por Engel et al. en 2007, se observó el transporte de energía dentro de los complejos FMO de la bacteria verde del azufre *Chlorobium tepidum*. Aquí se encontró picos cruzados oscilantes que surgen en diferentes tiempos que dan evidencia a coherencias electrónicas que ocurren entre los cromóforos (Figura 33). Además, estos picos cuánticos que ocurren sumamente rápido demuestran entonces los cambios rápidos en las poblaciones de estados excitados dentro del sistema. Es también por este hallazgo que se da evidencia a los excitones de Frenkel, que dan un fuerte acoplamiento entre ellos después de la absorción de luz y su deslocalización de su excitación después. Este en sí es otro efecto cuántico, que ayuda a modificar las vías de transferencia de energía que ocurren dentro de los complejos. Consecuentemente, el fuerte acoplamiento permite que el sistema tenga diferentes vías simultáneamente a través de la superposición, lo cual pueda encontrar el camino más eficiente hacia el centro de reacción [34].

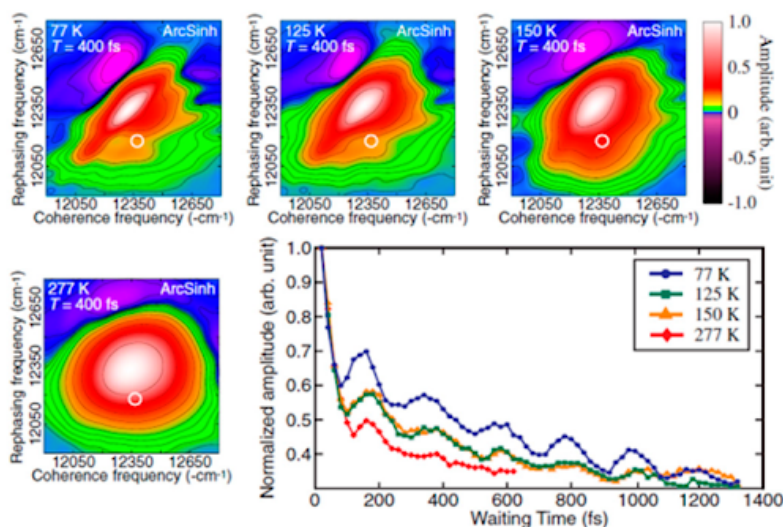


Figura 33: Espectros 2DES para el complejo FMO a diferentes temperaturas. Las oscilaciones observadas en la posición marcada por un círculo blanco muestran fases y frecuencias similares

9.4.3. Eficaz en la transferencia de energía en B850 mediante cambios de niveles de excitón cuántico

En este experimento se pudo comprobar como las condiciones iniciales de excitación afectan la eficiencia de la transferencia de energía. Se empezó el experimento al simular una cadena de tres anillos B850 con la excitación iniciada en el B850 central para la dinámica del excitón. Se aplicó tres diferentes maneras de empezar la excitación: Caso I, Caso II y Caso III. En el Caso I se inició en el estado de excitón más bajo; Caso II empezó con el segundo más bajo; y en el Caso III solo se excitó un pigmento. Además para el tercer caso también se simuló 16 trayectorias, donde comienza desde un pigmento individual en el complejo central [43].

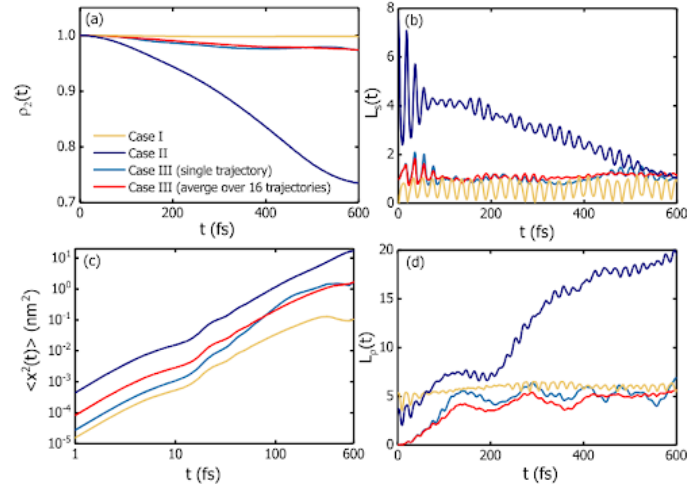


Figura 34: Resultados finales comparando entre los diferentes tres casos

En la figura 34 se encuentran 4 gráficos, cada uno comparando los 4 diferentes casos (Caso III teniendo en cuenta además las 16 trayectorias). La primera gráfica, (a), muestra la dinámica de población, lo que significa que muestra cómo cambia la distribución de los excitones desde su posición inicial a lo largo del tiempo. En esta gráfica, el eje y está definido por $p_2(t)$, lo que se le conoce como la probabilidad de encontrar el sistema en el segundo estado excitado en el anillo central. Por lo tanto, el gráfico muestra si la energía de excitación se está permaneciendo así o si está siendo transferida. La segunda gráfica, (b), describe el factor de mejora de superradiancia; es decir, muestra como la emisión de energía colectiva evoluciona con el tiempo. Esto hace que se muestre el grado de emisión coherente del sistema. Asimismo, en esta gráfica su eje y se encuentra $L_s(t)$, lo que nos indica cuantos pigmentos están acoplados coherentemente. El gráfico (c) es una logarítmica del MSD frente al tiempo de simulación. Este gráfico mide el desplazamiento promedio de los excitones a lo largo del sistema. Finalmente, se encuentra el cuarto gráfico (d), que es la dependencia temporal del tamaño de coherencia. Este tamaño de coherencia indica cuántos pigmentos están coherentemente acoplados [43].

Dado estos resultados, se pudo destacar varias conclusiones que demuestran el rol cuántico en la eficiencia del transporte de energía en la fotosíntesis. Primero, para el Caso I, se puede observar en el gráfico (a) que el excitón se queda en el anillo de excitación inicial durante mucho tiempo ya que para este caso el excitón se encontraba en el estado más bajo, haciendo que la transferencias energía sea menos efectiva y no favorece la propagación rápida de la energía a los otros anillos. Sin embargo, para el Caso II, se puede observar que el excitón empieza a moverse desde el segundo estado más bajo, lo que conlleva a una transferencia de energía más rápida. Este resultado se da ya que en este estado se tiene un momento dipolar grande. Por lo tanto, al comparar la localización de excitón en el complejo inicial en el Caso I y el Caso II, se puede concluir que la energía de excitación es más probable que se transfiera desde el segundo estado de excitón a los complejos vecinos. Ahora bien, el Caso III llegó a un resultado intermedio, donde al excitar solo un pigmento y promediar los resultados de las 16 trayectorias, se dió a concluir que la transferencia de energía es eficiente pero no tan eficiente a comparación del Caso II. Por otra parte, en el gráfico (c) se pudo observar un comportamiento de rápida difusión (superdifusión), lo cual duró por más tiempo en el Caso II a comparación con el Caso I [43].

Impacto de los factores ambientales en la fotosíntesis

10.1. Influencia de los factores ambientales en la fotosíntesis

De lo que hemos visto en los procesos fotosintéticos está supuesto en condiciones controladas y equilibradas; sin embargo, este tipo de caso es difícil de encontrar, ya que en la naturaleza los estados estacionarios son inusuales y los factores ambientales cambian rápidamente. Estos cambios drásticos de la naturaleza pueden afectar los procesos de la fotosíntesis, afectando su eficiencia o procedimiento [20].

Estos cambios ambientales pueden llegar a ser ambientes extremos. Sin embargo, algunos organismos fotosintéticos han llegado a adaptarse a este ambiente extremo, haciendo un ambiente ideal para ellos. Por otro lado, se pueden llegar a encontrar diferentes factores en el cual el mismo organismo llega a limitarse, afectando la mayoría de sus procesos. Algunos de estos factores que pueden influir negativamente hacia los procesos del organismo son la temperatura, el agua, los nutrientes la luz y el CO_2 . Estos procesos pueden incluir la fotosíntesis, que tiene un rango óptimo para todas estas condiciones ambientales. Cuando esos rasgos óptimos cambian a estados significativos, se considera que la planta está bajo estrés. Por lo tanto, entre más lejos esté de su ambiente óptimo, más será su estrés. Asimismo, el tiempo y la frecuencia afecta igualmente el estrés de la planta u organismo, lo cual definen un ambiente extremo [44].

Por lo tanto, se puede definir que un ambiente extremo es cuando se encuentra que uno o más de estos factores se encuentran desequilibrados en la mayoría de las especies de plantas que se encuentran allí. Estos ambientes causan un límite a los procesos de las plantas que llegan afectar fisiológicamente así como su ganancia de carbono, crecimiento y reproducción. Un ejemplo de un ambiente extremo es la Antártida, el continente más frío del frío. Sin embargo, este mismo contiene plantas terrestres. Asimismo, en Antártida se encuentra uno de los desiertos más secos del mundo, los Valles Secos de McMurdo, donde no hay agua líquida disponible. No obstante, es en la Antártida marítima donde se encuentra la mayor diversidad de plantas [44].

Los modelos de fotosíntesis en estados estacionarios, entonces, tienden a sobreestimar la eficiencia y funcionamiento; lo cual limita los modelos de predicción para la fotosíntesis para la ciencia

de la vegetación y los cultivos, que dependen de ellos. Es de gran importancia, entonces, poder comprender mejor cómo los diferentes factores ambientales cambian la fotosíntesis y su eficiencia [20].

10.1.1. Intensidad de luz

Como se sabe, la luz es un factor clave para determinar la eficiencia de la fotosíntesis. Las plantas tienen que saber controlar la intensidad de la luz que absorben para procesar esta energía de manera efectiva a través de sus fotosistemas. En ambientes extremos, se pueden encontrar ecosistemas con intensidad de luz muy baja o intensidad de luz muy alta. Por ejemplo en ríos, donde el agua puede estar tintada debido a metales disueltos como el hierro, afectando la calidad de la luz que llega [45].

Organismos como *Euglena mutabilis* y *Chlorella sp.* están adaptados para condiciones como esta de poca luz. Sus sistemas fotosintéticos están diseñados para luz mínima, donde muestran intensidades bajas de compensación y saturación lumínica. Ahora bien, si estos fueran a ser expuestos a intensidades de luz más altas, pueden llegar a experimentar lo que se conoce como fotorrespiración [35]. La fotorrespiración sucede cuando el flujo de fotones llega a más del límite que el organismo puede tolerar para transferir la energía. Esto hace que se dañe el fotosistema, reduciendo la tasa general de la fotosíntesis y así tener una disminución del crecimiento y la supervivencia de la planta [45].

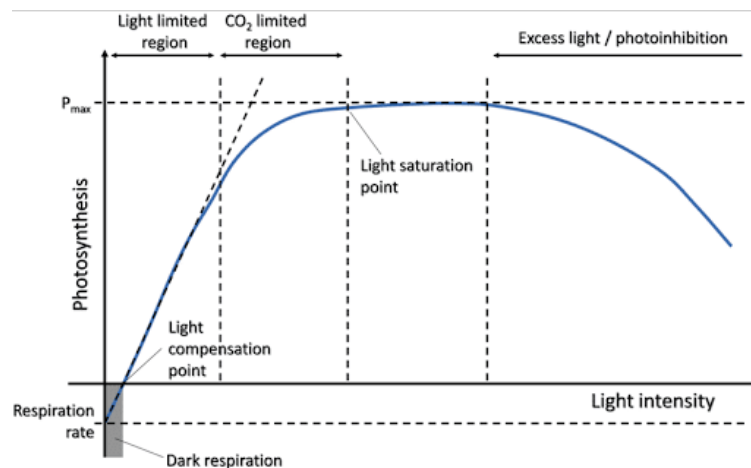


Figura 35: Curvas de respuesta a la luz para la fotosíntesis

10.1.2. Fotoquímica

Cuando hay escasez de agua y temperaturas muy bajas, la actividad enzimática y la fluidez de las membranas en procesos se reducen. Esto causa que haya un desacoplamiento entre las reacciones fotoquímicas independientes de la temperatura (absorción de luz y superación de carga) y las reacción bioquímicas (transporte de electrones), esto hace que también suceda fotorrespiración. Dado esto, los cloroplastos encontrados en organismo que habitan en estos ambientes extremos contienen un tipo de “batería efectiva” que funcionan como un mecanismo fotoprotector. Por lo tanto, es importante que puedan manejar el exceso de intensidad de luz para climatizar su rendimiento fotosintético. Para ello, estos organismos llegan a reorganizar internamente los cloroplastos y estabilizar los tilacoides para gestionar la disipación y consumo del exceso de energía [44].

10.1.3. Temperatura

Como también afecta la intensidad de la luz en la fotosíntesis, también afecta la temperatura del ambiente en la que se encuentra el organismo. Los organismos fotosintéticos se han podido adaptar en torno a su ambiente para mantener su actividad fotosintética. En temperaturas bajas, la actividad fotosintética son bajas a comparación a lugares con temperaturas altas. Esto es debido a que, a temperaturas frías, la actividad enzimática se desacelera, limitando la tasa del ciclo de Calvin y otros procesos bioquímicos [45].

Al mismo tiempo, se encuentran organismos que podrían hacer fotosíntesis incluso en temperaturas más altas que en el hábitat en el que se encuentran. Esto significa que se encuentran organismos que están aún más adaptados para soportar un amplio rango de temperaturas. Asimismo, estos organismos pueden llegar a tener otras adaptaciones dependiendo de ésta, como la protección contra la radiación ultravioleta (UV) y la resistencia a la fotoinhibición [45].

Si observamos la Fig. 36, se muestra que la respuesta a la temperatura para la fotosíntesis es una curva parabólica, teniendo en sí una temperatura óptima de crecimiento. Esta temperatura óptima se encuentra alrededor de 30 °C [46].

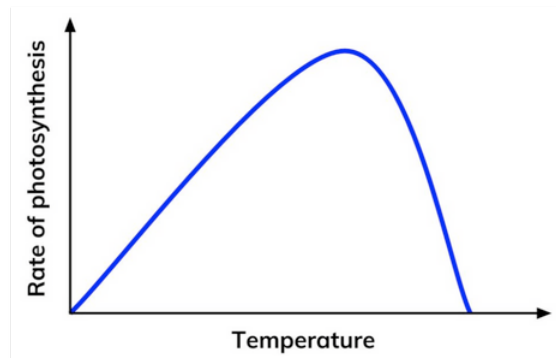


Figura 36: Curvas de respuesta a la temperatura para la fotosíntesis

10.1.4. Humedad del aire

Indirectamente la humedad del aire puede afectar el proceso fotosintético porque puede cambiar la concentración interior de CO_2 (C_i); esto es debido a que, en aire seco, los estomas tienden a cerrarse. La conductancia estomática (g_s), que estima la tasa de intercambio gaseoso en la planta, difiere entre especies; aunque generalmente se disminuye a medida que el déficit de presión de vapor aumenta (VPD_{aire}). Por lo tanto, VPD_{aire} en torno a la dinámica fotosintética depende de g_s y C_i [46].

10.1.5. Estrés por metales

Cuando se encuentran altos niveles de metales tóxicos dentro del ambiente, la dinámica fotosintética también es afectada. El proceso fotosintético se limita ya que los metales pesados como el hierro o aluminio disminuyen los niveles de proteína. Proteínas como RuBisCo, esencial para la fijación de carbono, son afectadas al igual que las proteínas citocromo C peroxidasa que es esencial en el Fotosistema I que ayudan en las reacciones dependientes de la luz [45]. Como resultado, los organismos están obligados a reestructurar sus vías metabólicas.

10.1.6. Morfología de las hojas

La dispersión de energía es significativamente determinada por el tamaño y la morfología de las hojas de la planta. Un ejemplo se puede observar en las plantas de desierto, donde sus hojas son pequeñas o incluso no tienen hojas por complejo y se sustituye por otros órganos fotosintéticos como los filodios o los tallos. Por otro lado se tiene las especies de tundra que, aunque también contienen hojas más pequeñas, sus mesófilos son más gruesos. El hecho de que estas hojas sean pequeñas pero gruesas les da una ventaja para resistir vientos fuertes y sufrir menos daños por congelación, mostrando una mayor eficiencia en cuanto a un balance energético. Asimismo, este tipo de hojas puede llegar a controlar el consumo de agua y aumentar su eficiencia al reducir la relación de superficie y volumen.

10.2. Mecanismos de regulación para la protección y optimización de los sistemas fotosintéticos

10.2.1. Vías alternativas de transporte de electrones

Cuando una planta se encuentra en condiciones extremas, como sequía y luz extrema, es necesario que su proceso fotosintético no se sobrecargue de electrones. Para eso, la planta ha llegado a adaptar diferentes vías alternativas de transporte de electrones, manteniendo su equilibrio, disipación y eficiencia.

Transporte cíclico de electrones

Este tipo de transporte además de ser muy útil para la planta en condiciones extremas, también es útil para regular el balance entre la producción de ATP y NADPH en condiciones adecuadas. Esta vía inicia esta actividad cuando se encuentra un gradiente más alto de NADPH que de ATP.

El transporte cíclico de electrones toma lugar en el fotosistema I (PSI); aquí, los electrones salen del PSI y regresan al *citocromo b6f*. Este citocromo proporciona la conexión electrónica entre los RC de PSII y PSI y es el que genera el gradiente de protones para hacer ATP luego. Este transporte, entonces llega a ser un transporte cíclico y así, como de igualmente este citocromo genera el gradiente de protones, estos protones llegan hacia el lumen. La acidificación del lumen tiene, por lo tanto, dos consecuencias: La primera siendo que se haga ATP sin la síntesis de NADPH; y segundo, el mantenimiento de la disipación térmica del exceso de energía [44]. Se ha sugerido que esta vía alternativa es adaptada en plantas cuando se enfrentan a sequías de verano, ya que les permite hidratarse de manera efectiva.

Clororespiración

Esta vía alternativa se podría decir que es un tipo de método de “respiración” en el cloroplasto. Aquí, está involucrada una proteína llamada PTOX, donde acepta electrones que se encuentran en un gradiente alto para reducir el oxígeno y así producir moléculas de agua. De la misma manera, este proceso ayuda a mantener un alto flujo de electrones y oxidación bajo luz saturante. Por lo tanto, la PTOX llega a actuar como un mecanismo de seguridad para cambios rápidos de luz y temperatura [44].

Reacción de Mehler y el ciclo agua-agua

La reacción de Mehler es la primera reacción de una serie de reacciones catalizadas enzimáticamente en el cloroplasto; esta serie de reacciones se le conoce como el ciclo agua-agua. Durante este proceso, se extraen electrones del agua por PSII para reducir oxígeno y luego se re-oxida a agua por una enzima (APX). Además de ser de gran importancia este ciclo para la regulación de transporte de electrones, ayuda a como un sumidero de electrones, lo que puede desviar los electrones del gradiente y reducir la presión de excitación entre sistemas, manteniendo el gradiente de protones y la actividad de la ATP sintasa [44].

10.2.2. Regulación para alta intensidad de luz

Las plantas llegan a experimentar diferentes rangos de intensidad de luz a lo largo del día con diferentes magnitudes. Cuando hay escasez de luz, las plantas utilizan toda la luz solar absorbida para la fotosíntesis. Sin embargo, cuando se llega a una alta intensidad de luz, los aparatos fotosintéticos necesitan protección de esta gran intensidad de energía de excitación, lo cual puede llegar a dañar su mecanismo. Es así que es importante que la planta sepa poder reconocer cuando es eficiente usar la energía solar durante la luz baja y la disipación del exceso de energía cuando este llega a exceder su capacidad fotosintética [47].

Lo que ayuda a las plantas a regular su actividad de absorción de energía es la variación en la intensidad de la fluorescencia residual de la clorofila, que está relacionada con la cantidad regulada de energía de excitación dentro de ella. Aquí es donde viene el mecanismo llamado el “apagado no fotoquímico” (NPQ), que ayuda a la planta disipar el exceso de energía de forma segura como calor, haciendo que el sistema fotosintético no se sobrecargue [47]. El grado de apagado dependiente de la adaptación de la energía del estado excitado de singlete de la Chl, conocido como apagado no fotoquímico (NPQ), se cuantifica típicamente con el parámetro:

$$NPQ = \frac{F_m}{F'_m} - 1 \quad (1)$$

Aquí, F'_m es la reducción de fluorescencia residual de la clorofila y F_m es la reducción de fluorescencia residual adaptada a la oscuridad, donde no ocurre ninguna disipación de energía fotoprotectora a comparación de F'_m . Ambas variables se miden con intensidades de luz que saturan la química del centro de reacción y diferenciándose entre ellas, midiendo únicamente el grado de disipación de energía a través de vías fotoprotectoras [47].

No se olvida que adicionalmente los carotenoides ayudan grandemente en el mecanismo de regulación, donde por interacción electrónicas con las clorofilas ayudan a la disipación del exceso de energía de excitación. Sin embargo, observar las transiciones entre su estado fundamental y su primer estado excitado, Car S_1 en carotenoides se ha demostrado ser una dificultad en estudios, siendo consecuentemente un desafío poder investigar directamente el flujo de energía entre carotenoide y clorofila [47].

No obstante, se ha podido demostrar que la excitación bifotónica (TPA) con las longitudes de onda de excitación y las intensidades de pulso adecuadas puede permitir una excitación selectiva de los estados de los carotenoides en complejos proteicos de pigmentos. Una excitación bifotónica es una excitación de dos fotones, que es cuando se absorben dos fotones simultáneamente. Estos fotones pueden tener la misma o diferente energía para poder excitar el átomo o molécula de un estado a otro [48].

Se sabe que la ley de Beer describe la intensidad de la absorción de un fotón; esta ecuación cambia

al ser una absorción de dos fotones, la intensidad de la luz versus la distancia cambia a

$$I(x) = \frac{I_0}{1 + \beta x I_0} \quad (2)$$

donde x es la sección transversal con una intensidad de luz inicial de I_0 . Además, el coeficiente absorción *alpha* ahora se vuelve la coeficiente β que describe la absorción de dos fotones, a comparación de solo uno.

Por lo tanto, la relación entre la excitación de dos fotones y el número de fotones absorbidos por unidad de tiempo N_{abs} es:

$$F(t) = \frac{1}{2} \phi \eta N_{abs} \quad (3)$$

Aquí, ϕ es la eficiencia cuántica de fluorescencia y η es la eficiencia de recolección del sistema.

Por lo tanto, la detección de fluorescencia de los estados de clorofila tras la excitación selectiva bifotónica (F^{TPE}) de los estado oscuros de los carotenoides, S_1 , demuestran interacciones electrones entre S_1 y los estados de clorofila [47]. Se puede describir la relación de intensidades de fluorescencia de la clorofila después de la excitación selectiva del estado oscuro del carotenoide y la excitación directa monofotónica de la clorofila que permita la cuantificación de estas interacciones:

$$\Phi_{CarS_1-Chl\ Coupling} \propto \frac{F^{TPE}}{F^{OPE}} \quad (4)$$

Lo que describe esta ecuación es que cuando se aumenta la transferencia de energía de Car S_1 a las moléculas de la clorofila; es decir, cuando los estados de Car S_1 y Chl $a Q_y$ están acoplados éxito únicamente, la excitación selectiva de Car S_1 causa un aumento de la excitación de Chl, lo cual resulta un valor más alto para $\Phi_{Car S_1-Chl}$.

Estas interacciones entre los estados de Car S_1 y Chl $a Q_y$ hacen que se formen dos nuevos estados electrónicos, que están deslocalizados en ambas moléculas y poseen características de los estados monoméricos originales. Un estado tiene una energía más baja que los estados originales mientras que el otro es más alto. Estos estados de baja energía sirven como trampas locales de energía.

10.3. Aplicaciones de la investigación en fotosíntesis

10.3.1. Fotosíntesis para el suministro de alimentos

Los alimentos que consumimos depende de la eficiencia de la fotosíntesis; sin embargo, actualmente, los rendimientos de los cultivos han decrecido para poder mantener el crecimiento poblacional predicho, amenazando la seguridad alimentaria global. Es así que la investigación de procesos fotosintéticos es de mayor importancia para la agricultura sostenible y la producción de alimentos y energía. Adicionalmente, es crucial poder aumentar los cultivos sin el uso excesivo de los recursos de la Tierra y agua para cuidar el medio ambiente. Por eso es esencial encontrar nuevos avances para aumentar la eficiencia de los cultivos y su producción.

Microalgas para la biorremediación

Eliminación de fósforo y nitrógeno

Debido al escurrimiento agrícola, se ha acumulado en las aguas una gran cantidad de nitrógeno y fósforo, causando que sean un contaminante para la tierra y animales acuáticos. No obstante, las microalgas se pueden utilizar como solución para esto, ya que son capaces de crecer en condiciones de aguas residuales al utilizar el carbono orgánico y el nitrógeno y fósforo inorgánicos. Es así que las microalgas llegan a hacer un tipo de biorremediación contra estos elementos [49].

Las microalgas llegan a eliminar el exceso de fósforo en las aguas y la almacenan temporalmente. Esta captura de fósforo llega a ser un macronutriente y seguidamente lo devuelve a su entorno como un fertilizante agrícola. Ahora bien, plantas y bacterias pueden también absorber el nitrógeno de su entorno y lo almacenan como biomasa para que después se descomponga y sea liberado al ambiente como amoníaco o urea. Las microalgas, en este caso, eliminan el exceso de nitrógeno con mecanismo naturales. Se ha llegado a encontrar que las microalgas como *C. vulgaris* han llegado a eliminar nitrógeno y fosforescente en aguas residuales con una eficiencia de eliminación del 72 % para el nitrógeno y 28 % para el fósforo [49].

Captura de CO₂

Así como cualquier organismo fotosintético, las microalgas utilizan CO₂ para producir energía química. A comparación de la mayoría de las plantas terrestres, las microalgas tienen la capacidad de fijar dióxido de carbono con una eficiencia 10-50 veces mayor. Es por eso que las microalgas es la estrategia más efectiva actualmente para la mitigación del CO₂ de manera biodegradable y para disminuir el calentamiento global [49].

Biosensores basados en la fotosíntesis

Los microorganismos fotosintéticos pueden llegar a ser un modelo ejemplar para la construcción de biosensores inteligentes y sensibles para la detección de contaminantes. Estos biosensores tienen como objetivo poder detectar pesticidas o metales basados en los centros de reacción fotosintéticos, ya que este contacto puede conllevar a cambios físico-químicos y detectarlos fácilmente entonces por señales eléctricas. Por ejemplo, se ha demostrado que las bacterias *Rhodobacter sphaeroides* tienen centros de reacción bio sensibles, lo cual son adecuados para la detección específica de herbicidas. Asimismo, se ha podido desarrollar biosensores portátiles y fáciles de usar al modificar genéticamente el alga verde unicelular *Chlamydomonas reinhardtii*. Este tipo de sensor utiliza elementos de bioreconocimiento fotosintético y ayuda que se haya una preselección rápido y de bajo costo de urea en muestras de agua. Este tipo de bio sensibilidad en diferentes organismos pueden llegar a desarrollar dispositivos de sensores más sensibles y selectivos para el control de malezas [49].

10.3.2. Tecnología de conversión de energía solar basado en la fotosíntesis

Se sabe que los combustibles fósiles han llegado a aumentar el calentamiento global, aumentando la liberación de CO₂ y otros gases a la atmósfera. Por esto, es sumamente importante encontrar diferentes fuentes de energía; dado esto, se ha encontrado la solución de realizar biocombustibles producidos de organismos fotosintéticos o desechos orgánicos, que ayudan a reducir las emisiones de CO₂ y reducir la dependencia mundial del petróleo [49].

El uso de biocombustibles llega a mantener un ciclo cerrado de carbono al devolver a la atmósfera el carbono previamente almacenado por las plantas en crecimiento. Se encuentran ya diferentes

tipos de biomasa, cada una teniendo diferentes costos y calidad. Se ha demostrado que la biomasa en distintas plantas para la producción de energía eficaz depende entre tres principales componentes: celulosa, hemicelulosa y lignina [49].

Biocombustibles

Se tiene el siguiente procedimiento de conversión de biocombustible a base de biomasa de microalgas:

1. Primero se cosechan y deshidratan las microalgas. La recolección se puede realizar por centrifugación o filtración.
2. Al eliminar la mayor parte del líquido, es necesario hacer un tipo de descomposición celular por medio de una homogeneización a alta presión, deshidratación total y moldeada a polvo fino. Esto se hace para la mayor optimización del material para la extracción de lípidos.
3. Se filtra la mezcla para eliminar cualquier residuo o desecho celular.
4. Los solventes de extracción y el agua residual se eliminan por medio de destilación, evaporación al vacío o absorción de solventes en fase sólida.
5. Finalmente, se hace un extracto crudo de lípidos. La mezcla final se purifica para eliminar contaminantes químicas y se deja reposar por gravedad.

Los biocombustibles podrían llegar a ser la nueva producción sostenible de energía, capaces de capturar y almacenar el exceso de CO₂, actuando así como una fuente de carbono negativa. Sin embargo, todavía se encuentran algunas limitaciones para la producción de biocombustibles, como la selección de cepas de algas y en el desarrollo de un proceso de extracción de lípidos eficiente y económicamente favorable. Por ejemplo, la cepa ideal de microalgas para la producción de biocombustible tendría una alta productividad de lípidos, una alta capacidad de fijación de CO₂, alta eficiencia de fotosíntesis, alta producción de coproductos y características de auto-cosecha. No se encuentra ninguna cepa que contenga todas estas características; sin embargo, se han hecho estudios para la alteración genética para cepas similares para obtener las características apropiadas [49].

10.3.3. Implicaciones de la fotosíntesis para la exploración espacial humana

Agricultura en el espacio

Los organismos fotoautótrofos son esenciales para la vida humana ya que nos ayudan a limpiar el aire de dióxido de carbono, producen el oxígeno que utilizamos para respirar, reciclar aguas residuales e incluso llegan a convertir los desechos orgánicos nuevamente en masa comestible. Esto llega a ser esencial no solo aquí en la Tierra sino también en el espacio. Sin embargo, la producción de fotosíntesis en el espacio es un poco más limitada ya que se encuentran factores físicos diferentes a los que se encuentran aquí en la Tierra como por ejemplo la radiación solar, la gravedad, temperatura, la humedad, la luz e incluso la ausencia de un campo magnético terrestre. Los estudios relacionados a la fotosíntesis se han centrado más en sus implicaciones con microgravedad y sus efectos bioquímicos o fisiológicos. Las microalgas como alimento o agricultura en el espacio son beneficiosas ya que se consideran muy nutritivas y se pueden consumir con poco procesamiento. Asimismo, las microalgas son más fáciles de investigar ya que responden mucho más rápido a cambios ambientales y debido a su fotosíntesis siendo altamente eficiente, pueden crecer en reactores equipados con tubos dentro de espacios limitados, perfectos para ser sistemas de soporte vital (LSS) [49].

Sistemas de soporte vital regenerativos

Para un viaje a Marte que contiene una tripulación de tres astronautas, con el regreso más rápido actualmente posible, se requeriría aproximadamente 34 toneladas de suministros. Cada persona necesitaría al menos 22.4 kg de alimentos, agua y oxígeno por día. Por esto, sería improbable poder mandar esa cantidad de peso desde la Tierra; por lo tanto, es necesario la producción de alimentos en el espacio. Las plantas, incluyendo las microalgas, se consideran sumamente importantes para los alimentos en las estaciones espaciales, donde el peso y volumen se tienen que tomar en cuenta [49].

Los sistemas de soporte vital (LSS) son sistemas que tienen el objetivo de mantener la supervivencia de humanos en ambientes extraterrestres [50]. Para ello, los LSS reciclan los desechos y regeneran el aire, agua y alimentos. Asimismo se encuentran los sistemas bioregenerativos (LLS), que utilizan microorganismos o plantas para la producción de oxígeno y reducción de carbono.

El sistema más conocido actualmente es el Micro Ecological Life Support System Alternative (ME-LiSSA), que está hecha por cuatro compartimentos interconectados y está basado únicamente en la fotosíntesis. En este sistema, se encuentra una cámara de plantas y un cultivo de microalgas donde estas mismas producen los alimentos y el oxígeno. Para este sistema se eligió la cianobacteria *Arthrospira sp.*, ya que se consideran organismos fotosintéticos eficientes y producen una gran cantidad de proteínas. Asimismo, se ha encontrado que esta misma especie puede traer efectos positivos contra actividades antivirales, antibacteriales e incluso enfermedades por radiación. Se ha demostrado que la capacidad fotosintética de *Arthrospira sp.* no es afectada cuando está en contacto con radiación gamma de hasta 1600 Gy al medir su rendimiento cuántico del PSII [49].

Se puede concluir que la biología espacial marca la gran importancia de conocer los procesos fotosintéticos de manera cuántica, ya que aborda diferentes soluciones para producir alimentos, oxígeno y reducir desechos para la sostenibilidad de la vida. Asimismo, estudios basados en la eficiencia cuántica de la fotosíntesis puede llevar a avances tecnológicos para mejorar las condiciones de nuestro medio ambiente y agricultura.

1. Se logró demostrar que la alta eficiencia en la transferencia de energía dentro de los sistemas fotosintéticos es debido a principios de la mecánica cuántica, especialmente el entrelazamiento cuántico y la coherencia cuántica; donde los excitones juegan el rol principal en este proceso, revelando que las interacciones cuánticas son la razón la cual hay recolección de luz más eficiente en organismos como las bacterias púrpuras, cianobacterias, plantas y algas verdes.
2. Por lo tanto, dado los resultados presentados y explicados, se pudo respaldar la hipótesis de que la mecánica cuántica llega a explicar la alta eficiencia de transferencia de energía en procesos fotosintéticos a través de diferentes organismos fotosintéticos. También se respalda que el entrelazamiento cuántico, dado por los excitones y coherencia, en los centros de reacción contribuye a la transferencia rápida y eficiente de electrones.
3. Se pudo utilizar conceptos de física de partículas en fenómenos biológicos, como la importancia de las interacciones dipolares y mecanismos de transferencia de energía cuántica, para la eficiencia de absorción de luz en pigmentos fotosintéticos al utilizar la ley de Beer y energía vibracional.
4. Se explicaron modelos teóricos cómo el modelo de excitón de Frenkel y la teoría generalizada de Förster, para entender a detalle la dinámica de excitones y coherencia cuántica en sistemas fotosintéticos. Asimismo, se proporcionó hallazgos experimentales como la espectroscopía cuántica para comprobar estos modelos y llegar al potencial de diseñar sistemas artificiales fotosintéticos basados en estos principios cuánticos.
5. Se explicó que factores ambientales como la intensidad de la luz, temperatura y la escasez de agua puede llegar a afectar la eficiencia de los procesos fotosintéticos y cómo estos organismos se adaptan a estos ambientes al utilizar ciertos mecanismos de regulación.
6. Esta investigación promueve la colaboración entre física y biología al poder explicar ambos temas y su relación a cada uno; explicando cómo la aplicación de la física cuántica contribuye a la fotosíntesis. Esto puede llegar a tener nuevas oportunidades de investigación en torno a la biología cuántica, utilizando esta investigación como un nuevo recurso académico dentro de la Universidad del Valle de Guatemala.
7. Asimismo, se pudo llegar a explicar que la fotosíntesis cuántica conlleva a tecnologías e innovaciones futuras en la mejora de conversión de energía solar, fotosíntesis artificial y suministro de alimentos; donde los mecanismos fotosintéticos adaptados podrían ser esenciales.

Recomendaciones

1. Seguir con investigaciones que promuevan la colaboración entre física y biología. Al hacer nuevas investigaciones conectando la física y biología, se podría llegar a obtener nuevos descubrimientos o hallazgos que explican mecanismos biológicos utilizando mecánica cuántica o física de partículas.
2. Motivar centros de investigación o facultades de ciencia en la Universidad del Valle para seguir esta línea de estudio, combinado física, biología e incluso otras ciencias puras con el objetivo de encontrar hallazgos únicos que al ser estudiados separados no sería posible de captar.
3. Se recomienda seguir investigando sobre la dinámica de partículas y procesos cuánticos dentro de la fotosíntesis para llevar a aplicaciones prácticas de la fotosíntesis cuántica como la conversión de energía solar y fotosíntesis artificial. El conocer este proceso cuántico se puede llegar a tecnologías avanzadas y sostenibles, que conllevan los principios cuánticos en el diseño de nuevos dispositivos.
4. Motivar a que haya nuevos recursos educativos, teóricos o prácticos que estén relacionados a la biología cuántica o biofísica, para que futuros estudiantes estén interesados en la intersección de la física y biología.
5. Publicar investigaciones relacionadas a la biofísica en revistas internacionales dentro de la Universidad del Valle para fortalecer su reputación en el ámbito de la biofísica y física cuántica. Esto también implica buscar financiamiento adicional para proyectos que exploren más a profundidades las interacciones cuánticas en procesos biológicos o proyectos relacionados con la biofísica.
6. Seguir investigando a más profundidad los efectos de factores ambientales en procesos fotosintéticos respecto a su física de partículas.

- [1] J. C. Brookes. Quantum effects in biology: golden rule in enzymes, olfaction, photosynthesis and magnetodetection. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 133, 2017.
- [2] G. R. Fleming, G. D. Scholes, and Y.-C. Cheng. Quantum effects in biology. *Procedia Chemistry*, 3:38–57, 2011.
- [3] U.S. Department of Energy, Office of Science. Doe explains...the standard model of particle physics.
- [4] CERN. The standard model.
- [5] Center for Nondestructive Evaluation, Iowa State University. Ionization. Technical report, Physics of nondestructive evaluation.
- [6] LibreTexts. Dipole moments.
- [7] D. Morin. Introduction to quantum mechanics. Waves and Oscillations: A Prelude to Quantum Mechanics. n.d.
- [8] A. Marais and et al. The future of quantum biology. *Journal of the Royal Society Interface*, 15:20180640, 2018.
- [9] M. Arndt, T. Juffmann, and V. Vedral. Quantum physics meets biology. *HFSP Journal*, 3(6):386–400, 2009.
- [10] J. S. Hutchinson. Concept development studies in chemistry. LibreTexts, 2024.
- [11] K. R. Mattaini. Photosynthesis. Introduction to Molecular and Cell Biology, 2020.
- [12] BYJU'S. Pauli exclusion principle.
- [13] T. Mirkovic, E. E. Ostroumov, J. M. Anna, R. van Grondelle, Govindjee, and G. D. Scholes. Light absorption and energy transfer in the antenna complexes of photosynthetic organisms. *Chemical Reviews*, 116(11):6503–6586, 2016.
- [14] F. Fassioli, R. Dinshaw, P. C. Arpin, and G. D. Scholes. Photosynthetic light harvesting: excitons and coherence. *Journal of the Royal Society Interface*, 11:20130901, 2014.
- [15] D. J. Griffiths. *Introduction to quantum mechanics*. Cambridge University Press, 3rd edition, 2018.

- [16] H. Hashimoto, Y. Sugai, C. Uragami, A. T. Gardiner, and R. J. Cogdell. Natural and artificial light-harvesting systems utilizing the functions of carotenoids. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 25:46–70, 2015.
- [17] G. S. Schlau-Cohen. Principles of light harvesting from single photosynthetic complexes. *Interface Focus*, 5:20140088, 2015.
- [18] W. Kühlbrandt. Structure and function of bacterial light-harvesting complexes. *Structure*, 3(6):521–525, 1995.
- [19] R. Croce. *Light harvesting in photosynthesis*. CRC Press, 1st edition, 2018. Kindle ed.
- [20] M. Dahlbom, T. Pullerits, S. Mukamel, and V. Sundström. Exciton delocalization in the b850 light-harvesting complex: Comparison of different measures. *Journal of Physical Chemistry B*, 105(24):5515–5524, 2001.
- [21] H. Lokstein, G. Renger, and J. P. Götze. Photosynthetic light-harvesting (antenna) complexes—structures and functions. *Molecules*, 26:3378, 2021.
- [22] A. Dingle. Determining the energy pathways in light harvesting complex ii using femtosecond laser techniques at two excitation wavelengths. Technical report, Department of Physics and Electronics, Rhodes University, 2014.
- [23] P. May. Chlorophyll. School of Chemistry, University of Bristol.
- [24] H. W. Rathbone, J. A. Davis, K. A. Michie, S. C. Goodchild, N. O. Robertson, and P. M. G. Curmi. Coherent phenomena in photosynthetic light harvesting: Part one—theory and spectroscopy. *Biophysical Reviews*, 10(5):1427–1441, 2018.
- [25] E. Rabinowitch and Govindjee. *Photosynthesis*. John Wiley Sons Canada, Limited, 1969.
- [26] Biophotonics Imaging Laboratory. Light-matter interactions. Technical report, Beckman Institute for Advanced Science and Technology, University of Illinois Urbana-Champaign.
- [27] O. F. Bicer, R. Lomlu, F. Katmer, and S. Süzer. Franck–condon factors in electronic excitations from the ground and excited vibrational states are different. *Journal of Chemical Education*, 100(6):2423–2429, 2023.
- [28] P. Akhtar and P. H. Lambrev. On the spectral properties and excitation dynamics of long-wavelength chlorophylls in higher-plant photosystem i. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics*, 1861(11):148274, 2020.
- [29] J. E. Runeson, J. Lawrence, J. R. Mannouch, and J. Richardson. Explaining the efficiency of photosynthesis: Quantum uncertainty or classical vibrations? Technical Report 15, The Journal of Physical Chemistry Letters, 2022.
- [30] M. Şener, J. Strümpfer, J. Hsin, D. Chandler, S. Scheuring, C. N. Hunter, and K. Schulten. Förster energy transfer theory as reflected in the structures of photosynthetic light harvesting systems. *Chemphyschem*, 12(3):518–531, 2011.
- [31] K. M. Gerodias, M. V. Carpio-Bernido, and C. C. Bernido. Resonant tunneling in natural photosynthetic systems. Technical report, Physics Department, McGill University, Montréal, QC, Canada; Physics Department, University of San Carlos, Cebu City, Philippines; Research Center for Theoretical Physics, Central Visayan Institute Foundation, Jagna, Bohol, Philippines.
- [32] E. Wientjes, H. van Amerongen, and R. Croce. Quantum yield of charge separation in photosystem ii: Functional effect of changes in the antenna size upon light acclimation. *Journal of Physical Chemistry B*, 117:11200–11208, 2013.

- [33] K. R. Reddy, J. Jiang, M. Krayner, M. A. Harris, J. W. Springer, E. Yang, J. Jiao, D. M. Niedzwiedzki, D. Pandithavidana, and D. Parkes-Loach. Palette of lipophilic bioconjugatable bacteriochlorins for construction of biohybrid light-harvesting architectures. *Chemical Science*, 4:2036–2053, 2013.
- [34] Y. Kim and et al. Quantum biology: An update and perspective. *Quantum Reports*, 3(1):1–48, 2020.
- [35] J. D. Roscioli and et al. Structural tuning of quantum decoherence coherent energy transfer in photosynthetic light harvesting. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 9:5071–5077, 2018.
- [36] E. Romero, V. I. Novoderezhkin, and R. van Grondelle. Quantum design of photosynthesis for bio-inspired solar-energy conversion. *Nature*, 543(7645):355–365, 2017.
- [37] Herbert van Amerongen, Leonas Valkunas, and Rienk van Grondelle. *Photosynthetic Excitons*. World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., Singapore, 2000.
- [38] Adam Kell. *Energy Transfer and Exciton Dynamics in Photosynthetic Pigment–Protein Complexes*. Doctoral dissertation, Kansas State University, Manhattan, Kansas, 2016. Submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy, Department of Chemistry, College of Arts and Sciences.
- [39] M. Mohseni, Y. Omar, G. Engel, and M. B. Plenio, editors. *Quantum Effects in Biology*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom, 2014.
- [40] Gregory S. Engel. Quantum coherence in photosynthesis. *Procedia Chemistry*, 3:222–231, 2011.
- [41] F. Jones. Quantum mechanics in photosynthesis. Escola Superior de Agricultura, 2010.
- [42] Johan Antowan Nöthling. Exciton dynamics in photosynthetic molecular aggregates. 2016. Submitted in partial fulfilment of the requirements for the degree Magister Scientiae in the Department of Physics in the Faculty of Natural and Agricultural Sciences, University of Pretoria, Pretoria, April 2016.
- [43] F. Zheng, L. Chen, J. Gao, and Y. Zhao. Fully quantum modeling of exciton diffusion in mesoscale light harvesting systems. *Materials*, 14:3291, 2021.
- [44] B. Fernández-Marín, J. Gullías, C. M. Figueroa, C. Iñiguez, M. J. Clemente-Moreno, A. Nunes-Nesi, and A. R. Fernie. How do vascular plants perform photosynthesis in extreme environments? an integrative ecophysiological and biochemical story. *The Plant Journal*, 101(4):979–1000, 2020.
- [45] A. Aguilera, V. Souza-Egipsy, and R. Amils. *Photosynthesis in extreme environments*, page Chapter 13. InTech, Spain, 2012.
- [46] E. Kaiser, A. Morales, J. Harbinson, J. Kromdijk, E. Heuvelink, and L. F. Marcelis. Dynamic photosynthesis in different environmental conditions. *Journal of Experimental Botany*, 66(9):2415–2426, May 2015. Epub 2014 Oct 16.
- [47] S. Bodea, C. C. Quentmeier, P.-N. Liao, N. Hafi, T. Barros, L. Wilk, F. Bittner, and P. J. Walla. On the regulation of photosynthesis by excitonic interactions between carotenoids and chlorophylls. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2009. Edited by Graham R. Fleming, University of California, Berkeley, CA, and approved June 5, 2009 (received for review March 31, 2009).
- [48] International Union of Pure and Applied Chemistry. *Biphotonic excitation*. In *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*, 3rd ed. 3rd edition, 2006. Online version 3.0.1, 2019.

- [49] P. J. D. Janssen, M. D. Lambreva, N. Plumeré, C. Bartolucci, A. Antonacci, K. Buonasera, R. N. Frese, V. Scognamiglio, and G. Rea. Photosynthesis at the forefront of a sustainable life. *Frontiers in Chemistry*, 2:36, 2014. Published online 2014 Jun 12.
- [50] C. Heinicke and M. Arnhof. A review of existing analog habitats and lessons for future lunar and martian habitats. *REACH*, 21-22:100038, 2021.

Lista de símbolos

ΔE	Cambio en la energía de un sistema
Δp	Incertidumbre en el momento lineal de una partícula
Δx	Incertidumbre en la posición de una partícula
ℓ	Número cuántico angular
\hbar	Constante reducida de Planck, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$
λ	Longitud de onda de una partícula u onda
μ	Momento dipolar de una molécula
ν	Frecuencia de la onda electromagnética
$\psi(x, t)$	Función de onda dependiente del tiempo y la posición
c	Velocidad de la luz en el vacío, 3.00×10^8 m/s
E	Energía total de una partícula o sistema
h	Constante de Planck, 6.626×10^{-34} J·s
k	Número de onda asociado a una onda
m	Masa de la partícula
m_ℓ	Número cuántico magnético
m_s	Número cuántico de espín
n	Número cuántico principal
p	Momento lineal de una partícula
q_i	Carga eléctrica i -ésima en una molécula
R	Constante de Rydberg
$V(x)$	Energía potencial en función de la posición x