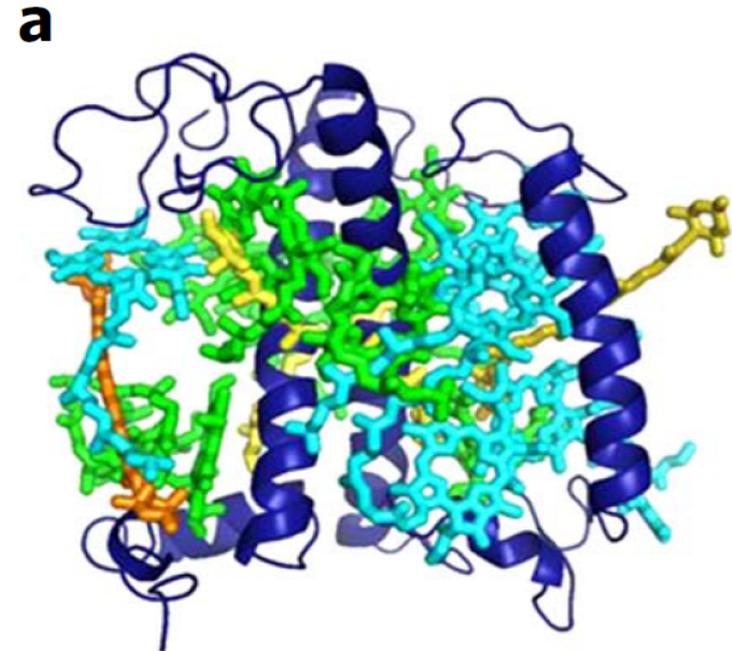
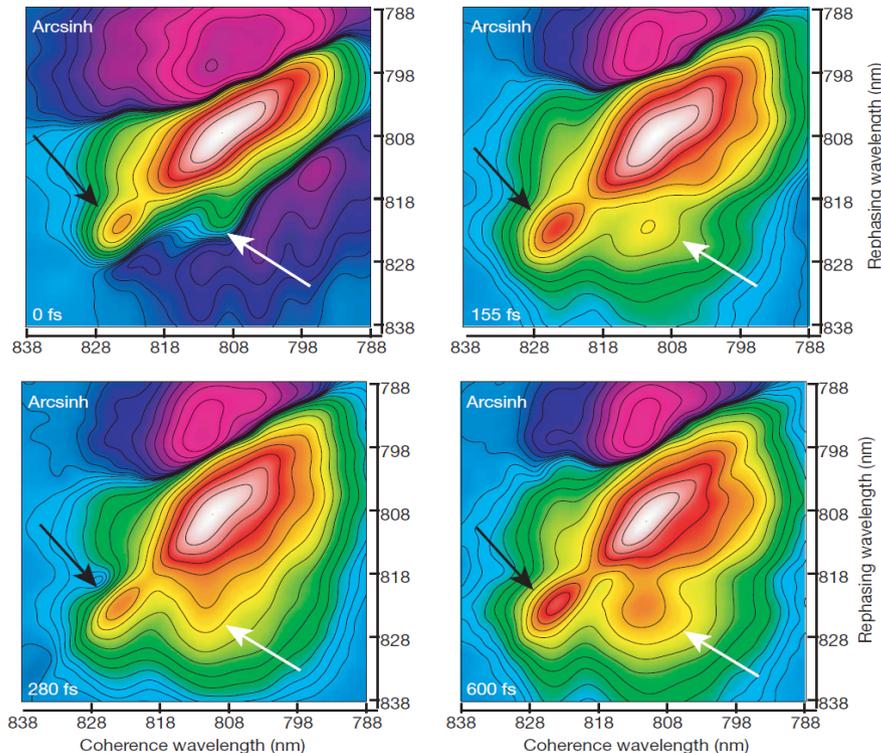


Fotosíntesis

Un punto de vista físico

Rafael Alejandro Molina Fernández
Científico Titular

Instituto de Estructura de la Materia
Consejo Superior de Investigaciones Científicas



Introducción general

- La fotosíntesis es el proceso biológico por el que la energía luminosa del sol se convierte en la energía química necesaria para alimentar los procesos vitales.

Introducción general



- La fotosíntesis es el proceso biológico por el que la energía luminosa del sol se convierte en la energía química necesaria para alimentar los procesos vitales.
- El proceso fotosintético más habitual involucra a pigmentos fotosintéticos (**clorofilas**) y la transferencia de electrones mediada por la luz. Es el proceso que ocurre en las plantas superiores, las algas, las cianobacterias, las bacterias verdes del azufre y algunas bacterias púrpura.

Introducción general



- La fotosíntesis es el proceso biológico por el que la energía luminosa del sol se convierte en la energía química necesaria para alimentar los procesos vitales.
- El proceso fotosintético más habitual involucra a pigmentos fotosintéticos (clorofilas) y la transferencia de electrones mediada por la luz. Es el proceso que ocurre en las **plantas superiores**, las algas, las cianobacterias, las bacterias verdes del azufre y algunas bacterias púrpura.



Introducción general



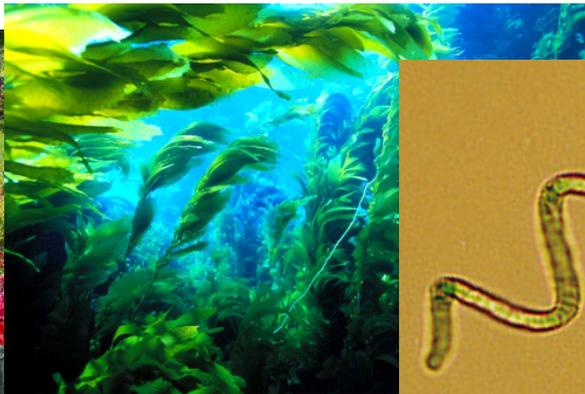
- La fotosíntesis es el proceso biológico por el que la energía luminosa del sol se convierte en la energía química necesaria para alimentar los procesos vitales.
- El proceso fotosintético más habitual involucra a pigmentos fotosintéticos (clorofilas) y la transferencia de electrones mediada por la luz. Es el proceso que ocurre en las plantas superiores, las **algas**, las cianobacterias, las bacterias verdes del azufre y algunas bacterias púrpura.



Introducción general



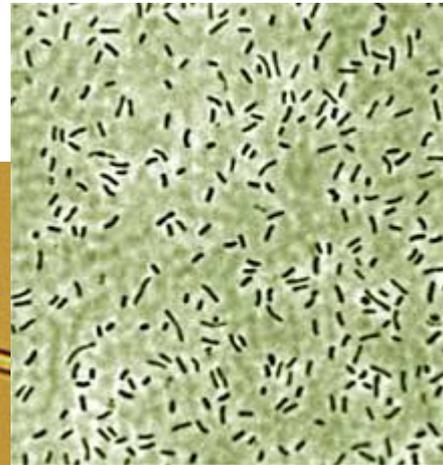
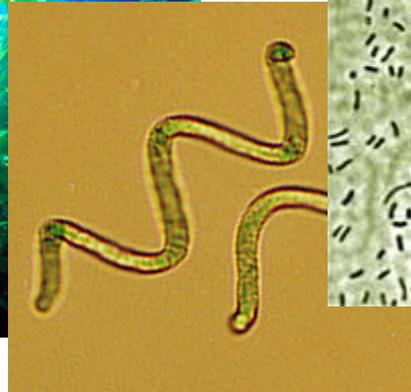
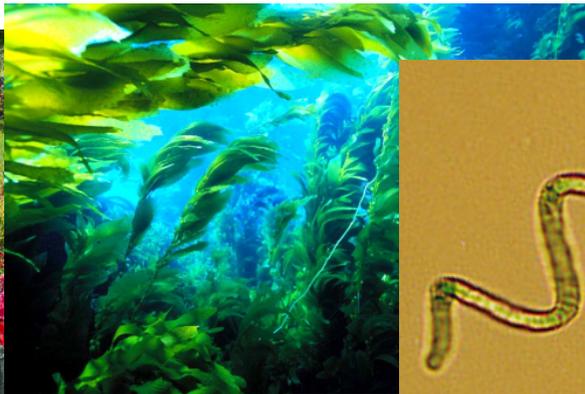
- La fotosíntesis es el proceso biológico por el que la energía luminosa del sol se convierte en la energía química necesaria para alimentar los procesos vitales.
- El proceso fotosintético más habitual involucra a pigmentos fotosintéticos (clorofilas) y la transferencia de electrones mediada por la luz. Es el proceso que ocurre en las plantas superiores, las algas, las **cianobacterias**, las bacterias verdes del azufre y algunas bacterias púrpura.



Introducción general



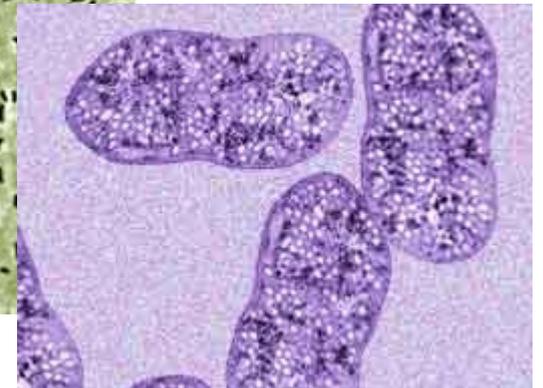
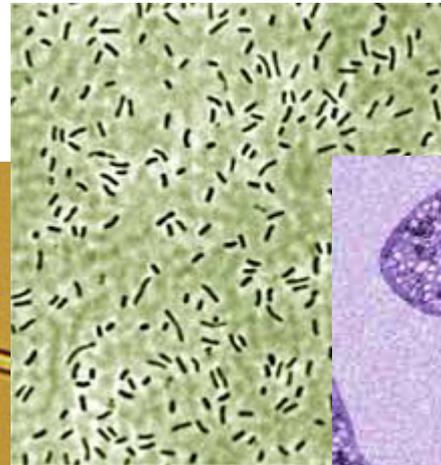
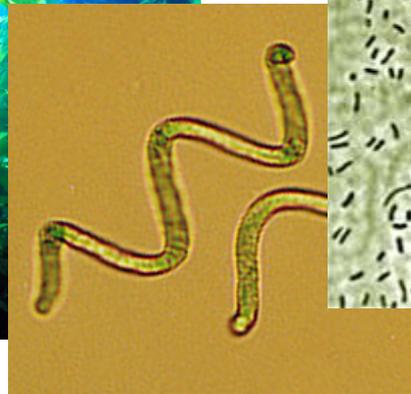
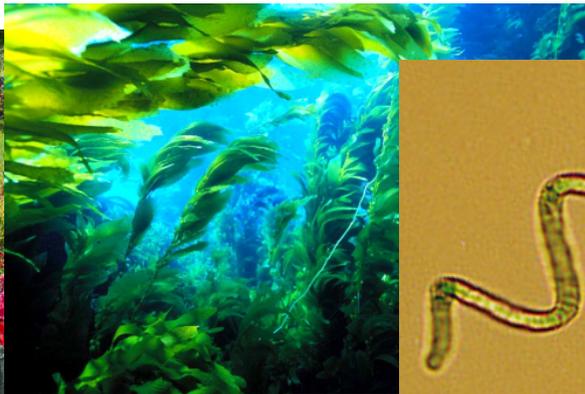
- La fotosíntesis es el proceso biológico por el que la energía luminosa del sol se convierte en la energía química necesaria para alimentar los procesos vitales.
- El proceso fotosintético más habitual involucra a pigmentos fotosintéticos (clorofilas) y la transferencia de electrones mediada por la luz. Es el proceso que ocurre en las plantas superiores, las algas, las cianobacterias, las bacterias verdes del azufre y algunas bacterias púrpura.



Introducción general



- La fotosíntesis es el proceso biológico por el que la energía luminosa del sol se convierte en la energía química necesaria para alimentar los procesos vitales.
- El proceso fotosintético más habitual involucra a pigmentos fotosintéticos (clorofilas) y la transferencia de electrones mediada por la luz. Es el proceso que ocurre en las plantas superiores, las algas, las cianobacterias, las bacterias verdes del azufre y algunas bacterias púrpura.



Introducción general

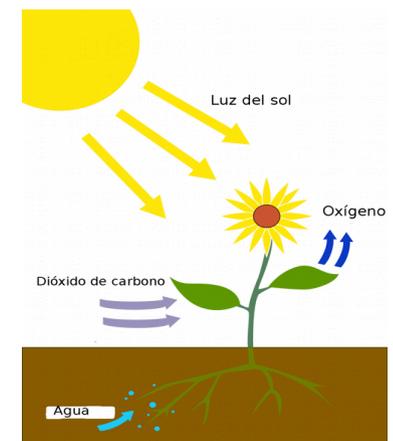
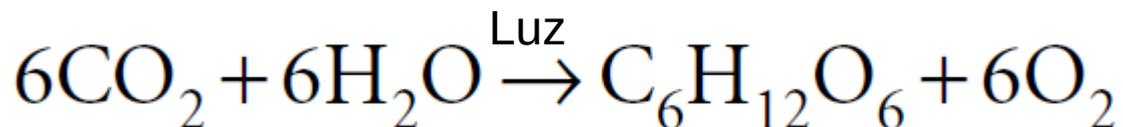
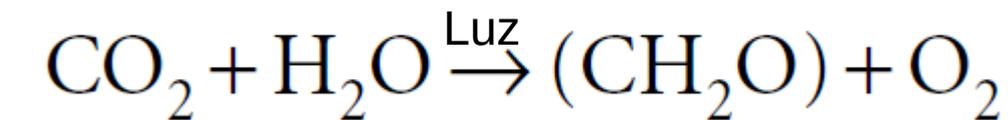


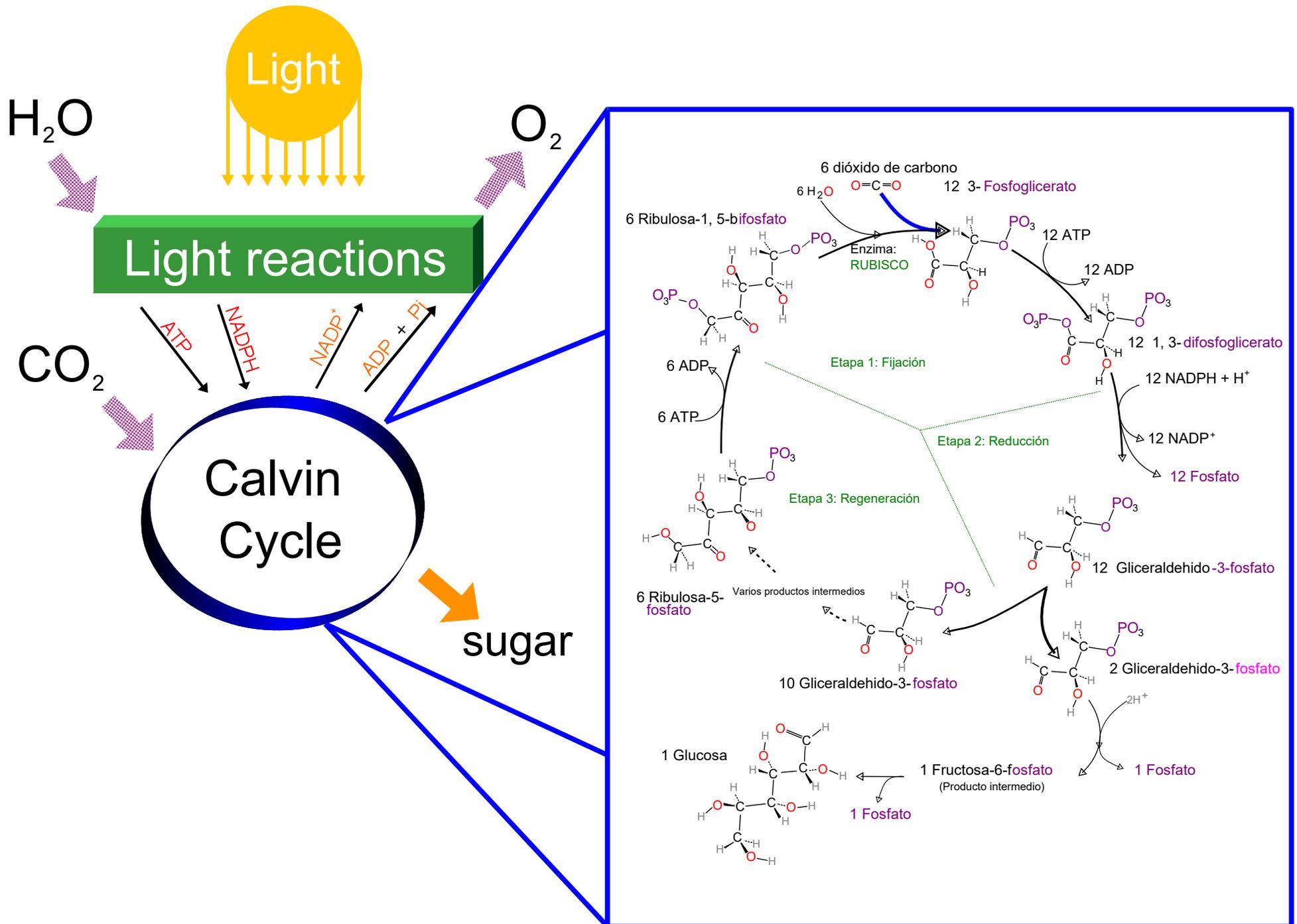
- La fotosíntesis es el proceso biológico por el que la energía luminosa del sol se convierte en la energía química necesaria para alimentar los procesos vitales.
- El proceso fotosintético más habitual involucra a pigmentos fotosintéticos (clorofilas) y la transferencia de electrones mediada por la luz. Es el proceso que ocurre en las plantas superiores, las algas, las cianobacterias y otras bacterias más arcaicas.
- Otro proceso fotosintético del que todavía se discute su importancia en los flujos globales de energía en la biosfera involucra moléculas del tipo de la rodopsina y transferencia de iones inducida por la luz.

Introducción general



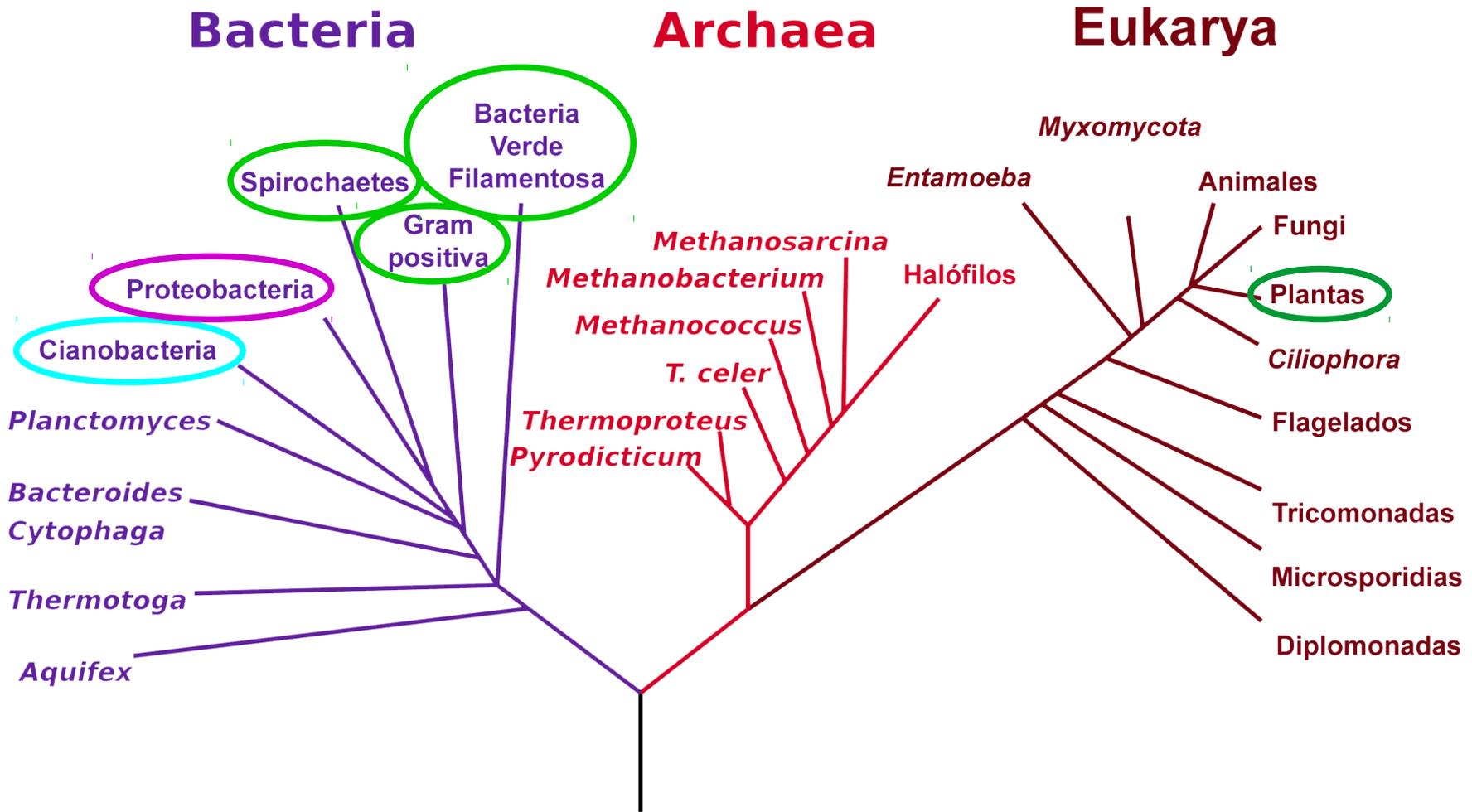
- La fotosíntesis es el proceso biológico por el que la energía luminosa del sol se convierte en la energía química necesaria para alimentar los procesos vitales.
- El proceso fotosintético más habitual involucra a pigmentos fotosintéticos (clorofilas) y la transferencia de electrones mediada por la luz. Es el proceso que ocurre en las plantas superiores, las algas, las cianobacterias y otras bacterias más arcaicas.
- Otro proceso fotosintético del que todavía se discute su importancia en los flujos globales de energía en la biosfera involucra moléculas del tipo de la rodopsina y transferencia de iones inducida por la luz.
- **Ecuación de la fotosíntesis** Cornelius van Niel 1931





Bassham, Benson, Calvin 1950

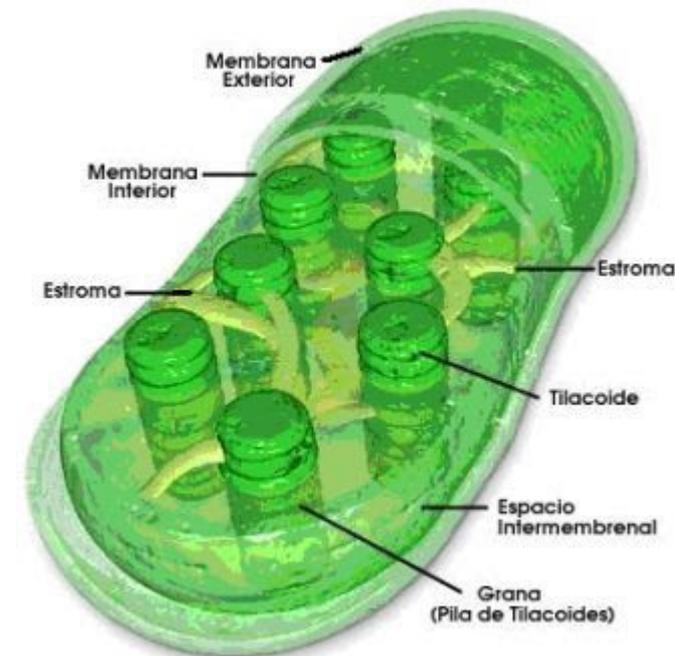
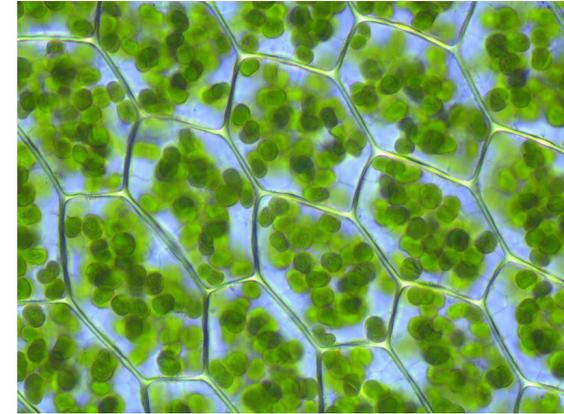
Árbol Filogenético de la Vida



Carl Woese *et al.* usando ARNr

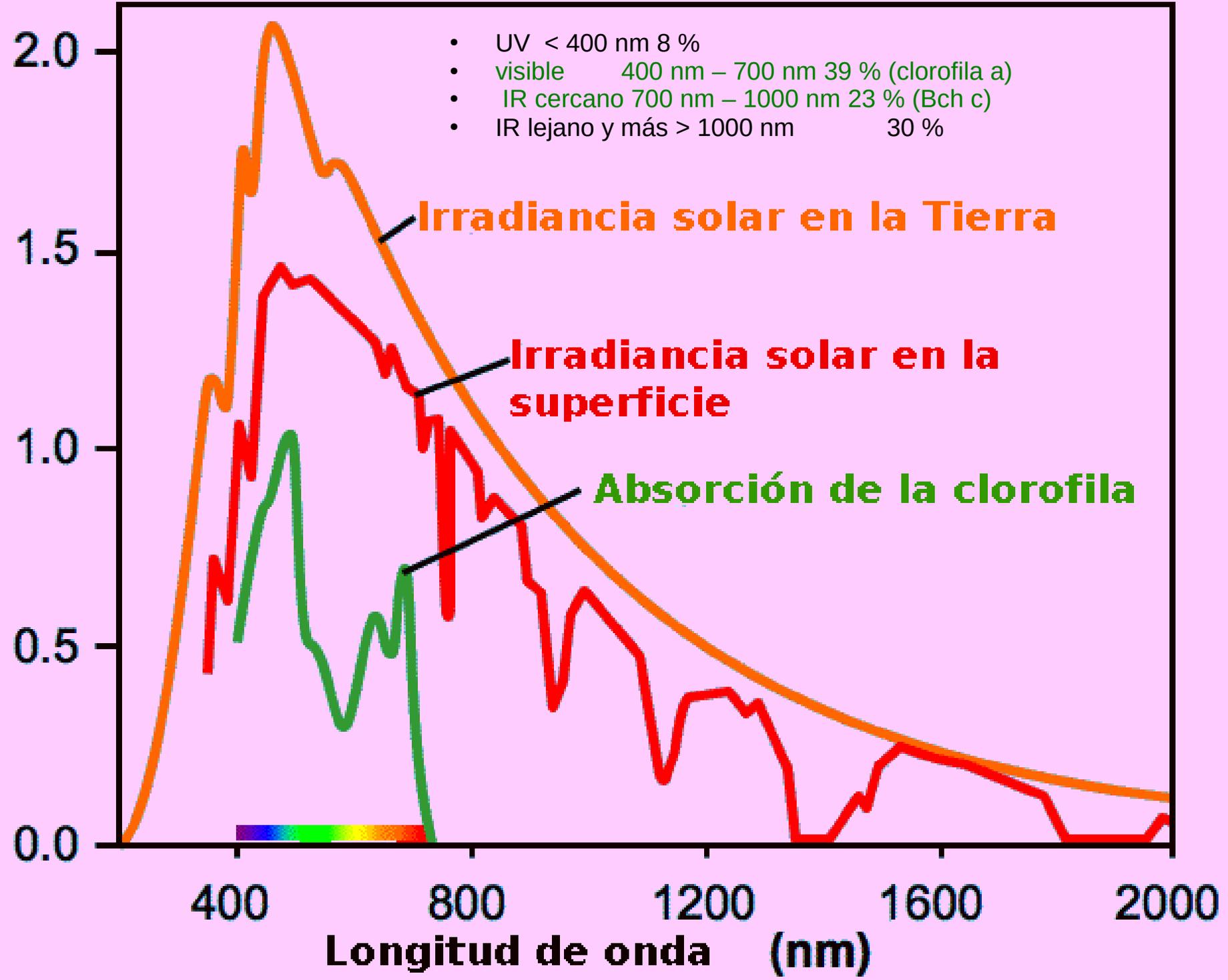
Fases de la fotosíntesis

- Absorción de la luz y transporte de energía por las antenas.
- Transferencia electrónica primaria en los centros de reacción.
- Estabilización energética en los procesos secundarios.
- Síntesis y distribución de productos estables.



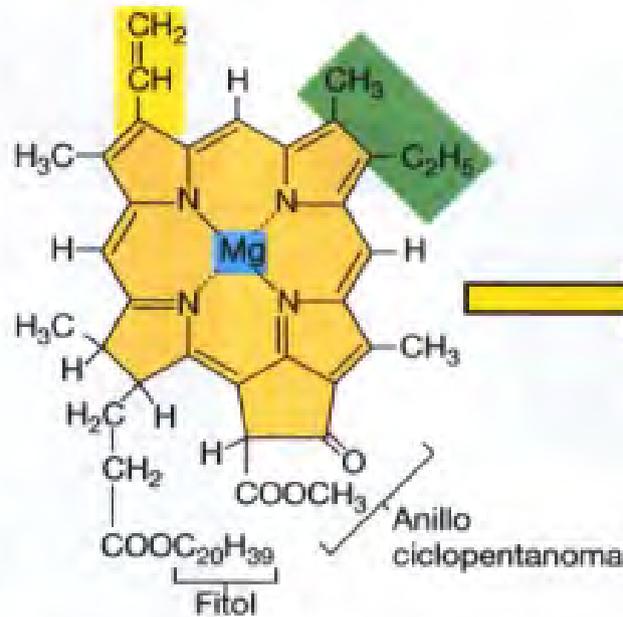
- UV < 400 nm 8 %
- visible 400 nm – 700 nm 39 % (clorofila a)
- IR cercano 700 nm – 1000 nm 23 % (Bch c)
- IR lejano y más > 1000 nm 30 %

Irradiancia ($W m^{-2} nm^{-1}$)

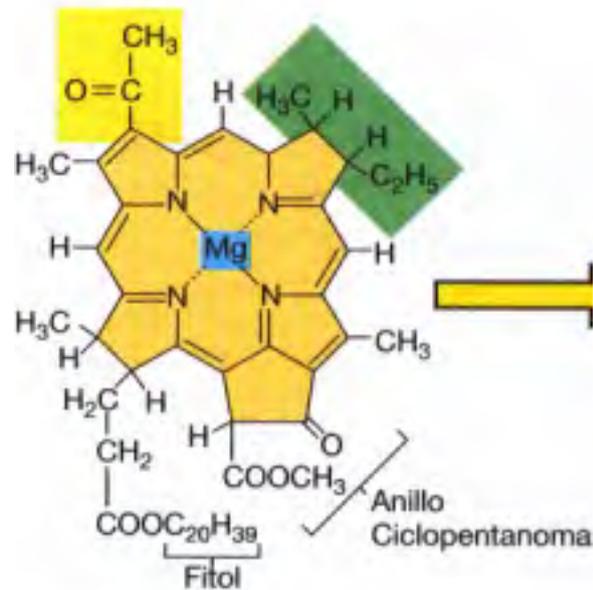


Antenas

- Clorofilas, carotenoides y otros.



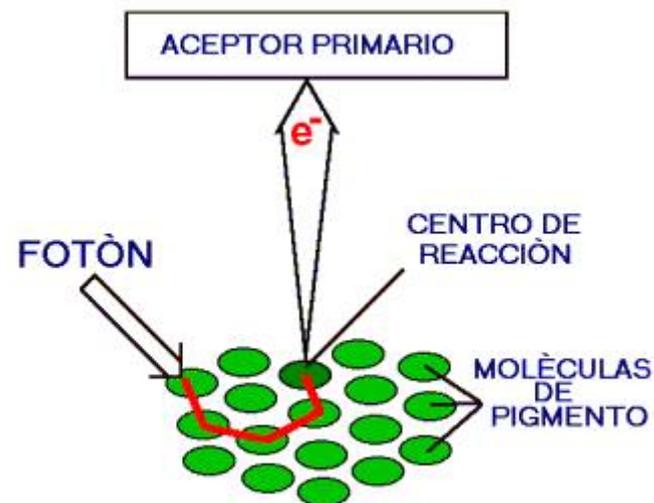
Clorofila a



Bacterioclorofila a

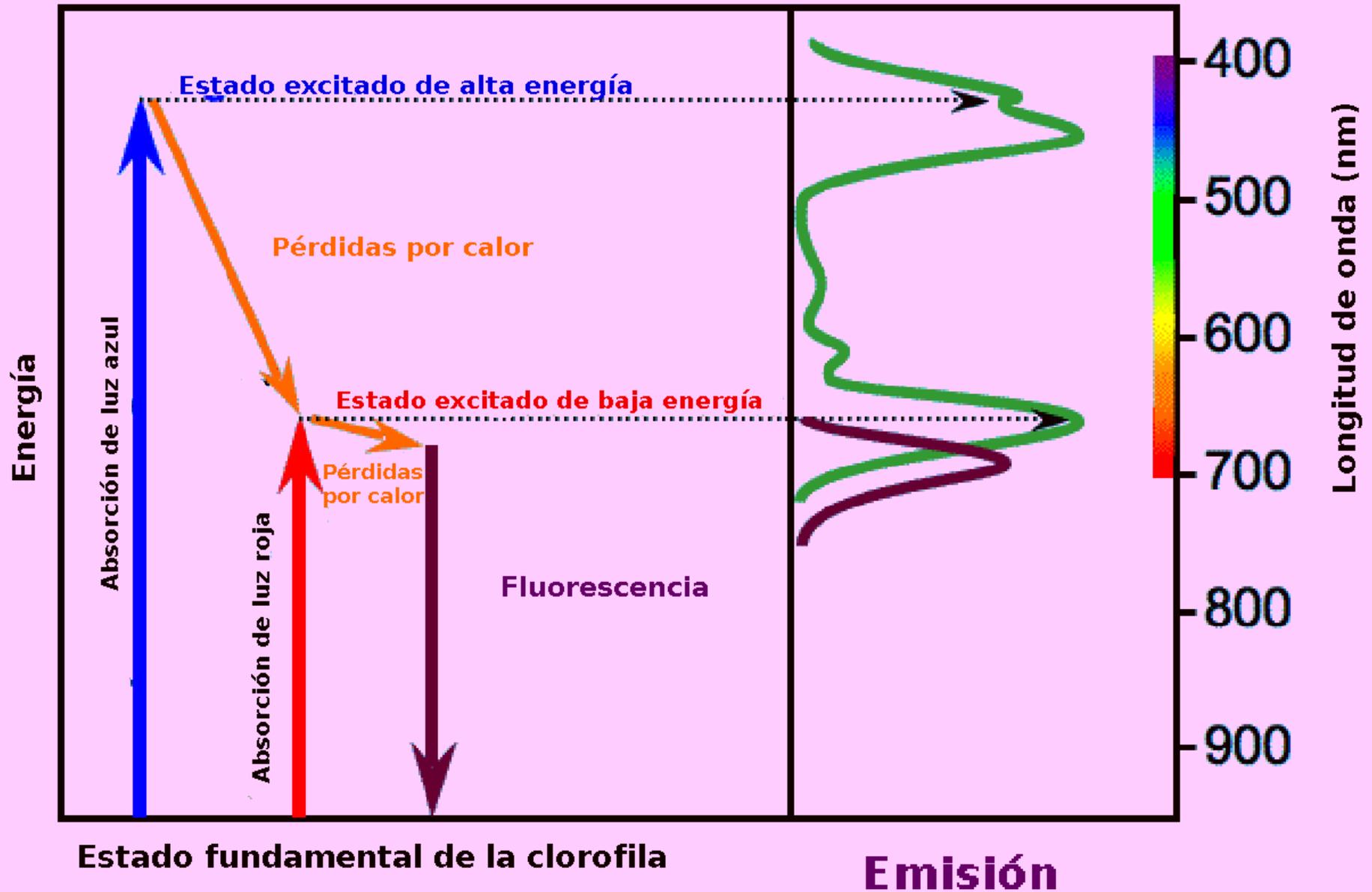
Antenas

- Clorofilas, carotenoides y otros.
- Recolectan la luz y transportan la energía al centro de reacción.
- La transferencia de energía ocurre mediante el transporte de la excitación electrónica debido al acoplo entre distintas moléculas.



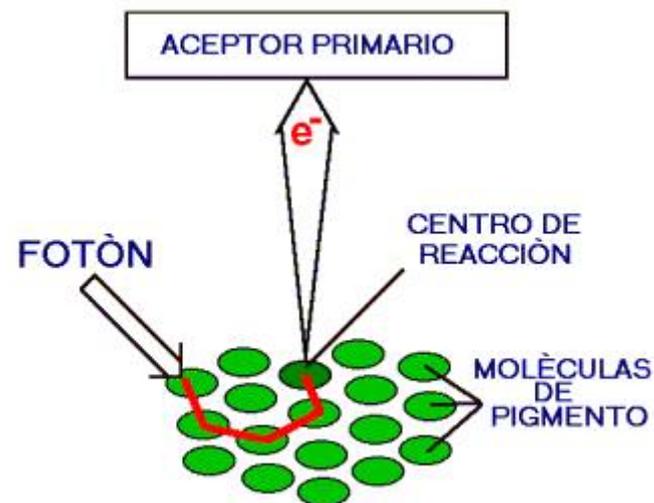
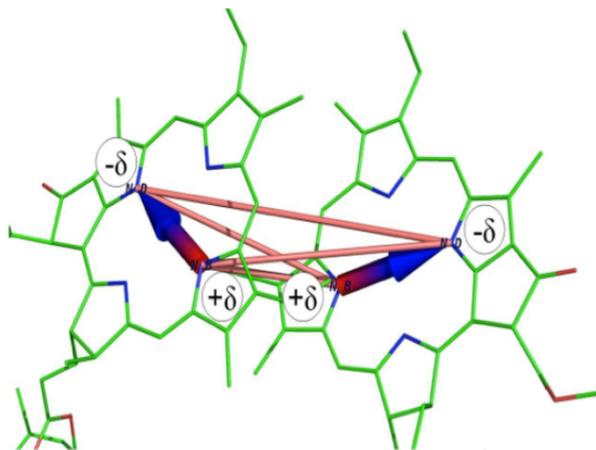
Fluorescencia de la clorofila

Absorción

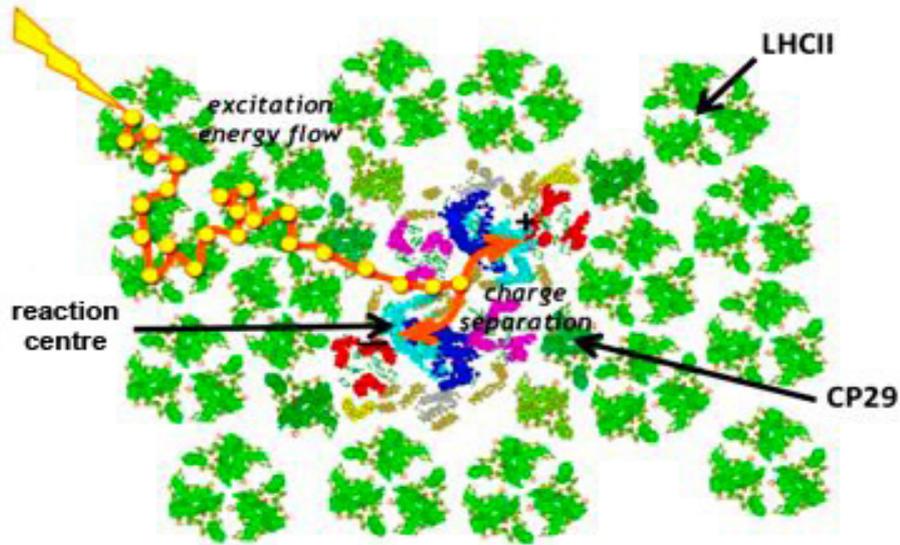


Antenas

- Clorofilas, carotenoides y otros.
- Recolectan la luz y transportan la energía al centro de reacción.
- La transferencia de energía ocurre mediante el transporte de la excitación electrónica debido al acoplo entre distintas moléculas.

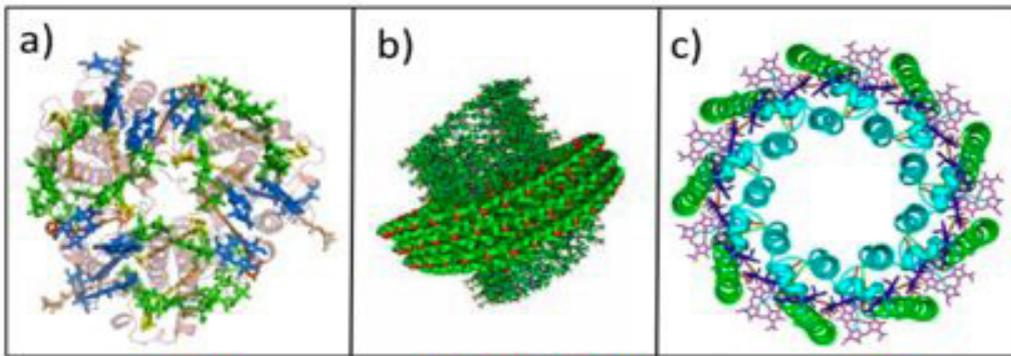


Antennas



PSII Super Complex

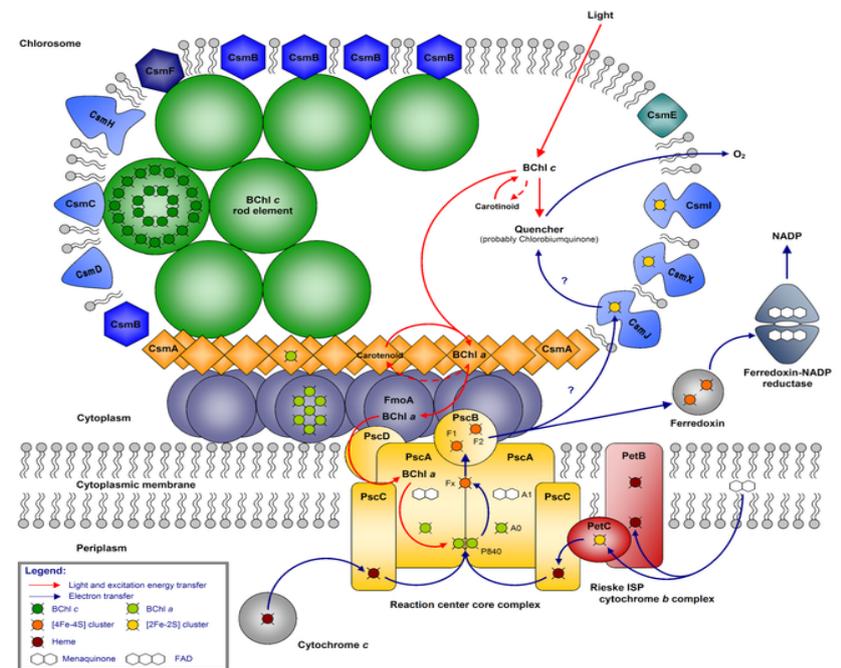
G. R. Fleming et al., *Faraday Discussions* 155, 27–41 (2012)



LHCII
higher plants

Chlorosome
green sulphur
bacteria

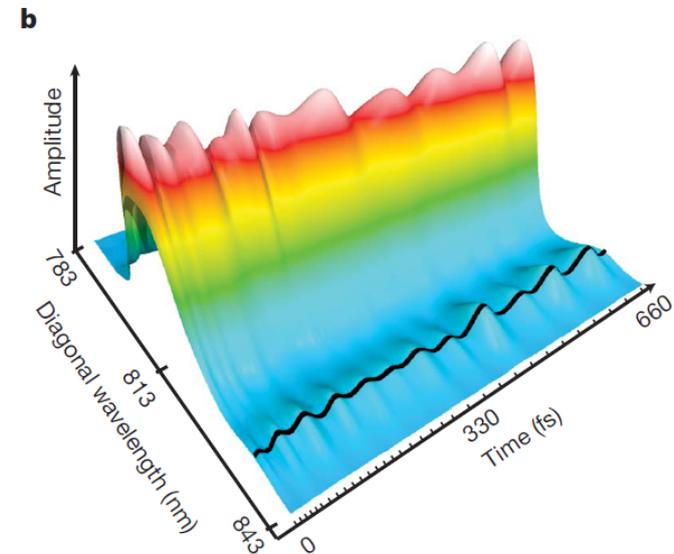
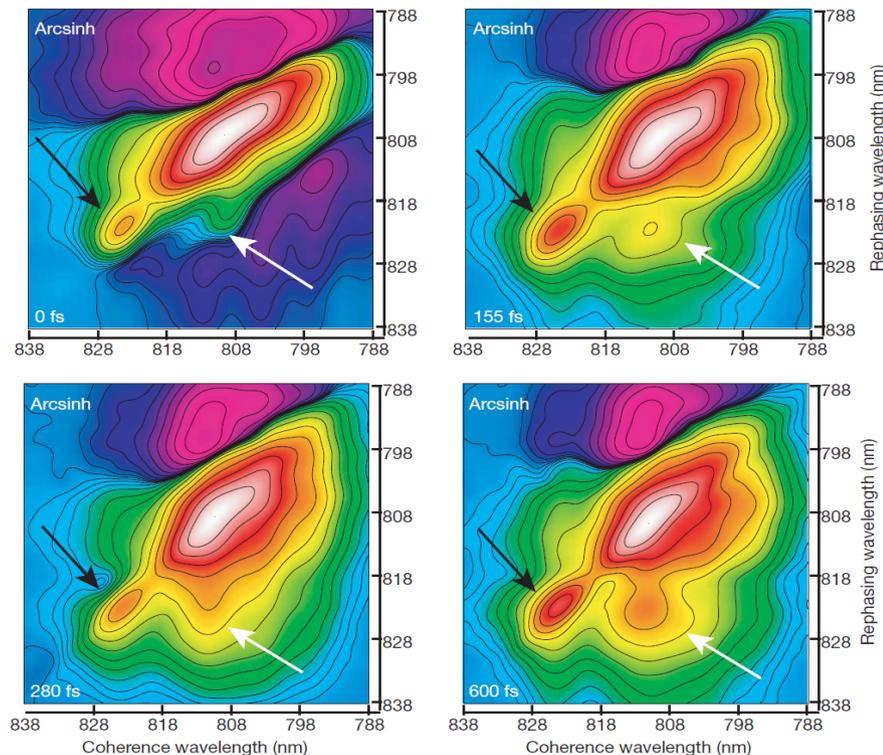
LC2
purple bacteria



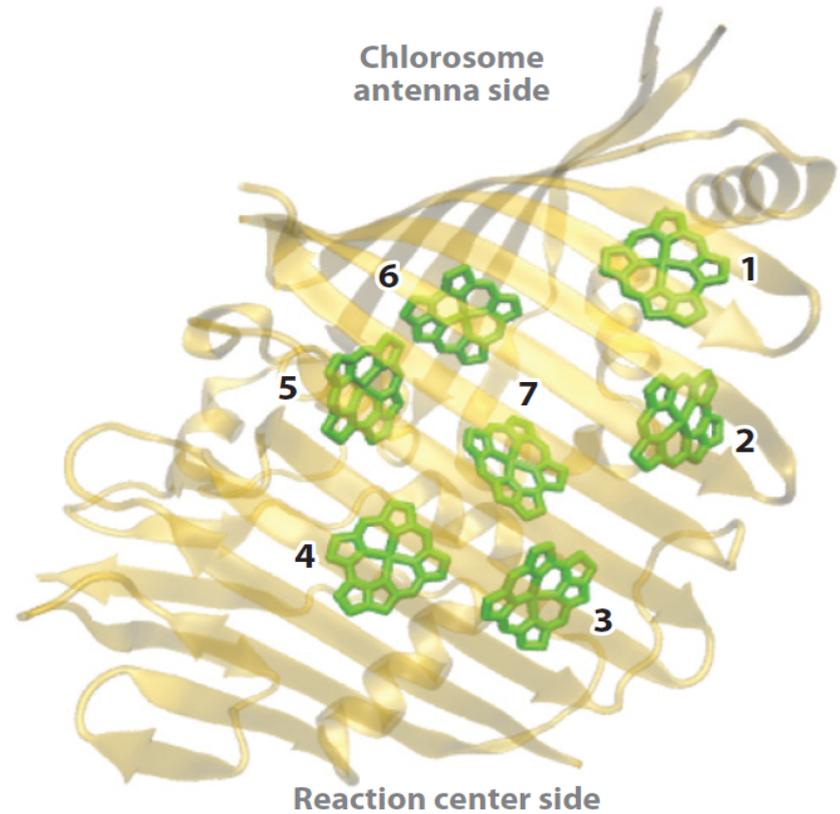
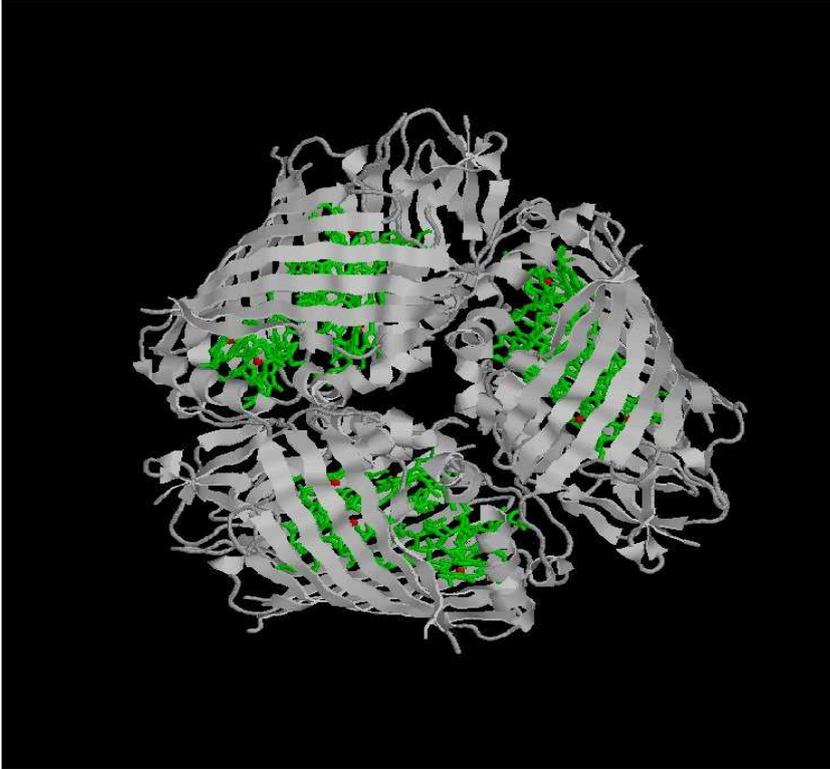
LETTERS

Evidence for wavelike energy transfer through quantum coherence in photosynthetic systems

Gregory S. Engel^{1,2}, Tessa R. Calhoun^{1,2}, Elizabeth L. Read^{1,2}, Tae-Kyu Ahn^{1,2}, Tomáš Mančal^{1,2,†}, Yuan-Chung Cheng^{1,2}, Robert E. Blankenship^{3,4} & Graham R. Fleming^{1,2}



Antena FMO

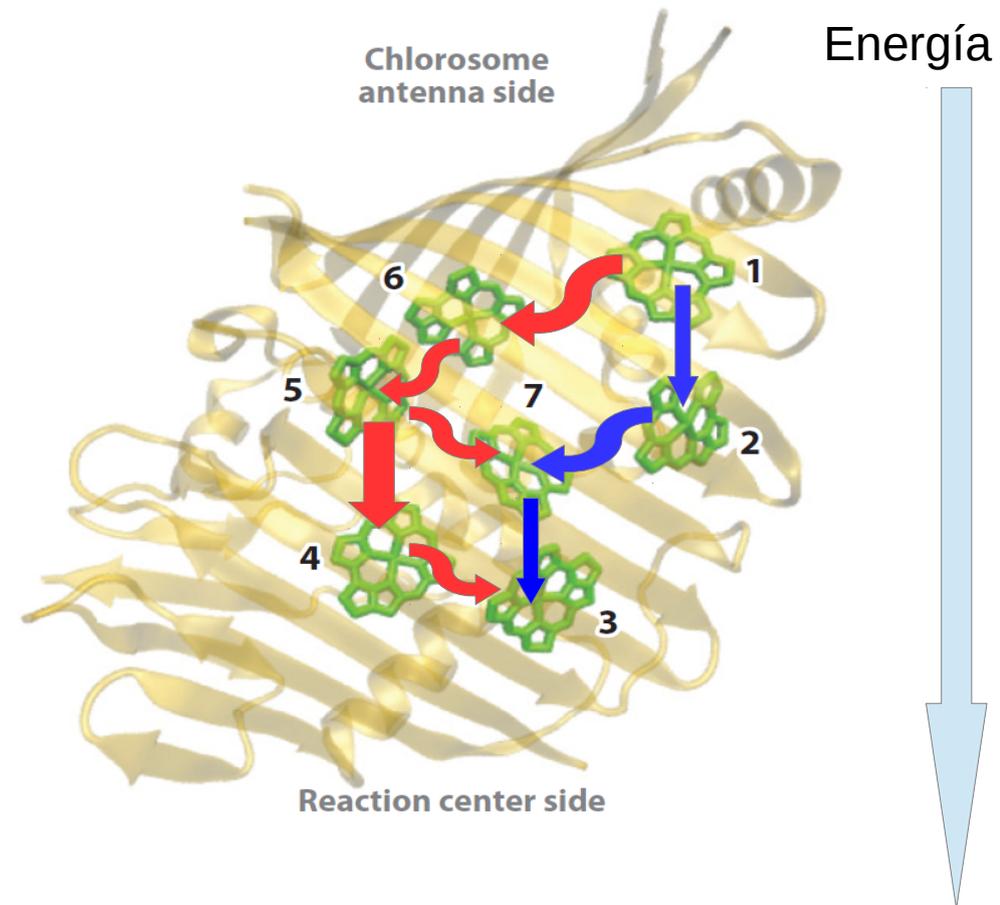
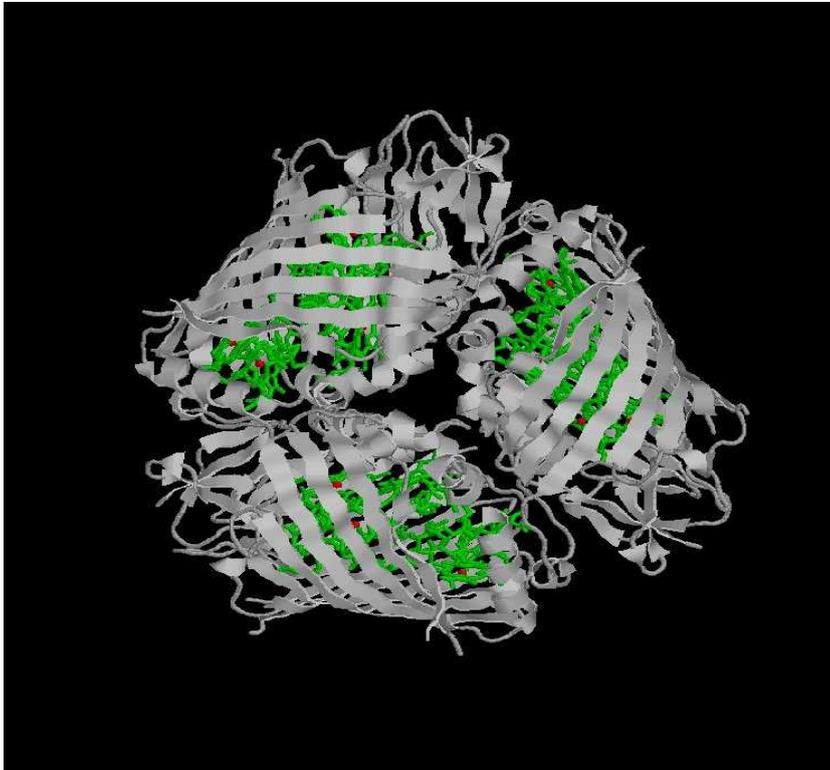


Complejo de pigmentos y proteínas.

- Pigmentos: funcionalidad como antena transmisora de la energía luminosa.
- Proteínas: andamiaje para mantener a los pigmentos en el sitio apropiado.

Antena FMO

Caminos cuánticos



Complejo de pigmentos y proteínas.

- Pigmentos: funcionalidad como antena transmisora de la energía luminosa.
- Proteínas: andamiaje para mantener a los pigmentos en el sitio apropiado.

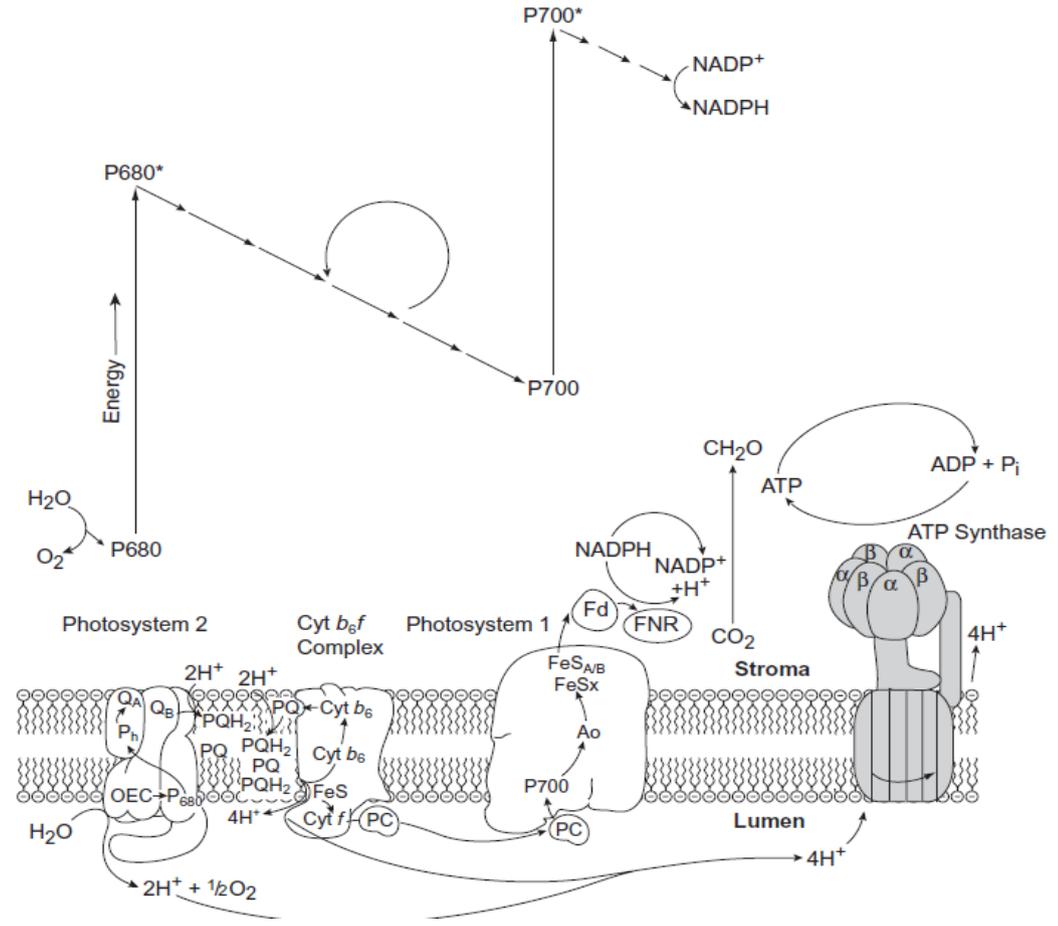
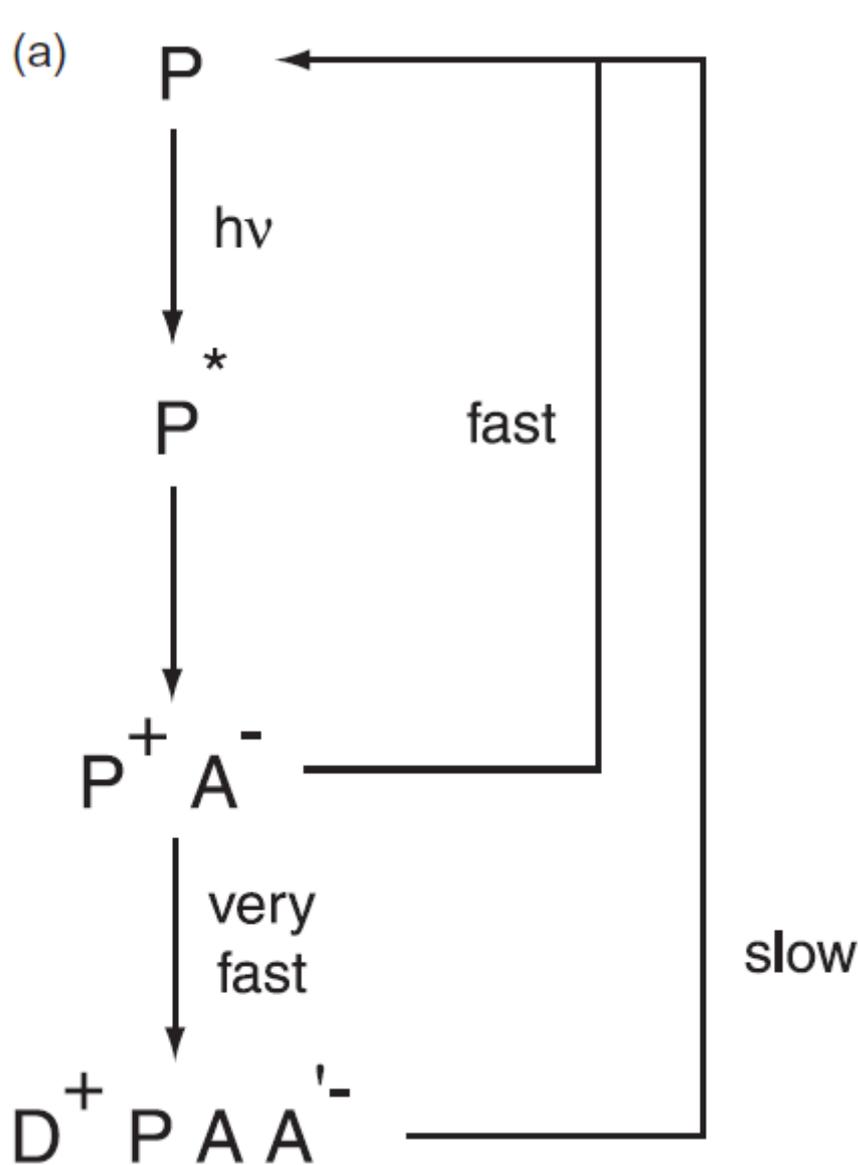
Antenas

- Clorofilas, carotenoides y otros.
- Recolectan la luz y transportan la energía al centro de reacción.
- La transferencia de energía ocurre mediante el transporte de la excitación electrónica debido al acoplo entre distintas moléculas.
- Mecanismo de embudo energético y espacial que todavía no está completamente entendido.
- ¡Fase extremadamente eficiente!

Centro de reacción

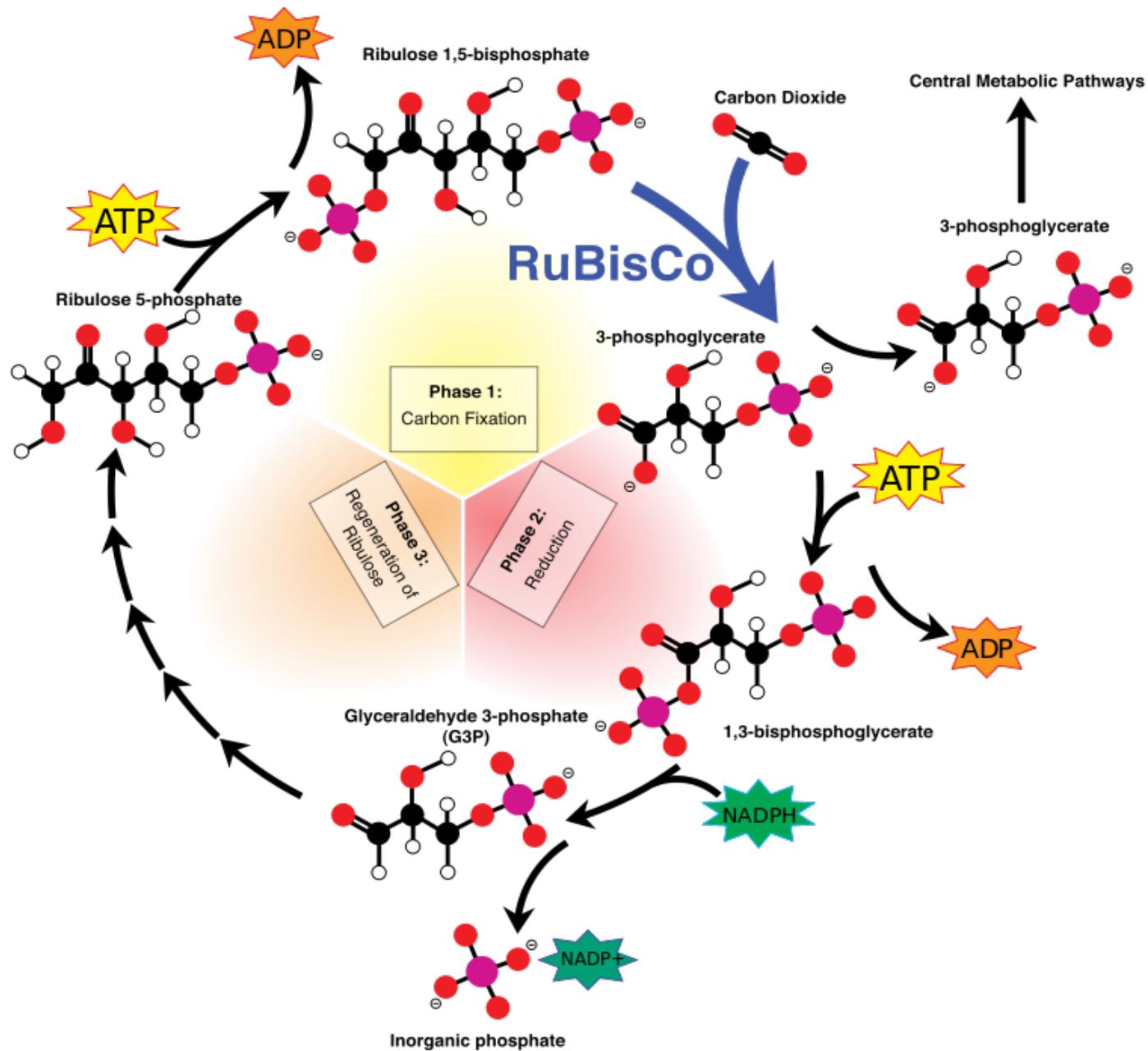
- La energía de excitación llega a una clorofila u otro pigmento similar (P) cuyo estado excitado tiene fuertes propiedades reductoras.
- Cerca del pigmento hay moléculas que aceptan electrones (A).
- Se forma un par P^+A^-

Procesos secundarios



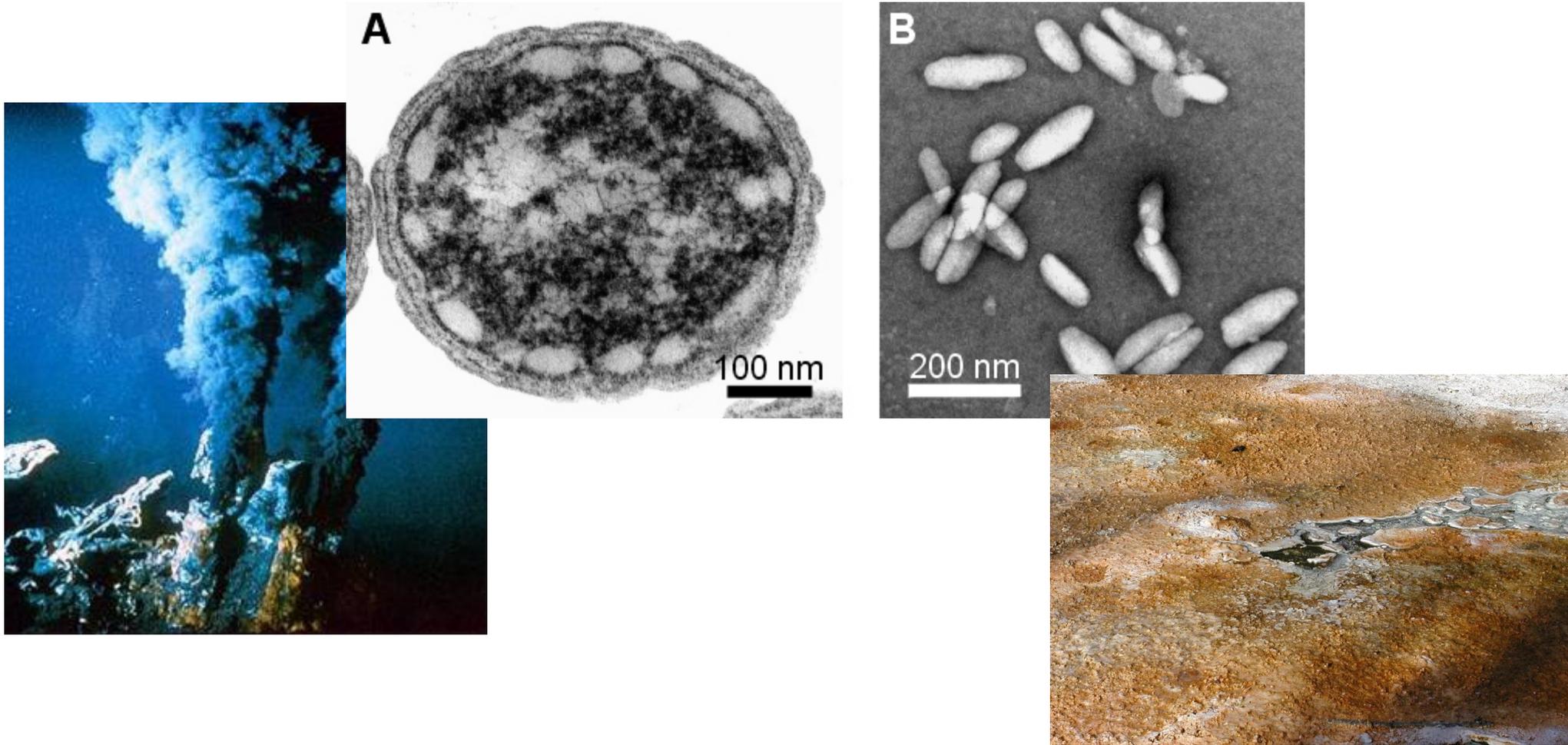
Las cargas acaban separadas espacialmente por una membrana

Calvin cycle



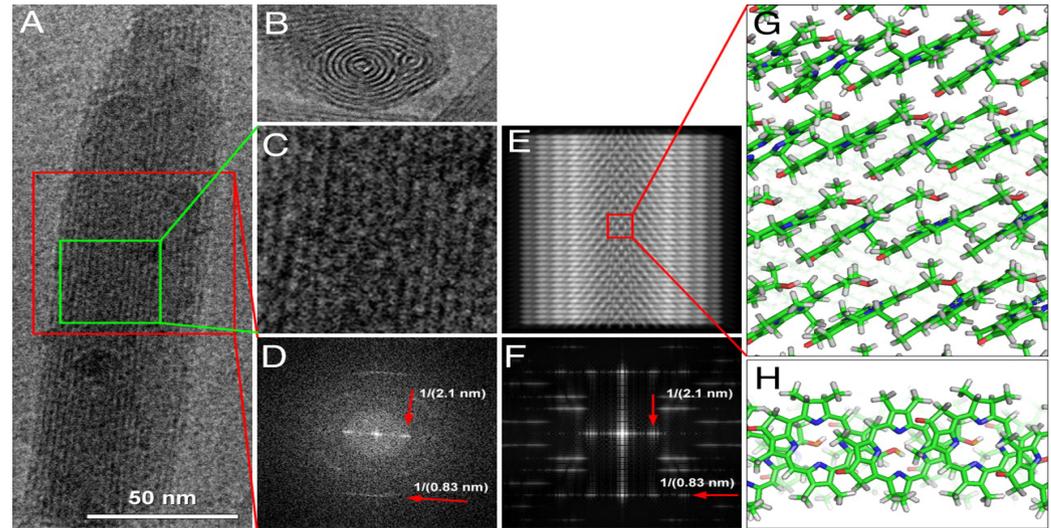
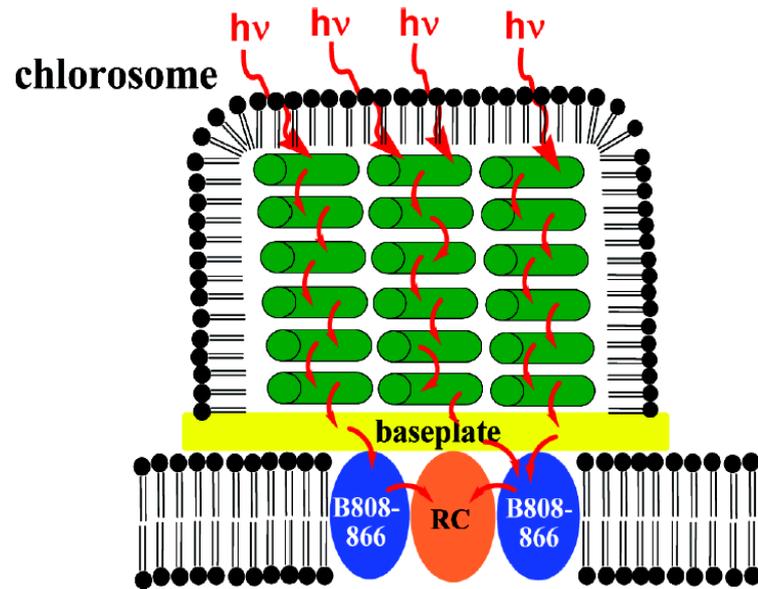
Desorden en clorosomas

Antenas recolectoras de luz de las bacterias verdes del azufre



Supraagregados moleculares de cientos de miles de bacterioclorofilas sin proteínas

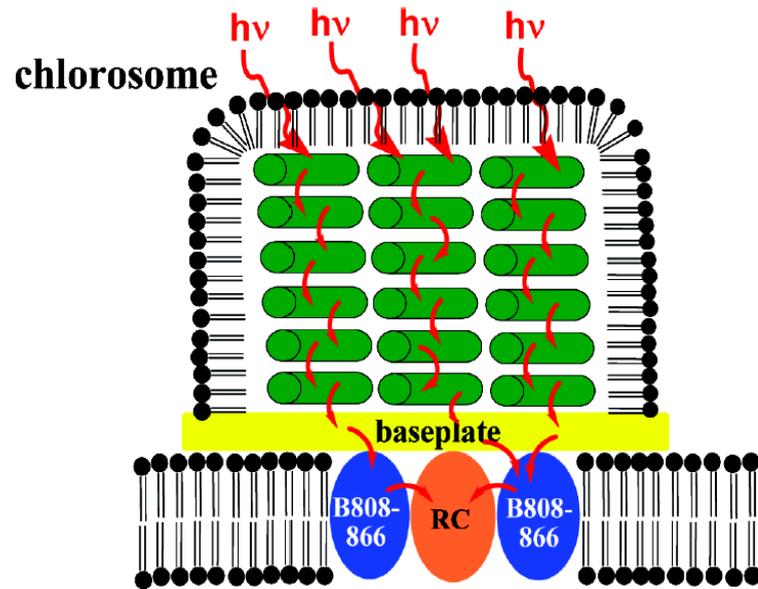
Estructura y función de los clorosomas



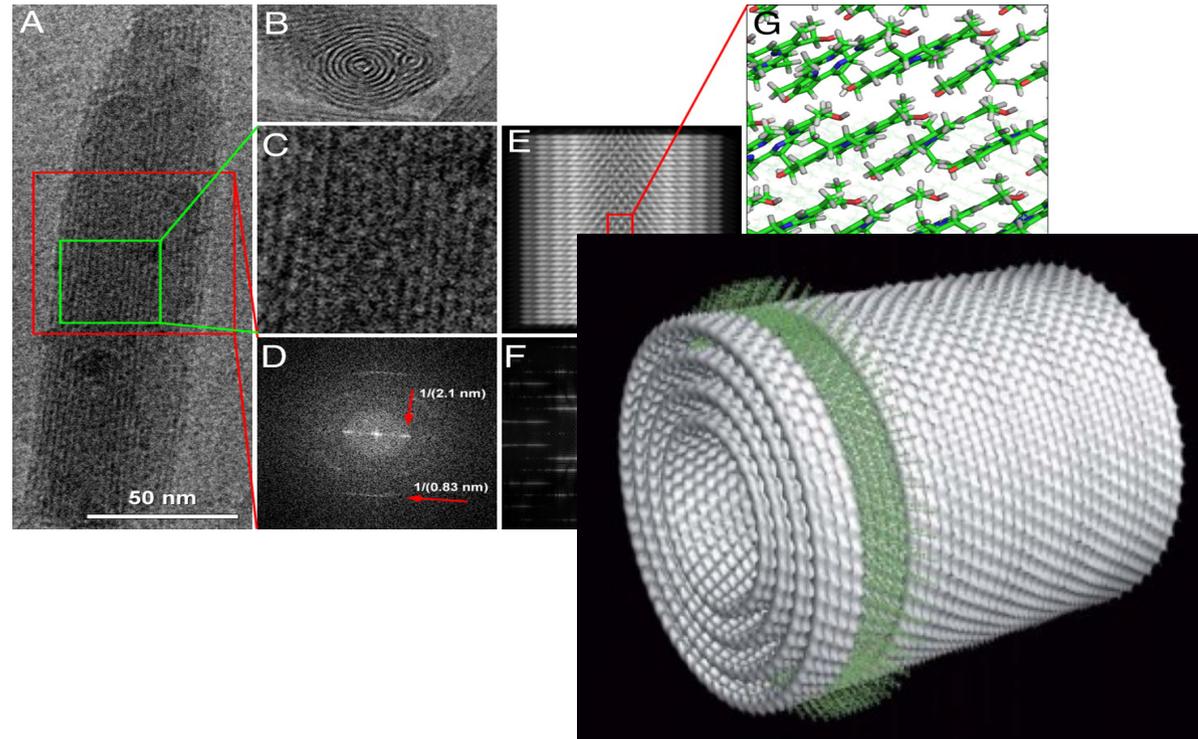
Tang et al. Langmuir 2011

Ganapathy et al. PNAS 2009

Estructura y función de los clorosomas



Tang et al. Langmuir 2011



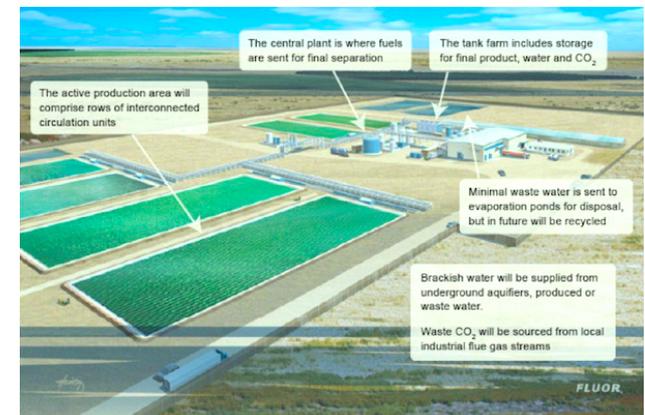
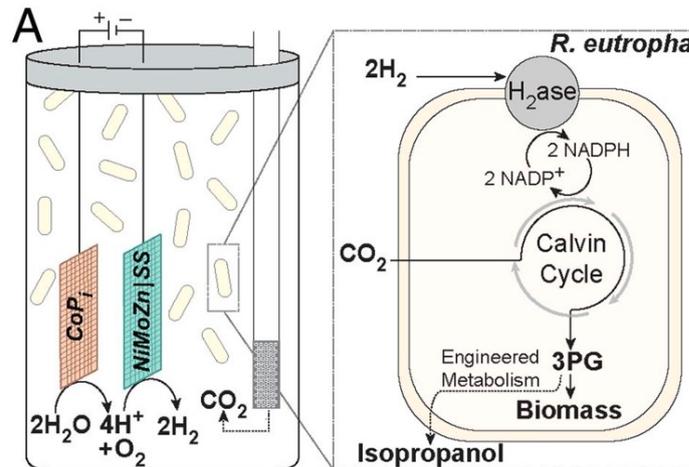
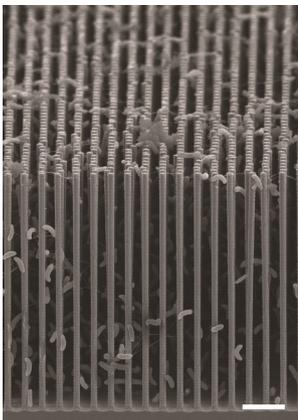
Ganapathy et al. PNAS 2009

Hay un desorden óptimo intermedio para el que las propiedades ópticas son más eficientes

R. A. Molina, E. Benito-Matías, A. D. Somoza, L. Chen, Y. Zhao Phys. Rev. E 93, 022414 (2016)

¿Podemos aprender algo para conseguir energía?

- Energía fotovoltaica
- **Fotosíntesis artificial**
 - Producir combustible a partir de luz solar, H₂O y CO₂.
 - Grandes ventajas: neutral en emisiones de CO₂.
 - Situación actual: Eficiencia del 10% pero necesita una concentración de CO₂ mayor que la de la atmósfera.



Prof. Yang (Berkeley)

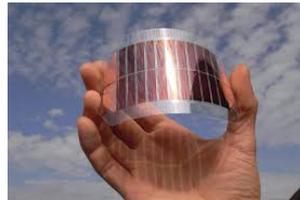
Prof. Nocera (Harvard)

Joule y Audi

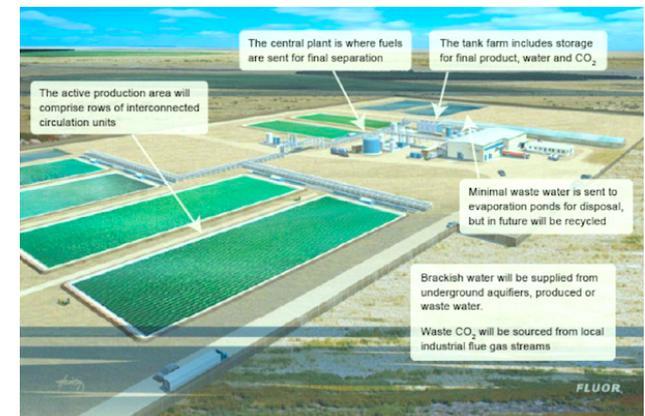
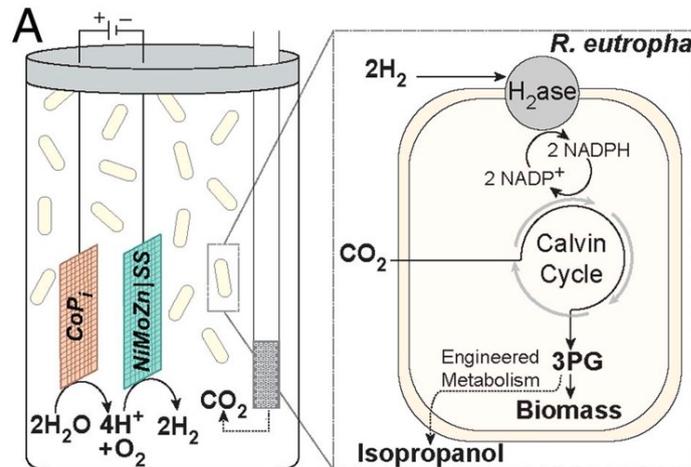
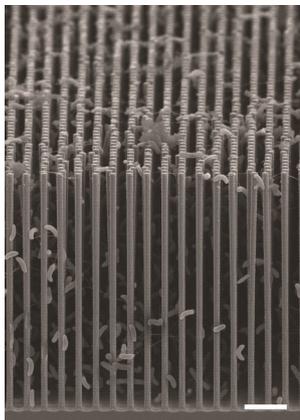
¿Podemos aprender algo para conseguir energía limpia?

➤ Energía fotovoltaica: células solares de polímeros orgánicos.

➤ Fotosíntesis artificial



- Producir combustible a partir de luz solar, H₂O y CO₂.
- Grandes ventajas: neutral en emisiones de CO₂.
- Situación actual: Eficiencia del 10% pero necesita una concentración de CO₂ mayor que la de la atmósfera.



Prof. Yang (Berkeley)

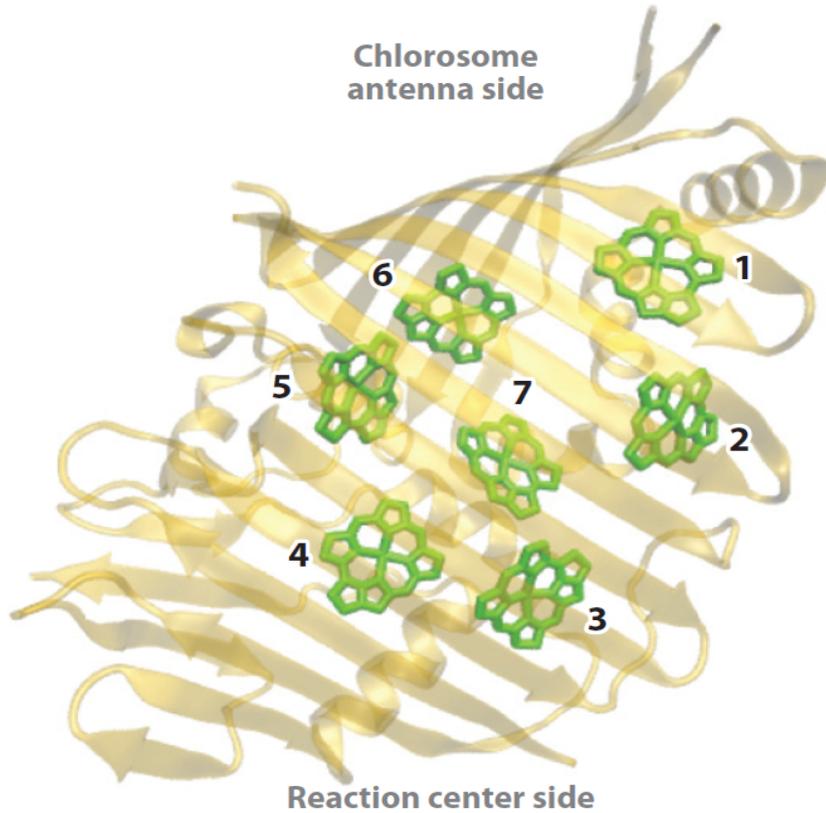
Prof. Nocera (Harvard)

Joule y Audi

Resumen

- Los primeras fases de la fotosíntesis, la absorción de fotones de luz solar por las antenas y la transferencia de la energía absorbida, son interesantes procesos físicos de los que sabemos muchas cosas pero que todavía no entendemos completamente.
- ¿Hasta qué punto son importantes los efectos cuánticos?
- ¿Necesitamos algo de desorden?
- Podemos aprender mucho de la naturaleza para mejorar la eficiencia de las células solares y para conseguir la fotosíntesis artificial que puede permitir el uso de combustibles sin emisión neta de CO₂.

Antena FMO

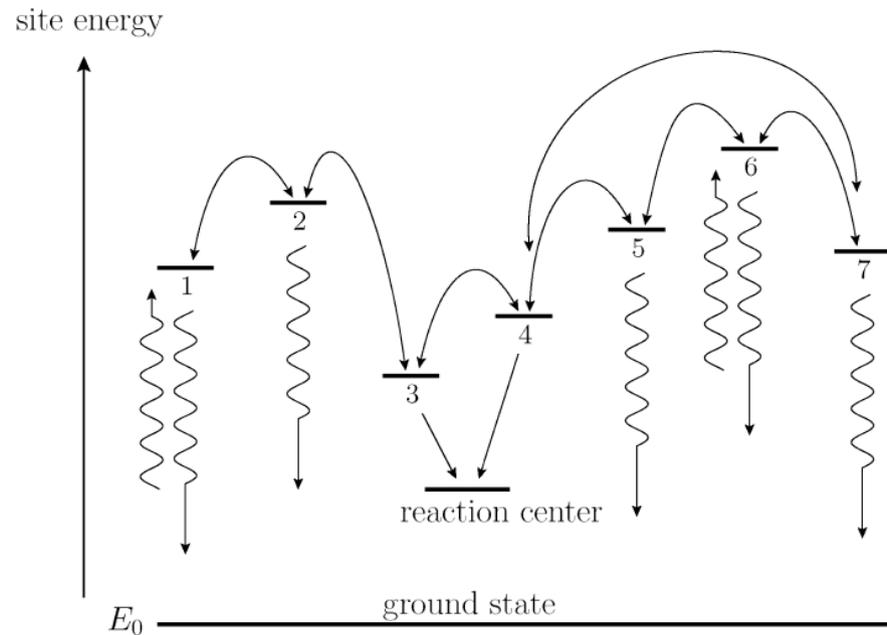


Complejo de pigmentos y proteínas.

Table 1. Exciton Hamiltonian in the Site Basis in (cm^{-1})^a

	BChl ₁	BChl ₂	BChl ₃	BChl ₄	BChl ₅	BChl ₆	BChl ₇
BChl ₁	12410	-87.7	5.5	-5.9	6.7	-13.7	-9.9
BChl ₂	-87.7	12530	30.8	8.2	0.7	11.8	4.3
BChl ₃	5.5	30.8	12210	-53.5	-2.2	-9.6	6.0
BChl ₄	-5.9	8.2	-53.5	12320	-70.7	-17.0	-63.3
BChl ₅	6.7	0.7	-2.2	-70.7	12480	81.1	-1.3
BChl ₆	-13.7	11.8	-9.6	-17.0	81.1	12630	39.7
BChl ₇	-9.9	4.3	6.0	-63.3	-1.3	39.7	12440

^a Bold font shows the dominant couplings and site energies. Values taken from ref 32.

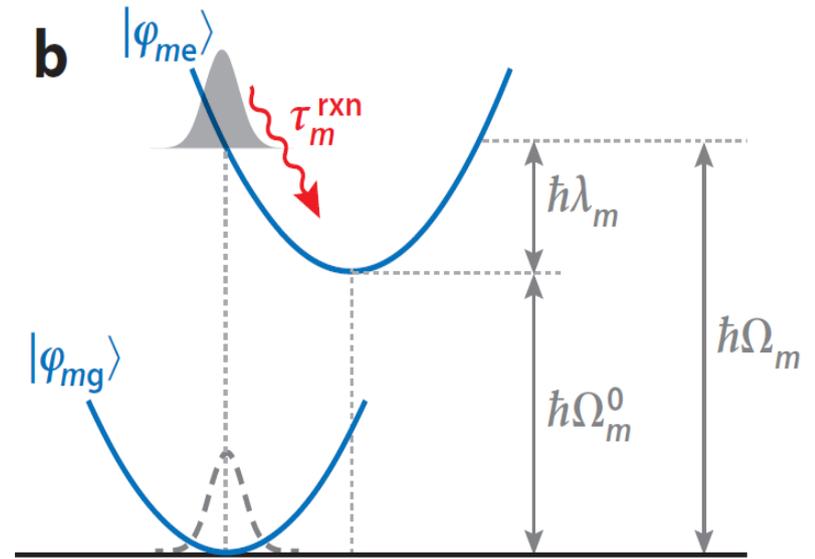


Modelo de antena

$$H = H_{\text{ex}} + H_{\text{bath}} + H_{\text{ex-ph}}$$

$$\mathcal{H}_{\text{ex}} = E_0|0\rangle\langle 0| + \sum_{m=1}^N (\varepsilon_m^0 + \lambda_m)|m\rangle\langle m|$$

$$+ \sum_{m > n} J_{mn}(|m\rangle\langle n| + |n\rangle\langle m|)$$



$$\mathcal{H}_{\text{phon}} = \sum_{i,m} (\hbar\omega_i b_i^\dagger b_i)_{mv} \quad J_m(\omega) = 2\lambda_m \frac{\omega\gamma_m}{\omega^2 + \gamma_m^2}$$

$$\mathcal{H}_{\text{ex-phon}} = \sum_{m=1}^N \left(\sum_i \hbar\omega_i d_i (b_i + b_i^\dagger) \right)_m |m\rangle\langle m|$$

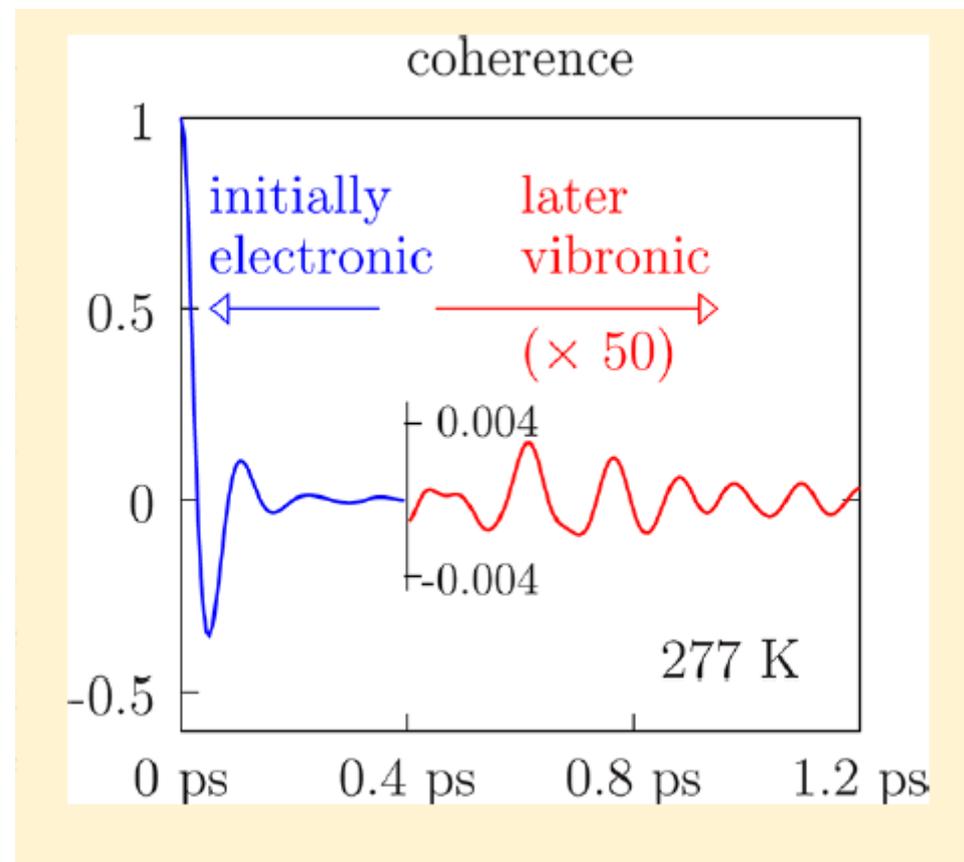
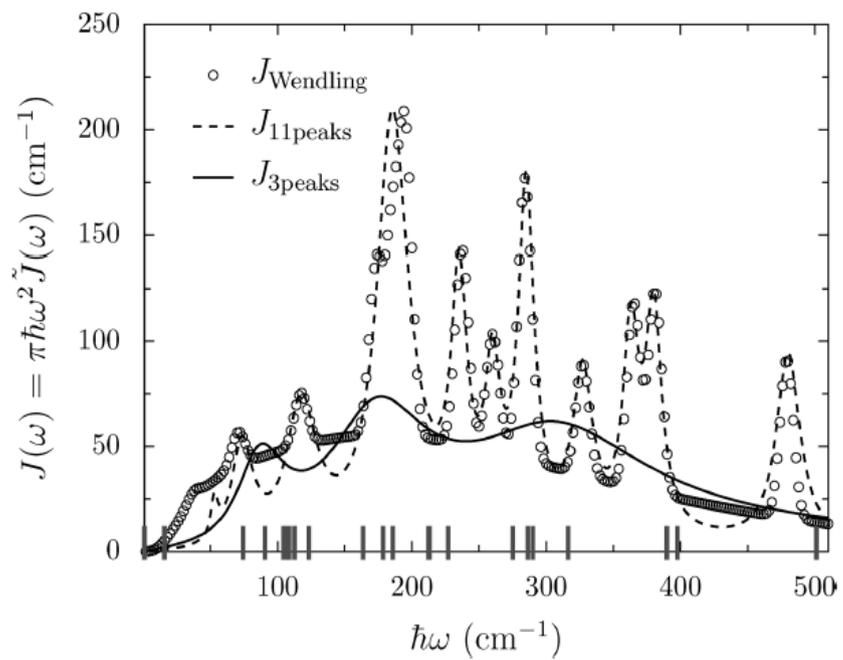
$$J_{nm} = \frac{1}{4\pi\epsilon\epsilon_0} \left(\frac{\mathbf{d}_n \cdot \mathbf{d}_m}{|\mathbf{r}_{nm}|^3} - \frac{3(\mathbf{d}_n \cdot \mathbf{r}_{nm})(\mathbf{d}_m \cdot \mathbf{r}_{nm})}{|\mathbf{r}_{nm}|^5} \right)$$

Dos límites

- **Acoplo débil** ----> Teoría de **Redfield** (ecuación maestra Markoviana). El baño siempre está en equilibrio.

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{\mu\nu}(t) = -i\omega_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu}(t) + \sum_{\mu' \nu'} R_{\mu\nu, \mu' \nu'}(t) \rho_{\mu' \nu'}(t)$$

- **Acoplo fuerte** -----> Teoría de **Förster** (ecuación maestra clásica). El baño destruye las fases mucho más rápido de lo que tarda el excitón en moverse.
- El acoplo realista es intermedio, por supuesto.
- Métodos numéricos: HEOM, variational hopping, stochastic Schrödinger equation, etc.



Apéndices

Förster theory

- Incoherent hopping rate

$$k_{k \leftarrow j}^F = \frac{J_{jk}^2}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} A_k[\omega] F_j[\omega]$$

$$A_j[\omega] = \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} e^{-i(\varepsilon_j^0 + \lambda_j)t/\hbar - g_j(t)}$$

Absorption spectrum

$$F_j[\omega] = \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} e^{-i(\varepsilon_j^0 - \lambda_j)t/\hbar - g_j^*(t)}$$

Fluorescence spectrum

Redfield theory

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{\mu\nu}(t) = -i\omega_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu}(t) + \sum_{\mu' \nu'} R_{\mu\nu, \mu' \nu'}(t) \rho_{\mu' \nu'}(t)$$

