

Universidad de Sonora

División de Ciencias Exactas y Naturales Departamento de Física

MECÁNICA CUÁNTICA EN BIOLOGÍA: CASO FOTOSÍNTESIS

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

LICENCIADO EN FÍSICA

PRESENTA

GABRIEL ALEXIS ESPINOZA ALCAIDE

Hermosillo, Sonora, Septiembre 2017

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON





Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

A mis padres, Juan Martin Espinoza González y Sandra Luz Alcaide García

Agradecimientos

Quiero agradecerle principalmente a mis padres quienes han puesto todo de su parte para que yo pudiese culminar mi carrera. Está de más decir que sin su apoyo, paciencia y amor incondicional hoy esto no sería posible. Mi eterna gratitud para ustedes.

A toda mi familia quienes de algún u otro modo me ayudaron haciendo más fácil el camino, especialmente quiero agradecer a mis hermanos "Titín" y "Chuy"; A mis abuelos, mis ninos, a mi tía y mis primas.

A todos los profesores con quienes tuve el gusto de cursar alguna de sus clases e intentar aprender algo de ellos aunque en ocasiones pareciese que buscaba justo lo contrario.

Al Dr. Ricardo López Esparza por aceptar el reto de asesorarme en este trabajo, por ayudarme desde el principio a idear y estructurar esta tesis.

A los doctores Amir Maldonado Arce, Mónica Acosta Elías y César Rodríguez Beas por haber aceptado participar como sinodales.

También a todos los amigos con los que tuve el gusto de pasar un tiempo de desestrés en especial a mis compas del barrio de Cananea Vieja. Sino fuera por ustedes ya me habría quedado loco (más).

Índice general

Introducción						
Oł	ojetiv	vo general	4			
Oł	ojetiv	vos específicos	5			
1.	Gen	eralidades de la mecánica cuántica	6			
	1.1.	Bases históricas de la mecánica cuántica	7			
		1.1.1. Radiación del cuerpo negro y catástrofe ultravioleta	10			
		1.1.2. Postulado de Planck	14			
	1.2.	Efecto fotoeléctrico	16			
		1.2.1. Atomo de Bohr	19			
		1.2.2. Postulado de De Broglie	21			
	1.3.	Ecuación de Schrödinger	24			
	1.4.	Operadores	27			
	1.5.	Postulados de la mecánica cuántica	28			
	1.6.	Efecto túnel	29			
	1.7.	Espectros de absorción y emisión	33			
2.	Pro	cesos cuánticos en biología	36			
	2.1.	Sistemas cuánticos y sistemas biológicos	37			
	2.2.	Física estadística y mecánica cuántica	42			
	2.3.	La influencia de la energía térmica	47			
	2.4.	Estados vibracionales	47			
	2.5.	Fotoluminiscencia	51			
		2.5.1. Fluorescencia \ldots	54			
		2.5.2. Fosforescencia	55			

3.	Fotosíntesis y mecánica cuántica					
	3.1.	Radiación y energía en hojas de plantas	57			
	3.2.	Explicación química de la fotosíntesis	59			
	3.3.	Explicación física de la fotosíntesis	69			
		3.3.1. Eficiencia de conversión energética	70			
		3.3.2. Efecto túnel en el proceso de fotosíntesis	74			
	3.4.	Proceso FRET en fotosíntesis	77			
Conclusiones y perspectivas						
Bi	Bibliografía					

La belleza de lo vivo no está en los átomos que lo componen, sino en la manera en que esos átomos se unen.

Carl Sagan, Cosmos

Introducción

La biofísica, es una disciplina que une la física y la biología. Su propósito es aplicar los modelos y principios físicos para entender los fenómenos altamente complejos que se presentan en sistemas biológicos. Desde los fenómenos macroscópicos que se presentan en los ecosistemas, pasando por tejidos y células y alcanzando los niveles nanoscópicos y atómicos, la biofísica descubre los secretos de la vida. Esta, se diversifica y mantiene presencia en el elemento principal del ser vivo, la célula. Compuesta por membranas citoplasmática y nuclear y moléculas altamente sofisticadas, la célula contiene la herencia genética en el ADN, la conciencia en las redes neuronales y la respuesta a la existencia humana [1].

Además de la incógnita del origen de la vida, otras preguntas siguen sin respuesta: la diferenciación celular, el plegamiento de proteínas, el proceso neuronal conocido como "memoria" y quizá la más apasionante de todas, la conciencia. Con respecto a esta última, y fuera de una interpretación religiosa, psicológica o filosófica, la mecánica cuántica (descripción del comportamiento de la materia y de la luz en todos sus detalles y, en particular,

INTRODUCCIÓN

de los acontecimientos en la escala atómica [2]) parece aportar ideas para comprenderla. Muy actual en su surgimiento, y considerada en ocasiones como "ciencia especulativa", está la disciplina nombrada como "biología cuántica". Esta extrapolación de la física a nivel cuántico tiene su primer voto en el fenómeno de la fotosíntesis.

Como es ampliamente conocido, el fenómeno de la fotosíntesis inicia con un proceso mecánico cuántico, la absorción de radiación electromagnética por las hojas de las plantas. Después de millones de años de evolución, las plantas aprovechan esta radiación, en ciertas longitudes de onda, para realizar procesos químicos y la generación de moléculas y organulos complejos. Actualmente, se considera que el proceso de la fotosíntesis conlleva otros fenómenos mecánico cuánticos entre los cuales se tienen el efecto túnel [3] y el entrelazamiento cuántico [4].

La explicación de este fenómeno, considera que partículas entrelazadas cuánticamente, no deben considerarse como partículas individuales, sino como un sistema. Así, estas partículas se comunican a velocidades mayores a la de la luz y comparten información de modo que dos partículas entrelazadas cuánticamente "saben" lo que pasa entre ellas. Si este fenómeno esta presente en el proceso de la fotosíntesis, es una tarea a abordar, y se espera que este trabajo sea un aporte inicial al tema.

INTRODUCCIÓN

El contenido de la tesis es el siguiente. En el capítulo 1, se presentan de forma breve, los conceptos fundamentales de la mecánica cuántica, evitando en la medida de lo posible el formalismo matemático que los acompaña.

El capítulo 2, contiene la relación entre los procesos cuánticos y la física estadística. Este capítulo se consideró importante por el hecho que en el proceso de la fotosíntesis, aparte de la absorción de radiación electromagnética, se tienen fluctuaciones térmicas y espectros vibracionales asociados.

Por otra parte, en el capítulo 3, se presenta el fenómeno de la fotosíntesis desde la interpretación química clásica, hasta la interpretación física.

Finalmente, se incluye la conclusión y perspectivas de este trabajo de tesis. Fundamentalmente, esta revisión, sin ser exhaustiva, abre puertas para estudiar con mayor amplitud los fenómenos mecánico cuánticos presentes en sistemas vivos.

Objetivo general

Revisar la literatura científica referente a la influencia de la mecánica cuántica en fenómenos biológicos, en particular, su presencia en la fotosíntesis.

Objetivos específicos

a) Presentar de manera suscinta, la relación entre la mecánica cuántica y sistemas vivos.

 b) Comparar la explicación química con la explicación física del fenómeno de la fotosíntesis.

c) Analizar la influencia que tienen en la fotosíntesis, los niveles vibracionales,el "efecto túnel" y FRET.

Capítulo 1

Generalidades de la mecánica cuántica

En este capítulo se desarrollan algunos conceptos de la mecánica cuántica considerados útiles para entender el comportamiento de sistemas mecánico cuánticos en sistemas biólogicos. Estos conceptos son presentados en muchos textos académicos, siendo algunos tomados como base de cursos a nivel licenciatura. Las bases históricas de la mecánica cuántica, permiten comprender el proceso histórico que llevó al postulado de Max Planck, la explicación del fenómeno fotoeléctrico y la ecuación formulada por Erwin Schrödinger. Este último, en su libro ¿Qué es la vida? [5], planteaba la necesidad de que la física también se enfocará en la descripción de los fenómenos biológicos y dar respuesta a esa pregunta. Desde la aparición de los libro de Schrödinger y en menor medida el del Pascual Jordan [6], la física ha intentado responder a las diferentes cuestiones de estos sistemas, la mecánica cuántica en particular, aporta su visión particular, de aquí la importancia de este capítulo.

1.1. Bases históricas de la mecánica cuántica

La mecánica cuántica, como teoría física que describe la dinámica e interacciones de los sistemas atómicos y subatómicos, tiene sus orígenes a principios de XX. Con el estudio por parte del físico alemán Max Planck, del fenómeno conocido como *Catástrofe Ultravioleta*, en el que se evidenciaba un aparente fallo en la teoría electromagnética que Maxwell había completado y sintetizado en cuatro ecuaciones¹ [7,8]:

$$\boldsymbol{\nabla} \cdot \vec{\mathbf{E}} = \frac{\rho}{\epsilon_0} \tag{1.1}$$

$$\boldsymbol{\nabla} \cdot \vec{\mathbf{B}} = 0 \tag{1.2}$$

$$\boldsymbol{\nabla} \times \vec{\mathbf{E}} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \tag{1.3}$$

$$\boldsymbol{\nabla} \times \vec{\mathbf{B}} = \mu_0 \vec{\mathbf{J}} + \mu_0 \epsilon_0 \frac{\partial \vec{\mathbf{E}}}{\partial t}$$
(1.4)

Planck tomó la ecuación desarrollada por John Rayleigh y James Jeans, y la ecuación de Wilhelm Wien para la radiación del cuerpo negro y las ajustó

¹Las ecuaciones 1.1, 1.2, 1.3 y 1.4 son conocidas como Ley de Gauss para el campo eléctrico, para el campo magnético, Ley de Faraday y Ley de Ampére, respectivamente.

a la curva experimental, obteniendo así la ecuación para la ley de radiación que lleva su nombre. El ajustar la curva le llevó a introducir una constante² denotada por h, que también lleva su nombre. Planck sugirió que la energía era absorbida y emitida por la materia en paquetes discretos (cuantos).

Utilizando las ideas de Planck, Albert Einstein dio explicación teórica al fenómeno conocido como Efecto Fotoeléctrico; en este, la radiación electromagnética incidente en la superficie de un metal extrae electrones y genera una fotocorriente. La argumentación de Einstein, y que le valió el Premio Nobel, fue que la energía de la radiación electromagnética está cuantizada y que por lo tanto, la fotocorriente se da solo para ciertas frecuencias de dicha radiación.

Niels Bohr en el año de 1913, propuso un nuevo modelo atómico basado en el propuesto de Ernest Rutherford y las conclusiones de Planck. En el modelo atómico planetario de Bohr, el electrón gira alrededor del protón que se encuentra en el centro de la trayectoria, el núcleo. Los resultados obtenidos indicaron que las órbitas permitidas para los electrones no podían tener cualquier valor, sino que se encontraban cuantizadas.

En el año de 1922 el experimento de Stern-Gerlach dió evidencias de una nueva propiedad intrínseca en las partículas, el espín, el cual también está cuantizado [2].

²El valor aproximado de *h* es de $6.62x10^{-34}J \cdot s$, *h* aparece comúnmente en la teoría dividido por 2π , por lo que se le da un símbolo propio $\hbar = \frac{h}{2\pi}$.

El año siguiente, otro gran paso en la formulación de la mecánica cuántica se dio por el joven francés Louis Victor De Broglie cuando postuló que la materia tiene un comportamiento dual (onda partícula) al igual que la radiación electromagnética [8].

En el formalismo matemático de la mecánica cuántica estuvieron implicados estos y muchos otros científicos, en 1925 surgieron dos formulaciones diferentes pero conmutables: una desarrollada por Erwin Schödinger donde se utiliza ecuaciones diferenciales para encontrar una función de onda $\Psi(\vec{\mathbf{r}}, t)$ que describa al sistema resolviendo la ecuación denominada *ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo* (ecuación 1.5).

$$-\frac{\hbar}{2m}\boldsymbol{\nabla}^{2}\Psi(\vec{\mathbf{r}},t) + V(\vec{\mathbf{r}},t)\Psi(\vec{\mathbf{r}},t) = i\frac{\partial}{\partial t}\Psi(\vec{\mathbf{r}},t)$$
(1.5)

donde $\Psi(\vec{\mathbf{r}}, t)$ se conoce como función de onda dependiente del tiempo, m es la masa del sistema y $V(\vec{\mathbf{r}}, t)$ el potencial al cual está sujeto la partícula. Werner Heisenberg, Max Born y Pascual Jordan, formularon por otra parte una elegante teoría matricial de manera independiente a los trabajos de Schrödinger.

Un formalismo más abstracto fue formulado años más tarde por Paul Dirac, conocido con el nombre de *Notación de Dirac* que parte de representar el estado de un sistema mediante un vector llamado *Ket* $|\Psi\rangle$ en un espacio denominado como *Espacio de Hilbert*³ y siendo $\langle \Psi |$ el vector dual de este

³Un espacio de Hilbert es un espacio vectorial de dimensión infinita formado por el conjunto de todas las funciones f(x) de cuadrado integrable, es decir, funciones que cumplen

llamado Bra [7,8].

1.1.1. Radiación del cuerpo negro y catástrofe ultravioleta

El estudio de la radiación de cuerpo negro tiene su origen con el fenómeno de la naturaleza en el cual la materia expuesta a temperaturas suficientemente altas emite radiación electromagnética en forma de luz visible, comenzando a radiar un color naranja-rojizo hasta un azul-blanco al aumentar la temperatura. El concepto de cuerpo negro se puede entender considerando una superficie o cavidad que absorbe toda la radiación que le llega sin que se transmita o se refleje nada de esta (Figura 1.1). Este es un modelo puramente teórico ya que en la vida real no existen objetos o materia con estas características exactas, sin embargo la luz emitida por objetos como las estrellas se pueden modelar como radiación de cuerpos negros. Gustav Kirchoff enunció su ley para la radiación térmica donde los cuerpos en equilibrio térmico con su entorno radían lo mismo que absorben, en términos de Kirchoff, la emisividad ϵ de un cuerpo en el equilibrio termodinámico es igual a su absorbancia α , así por conservación de la energía para un cuerpo negro a temperatura T, por definición $\alpha = \epsilon = 1$ [9].

con: $\int_a^b |f(x)|^2 \mathrm{d}x < \infty.$ Es nombrado así en honor al matemático David Hilbert.



Figura 1.1: Modelo conceptual de un cuerpo negro como una cavidad con un agujero lo suficientemente pequeño para que la radiación que penetra no salga por él. Cuenta además con paredes internas perfectamente reflejantes que no disipan la energía.

Si ahora suponemos que se deja escapar radiación por un pequeño agujero y se analiza el espectro de la radiación que el cuerpo está emitiendo (radiación del cuerpo negro), se observa que si se grafica, para un cuerpo a distintas temperaturas, la intensidad contra la longitud de onda, se obtiene una gráfica como la siguiente (Figura 1.2).



Figura 1.2: Intensidad contra longitud de onda para un cuerpo negro a distintas temperaturas, λ_{max} es la longitud de onda con mayor intensidad. (Imagen tomada de http://www.quimicafisica.com/ radiacion-cuerpo-negro-hipotesis-planck.html).

En 1893 Wien derivó su *Ley de Desplazamiento de Wien* (ecuación 1.6) que establece que la longitud de onda que emite con mayor intensidad un cuerpo negro, λ_{max} , es inversamente proporcional a la temperatura a la que se encuentra el cuerpo [10].

$$\lambda_{max} = \frac{2,898x10^{-3}m \cdot K}{T}.$$
(1.6)

La Ley de Rayleigh-Jeans, ecuaciones (1.7) y (1.8), es una derivación a partir de las ecuaciones de Maxwell por parte de Lord Rayleigh y James Jeans en un intento para explicar las propiedades de la radiación del cuerpo negro

$$I(\lambda, T) = \frac{2\pi c k_B T}{\lambda^4}.$$
(1.7)

Donde c es la velocidad de la luz y k_B la constante de Boltzmann. En términos

de la frecuencia

$$I(\nu, T) = \frac{2\pi k_B T}{c^3} \nu^4.$$
 (1.8)

Esta es la ecuación predicha por la teoría clásica, donde se considera que en el equilibrio, la energía media para una longitud de onda dada es k_BT según el teorema de equipartición de la energía. Si se mira con atención, se observa que cuando $\lim_{\lambda\to 0} I(\lambda, T) = \infty$, la ecuación predice que para longitudes de onda cada vez más pequeñas la intensidad I siempre crece lo cual experimentalmente se sabe que no sucede pues implica que todo los cuerpos radiarían luz visible, además también implicaría que la energía emitida por un cuerpo negro tiende a ser infinita. A este hecho se le conoce como *catástrofe ultravioleta*, puesto que es alrededor de esa longitud de onda en donde la teoría diverge, de manera que ya no sirve como aproximación real (Figura 1.3).



Figura 1.3: Comparación entre las curvas predichas por la Ley de Planck y la Ley de Rayleigh-Jeans donde se muestra que para longitudes de onda grandes la ecuación (1.7) se comporta como en el experimento pero falla para λ 's menores. (Imagen tomada de http://hyperphysics.phy-astr.gsu. edu/hbasees/mod6.html).

1.1.2. Postulado de Planck

En 1900 Max Plank sabía ya de la ecuación de Rayleigh-Jeans (ecuación 1.8), que $E \propto \nu$ para T = cte y cambió la relación a una ecuación añadiendo una constante de proporcionalidad, teniendo así que la energía de la radiación es

$$E = h\nu \tag{1.9}$$

Adicionalmente, Planck tomó en cuenta la distribución de frecuencias observada en los experimentos, modeló al cuerpo negro con sus paredes internas compuestas de m osciladores armónicos, vistos como partículas cargadas an-

cladas a resortes sujetos a las paredes (también es matemáticamente correcto entenderlo como ondas estacionarias en la cavidad), cada oscilador tendría una frecuencia característica ν . Planck hizo la hipótesis (de la cual no estaba totalmente seguro en ese momento) que la energía de los osciladores no puede tomar cualquier valor, es decir, que solo existen ciertas energías E_n accesibles que serían múltiplos enteros de la frecuencia (ecuación 1.9) [7,10].

$$E_n = nh\nu \tag{1.10}$$

Así cada oscilador podría absorber o emitir energía en paquetes que llamó cuántos múltiplos de un valor mínimo $h\nu$. De forma análoga al trabajo de Rayleigh y Jeans, Planck buscó la energía media de los osciladores y utilizó la $función \ de \ distribución \ de \ probabilidad \ de \ Boltzmann^4$ (ecuación 1.11), para la cual la probabilidad P de que el sistema tenga una energía E es:

$$P(E) = Ae^{-E/k_BT} \tag{1.11}$$

A partir de esto, Planck dedujo la forma de la ecuación (1.12) para la radiación de cuerpo negro y la ajustó para que coincidiera con los datos experimentales, dándose cuenta que la constante h resultaba ser independiente del

 $^{^4\}mathrm{Esta}$ distribución es valida para un sistema microcanónico, en el cuál la energía total es constante.

material y de la temperatura de este.

$$I(\lambda,T) = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5 (e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1)}$$
(1.12)

Tanto Planck como sus contemporáneos consideraron que esta interpretación no había sido más que un truco matemático, fue hasta años más tarde cuando Albert Einstein utilizó las hipótesis de Planck para explicar un fenómeno ahora conocido como *efecto fotoeléctrico*, que la idea de que la radiación electromagnética emitiéndose y absorbiéndose de manera discreta (fotones) se tomó como real, puesto que la teoría ondulatoria de la luz no podía explicar dicho fenómeno.

1.2. Efecto fotoeléctrico

El efecto fotoeléctrico consiste en la extracción de electrones en un material al que se hace incidir radiación electromagnética sobre él (Figura 1.4). Experimentos anteriores a 1900 mostraban que la luz era capaz de producir corrientes eléctricas cuando ésta iluminaba determinadas superficies.



Figura 1.4: Imagen esquemática del efecto fotoeléctrico.

La teoría ondulatoria de la luz no contaba con un modelo para explicar como funcionaba este fenómeno, además hacía predicciones incorrectas tales como la dependencia en la corriente de los electrones con la intensidad de la radiación. Según esta teoría, la luz de cualquier frecuencia sería capaz de extraer electrones de los materiales si se tenía la intensidad suficiente, pues la energía aumenta con la intensidad y esta podía ser absorbida continuamente por los electrones hasta que fueran arrancados. Fue en 1905 cuando Albert Einstein se dió cuenta de que la cuantización de las energías en los osciladores que utilizó Planck para describir al cuerpo negro no era cosa de los osciladores, sino que era una propiedad del mismo campo electromagnético. Este, poseía paquetes de luz (fotones) que describían realmente a luz como un flujo de partículas, dandole así un carácter dual. Einstein supuso que estos fotones interactuaban con los electrones del material uno a uno, o bien, cada fotón con energía $E = h\nu$ entrega esta energía al electrón. Así. que el electrón ten-

ga la energía suficiente o no para ser arrancado depende de la frecuencia del fotón y no de la intensidad (número de fotones). A mayor intensidad habrá más fotones para chocar con electrones y arrancarlos del material, siempre y cuando estos tengan una frecuencia mínima conocida como frecuencia de corte ν_c . Esta frecuencia, que multiplicada por la constante de Planck da que la función trabajo $\phi = h\nu_c$, es distinta para cada material y representa la energía mínima necesaria para liberar el electrón del metal. Por otra parte, sí la frecuencia del fotón es mayor a ν_c , la energía extra aportada se transformará en energía cinética del electrón. La energía cinética máxima de un electrón arrancado de la superficie del metal será entonces K_{max} :

$$K_{max} = h\nu - \phi. \tag{1.13}$$

La forma de medir K_{max} y por lo tanto conocer ϕ se realiza aplicando una diferencia de potencial ΔV entre dos placas: una emisora (en la que incide luz) y otra receptora en la que se haya conectado un amperímetro que registra la llegada de los electrones. Para un determinado potencial ΔV_s llamado *potencial de frenado* la corriente se hace cero, en este punto por conservación de la energía⁵ se tiene que:

$$K_{max} = e\Delta V_s \tag{1.14}$$

donde e es la carga del electrón [9, 10].

⁵Suponiendo que el sistema es cerrado.

1.2.1. Átomo de Bohr

El modelo atómico de Ernest Rutherford (antecesor del modelo de Bohr) fue el primero en señalar que la carga positiva en un átomo estaba concentrada en un núcleo muy pequeño en comparación con todo el átomo y alrededor de este estarían los electrones orbitandolo. Lo anterior planteaba contradicciones con las teorías clásicas, pues un electrón orbitando el núcleo debería estar emitiendo energía electromagnética constantemente (puesto que está acelerado), así el electrón perdería energía gradualmente describiendo una trayectoria en espiral terminando así por caer al núcleo, lo que llevaba a la conclusión de que los átomos son inestables y por lo tanto no deberían existir. Dado que esto es obviamente incorrecto puesto que los átomos existen, estaba claro que el modelo no estaba completo [7].

Para salvar estas contradicciones, en el año de 1913, Neils Bohr propuso su modelo atómico en el cual las órbitas en las que un electrón podía moverse son circulares y serían solo aquellas tal que su momento angular L (definido como $\vec{\mathbf{L}} = \vec{\mathbf{r}} \times \vec{\mathbf{p}}$) tuviese valores discretos [9]

$$L = n\hbar\omega \tag{1.15}$$

En estas órbitas, el electrón podría moverse alrededor del núcleo sin emitir radiación, además cada órbita tiene una energía característica y es solo cuando un fotón de energía igual a la diferencia de energías entre dos obitales ny m es absorbido o emitido que los electrones pueden saltar entre órbitas, fenómeno al que se le da el nombre de salto cuántico (Figura 1.5).



Figura 1.5: a) Un electrón desde un estado con energía E_n pasa a un estado excitado con energía E_m absorbiendo un fotón con energía $h\nu = E_m - E_n$. b) Un electrón en el estado excitado con energía E_m vuelve al estado E_n menos excitado emitiendo un fotón con una energía igual a la diferencia de energías entre los orbitales.

Con este modelo se logró tener una idea de las dimensiones atómicas, pues el modelo predecía un radio a_0 para el átomo de hidrógeno en su estado base, conocido como *radio de Bohr*

$$a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{m_e e^2} \tag{1.16}$$

 $(a_0 \approx 0.52 \ {\rm \AA})$ y se lograba explicar también las lineas espectrales del átomo

de hidrógeno.

1.2.2. Postulado de De Broglie

En el año de 1924 el físico Louis Víctor De Broglie expuso para su tesis doctoral una idea revolucionaria que cambió nuestra manera de mirar el mundo microscópico. La idea, que no contó con evidencia experimental hasta 1927 con los experimentos de Joseph Davisson y Halbert Germer [7,9].

Para aquellos años ya era bien conocido que la luz se comportaba como onda o como partículas según el experimento que se realizaba para medir sus propiedades. Las investigaciones de Planck sobre la radiación de cuerpo negro y las de Einstein sobre el efecto fotoeléctrico ponían de manifiesto que la radiación electromagnética se presentaba como pequeños paquetes de energía o fotones con una energía definida en términos de la frecuencia, una característica ondulatoria. Además con la relación de Einstein de la energía total con las energías cinéticas y en reposo

$$E^2 = (m_0 c)^2 + (pc)^2 \tag{1.17}$$

donde m_0 es la masa en reposo, p es el momento lineal y c la velocidad de la luz, se tiene que para un fotón, con masa en reposo cero, la energía es

$$E = pc \tag{1.18}$$

con la cual que da asociado un momento p al fotón, el cual es una característica de las partículas. Está dualidad en el comportamiento de la luz ya había sido comprobada en los laboratorios de aquella época. La aportación de De Broglie la cual le valió el Premio Nobel de Física en 1929 [10] fue darse cuenta de que la relación que se desprende de las ecuaciones 1.9 y 1.18, entre la longitud de onda $\lambda = \frac{v}{\nu}$ y el momento lineal:

$$\lambda = \frac{h}{p} \tag{1.19}$$

sería válida también para las partículas corpusculares tales como los electrones, protones, neutrones, etc. Lo que De Broglie estaba diciendo era que el comportamiento dual onda-partícula, que presentaba la luz, sería igualmente apreciable en aquellas que hasta entonces se veían sólo como partículas. Su hipótesis parecía explicar fenómenos como la cuantización de los niveles energéticos u orbitales en el modelo atómico de Bohr, entre otros fenómenos, como la dispersión de electrones. A pesar de lo acertada que parecía ser la teoría, no se contaba con evidencias experimentales de tal comportamiento dual en las partículas, hasta el experimento de Davisson y Germer.

El experimento de Davisson y Germer consistía en producir un haz de electrones con energía de aproximadamente 54 eV y pasarlos a través de una diferencia de potencial. Esta configuración experimental, permitía hacer incidir los electrones normalmente sobre un cristal de níquel en el vacío, y se colocaba un detector de electrones sobre un riel para poder medir la retrodispersión a diferentes ángulos (Figura 1.6).



Figura 1.6: Esquema de montaje del experimento realizado por Davisson y Germer. (Imagen editada y tomada de http://dev.physicslab.org/ Document.aspx?doctype=3&filename=AtomicNuclear_DavissonGermer. xml).

Debido a una ruptura del sistema de vacío la placa de níquel se oxidó y para eliminar el recubrimiento de oxido calentaron la placa en una corriente de hidrógeno lo cual causó que se formaran planos a distancias regulares con grandes regiones cristalinas. Como esas distancias eran aproximadamente del orden de la longitud de onda de De Broglie asociada a esos electrones, se generó un patrón de difracción asociada a los electrones. Puesto que la distribución angular de no era la que clásicamente se esperaba sino que se encontraba un pico para un ángulo de 50°, se concluyó que la sola explicación posible era la interferencia constructiva de ondas asociadas a los electrones de acuerdo al postulado de De Broglie. Este experimento crucial, permitió demostrar la naturaleza ondulatoria de los electrones.

1.3. Ecuación de Schrödinger

La ecuación 1.5 formulada por Erwin Schödinger en la segunda década del siglo XX se utiliza cómo descripción para la evolución temporal de los sistemas cuánticos mediante el conocimiento de una función Ψ que depende en general del tiempo y de la posición⁶, siendo análoga a la segunda ley de Newton en la mecánica clásica. La ecuación de Schrodinger no puede deducirse directamente de la ecuación de onda dado que la naturaleza intrínseca de las "ondas de materia" descritas por la función Ψ difiere de la naturaleza de las ondas mecánicas o electromagnéticas, sin embargo, puede justificarse partiendo del postulado de De Broglie y los resultados de Planck como sigue: Considerando que una partícula (electrón, fotón, etc.) se puede representar como una onda plana unidimensional descrita por la función

$$\Psi(x,t) = Ae^{i(kx-\omega t)} \tag{1.20}$$

De larelación dada por (1.19) se deduce que

$$p = \hbar\omega \tag{1.21}$$

⁶Dado que en cuántica el concepto de una trayectoria y posición definidas no existen, la posición x de la ecuación hace que la interpretación de Ψ no pueda considerarse una posición $\vec{\mathbf{r}}(t)$ como en la mecánica clásica.

y de la ecuación (1.9) se obtiene

$$\omega = \frac{E}{\hbar} \tag{1.22}$$

Sustituyendo estas dos últimas ecuaciones en (1.20), la función queda

$$\Psi(x,t) = Ae^{\frac{i}{\hbar}(px-Et)}$$
(1.23)

derivándola dos veces respecto a \boldsymbol{x} y una vez respecto a t

$$\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -\frac{iE}{\hbar}\Psi(x,t) \tag{1.24}$$

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} = -\frac{p^2}{\hbar^2} \Psi(x,t) \tag{1.25}$$

utilizando $E=\frac{p^2}{2m}+V$ en (1.24) y reacomodando

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = \frac{p^2}{2m}\Psi + V\Psi \tag{1.26}$$

despejando $p^{2}\Psi$ de (1.25) y sustituyendo

$$i\hbar\frac{\partial\Psi}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\Psi}{\partial x^2} + V\Psi$$
(1.27)

que es la *ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo*. En notación de Dirac la ecuación 1.27 se escribe como

$$\hat{H} |\Psi\rangle = \hat{E} |\Psi\rangle \tag{1.28}$$

En muchos problemas de interés físico, el potencial es tal que V = V(x) o V = 0, en tal caso es posible escribir la función Ψ como

$$\Psi(x,t) = \psi(x)\phi(t) = (Ae^{i\frac{ipx}{\hbar}})(e^{-i\frac{Et}{\hbar}})$$
(1.29)

Sustituyendo en (1.27) se obtiene la *ecuación de Schrödinger independiente* del tiempo.

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + V\psi = E \tag{1.30}$$

en notación de Dirac

$$\hat{H} \left| \psi \right\rangle = E \left| \psi \right\rangle \tag{1.31}$$

donde

$$|\psi\rangle = \sum_{k} c_k |a_k\rangle \tag{1.32}$$

El ket conjunto $|a_k\rangle$ representa una base en el espacio de Hilbert y los coeficientes c_k el valor de la función en cada elemento de la base.

La ecuación de onda de Schrödinger surgió como extensión a la idea de De Broglie de asociar una longitud de onda a partículas en movimiento. Aún así, no se tenía claro que información contenía dicha función de onda. Fue Max Born quien propuso, como interpretación para el cuadrado de la función de onda, la distribución de probabilidad de un sistema para un estado dado. Si el estado lo define la posición, entonces $|\psi|^2$ expresa la probabilidad de encontrar a la partícula en en el punto x al tiempo t, así

$$\int_{-\infty}^{\infty} |\psi|^2 dx = 1. \tag{1.33}$$

1.4. Operadores

Un operador es una operación matemática cualquiera que opera sobre la función de estado Ψ . Al aplicar un operador sobre un estado se obtiene otro estado, además las cantidades que se esperan medir (energía, momento, etc.) se conocen como observables y sus valores medios se calculan mediante la aplicación de operadores de modo que [7]

$$\bar{A} = \int_{-\infty}^{\infty} {}^* \hat{A} \psi dx \tag{1.34}$$

en notación de Dirac

$$\bar{A} = \langle \psi | \, \hat{A} \, | \psi \rangle \tag{1.35}$$

Aquí el operador \hat{A} es una matriz cuyos componentes en una base determinada están dados por $A_{ij} = \langle \psi_i | \hat{A} | \psi_j \rangle$.

Si existe un numero A, tal que cumple con

$$\hat{A} \left| \psi \right\rangle = A \left| \psi \right\rangle \tag{1.36}$$

Se dice que ψ y A son un estado y un valor propio del operador \hat{A} respectivamente. Un operador lineal \hat{A} con componentes matriciales $A_{ij} = \langle \psi_i | \hat{A} | \psi_j \rangle$ se dice que es hermitiano si cumple con que

$$\hat{A} = \hat{A}^{\dagger} \tag{1.37}$$

donde \hat{A}^{\dagger} se conoce como el operador adjunto y tiene componentes $A_{ij}^{\dagger} = (A_{ji})^*$ Los operadores hermitianos cumplen con el hecho de que sus valores propios son reales y por tanto representan estados físicos accesibles por el sistema.

OBSERVABLE	OPERADOR
Posición	$\hat{x} = x$
Momento lineal	$\hat{p} = -i\hbar \mathbf{\nabla}$
Energía cinética	$\hat{K} = -\frac{\hbar^2}{2m} \boldsymbol{\nabla}^2$
Potencial	$\hat{V} = V$
Hamiltoniano	$\hat{H} = \hat{K} + \hat{V}$
Energía total	$\hat{E} = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$

Los operadores más comúnmente utilizados son los siguientes:

1.5. Postulados de la mecánica cuántica

La mecánica cuántica postula que [11]:

I.- El estado físico de un sistema está descrito totalmente por un vector de estado $|\Psi\rangle$ que pertenece a un espacio de Hilbert.

II.- Los observables del sistema son representados mediante operadores lineales y hermíticos,

III.- Para cualquier medida del observable \hat{A} , los únicos valores posibles que se obtienen son los valores propios del operador.

IV.- El valor medio del observable A, está dado por

$$\bar{A} = \frac{\langle \Psi | \hat{A} | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle} \tag{1.38}$$

V.- La evolución temporal de un sistema se rige por la ecuación de Schödinger dependiente del tiempo

$$\hat{H} |\Psi\rangle = i\hbar \frac{\partial |\Psi\rangle}{\partial t} \tag{1.39}$$

VI.- El operador asociado a un observable se obtiene expresando la ecuación clásica que corresponde a dicho observable en términos de la posición y momento, y sustituyéndolos por los operadores \hat{x} y \hat{p} .

1.6. Efecto túnel

Se conoce como efecto túnel o tunelamiento al fenómeno que ocurre en los sistemas cuánticos en presencia de una barrera o escalón de potencial (Figura 1.7), donde se presentan una probabilidad de penetración a través de la barrera a pesar de que el sistema no cuente con la energía necesaria para esto [9].


Figura 1.7: Potencial escalón, con potencial V₀ en la región II, la energía de la partícula es $E < V_0.$

Estudiando el potencial escalón (Ecuación 1.40) el caso de tunelamiento más sencillo, podemos ver que clásicamente si se considera la energía total E de la partícula en la región II (Ecuación 1.41)

$$V(x) = \begin{cases} 0 & \text{si } x < 0 \\ V_0 & \text{si } x > 0 \end{cases}$$
(1.40)

$$E = \frac{p^2}{2m} + V_0 < V_0 \tag{1.41}$$

la cual se reduce a

$$E = p^2 < 0 (1.42)$$

Lo que conduce a un sinsentido físico, una energía negativa y un valor de momento imaginario. Por otro lado, la ecuación de Schrödinger de la función de potencial escalón para $x \leq 0$ es

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = E\psi(x)$$
(1.43)

y para $x \geq 0$

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} + V_0 = E\psi(x)$$
(1.44)

que corresponden una partícula libre y a una partícula bajo un potencial constante respectivamente. La solución de estas dos ecuaciones ecuaciones diferenciales es

$$\mathbf{V}(x) = \begin{cases} Ae^{-ik_{1}x} + Be^{ik_{1}x} & \text{si } x < 0\\ Ce^{-k_{2}x} + D^{k_{2}x} & \text{si } x > 0 \end{cases}$$
(1.45)

donde

$$k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$$
$$k_2 = \frac{\sqrt{2m(V_0 - E)}}{\hbar}$$

Las constantes A, B, C y D se pueden determinar en términos de solo una, "D" por ejemplo, verificando que se cumplan los requisitos para la función de onda y su derivada: ser monovaluadas, continuas y finitas. La ecuación 1.45 se puede escribir entonces como

$$V(x) = \begin{cases} D\cos(k_1x) - D\frac{k_2}{k_1}\sin(k_1x) & \text{si } x \le 0\\ De^{-k_2x} & \text{si } x \ge 0 \end{cases}$$
(1.46)



Figura 1.8: a) Forma de la gráfica de la ecuación 1.45. b) Forma de la gráfica de la magnitud al cuadrado de la ecuación 1.45 la cual que representa la densidad de probabilidad.

de donde se observa que la función y por tanto la probabilidad de encontrar la partícula es diferente de cero en la región II, la cual decae exponencialmente. La figura 1.8 muestra las graficas de $\psi(x)$ y de $||\psi(x)||^2$.

En sistemas clásicos la probabilidad de que algo así pase es cero por conservación de la energía, una partícula en un experimento similar sería refleja con 100 % de probabilidad. El efecto túnel no solo es una predicción teórica, sino que se utiliza en tecnología como el microscopio de efecto túnel que tiene múltiples aplicaciones en biología, entre las cuales podemos mencionar la caracterización estructural de biomoléculas como proteínas y ADN [12].

1.7. Espectros de absorción y emisión

En la sección 2.1 sobre el modelo atómico de Bohr, quedó postulado el hecho de que los electrones en un átomo no pueden tener cualquier energía, sino que existen niveles energéticos discretos en los cuales los electrones pueden orbitar y realizar saltos cuánticos absorbiendo o emitiendo fotones con energía igual a la diferencia de energías entre los niveles. Todos los tipos de átomos tienen niveles de energía discretos, pero diferente entre cada tipo. El estudio de la luz absorbida o emitida por los átomos y moléculas se conoce como espectroscopía. La espectroscopía permite a los físicos estudiar el tipo de elemento o compuesto de una sustancia en el laboratorio o los elementos presentes en las estrellas más distantes.



Figura 1.9: Dagrama simplificado de la obtención de: a) un espectro de emisión y b) un espectro de absorción de una determinada muestra. (Imagen tomada de https://vecinadelpicasso.wordpress.com/2013/09/23/espectrosde-absorcion-y-emision/).

En la figura 1.9 se muestra la técnica de obtención de los espectros de absorción y emisión. Para el espectro de emisión se excita la muestra mediante temperatura o una diferencia de voltaje hasta que emita radiación. La luz se hace colimar para después descomponerla con un prisma y medirla con un espectrofotómetro. Para el espectro de absorción se ilumina la muestra con luz blanca, la luz transmitida es la que se colima para pasar por el prisma y medirse.

Conclusión

Hemos presentado de forma sucinta los fundamentos teóricos de la mecánica cuántica. Los postulados y resultados de esta teoría serán relacionados en el capítulo II con fenómenos biológicos.

Capítulo 2

Procesos cuánticos en biología

Actualmente, se tiene evidencia que la mecánica cuántica juega un papel crucial en en el funcionamiento de organismos biológicos [13]. Puesto que sus efectos son notorios en rangos moleculares y atómicos, revisamos en este capítulo, algunos aspectos estadísticos relacionados. La mecánica cuántica tiene un rango de aplicación que anotaremos en este capítulo. En un sistema biológico, la complejidad y número de moléculas, tienen que ser tomados en cuenta para acotar las aproximaciones mecánico cuánticas. Por otra parte, se tiene que considerar el carácter estadístico del sistema y su relación con estas aproximaciones. Se menciona brevemente, al final del capítulo, fenómenos de luminiscencia que permitan conectar las ideas del capítulo 3.

2.1. Sistemas cuánticos y sistemas biológicos

No es fácil dar una definición exacta y universal de lo que son los sistemas cuánticos y biológicos por la naturaleza de estos.

La mecánica cuántica tiene en su formalismo matemático un rango de aplicación desde partículas elementales como electrones y fotones hasta los objetos macroscópicos, que son familiares a nuestros sentidos, donde las ecuaciones toman la forma en una primera (y muy buena) aproximación de las ecuaciones de movimiento de la mecánica clásica, según el principio de correspondencia de Bohr. Aunque las ecuaciones de la mecánica cuántica son aplicables a objetos de dimensiones cotidianas, las predicciones que realiza sobre las cantidades "nuevas", propiedades cuánticas como una longitud de onda para la descripción del movimiento de partículas con masa o una energía mínima de absorción de un sistema (cuantización de la energía) son irrelevantes, puesto que los valores son de ordenes de magnitud tan pequeños que los instrumentos no son capaces de detectarlas. Así pues, se puede definir un sistema cuántico como uno en el que los efectos cuánticos como la superposición de estados, los efectos de tunelamiento, etc. son efectos relevantes en la evolución y estado actual del sistema. Estos efectos comienzan a perderse cuando la energía térmica de sistema aumenta, o bien, cuando hay un número grande de partículas interaccionando. Es conveniente entonces definir un sistema cuántico como un sistema compuesto desde una partícula subatómica hasta átomos sencillos. En términos espaciales se trata de sistemas con tamaños de órdenes que van desde ~ 10^{-15} hasta 10^{-10} metros. En el capítulo 3 se revisará la posibilidad de considerar sistemas mucho más grandes, tales como los fotosistemas de las plantas, como sistemas cuánticos [2, 14].

Un sistema biológico se puede considerar como un organismo, una parte de un organismo o un conjunto de organismos vivos (incluso una sección de él). No existe una definición exacta de vida, sin embargo una definición suficiente, para los propósitos de este trabajo, es que los procesos básicos que deben ser realizados por un sistema para que se le considere vivo son: metabolizar energía, crecer, adaptarse al entorno, reproducirse y morir [13]. Esta definición, sin embargo, deja fuera sistemas como los virus que no son capaces de reproducirse por sí mismos. La unidad mínima entonces que puede considerarse viva es la célula.

Existen muchos tipos distintos de células que pueden dividirse en dos grandes grupos: Eucariota y procariota. Las primeras cuentan con un núcleo definido donde guardan el material genético, mientras que en las segundas no cuentan con un núcleo y su material está contenido en el citoplasma. Los tamaños de las células van desde unas micras hasta más de 100 μ m [15]. Así, los sistemas biológicos pueden ir desde 1-2 μ m hasta unos 30-40 metros en el caso de las ballenas; incluso más en algunos gusanos de tierra [16].

Con estas dimensiones, es posible notar que el sistema biológico más pequeño y el rango en el que la mecánica cuántica da paso a la mecánica clásica difieren en 4 o 5 órdenes de magnitud. Sin embargo, la imposibilidad actual de explicar por completo fenómenos como la fotosíntesis e incluso la conciencia mediante argumentos clásicos, deja abierto el camino a especulaciones sobre la habilidad de la biología de mantener estados cuánticos a escalas mayores a las de su rango típico de aplicación e incluso a la posibilidad de efectos desconocidos.

Dado que el sistema biológico de interés para la fotosíntesis, el cloroplasto⁷, se encuentra dentro de la célula en la planta, es conveniente entonces ubicarlo. A continuación, se muestran las imágenes de un corte transversal de una hoja (Figura 2.1) y una representación gráfica de una célula vegetal (Figura 2.2). Las células del mesofilo son las células vegetales que contienen mayor número de cloroplastos y realizan la mayoría del proceso fotosintético [17].

 $^{^7}$ "Organulo fotos
sintético; transforma la energía de la luz solar en energía química" [15]. En el capítulo 3 se revisa el interior de un cloroplas
to.

2.1. SISTEMAS CUÁNTICOS Y SISTEMAS BIOLÓGICOS



Figura 2.1: Corte trasversal de una hoja. Señaladas se encuentran las partes que integran la hoja de una planta. Las células vegetales que intervienen mayormente en la fotosíntesis se encuentran en el mesofilo. (Imagen tomada dehttp://www.botanica.cnba.uba.ar/Pakete/3er/LaPlantas/7777/ LaHoja.html).

La cutícula es el tejido exterior de la hoja que protege a la hoja de la pérdida de agua, en este y las epidermis es dónde se hallan los estomas, los cuales permiten el ingreso CO_2 necesario para el proceso de fotosíntesis, además la salida O_2 como desecho de la fotosíntesis. Los xilemas y floemas sirven para el transporte de agua y nutrientes.

Las células vegetales fotosintéticas, además de en el mesofilo de las hojas, se pueden encontrar en los tallos y frutos inmaduros.

2.1. SISTEMAS CUÁNTICOS Y SISTEMAS BIOLÓGICOS



Figura 2.2: Célula vegetal con sus partes principales señaladas. (Imagen tomada de https://www.unprofesor.com/ciencias-naturales/partes-de-la-celula-vegetal-792.html).

El organulo de mayor interés para este trabajo es el cloroplasto, pues es en estos donde se lleva a cabo el proceso de fotosíntesis. Las mitocondrias son organulos que también generan ATP (adenosín trifosfato).

Como se ha expuesto en esta sección, los sistemas biológicos son sistemas de muchas partículas y donde la temperatura del sistema es relativamente alta por lo que ahora se presentará brevemente la relación entre la física estadística, adecuada para la descripción de procesos en sistemas biológicos y la mecánica cuántica.

2.2. Física estadística y mecánica cuántica

En sistemas dónde la cantidad de átomos y moléculas es de millones, el tratamiento físico aproximado más completo y correcto que se puede realizar es con las herramientas de la física estadística. Desarrollada por J.C. Maxwell y L.E. Boltzmann, con base en la estadística, la combinatoria y la termodinámica clásica [18, 19].

La física estadística clásica parte del hecho de que la materia está compuesta por átomos y que podemos conocer las propiedades macroscópicas de un ensamble o sistema compuesto de gran número N de partículas, cada una con energía ϵ , a partir de una función llamada *función de partición*, definida como

$$Q = \sum_{l} e^{-\beta E_l} \tag{2.1}$$

donde $\beta = \frac{1}{k_BT}$. La ecuación 2.1 permite cuantificar las propiedades termodinámicas del sistema.

Una de sus predicciones más importantes de la física estadística, es el *principio de equipartición de la energía*, el cual dice que la energía promedio asociada a la temperatura para una partícula por cada grado de libertad es

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} k_B T \tag{2.2}$$

Partiendo de estos resultados, a principios del siglo XIX Luis Dulong y Alexis Petit [18] calcularon a partir de la mecánica estadística clásica que el calor específico a volumen constante (ecuación 2.3) para una estructura sólida, debía permanecer constante y con un valor aproximado de $\frac{3}{2}k_BN_a \approx 25$ $\frac{J}{mol*K}$

$$c_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \tag{2.3}$$

Esto es correcto para la mayoría de los sólidos a temperatura ambiente, aunque falla en casos como el del diamante. Con el desarrollo y perfeccionamiento de máquinas térmicas se encontró experimentalmente que en los sistemas a temperaturas cercanas al cero absoluto $c_v \rightarrow 0$.

Albert Einstein utilizó la idea de Nath Bose en la que aplicaba la estadística de Maxwell-Boltzmann a un "gas" de fotones [19]. Einstein hizo un modelo de sólido cristalino en el cual consideró a los átomos como osciladores armónicos cuánticos simples. De este modo, la energía térmica se transmite de manera discreta en paquetes con energía que siguen la ley de Plank $E = h\nu$. La energía promedio del sólido es entonces:

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{n=o}^{\infty} E_n e^{\frac{E_n}{k_B T}}}{\sum_{n=o}^{\infty} e^{\frac{E_n}{k_B T}}} = \frac{\sum_{n=o}^{\infty} nh\nu e^{\frac{nh\nu}{k_B T}}}{\sum_{n=o}^{\infty} e^{\frac{nh\nu}{k_B T}}}$$
(2.4)

que puede reescribierse como

$$\langle E \rangle = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_BT}} - 1} \tag{2.5}$$

considerando solo grados de libertad traslacionales y que el número de osci-

ladores es del orden de N_A La energía interna del sólido será

$$U = \frac{3N_ah\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_bT}}} \tag{2.6}$$

de la ecuación para c_v (ecuación 2.3)

$$c_{v} = 3N_{a}k_{B}\frac{h\nu}{k_{B}T}\frac{e^{\frac{h\nu}{k_{b}T}}}{(e^{\frac{h\nu}{k_{b}T}} - 1)^{2}}$$
(2.7)

El cual tiende a cero cuando $T \rightarrow 0$, como se observa experimentalmente. Además, desarrollando en serie el denominador de c_v y tomando el límite cuando $T \rightarrow \infty$ se obtiene de nuevo la Ley de Dulong y Petit. Así, Einstein dio sustento matemático a la dependencia de la temperatura en el calor específico para temperaturas bajas. El modelo de Peter Debye, en el cual supone los osciladores cuánticos como osciladores acoplados y no independientes entre sí, es un modelo posterior que se ajusta mejor a los datos experimentales. Utilizando los resultados de la mecánica cuántica para partículas en una caja es posible también, como cabría esperar si la teoría funciona, obtener el resultado clásico para la energía promedio por grados de libertad traslacional. Consideremos una caja cúbica de volumen V, arista a y con un número de partículas dentro de ella del orden del número de Avogadro que no chocan entre ellas. La función de partición del sistema es (Ec. 2.1), de aquí

$$E_l = \epsilon_1 + \epsilon_2 + \dots + \epsilon_N \tag{2.8}$$

así:

$$Q = \left(\sum_{l1} e^{-\beta\epsilon_{l1}}\right) \left(\sum_{l2} e^{-\beta\epsilon_{l2}}\right) \dots \left(\sum_{lN} e^{-\beta\epsilon_{lN}}\right).$$
(2.9)

Definiendo

$$q = \sum_{li} e^{-\beta\epsilon_{li}} \tag{2.10}$$

$$Q = q^N \tag{2.11}$$

Cada una de las energías ϵ_{li} corresponde a la energía de una partícula cuántica en una caja, por lo que

$$\epsilon_{li} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2ma^2} (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \tag{2.12}$$

 ${\rm donde}$

$$n_x = 1, 2, 3, ..., \infty$$

 $n_y = 1, 2, 3, ..., \infty$
 $n_z = 1, 2, 3, ..., \infty$.

De esta forma

$$q = \left(\sum_{n=1}^{\infty} e^{-An^2}\right)^3 \tag{2.13}$$

 con

$$A = \frac{\beta \hbar^2 \pi^2}{2ma^2} \tag{2.14}$$

Dado que $A \ll 1$, es posible pasar de la sumatoria en (Ec. 2.13) a una integral

$$\sum_{n=1}^{\infty} e^{-An^2} \to \int_0^{\infty} e^{-An^2} dn = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi}{A}\right)^{1/2}.$$
 (2.15)

Usando (Ec. 2.15) en (Ec. 2.11)

$$Q = \left(\frac{1}{8}\frac{\pi^{3/2}}{A^{3/2}}\right)^N.$$
 (2.16)

Reescribiendo, tenemos

$$Q = \left(\frac{1}{8} \frac{\pi^{3/2}}{C^{3/2}}\right)^N \left(\frac{1}{k_B \beta}\right)^{3N/2} V^N$$
(2.17)

 con

$$C = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2k_B m} \tag{2.18}$$

A partir de la función de partición calculada, la energía interna o promedio se calcula mediante

$$\langle E \rangle = \frac{\partial Ln(Q)}{\partial \beta} = \frac{3}{2} \frac{N}{\beta} = \frac{3}{2} N k_b T.$$
 (2.19)

Cómo estos, se pueden encontrar otros ejemplos en dónde a partir de argumentos estadísticos y cuánticos, se deducen los resultados a los obtenidos por la física estadística clásica, dando además resultados no predichos por la teoría clásica y en mejor concordancia con los experimentos.

2.3. La influencia de la energía térmica

En los sistemas cuánticos puros, el interaccionar con sus alrededores lleva a la decoherencia del estado del sistema. La coherencia de un estado cuántico es la superposición en sus estados posibles; cuando los estados están en fase se dice que existe coherencia. La energía térmica destruye la coherencia en un tiempo tan corto, que para muchos físicos ningún proceso biológico puede tener sustento en la teoría cuántica sin que esta se vea reducida a la química y física clásica. Sin embargo, se ha encontrado que la eficiencia de las plantas en la conversión de la energía electromagnética de los fotones en energía electroquímica, puede tener su origen en la coherencia cuántica que permite el transporte de energía en los centros de reacción aprovechando con alta eficiencia la energía depositada por los fotones [20–22].

2.4. Estados vibracionales

Para átomos individuales y cuerpos con dimensiones del orden de 10^{-6} m o menores, las propiedades termodinámicas no dependen de la forma del sistema. Es este caso solo existen grados de libertad traslacionales que contribuyen cada uno a la energía interna $U = \langle E \rangle \operatorname{con} \frac{1}{2}k_BT$ por cada uno de los tres grados de libertad traslacionales del espacio tridimensional. Los mismos tres grados de libertad se encuentran en moléculas con dos o más átomos, pero para este caso hay que considerar aquellos internos de la molécula; los vibracionales y rotacionales. La función de partición queda entonces modificada y por ende las propiedades termodinámicas que se obtienen a partir de ella como la energía interna o promedio, la entropía, etc.

Para estudiar la contribución de los grados de libertad vibracionales (Figura 2.3) se comienza considerando de nuevo una caja de volumen V y con un numero de partículas dentro de ella del orden del número de Avogadro que no chocan entre entre sí.



Figura 2.3: Representación gráfica de distintos grados de libertad vibracionales en una molécula triatómica.

En este caso la energía de cada partícula se puede escribir como:

$$\epsilon_k = \epsilon_{tr} + \epsilon_{vib}.\tag{2.20}$$

Con lo que

$$q = \left(\sum_{k} e^{-\beta\epsilon_k}\right) \left(\sum_{k} e^{-\beta\epsilon_k}\right) = q_{tr}q_{vib}.$$
 (2.21)

2.4. ESTADOS VIBRACIONALES

Calculando la energía promedio tenemos que

$$\langle E \rangle = -N \frac{\partial (q_{tr} q_{vib})}{\partial \beta} = -\frac{3}{2} N k_b T - N \frac{\partial (q_{vib})}{\partial \beta}.$$
 (2.22)

Sí consideramos la energía vibracional de cada oscilador como la correspondiente a un oscilador armónico cuántico

$$\epsilon_n = \hbar \omega (n + \frac{1}{2}), \qquad n = 0, 1, 2, ..., \infty$$
 (2.23)

$$q_{vib} = e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}} \sum_{n=0}^{\infty} \left(e^{-\beta\hbar\omega}\right)^n \tag{2.24}$$

El segundo término de la derecha resulta ser una serie geométrica, por tanto

$$\sum_{n=0}^{\infty} \left(e^{-\beta\hbar\omega} \right)^n = \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}.$$
(2.25)

Sustituyendo en la ecuación (2.24) y multiplicando en el numerador y denominador por $e^{\frac{\beta \hbar \omega}{2}}$ se obtiene

$$q_{vib} = \frac{1}{e^{\frac{\beta\hbar\omega}{2}} - e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}} = \frac{1/2}{\operatorname{senh}(\frac{\beta\hbar\omega}{2})}$$
(2.26)

Así, la función de partición Q_{vib} es

$$Q_{vib} = \left(\frac{1/2}{\operatorname{senh}(\frac{\beta\hbar\omega}{2})}\right)^{N}.$$
(2.27)

La energía promedio asociada al movimiento vibracional de las moléculas

queda entonces

$$\langle E_{vib} \rangle = -N \frac{\partial \left(\ln \frac{1}{2} - \ln \operatorname{senh} \frac{\beta \hbar \omega}{2} \right)}{\partial \beta}.$$
 (2.28)

$$\langle E_{vib} \rangle = N \frac{\hbar \omega}{2}$$
 (2.29)

En la Figura 2.4 se puede apreciar como se ve afectado un nivel energético al tomar en cuenta los grados de libertad vibracionales.



Figura 2.4: La función en negro representa al estado electrónico fundamental. El eje horizontal la distancia internuclear. Las barras horizontales los estados vibracionales permitidos, separados a una distancia regular siguiendo la ecuación (2.23). (Imagen tomada de http://la-mecanica-cuantica. blogspot.mx/2009/08/oscilador-armonico-simple-solucion_11.html).

La hipótesis de que los enlaces moleculares funcionan como osciladores armónicos simples, no es del todo correcta. Existen aproximaciones más apegadas al experimento cómo la del potencial de Philip Morse (Figura 2.5) en donde se considera que el oscilador es inarmónico y se toma en cuenta la existencia de una energía de disociación De que rompe el enlace [23].



Figura 2.5: Comparación del potencial de oscilador armónico (verde) y el potencial de Morse (azul). (Imagen editada y tomada de [23]).

2.5. Fotoluminiscencia

El fenómeno de la fotoluminiscencia consiste en la emisión de luz visible por parte de ciertos átomos y moléculas después de ser estimulados por la absorción de radiación electromagnética de mayor frecuencia, como luz ultravioleta con longitud de onda $\lambda \approx 400$ nm. Esto excita a los electrones llevándolos a niveles de energía más alta para posteriormente regresar a su estado original. La longitud de onda emitida es más grande debido a que parte de energía se pierde por el efecto disipativo del calor [24]. Esta diferencia de longitudes de onda es conocido como *corrimiento de Stokes*.

Es posible distinguir dos tipos de fotoluminiscencia en función del tiempo que les toma a los sistemas emitir su luz, después de que estos absorben la radiación incidente. Ambas se pueden representar convenientemente en diagramas conocidos como *Diagramas de Jablonski* (Figura 2.7) en los que se muestran los distintos niveles energéticos por los que para el electrón desde la absorción del fotón incidente hasta la emisión del fotón por fluorescencia o fosforescencia.

2.5. FOTOLUMINISCENCIA



Figura 2.6: Diagrama de Jablonski donde se muestran los distintos procesos que ocurren en los procesos de fluorescencia y fosforescencia. (Imagen editada y tomada de la referencia [24]).



Figura 2.7: "Los estados singlete y triplete se definen por el 'espín" de los electrones externos en un átomo o molécula. En este diagrama las flechas representan el eje de giro. Si los espines son antiparalelos, la molécula esta en un estado singlete; Si son paralelos esta en un estado triplete. El estado de doblete requiere un electrón sin apareamiento. "Singlete", "doblete" y "triplete" hacen referencia al numero de formas en que los electrones pueden orientarse con respecto a un campo magnetico" [24]. (Imagen adaptada de la referencia [24]).

2.5.1. Fluorescencia

El fenómeno comienza con la absorción de un fotón por un electrón en un estado fundamental doblete⁸ S_0 a estados vibracionales de estados excitados singletes⁹ como el S_1 o S_2 , que se representa por la flecha de color azul en la figura 2.7. El tiempo que va desde la absorción hasta la excitación es del orden de 10^{-15} s. Después, mediante un proceso no radiativo, representado por las flechas amarillas en el electrón, cae a niveles vibracionales menos energéticos disipando energía en forma de calor, proceso que ocurre en un tiempo de 10^{-12} s, conocido como relajación vibracional. Si el electrón pasa de un estado

⁸Estado cuántico en el cuál el espín de un fermión o átomo puede tener los valores S=1/2 o S=-1/2 indistintamente.

⁹Estados entrelazados de dos o más fermiones con espín total S=0.

vibracional de un estado excitado a otro de un estado electrónico más bajo se conoce como conversión interna y en este caso tampoco existe emisión de luz. Por último, ocurre la emisión de fluorescencia cuando el electrón pasa de niveles electrónicos excitados a otros con menor energía. Este último proceso ocurre en un tiempo de 10^{-9} s por lo que parece instantáneo el cese de luz cuando se retira la fuente de luz ultravioleta, característica que lo diferencia de la fosforescencia.

2.5.2. Fosforescencia

La fosforescencia comienza de la misma manera, sin embargo mientras el electrón se relaja por la disipación no radiativa (relajación vibracional y conversión interna), ocurre un cruce intersistema. El cruce intersistema es el paso del electrón a un estado triplete¹⁰ T_1 . Los tiempos de emisión van desde 10^{-9} s hasta varias horas. Por lo que una vez retirada la fuente, el sistema continuará iluminando por un tiempo. Las longitudes de onda emitidas en la fosforescencia son más largas que en la fluorescencia.

Conclusión

En este capítulo, se presentaron detalles de la relación entre la mecánica cuántica y la física estadística. El análisis de la influencia de la temperatura en el sistema, la existencia de estados vibracionales, así como la comprensión de

 $^{^{10}}$ Estado cuántico con espín total S=1.

2.5. FOTOLUMINISCENCIA

los fenómenos de fluorescencia y fosforescencia, serán de ayuda para entender los aspectos mecánico cuánticos de la fotosíntesis.

Capítulo 3

Fotosíntesis y mecánica cuántica

3.1. Radiación y energía en hojas de plantas

Una parte de la radiación electromagnética que llega a las plantas desde el sol (o de una fuente artificial) se absorbe y otra se refleja o transmite al igual que en todos los objetos físicos. El color y el proceso fotosintético provienen de la absorción de ciertas longitudes de onda de la parte visible del espectro $(\lambda \approx 380 - 750 \text{ nm})$ por distintas moléculas denominadas pigmentos. Entre estos pigmentos se encuentras las clorofilas (Figura 3.1) que absorben longitudes de onda violetas, azules y rojizas por lo que presentan un color verdoso. Las clorofilas se encuentran en mayor cantidad que otros pigmentos en las hojas y tallos de las plantas, por lo que éstas son las que le dan el color verde

característico (en flores o frutos maduros esto cambia). Los demás pigmentos involucrados en la fotosíntesis (como los carotenos) se conocen como pigmentos accesorio y se utilizan tanto para ampliar el rango de longitudes de onda que pueden ser utilizados en la fotosíntesis como para proteger a las clorofilas de posibles daños (Figura 3.2).



Figura 3.1: Composición química de las clorofilas a y b. El anillo con magnesio en el centro es la parte de la clorofila que absorbe la luz. (Imagen tomada de http://portalacademico.cch.unam.mx/alumno/biologia1/unidad2/ fotosintesis/aspectosGenerales).



Figura 3.2: Espectro de absorción de distintos pigmentos. (Imagen tomada de http://www.euita.upv.es/varios/biologia/temas/tema_11.htm).

La clorofila es una molécula fluorescente que al ser aislada del cloroplasto en un laboratorio, emite radiación electromagnética en el rojo del espectro visible bajo presencia de radiación ultravioleta. La fluorescencia se puede presentar también en los cloroplastos, pero esta es muy poca en comparación a los otros procesos de desexcitación fotosintéticos debido al acoplamiento de las clorofilas entre ellas y otras moléculas de los fotosistemas.

3.2. Explicación química de la fotosíntesis

La fotosíntesis un proceso mediante el cual organismos de los reinos plantae, protista, bacteria e incluso animalia generan su propio alimento mediante la transformación de energía electromagnética en energía química. Existen a saber dos tipos distintos de fotosíntesis: oxigénica y anoxigénica. Como sus nombres lo sugieren estas se diferencian en el elemento que se desecha en el proceso, la primera libera oxígeno como subproducto puesto que el dador de electrones es el agua (H₂O), mientras que la segunda libera azufre ya que en este caso que el dador de electrones en este caso es el sulfuro de hidrógeno (H₂S). Para este caso nos interesa analizar el caso de la fotosíntesis oxigénica de una planta típica. El proceso de la fotosíntesis tiene lugar en los organulos de las células vegetales llamados cloroplastos (Figura 3.3) [15, 17].



Figura 3.3: Representación gráfica de un cloroplasto con sus partes principales señaladas. Los cloroplastos tienen un tamaño aproximado de 4 μ m de diámetro por 7 μ m de largo y en cada célula hay al rededor de 40 de estos organulos. (Imagen tomada de https://www.biografiasyvidas.com/tema/ fotosintesis.htm).

El cloroplasto se compone de una membrana exterior que lo rodea, una mem-

brana interior separada de la exterior por un pequeño espacio conocido como espacio intermebranal, dentro se encuentra un líquido llamado estroma el cual contiene ADN, ribosomas y otras enzimas. En el estroma se encuentra otro sistema de membranas en forma de disco llamados tilacoides que a su vez se apilan en grupos conocidos como grana. El proceso de fotosíntesis se realiza en dos fases. La primera etapa conocida como fase lumínica se lleva a cabo en las membranas de los tilacoides y su función es producir moléculas de adenosín trifosfato (ATP) y nicotinamida adenina dinucleótido fosfato reducida (NADPH) a partir de la captación de luz. La segunda fase conocida como fase oscura sucede en el estroma donde se utilizan las moléculas sintetizadas en la primera etapa y el CO_2 absorbido por los estomas desde la atmosfera para sintetizar azucares que utiliza la planta para sobrevivir mediante el ciclo de Calvin, el cual se revisa brevemente más adelante. En la membrana del tilacoide (Figura 3.4), además de los fosfolípidos¹¹ que la componen, se encuentran distintas moléculas y complejos moleculares que realizan la absorción de luz, el transporte de electrones y la síntesis de las moléculas de ATP^{12} y NADPH.

¹¹Moléculas compuestas de una cabeza hidrofílica y colas hidrofóbicas.

 $^{^{12}{\}rm Molécula}$ altamente energética. Almacena la energía necesaria para desencadenar reacciones químicas.



Figura 3.4: Membrana de un tilacoide con las partes principales señaladas. (Imagen tomada de https://es.wikipedia.org/wiki/Tilacoide).

La absorción de luz se lleva a cabo en los complejos moleculares conocidos como fotosistema I (FSI) y fotosistema II (FSII). En cada fotosistema se concentran moléculas llamadas pigmentos entre los cuales se encuentran los llamados carotenoides, ficobilinas, las clorofilas a y clorofilas b que forman el centro de reacción y los complejos antena que lo rodean.

La fase lumínica inicia en el fotosistema II donde los pigmentos antena absorben luz y son excitados. La energía pasa de molécula a molécula mediante un proceso de resonancia hasta llegar al centro de reacción compuesto de dos moléculas de clorofila a denominado P680 por tener un máximo de absorción a una longitud de onda de 680 nm. El centro de reacción se oxida pasando dos electrones (uno por clorofila a) a una cadena trasportadora de electrones hasta el fotosistema I. Los electrones cedidos por el centro de reacción son de inmediato recuperados por la fotólisis del agua, proceso mediante el cual una

molécula de agua es separada en un átomo de oxígeno, que posteriormente se unirá con otro para formar O_2 el cual es desechado a la atmosfera. De la fotolisis se obtienen también dos protones por molécula de agua los cuales se almacenan en el interior del tilacoide donde serán utilizados más tarde para la producción de ATP. La cadena transportadora de electrones comienza con los electrones excitados del P680 pasando primero a una molécula conocida como plastiquinona (PQ). La molécula de PQ se reduce con dos electrones cedidos del PSII y adquiere además dos protones provenientes del estroma pasando a ser PQH₂. Esta molécula se difunde a través de la bicapa lipídica de la membrana acercándose a otro complejo molecular conocido como citocromo b_6f . En el citocromo los electrones de la molécula de PQH₂ pasan a través de unas reacciones redox hacia otra molécula transportadora llamada plastocianina. La molécula de PQ vuelve a su estado original y regresa para comenzar el trasporte de nuevo. Los dos protones de la PQH_2 pasan al interior del tilacoide y otros dos más son bombeados hacia el interior por el citocromo junto con los provenientes de la fotolisis del agua. La plastocianina hace de dador de electrones para el FSI que al igual que el FSII está compuesto de un complejo antena y un centro de reacción que se compone también de dos moléculas de clorofila a con la diferencia que estas tienen un pico de absorción en 700 nm por lo que se lo denomina P700. Las clorofilas P700 difieren de las P680 solo por las moléculas que las rodean. Los electrones del P700 se transfieren a su aceptor primario, una molécula de ferredoxina. Una enzima denominada NADP⁺ reductasa transfiere dos electrones desde la ferredoxina hasta una molécula de NADP⁺ para obtener NADPH que es uno de dos productos principales de la fase luminosa que actuará como reductor en el ciclo de Calvin. Este es el final del transporte de electrones conocido como flujo acíclico, sin embargo, una parte los electrones que llegan a la ferredoxina no son recogidos por la NADP⁺ reductasa y son transportados hasta el citocromo generando un gradiente de protones hacia el interior del tilacoide aumentando la cantidad de protones en este. La acumulación de protones dentro del tilacoide fluye hacia afuera a traves de un motor molecular conocidos como ATP sintasa (Figura 3.5). A este proceso de síntesis de ATP se le conoce como fotofosforilación.



Figura 3.5: ATP sintasa con sus subunidades señaladas. (Imagen editada, tomada de http://fisiolvegetal.blogspot.mx/2012/11/fotosistemas-y-reacciones-luminosas-de.html).

El flujo de protones produce una rotación de las subunidades c mediante interacciones electrostáticas debidas a ionizaciones que a su vez hacen girar la subunidad γ . Las subunidades β son que catalizan al ATP. Cada motor cuenta con tres subunidades β que aunque son idénticas, adoptan tres dis-
tintas conformaciones al interaccionar con distintas partes de la subunidad γ mientras esta gira (Figura 3.6).



Figura 3.6: Diagrama de las tres conformaciones de la subunidad β O,T y L. (Imagen editada, tomada de http://cienciasdejoseleg.blogspot.mx/2013/08/mecanismo-de-enlace-y-cambio-para-la.html).

En la conformación O se puede tanto unir una molécula de adenosín difostato (ADP) y un fosfato inorgánico (P_i) o bien desprenderse la molécula de ATP sintetizada. La conformación L aprieta el ADP y el P_i lo suficiente para que no se desprenda por si solo. En la conformación T se cataliza el ATP quedando unido fuertemente a la subunidad β que regresa a la conformación O.

Con el ATP y NADPH sintetizados comienza en el estroma la fase oscura durante la cual la luz ya no es necesaria de forma directa. En ciclo de Calvin (Figura 3.7) se obtiene un azúcar de tres carbonos llamada gliceraldehído-3-fosfato (G3P) a partir de ribulosa bisfosfato (RuBP) un azúcar de cinco carbonos.



"Vina parte del glicuraldefilito-fostato continúa en el cicla, otra sale de él y se transforma en glúcides

Figura 3.7: Ciclo de Calvin. (Imagen tomada de https://sensiseeds.com/ es/blog/la-fotosintesis-fase-oscura).

El ciclo comienza con una molécula de RuBP que mediante una encima catalizadora llamada RuBisCO se combina con una molécula de CO_2 . El resultado es una molécula inestable que rápidamente se parte en dos moléculas de fosfoglicerato. Cada una de estas dos moléculas recibe un grupo fosfato del ATP convietiendose en difosfoglicerato y el ATP en ADP que será reutilizado en la fase luminosa de nuevo. El NADPH se utiliza para reducir el difosfoglicerato en G3P obteniendo de nuevo NADP y un fosfato inorgánico. Por cada tres moléculas de RuBP se obtienen seis de G3P de las cuales solo una sale del ciclo para ser convertida después por la planta en otros azucares como glucosa, fructuosa u otros compuestos orgánicos. Los otros cinco G3P continúan en el ciclo donde tres moléculas de ATP son utilizadas en varias reacciones para reestablecer tres RuBP y continuar el ciclo. Algunas de las plantas originarias de climas áridos no llevan a cabo el ciclo de Calvin en las células del mesofilo, sino en las del has vascular. Además, realizan un paso extra en las células del mesofilo conocido como vía de los cuatro carbonos (C4), durante el cual unas enzimas llamadas PEP carboxilasa unen CO_2 a moléculas de fosfoenol piruvato (PEP) formando un compuesto de cuatro carbonos llamado oxalacetato que se transforma en otro compuesto llamado malato. El malato pasa a las células del has vascular donde libera un CO_2 y se convierte en piruvato que regresa a una célula del mesofilo para convertirse de nuevo en PEP. A las plantas que realizan este proceso se les conoce como plantas C4. Otras plantas que viven en climas áridos realizan el proceso de la vía de los cuatro carbonos y el del ciclo de Calvin en las células mesofilas, con la diferencia que realizan el primer proceso durante la noche y el segundo durante el día. A estas últimas se les conoce como plantas CAM, iniciales en inglés de *metabolismo del ácido crasuláceo*. A las plantas que no realizan el proceso de la vía C4 se les conoce como plantas C3 y corresponden a la mayoría de las especies de plantas en el mundo [15, 17].

3.3. Explicación física de la fotosíntesis

Los científicos han buscado desde hace mucho tiempo una explicación para la alta efectividad del transporte de energía en la fotosíntesis. Los sistemas fotosintéticos serían muy ineficientes si la energía colectada por los pigmentos antena llegase hasta el centro de reacción pasando de molécula en molécula al azar. La energía parece canalizarse hacia los centros de reacción y llega hasta estos no por medio de fotones transmitidos entre las moléculas, ni por reacciones redox, sino por perturbaciones electrónicas transmitidas en forma de excitones (par electrón-hueco). Los excitones pueden modelarse como átomos hidrogenoides y propagarse como cualquier otra partícula cuántica podría hacerlo; es decir, bajo condiciones adecuadas podrían generar estados coherentes que le permitan a estos computar cual es el camino más eficiente de entre todos los posibles. Se ha encontrado evidencia de estados coherentes entre los excitones en distintos experimentos realizados sobre los sistemas fotosintéticos de distintas bacterias a bajas temperaturas ($\sim 70-200$ K) lo que aumenta la especulación de que a temperatura ambiente ($\sim 295 \text{ K}$) de algún modo también la coherencia esté presente y sea lo que permite la alta eficacia en el transporte de energía. Una posible explicación para la coherencia a temperatura ambiente es que las fluctuaciones térmicas mejoren la eficiencia al "empujar" levemente a los exitones que pudieran quedar atrapados por alguna molécula para permitirle migrar hacia otra molécula sin que ocurra la decoherencia [20]. También campos electromagnéticos en las cercanías de los fotosistemas podrían colapsar la función de onda de la ecuación 3.1 descartando o reforzando posibles caminos para dirigir la energía directamente al centro de reacción [25].

3.3.1. Eficiencia de conversión energética

El proceso de la fotosíntesis usa diferentes longitudes de onda de la energía radiante. Para cada una de ellas, se tiene una eficiencia energética diferente. La conversión energética de la luz en los azucares finales del proceso de fotosíntesis ocurre en distintos pasos como ya se vio (absorción de luz \rightarrow centro de reacción \rightarrow cadena trasportadora de electrones...) y en cada paso la eficiencia de la conversión puede ser diferente, pues en cada paso hay distintas formas en las que la energía puede disiparse (Figura 3.8). El paso de interés principal para este trabajo es el que ocurre durante la recolección de fotones por las moléculas antena y la energía es transportada hasta el centro de reacción del fotosistema, pues es en este donde se encuentra la posibilidad de que actúen efectos cuánticos. Para cuantificar las pérdidas energéticas y obtener una idea de la eficiencia de total o parcial del proceso fotosintético es necesario analizar primero el espectro solar, pues es este (una parte de él) el que lo impulsa en primer lugar.

El Sol emite a la Tierra ~ 4×10^{20} J de energía por hora, la intensidad o espectro de la energía solar se rige por el comportamiento de un cuerpo negro estudiado en el capitulo I. La forma de este viene dada por la ecuación 1.12. Este es el espectro es el que llega a la Tierra, sin embargo, parte de este es absorbido en la atmósfera por distintos gases y además no todas las longitudes de onda que llegan a la planta son aprovechadas para la fotosíntesis. El porcentaje de la energía incidente del Sol que se encuentra dentro de las longitudes de onda fotosintéticamente activas (400-740 nm) es solo del 48.7%, longitudes de onda más cortas dañan a la planta y longitudes más largas no tienen la energía suficiente para iniciar el proceso. Parte de la radiación es reflejada también dándole a la hoja su característico color verde con lo que alrededor del 10% de la radiación fotosintéticamente activa (RFA) es reflejada. La relajación de las moléculas del pigmento por vías como el calor (mayormente) o fluorescencia (mínimamente) conlleva también una pérdida de energía inevitable, la energía necesaria para impulsar la oxidación de la molécula P680 del PSII calculada a partir de la ecuación 1.9 es de 2.91×10^{-19} J, y por mol sería de alrededor de 175,698 J. La energía para impulsar la oxidación de la molécula P700 del PSI por mol es de aproximadamente 170,678 J. Tomando en consideración que un mol de fotones de RFA tiene como media una energía de 209,694 J, la pérdida de energía entre la absorción de fotones y la oxidación es de aproximadamente 36,416 J. Durante el ciclo de Calvin también hay perdidas energéticas, en las plantas C3 se necesitan 3 moléculas de ATP y 2 de NADPH para el acople de un carbono del CO_2 a la molécula RuBP. La energía de ocho fotones rojos en necesaria para sintetizar dos NADPH y fijar un carbono. La energía de 8 moles de estos fotones es $\sim 136,542$ kJ, mientras que el carbono fijado aporta por mol una energía de 477 kJ, por lo que alrededor de 24.6 % de la energía de la radiación incidente original se pierde. Además, otros procesos como la fotorespiración y la respiración que ocurren en otros orgánulos de la célula también producen pérdidas energéticas, la primera depende de la temperatura y concentración de CO_2 en la atmosfera, para una temperatura de 30°C y una concentración 380 ppm la pérdida es de un 6.1 % de la energía de la radiación incidente. En la respiración se pierde un 1.9 % de esta energía aproximadamente. Esto nos deja con una eficiencia teórica de solo el 4.6 % en la conversión de energía solar en la energía química de los productos de la fotosíntesis (biomasa) de las plantas C3 a una temperatura de 30°C. En el caso de las plantas C4 la eficiencia teórica máxima es del 6 % [26].



Figura 3.8: Imagen que muestra los tipos de pérdidas y las cantidades asociadas a cada una de ellas para radiación incidente de 1000 kJ. (Imagen modificada y tomada de [26]).

La eficiencia máxima de la fotosíntesis en la conversión de energía del Sol en biomasa es menor al 10 %, lo que a primera vista parece demasiado poco para un proceso al que se dice debe su alta eficacia a los fenómenos cuánticos; Sin embargo, como ya se mencionó es en el proceso de recolección de fotones por los pigmentos antena y la posterior canalización de esa energía hacía las moléculas de clorofila del centro de carga lo que alcanza una eficacia del 90 % o más.

Se puede representar la superposición de los estados base $|\psi_g\rangle$ y exitado $|\psi_e\rangle$ soluciones de la ecuación 1.5, con energías E_g y E_e respectivamente.

Entre los componentes del estado excitado y del estado de tierra, ninguna observable será dependiente del tiempo porque cada elemento del conjunto está en un estado independiente del tiempo. En contraste, un conjunto que consta de estados de superposición uniforme será dependiente del tiempo. Es decir, la función de onda para cada miembro del conjunto homogéneo viene dada por

$$|\Psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{\frac{-iE_g t}{\hbar}} |\psi_e\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} e^{\frac{-iE_e t}{\hbar}} |\psi_g\rangle \tag{3.1}$$

Cada contribución hamiltoniana de este estado de superposición evoluciona a una velocidad diferente. Para los operadores que no conmutan con el hamiltoniano, como el operador dipolo responsable de las señales espectroscópicas ópticas, los observables oscilarán en el tiempo con frecuencia, $\omega_{eg} = E_e - E_g$. Esta fase es una característica única de la mecánica cuántica que se sigue directamente de la ecuación de Schödinger tiempo dependiente [22]. La evidencia experimental de dicha oscilación en el espectro sería una comprobación directa de coherencia cuántica.

3.3.2. Efecto túnel en el proceso de fotosíntesis

Se ha sabido por años que existe tunelamiento de protones en las reacciones catalíticas de algunas enzimas, donde estos pasan entre los potenciales existentes entre las moléculas mediante este efecto [27].

J.J. Hopfield desarrolló un modelo teórico sobre tunelamiento en moléculas del complejo citocromo, donde el acoplamiento de estados vibracionales en las moléculas individuales sería responsables de efectuar un tunelamiento a alta temperatura. En su trabajo [28], Hopfield compara los resultados teóricos que obtuvo sobre los efectos en el espectro con datos sobre transferencia electrónica en los citocromos de bacterias fotosintéticas Chromatium y Rhodobacter sphaeroides. Hopfiel calculó en 1974 el ritmo o velocidad de transferencia de un electrón entre dos estados separados espacialmente φ_a y φ_b (ecuación 3.2), con energías E_a y E_b respectivamente. Los estados del electrón están descritos por las funciones φ_a y φ_b (Figura 3.9).

$$\left\langle \varphi_{a}\right|\hat{W}\left|\varphi_{b}\right\rangle = \frac{\sqrt{2\pi}}{\hbar\sigma}\left|\left\langle \varphi_{a}\right|\hat{R}\left|\varphi_{b}\right\rangle\right|^{2}e^{-\frac{\left(E_{a}-E_{b}-\Delta\right)^{2}}{2\sigma^{2}}}$$
(3.2)

donde \hat{R} se conoce como operador de tunelamiento, E_a es la energía del estado a, E es la energía total del electrón, Δ es una función que representa las energías de los modos vibracionales de los estados φ_a y φ_b y σ una función que expresa la dependencia en la temperatura. La ecuación es valida en temperaturas altas donde surge un efecto que Hopfield llama *efecto de activación térmica*, el cual hace resonar por fluctuaciones térmicas a bajas temperaturas la ecuación es válida para $E_a > E_b + k_B T_a$



Figura 3.9: Las funciones de onda φ_a y φ_b , separadas una distancia R, con extremos exponencialmente decadentes que se superponen débilmente (Traslape). Se omite el detalle irrelevante cerca de los centros de función de onda. (Texto e Imagen editados y tomados de [28]).

"En el cálculo de la velocidad de transferencia de excitación, las vibraciones inter e intramoleculares de los átomos juegan un papel esencial al dar un ancho de energía a estados que de otro modo serían infinitamente agudos" [28].

El modelo predice una energía de activación para una molécula en el citocromo c es de 0.14 eV por sobre su banda de conducción la cual determina las distancias posibles para el tunelamiento ($\sim 8 \text{ Å}$), sin embargo, experimentalmente electrones en un cuarto a una temperatura tal que su energía sea ~ 0.14 eV por encima de la banda de conducción estarían en su mayoría ionizados. Aun así, resulta probable el tunelamiento entre moléculas con potencial de oxidación similares.

En 1977 Potasek y Hopfield publicaron un artículo donde reportaron evidencias de tunelamiento activado por acomplamiento vibracional en forma de una pequeña banda de absorción de carga [3]. La absorción de la carga en un complejo c produce una variación en su espectro de absorción que pudo ser medido. Las mediciones sobre este espectro concuerdan con las predicciones hechas a partir de la idea de que el efecto es causado por el tunelamiento impulsado por el acople de estados vibracionales entre moléculas. El modelo limita la transferencia de electrones de origen biológico a distancias muy cortas.

Hopfield dice "Por defecto, nuestras mediciones de las intensidades de transferencia de electrones fotoinducidas sugieren la de una banda de transferencia de carga de tipo Hopfield en el infrarrojo cercano con la concomitante conclusión de que el mecanismo de transferencia es en este caso el tunel de electrones acoplado vibracionalmente" [3].

Se puede pensar entonces que solo es cuestión de tiempo o cuestión de desarrollar algún nuevo experimento que permita que los efectos cuánticos sean detectados y sea confirmada su relevancia en procesos de trascendencia biológica.

3.4. Proceso FRET en fotosíntesis

El acrónimo FRET se entiende como "Förster's resonance energy transfer", que puede traducirse al español como "transferencia de energía por resonancia Förster". El término se aplica cuando una molécula excitada por radiación, transfiere sin radiar, su energía a un cromóforo que la toma a su vez para fluorecer [29]. Este proceso de acuerdo a Förster, solo se da si los estados excitados del donador y el aceptor se encuentran en resonancia. Así, la resonancia de estados excitados es la condición que se impone para que el mecanismo de transferencia energética sea eficiente. En concordancia con el proceso de esta transferencia de energía en la fotosíntesis, la radiación electromagnética proveniente del Sol y absorbida por la planta, "se transforma en un primer paso en excitaciones electrónicas, en una serie de pasos hasta el centro de la reacción fotosintética, donde es usada para producir una transferencia de carga y generar un potencial electrostático. Luego, este potencial es usado en varias reacciones químicas que llevan a la síntesis de ATP" [29]. Así, FRET es necesario en varias escalas del proceso de la fotosíntesis para eficientar la energía absorbida hasta alrededor de un 95%.

Por otra parte, una cuestión que permanece abierta hasta el presente es como la célula, compuesta de materia blanda, puede aprovechar las fluctuaciones térmicas para inducir estados cuánticos que permitan el proceso de FRET.

Conclusiones y perspectivas

Se ha revisado la literatura científica que habla sobre fenómenos cuánticos en biología. Encontramos entre ellos, la fluorescencia, el entrelazamiento cuántico, el tunelamiento, el procesamiento y almacenamiento de información cuántica, los cuales parecen manifestarse en la fotosíntesis, el almacenamiento de información neuronal, las mutaciones de ADN e incluso en un nuevo "sentido" en las aves para la detección campos magnéticos.

Cada uno de estos fenómenos es bastante amplio y requiere una revisión exhaustiva. Incluso el fenómeno de la fotosíntesis tratado en este texto, consideramos que requiere analizarse más a fondo. Cada uno de los pasos involucrados en la fotosíntesis pudiera contener detalles importantes respecto a algún comportamiento cuántico. Como hemos mencionado, en la fotosíntesis, de acuerdo a la literatura revisada, entra el efecto túnel, la comunicación entre proteínas vía FRET y por consiguiente el posible entrelazamiento cuántico.

La conclusión de esta tesis es que los efectos cuánticos, aún cuando son difíciles de visualizar en sistemas biológicos, están presentes e influencian la transmisión de señales, la respuesta de biomoléculas como proteínas y péptidos¹³, la liberación de radiación electromagnética en reacciones químicas, etc. En particular, la fotosíntesis, muestra que la mecánica cuántica está presente en los sistemas biológicos permitiendo un alto grado de eficiencia en el aprovechamiento de la energía. Este aprovechamiento, de ser entendido y reproducido artificialmente en un laboratorio, permitiría terminar con nuestra dependencia hacia los combustibles fósiles, generando energía limpia a partir del desarrollo de nuevas celdas solares.

Perspectivas

Este trabajo de tesis permite una revisión de los fenómenos antes mencionados. Por una parte, analizar la absorción y emisión de luz en diferentes sistemas biológicos puede ser interesante tanto para biólogos como para físicos o estudiantes en disciplinas afines.

De igual manera, puede realizarse un trabajo teórico sobre el entrelazamiento cuántico, su veracidad y aplicabilidad a diferentes fenómenos en biología. Esta aplicabilidad, se puede extrapolar a la simulación computacional para el monitoreo de señales generadas por sensores, por ejemplo.

De gran importancia también, es un posible estudio del concepto de conciencia desde el punto de vista mecánico cuántico. La frase "conócete a ti mismo" sigue vigente y aún cuando la ciencia ha permitido conocer mucho del com-

¹³Macromoléculas escenciales para el correcto funcionamiento del organismo.

portamiento de la materia inanimada como la viviente, todavía ignoramos que es la conciencia desde una visión científica.

Bibliografía

- Becker W. M., Kleinsmith L. J. and Hardin J. (2007) El mundo de la célula. PEARSON ED.
- [2] Feynman R., Leighton R. y Sands M. (1971). Física Volumen III: Mecánica cuántica. Panamá: Fondo Educativo Interamericano.
- [3] Potasek, M. J. y Hopfield, J. J. (1977). Experimental test of the vibronically coupled tunneling description of biological electron transfer. Proceedings of the National Academy of Sciences, 74:229-233.
- [4] Ishizaki A. y Fleming G. (2010). Quantum superpositions in photosynthetic light harvesting: delocalization and entanglement. New Journal of Physics, 12:055004
- [5] Schrödinger E. (2015). ¿Qué es la vida?. España: Tusquets Editores.
- [6] Jordan P. (1954). La biología cuántica. España: Seix Barral.
- [7] De la Peña, Luis. (2006). Introducción a la mecánica cuántica (3^a Edición). México: Fondo de cultura económica, UNAM.

- [8] Cohen-Tannoudji C., Diu B, Laloe F. (1991). Quantum Mechanics, Volume 1. WILEY-VCH.
- [9] Eisberg R., Resnick R. (2000). Física cuántica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos y partículas. México: Limusa.
- [10] Serway R. y Jewett J. (2011). Física para ciencias e ingeniería con física moderna, Volumen 2. México: Cengage Learning.
- [11] Postulados de la mecánica cuántica. (sf). Wikipedia. Recuperado de https://es.wikipedia.org/wiki/Postulados_de_la_mecanica_ cuantica.
- [12] Cohen S.H., Bray M.T. y Lightbody M.L.eds. (1994). Atomic Force Microscopy/Scanning Tunneling Microscopy. EE.UU.: Springer.
- [13] Becker, W., Kleinsmith, L. J. y Hardin J. (2007). El mundo de la célula (6^a Edición). Pearson Ed.
- [14] Wichmann E. (1986). Mecánica Cuántica. Berkeley Physics Course Volumen 4. España: Reverté.
- [15] Campbell N. y Reece J. (2007). Biología (7^a Ed). España: Editorial Médica Panamericana.
- [16] Gittenberger A., Schipper C. (2008). Long live Linnaeus, Lineus longissimus. Zoologische Mededelingen, 82:59-63.

- [17] Curtis H., Barnes N., Schnek A. y Massarini A. (2007). Biología (7^a Edición). España: Editorial Médica Panamericana.
- [18] Martínez A. (2009). La Mecánica Cuántica. Recuperado de http:// la-mecanica-cuantica.blogspot.mx.
- [19] Reif F. (1966). Fundamentals of Statistical and Thermal Physics. EE. UU. McGraw-Hill.
- [20] Ball P. (2011). The dawn of quantum biology. Nature, 474:272-274.
- [21] Sension R. J. (2007). Quantum path to photosynthesis. Nature, 446:470-471.
- [22] Lloyd S. (2011). Quantum coherence in biological systems. Journal of Physics: Conference Series, 302:012037.
- [23] Potencial de Morse. (sf). Wikipedia. Recuperado de https://es. wikipedia.org/wiki/Potencial_de_Morse.
- [24] Govindjee y Govindjee R. (1974). Primary Events in Photosynthesis.Scientific American, 231:68-82.
- [25] Vedral V. (2011). Living in a quantum world. Scientific American, 304:38-43
- [26] Zhu Xin-Guang , Long S. P. y Ort D. R. (2008). What is the maximum efficiency with which photosynthesis can convert solar energy into biomass?. Current Opinion in Biotechnology, 19:153–159.

- [27] Davies P.C.W. (2004). Does quantum mechanics play a non-trivial role in life?. BioSystems, 78:69–79.
- [28] Hopfield, J. J. (1974). Electron transfer between biological molecules by thermally activated tunneling. Proceedings of the National Academy of Sciences, 71:3640-3644.
- [29] Chirio-Lebrun M-Ch. and Prats M. (1998). Fluorescence resonance energy transfer (FRET): theory and Experiments. Biochemical Education, 26: 320-323.