



Universidad Central Marta Abreu de Las Villas
Facultad de Matemática, Física y Computación
Departamento de Física

Trabajo de Diploma

Sobre la Conexión de Aspectos Clásicos y Cuánticos de la Modelación Físico-Matemática de la Fotosíntesis

Alina María Olazábal Méndez

Santa Clara

2016



Universidad Central Marta Abreu de Las Villas
Facultad de Matemática, Física y Computación
Departamento de Física

Trabajo de Diploma

Sobre la Conexión de Aspectos Clásicos y Cuánticos de la Modelación Físico-Matemática de la Fotosíntesis

Alina María Olazábal Méndez

Tutores: Lic. Madeleine López Aguila¹

Dr.C. Rolando Cárdenas Ortiz¹

Consultante: M. Sc. Dailé Ávila-Alonso¹

Lic. Aimeé Valle-Pombrol²

Santa Clara

2016

¹ Laboratorio de Ciencia Planetaria. Departamento de Física. Universidad Central Marta Abreu de Las Villas. Carretera a Camajuaní km 5.5, madeleinel@uclv.cu, rcardenas@uclv.edu.cu, Daile.AvilaAlonso@UGent.be.

² Centro de Estudios Ambientales de Cienfuegos, Cienfuegos, Cuba, avpombrol@gestion.ceac.cu

“Hay una fuerza motriz más poderosa que el vapor, la electricidad y la energía atómica: la voluntad”

Albert Einstein

AGRADECIMIENTOS

Culminar la presentación de un trabajo para optar por el título de Licenciada implica necesariamente escribir esta página, ya que un trabajo involucra, de una forma u otra, la ayuda de muchas personas.

Primero que todo, agradecer a mi madre por toda su paciencia y dedicación a mí en todos mis años de estudio. A mi abuela Fina, por todas sus oraciones. A toda mi familia, en general, por los esfuerzos cotidianos y el amor que me dedicaron para que yo pudiera recorrer el camino universitario.

A mis tutores, Lic. Madeleine López Aguila y Dr. Rolando Cárdenas Ortiz, que en un tiempo muy breve fueron capaces de orientarme y conducirme para que esta investigación pudiera rendir sus frutos. A los consultantes M Sc. Dailé Ávila Alonso y Lic. Aimeé Valle Pombrol por su ayuda.

A quienes fueron mis profesores en esta Universidad, porque sus enseñanzas y exigencias me dieron las herramientas necesarias para enfrentar los requerimientos de este trabajo que cierra una etapa en mi vida.

A mis amigos, a todos los que con su buena voluntad me apoyaron en instantes difíciles y me transmitieron optimismo, afecto y espiritualidad, para no claudicar en el empeño, en cualquier lugar donde se encuentren.

A la única persona que siempre creyó en mí, mi abuelo, donde quiera que se encuentre.

SÍNTESIS

En este trabajo se proponen dos vías para conectar aspectos cuánticos y clásicos de modelos físico-matemáticos de fotosíntesis. Una de estas propone relacionar un parámetro de eficiencia fotosintética de un modelo clásico de fotosíntesis con el rendimiento cuántico de esta. En la segunda vía se presentan ideas de la modelación de la transferencia de energía de los fotones absorbidos, utilizando métodos de la física cuántica estadística, tales como la difusión de excitones en un baño de fonones que puede estar o no en equilibrio termodinámico.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
1. Marco Teórico	5
1.1. Fotosíntesis.....	5
1.1.1. Fases de la Fotosíntesis.....	9
1.1.1.1. Fase Luminosa o Termoquímica.....	10
1.1.1.1.1. Fotofosforilación acíclica (oxigénica).....	11
1.1.1.1.2. Fotofosforilación cíclica (anoxigénica).....	13
1.1.1.2. Fase Oscura o Biosintética.....	14
1.2. Rendimiento Cuántico.....	18
1.3. Comportamiento no clásico (cuántico) de los excitones en su movimiento hacia el centro de reacción interactuando con los fonones.....	19
1.4. Relajación de un sistema en contacto con un termostato.....	21
2. Materiales y Métodos	24
2.1. Primera Vía para Conectar Modelos Clásicos y Cuánticos de Fotosíntesis.....	24
2.1.1. Modelo <i>E</i> de la Fotosíntesis.....	24
2.1.2. Rendimiento Cuántico.....	25
2.2. Segunda Vía para Conectar Modelos Clásicos y Cuánticos de Fotosíntesis.....	26
2.2.1. Difusión de excitones en un baño de fonones.....	26
3. Resultados y Discusión	29
3.1. Primera Vía.....	29
3.2. Segunda Vía.....	29
CONCLUSIONES	35
RECOMENDACIONES	36
BIBLIOGRAFÍA	37
GLOSARIO	40

INTRODUCCIÓN

La fotosíntesis es uno de los procesos naturales más utilizados en el planeta Tierra, principalmente en algunas tipos de bacterias, algas y en plantas. Esencialmente, toda la energía libre empleada por los sistemas biológicos se origina en la luz solar procesada por la fotosíntesis. El proceso en cuestión es un proceso puramente cuántico que presenta dos fases, una llamada fotoquímica y la otra termoquímica.

Una de las cuestiones fundamentales acerca de estos primeros pasos en el proceso de la fotosíntesis concierne el grado que pueda influir el fenómeno de la coherencia cuántica en la transferencia con una alta eficiencia. Esta cuestión es tremendamente controversial, ya que algunos trabajos experimentales, han anunciado la observación de estados deslocalizados de excitones coherentes a bajas temperaturas ([Derek Abbott et al., 2008](#); [van Oijen et al., 1999](#)). Otros han sugerido que incluso a tales bajas temperaturas, la coherencia solo se extiende a unos cuantos cromóforos ([Derek Abbott et al., 2008](#), [Trinkunas et al., 2001](#)). No obstante, ha sido ampliamente aceptado que la coherencia en algunas moléculas afecta la dinámica de la transferencia de la excitación. A pesar de todos los esfuerzos, se está lejos de comprender que fenómeno no-clásico está directamente correlacionado con la eficiente distribución de energía en un sistema fotosintético.

Lo que sí está claro es que la energía de transporte de los excitones resultantes de la absorción de los fotones no solo depende de la topología de los acoplamientos electrónicos entre pigmentos, sino que está críticamente determinada por las interacciones excitón-fonón, o sea, los movimientos y las fluctuaciones medioambientales manejan procesos de transporte eficientes en estas antenas ([O'Reilly, E., y Olaya-Castro, A, 2014](#)).

Por otra parte uno de los modelos clásicos más utilizado y sencillo para cálculos de tasas de fotosíntesis es el llamado Modelo *E* de la fotosíntesis [[Madeleine et al., 2013](#)] el cual incluye parámetros que podrían relacionarse con el rendimiento cuántico del

INTRODUCCIÓN

proceso. Se argumenta que estos parámetros codifican la información de las primeras etapas de la fase fotoquímica de la fotosíntesis.

En este trabajo se presentan algunas ideas para la conexión de modelos cuánticos y clásicos de la fotosíntesis. Primero se dan algunas nociones sobre el modelo E de la fotosíntesis, haciendo énfasis en el parámetro de eficiencia máxima E_S de dicho modelo, y después se aborda el importante concepto de rendimiento cuántico, ya que esta podría ser una vía de vínculo entre los modelos clásicos y cuánticos. Y segundo, otra vía podría ser modelar la conversión de energía de las etapas antes mencionadas, y esto es mediante el uso de métodos de la física cuántica estadística, tales como la difusión de excitones de Frenkel en un baño de fonones.

Este tipo de investigaciones son importantes ya que, comprender cómo se produce el aprovechamiento de la energía solar en las plantas o en las bacterias fotosintéticas (las que se alimentan de luz) es la base para poder aplicarlo más tarde a la tecnología. El sol proporciona suficiente energía para sostener el funcionamiento del planeta, pero aún se está lejos de aprovecharla lo suficiente. La aplicación práctica de estas investigaciones puede ser utilizada en el campo de la energía solar fotovoltaica: para la construcción de las celdas solares más eficientes, podría aplicarse también al campo del almacenamiento de energía y las baterías, dado que en el proceso natural de la fotosíntesis las plantas son también capaces de guardar, utilizar o desechar la energía solar que reciben, a la nanotecnología y computación cuántica. Por lo que este tipo de investigaciones demuestran que en la naturaleza está la respuesta a los retos tecnológicos del futuro. (<http://www.madrimasd.org/informacionIDI/agenda>). Además, este es un tema bien amplio, ya que existe una revista que se dedica exclusivamente a publicar sobre la fotosíntesis, llamada Photosynthesis Research (<http://link.springer.com/journal/11120>), publicada por la prestigiosa editorial Springer, y es la revista oficial de la International Society of Photosynthesis Research. Esto es solo un ejemplo del amplio alcance de este tema, o sea es un tema abierto de investigación en el que aún hay muchas interrogantes que responder.

INTRODUCCIÓN

Tomando en consideración lo expuesto anteriormente, y unido al hecho de que esta es un área de investigación importante, relativamente reciente y por lo tanto no existen muchos trabajos relacionados, nos proponemos como objetivo general:

- Determinar vías para conectar los modelos clásicos y cuánticos para la fotosíntesis

Y como objetivos específicos:

- Proponer un camino para relacionar el rendimiento cuántico con el parámetro de eficiencia máxima del modelo E de la fotosíntesis.
- Modelar la conversión de energía de la etapa fotoquímica, mediante el uso de métodos de la física cuántica estadística, tales como la difusión de excitones de Frenkel en un baño de fonones.

La tesis está estructurada de la siguiente forma:

En el capítulo 1 se hace una revisión de la literatura que le permitirá al lector un conocimiento general y actual del tema abordado y la comprensión de los capítulos siguientes. Abordando generalidades del proceso de la fotosíntesis, así como sus características y diferencias según la producción de oxígeno donde se repasan las fases que presenta la fotosíntesis, y sus procesos a nivel microscópico. Seguidamente, se estudian el rendimiento cuántico de la fotosíntesis así como el comportamiento no clásico (cuántico) de los excitones en su movimiento hacia el centro de reacción interactuando con los fonones. Se finaliza este capítulo con el estudio desde el punto de vista de la física estadística sobre la relajación de un sistema en contacto con un termostato, esto último resulta de mucha utilidad para la modelación propuesta en la segunda vía.

En el Capítulo 2 se exponen las ecuaciones y metodología de forma general que se utiliza para las dos vías que se proponen para la conexión de los modelos clásicos y

INTRODUCCIÓN

cuánticos de la fotosíntesis. Específicamente en la segunda vía se exponen las modelaciones matemáticas con las que se van a trabajar.

En el Capítulo 3 se exponen los resultados y se realiza un análisis. En la primera vía para conectar modelos clásicos y cuánticos de fotosíntesis se deja planteado el camino a seguir para conseguir tal objetivo. Para la segunda vía con la modelación realizada se hacen cálculos con valores de frecuencia realistas típicos de algunas moléculas biológicas que existen en la naturaleza y se compara con resultados obtenidos de otros investigadores.

En las secciones posteriores se brindan las conclusiones generales de la tesis y se hacen algunas recomendaciones sobre cómo dar continuidad a la investigación.

1. Marco Teórico

1.1. Fotosíntesis

La fotosíntesis es un proceso altamente complejo que requiere la participación orquestada de muchas proteínas y moléculas pequeñas. Esencialmente toda la energía libre empleada por los sistemas biológicos de la Tierra se origina en la luz solar procesada por la fotosíntesis (Blankenship, 2002). El proceso en cuestión es un proceso puramente cuántico que presenta dos fases, una llamada fotoquímica y la otra termoquímica (Lehninger, Bioquímica).

De acuerdo a la producción de oxígeno, se distinguen dos tipos de fotosíntesis, la oxigénica que libera oxígeno, y la anoxigénica. En la tabla 1.1 se presentan características y diferencias entre los dos tipos de fotosíntesis de acuerdo a la producción de oxígeno (Fernández de Cossío Díaz, 2013).

Tabla 1.1. Características y diferencias de los dos tipos de fotosíntesis según la producción de oxígeno.

Fotosíntesis oxigénica	Fotosíntesis anoxigénica
Plantas, algas y cianobacterias	Bacterias púrpuras y verdes del azufre
Dador de electrones: el agua	Dador de electrones: ácido sulfhídrico, alcohol isopropiónico
Fotosistemas I y II	Solo fotosistema I
Clorofila y carotenoides	Bacterioclorofila
Fotofosforilación acíclica	Fotofosforilación acíclica (en bacterias verdes) y cíclica (en púrpuras)
Poder reductor: NADPH	Poder reductor: NADH
Pigmentos en membrana tilacoidal	Pigmentos en mesosomas y vesículas
Se desprende oxígeno	No se desprende oxígeno

En las plantas, algas y algunas bacterias, el dióxido de carbono es reducido en presencia de agua para formar carbohidratos. De la oxidación del agua resulta oxígeno liberado, por lo que a este tipo de fotosíntesis se le llama oxigénica y es la principal fuente de oxígeno en la atmósfera.

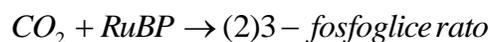
Una forma más primitiva de fotosíntesis, llamada anoxygenica, tiene lugar en algunos grupos de bacterias que convierten energía solar a energía química sin liberar oxígeno. Aquí también el dióxido de carbono es reducido, pero el reductor es un material inorgánico u orgánico distinto del agua. Por ejemplo, en las bacterias verdes del azufre, el donante de electrones es el azufre o el sulfuro de hidrógeno. (Fernández de Cossío Díaz, 2013)

El caso es que la estructura general de los organismos que realizan la fotosíntesis puede variar. Pero en general, todas las células fotosintéticas contienen uno o más de los pigmentos conocidos como clorofilas, la mayor parte de los cuales son verdes. Sin embargo, no todas las células fotosintéticas son verdes; las algas fotosintéticas y las bacterias, por ejemplo, pueden ser verdes, pardas, rojas o púrpuras, según las especies a las que pertenezcan (Lehninger, Bioquímica).

Existen tres vías metabólicas fundamentales entre las plantas para hacer la fotosíntesis (C3, C4, CAM), lo cual quiere decir que el proceso como tal tiene algunas diferencias entre unas plantas y otras.

En la vía C3, el CO₂ se fija directamente en el ciclo de Calvin, sin que se produzcan fijaciones previas. El primer producto estable en el que queda fijado el carbono en el ciclo de Calvin es un compuesto de 3 carbonos, llamado 3-fosfoglicerato, lo que explica la denominación de C₃.

Aquí el dióxido de carbono y la ribulosa bifosfato se convierten en fosfoglicerato a través de la siguiente reacción:



Esta reacción ocurre en todas las plantas como el primer paso del Ciclo de Calvin.

La vía de 4 carbonos, vía C₄ o ruta C₄, también denominada vía de Hatch-Slack en honor a sus descubridores, es una serie de reacciones bioquímicas de fijación del CO₂ atmosférico. La asimilación del CO₂ se realiza mediante las reacciones del ciclo de Calvin; pero en las plantas C₄, previa a la carboxilación de la ribulosa-1,5-bifosfato catalizada por la enzima RuBisCO, que produce ácido fosfo-glicérico de tres átomos de carbono, se produce una primera carboxilación del ácido fosfoenolpirúvico (PEP) que origina como producto estable primario un ácido dicarboxílico de cuatro átomos de carbono (málico o aspártico). Este tipo de plantas consigue concentrar el CO₂ en torno a la enzima RuBisCO, llegando casi a su nivel de saturación y haciéndola así más eficaz en la segunda carboxilación al evitar al máximo la pérdida de CO₂ en la fotorrespiración. Esta mejora en la asimilación del CO₂ atmosférico es posible gracias a que las carboxilaciones sucesivas se separan espacialmente.

El metabolismo ácido de las crasuláceas (CAM proveniente del inglés *Crassulacean Acid Metabolism*) es un metabolismo especial de diferentes tipos de plantas. Mientras que la mayoría de las plantas absorben y fijan el dióxido de carbono durante el día, en las plantas CAM las dos están separadas en cuanto al tiempo. El dióxido de carbono utilizado en la fotosíntesis es absorbido en la noche y guardado en las vacuolas de las células en forma de ácido málico. Al día siguiente se libera el CO₂ del ácido málico y es suministrado para la formación de hidratos de carbono en el ciclo de Calvin. Durante el día la formación y descomposición de estos ácidos dicarboxílicos y la cantidad de los protones asociados en el cambio de día y noche también se le conoce a este metabolismo como ritmo ácido diurno (Campbell, 2003; Richter, 1998)

Tabla 1.2. Comparación entre plantas C₃, C₄ y CAM (Lüttge, 2005; Bowsher, 2008)

Característica	C ₃	C ₄	CAM
Cociente de transpiración [ml (H ₂ O) por g (C)]	450–900	250–350	18–100 (durante la noche) y 150–600 (durante el día)
Eficiencia en la utilización de agua (peso seco)	1.05–2.22	2.85–4.00	8.0–55.0

obtenido en g por g de agua perdido)			
Tasa fotosintética máxima [μmol fijado de CO_2 / área de hoja $\text{m}^2 \cdot \text{Segundo}$]	20–40	30–60	5–12 (en luz) bzw. 6–10 (en la oscuridad)
Temperatura óptima	15–25 °C	30–47 °C	35 °C
Ganancia en masa seca ([Toneladas / hectárea \cdot año])	10–25	40–80	6–10
Valores $\delta\text{-}^{13}\text{C}$	-32 bis -20‰	-17 bis -9 ‰	-17 bis -9 ‰ (sequía) bzw. -32 bis -20 ‰ (ben suministro de H_2O)

A todas las vías se aplican las fases fotoquímicas y termoquímicas.

A grandes rasgos, el proceso de fotosíntesis puede ser analizado en los siguientes pasos: después de la absorción de un fotón por un sistema de antenas (pigmentos), el siguiente paso es la transferencia de la excitación a un complejo molecular que cumple como un centro de reacción (RC por sus siglas en inglés *reaction center*) donde la excitación es atrapada dando lugar a la separación de cargas (Derek Abbott *et al.*, 2008; Ritz *et al.*, 2002; van Amerogen *et al.*, 2002). Esta transferencia toma solo unos cientos de picosegundos (10^{-12}s) y se realiza con una eficiencia extremadamente alta: la mayoría de los fotones absorbidos dan paso a la separación de una carga.

Alrededor de 112 kcal de energía deben ser suministrados por la luz para que la reducción del CO_2 pueda ocurrir (Robinson, 1964, Fernández de Cossío Díaz, 2013). Este valor representa un requerimiento mínimo de energía, ya que hay muchos mecanismos donde se pierde energía que no permiten que la reacción sea perfectamente eficiente. Por tanto, al menos 3 o 4 cuantos de luz roja representan un mínimo indispensable para la reducción de cada molécula de CO_2 .

En presencia de la luz solar directa cada molécula de clorofila, por ejemplo, en una planta absorbe cerca de 12 cuantos de luz/s, y existen casos de fotosíntesis eficiente

donde cada molécula absorbe solo un cuanto de luz cada 25-250 s (Robinson, 1964, Fernández de Cossío Díaz, 2013). Por lo que el procesamiento eficiente de la energía en estos bajos niveles de absorción es una difícil tarea que requiere un aparato fotosintético altamente especializado.

También se ha estudiado en el proceso de la fotosíntesis un fenómeno conocido como caminante cuántico el cual aumenta la eficiencia del transporte de energía de la luz de manera significativa. En la célula fotosintética de las algas, bacterias, o plantas, hay moléculas sensibles a la luz llamados cromóforos dispuestos en una estructura en forma de antena de un llamado fotocomplejo. Cuando un fotón es absorbido por un cromóforo, se convierte en una cuasipartícula referido como un excitón, que salta de cromóforo a cromóforo hacia el centro de reacción del fotocomplejo, una colección de moléculas que atrapa su energía en forma química que lo hace accesible para el metabolismo de la célula.

Las propiedades de onda del excitón le permiten cubrir un área más amplia y probar varios caminos posibles de forma simultánea, lo que le permite instantáneamente "elegir" la ruta más eficiente, donde tendrá la mayor probabilidad de que lleguen a su destino en el menor tiempo posible. Debido a que el caminante cuántico tiene lugar a temperaturas mucho más altas que a las que generalmente se producen los fenómenos cuánticos, sólo es posible a través de distancias muy cortas, debido a los obstáculos en forma de interferencia destructiva que entran en juego. Estos obstáculos hacen que la partícula pierda sus propiedades de onda por un instante antes de que se recuperen una vez más después de que se libera de su posición de bloqueo a través de un clásico "salto". Por lo tanto, el movimiento de los electrones hacia el centro de reacción se cubre en una serie de saltos cuánticos convencionales y paseos (Robinson, 1964)

1.1.1. Fases de la fotosíntesis

La fotosíntesis comprende dos fases: una fase inicial, denominada fase fotoquímica o fase luminosa, en la cual tiene lugar la captación de la energía luminosa, y una fase

posterior, denominada fase oscura o biosintética, en la cual se sintetiza materia orgánica (Gerald, 1993).

1.1.1.1. Fase Luminosa o Termoquímica

La energía lumínica que absorbe la clorofila presente en los cloroplastos (otros pigmentos, como carotenoides y xantofilas también pueden absorber energía) excita a los electrones externos de la molécula, los cuales pueden pasar a otra molécula adyacente (separación de cargas), y producen una especie de corriente eléctrica (transporte de electrones) en el interior del cloroplasto a través de la cadena de transporte de electrones. El flujo de electrones, a través de los fotosistemas II y I da como resultado la formación indirectamente de ATP mediante la fotofosforilación (precisa transporte de protones desde el estroma al lumen tilacoidal), y directamente en la síntesis de NADPH (el NADP recibe los electrones procedentes del agua, al final de la cadena de transporte y se reduce a NADPH), necesarias para la asimilación de CO₂.

Existen dos variantes de fotofosforilación: acíclica y cíclica, según el tránsito que sigan los electrones a través de los fotosistemas. Las consecuencias de seguir un tipo u otro estriban principalmente en la producción o no de NADPH y en la liberación o no de O₂. La formación de ATP en la fase luminosa cíclica tiene como objetivo subsanar el déficit de ATP. En la fase acíclica se obtiene únicamente un ATP cuando para las fases posteriores serán necesarios 3 ATP por cada 2 NADPH (Gerald, 1993; [Página Web 1: https://en.wikipedia.org/wiki/Photosynthesis](https://en.wikipedia.org/wiki/Photosynthesis)).

Ambos compuestos, el ATP y el NADPH son necesarios para la siguiente fase o Ciclo de Calvin, donde se sintetizarán los primeros azúcares que servirán para la producción de sacarosa y almidón. Los electrones que ceden las clorofilas son repuestos mediante la oxidación del H₂O, proceso en el cual se genera el O₂ que las plantas liberan a la atmósfera (Gerald, 1993).

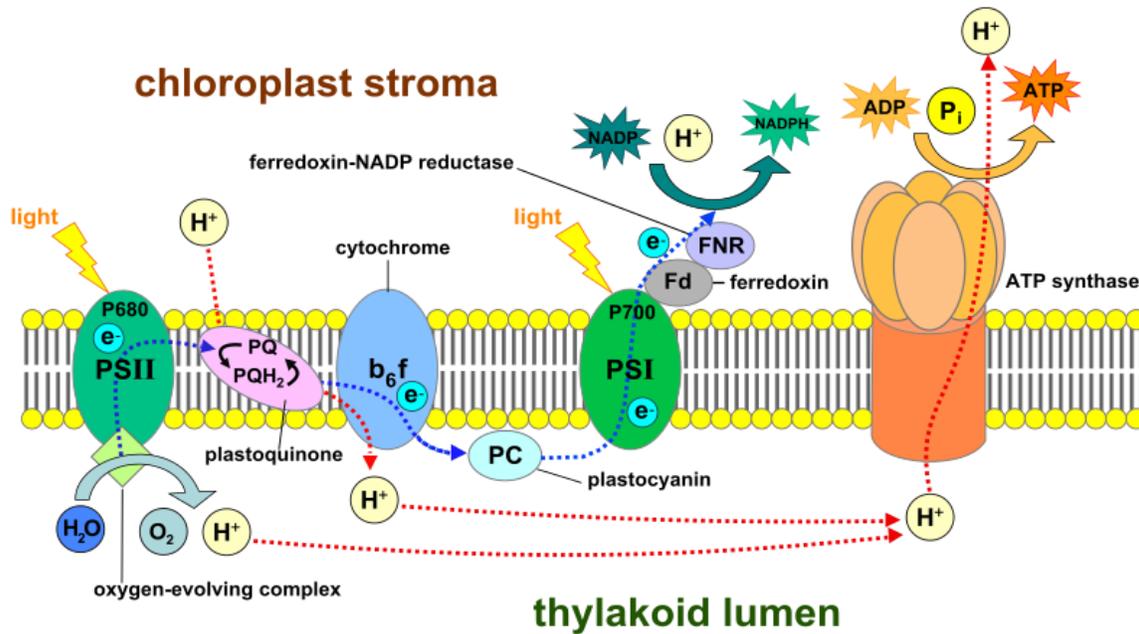


Fig. 1.1. Esquema de la etapa fotoquímica, que se produce en los tilacoides.

1.1.1.1.1. Fotofosforilación acíclica (oxigénica)

El proceso de la fase luminosa, supuesto para dos electrones, es el siguiente: Los fotones inciden sobre el fotosistema II, excitando y liberando dos electrones, que pasan al primer aceptor de electrones, la feofitina. Los electrones los repone el primer dador de electrones, el dador Z, con los electrones procedentes de la fotólisis del agua en el interior del tilacoide (la molécula de agua se divide en $2H^+ + 2e^- + \frac{1}{2} O_2$). Los protones de la fotólisis se acumulan en el interior del tilacoide, y el oxígeno es liberado (Rajni Govindjee, 2006).

Los electrones pasan a una cadena de transporte de electrones (el llamado esquema Z que se muestra en la Fig. 1.2.), que invertirá su energía liberada en la síntesis de ATP. La teoría quimiosmótica nos lo explica de la siguiente manera: los electrones son cedidos a las plastoquinonas, las cuales captan también dos protones del estroma. Los electrones y los protones pasan al complejo de citocromos bf, que bombea los protones al interior del tilacoide. Se consigue así una gran concentración de protones en el tilacoide (entre éstos y los resultantes de la fotólisis del agua), que se compensa

regresando al estroma a través de las proteínas ATP-sintetasas, que invierten la energía del paso de los protones en sintetizar ATP. La síntesis de ATP en la fase fotoquímica se denomina fotofosforilación. (Gerald, 1993).

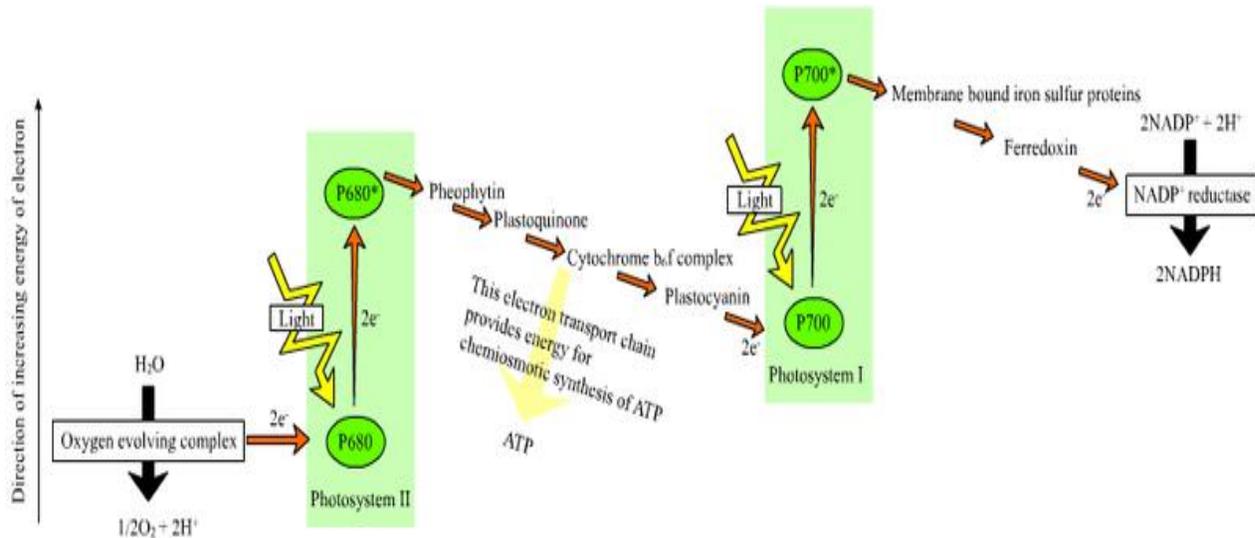


Fig. 1.2. Esquema Z: En la reacción no cíclica, los fotones son capturados en los complejos de antenas de captación de luz del fotosistema II de clorofila y otros pigmentos accesorios. La absorción de un fotón por el complejo antena libera un electrón por un proceso llamado separación de cargas fotoinducida. El sistema de antena está en el centro de la molécula de clorofila del centro de reacción del fotosistema II. Ese electrón liberado se transfiere a la molécula aceptora de electrones primario, feofitina. Como los electrones son transportados a través de una cadena de transporte de electrones (el llamado esquema Z que se muestra en el diagrama), que inicialmente funciona para generar un potencial quimiosmótico mediante el bombeo de cationes de protones (H^+) a través de la membrana y dentro del espacio tilacoidal. Una enzima ATP utiliza ese potencial quimiosmótico para hacer ATP durante la fotofosforilación, mientras NADPH es un producto de la reacción redox terminal en el Z-esquema. El electrón entra en una molécula de clorofila en el Fotosistema I. Es, más adelante, excitada por la luz absorbida por ese fotosistema. El electrón pasa a continuación a lo largo de una cadena de aceptores de electrones a los que se transfiere parte de su energía. La energía suministrada a los aceptores de electrones se utiliza para mover los iones de hidrógeno a través de la membrana tilacoidal en el lumen. El electrón es eventualmente usado para reducir la co-enzima NADP con un H^+ a NADPH (que tiene funciones en la fase oscura); en ese punto, la ruta de acceso de ese electrón termina (Rajni Govindjee, 2006).

Los electrones de los citocromos pasan a la plastocianina, que los cede a su vez al fotosistema I. Con la energía de la luz, los electrones son de nuevo liberados y captados por el aceptor A_0 . De ahí pasan a través de una serie de filoquinonas hasta llegar a la ferredoxina. Ésta molécula los cede a la enzima $NADP^+$ -reductasa, que capta también dos protones del estroma. Con los dos protones y los dos electrones, reduce un $NADP^+$ en $NADPH + H^+$ (Gerald, 1993).

El balance final es: por cada molécula de agua (y por cada cuatro fotones) se forman media molécula de oxígeno, 1,3 moléculas de ATP, y un NADPH + H⁺.

1.1.1.1.2. Fotofosforilación cíclica (anoxigénica)

La reacción cíclica es similar a la no cíclica, pero difiere en que sólo genera ATP, y no se crea ningún NADP reducido (NADPH). La reacción cíclica se lleva a cabo sólo en el fotosistema I. Una vez que el electrón se desplaza del fotosistema, el electrón se transmite de las moléculasceptoras de electrones y vuelve al fotosistema I, desde donde se emite, de aquí el nombre reacción cíclica.

En la fase luminosa o fotoquímica cíclica interviene de forma exclusiva el fotosistema I, generándose un flujo o ciclo de electrones que en cada vuelta da lugar a síntesis de ATP. Al no intervenir el fotosistema II, no hay fotólisis del agua y, por ende, no se produce la reducción del NADP⁺ ni se desprende oxígeno (anoxigénica). Únicamente se obtiene ATP (Gerald, 1993).

El objetivo que tiene la fase cíclica tratada es el de subsanar el déficit de ATP obtenido en la fase acíclica para poder afrontar la fase oscura posterior.

Cuando se ilumina con luz de longitud de onda superior a 680 nm (lo que se llama *rojo lejano*) sólo se produce el proceso cíclico. Al incidir los fotones sobre el fotosistema I, la clorofila P700 libera los electrones que llegan a la ferredoxina, la cual los cede a un citocromo bf y éste a la plastoquinona (PQ), que capta dos protones y pasa a (PQH₂). La plastoquinona reducida cede los dos electrones al citocromo bf, seguidamente a la plastocianina y de vuelta al fotosistema I. Este flujo de electrones produce una diferencia de potencial en el tilacoide que hace que entren protones al interior. Posteriormente saldrán al estroma por la ATP-sintetasa fosforilando ADP en ATP. De forma que únicamente se producirá ATP en esta fase.

Sirve para compensar el hecho de que en la fotofosforilación acíclica no se genera suficiente ATP para la fase oscura. La fase luminosa cíclica puede producirse al mismo tiempo que la acíclica (Gerald, 1993).

1.1.1.2. Fase oscura o biosintética (PCR o ciclo de Calvin: *Photosynthesis Carbon Reduction*)

La fase oscura ocurre en la matriz o estroma de los cloroplastos y se produce cuando el ATP y el NADPH son utilizados para formar enlaces covalentes (C-C) de los carbohidratos. Tanto la energía en forma de ATP como el NADPH que se obtuvo en la fase fotoquímica se usa para sintetizar materia orgánica por medio de sustancias inorgánicas. La fuente de carbono empleada es el dióxido de carbono, mientras que como fuente de nitrógeno se utilizan los nitratos y nitritos, y como fuente de azufre, los sulfatos. Esta fase se llama oscura, no porque ocurra de noche, sino porque no requiere de energía solar para poder concretarse (*Raven et al., 2005*)

- **Síntesis de compuestos de carbono:** Se conoce también con la denominación de Ciclo de Calvin, se produce mediante un proceso de carácter cíclico en el que se pueden distinguir varios pasos o fases.

En primer lugar se produce la fijación del dióxido de carbono. En el estroma del cloroplasto, el dióxido de carbono atmosférico se une a la pentosa ribulosa-1,5-bifosfato, gracias a la enzima RuBisCO, y origina un compuesto inestable de seis carbonos, que se descompone en dos moléculas de ácido 3-fosfoglicérico. Se trata de moléculas constituidas por tres átomos de carbono, por lo que las plantas que siguen esta vía metabólica se llaman C3. Si bien, muchas especies vegetales tropicales que crecen en zonas desérticas, modifican el ciclo de tal manera que el primer producto fotosintético no es una molécula de tres átomos de carbono, sino de cuatro (un ácido dicarboxílico), constituyéndose un método alternativo denominado vía de la C4, al igual que este tipo de plantas (*Raven et al., 2005*).

Con posterioridad se produce la reducción del dióxido de carbono fijado. Por medio del consumo de ATP y del NADPH obtenidos en la fase luminosa, el ácido 3-fosfoglicérico se reduce a gliceraldehído 3-fosfato. Éste puede seguir dos vías, consistiendo la primera de ellas en regenerar la ribulosa 1-5-difosfato (la mayor parte del producto se invierte en esto) o bien, servir para realizar otro tipo de biosíntesis: el que se queda en el estroma del cloroplasto comienza la síntesis de aminoácidos, ácidos grasos y almidón. El que pasa al citosol origina la glucosa y la fructosa, que al

combinarse generan la sacarosa (azúcar característico de la savia) mediante un proceso parecido a la glucólisis en sentido inverso.

La regeneración de la ribulosa-1,5-difosfato se lleva a cabo a partir del gliceraldehído 3-fosfato, por medio de un proceso complejo donde se suceden compuestos de cuatro, cinco y siete carbonos, es semejante al ciclo de las pentosas fosfato en sentido inverso (en el ciclo de Calvin, por cada molécula de dióxido de carbono que se incorpora se requieren dos de NADPH y tres de ATP) (*Raven et al., 2005*).

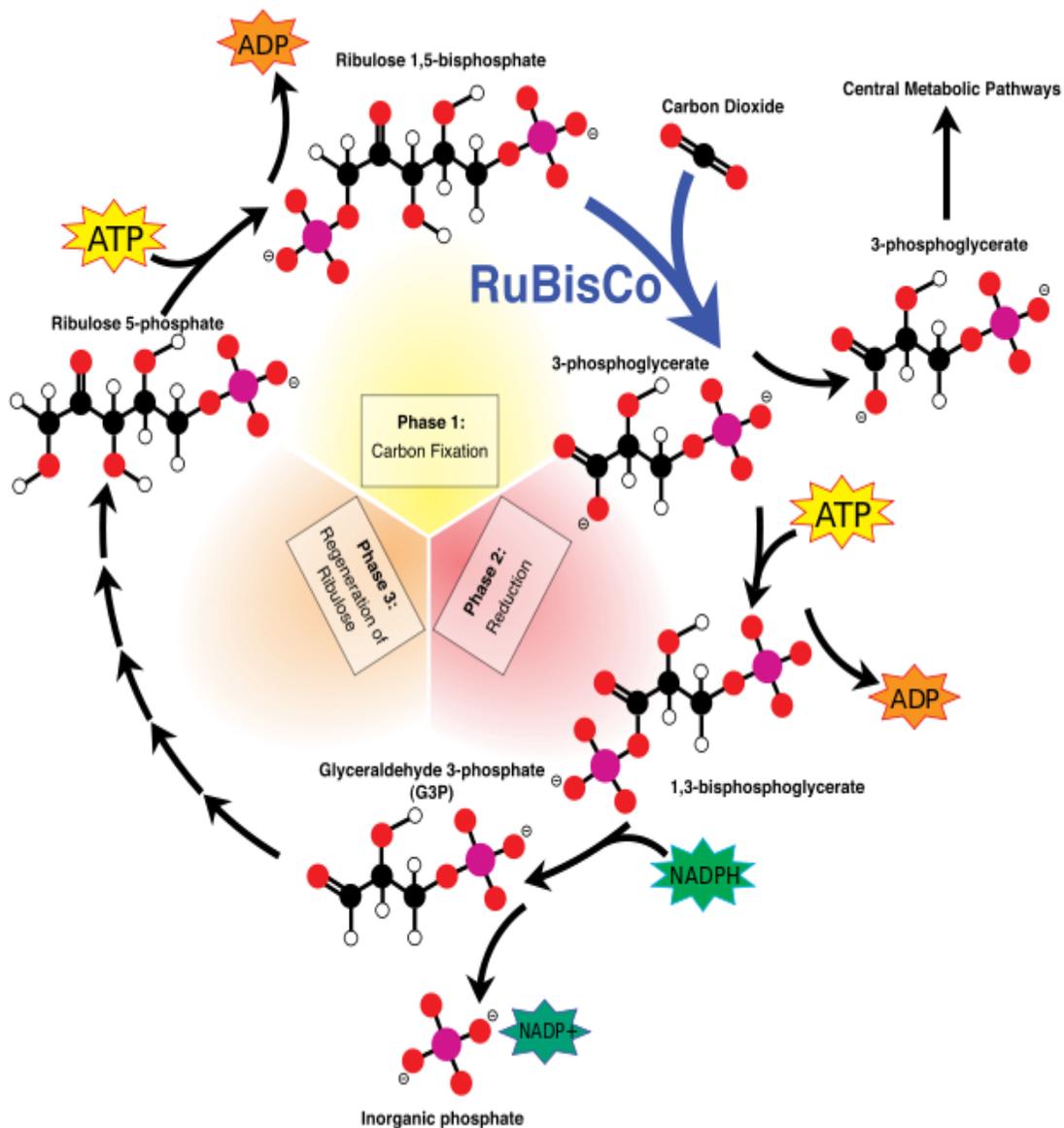


Fig. 1.3. Ciclo de Calvin

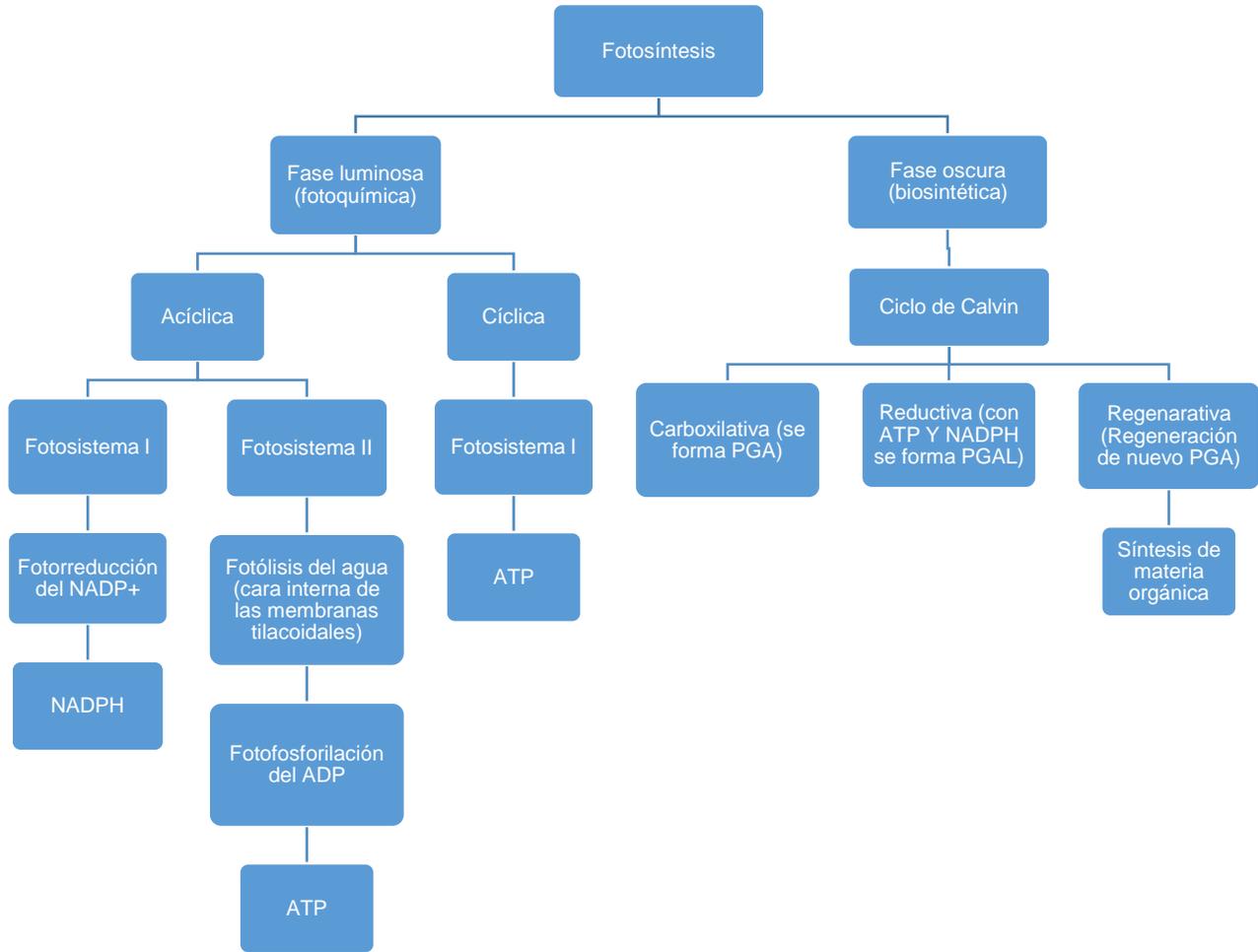
- **Síntesis de compuestos orgánicos nitrogenados:** gracias al ATP y al NADPH obtenidos en la fase luminosa, se puede llevar a cabo la reducción de los iones nitrato que están disueltos en el suelo en tres etapas.

En un primer momento, los iones nitrato se reducen a iones nitrito por la enzima nitrato reductasa, requiriéndose el consumo de un NADPH. Más tarde, los nitritos se reducen a amoníaco gracias, nuevamente, a la enzima nitrato reductasa y volviéndose a gastar un NADPH. Finalmente, el amoníaco que se ha obtenido y que es nocivo para la planta, es captado con rapidez por el ácido α -cetoglutarico originándose el ácido glutámico (reacción catalizada por la enzima glutamato sintetasa), a partir del cual los átomos de nitrógeno pueden pasar en forma de grupo amino a otros cetoácidos y producir nuevos aminoácidos.

Sin embargo, algunas bacterias pertenecientes a los géneros *Azotobacter*, *Clostridium* y *Rhizobium* y determinadas cianobacterias (*Anabaena* y *Nostoc*) tienen la capacidad de aprovechar el nitrógeno atmosférico, transformando las moléculas de este elemento químico en amoníaco mediante el proceso llamado fijación del nitrógeno. Es por ello por lo que estos organismos reciben el nombre de fijadores de nitrógeno.

- **Síntesis de compuestos orgánicos con azufre:** partiendo del NADPH y del ATP de la fase luminosa, el ion sulfato es reducido a ion sulfito, para finalmente volver a reducirse a sulfuro de hidrógeno. Este compuesto químico, cuando se combina con la acetilserina produce el aminoácido cisteína, pasando a formar parte de la materia orgánica celular (*Raven et al., 2005*).

Tabla 1.2. Resumen del Proceso de la Fotosíntesis.



1.2. Comportamiento no clásico (cuántico) de los excitones en su movimiento hacia el centro de reacción interactuando con los fonones.

1.2. Rendimiento Cuántico

En general, el rendimiento cuántico para cualquier proceso definido dependiente de la luz es la velocidad a la que ese evento definido se produce en relación con la velocidad de absorción de fotones por el sistema. El “evento” es típicamente un tipo de reacción química.

El rendimiento cuántico para la descomposición de una molécula reactante en una reacción de descomposición se define como:

$$\phi = \frac{\text{\#de moléculas descompuestas}}{\text{\# de fotones absorbidos}}$$

El rendimiento cuántico también puede ser definido para otros eventos, tal como la fluorescencia:

$$\phi = \frac{\text{\#de fotones emitidos}}{\text{\# de fotones absorbidos}}$$

Aquí, el rendimiento cuántico es la eficiencia de emisión de un fluoróforo dado.

El rendimiento cuántico de la fotosíntesis es una medida definitiva de la eficiencia energética de los fotosintetizadores. Como tal, el rendimiento cuántico es una medida de la eficiencia con la cual la luz absorbida produce un efecto particular, en otras palabras, proporciona información sobre cambios en la eficiencia de la fotoquímica y la disipación de calor (John B. Skillman, 2008; Maxwell y Johnson, 2000).

Para la modelación de la fotosíntesis el rendimiento cuántico tiene la siguiente forma:

$$\phi = \frac{\mu\text{mol de CO}_2 \text{ fijados}}{\mu\text{mol de fotones absorbidos}}$$

La luz absorbida por un cloroplasto eventualmente aparece como una energía U_g de estado excitado del centro de reacción de la clorofila. Como hay dos fotosistemas, uno operando a 680 nm (fotosistema II) y el otro operando a 700 nm (fotosistema I), cuatro fotones son absorbidos por cada molécula de oxígeno involucrada. Así, para cada

1.2. Comportamiento no clásico (cuántico) de los excitones en su movimiento hacia el centro de reacción interactuando con los fonones.

molécula CO₂ que es fijada y O₂ involucrada, hay cuatro fotones absorbidos a 680 nm y cuatro a 700 nm. La energía promedio del fotón es entonces 1.80 eV correspondiente al promedio de longitud de onda de 690 nm. (Bolton, J. R. y Hall, O. H., 1990).

Si se asume que dos fotones absorbidos resultan en la transferencia de un electrón proveniente de H₂O a través de los dos fotosistemas en última instancia para reducir el CO₂, la estequiometría de la reacción induce a que se requiera un mínimo de ocho fotones para producir una molécula de O₂ y absorber una molécula de CO₂. Sin embargo, un fotón extra se necesitaría para producir el (tercer) ATP adicional para el ciclo completo de fijación de CO₂ a fin de producir los azúcares fosforilados necesarios para el almidón y la síntesis de sacarosa (Bolton, J. R. y Hall, O. H., 1990).

A pesar de que es conocido de que el requerimiento cuántico de la fotosíntesis varía un poco con la longitud de onda, se asume que el requerimiento cuántico para la fijación de una molécula de CO₂ y la evolución de una molécula de O₂ es el valor mínimo posible de ocho para todas las longitudes de ondas absorbidas (Bolton, J. R. y Hall, O. H., 1990).

1.3. Comportamiento no clásico (cuántico) de los excitones en su movimiento hacia el centro de reacción interactuando con los fonones.

Cuando un fotón incide sobre la primera molécula biológica del aparato fotosintético, es absorbido por un electrón, el cual salta a un orbital molecular de mayor energía. El “hueco” que deja el electrón en el orbital en que estaba, puede considerarse como un ente de carga positiva, que conjuntamente con el electrón que absorbió el fotón forma un dipolo llamado excitón de Frenkel. Los excitones se propagan de una molécula a otra hasta llegar al centro de reacción, donde ya ocurre una ionización.

Se ha demostrado que la propagación de la energía excitónica es altamente eficiente, y en los últimos años se ha propuesto que esto podría deberse a la interacción de los excitones con los fonones provenientes del movimiento de los núcleos atómicos que conforman las moléculas biológicas. Esto podría redundar en efectos cuánticos no

1.2. Comportamiento no clásico (cuántico) de los excitones en su movimiento hacia el centro de reacción interactuando con los fonones.

esperados desde el punto de vista clásico, y la Óptica Cuántica ha desarrollado algunas herramientas para detectarlos (O'Reilly y Olaya-Castro, 2014).

En efecto, rasgos de comportamiento cuántico en la interacción excitón-fonón pueden inferirse mediante los valores del parámetro de Mandel Q:

$$Q = \frac{\langle \hat{n}^2 \rangle - \langle \hat{n} \rangle^2}{\langle \hat{n} \rangle} - 1 \quad (1.1)$$

donde \hat{n} es el operador de número de bosones, el cual al actuar sobre la función de onda que describe el movimiento de los núcleos atómicos, arroja el número de bosones n que ocupan el nivel energético nuclear de que se trate. Para un solo modo de vibración del ensemble de núcleos (una sola frecuencia de oscilaciones), valores negativos de Q indicarían efectos cuánticos, dados por la interacción excitón-fonón.

En (O'Reilly y Olaya-Castro, 2014), se definen las magnitudes (en principio observables desde el punto de vista experimental):

$$\rho_{YY}(t) = \sum_n \langle Y, n | \rho(t) | Y, n \rangle \quad (1.2)$$

$$\rho_{X_0-Y_0}(t) = \langle X, 0 | \rho(t) | Y, 0 \rangle \quad (1.3)$$

La primera denota la población total de fonones en el nivel energético excitónico más bajo (nivel Y), mientras que la segunda da la coherencia inter-excitónica en el estado base del modo colectivo vibracional o fonónico (dado por $n = 0$). En la mencionada referencia, utilizando métodos de dinámica de sistemas cuánticos abiertos, se obtienen evidencias de dinámica coherente cuántica en la interacción excitón-fonón, debido a la correlación positiva de los observables (1.2) y (1.3). Además, las correlaciones causan valores negativos del parámetro de Mandel Q, confirmación de comportamiento no clásico (cuántico) de los excitones en su movimiento hacia el centro de reacción interactuando con los fonones.

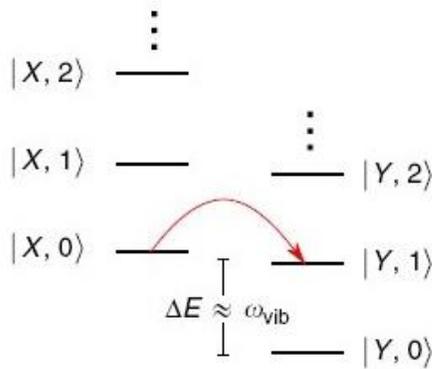


Fig. 1.4. **Estado del modo colectivo excitónico.** Los niveles de energía en el estado del modo colectivo excitónico se usan para describir la transferencia de energía $|X, n\rangle$. La flecha roja denota la transferencia de población de $|X, 0\rangle$ a $|Y, 1\rangle$.

1.4. *Relajación de un sistema en contacto con un termostato* (Rodríguez Castellano, 2009).

Para estudiar la difusión de excitones en un baño de fonones es preciso tener nociones de la Física Cuántica Estadística. Para esto podemos pensar que el sistema serían los excitones y el termostato sería el baño de fonones.

Consideremos la evolución de un sistema S que se encuentra en contacto térmico con otro mucho mayor S' (termostato), el cual puede suponerse siempre en equilibrio termodinámico a la temperatura T . El sistema SS' se considerará aislado, pero S intercambia energía con S' . Para SS' la ecuación de Pauli es de la forma:

$$\frac{\partial P_{nn'}(t)}{\partial t} = \sum_{mm'} W_{nn',mm'} [P_{mm'}(t) - P_{nn'}(t)] \quad (1.4)$$

donde los índices n, m y n', m' corresponden a los números cuánticos de S y S' , respectivamente. Además,

$$W_{nn',mm'} = W_{mm',nn'} \quad (1.5)$$

Sumando (1.4) sobre el índice n' e introduciendo la probabilidad condicionada $P(m'|m;t)$ se obtiene:

$$\frac{\partial P_n(t)}{\partial t} = \sum_m \sum_{n'm'} W_{nn',mm'} [P(m'|m;t)P_m(t) - P(n'|n;t)P_n(t)] \quad (1.6)$$

donde:

$$P_{mm'}(t) = P(m'|m;t)P_m(t) \quad (1.7)$$

Definamos ahora las probabilidades de transición por unidad de tiempo para S:

$$\Gamma_{nm} = \sum_{n'm'} W_{nn',mm'} P(m'|m;t)P_m(t) \quad (1.8)$$

De modo que (1.6) puede escribirse en la forma

$$\frac{\partial P_n(t)}{\partial t} = \sum_m [\Gamma_{nm}P_m(t) - \Gamma_{mn}P_n(t)] \quad (1.9)$$

La probabilidad $P(m'|m;t)$ de que S' se encuentre en el estado m' si S se halla en m depende, en general, de m , m' y t . Sin embargo, si S' es mucho mayor que S y se encuentra en equilibrio, puede sustituirse por

$$P(m'|m;t) = P(m') = \exp[\beta(F' - E'_{m'})] \quad (1.10)$$

Entonces, sustituyendo (1.10) en (1.8)

$$\Gamma_{nm} = \sum_{n'm'} W_{nn',mm'} \exp[\beta(F' - E'_{m'})] \quad (1.11)$$

$$\Gamma_{mn} = \sum_{n'm'} W_{nn',mm'} \exp[\beta(F' - E'_{n'})] \quad (1.12)$$

pero en las transiciones $mm' \rightarrow nn'$ se conserva la energía total

$$E'_{n'} + E_n = E'_{m'} + E_m \quad (1.13)$$

Además se tiene que la relación entre las probabilidades de transición Γ_{nm} y Γ_{mn} es:

$$\frac{\Gamma_{nm}}{\Gamma_{mn}} = e^{\beta(E_m - E_n)} \quad (1.14)$$

Para un sistema cerrado que evoluciona hacia el equilibrio en contacto con un termostato a la temperatura T de acuerdo con (1.9) y (1.14), puede demostrarse un resultado al teorema H, pero referido a la energía libre de Helmholtz $F(t)$. En efecto:

$$F(t) = E(t) - TS(t) \quad (1.15)$$

$$F(t) = \sum_n P_n(t) \left(E_n + \frac{1}{\beta} \ln P_n(t) \right) \quad (1.16)$$

Entonces, de acuerdo con (1.9) y (1.14)

$$\frac{dF}{dt} = \sum_{nm} \left(E_n + \frac{1}{\beta} \ln P_n(t) \right) (\Gamma_{nm} P_m - \Gamma_{mn} P_n) \quad (1.17)$$

$$\frac{dF}{dt} = \frac{1}{2\beta} \sum_{nm} (\Gamma_{nm} P_m - \Gamma_{mn} P_n) \cdot [\ln(P_n e^{\beta E_n}) - \ln(P_m e^{\beta E_m})] \quad (1.18)$$

$$\frac{dF}{dt} = \frac{1}{2\beta} \sum_{nm} \Gamma_{nm} e^{-\beta E_m} (P_m e^{\beta E_m} - P_n e^{\beta E_n}) \cdot [\ln(P_n e^{\beta E_n}) - \ln(P_m e^{\beta E_m})] \leq 0 \quad (1.19)$$

de manera que la energía libre de Helmholtz disminuye monótonamente alcanzando un mínimo cuando

$$\frac{P_n}{P_m} = e^{\beta(E_m - E_n)} \quad (1.20)$$

o sea, cuando se cumpla la distribución canónica, correspondiente al estado de equilibrio termodinámico del sistema cerrado (Rodríguez Castellano, 2009).

2. Métodos y Materiales

2.1. Primera Vía para Conectar Modelos Clásicos y Cuánticos de Fotosíntesis

En esta sesión vamos a estudiar el Modelo E de la Fotosíntesis y después pasaremos al estudio del rendimiento cuántico, para así dar algunas ideas en el Capítulo 3 de cómo relacionar dos parámetros de ambos modelos.

2.1.1. Modelo E de la Fotosíntesis

Para calcular tasas de fotosíntesis se utiliza generalmente el modelo simple, conocido como Modelo E de la Fotosíntesis, que viene dado por la siguiente expresión,

$$\frac{P}{P_S}(z) = \frac{1 - e^{-E_{LFA}(z)/E_S}}{1 + E_{UV}^*(z)} \quad (2.1)$$

donde $P(z)$ es la tasa de fotosíntesis del fitoplancton a la profundidad z , P_S es la tasa de fotosíntesis máxima y

$$E_{LFA}(z) = \sum_{\lambda} E_i(\lambda, z) \Delta\lambda \quad (2.2)$$

y

$$E_{UV}^*(z) = \sum_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} E_i(\lambda, z) \Delta\lambda \quad (2.3)$$

son las irradiancias totales para la luz fotosintéticamente activa (LFA, 400-700 nm) y la radiación ultravioleta (UV, 280-399 nm) a la profundidad z . El parámetro E_S mide la eficiencia de las especies en usar LFA: mientras más pequeño es, mayor es la eficiencia de las especies en usar LFA. En ausencia de luz ultravioleta, $E_{UV}^*(z) = 0$, el denominador de la ecuación (2.1) toma el valor 1, de donde se desprende que E_S representa la irradiancia de LFA para la cual la tasa de fotosíntesis alcanza el 63% de su valor máximo ($E_{PAR}(z) = E_S$, $\frac{P}{P_S}(z) = 0,63$). La función biológica $\varepsilon(\lambda)$ es un espectro

de acción generalizado para la inhibición de la fotosíntesis y el daño del DNA del fitoplancton. El asterisco en las irradiancias ultravioletas significa que están ponderadas con un espectro de acción biológica (M. López-Águila *et al.*, 2013; Cullen *et al.*, 1992).

Además las irradiancias para la luz fotosintéticamente activa que hay a diferentes profundidades z en el océano se calculan según la ley de Lambert-Beer:

$$E(\lambda, z) = E(\lambda, 0^-) e^{-K(\lambda) \cdot z} \quad (2.4)$$

donde $K(\lambda)$ es el coeficiente de atenuación de la luz para la longitud de onda λ , y $E(\lambda, 0^-)$ son las irradiancia que llegan a la coordenada inmediatamente debajo de la superficie del océano (M. López-Águila *et al.*, 2013).

2.1.2. Rendimiento Cuántico

De lo revisado en el capítulo anterior, para el proceso de la fotosíntesis tenemos que el rendimiento cuántico puede definirse como:

$$\Phi = \frac{n_c}{n_{ph}} \quad (2.5)$$

donde n_c es el número de átomos de carbono incorporados mediante el proceso de fotosíntesis, y n_{ph} es el número de fotones que se necesita para ello (Página Web 2: https://en.wikipedia.org/wiki/Quantum_yield).

Según Bolton *et al.* 1991, el rendimiento cuántico máximo sería:

$$\Phi_{\max} = \frac{1}{8} \quad (2.6)$$

esto quiere decir que por cada átomo de carbón incidente, 8 fotones son absorbidos por el sistema fotosintético. Este resultado lo obtuvo para condiciones ideales de fotosíntesis, donde se supuso que la fotosíntesis operaba con dos fotosistemas, además supuso también que todos los fotones solares incidentes sobre el sistema con longitudes de onda λ menor que la longitud de onda de corte $\lambda_g = 700nm$ son absorbidos.

2.2. Segunda Vía para Conectar Modelos Clásicos y Cuánticos de Fotosíntesis

Aquí estudiaremos la segunda vía que podría conectar modelos Cuánticos y Clásicos de Fotosíntesis, para esto modelaremos la difusión de excitones en un baño de fonones desde el punto de vista de la relajación de un sistema en no equilibrio termodinámico en contacto con un termostato, donde el sistema sería un gas de excitones y el termostato sería el baño de fonones. Esta modelación que planteamos solo modelaría la primera fase de la fotosíntesis, o sea, la fase termoquímica.

2.2.1. Difusión de excitones en un baño de fonones

Cuando un fotón incide sobre la primera molécula biológica del aparato fotosintético, es absorbido por un electrón, el cual salta a un orbital molecular de mayor energía. El “hueco” que deja el electrón en el orbital en que estaba puede considerarse como un ente de carga positiva, que conjuntamente con el electrón que absorbió el fotón forma un dipolo llamado excitón de Frenkel. Los excitones se propagan de una molécula a otra hasta llegar al centro de reacción, donde ya ocurre una ionización. Se ha mostrado que la propagación de la energía excitónica es altamente eficiente, y en los últimos años se ha propuesto que esto podría deberse a la interacción de los excitones con los fonones provenientes del movimiento de los núcleos atómicos que conforman las moléculas biológicas.

Una segunda vía para conectar los enfoques clásico y cuántico en los modelos de fotosíntesis es considerar la primera etapa de la fase fotoquímica de la fotosíntesis como un transporte de excitones influenciado por el movimiento de los núcleos atómicos de las moléculas biológicas, modelado esto último como una excitación de energía colectiva de cuasi-partículas (fonones), que pueden interpretarse como cuantos de energía vibracional.

O sea, esta segunda vía se puede ver desde el punto de vista de la relajación de un sistema en no equilibrio termodinámico en contacto con un termostato, donde el sistema sería un gas de excitones y el termostato sería el baño de fonones. También

2.2. Segunda Vía para Conectar Modelos Clásicos y Cuántico de Fotosíntesis

podría considerarse que el baño de fonones no está en equilibrio termodinámico, ya que los tiempos para los que se ha reportado la coherencia excitón-fonón son del orden de los picosegundos, y está en controversia si en tan corta escala de tiempo los fonones pueden alcanzar el equilibrio (O Reilly-Olaya Castro, 2014).

En (O Reilly-Olaya Castro, 2014), se publican resultados de cálculos mecano-cuánticos de interacción excitón-fonón en la primera parte de la fase fotoquímica de la fotosíntesis. Estos predicen transiciones de los estados $|excitón, fonón\rangle$ del tipo $|X, n\rangle$ hacia $|Y, n+1\rangle$, lo cual sugiere transferencia de energía excitónica a fonónica (consistente con Lin *et al.* 2016; donde se estima que alrededor del 60% de los fotones absorbidos son liberados como energía térmica, mientras que el 35% se utiliza en la fotoquímica).

Lo anterior motiva a modelar la difusión de excitones en interacción con fonones como la relajación de un sistema (excitones) en contacto con un termostato (fonones).

El sistema de ecuaciones para modelar el problema en cuestión, tiene la forma:

$$\frac{dP_1}{dt} = \Gamma_{12}P_2 - \Gamma_{21}P_1 \quad (2.7)$$

$$\frac{dP_2}{dt} = \Gamma_{21}P_1 - \Gamma_{12}P_2 \quad (2.8)$$

Aquí Γ_{ij} son las probabilidades de transición por unidad de tiempo del sistema, y para cada excitón existen dos microestados posibles: uno en que no interactúa con los fonones (con probabilidad P_2) y otro en que cede un cuanto de energía al gas de fonones (con probabilidad P_1). Así, las energías de estos microestados son:

$$E_1 = \hbar\omega_f - \hbar\omega_{vib} \quad (2.9)$$

$$E_2 = \hbar\omega_f \quad (2.10)$$

Los coeficientes de transición entre microestados vienen dados por:

2.2. Segunda Vía para Conectar Modelos Clásicos y Cuántico de Fotosíntesis

$$\Gamma_{12} = \sum_{1,2} W_{1,2} e^{\beta(F-E_2)} \quad (2.11)$$

$$\Gamma_{21} = \sum_{1,2} W_{1,2} e^{\beta(F-E_1)} \quad (2.12)$$

donde $W_{1,2}$ son las probabilidades de transición entre los microestados con probabilidad P_1 y P_2 .

De aquí que los coeficientes de transición entre los microestados deben cumplir la relación:

$$\frac{\Gamma_{12}}{\Gamma_{21}} = e^{\beta(E_2-E_1)} = e^{\beta\hbar\omega_{vb}} \quad (2.13)$$

O sea, la relación entre los coeficientes de transición entre los microestados está relacionada por las diferencias entre las energías que a su vez dependen de la frecuencia vibracional.

En el capítulo siguiente vamos a comprobar si los resultados que arroja esta modelación son consistentes con los resultados de otros investigadores.

3. Resultados y Discusión

3.1. Primera Vía

La primera vía que se propone para la conexión entre los modelos cuánticos y clásicos, sería obteniendo una relación entre el parámetro de eficiencia máxima E_S del modelo E de la fotosíntesis con el rendimiento cuántico máximo Φ_{\max} . Para ello hay que considerar que el modelo E considera fundamentalmente la radiación solar, por lo que se aplica a la fase fotoquímica de la fotosíntesis, mientras que el rendimiento cuántico relaciona las fases fotoquímica y termoquímica (ya que no solo tiene en cuenta los fotones absorbidos, sino también el carbono incorporado).

3.2. Segunda Vía

Según la modelación, las soluciones del sistema (2.7) y (2.8) tienen la forma general:

$$P_1(t) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_1} - c e^{-t/\tau} \quad (3.1)$$

$$P_2(t) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_2} + c e^{-t/\tau} \quad (3.2)$$

El primer término del miembro derecho en ambos casos es la distribución de equilibrio de un sistema cerrado (la distribución canónica), mientras que el segundo (transiente) caracteriza la transición del no equilibrio al equilibrio. Las funciones anteriores son solución del sistema de ecuaciones diferenciales si el tiempo de relajación τ cumple con:

$$\tau = \frac{1}{\Gamma_{12} + \Gamma_{21}} \quad (3.3)$$

De la condición inicial $P_1(0)=0$ se infiere:

$$c = -\frac{1}{Z} e^{-\beta E_1} \quad (3.4)$$

Además, es fácil verificar que la solución encontrada en todo momento cumple con la condición de normalización:

$$P_1(t) + P_2(t) = 1 \quad (3.5)$$

Para tiempos suficientemente grandes la relajación térmica del sistema de excitones se alcanza, y al despreciarse los términos transientes se puede estimar la fracción de excitones que cedió energía al termostato de fonones:

$$\frac{P_1(\infty)}{P_2(\infty)} = e^{\beta(E_2 - E_1)} = e^{\beta \hbar \omega_{vib}} \quad (3.6)$$

De aquí se concluye que mientras mayor sea la frecuencia vibracional del termostato de fonones, el gas de excitones le cederá una mayor cantidad de energía. Asimismo, a una mayor energía del gas de excitones, este cederá menos energía.

En lo que sigue haremos cálculos con valores de frecuencia realistas típicos de algunas moléculas biológicas que existen en la naturaleza, generalmente son frecuencias que están entre 500 y 1500 cm^{-1} .

Para hacer el cálculo llevamos a radianes la frecuencia (lo cual se hace multiplicando $2\pi c$), y tomaremos los valores de los artículos de [O Reilly-Olaya Castro, 2014](#) y [Fernández de Cossío Díaz, 2013](#).

ω_{vib} ;	T;
cm^{-1}	K
1500	288
1500	298
1000	288
1000	298

500	288
500	298

Tabla 3.1. Valores de frecuencias y temperaturas utilizados en los cálculos.

El análisis se hizo para dos valores de la temperatura, 288 K (15°C) ya que esta es el promedio anual en el Planeta Tierra con tendencia a un aumento debido al Calentamiento Global. (Página Web 3: <https://www.currentresults.com/Environment-Facts/changes-in-earth-temperature.php>) y 298 K (25°C) que es la temperatura ambiente óptima para la mayoría de los organismos que realizan el proceso de la fotosíntesis (Página Web 3: <https://www.currentresults.com/Environment-Facts/changes-in-earth-temperature.php>).

$\frac{P_1}{P_2}$	P_2	P_1	Porcentaje de Energía
1.07788415	0.48125878	0.51874122	51.8741216
1.07517477	0.48188712	0.51811288	51.8112876
1.0512711	0.4875026	0.5124974	51.2497396
1.0495087	0.48792181	0.51207819	51.2078187
1.02531512	0.49375033	0.50624967	50.6249674
1.02445532	0.49396003	0.50603997	50.6039975

Tabla 3.2. Resultados de los cálculos de Relación entre las probabilidades, probabilidad de que un microestado no interactúa con los fonones (con probabilidad P_2) y otro en que cede un cuanto de energía al gas de fonones (con probabilidad P_1) y porcentaje de energía de los excitones que se ha cedido a energía térmica.

Se puede ver que la transferencia de energía de los excitones a los fonones es de un promedio de 51.2 %. Esto está de acuerdo con el artículo de [Lin et al. 2016](#) ya que en el proceso de fotosíntesis alrededor del 60% de la energía se transforma en energía térmica.

Para reflejar lo antes expuesto, graficamos primero el porcentaje de energía de los excitones que se ha cedido en energía térmica contra frecuencia vibracional manteniendo constante la temperatura (gráficos 1 y 2), y luego graficamos el porcentaje

de energía de los excitones cedida contra temperatura para distintos valores de frecuencia vibracional (gráficos 3, 4 y 5).

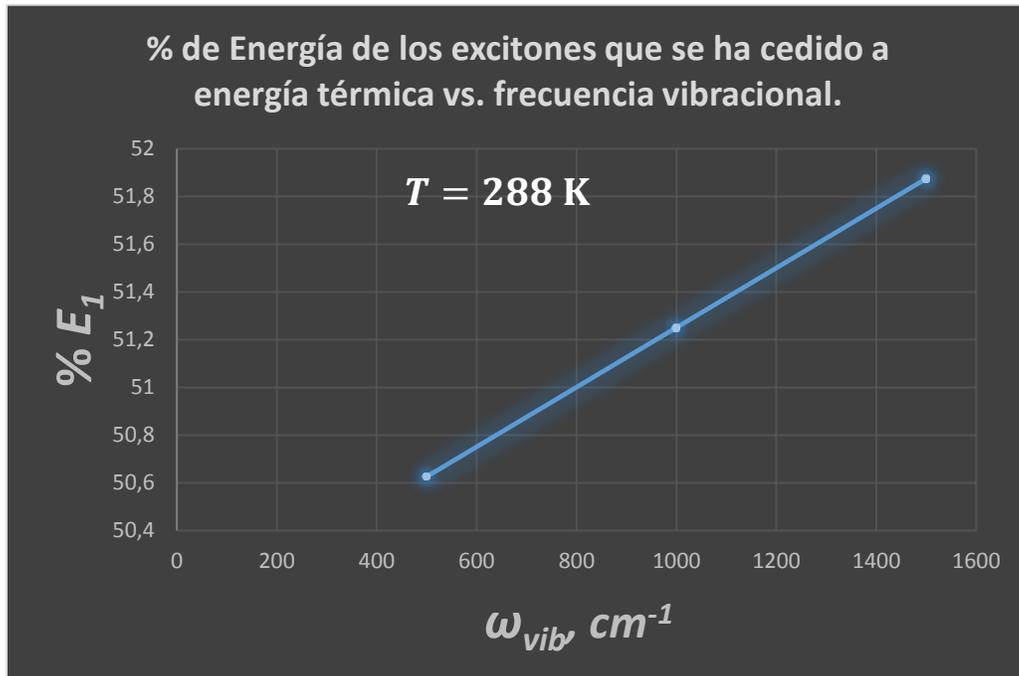


Gráfico 1

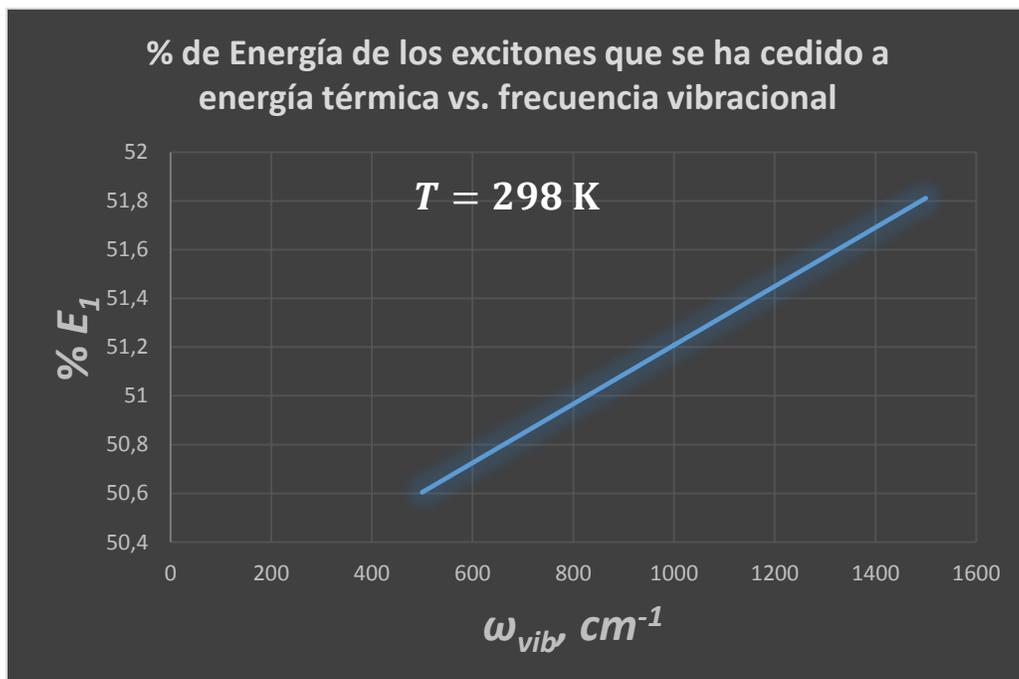


Gráfico 2

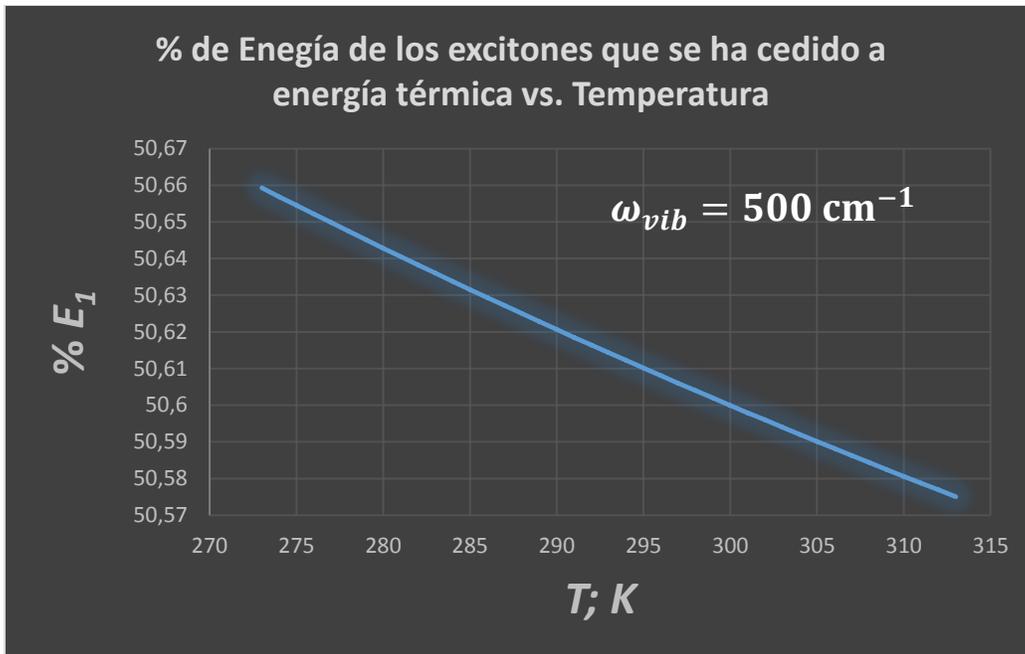


Gráfico 3

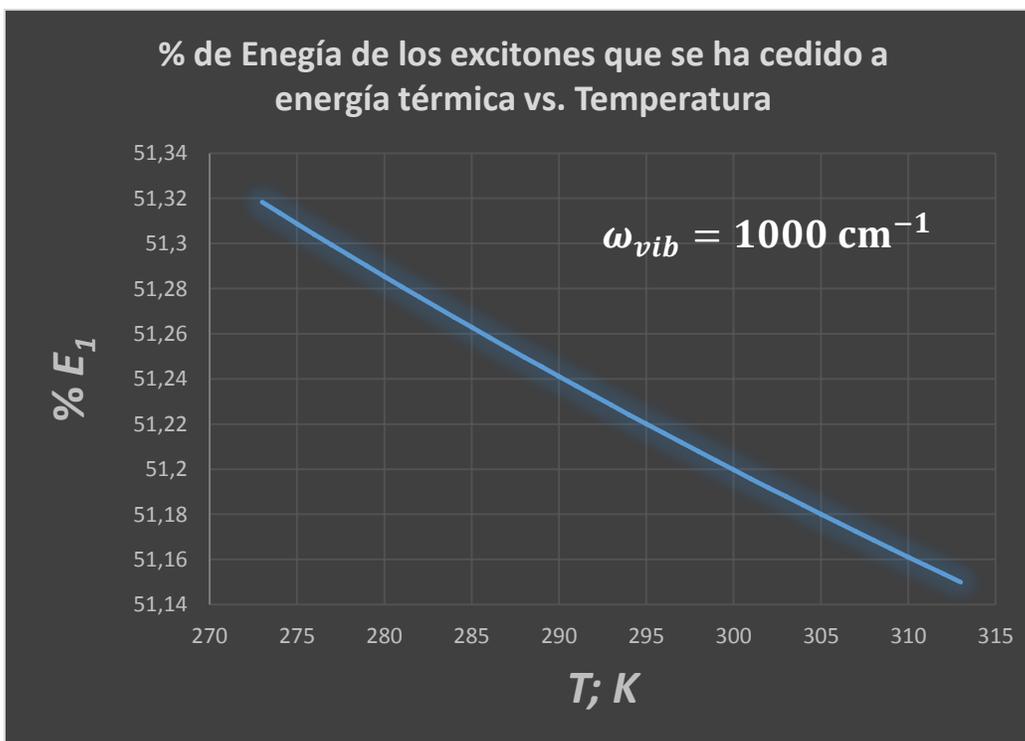


Gráfico 4

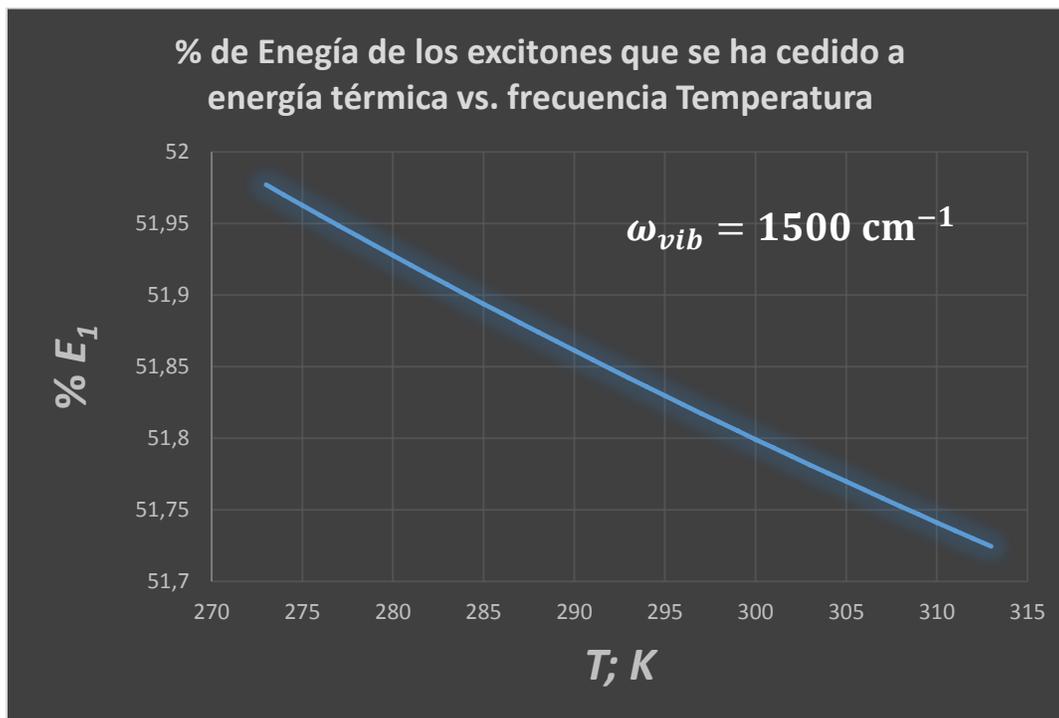


Gráfico 5

Es evidente que no existen diferencias notables al variar la frecuencia en los dos primeros gráficos, sucediendo lo mismo en los tres gráficos finales al variar la temperatura, confirmándose que al aumentar la frecuencia vibracional aumentará la energía cedida a energía térmica.

CONCLUSIONES

- Después de revisar gran variedad de aspectos de la modelación físico-matemática del proceso de fotosíntesis, se ha arribado a dos posibilidades para relacionar sus enfoques clásico y cuántico.
- Ambos requieren de una comprensión lo más holística posible de este complejo proceso, y de la aplicación de poderosas herramientas de la Física Teórica, específicamente la Mecánica Cuántica y la Física Estadística. A pesar de que las propuestas están en un estadio preliminar, se han identificado diáfananamente dos vías a seguir, que podrían ser un camino para la unificación de los modelos clásicos y cuánticos de la fotosíntesis y con ello aportar a una comprensión más profunda de este proceso.
- La segunda vía que fue modelada describe, con una comparación bastante acertada con el artículo de [Lin et al., 2016](#), la transferencia de energía de los excitones hacia los fonones que tiene lugar en la primera etapa de la fotosíntesis.

RECOMENDACIONES

Primera Vía

1. Aplicar otros modelos de fotosíntesis que tengan en cuenta no solo función de la radiación, sino otras variables ambientales importantes para el proceso de fotosíntesis (Temperatura, nutrientes, etc.), lo cual es objeto de futuros estudios en nuestro grupo.

Segunda Vía

2. Continuar el estudio de esta modelación físico matemática teniendo en cuenta más de un modo vibracional de los fonones. Esto continuará siendo una dirección de trabajo del Laboratorio de Ciencia Planetaria del Dpto. de Física de la UCLV, no solo por la importancia de la fotosíntesis como proceso más básico de nuestra biosfera, sino como potencial fuente sostenible de energía renovable.

BIBLIOGRAFÍA

Blankenship, R. E. (2002). *Molecular Mechanisms of Photosynthesis*. London: Blackwell. Science Ltd.

Bolton, James R. and Hall, David O. (1991): *The Maximum Efficiency of Photosynthesis*. Photochemistry and Photobiology Vol. 53, No. 4, pp. 545-548.

Caroline Bowsher, Martin W. Steer, Alyson K. Tobin: *Plant Biochemistry*. Garland Pub, New York, NY 2008, [ISBN 978-0-8153-4121-5](#); S. 136

Cullen JJ, Neale PJ, Lesser MP (1992): *Biological weighting function for the inhibition of phytoplankton photosynthesis by ultraviolet radiation*. Science 258:646–650.

Derek Abbott, (2008): *Quantum Aspects Of Life*. Imperial College Press.

Fernández de Cossío Díaz, Jorge (2013): *Mecanismo de transporte de energía en el complejo molecular de Fenna-Matthews-Olson*. Tesis de Licenciatura. Facultad de Física, Universidad de La Habana. Mayo del 2013.

Gerald KARP, Biología Celular (1993). *Fotosíntesis y Cloroplastos*. México: McGRAW-HILL. pp. 371-410. [ISBN 968-451-855-2](#).

Gerhard Richter: *Stoffwechselphysiologie der Pflanzen: Physiologie und Biochemie des Primär- und Sekundärstoffwechsels*. Thieme, Stuttgart; 6, völlig Neubearb. Auflage (1998); [ISBN 978-3134420067](#); S. 187

H. Lin, et al,(2016): *The fate of photons absorbed by phytoplankton in the global ocean*. Science 351(6270).

John B. Skillman (2008): *Quantum yield variation across the three pathways of photosynthesis: not yet out of the dark*. Journal of Experimental Botany, Vol. 59, No. 7, pp. 1647–1661.

Lehninger, *Bioquímica*, Ed. Pueblo y Educación, 1ra reimpresión, 1981, correspondiente a la 2da edición española de 1979. La Habana. (Edición Revolucionaria).

Maxwell K, Johnson GN., *Chlorophyll fluorescence--a practical guide*, J ExpBot. (2000) Apr;51(345):659-68.

M. López-Águila, R. Cárdenas-Ortiz y L. Rodríguez-López, Rev. *Sobre la habitabilidad de exoplanetas orbitando a Próxima del Centauro*. Rev. Cub. Fis.30, 77 (2013).

Neil A. Campbell, [Jane B. Reece](#) und Jürgen Markl: *Biologie*. Spektrum Akademischer Verlag; 6. Auflage (2003); [ISBN 3-8274-1352-4](#), S. 22

O'Reilly, E., y Olaya-Castro, A., *Non-classicality of the molecular vibrations assisting exciton energy transfer at room temperature.*, Nature Communications, Vol. 5, No. 1, Enero, 2014, pp. 1-10.

Rajni Govindjee. "*The Z-Scheme Diagram of Photosynthesis*". Retrieved March 2, (2006).

Raven PH, Evert RF, Eichhorn SE (2005). *Biology of Plants, (7th ed.)*. New York: W.H. Freeman and Company Publishers. pp. 124–127. [ISBN 0-7167-1007-2](#).

Ritz, T., Damjanović, A., and Schulten, K. (2002). *The quantum physics of photosynthesis*, Chem. Phys. Chem. 3, pp. 243–248.

Robinson, G. W. (1964). *Quantum processes in photosynthesis*. Annual Review of Physical Chemistry.

Rodríguez Castellanos, Carlos y Pérez Maldonado, María Teresa (2009): *Introducción a la Física Estadística. 2da Edición. Ed. Félix Varela. La Habana*. pp. 251-254.

Trinkunas, G., Herek, J. L, Polívka, T., Sundström, V., and Pullerits, T. (2001). *Exciton delocalization probed by excitation annihilation in the lightharvesting antenna LH2*, Phys. Rev. Lett. 86, 4167.

Ulrich Lüttge, Manfred Kluge, Gabriela Bauer: *Botanik*. 5. vollst. überarb. Auflage. Wiley-VCH, Weinheim (2005); [ISBN 978-3-527-31179-8](#); S. 485

Van Amerongen, H., Valkunas, L., and van Grondelle, R. (2002). *Photosynthetic Excitons* (World Scientific, Singapore).

Van Oijen, A. M, Ketelaars, M., Khler, J., Aartsma, T.J., and Schmidt J. (1999). *Unraveling the electronic structure of individual photosynthetic pigmentprotein complexes*. Science 285, pp. 400–402.

Página Web 1: <https://en.wikipedia.org/wiki/Photosynthesis>

Página Web 2: https://en.wikipedia.org/wiki/Quantum_yield

Página Web 3: <https://www.currentresults.com/Environment-Facts/changes-in-earth-temperature.php>

GLOSARIO

Clorofila: Las clorofilas son un grupo de pigmentos que se encuentran en diversos eucariotas que poseen cloroplastos (plantas, algas) y algunos procariotas: bacterias (cianobacterias, bacterias verdes y púrpuras), las cuales no poseen cloroplastos, por lo tanto, sus pigmentos se encuentran en Sistemas de membrana Internos: (Vesículas, Lamelas, Cromatóforos).

Cromóforo: es la parte o conjunto de átomos de una molécula responsable de su color. También se puede definir como una sustancia que tiene muchos electrones capaces de absorber energía o luz visible, y excitarse para así emitir diversos colores, dependiendo de las longitudes de onda de la energía emitida por el cambio de nivel energético de los electrones, de estado excitado a estado fundamental o basal. Cuando una molécula absorbe ciertas longitudes de onda de luz visible y transmite o refleja otras, la molécula tiene un color. Un cromóforo es una región molecular donde la diferencia de energía entre dos orbitales moleculares cae dentro del rango del espectro visible. La luz visible que incide en el cromóforo puede también ser absorbida excitando un electrón a partir de su estado de reposo. En las moléculas biológicas útiles para capturar o detectar energía lumínica, el cromóforo es la semimolécula que causa un cambio en la conformación del conjunto al recibir luz.

Dímero: es un complejo macromolecular formado por dos macromoléculas, como proteínas y ácidos nucleicos, usualmente mediante enlaces no covalentes. Es un tipo de estructura cuaternaria de las proteínas.

Ecosistemas: Relaciones que se establecen a escala regional o local entre las diversas especies y comunidades y con el medio ambiente. El cuidado y manejo de estos sistemas se considera un elemento indispensable en todas las políticas ambientales.

Fitoplancton: Integrado por un gran número de especies y organismos unicelulares entre los que se destacan diferentes tipos de cianobacterias y algas. Por ser los productores primarios más extendidos se consideran como un elemento indispensable tanto dentro del ecosistema como para la biosfera a nivel global.

Funciones de Ponderación Biológica: Funciones matemáticas construidas generalmente a partir de estudios experimentales para cuantificar los efectos de determinado agente (ejemplo UV) sobre determinada estructura o proceso orgánico como pueden ser el ADN o la fotosíntesis respectivamente.

Luz Fotosintéticamente Activa (LFA): Intervalo de longitudes de onda comprendido aproximadamente entre 400-700 nm que contribuye activamente al proceso de fotosíntesis.

Pigmentos: Un pigmento es un material que cambia el color de la luz que refleja como resultado de la absorción selectiva del color. En biología, un pigmento es cualquier sustancia que produce color en las células animales o vegetales. Muchas estructuras biológicas, como la piel, los ojos y el pelo, los contienen. Ciertas condiciones afectan a los niveles o a la naturaleza de los pigmentos en células de plantas, animales, hongos y algunos protistas. Unos de los pigmentos biológicos más importantes son las clorofilas, presentes en todos los organismos con plastos en sus células. La energía luminosa absorbida por estos pigmentos y su transformación en energía química es un proceso que forma parte de la fotosíntesis.

Productividad: tasa de incorporación o generación de biomasa por un individuo, población o nivel trófico por unidad de tiempo, por unidad de área o volumen.

Productividad primaria: se define como la velocidad a que es almacenada la energía por la actividad fotosintética o quimiosintética de los organismos productores en forma de sustancias orgánicas susceptibles de ser utilizadas como material alimenticio.

Carotenoides: son pigmentos orgánicos del grupo de los isoprenoides que se encuentran de forma natural en plantas y otros organismos fotosintéticos como algas, algunas clases de hongos y bacterias.

Citocromos: son proteínas que desempeñan una función vital en el transporte de energía química en todas las células vivas.

Citosol: también llamado hialoplasma, es el medio acuoso del citoplasma.

Cloroplastos: son los orgánulos celulares que en los organismos eucariontes fotosintetizadores se ocupan de la fotosíntesis.

Estequiometría: es el cálculo entre relaciones cuantitativas entre los reactantes y productos en el transcurso de una reacción química.

Estroma: es el almacén o entramado de un órgano, esto es su matriz extracelular (con sus componentes fibrilares y sustancia fundamental) además de aquellos elementos celulares conectivos que sintetizan la matriz. La estroma es tejido conjuntivo reticular.

Feofitina: Cualquier pigmento, derivado de clorofila, en el que se ha eliminado el metal central.

Ferredoxina: son proteínas hierro-azufre que intervienen en el transporte de electrones en algunas reacciones del metabolismo.

Filoquinona: La filoquinona, también conocida como vitamina K1, es una cetona aromática policíclica, basada en la 2-metil-1,4-naftoquinona, con un sustituyente 3-fetil. Es una vitamina liposoluble estable al aire y la humedad, pero sensible a la luz del sol. Se encuentra naturalmente en una gran variedad de plantas verdes, particularmente en las hojas, ya que actúa como aceptor de electrones durante la fotosíntesis, formando parte de la cadena de transporte electrónico del fotosistema I.

Fluoróforo: o fluorocromo es un componente de una molécula que hace que ésta sea fluorescente. Es un grupo funcional de la molécula que absorberá energía de una longitud de onda específica y la volverá a emitir en otra determinada de mayor longitud de onda (es decir, con menor energía).

Fonones: Es el cuanto de energía vibracional

Fotólisis: es la ruptura de enlaces químicos por causa de energía radiante. Se llama fotólisis o fotolisis, fotodisociación, o fotodescomposición a la disociación de moléculas

orgánicas complejas por efecto de la luz, y se define como la interacción de uno o más fotones con una molécula objetivo. Es el proceso en el que se basa la fotosíntesis.

Glucólisis: o glicolisis es la vía metabólica encargada de oxidar la glucosa con la finalidad de obtener energía para la célula. Consiste en 10 reacciones enzimáticas consecutivas que convierten a la glucosa en dos moléculas de piruvato, el cual es capaz de seguir otras vías metabólicas y así continuar entregando energía al organismo.

Lumen: es el espacio interno de un componente o estructura celular.

Plastocianina: es una proteína cúprica involucrada en la cadena de transporte de electrones. Es una proteína monomérica con un peso molecular de alrededor de 10,5 KDa y 99 aminoácidos que se encuentra en la mayoría de las plantas. En la fotosíntesis, la plastocianina transfiere electrones entre el citocromo f del complejo del citocromo b6f del fotosistema II y P700+ del fotosistema I. Ambos son proteínas de membrana con residuos expuestos hacia el lumen de la membrana tilacoidal de los cloroplastos. El citocromo f actúa como un donante de electrones, mientras que el P700+ acepta electrones de la plastocianina reducida.

Plastoquinona: es una molécula de quinona que participa en la cadena de transporte de electrones en las reacciones de fase luminosa de la fotosíntesis. La plastoquinona es reducida aceptando dos protones (H⁺) de la matriz del estroma de los cloroplastos, tomando dos electrones del fotosistema II, formando plastoquinol. Luego transporta los protones al lumen de los discos tilacoidales, mientras que los electrones continúan a través de la cadena de transporte de electrones hacia el complejo del citocromo b6f.

Teoría quimiosmótica: En 1961, Peter Mitchell postula su teoría quimiosmótica de la fosforilación oxidativa. Este investigador fue quien planteó por primera vez que el transporte electrónico a lo largo de la cadena respiratoria formaba un gradiente electroquímico a ambos lados de la membrana interna, al ser bombeados los protones a través de la membrana interna de la mitocondria, desde la matriz mitocondrial al espacio intermembranoso. Esta concentración desigual de protones, generada a ambos lados de una membrana, impermeable a ellos, unido a la diferencia de carga eléctrica a ambos lados de la membrana resulta en una fuerza protón-motriz. Esta fuerza es la utilizada en la síntesis del ATP, y al llevarse a cabo dicha formación se disipa el gradiente, es decir, los protones pasarían de nuevo del espacio intermembranoso hacia la matriz. Muchos de los aspectos planteados por P. Mitchel ya se han demostrado, otros quedan aún sin resolver.

Tilacoide: son sacos aplanados, o vesículas, que forman parte de la estructura de la membrana interna del cloroplasto; sitio de las reacciones captadoras de luz de la fotosíntesis y de la fotofosforilación; las pilas de tilacoides forman colectivamente las granas.

Xantofilas: Son los compuestos químicos pertenecientes al grupo de los carotenoides que poseen uno o más átomos de oxígeno en su estructura.