



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**EFFECTOS CUÁNTICOS EN EL PRIMER PASO DE LA
FOTOACTIVACIÓN VISUAL EN BASTONES**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

F I S I C A

P R E S E N T A:

MARÍA ALEJANDRA HERNÁNDEZ ZÚÑIGA

Tutora: M. en C. ALICIA ZARZOSA PÉREZ



2006



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradezco con todo mi corazón a mi mamá Carmelita y a mis hermanas Lupita, Ruth y Diana por su apoyo incondicional, por su amor tan grande que siempre me han brindado, por la honestidad que me han inculcado, por haberme apoyado tanto económicamente como moralmente para terminar mi carrera, ésta tesis se las dedico a ustedes.

Doy gracias a mi papá Donato por el cariño tan inmenso que nos tuvo y por habernos enseñado a ser tan unidos entre hermanos, por los valores que nos inculcó y que hoy rigen nuestras vidas, papá gracias por compartir todo lo que tenías y además por compartir momentos tan maravillosos como levantarnos a las 5 de la mañana para ver una lluvia de estrellas. A mi abuelita Carlota que me enseñó a dar todo mi cariño a las personas que amo.

A la maestra Alicia le doy muchas gracias por el apoyo que siempre me ha brindado y por ayudarme a terminar la tesis. A mis otros sinodales: Dra. Carranza, Dra. Clarita, Dr. Rodríguez y Armando, que gracias a sus correcciones es posible ésta tesis, también les quiero agradecer por la paciencia demostrada, estoy muy agradecida con ustedes, son unas personas muy valiosas para mí.

A Rodolfo gracias por tu apoyo incondicional y por ayudarme a resolver algunas dudas que tenía, también por darme ánimos y apoyarme para terminar mi carrera y seguir adelante, gracias por todas las enseñanzas que me has dado.

A mis amigos Mónica, Azalia, Alejandro, Gustavo y a mi entrañable y queridísimo amigo David, gracias por su apoyo y el entusiasmo que siempre demostraron al darme ánimos para seguir adelante, soy muy afortunada al contar con amigos como ustedes.

<i>Introducción</i>	<u>2</u>
<i>Capítulo 1. Fotorreceptores</i>	<u>4</u>
1.1 Estructura del ojo	<u>4</u>
1.2 Dualidad retiniana	<u>7</u>
1.3 Estructura y función del cono	<u>8</u>
1.4 Estructura y función del bastón	<u>9</u>
1.5 Potencial eléctrico en la membrana del bastón	<u>11</u>
1.6 Regeneración de la Rodopsina	<u>13</u>
1.7 Mecanismo de activación por luz de la Rodopsina	<u>16</u>
<i>Capítulo 2. Principios físicos</i>	<u>19</u>
2.1 La naturaleza de la luz	<u>19</u>
2.3 Energía de las moléculas	<u>21</u>
2.3.1 Energía debida al movimiento de traslación	<u>21</u>
2.3.2 Energía debida al movimiento de rotación	<u>22</u>
2.3.3 Energía debida al movimiento de vibración	<u>22</u>
2.3.4 Energía debida a los electrones de la molécula	<u>22</u>
2.3.5 Restricciones cuánticas en las energías moleculares	<u>22</u>
2.3.6 Distribución de Boltzmann	<u>23</u>
2.4 La influencia de la temperatura en las velocidades de reacción.	<u>24</u>
2.5 La teoría de Arrhenius sobre las velocidades de reacción (el complejo activado)	<u>25</u>
2.6 Teoría del estado de transición de las velocidades de reacción.	<u>29</u>
<i>Capítulo 3. Sensibilidad visual</i>	<u>32</u>
3.1 Curva de adaptación a la oscuridad	<u>33</u>
3.2 Contando fotones	<u>36</u>
<i>Capítulo 4</i>	<u>40</u>
4.1 Modelo Clásico de la reacción química	<u>40</u>
4.2 Comportamiento cuántico en una barrera de potencial unidimensional	<u>44</u>
4.3 El comportamiento cuántico y la energía de activación empírica	<u>52</u>
4.4 Modelo mixto (clásico y cuántico)	<u>53</u>
<i>Conclusiones</i>	<u>60</u>
<i>Apéndice</i>	<u>63</u>
<i>Bibliografía</i>	<u>69</u>

Introducción

El efecto de la luz al incidir en nuestro ojo constituye un proceso fotoquímico. La primera fase de este proceso tiene lugar en los segmentos exteriores del receptor (cono o bastón), porque ahí se encuentran los pigmentos visuales sensibles a la luz que se ocupan de la transducción de energía luminosa a energía eléctrica en forma de potenciales eléctricos. Los potenciales que se generan en la membrana celular del bastón, que al final causan la liberación de un transmisor.

En la retina se han detectado cuatro pigmentos uno de los cuales, la Rodopsina, forma parte de los bastones. Dicho pigmento es una proteína conjugada que se descompone por efecto de la luz, dando un aldehído llamado retinal o retinene (un derivado del retinol, mejor conocido como vitamina A), y un resto proteico que recibe el nombre de Opsina de los bastones. Cuando un destello de luz llega a los bastones pueden activar una molécula fotorreceptora (rodopsina), a este proceso se le conoce como fotoactivación, incluso en oscuridad total, los bastones lanzan ocasionalmente señales idénticas a las que se producen por la absorción de un fotón.

Esta fotoactivación es un proceso en cascada que se inicia y amplifica en las membranas de los discos de los fotorreceptores; así la primera etapa de esta cascada es la activación de la Rodopsina, para transformarla en una especie activa capaz de transmitir la recepción de dicha señal a la siguiente proteína de la cascada llamada Batorrodopsina. Este hecho es importante ya que, además de ser un proceso de alta eficiencia energética, la transición supone una barrera energética que asegura que no se produzcan isomerizaciones espontáneas, las cuales dificultarían la discriminación entre luz y oscuridad.

La forma habitual de tratar este tipo de reacciones es mediante la teoría cinética que comienza introduciendo las ideas básicas relacionadas con los aspectos fenomenológicos de las reacciones. Nuestro propósito en este trabajo es mostrar un modelo cuántico simple como en el caso del escalón potencial y comparar el resultado con el clásico de la teoría cinética. En nuestro modelo, la energía de activación obtenida fue de **83.3 kJ/mol** que es menor a la deducida solo por consideraciones clásicas siendo su valor de **84.14 kJ/mol**, esto es debido a que su valor en nuestro modelo está ligado al de la energía de reacción, mientras que en el clásico no es tomada en cuenta ésta energía. Por lo tanto, es importante incluir el efecto cuántico en el proceso visual.

En el capítulo 1 se da una descripción general de la anatomía del ojo, los aspectos fisiológicos de la visión y en particular las principales características de los fotorreceptores. También se explica cómo se transmite la señal eléctrica en los bastones y por último se explica el ciclo de la reacción en cadena iniciada por la

Rodopsina que es una proteína conjugada que está compuesta por la vitamina A y por un resto proteico llamado Opsina.

En el capítulo 2 se mencionan los principios físicos necesarios para entender la activación de la Rodopsina; en el 3 se explican algunos experimentos que llevaron a la conclusión de que se necesitan de 5 a 7 fotones para activarla y se inicie el proceso químico visual y por último, en el 4 se propone un modelo cuántico para conocer la energía de activación de la Rodopsina y compararla con la energía de activación clásica.

Capítulo 1. Fotorreceptores

Cuando la luz incide en el ojo, pasa por la **córnea** (la parte transparente al frente del ojo), por un orificio llamado **pupila** y a través del **crystalino**. La córnea y el cristalino enfocan la luz en la **retina**, una delgada red de neuronas que comprende los fotorreceptores **conos** y **bastones** y otras cuatro clases de neuronas.

El proceso de la visión inicia cuando un estímulo provocado por la luz, hace actuar al sistema visual. En respuesta a la luz, los conos y bastones generan señales eléctricas que transmiten las otras neuronas: las **células bipolares**, **horizontales**, **amacrinas** y **ganglionares** al nervio óptico hasta llegar al cerebro.

Cuando la luz visible incide en el ojo y forma imágenes en la retina, una delgada capa de neuronas que cubre el fondo del ojo - entre ellas las células visuales o fotorreceptores (conos y bastones), que contienen pigmentos visuales sensibles a la luz - reaccionan a los estímulos luminosos con un cambio de forma, generando así una señal eléctrica que después es transmitida al cerebro.

Así para orientar nuestra descripción del sistema visual, comenzaremos con la estructura general del ojo.

1.1 Estructura del ojo

En la Figura 1.1 se muestra la anatomía general del ojo, el cual es un órgano receptor altamente especializado del sistema nervioso. La parte externa es un tejido muy fuerte constituido principalmente por una formación fibrosa que protege al ojo manteniendo así su forma y sirviéndole de esqueleto y comprende dos partes: la **esclerótica** y la **córnea**. La esclerótica en su parte posterior y viéndola del exterior hacia el interior, se encuentra cubierta por la **coroides** que contiene vasos sanguíneos alimentadores y por la parte anterior que termina en el **iris** siendo esta la parte coloreada que ajusta el diámetro de la pupila dependiendo de la cantidad de luz que entra al ojo. La córnea es una capa lisa casi esférica y transparente que recubre la cámara delantera y está formada por cinco capas.

Aproximadamente 2 mm detrás de la córnea hay un cuerpo ovoide transparente llamado **crystalino** y está formado por capas, cada una de las cuales tiene fibras hexagonales que contienen proteínas llamadas *crystalinos* que permiten el paso de la luz y elasticidad, necesaria para enfocar objetos cercanos y lejanos. El cristalino no tiene vasos sanguíneos porque le restarían transparencia. El espacio comprendido entre la córnea, el iris y el cristalino se encuentra lleno de un fluido acuoso llamado **humor acuoso**.

La coroides está cubierta por una membrana nerviosa llamada **retina** en donde se ubican las células visuales (fotorreceptores). En su parte central tiene una pequeña depresión llamada **fóvea**. El líquido situado posteriormente contiene una

gelatina semisólida y transparente que da forma al ojo y mantiene a la retina en su posición llamado **humor vítreo**.

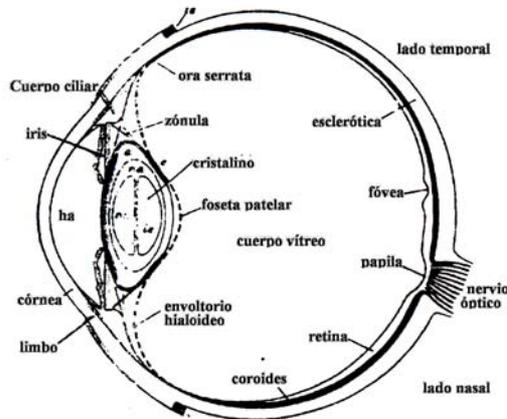


Figura 1.1 Sección transversal del ojo humano (Aguilar M et al, 1993).

El conjunto córnea, humor acuoso, cristalino y humor vítreo, llamado a veces ojo medio, constituye el sistema óptico que permitirá la formación de imágenes en la retina, ésta consiste de una membrana delgada y transparente (ver Figura 1.2). Alrededor del polo posterior se encuentra la mácula, de color amarillo, de forma elíptica y en el centro de la mácula se encuentra una cavidad pequeña rojiza llamada fóvea; en el centro de la fóvea se encuentra la foveola en la cual sólo existen un tipo de células visuales llamadas conos (unos 25,000) y es el lugar donde fijamos la imagen del objeto que queremos ver, en condiciones normales de visión.

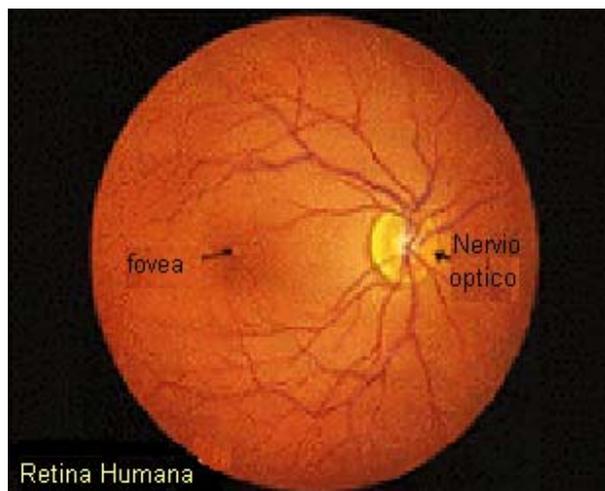


Figura 1.2 Retina Humana

La retina está formada por:

1. *Epitelio pigmentario*, conjunto de células pigmentadas adheridas a la coroides, para evitar difusiones parásitas de luz.
2. La capa de *células visuales (fotorreceptores)* sensibles a la luz. Estas células visuales son de dos tipos: conos y bastones.
3. Por último, en la superficie hay una serie de capas, formada por los elementos que conducen al nervio óptico el influjo nervioso originado en las células fotorreceptoras (Aguilar M *et al*, 1993).

En respuesta a la luz, las células visuales generan señales eléctricas que transmiten a las otras neuronas: las células *bipolares*, *horizontales*, *amacrinas* y *ganglionares* (ver Figura 1.3). Las señales eléctricas en las células ganglionares abandonan el fondo del ojo por medio del nervio óptico y ese impulso nervioso viaja hasta el cerebro. Esta transformación, como ya mencionamos, ocurre en las células visuales del ojo (fotorreceptores), estas células forman un mosaico en el fondo de la superficie de la retina. Lo que hacen la córnea y el cristalino es formar una imagen del mundo externo con la luz que llega del ojo, justamente en la capa de células fotorreceptoras. Cada célula absorbe la luz de un punto de la imagen y a su vez genera una señal eléctrica que lleva, en forma codificada, la formación de cuanta luz ha sido absorbida y de las características del color de la luz. Las señales que produce cada célula se transmiten a través de un conjunto muy complejo de *sinapsis* (uniones nerviosas). En estas uniones se juntan las señales que vienen de diferentes células visuales, se combinan y se comparan. Este proceso visual permite al sistema visual obtener información acerca de las formas, movimientos y colores de los objetos externos. Finalmente, se envían por medio del nervio óptico hasta llegar al cerebro.

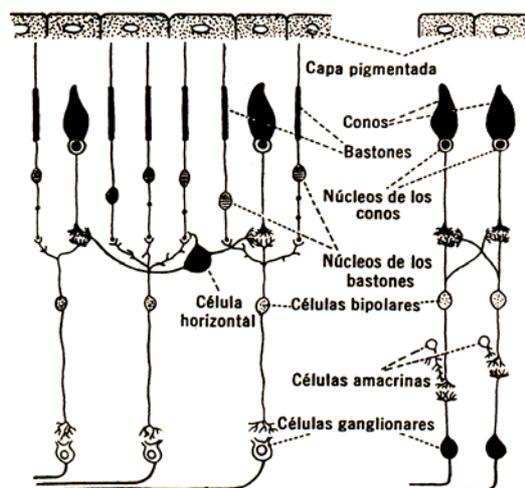


Figura 1.3 Anatomía funcional de la retina (Guyton AC, 1983).

La fovea sólo contiene conos, la mayor parte de estos se encuentran en la retina periférica que es la zona que rodea a la fovea y que contiene ambas células fotorreceptoras, sin embargo ahí el número de bastones supera al de los conos en una proporción de aproximadamente 20 a 1, puesto que la totalidad de los 120 millones de bastones de la retina se ubican en la periferia. Los conos y bastones no sólo difieren en su forma sino también por su distribución en la retina (Aguilar M *et al*, 1993).

1.2 Dualidad retiniana

Aunque hemos hablado de una retina, en el proceso visual todo ocurre como si en la capa sensible del ojo coexistiesen dos retinas, la retina diurna y la nocturna.

Retina diurna (visión fotópica)

Los fotorreceptores excitados en la visión diurna son los conos y en número son 6 ó 7 millones; como ya mencionamos anteriormente, la mayoría se encuentran en la fovea y disminuyen su densidad a medida que nos alejamos de ella. Los conos que se encuentran situados en la fovea están unidos directamente mediante conexiones nerviosas al cerebro, por lo que convierten a la retina diurna en una capa fotosensible de grano fino, por eso es que nuestra agudeza visual es muy buena cuando miramos centralmente.

Retina nocturna (visión escotópica)

Los fotorreceptores que se excitan son los bastones que en número son aproximadamente 120 millones y se extienden por toda la retina, excepto en la foveola. Las dimensiones de los bastones son relativamente constantes (alrededor de 60 μm de longitud y 2 μm de diámetro), son muy sensibles a la luz (visión nocturna) reuniéndose en racimos, mediante conexiones transversales, antes de conectar con el cerebro.

En la Figura 1.4 se muestra la sensibilidad del ojo a la longitud de onda bajo la visión fotópica y escotópica.

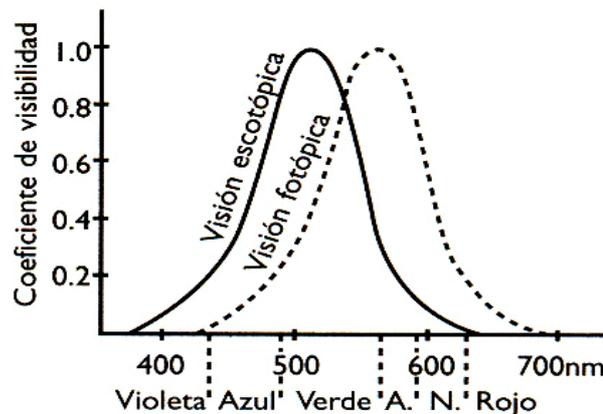


Figura 1.4 Eficacia luminosa en función de la frecuencia para las visiones fotópica y escotópica (Ortuño OM, 1996).

A continuación mencionaremos la estructura y función de los conos y bastones.

1.3 Estructura y función del cono

Los conos presentan una estructura cónica, con sus núcleos alineados en una sola capa justo por debajo de la membrana limitante externa. Tanto estos conos como los bastones constan de dos partes diferentes: un segmento interno y uno externo. En la sección 1.4 se describirá con más detalle estos segmentos.

Comparando esta estructura con la de los bastones, hay diferencias significativas: el segmento externo de los conos tiene forma cónica y no poseen discos, la membrana plasmática del segmento externo presenta profundos pliegues hacia el citoplasma. Pero el proceso de fototransducción¹ es el mismo que el de los bastones.

Los conos operan adecuadamente en el día; posibilitan la visión en color a iluminación brillante. Su tamaño es variable, los de la fóvea son largos (70 μm) y tienen (1 μm de diámetro), mientras que los de la extrafóvea son gruesos (8 μm de diámetro) y achatados (20 μm), ver Figura 1.5.

¹ La fototransducción es un proceso mediante el cual la energía electromagnética que llega a los fotorreceptores se convierte en energía eléctrica en forma de potenciales a través de la membrana celular y que al final causan la liberación de un transmisor.

CONO

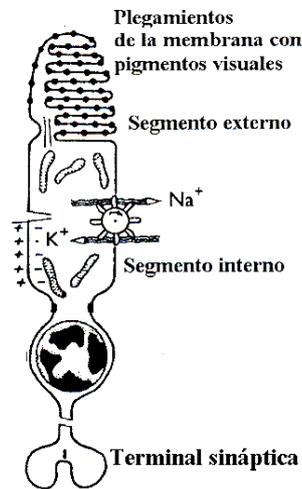


Figura 1.5 Esquema de la estructura del cono (Ortuño OM, 1996)

Como mencionamos en la sección anterior, se conocen tres pigmentos que con distinta absorción selectiva son responsables de la visión cromática.

Estos tres pigmentos son:

1. El *erytrobio*, alojado en los llamados conos rojos, tiene su máxima absorción en longitudes de onda de 585 nm.
2. El *clorolabio*, se encuentra en los conos verde, con una longitud de onda máxima de 540 nm.
3. El *cianolabio*, fotopigmento de los conos azules tienen una longitud de onda de 455 nm (Aguilar M *et al*, 1993).

1.4 Estructura y función del bastón

Nuestro estudio está enfocado en los bastones porque son los que nos interesan para nuestra investigación, ya que como sabemos, los bastones son fotorreceptores que se encuentran por toda la retina excepto en la fovea y disco óptico, son muy sensibles a la luz y sirven en la visión con luz tenue, permitiendo formar imágenes en blanco y negro. Durante el día se saturan y no responden.

En la Figura 1.6 se muestra a un bastón que tiene una estructura larga y delgada dividida en dos partes. El segmento externo contiene la mayor parte del aparato molecular de detección de la luz y del inicio del impulso nervioso. El segmento interno está especializado en generar energía y renovar las moléculas necesarias para el segmento externo. Además, en este último se encuentra una terminal sináptica que, mediante la secreción de un transmisor químico envía las señales a otras neuronas (células bipolares y horizontales de la retina).

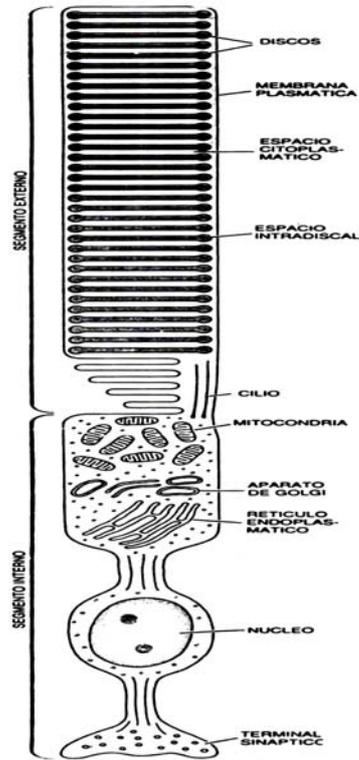


Figura 1.6 Esquema de la estructura del bastón (Stryer L, 1987)

El segmento externo del bastón es un tubo estrecho que se encuentra relleno de unos 2000 discos apilados de tamaño diminuto; tubo y discos están constituidos por el mismo tipo de membrana en bicapa, la cual está compuesta por una cabeza hidrófila y una cola hidrófoba. La cabeza se mezcla bien con el agua y la cola está formada por ácidos grasos que repelen el agua (ver Figura 1.7).

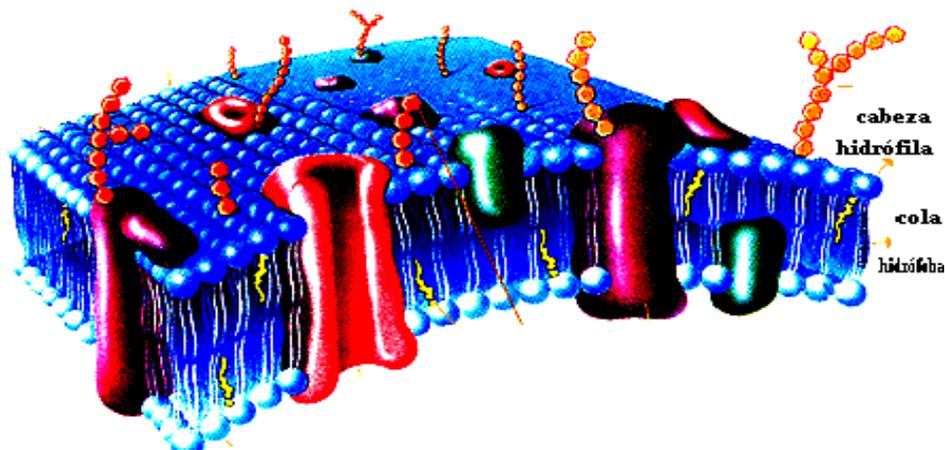


Figura 1.7 Membrana celular

Ahora bien, la membrana externa (o plasmática) y la membrana de los discos exhiben funciones distintas en la recepción de la luz y en la generación del impulso nervioso. Los discos apilados contienen la mayor parte de las moléculas proteicas que absorben la luz e inician la respuesta de excitación. La membrana externa sirve para convertir la señal química en eléctrica (Stryer L, 1987); a continuación se explicará cómo se genera esta señal eléctrica.

1.5 Potencial eléctrico en la membrana del bastón

La membrana de una célula visual, igual que la membrana de otras células separa soluciones que poseen diferentes concentraciones de iones. La solución externa e interna de un fotorreceptor contiene iones de sodio (Na^+) e iones de potasio (K^+), ambos cargados positivamente. En el exterior de la célula, la concentración de iones de Na^+ es alta y, la de iones de K^+ baja; en el interior de la célula sucede lo contrario: la concentración de iones K^+ es alta y la de iones de Na^+ baja. La actividad de una “bomba”, que utiliza energía metabólica para extraer el Na^+ e introducir K^+ , mantiene esas diferencias de concentración.

El estado de reposo de la célula se logra en la oscuridad, teniendo en su interior unos -40 milivolts (mV), respecto del exterior, las membranas de la mayoría de las neuronas permiten que los iones K^+ las atraviesen con más facilidad que otros iones cuando se encuentran en reposo. Dado que la concentración de los iones K^+ es superior en el interior de la célula, tienden a difundirse a través de la membrana hacia el exterior. Cuando ello ocurre, se registra un movimiento de carga desde la superficie interna de la membrana hacia la superficie externa, existiendo por tanto, una diferencia de potencial eléctrico. En su artículo (Stryer L, 1987) comenta que los experimentos electrofisiológicos que realizaron Tsuneo Tomita, William A. Hagins y Shuko Yoshikami en 1960 mostraron que, después de la iluminación, la diferencia de potencial aumentó. El incremento varió en función de la intensidad del estímulo y la iluminación de fondo, la máxima diferencia de potencial fue de -80 mV.

La importancia de este experimento es que se pudo identificar la naturaleza del incremento de esa diferencia de potencial denominado hiperpolarización. En 1975 R. Fettiplace y AD Baylor demostraron que esta hiperpolarización era necesaria y además suficiente para controlar el flujo de información que se transmitía a otras neuronas visuales a través de las sinapsis.

Ahora bien, en oscuridad total los bastones presentan una notable permeabilidad a los iones Na^+ , que fluyen desde la solución externa más concentrada, hacia el interior del segmento externo, generándose una corriente eléctrica dirigida hacia el interior. La corriente de entrada de los iones Na^+ se equilibra con la de salida de los iones K^+ desde el resto de la célula. Ese circuito de corriente se denomina **corriente oscura**.

En su trabajo Schnapf JL *et al*, (1987) mencionan que cuando un bastón o un cono absorben luz, se bloquea la entrada de Na^+ , lo que disminuye la corriente oscura y permite que aumente la polarización negativa del interior celular. El viraje negativo del potencial de transmembrana como ya mencionamos se le da el nombre de **hiperpolarización** y de **fotocorriente** a la disminución de la corriente oscura. La hiperpolarización inducida por la luz se inicia en el segmento externo, pero se extiende hacia la terminación sináptica, donde se transmite a otras células de la retina.

La corriente que se produce durante las condiciones de oscuridad es debida principalmente en un 80% a la entrada de iones de Na^+ al interior del segmento externo del bastón, pero también la membrana de éste es permeable a iones de Calcio (Ca^{2+}). En la oscuridad debe de existir un mecanismo mediante el cual se pueda eliminar el Ca^{2+} así como el exceso de Na^+ y tal mecanismo parece consistir en un intercambiador $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ a nivel de la membrana del segmento externo.

Además el Ca^{2+} tiene también un importante papel en el proceso de la fototransducción, a pesar de que no participa directamente en la cascada de fototransducción, éste mejora la capacidad de los bastones para recuperarse después de la iluminación, teniendo un importante papel regulador en los fenómenos de adaptación a las condiciones de luz/oscuridad.

Por otra parte, la membrana plasmática del bastón constituye una unidad física distinguible de las membranas del disco. Por lo cual, algún transmisor debe llevar la señal desde los discos hasta la membrana externa. Ya que la absorción de un único fotón implica el cierre de centenares de canales de Na^+ , por cada fotón absorbido debe generarse muchos transmisores. La pregunta que nos hacemos ahora es: ¿Qué transmisor porta la señal excitadora?, a lo que responde el hecho de que la molécula denominada **3', 5' GMPc** (guanosin monofosfato cíclico) o también llamado glutamato. En 1985 Evgeniy Fesenko *et al* de la academia de Ciencias de la Unión Soviética obtuvieron pruebas concluyentes de que el GMPc controla el transporte de iones de Na^+ a través de la membrana superficial.

La capacidad del GMPc para actuar como transmisor guarda una estrecha relación con su estructura química, tiene dos componentes: una base y un azúcar de cinco átomos de carbono. El adjetivo cíclico indica que los carbonos 3' y 5' de la molécula del azúcar están unidos por un grupo fosfato. El enlace que une los dos carbonos denominado enlace fosfodiéster forma un anillo. Cuando el anillo está intacto, el GMPc mantiene abiertos los canales de Na^+ de la membrana. Cuando lo degrada la enzima fosfodiesterasa, los canales de Na^+ se cierran espontáneamente y la hiperpolarización inducida por la luz se transmite a lo largo de la membrana externa hasta la terminal sináptica del otro extremo de la célula, donde se genera el impulso nervioso.

También se tiene conocimiento de que la proteína G_t (transducina o T), hace el papel de intermediario entre el receptor de la luz (rodopsina) y una enzima

efectora (fosfodiesterasa), que regula los niveles de un segundo mensajero (GMPc). Cuando la rodopsina recibe el impacto de los fotones, activa la T, que instruye a la fosfodiesterasa para que convierta GMPc en GMP. Como el GMPc mantiene abiertos los canales de Na^+ , su conversión en GMP los cierra, evitando la entrada de iones Na^+ . Aumenta entonces la carga negativa del interior de la célula, haciendo que se hiperpolarice y genere una señal eléctrica que se transmite hasta el cerebro (ver Figura 1.8)

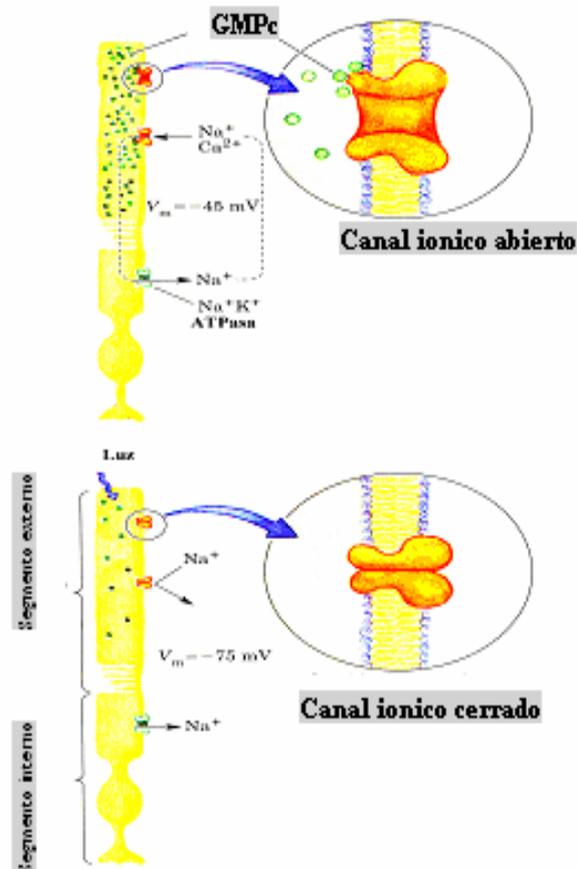


Figura 1.8 Hiperpolarización del bastón (Nelson DL *et al*, 2000).

1.6 Regeneración de la Rodopsina

Cuando un fotón es absorbido por un pigmento, se inicia una serie de transformaciones que dan lugar finalmente a un cambio de potencial eléctrico en la célula. Los detalles del proceso no se conocen, pero sí se saben los principales pasos del mismo. La vitamina A es la sustancia química fundamental utilizada por bastones y conos para sintetizar sustancias fotosensibles, al ser absorbida por un bastón, la vitamina A se transforma en una sustancia llamada **retinal**. Este se combina con una proteína de los bastones llamada **Opsina** y forma una sustancia

fotosensible: **Rodopsina** (ver Figura 1.9). Si el ojo no se expone a la energía luminosa, la concentración de Rodopsina aumenta muchísimo.

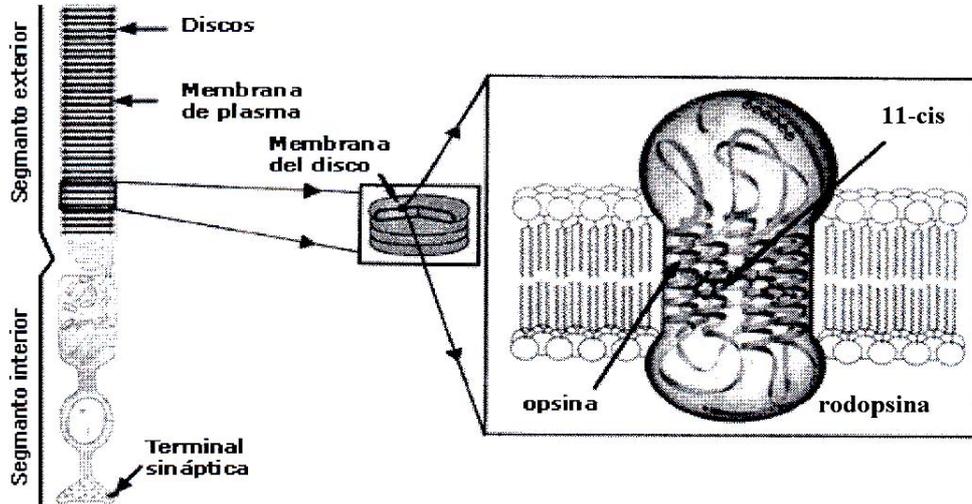


Figura 1.9 La luz hace accionar a la Rodopsina que se encuentra dentro de la membrana de los discos del bastón.

El retinal tiene cuatro dobles ligaduras que están señaladas por el número del átomo de carbono que las precede, ya sea 7, 9, 11 y 13. Cada doble ligadura puede dar origen a dos formas isómeras las cuales reciben el nombre de *cis* o *trans* y es de acuerdo a la posición del átomo que precede en la cadena a los unidos por la doble ligadura y del que los sigue. En la Figura 1.10 se muestra un ejemplo de cómo una porción de la cadena donde se encuentran los átomos de carbono 9 y 10 pueden pasar de una forma *cis* a *trans*.

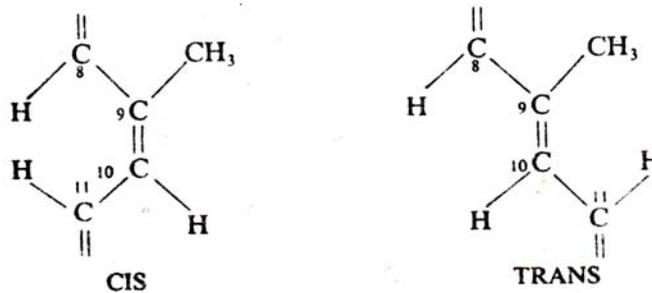


Figura 1.10 Forma cis y trans del retinal (Frumento AS, 1995).

Como ya mencionamos, el primer paso en la visión es la absorción de fotones de la luz visible que poseen la energía adecuada para producir la siguiente transición: se lleva a cabo una isomerización del 11-*cis* retinal al todo-*trans* dando como resultado Fotorrodopsina con una absorción máxima de 558nm, transformándose en Batorrodopsina y de inmediato se vuelve a transformar en Lumirrodopsina. Sin embargo, ésta es muy inestable y no dura en la retina más de un décimo de

segundo. Casi inmediatamente se convierte en Metarrodopsina II, que también es inestable y se desdobra con gran rapidez en retinal y Opsina (ver Figura 1.11).

Así pues, la energía luminosa desdobra la Rodopsina en las sustancias que la habían formado durante este fenómeno, los bastones son excitados, probablemente mediante cambios iónicos en el líquido intracelular cuando la Opsina se separa del retinal. Estos iones sólo existen durante una fracción de segundo. En este pequeño intervalo, se transmiten impulsos nerviosos del bastón al nervio óptico y después al cerebro.

Después que la Rodopsina ha sido desdoblada por la energía luminosa, sus productos resultantes, retinal y Opsina, se combinan de nuevo durante los pocos minutos que siguen en virtud de los procesos metabólicos celulares, para formar nuevamente Rodopsina. Esta a su vez, puede utilizarse para que los bastones se exciten más. En consecuencia, hay un ciclo continuo. Se forma constantemente Rodopsina, que es desdoblada por la energía luminosa y excita a los bastones (Guyton AC, 1983).

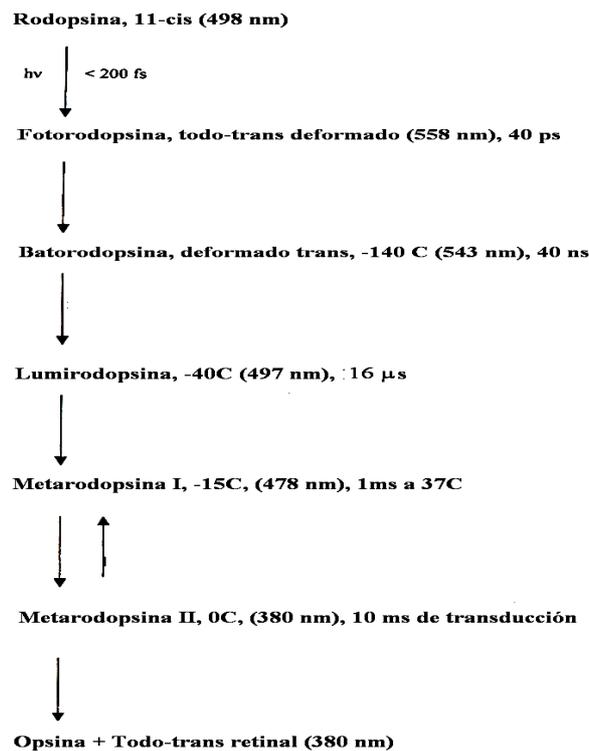


Figura 1.11 Intermedios del Fotoblanqueamiento² de la Rodopsina en los vertebrados. La absorción máxima se dan en paréntesis. Las temperaturas de la transición a partir de un intermedio al siguiente son mostrados por las flechas (Pepe IM, 2001).

² Fotoblanqueamiento o blanqueamiento es la descomposición de la Rodopsina por la luz

1.7 Mecanismo de activación por luz de la Rodopsina

Como se mencionó en la sección 1.6, la Rodopsina es una proteína que se encuentra en las membranas de los discos y es la encargada de recibir la señal luminosa mediante la absorción de un fotón, y la de provocar la respuesta inicial en la cadena de acontecimientos que permiten la visión.

La Rodopsina constituye el 80% de la proteína total de los fotorreceptores, y el 95% de las proteínas de membrana del segmento externo, lo que supone aproximadamente unas 30.000 moléculas de Rodopsina por disco.

La Opsina no absorbe por sí misma la luz visible, el color de la Rodopsina y su respuesta a la luz dependen del 11-cis-retinal presente. La unión de este con la Opsina da a la Rodopsina una banda amplia de absorción en la región visible del espectro, pero el espectro de absorción del 11-cis-retinal es diferente, pues presenta un máximo de absorción a 380 nm. Como se muestra en la Figura 1.12, el espectro de absorción de la Rodopsina es esencialmente idéntico al espectro mostrado por los bastones.

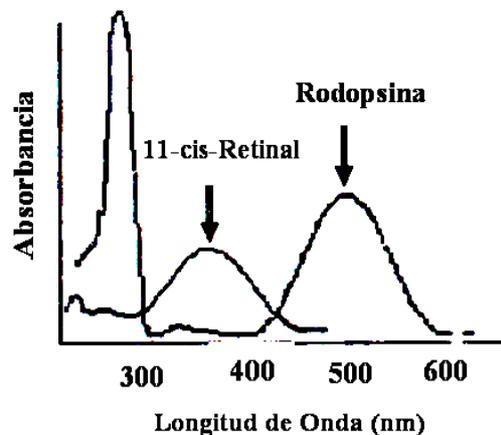


Figura 1.12 Espectros de absorción de la Rodopsina y del 11-cis-retinal.

En 1958, Wald *et al*, demostraron que la acción de la luz sobre la Rodopsina la transformaba en Opsina y todo-trans-retinal. La isomerización del 11-cis-retinal a todo-trans-retinal es el primer paso tras la absorción de un fotón por la molécula de Rodopsina. Este proceso, que transcurre en una escala de tiempo de picosegundos, desencadena una serie de cambios en la molécula. La determinación de esos cambios tras la excitación luminosa fue realizada por Wald que le valió el Premio Nobel de Medicina y Fisiología en 1967, el estudio los cambios de absorbancia experimentados por la Rodopsina después de ser excitada por luz a bajas temperaturas.

Así, mediante la iluminación de la Rodopsina en nitrógeno líquido a 77°K, se pudo aislar la primera especie estable, la Batorrodopsina, que presenta, un tiempo de vida media de 20 ns a temperatura ambiente y un desplazamiento de su máximo de absorción desde 500 a 543 nm. Presumiblemente, este intermedio aloja el todo-trans-retinal en una configuración restringida. Las medidas calorimétricas han mostrado que la energía almacenada por la Batorrodopsina alcanza un 60% de la disponible en un fotón. Este hecho es importante ya que, además de ser un proceso de alta eficiencia energética, la transición de Rodopsina en Batorrodopsina supone una barrera energética que asegura que no se produzcan isomerizaciones espontáneas del cromóforo, las cuales dificultarían la discriminación entre luz y oscuridad.

Aunque dicho intermedio permanece indefinidamente estable en oscuridad a dicha temperatura, sufre una segunda transformación cuando se incrementa la temperatura a 130°K, originándose la especie denominada Luminorrodopsina, cuyo máximo de absorción está en 497 nm y posee un tiempo de vida media de 20 ms, a temperatura ambiente.

Posteriormente, un incremento de la temperatura hasta los 230 °K produce la transformación de la Luminorrodopsina en Metarrodopsina I, con un máximo de absorción a 478 nm, que posee un tiempo de vida media de 500 ms a temperatura ambiente.

Si la temperatura se incrementa hasta los 255 °K la Metarrodopsina I se transforma en Metarrodopsina II, cuyo máximo de absorción se desplaza a 380 nm y posee un tiempo de vida media próximo a 1 minuto, a temperatura ambiente. Esta especie es la que presumiblemente traslada la excitación luminosa a la siguiente proteína de la cascada (ver sección 1.6), la Transducina, para en último lugar transformarse en Opsina y todo-trans-retinal.

En la fotoisomerización de la Rodopsina, el átomo de nitrógeno de la base de Schiff de la Rodopsina se encuentra protonado y por tanto con una carga positiva. Cuando el retinal absorbera la luz y pasara a un estado excitado, se incrementaría la deslocalización electrónica, y se produciría una redistribución de la carga positiva desde el átomo de nitrógeno hacia el sistema de electrones- π del anillo del retinal, que conduciría a una configuración donde el carácter de doble enlace entre los carbonos C₁₁-C₁₂ estaría disminuido, lo que energéticamente haría posible la rotación. Mientras que la barrera energética para la rotación sobre dicho doble enlace en el estado basal es alta (30 kcal/mol), en el estado excitado, dicha barrera es prácticamente despreciable, (ver Figura 1.13). Cuando la Rodopsina pierde la energía de excitación puede volver sobre ambas formas isoméricas con una probabilidad del 67% hacia Batorrodopsina y un 33% hacia Rodopsina. Por otro lado, puesto que la Opsina une 11-cis-retinal y no el isómero todo-trans-retinal originado en la formación de la Batorrodopsina, la unión por base de Schiff del retinal se desplaza aproximadamente 5 nm en relación a la posición del anillo aromático, como resultado de la fotoisomerización. En estas condiciones, la

energía del estado excitado para la rotación es menos sensible que la energía del estado basal, puesto que la carga positiva se ha desplazado hacia el extremo opuesto de la molécula de retinal. Además, la fotoisomerización a todo-trans-retinal tras la excitación luminosa está favorecida por la repulsión estérica entre el grupo metilo del C-13 y el átomo de hidrógeno del C-10. De hecho, en disolución, el 11-cis-retinal es menos estable que el todo-trans-retinal, como consecuencia de dicha repulsión. En la proteína en estado basal, este hecho se debe compensar mediante las interacciones que disminuyan la energía libre de transición del complejo 11-cis al complejo de todo-trans, fenómeno que se interrumpe cuando el pigmento se isomeriza.

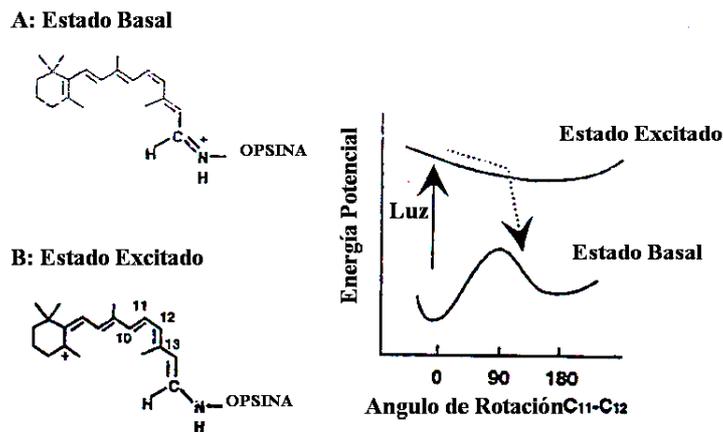


Figura 1.13 Fotoexcitación de la Rodopsina y diagramas de energía para la rotación sobre el enlace $C_{11}-C_{12}$ de los estados basal y excitado de la Rodopsina.

Capítulo 2. Principios físicos

A continuación se introducen los principios físicos necesarios para entender el modelo que se propone en el capítulo 4.

2.1 La naturaleza de la luz

Maxwell en 1873 predijo la existencia de las ondas electromagnéticas, este desarrollo junto con el trabajo experimental de Heinrich Hertz iniciado en 1887 demostró de forma concluyente que la luz es una onda electromagnética que consiste en una componente del campo eléctrico E y una componente del campo magnético H (Sears *et al*, 1999), ver Figura 2.1.

Para ondas electromagnéticas que viajan en la dirección x , podemos escribir los campos eléctrico y magnético de la siguiente forma:

$$E = E_0 \text{ sen } 2\pi (x/\lambda - vt) \quad (2.1.1)$$

$$H = H_0 \text{ sen } 2\pi (x/\lambda - vt) \quad (2.1.2)$$

donde λ y ν son, respectivamente, la longitud de onda y la frecuencia de la radiación. La velocidad c de la onda viene dada por

$$c = \lambda \nu \quad (2.1.3)$$

Así, una onda electromagnética está compuesta por un campo eléctrico y un campo magnético que oscilan en el espacio, siendo la dirección de oscilación perpendicular a la de propagación de la onda (ver Figura 2.1).

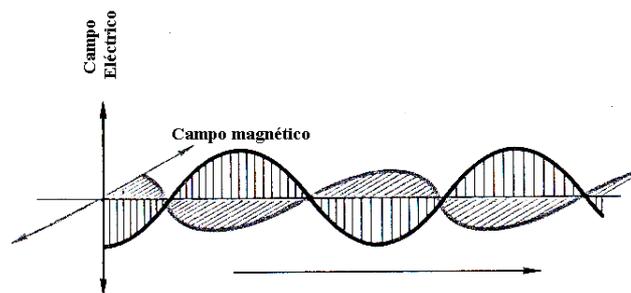


Figura 2.1 Onda electromagnética con sus componentes: campo eléctrico y campo magnético.

Si hacemos incidir un haz de luz sobre un prisma se lleva a cabo la descomposición de este haz y nos da como resultado una distribución de la energía radiante (ver Figura 2.2), dentro de un rango de longitudes de onda que depende del cuerpo que emite la luz estudiada.

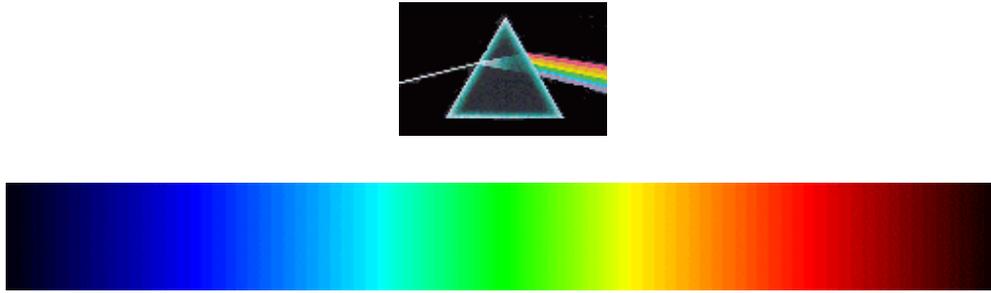


Figura 2.2 Descomposición de un haz de luz al pasar por un prisma.

El paso a través del prisma desvía los componentes de corta longitud de onda del haz luminoso mucho más que los componentes de longitud de onda mayor. Por lo tanto, puede asignarse una escala de longitudes de onda, así como una escala de color, al espectro mostrado en la Figura 2.3.

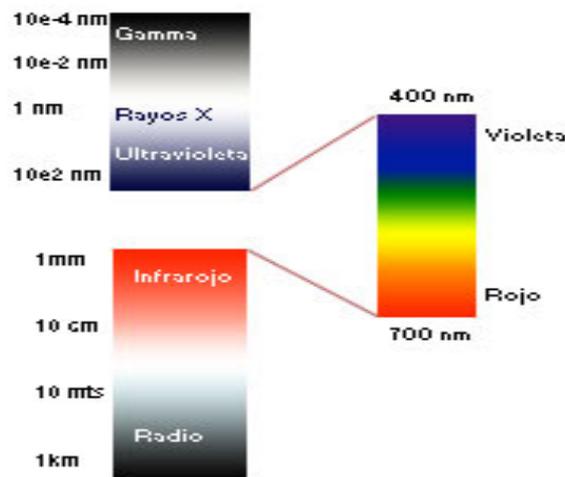


Figura 2.3 Espectro electromagnético

A veces es más conveniente describir de otra forma la naturaleza de un haz de radiación, donde la cantidad de energía E del paquete o fotón está relacionado con su frecuencia ν mediante la ecuación:

$$E = h\nu \quad (2.1.4)$$

Esta interpretación de la naturaleza de la radiación como un flujo de paquetes de energía es también conveniente cuando nos referimos a la absorción de la radiación por moléculas de una muestra a través de la cual pasa el haz. Una molécula puede absorber o emitir uno de estos fotones y por tanto aumentar o disminuir su energía, esto lo veremos más adelante.

2.3 Energía de las moléculas

Antes de proceder a explicar la relación que existe entre la energía de activación y la longitud de onda, será útil primero familiarizarse en general con las formas en que una molécula puede almacenar energías diferentes.

2.3.1 Energía debida al movimiento de traslación

Cualquier partícula en movimiento tiene energía cinética como resultado de su movimiento en el espacio. Esta se le conoce como energía de traslación.

El hecho de que una partícula es libre de moverse en las tres direcciones perpendiculares u ortogonales, x, y, z , y que las energías debidas al movimiento en estas direcciones se suman para dar la energía total, sugiere la introducción de la idea de *grados de libertad* para describir las formas en que una molécula puede moverse y, por tanto, tener energía. Decimos que hay tres grados de libertad de traslación y que cada uno contribuye con una energía cinética de $\frac{1}{2} kT$ a la partícula. Para la molécula estos grados de libertad de traslación se representan, juntamente con otros grados de libertad que han de introducirse: rotación y vibración (ver Figura 2.4).

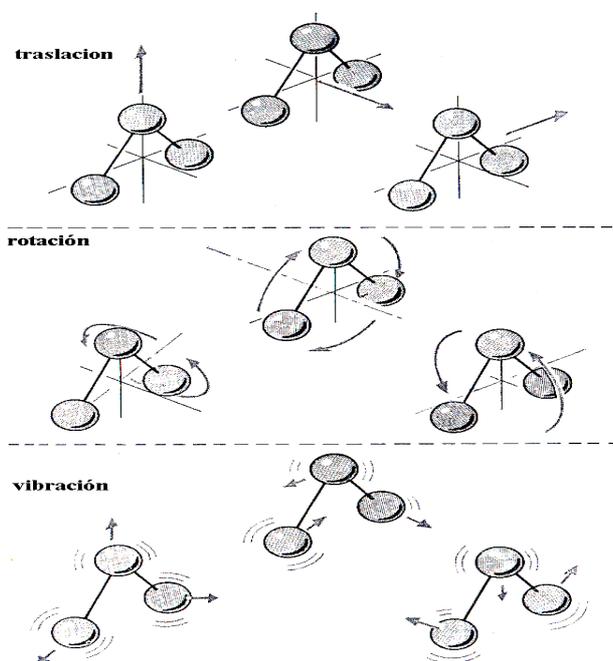


Figura 2.4 Tres diferentes formas en que las moléculas pueden almacenar energía como resultado del movimiento de los átomos de las moléculas (Barrow G.M., 1967)

2.3.2 Energía debida al movimiento de rotación

Por analogía con los sistemas de dimensiones ordinarias debemos esperar que pueda rotar, o “girar”, alrededor de un eje que pasa por su centro de gravedad y, por tanto, tener energía de rotación. Cualquier partícula regularmente formada, incluyendo una molécula, puede rotar alrededor de tres ejes que pasan por el centro de gravedad de la misma y son perpendiculares entre sí. Decimos entonces que una molécula tiene tres grados de libertad de rotación.

2.3.3 Energía debida al movimiento de vibración

Una tercera forma en la que la molécula puede adquirir energía, resulta de las vibraciones de la misma. La molécula no es una estructura rígida: es flexible y se parece mucho a la imagen de una serie de bolas mantenidas juntas por resortes ordinarios. Tales sistemas flexibles vibran y las moléculas, por tanto, tendrán energía de vibración.

Como en las definiciones anteriores de energías de traslación y rotación, hemos de preguntarnos cuántas formas de vibración hay en una molécula que contiene n átomos, es decir, cuántos grados de libertad de vibración tiene una molécula que contiene n átomos. Una molécula con n átomos tiene $3n-6$ o $(3n-5)$ grados de libertad de vibración (Barrow GM, 1967).

2.3.4 Energía debida a los electrones de la molécula

Finalmente será de interés considerar otro tipo diferente de energía molecular. Los tres tipos de energía molecular considerados hasta aquí están basados en un modelo más bien mecánico de la molécula, que ignora la estructura detallada de la misma en función de núcleos y electrones. Sin embargo es posible para la energía de una molécula, variar como resultado de una variación en la energía de los electrones, de los que está constituida. De esta forma llegamos al cuarto y final tipo de energía molecular: *energía electrónica*. Se pueden considerar variaciones en la energía electrónica de una molécula como debidas a un incremento en la energía cinética y potencial de uno de los electrones de la misma. No es costumbre asignar un número de grados de libertad a la energía electrónica; en la práctica es suficiente conocer que una molécula puede a veces cambiar a un estado de más alta energía como resultado de la ganancia de energía de uno de sus electrones.

2.3.5 Restricciones cuánticas en las energías moleculares

La energía de una partícula que está limitada a moverse en una zona muy pequeña (la de dimensiones moleculares) está restringida a ciertos valores, es decir, sólo están permitidas ciertas energías y diremos que se encuentran cuantizados.

Las energías que están permitidas para un tipo particular de movimientos en una determinada molécula se representan frecuentemente por un diagrama con líneas horizontales sobre una escala vertical de energía, como se representa en la Figura 2.5b. No hay escala de abscisas en tales diagramas y la longitud de las líneas no tienen ningún significado. Las líneas muestran que, a diferencia de la situación de la Figura 2.5a que se aplica a las energías de objetos de tamaño ordinario, sólo ciertas energías son permitidas al sistema molecular. Cuando proceda, encontraremos trazados tales diagramas de energías permitidas para movimientos moleculares determinados.

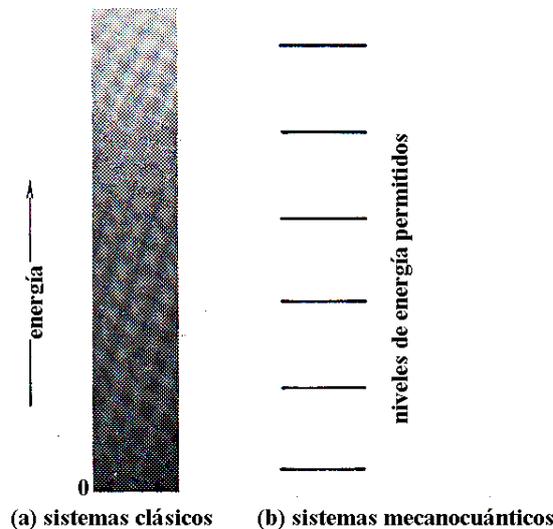


Figura 2.5 Diagramas de energía

Las energías permitidas por las restricciones cuánticas que se aplican a un movimiento molecular dado, dependen de las propiedades de la molécula, es decir, su tamaño, forma y flexibilidad, así como del tipo de movimiento. De aquí se sigue que un estudio de las energías permitidas puede dar información sobre estos detalles moleculares. Cuando una molécula absorbe o emite radiación, la molécula debe variar su energía desde un valor permitido a otro. En espectroscopia se miden las energías de los cuantos que son absorbidos o emitidos por una molécula para deducir cuáles son las energías permitidas.

2.3.6 Distribución de Boltzmann

Una ecuación que es básica para comprender el comportamiento molecular relaciona el número de moléculas n_i que ocupan un determinado estado cuántico, se dice el estado i -ésimo, al número n_o que ocupan el estado más bajo de energía. La relación, conocida como distribución de Boltzmann, es

$$\frac{n_i}{n_o} = e^{-E_i/kT}$$

donde E es la diferencia de energía entre los dos estados, k es la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta.

La importancia de kT en la determinación de la población de estados cuánticos radica en su aparición en esta ecuación. Se puede verificar que para una diferencia de energía E no mucho mayor que kT , la relación n_i/n_o , no es mucho menor que la unidad. Para una E mucho mayor que kT por otro lado, la relación se hace muy pequeña. Estas características se representan por las dos distribuciones mostradas en la Figura 2.6.

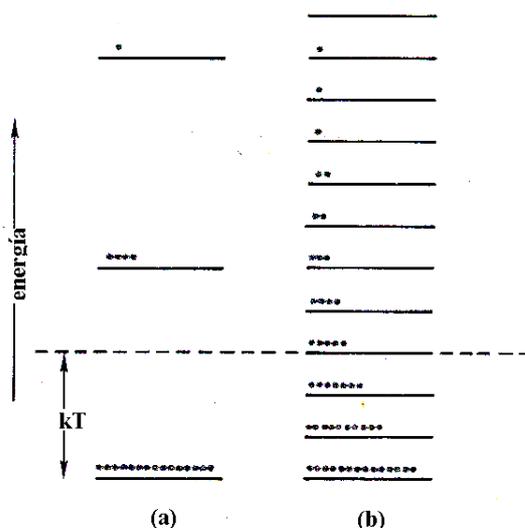


Figura 2.6 Distribución de moléculas en los diferentes niveles de energía permitidos: (a) muy espaciados y (b) próximos

2.4 La influencia de la temperatura en las velocidades de reacción.

A nosotros no nos interesa considerar el efecto de la concentración sobre las velocidades de las reacciones, sino más bien el mecanismo por el cual la temperatura da lugar a un incremento, siempre en la velocidad de la reacción sin que cambie, en general, la dependencia que de la concentración tiene la ecuación de las velocidades.

En 1889, Arrhenius observó que muchas reacciones obedecían a la ecuación

$$\text{Log } K_r = A' - B/T \quad (2.4.1)$$

donde K_r es la constante de velocidad específica, T la temperatura absoluta y A' y B son constantes empíricas positivas. Los valores de A' y B se obtienen de la

intercepción y la pendiente, respectivamente, del diagrama lineal del $\log k$ en función de $1/T$. Al expresar la ecuación (2.4.1) en forma exponencial, se obtiene

$$K_r = Ae^{-B/T} \quad (2.4.2)$$

Es evidente que la constante de velocidad específica aumenta exponencialmente al elevarse la temperatura, puesto que B es una cantidad positiva, Arrhenius interpretó la ecuación (2.4.2) como

$$K_r = Ae^{-E_a/RT} \quad (2.4.3)$$

En donde E_a es la energía de activación para la reacción, A se denomina factor preexponencial o de Arrhenius y R es la constante universal de los gases, a la ecuación (2.4.3) se le conoce como ecuación de Arrhenius.

Si tomamos logaritmos de la ecuación (2.4.3) tendremos:

$$\ln K_r = -E_a / RT + \ln A \quad (2.4.4)$$

Ver Figura 2.7

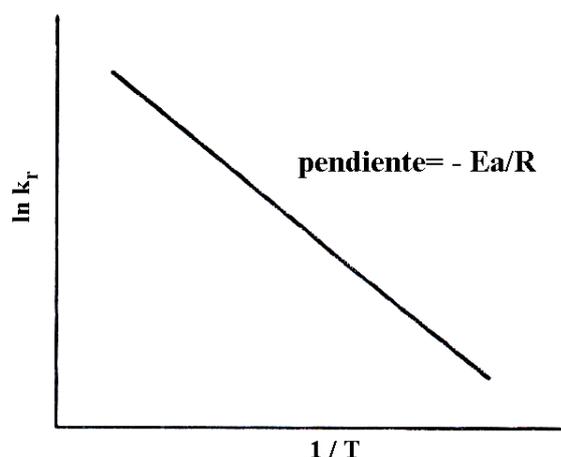


Figura 2.7 Gráfica de $\ln K_r$ en función de $1/T$

2.5 La teoría de Arrhenius sobre las velocidades de reacción (el complejo activado)

A partir de la ecuación (2.4.3), podemos ver que, a una temperatura dada, cuanto mayor sea el valor de la energía de activación, tanto menor será la constante de rapidez y más lenta la reacción. Por consiguiente, las reacciones rápidas tienen valores bajos de E_a , y las reacciones lentas, valores elevados de E_a . Esta conclusión condujo a Arrhenius a proponer que las reacciones tenían lugar como resultado de colisiones entre moléculas, dedujo que no todas las colisiones producen una reacción y que sólo las moléculas que adquieren suficiente energía

de activación pueden reaccionar para formar productos. Es decir, de las muchas colisiones que pueden ocurrir entre moléculas de reactivos, sólo una fracción de ellas dará como resultado un cambio químico.

La fracción de moléculas que tienen energía E_a , a la temperatura T , está dada por la ecuación de Boltzmann,

$$n_{E_a}/n_T = e^{-E_a/RT} \quad (2.5.1)$$

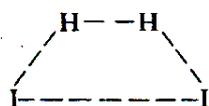
en donde n_{E_a} es el número de moléculas activadas por unidad de volumen, es decir, el número que tiene la energía de activación necesaria para reaccionar y n_T es el número total de moléculas de reactivo por unidad de volumen.

Ahora, tomando en consideración la naturaleza de las moléculas activadas, se propone que las especies activadas formadas no son tan sólo una molécula de reactivo energéticamente simple, sino, más bien, cierto tipo de complejo de dos o más moléculas de reactivos. Este *complejo activado*, como se le llama, no es un compuesto intermedio único y simple, sino una molécula en la que los enlaces entre los átomos están en proceso de formarse y romperse. Por tanto, los enlaces no son definitivos, como lo son en las moléculas del reactivo o el producto.

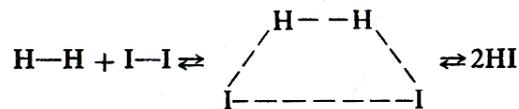
Un ejemplo contribuirá a aclarar todavía más esta situación. Se tiene la siguiente reacción



Para que H_2 e I_2 puedan reaccionar para formar HI , deben chocar las moléculas de H_2 e I_2 . Cierta fracción de las colisiones tendrá suficiente energía E_a para dar como resultado la formación de moléculas activadas. Estas moléculas activadas consisten en átomos de las moléculas H e I , en los que los enlaces originales de las moléculas de H_2 e I_2 se han debilitado, y los enlaces entre $\text{H} - \text{I}$ están en proceso de formación. Se forma un complejo activado del siguiente tipo



La naturaleza indefinida de los enlaces está indicada por las líneas discontinuas. Ahora, pueden ocurrirle dos cosas al complejo activado. Una de las posibilidades es que pueda formarse un enlace definitivo entre un átomo de hidrógeno y otro de yodo, lo cual da como resultado la formación del producto HI . La otra posibilidad es que se forme un enlace definitivo entre dos átomos de H y dos de I , y el complejo activado vuelva a los reactivos H_2 a I_2 . Estas posibilidades pueden resumirse por medio de la siguiente ecuación:



Como se puede observar, tanto H_2 como I_2 en la reacción directa y HI , en la inversa, deben pasar por el complejo activado para poder reaccionar.

Como mencionamos antes, la energía del complejo activado es mayor que la de cualquier molécula de reactivo o producto. Las energías relativas de los productos, el complejo activado y los reactivos pueden representarse en un diagrama de energía, como se muestra en la reacción HI en la Figura 2.8, ya que se trata de un diagrama de la energía potencial de las moléculas respectivas en función de un parámetro de distancia llamado coordenada de reacción. Esta última no es cualquier distancia internuclear simple, sino que, más bien, depende de todas las distancias internucleares que cambian al pasar las moléculas del reactivo al complejo activado, para formar productos. Por consiguiente, la coordenada de reacción da simplemente una descripción cualitativa de la trayectoria de la transformación de reactivos a productos.

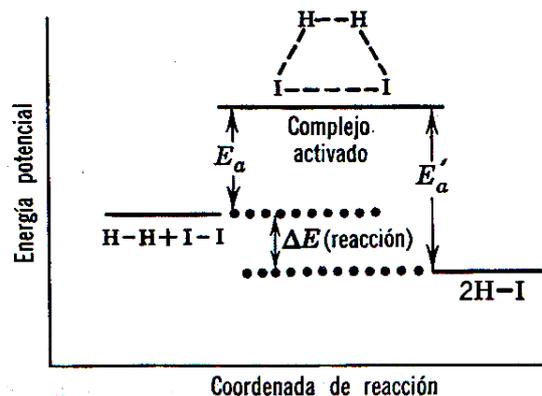
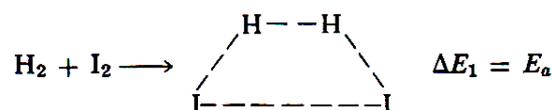
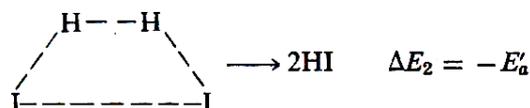


Figura 2.8 Energía potencial en función de la coordenada de reacción para la reacción exotérmica $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ (Ander Paul y Sonnessa Anthony J., 1981).

En la Figura 2.8 se muestra que los reactivos $\text{H}_2 + \text{I}_2$ deben absorber una energía igual a E_a , para alcanzar el estado activado. Por tanto, E_a es la energía de activación para la reacción $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$. La energía E_a' se libera cuando el complejo activado pasa a productos. Para la reacción $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$, el cambio de energía para la formación del complejo activado de los reactivos es la siguiente:



y el cambio de energía para la formación de productos a partir del complejo activado es



en donde E'_a es negativo, debido a que se produce calor en el último cambio. La suma de estas reacciones de la reacción general $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$, y el cambio neto de energía es

$$\Delta E(\text{reacción}) = \Delta E_1 + \Delta E_2 = E_a - E'_a$$

en donde $\Delta E(\text{reacción})$ es el calor de reacción a volumen constante. Puesto que $E'_a > E_a$, en este caso $\Delta E(\text{reacción})$ es negativo y la reacción $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ es exotérmica¹. Podemos ver que la capacidad de los reactivos para llegar a ser productos depende de la altura, en el diagrama de energía, del estado activado, en relación con la de los reactivos y los productos. Así pues, si tomamos en consideración la reacción $2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$, el complejo activado tendrá una mayor elevación del reactivo HI que de los productos, como se muestra en la Figura 2.9; por consiguiente, la energía de activación E_a que debe añadirse al sistema para elevar las moléculas de HI al estado activado, es mayor que la energía E'_a liberada, cuando el complejo activado pasa a productos. Puesto que $E_a > E'_a$, en este caso, $\Delta E(\text{reacción}) = E_a - E'_a$ es positivo y la reacción es endotérmica². Así pues, en general, se puede considerar al estado activado como una barrera potencial que deben vencer las moléculas de reactivos, antes que pueda tener lugar una reacción. La única manera en que las moléculas de reactivos pueden vencer esta barrera es adquiriendo la energía de activación necesaria para alcanzar el estado activado, (Ander P *et al*, 1981).

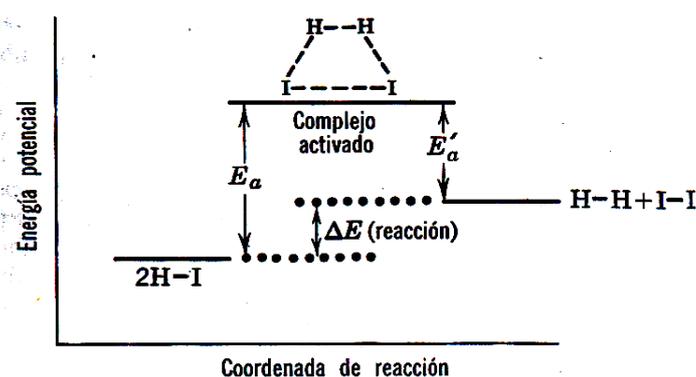


Figura 2.9 Energía potencial en función de la coordenada de reacción, para la reacción endotérmica $2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$, (Ander P *et al*, 1981).

¹ Se le llama exotérmico cuando los alrededores reciben energía es decir, se produce calor.

² Se le llama endotérmico cuando se absorbe energía de los alrededores.

2.6 Teoría del estado de transición de las velocidades de reacción.

En esta teoría, el complejo activado se considera como una especie con propiedades termodinámicas definidas (Ander P *et al*, 1981). Así pues, todas las reacciones pasan por un estado activado o de transición, con una energía más elevada que los reactivos y los productos. La rapidez de la reacción es simplemente el número de complejos activados que pasan por la barrera de potencial por unidad de tiempo (ver Figura 2.8). Esta rapidez es igual a la concentración de complejos activados por la frecuencia a la que los complejos se disocian en productos. Entonces, el factor que controla la rapidez de la reacción es la velocidad de descomposición del complejo activado. Podemos escribir para la rapidez:

$$\text{rapidez} = (\text{concentración de moléculas del complejo activado}) \times (\text{frecuencia de descomposición de las moléculas del complejo activado}) \quad (2.6.1)$$

Veamos cómo se pueden cuantificar los parámetros de la ecuación anterior. La frecuencia de descomposición del complejo activado puede obtenerse a partir del argumento siguiente. Un complejo activado se descompone cuando se le suministra energía suficiente a un enlace dado del complejo, para provocar su ruptura. O sea, se suministra suficiente energía de vibración al enlace para provocar que los átomos comiencen a vibrar con una amplitud tan grande que hagan que el enlace se rompa. El resultado es que el complejo se disocia. De esta manera, se pierde uno de sus grados de libertad de vibración, y se convierte en grado de libertad de translación. Esencialmente, la energía de vibración se ha transformado en energía de translación. La energía promedio de vibración de un enlace, en términos de la frecuencia de la vibración ν , que da como resultado la ruptura del enlace, está dada por la ecuación (2.1.4) de Planck para el cuanto de la energía.

A temperaturas relativamente elevadas, a la temperatura ambiente, aproximadamente, o más alta, la energía de vibración, que es cuantizada, se aproxima a la energía clásica de vibración, siendo la siguiente:

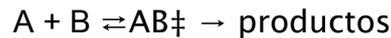
$$E_{\text{vib}} = kT \quad (2.6.2)$$

En donde k es la constante de Boltzmann, igual a R/N_A , donde N_A es el número de Avogadro. Al igualar las ecuaciones (2.1.4) y (2.6.2) y resolver para ν , se tiene la frecuencia de vibración que produce la ruptura del complejo activado.

$$\nu = RT/N_A h \quad (2.6.3)$$

Esta cantidad ν se interpreta como la frecuencia de descomposición del complejo activado en productos o como la rapidez con la que los complejos activados pasan sobre la barrera potencial del estado de transición. Esto es el segundo término en la ecuación (2.6.1)

Para calcular la concentración de complejos activados, se supone que los complejos están en equilibrio con las moléculas de reactivos. Así, para la reacción bimolecular simple



Los reactivos A y B se considera que están en equilibrio con el complejo activado AB^\ddagger , en el que el símbolo de doble signo \ddagger se utiliza para designar el estado activado. Por tanto, podemos escribir una constante de equilibrio para la reacción que produce complejos activados como

$$K^\ddagger = [AB^\ddagger]/[A][B]$$

Resolviendo para la concentración del complejo activado,

$$[AB^\ddagger] = K^\ddagger[A][B]$$

Donde la relación de la reacción es proporcional a la concentración del estado de transición: $k \propto [AB^\ddagger]$. La aparente energía de activación E_a es la altura de la energía potencial entre el estado de transición y los reactivos, ver Figura 2.10.

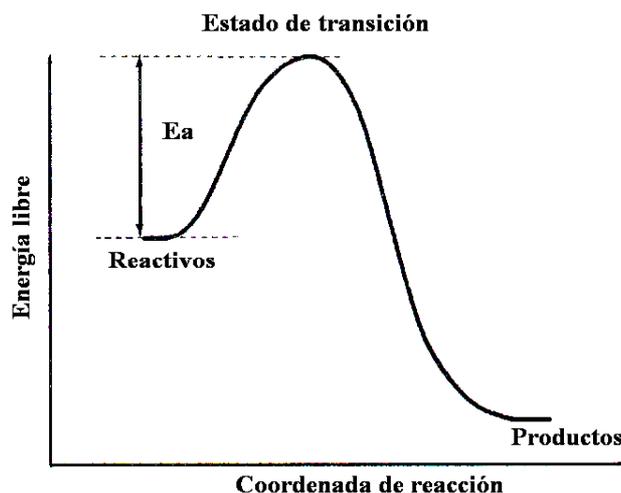


Figura 2.10 Diagrama de energía libre para una reacción de acuerdo a la teoría del estado de transición.

La teoría del estado de transición se puede aplicar al análisis de la relación de activaciones espontáneas en el pigmento visual. Así que la energía libre de Gibbs de activación, la entalpía de activación y la entropía de activación para eventos discretos pueden ser estimada basándose en la teoría del estado de transición, como lo trata (Ala-L *et al*, 2004).

Capítulo 3. Sensibilidad visual

Para poder entender que se necesita cierta energía de activación para que se pueda llevar a cabo la reacción que desencadena el proceso visual, es necesario que expliquemos cómo se realizaron una serie de experimentos que llevaron a los investigadores a proponer que se necesitan mínimo de 5 a 7 fotones para iniciar dicho proceso.

Por los mecanismos que hemos descrito en el primer capítulo, la oscuridad y la luz se traducen en una estimulación e inhibición de la liberación de glutamato por parte de los fotorreceptores. Cuando se libera glutamato, este neurotransmisor excita a las células bipolares (o a otro tipo de interneuronas) y éstas a su vez estimulan a las células ganglionares. Los potenciales de acción generados en las células ganglionares son transmitidos por el nervio óptico a el tálamo llamado núcleo geniculado lateral y de ahí al colículo superior y después a la corteza visual (ver Figura 3.1). Así, la sucesión de eventos de luz y oscuridad se transmite de la retina al cerebro como un patrón de potenciales de acción, en el que la ausencia de estímulos luminosos se representa por actividad eléctrica neuronal y la luz corresponde a los periodos en que no se observan los potenciales de acción.

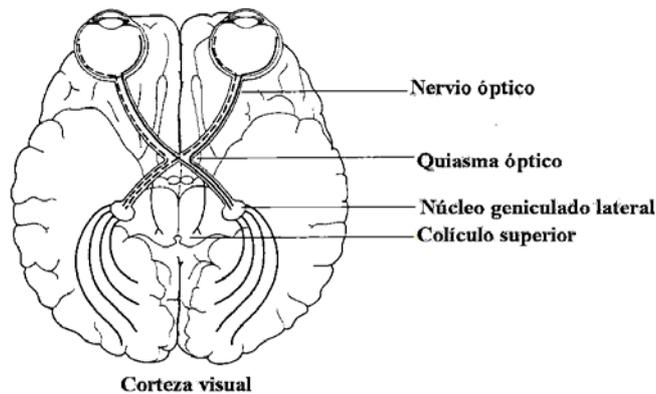


Figura 3.1 El sistema visual visto desde abajo del cerebro. Se muestran algunas fibras nerviosas de la retina que cruzan al lado opuesto del cerebro en el quiasma óptico. Una parte pequeña de las fibras del nervio óptico va al colículo superior, en tanto que la mayoría pasa al núcleo geniculado lateral del tálamo y luego al área receptora visual en el lóbulo occipital de la corteza (Goldstein EB *et al* 1999).

Mientras que la información que llega al colículo superior (ver Figura 3.1) y a la corteza visual sirve para controlar los reflejos pupilares y los movimientos oculares de acomodación, la información sináptica que se dirige al tálamo es procesada en el núcleo geniculado lateral y después enviada a la corteza visual primaria, que es la responsable de la integración de la información y dando como resultado final la visión.

La percepción de un objeto sólo puede obtenerse por un gran número de estímulos luminosos de características diferentes en términos de intensidad y de duración. Estos estímulos son analizados y separados en sus componentes básicos a nivel del receptor primario.

Los sistemas sensoriales abstraen la percepción y la representan en el cerebro mediante la detección de sus patrones de generación de potenciales de acción. Finalmente, las regiones de la corteza cerebral encargadas de la percepción interactúan entre ellas para reconstruir los componentes de los estímulos y así generar la percepción consciente del objeto. En este capítulo se analizará cómo se lleva a cabo ésta percepción y se explicarán algunos experimentos psicofísicos¹ a partir de los cuales se llegó a la conclusión de que se requieren de 5 a 7 fotones para iniciar la fotoactivación visual.

3.1 Curva de adaptación a la oscuridad

Los pigmentos visuales cumplen una función esencial en la visión porque producen una respuesta eléctrica de los fotorreceptores. Las propiedades de los pigmentos visuales de conos y bastones determinan el curso de la **adaptación a la oscuridad** que es el aumento de la sensibilidad del ojo cuando la iluminación pasa de brillante a opaca, este aumento ocurre en dos etapas: la inicial, rápida y la posterior, más lenta. La etapa inicial rápida se debe a la adaptación de los conos, mientras que la segunda es producto de la adaptación de los bastones.

Es posible medir directamente los cambios en la sensibilidad relacionados con la adaptación a la oscuridad, a continuación se explican algunos experimentos de como obtuvieron los investigadores la curva para la adaptación a la oscuridad.

Experimento 1. Determinación de la curva de adaptación a la oscuridad de dos etapas.

En todos los experimentos de adaptación a la oscuridad, se pidió al observador que ajustara la intensidad de una pequeña luz parpadeante de prueba de modo que apenas alcanzara a verla. En este experimento el observador veía hacia un pequeño punto de fijación mientras ponía atención a la luz de prueba que estaba a un lado. Como el observador observaba al punto de fijación, su imagen cayó en la fóvea y la imagen de la luz de prueba en la periferia (Goldstein EB, 1999), ver Figura 3.2

¹ La psicofísica es una rama de la psicología que estudia la relación entre magnitud de un estímulo físico y la intensidad con la que es percibido por parte de un observador. Es típico de la psicofísica tratar de medir umbrales. Así por ejemplo, un experimento psicofísico es tratar de hallar el cambio mínimo necesario en la intensidad de una luz para que este pueda ser percibido por el observador.

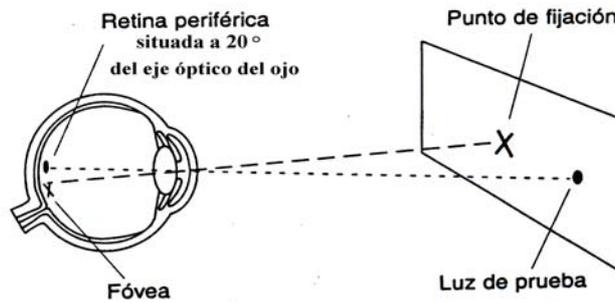


Figura 3.2 Condiciones de visibilidad en un experimento de adaptación a la oscuridad. (Goldstein EB, 1999).

Así, la luz estimuló tanto conos como bastones y cualquier adaptación medida con ella manifestó la actividad de ambos fotorreceptores. El procedimiento que se siguió en este primer experimento para medir la curva de adaptación a la oscuridad fue el siguiente:

- El observador fue expuesto a una luz intensa para adaptarlo a la luminosidad.
- Para medir la sensibilidad del observador adaptado a la luz, se le pidió a éste que ajustara la intensidad de la luz de prueba hasta que apenas la vislumbrara. Éste es el punto marcado como sensibilidad adaptada a la luz, (ver Figura 3.3).
- Se apaga la luz intensa.
- Para medir el tiempo de adaptación a la luz, se pidió al observador que ajustara continuamente la intensidad de la luz de prueba de modo que siempre fuera apenas detectable.

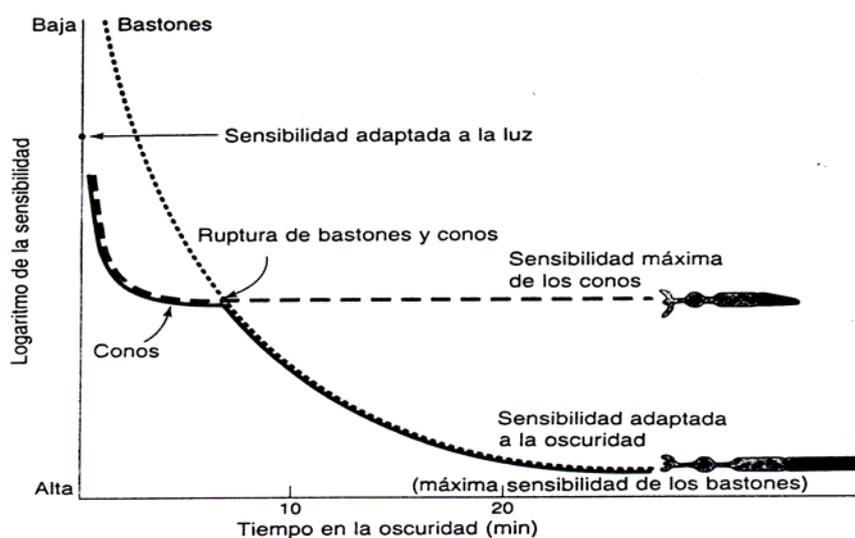


Figura 3.3 Curvas de adaptación a la oscuridad (Goldstein EB, 1999).

La línea continua de la Figura 3.3 muestra la curva de adaptación medida durante 28 minutos en la oscuridad. A medida que el observador se adaptó, se disminuyó la intensidad de la luz de prueba. Como estas disminuciones corresponden a aumentos en la sensibilidad (el observador es más sensible si detecta luces menos intensas), podemos describir la adaptación a la oscuridad como un incremento en la sensibilidad con el tiempo.

Experimento 2. Medición de la adaptación de los conos

Para medir la adaptación de los conos, se repitió el experimento anterior, pero se pidió al observador que viera directamente una luz tan diminuta que toda su imagen incidiera en la zona de la fovea, la cual solo contiene conos. Esto dio como resultado, la curva punteada en la Figura 3.3, que manifiesta la actividad de conos, ésta curva corresponde a la fase inicial donde se tiene la sensibilidad máxima de estos, pero no comprende la segunda fase que es la adaptación de los bastones, por lo que se realizó un tercer experimento.

Experimento 3. Medición de la adaptación de los bastones

Para trazar una curva exclusiva de adaptación de los bastones, se recurrió a un monocromático por ausencia de conos (que es una persona daltónica total cuya retina, a causa de un defecto genético, sólo contiene bastones, es decir no observa ningún color). La curva de adaptación a la oscuridad del monocromático por ausencia de conos mostró que la sensibilidad adaptada a la luz de los bastones es mucho más baja que la de los conos. En cuanto comienza la adaptación, los bastones aumentan su sensibilidad y llegan al nivel adaptado a la oscuridad en unos 25 minutos.

Resumiendo los resultados de los tres experimentos:

- Tanto los conos como los bastones empiezan a ganar sensibilidad en cuanto se apaga la luz, pero dado que los conos son más sensibles, estos determinan la primera parte de la curva de adaptación.
- Cuando los conos acaban de adaptarse, después de tres a cinco minutos, la curva se nivela logrando la sensibilidad máxima.
- A los siete minutos de iniciado el proceso, los bastones (que mientras tanto han ido aumentando su sensibilidad) se vuelven más sensibles que los conos y crean una **ruptura de bastones y conos**. La curva de adaptación desciende otros 15 minutos a medida que siguió el aumento de la sensibilidad de los bastones (Goldstein EB, 1999).

Por otra parte, Hecht y Mandelbaum (1938) propusieron un método aún más espectacular que el anterior para mostrar el origen distinto de conos y bastones en las dos fases de la curva en la Figura 3.3. Para esto sometieron durante 57 días a un observador en condiciones normales a una dieta deficiente en vitamina A,

como ésta vitamina es crucial para la síntesis de la rodopsina, la dieta eliminó de modo eficaz la acción de los bastones, así que después de 57 días la curva de adaptación a la oscuridad del observador fue similar a la fase correspondiente a los conos. Además de que casi no existió la parte de la curva correspondiente a los bastones, el observador presentó ceguera nocturna casi total y fue incapaz de ver objetos poco iluminados, después de dejar esa dieta, el observador regreso a la normalidad.

Como conclusión podemos decir que estos experimentos nos indican que en la percepción de la brillantez intervienen dos mecanismos fisiológicos: el sistema de conos para una luz más brillante y el sistema de los bastones para una luz más débil. También nos indica que los bastones tardan de 20 a 30 minutos en alcanzar su sensibilidad máxima, en tanto que los conos requieren sólo de tres a cinco minutos y esa diferencia en el proceso de adaptación origina el proceso llamado regeneración de la Rodopsina (ver sección 1.6).

3.2 Contando fotones

Los experimentos psicofísicos han mostrado que sólo hace falta isomerizar una molécula de pigmento visual para excitar un fotorreceptor, mientras que los experimentos fisiológicos y bioquímicos han revelado los mecanismos moleculares que hacen posible esta excitación. A continuación describiremos con algún detalle el experimento psicofísico y su razonamiento, puesto que es un ejemplo excelente de resultados psicofísicos que llevan a conclusiones fisiológicas.

Así que por el momento nos interesa conocer cuál es la cantidad mínima de luz que es capaz de percibir el ojo y la naturaleza corpuscular de la luz, así que el problema lo podemos plantear de la siguiente manera:

1. Cuántos fotones son necesarios para que responda un bastón
2. Cuántos bastones han de responder para que se produzca una sensación visual

El experimento psicofísico que responde a estas preguntas fue hecho por **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, como el experimento se realizó bajo estos cuestionamientos de muy poca luminosidad, los fotorreceptores involucrados fueron los bastones.

Mediante una fuente luminosa, variaron lentamente la sensibilidad para diferentes observadores y se dieron cuenta de un número de factores que estuvieron presentes en la medición de la máxima sensibilidad del ojo:

- Como mencionamos, en los experimentos anteriores los bastones son más sensibles que los conos, pero requieren de 20 a 30 minutos para llegar a la sensibilidad máxima.

- La sensibilidad máxima no está asociada con la visión directa, sino con la visión periférica (ver sección 3.1), esta se encuentra a 20° del eje visual del ojo (ver Figura 3.4), el punto ciego es el lugar de la retina por donde el nervio óptico entra en el ojo. La carencia de sustancia fotosensible es la causa de la ceguera del mismo.
- La adaptación del ojo a la oscuridad es conocida por los experimentos realizados anteriormente y es más sensible a la luz con una longitud de onda de 510 nm.

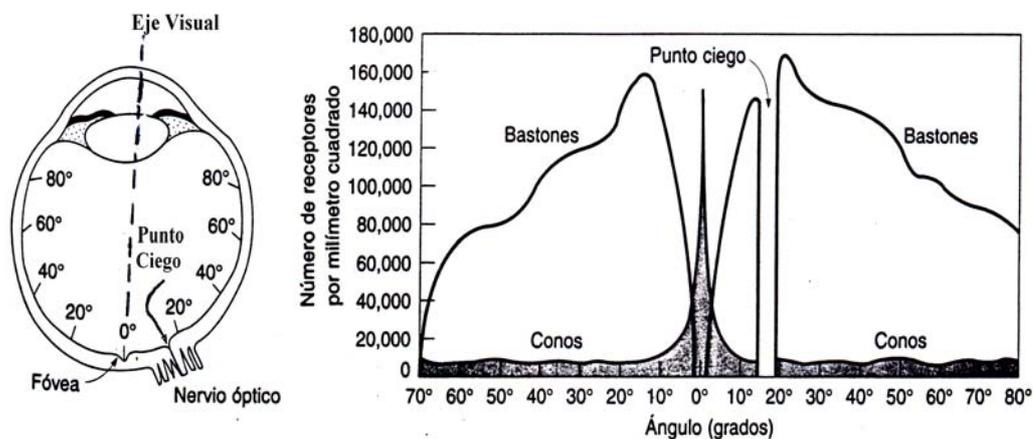


Figura 3.4 Distribución de conos y bastones en la retina . A la izquierda, en el ojo se indican las localizaciones en grados relativas a la fóvea (Goldstein EB, 1999).

El experimento de Hecht S *et al* se realizó bajo las mismas condiciones que en los otros experimentos para determinar la curva de adaptación a la oscuridad, es decir, el observador vio fijamente a través de un orificio con uno de sus ojos una débil luz roja (los bastones son insensibles al rojo, por lo tanto, cuando en la visión escotópica se utiliza la luz roja, es como si estuviésemos en la oscuridad y el tiempo que estemos viendo con luz roja equivale al tiempo que nos estuviésemos adaptando a la oscuridad). Otra luz de 510 nm fue colocada a un ángulo de 20° del eje visual. El observador activó los destellos de luz cuando se sintió listo.

La intensidad de la luz fue variada por el experimentador, así que, aunque el observador controló los destellos, el no conocía su intensidad, sólo pudo tomar nota si vio o no el destello.

El tiempo de exposición del destello fue de 0.001 segundos y la energía requerida para el experimento la proporcionó una termopila. Así de esta manera, los resultados se basaron en si el ojo detectó o no cierta cantidad de energía en 0.001 segundos.

La energía de la estamos hablando es la ecuación (2.1.4)

$$E = nh\nu$$

en el cual n es el número de fotones y la frecuencia ν es determinada por (2.1.3)

$$c = \lambda\nu$$

siendo c la velocidad de la luz y λ la longitud de onda de esa luz.

Cada una de las series de intensidades fue hecha para muchos tiempos y la frecuencia de ver el destello se determinó para cada una. Para el resultado de la frecuencia de observación contra cantidad de luz que podemos ver el 60% de las veces. Se utilizaron varios observadores por un periodo de año y medio, para todos estos observadores la energía mínima necesaria para la visión se encuentra en un intervalo de 2.1 a 5.7×10^{-17} J (2.1 a 5.7×10^{-10} erg). Siendo la energía E para una longitud de onda de 510 nm de 3.89×10^{-19} J/fotón, donde este intervalo de energía corresponde al intervalo de 54 a 149 fotones (ver Tabla I).

Tabla I

Energía mínima para lograr una sensación visual (Hecht S *et al*, 1942).

Observador	Energía	No. de fotones	Observador	Energía	No. de fotones
	<i>ergs</i> $\times 10^{10}$			<i>ergs</i> $\times 10^{10}$	
S. H.	4.83	126	C. D. H.	2.50	65
	5.18	135		2.92	76
	4.11	107		2.23	58
	3.34	87		2.23	58
	3.03	79	M. S.	3.31	81
	4.72	123		4.30	112
	5.68	148			
S. S.	3.03	79	S. R. F.	4.61	120
	2.07	54	A. F. B.	3.19	83
	2.15	56			
	2.38	62			
	3.69	96	M. H. P.	3.03	79
	3.80	99		3.19	83
	3.99	104		5.30	138

Estos valores de cualquier forma no representan la cantidad de energía que realmente llega a la retina. Hay tres correcciones que debemos tener en cuenta:

1. La reflexión en la córnea es de alrededor del 4%
2. Absorción por el medio que se encuentra entre la córnea y la retina y es alrededor del 50% de la energía.
3. La retina no absorbe toda la luz que le llega, así que estos investigadores concluyeron que el 20% de los fotones que llegan a la retina son absorbidos por pigmentos visuales (Ortuño OM, 1996).

Estas correcciones son necesarias para poder aplicarlas a la energía que llega a la pupila para determinar el número de fotones, los cuales pueden ser detectados por la retina.

Así que el intervalo de 54-149 fotones que llegan a la pupila debe ser multiplicado por la siguiente fracción:

$$f = 0.94 \times 0.5 \times 0.2 = 0.094$$

resultando el intervalo de 5-14 fotones (Damask AC, 1981).

Cada destello no siempre puede liberar el mismo promedio de fotones, algunos bastones recibirán más fotones y otros menos a causa de la naturaleza aleatoria del proceso. Así que la absorción de este grupo de fotones que llega a la retina representa eventos discretos e independientes.

Los primeros en analizar este problema fueron Hecht S *et al* en 1942 y Van der Velden HA en 1944.

Un punto crucial que llegaron con estos experimentos es que eligieron condiciones del estímulo tales que llegaron a la conclusión que se necesitaban de 5 a 7 fotones para ver, y se encuentran distribuidos a través de una amplia área en la retina, así la probabilidad de que un bastón reciba más de un fotón es muy pequeña, por lo que concluyeron que el destello de luz que veía un observador abarcaba alrededor de 500 bastones y era muy improbable que se encontrara más de un fotón en un mismo bastón.

Además de Hecht *et al*, Van der Velden HA y Bouman en 1942, encontraron la variabilidad correspondiente a la doble coincidencia, y obtuvieron pruebas adicionales a favor de que 2 fotones se necesitaban para llegar al umbral y de la dependencia de umbral sobre la área y duración del estímulo. El desacuerdo entre estos dos grupos será hablado de después pero ambos de ellos llegaron a la conclusión de que un cuanto solo podía excitar un bastón.

Capítulo 4

4.1 Modelo Clásico de la reacción química

Para poder plantear después el caso cuántico equivalente, se considera un modelo propuesto por (Fernández M. *Et al*, 1999), en el cual al representar la energía potencial del sistema en función de la coordenada de reacción, se tienen tres zonas, de tal forma que el potencial se supone constante para cada una de ellas (ver Figura 4.1).

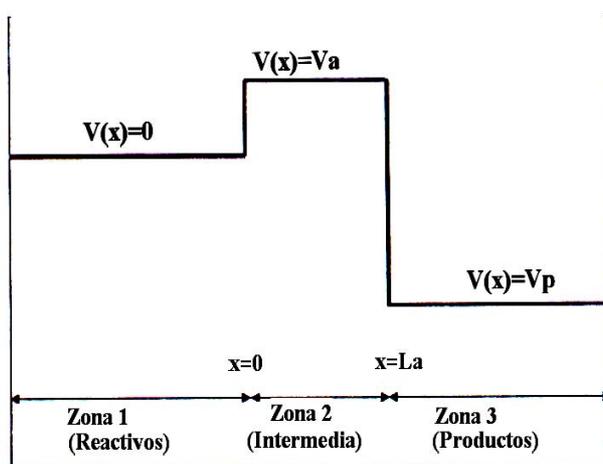


Figura 4.1 Modelo para la variación de la energía en función de una coordenada de reacción (Fernández M, 1999).

En la zona 1, el potencial se supone nulo, ya que se toma como origen, por lo cual, en la zona 2 (zona de activación), el potencial es más alto que en la zona 1.

$$V(0 < x < L_a) = V_a \quad (4.1.1)$$

esta segunda zona va del origen elegido para la coordenada de reacción, que es el punto en que los reactivos se convierten en el complejo activado, hasta un valor " L_a " característico de cada reacción concreta. Finalmente se considera una última parte (zona de productos) que irá desde $x=L_a$ hasta $x=\infty$ en el cual:

$$V(L_a < x < \infty) = V_p \quad (4.1.2)$$

El valor de V_p estará determinado por la energía de reacción y será $V_p < 0$ para las reacciones exotérmicas y $V_p > 0$ para las reacciones endotérmicas.

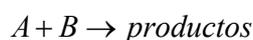
Desde un punto de vista clásico, sólo los reactivos con energía cinética superior a la altura V_a de la barrera existente entre $x=0$ y $x=L_a$ pueden alcanzar la zona de productos. Si se supone aplicable la Ley de Distribución de Boltzmann, la proporción de reactivos capacitados para convertirse en productos o *probabilidad de reacción* será:

$$P = \frac{\int_{V_a}^{\infty} e^{-E/RT} dE}{\int_0^{\infty} e^{-E/RT} dE} = e^{-V_a/RT} \quad (4.1.3)$$

La teoría de colisiones para reacciones bimoleculares se basa en las siguientes suposiciones:

- La reacción se produce por choques entre dos moléculas
- Sólo son eficaces las colisiones cuya energía sea superior a un cierto valor
- En el momento del choque, las moléculas han de tener una orientación determinada.

Se va a estudiar la teoría de colisiones usando sucesivamente cada una de las suposiciones anteriores, así que en primer lugar se supone que cada choque da lugar a una reacción y se hace uso de los resultados obtenidos en la teoría cinética de los gases, donde la velocidad de reacción para el sistema:



es la siguiente

$$\text{Velocidad de reacción} = -\frac{dn_A}{dt} = -\frac{dn_B}{dt} = k_r n_A n_B = Z_{AB} \quad (4.1.4)$$

siendo Z_{AB} , el número de choques por segundo que tienen lugar en 1 cm^3 de gas y n_i el número de moléculas por cm^3 de la especie i . El valor de Z_{AB} es el siguiente:

$$Z_{AB} = n_a n_b \sigma_{AB}^2 \sqrt{\frac{8\pi kT}{\mu_{AB}}} \quad (4.1.5)$$

donde σ_{AB} es la distancia más corta a la que pueden acercarse los centros de las dos moléculas y que tiene un valor:

$$\sigma_{AB} = \frac{(\sigma_A + \sigma_B)}{2}$$

σ_A y σ_B son los diámetros moleculares de las especies a y b
 k es la constante de Boltzmann
 T es la temperatura absoluta
 μ_{AB} es la masa reducida del sistema

$$\mu_{AB} = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$$

por lo que se puede escribir:

$$\text{velocidad de reacción} = n_a n_b \sigma_{AB}^2 \sqrt{\frac{8\pi kT}{\mu_{AB}}} \quad (4.1.6)$$

y por lo tanto, podemos definir k_r como:

$$k_r = \frac{\text{velocidad}}{n_a n_b} = \sigma_{AB}^2 \sqrt{\frac{8\pi kT}{\mu_{AB}}} \quad (4.1.7)$$

si se multiplica y divide el contenido de la raíz por el número de Avogadro, se obtiene:

$$\frac{8\pi kT N_A}{\mu_{AB} N_A} = \frac{8\pi RT}{\left(\frac{M_A M_B}{M_A + M_B}\right)}$$

por lo tanto el valor de la constante queda:

$$k_r = \sigma_{AB}^2 \sqrt{\frac{8\pi RT}{\left(\frac{M_A M_B}{M_A + M_B}\right)}} \quad (\text{cm}^3 \text{molécula}^{-1} \text{seg}^{-1}) \quad (4.1.8)$$

o en unidades diferentes

$$k_r = \sigma_{AB}^2 \sqrt{\frac{8\pi RT}{\left(\frac{M_A M_B}{M_A + M_B}\right)}} \frac{N_A}{10^3} \quad (\text{litró mol}^{-1} \text{seg}^{-1}) \quad (4.1.9)$$

sólo son eficaces las colisiones cuya energía sea superior a un cierto valor.

Si se denomina q a la fracción de moléculas activadas, es decir, a la fracción de moléculas que poseen una energía superior a un cierto valor, entonces la velocidad de reacción vendrá dada por las siguientes expresiones:

$$\text{velocidad de reacción} = qZ_{AB} \quad (4.1.10)$$

donde q esta expresada como:

$$q = e^{-E_a/RT} \quad (4.1.11)$$

sustituyendo la ecuación (4.1.11) en (4.1.10) y después en la ecuación (4.1.7)

$$k_r = \sigma_{AB}^2 \sqrt{\frac{8kT}{\mu}} e^{-E_a/RT}$$

sustituyendo el valor de σ_{AB} la ecuación anterior nos queda de la siguiente forma:

$$k_r = \frac{(\sigma_A + \sigma_B)^2}{2^2} \sqrt{\frac{8kT}{\mu}} e^{-E_a/RT}$$

$$k_r = (\sigma_A + \sigma_B)^2 \sqrt{\frac{8kT}{2\mu}} e^{-E_a/RT} \quad (4.1.12)$$

De acuerdo con la expresión de Arrhenius

$$k_r = k_0 e^{-E_a/RT}$$

$$k_0 = \frac{k_r}{e^{-E_a/RT}} \quad (4.1.13)$$

sustituyendo la ecuación (4.1.12) en (4.1.13)

$$k_0 = (\sigma_A + \sigma_B)^2 \sqrt{\frac{8\pi kT}{2\mu}} \quad (4.1.14)$$

convirtiendo las unidades de la ecuación (4.1.14)

$$k_0 = \frac{N_A}{10^3} (\sigma_A + \sigma_B)^2 \sqrt{\frac{8\pi RT}{2\mu_{AB}}} \quad (4.1.15)$$

A la ecuación (4.1.15) se le denomina factor preexponencial, y para las situaciones habituales depende poco de la temperatura, en comparación con la dependencia introducida por el factor $e^{-E_a/RT}$, por esto, suele aproximarse a una constante.

4.2 Comportamiento cuántico en una barrera de potencial unidimensional

En la mecánica cuántica, el movimiento de una partícula bajo la influencia de un potencial escalón tiene diferentes formas en las regiones izquierda y derecha de este tipo de potencial (ver Figura 4.2)

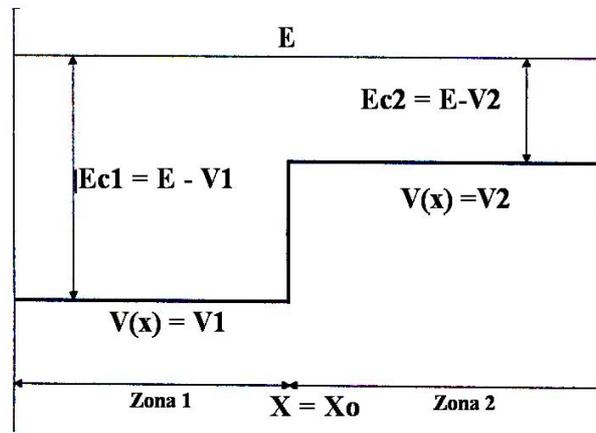


Figura 4.2 Energía de un potencial de escalón unidimensional

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para la zona 1 es:

$$\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} + V(x)\Psi(x) = E\Psi(x) \quad (4.2.1)$$

pero si $V(x) = 0$

$$\text{para } x < 0 \quad \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} = E\Psi(x) \quad (4.2.2)$$

en la zona 2, $V(x) = V_0$

$$\text{si } x > 0 \quad \frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \Psi(x)}{\partial x^2} + V_0\Psi(x) = E\Psi(x) \quad (4.2.3)$$

La solución general para la ecuación (4.2.2) es

$$\text{para } x < 0 \quad \Psi_1(x) = Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x} \quad (4.2.4)$$

donde $E_T = E_c + E_p$

$$E = \frac{p_1^2}{2m} + V(x) \quad \text{pero } V(x) = 0$$

así que

$$E = \frac{p_1^2}{2m}$$

despejando el impulso la ecuación nos queda de la siguiente forma:

$$p_1 = \sqrt{2mE}$$

$$\text{y} \quad k_1 = \frac{p}{\hbar}$$

así que

$$k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar} \quad (4.2.5)$$

y la solución general para la ecuación (4.2.3) es:

$$\text{para } x > 0 \quad \Psi_2(x) = Ce^{ik_2x} + De^{-ik_2x} \quad (4.2.6)$$

$$E = \frac{p_2^2}{2m} + V_0$$

$$p_2 = \sqrt{2m(E - V_0)}$$

así

$$\text{donde } E > V_0 \quad k_2 = \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar} \quad (4.2.7)$$

Debido a las propiedades ondulatorias de la partícula, existe cierta probabilidad de que ésta sea reflejada en el punto $x = 0$, donde existe un cambio discontinuo en la longitud de onda de de Broglie. Por lo tanto hay que tomar ambos términos de la solución general de la ecuación (4.2.4).

Siendo la longitud de onda de de Broglie para la zona 1, donde $x < 0$

$$\lambda_1 = \frac{h}{p_1} = \frac{2\pi}{k_1}$$

La longitud de onda de de Broglie más larga es:

$$\lambda_2 = \frac{h}{p_2} = \frac{2\pi}{k_2}$$

En la región $x > 0$, la partícula está incidiendo en la dirección en la cual crece x y como no hay nada que cause una reflexión, sólo existe una onda viajera transmitida en esa región, así que:

$$D = 0$$

Las constantes arbitrarias A, B y C deberán escogerse para que tanto $\Psi(x)$ como $\frac{d\Psi(x)}{dx}$ sean continuas en $x = 0$. Así que el primer requisito es que los valores de $\Psi(x)$ en las ecuaciones (4.2.4) y (4.26) sean iguales:

$$A e^{ik_1x} \Big|_{x=0} + B e^{-ik_1x} \Big|_{x=0} = C e^{ik_2x} \Big|_{x=0}$$

y esto es igual a lo siguiente:

$$A + B = C \tag{4.2.8}$$

El segundo requisito es que $\frac{d\Psi(x)}{dx}$ sean iguales es $x=0$

$$\frac{d\Psi_1(x)}{dx} = ik_1 A e^{ik_1x} - ik_1 B e^{-ik_1x}$$

$$\frac{d\Psi_1(x)}{dx} \Big|_{x=0} = ik_1 A - ik_1 B \tag{4.2.9}$$

y

$$\frac{d\Psi_2(x)}{dx} = ik_2 C e^{ik_2x}$$

$$\left. \frac{d\Psi_2(x)}{dx} \right|_{x=0} = ik_2 C \quad (4.2.10)$$

Igualando las ecuaciones (4.2.9) y (4.2.10)

$$ik_1 A - ik_1 B = ik_2 C$$

$$k_1(A - B) = k_2 C \quad (4.2.11)$$

Igualando las ecuaciones (4.2.8) y (4.2.11)

$$k_1(A - B) = k_2(A + B)$$

$$k_1 A - k_1 B = k_2 A + k_2 B$$

$$k_1 A - k_2 A = k_1 B + k_2 B$$

$$A(k_1 - k_2) = B(k_1 + k_2)$$

$$B = \frac{(k_1 - k_2)}{(k_1 + k_2)} A$$

y

$$C = \frac{2k_1}{(k_1 + k_2)} A$$

Sustituyendo estos resultados en las ecuaciones (4.2.4) y (4.2.6)

$$\Psi_1(x) = Ae^{ik_1 x} + \frac{(k_1 - k_2)}{(k_1 + k_2)} Ae^{-ik_1 x} \quad \text{para } x \leq 0$$

y

$$\Psi_2(x) = \frac{2k_1}{(k_1 + k_2)} Ae^{ik_2 x} \quad \text{para } x \geq 0$$

En la eigenfunción $\Psi_1(x)$, el primer término de la expresión para $x < 0$ (a la izquierda de la discontinuidad) representa a la onda viajera incidente; el segundo término representa la onda viajera reflejada y la eigenfunción $\Psi_2(x)$ (a la derecha de la discontinuidad) representa la onda viajera transmitida para $x > 0$.

La relación de la intensidad de la onda reflejada a la intensidad de la onda incidente proporciona la probabilidad de que la partícula sea reflejada por el escalón de potencial hacia la región $x < 0$. Esta probabilidad es el coeficiente de reflexión R , es decir:

$$R = \frac{B^* B}{A^* A} = \left(\frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} \right)^* \left(\frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} \right) \quad (4.2.12)$$

Cuando la energía es menor que la altura del escalón, $E < V_0$, el parámetro k_1 resulta ser un número real y k_2 un imaginario puro. Por tanto, si se escribe $k_2 = i\omega_2$ y sustituir en la ecuación (4.2.12)

$$R = \left(\frac{k_1 + i\omega_2}{k_1 + i\omega_2} \right)^* \left(\frac{k_1 - i\omega_2}{k_1 - i\omega_2} \right) = 1$$

Esto quiere decir, que si la energía es menor que la altura del escalón, el coeficiente de reflexión cuántico coincide con el clásico.

Pero cuando la energía resulta suficiente para superar el escalón, $E > V_0$, los exponentes k_1 y k_2 son ambos reales, por lo tanto, esto queda de la siguiente forma:

$$R = \left(\frac{k_1 - k_2}{k_1 + k_2} \right)^2 = \left(\frac{1 - \frac{k_2}{k_1}}{1 + \frac{k_2}{k_1}} \right)^2$$

Recordando que $k_2 = \frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar}$ y $k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$, quedando el coeficiente de reflexión de la siguiente forma:

$$R = \left(\frac{1 - \frac{\frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar}}{\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}}}{1 + \frac{\frac{\sqrt{2m(E - V_0)}}{\hbar}}{\frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}}} \right)^2 = \left(\frac{1 - \sqrt{1 - \frac{V_0}{E}}}{1 + \sqrt{1 - \frac{V_0}{E}}} \right)^2$$

Para un sistema con función de onda $\Psi(x)$, el valor de expectación está dado por:

Así, el valor de expectación del impulso está dado por:

$$\bar{p} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x,t) p \Psi(x,t) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x,t) \Psi(x,t) dx}$$

donde $p = -i\hbar \frac{\partial}{\partial x}$ y $E = i\hbar \frac{\partial}{\partial t}$

$$\begin{aligned} \bar{p} &= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x,t) (-i\hbar \frac{\partial}{\partial x}) \Psi(x,t) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x,t) \Psi(x,t) dx} \\ \bar{p} &= \frac{-i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x,t) \frac{\partial \Psi(x,t)}{\partial x} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} \Psi^*(x,t) \Psi(x,t) dx} \end{aligned} \quad (4.2.13)$$

En el caso de $x < 0$, la solución general está dada por la ecuación (4.2.4)

$$\Psi_1(x) = Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x}$$

si $B=0$

$$\Psi_1(x) = Ae^{ik_1x}$$

y su derivada

$$\frac{d\Psi_1(x)}{dx} = ik_1 Ae^{ik_1x}$$

sustituyendo estos valores en la ecuación (4.2.13)

$$\bar{p} = \frac{-i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} A^* e^{-ik_1x} ik_1 Ae^{ik_1x} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} A^* e^{-ik_1x} Ae^{ik_1x} dx}$$

$$\bar{p} = \frac{-i^2 \hbar k_1 \int_{-\infty}^{\infty} A^* A dx}{\int_{-\infty}^{\infty} A^* A dx} \quad (4.2.14)$$

$$\bar{p} = \hbar k_1$$

como $k_1 = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ entonces

$$\bar{p} = \sqrt{2mE} \quad (4.2.15)$$

Si $A=0$, la ecuación (4.2.4) nos quedaría de la siguiente forma:

$$\Psi_1(x) = B e^{-ik_1 x}$$

$$\frac{\partial \Psi_1(x)}{\partial x} = -ik_1 B e^{-ik_1 x}$$

sustituyendo estos valores en la ecuación (4.2.13)

$$\bar{p} = \frac{-i \hbar \int_{-\infty}^{\infty} B^* e^{ik_1 x} (-ik_1) B e^{-ik_1 x} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} B^* e^{ik_1 x} B e^{-ik_1 x} dx}$$

$$\bar{p} = \frac{i^2 \hbar k_1 \int_{-\infty}^{\infty} B^* B dx}{\int_{-\infty}^{\infty} B^* B dx}$$

$$\bar{p} = i^2 \hbar k_1 = -\hbar k_1$$

$$\bar{p} = -\sqrt{2mE} \quad (4.2.16)$$

La interpretación de estos resultados es que, en el primer caso, la partícula se está moviendo con momentum positivo, es decir, de izquierda a derecha, mientras que el segundo caso representa lo contrario.

Calculando ahora el valor de expectación para las funciones de onda de tipo general $A \neq 0$ y $B \neq 0$

$$\Psi_1(x) = Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x}$$

$$\frac{\partial \Psi_1(x)}{\partial x} = ik_1Ae^{ik_1x} - ik_1Be^{-ik_1x}$$

$$\bar{p} = \frac{-i\hbar \int_{-\infty}^{\infty} (A^* e^{-ik_1x} + B^* e^{ik_1x})(ik_1)(Ae^{ik_1x} - Be^{-ik_1x})dx}{\int_{-\infty}^{\infty} (A^* e^{-ik_1x} + B^* e^{ik_1x})(Ae^{ik_1x} + Be^{-ik_1x})dx}$$

$$\bar{p} = \frac{\hbar k_1 \int_{-\infty}^{\infty} (|A|^2 - |B|^2)dx}{\int_{-\infty}^{\infty} (|A|^2 + 2|A||B|e^{-k_1x} + |B|^2)dx}$$

donde $AA^* = |A|^2$ y $BB^* = |B|^2$

$$\bar{p} = \frac{\hbar k_1 (|A|^2 - |B|^2) \int_{-\infty}^{\infty} dx}{(|A|^2 + |B|^2) \int_{-\infty}^{\infty} dx + \int_{-\infty}^{\infty} 2|A||B|e^{-k_1x} dx}$$

$$\bar{p} = \frac{\hbar k_1 (|A|^2 - |B|^2)}{(|A|^2 + |B|^2)}$$

$$\bar{p} = \frac{(|A|^2 - |B|^2)}{(|A|^2 + |B|^2)} \sqrt{2mE}$$

Si denotamos por P_+ y P_- las probabilidades de encontrar a la partícula moviéndose de izquierda a derecha y en dirección contraria:

$$\bar{p} = (P_+ - P_-)\sqrt{2mE}$$

donde

$$P_+ = \frac{|A|^2}{(|A|^2 + |B|^2)} = \frac{A^* A}{A^* A + B^* B} \quad (4.2.17)$$

y

$$P_- = \frac{|B|^2}{(|A|^2 + |B|^2)} = \frac{B^* B}{A^* A + B^* B} \quad (4.2.18)$$

De las ecuaciones (4.2.17) y (4.2.18) se deduce que la probabilidad para que una partícula sea reflejada por un escalón está determinado por:

$$R = \frac{B^* B}{A^* A} = \frac{P_-}{P_+} \quad (4.2.19)$$

Y el coeficiente de transmisión se puede calcular de la siguiente manera:

$$T = 1 - R \quad (4.2.20)$$

ya que la única procedencia de partículas con momentum negativo puede ser la reflexión en $x = 0$.

Al cociente de la ecuación (4.2.19) se le denomina “coeficiente de reflexión” del escalón de potencial, R.

Clásicamente debería ser nulo para cualquier energía inicial mayor que la altura del escalón $E > V_0$, e igual a la unidad para cualquier $E < V_0$, que no ocurre así desde el punto de vista de la mecánica cuántica.

4.3 El comportamiento cuántico y la energía de activación empírica

La energía cinética de los reactivos en la coordenada de reacción puede suponerse del orden de $1/2k_B T$ por grado de libertad y molécula. Por consiguiente, a temperatura ambiente tenemos una energía cinética por mol:

$$E_{c_1}(300K) \approx 1.25kJ / mol$$

Las reacciones exotérmicas presentan calores de reacción muy variables, pero se puede tomar $\Delta H \approx -125kJ / mol$ como valor representativo de la energía de reacción W. Por lo tanto, $W/E_{c_1} = 100$, así el valor de coeficiente de reflexión tiene un valor de:

$$R = \left(\frac{1 - \sqrt{101}}{1 + \sqrt{101}} \right)^2 = 0.67$$

y

$$T = 1 - R = 0.33$$

Esto nos indica que las dos terceras partes de los choques de los reactivos no pueden conducir a los productos. Esto se debe al comportamiento cuántico, independientemente de los factores que toman en cuenta los argumentos clásicos, como la energía de activación. La probabilidad de reacción correspondiente al modelo del escalón será:

$$P_{\text{Escalón}} = 1 - R = 0.33$$

4.4 Modelo mixto (clásico y cuántico)

En el modelo del escalón de potencial no se tiene en cuenta la energía de activación verdadera, que en la mayoría de los casos será el factor que más afecte a la velocidad de reacción. Sólo sirve para poner de manifiesto la importancia de los efectos cuánticos. Pero es posible sustituir el modelo de escalón por otro más realista.

Nos limitaremos a estudiar lo que ocurriría si los reactivos tuviesen un comportamiento de la siguiente manera:

- Clásico frente a la barrera de potencial (zonas 1 y 2 de la Figura 4.1)
- Cuántico en el paso de la zona 2 a la zona 3 de la Figura 4.1

Para que esta aproximación sea válida bastará que la barrera de la zona 2 sea lo suficientemente alta (o ancha) como para hacer despreciable el “efecto tunel”, el cual es un efecto mecanocuántico que consiste en que una partícula atraviese una barrera de potencial sin tener energía suficiente para rebasarla por encima (en el sentido clásico), debido a que la probabilidad de que la partícula se encuentre al otro lado de la barrera es no nula, y que el salto de potencial ($V_2 - V_3$) sea lo suficientemente grande como para hacer importante su coeficiente de reflexión.

Tenemos un barrera clásica de altura V_a y un escalón de potencial mecanocuántico de altura $(V_a - W)$. Cuando la reacción sea endotérmica ($W > 0$) esta diferencia será pequeña y los efectos cuánticos también. En cambio, para reacciones exotérmicas ($W < 0$) la diferencia puede ser grande –tanto mayor cuanto mayores sean V_a y $|W|$ - de manera que los efectos cuánticos serán importantes.

Si se admite que remontar la barrera clásica y superar el escalón mecanocuántico subsiguiente sean sucesos independientes, la probabilidad de reacción será el producto de la probabilidad de pasar la barrera clásica:

$$P_{Clásica} = \frac{\int_{V_a}^{\infty} e^{-E/k_r T} dE}{\int_0^{\infty} e^{-E/k_r T} dE} = e^{-V_a/k_r T} \quad (4.4.1)$$

por la probabilidad de superar el escalón mecanocuántico.

$$P_{Escalón} = 1 - R \quad (4.4.2)$$

En función de la energía y utilizando la ecuación para calcular el coeficiente de reflexión:

$$R = \left[\frac{1 - \sqrt{1 - x(E)}}{1 + \sqrt{1 - x(E)}} \right]^2$$

con

$$x(E) = \frac{V_a - W}{E - V_a}$$

pues ahora la zona inicial del escalón no está en $E=0$ sino en $E=V_a$ que sería la zona 2, pero para convertir la probabilidad $P(E)$ en una función de la temperatura necesitamos integrarla tomando en cuenta la distribución $N_T(E)$ de las moléculas entre las energías posibles:

$$P(T) = \frac{\int P(E) N_T(E) dE}{\int N_T(E) dE}$$

Asumiendo que las moléculas que superan la barrera clásica no cambian su distribución en energías antes de llegar al escalón, la distribución $N_T(E)$ será cero por debajo de $E=V_a$, y la de Boltzmann a partir de $E=V_a$, por consiguiente para superar la barrera de potencial cuántico irá de V_a a ∞ , es decir, son los que llegan a formar un producto, por lo tanto la probabilidad de escalón dependiente de la temperatura (T) es:

$$P_{Escalón}(T) = \frac{\int_{V_a}^{\infty} (1 - R) e^{-E/kT} dE}{\int_0^{\infty} e^{-E/kT} dE} \quad (4.4.3)$$

En el apéndice se obtuvo una aproximación analítica de la ecuación (4.4.3), pero mediante Mathematica se obtuvieron mejores resultados. Se utilizaron los valores obtenidos por (Baylor DA *et al*, 1980) para la energía de activación térmica $V_a=84.14$ kJ/mol de los bastones en lugar de la fotoactivación, estos datos se muestran en la tabla 1.

Tabla 1 (Baylor DA *et al*)

W (kJ/mol)	V_a (kJ/mol)	T(K)	kT(J/mol)	$V_a - W$ (J/mol)
81.63	84.14	287.90	2392.45	2510
94.14	96.70	292.2	2428.18	2510
98.37	100.88	293.9	2442.31	2510
81.63	84.14	295	2451.45	2510
94.19	96.70	297.1	2473.89	2510
86.65	89.16	298.5	2480.54	2510

Primero se definió la integral (4.4.3) en el lenguaje de Matemática dependiente de la temperatura utilizando los datos de la tabla 1.

```
N[2392.45/300]
```

```
7.97483
```

```
f(T) está en función de 1/kT
```

```
f[T_]:=1/(8.31 T)
```

```
N[f[300]]
```

```
0.000401123
```

```
La siguiente función nos indica  $V_a - W$ 
```

```
 $\lambda := 2510$ 
```

```
Por lo tanto la integral es:
```

$$P[Y_] := 1 - \text{Integrate}\left[\left(\sqrt{x + \lambda} - \sqrt{x}\right)^4 \text{Exp}[-f[Y] x] \lambda^{-2}, \{x, 0, \text{Infinity}\}\right] f[Y]$$

Calculando la integral para temperaturas que van de 300 a 6000°K

```
N[P[300]]
```

```
0.895783
```

```
N[P[400]]
```

```
0.915866
```

```
N[P[500]]
```

```
0.929203
```

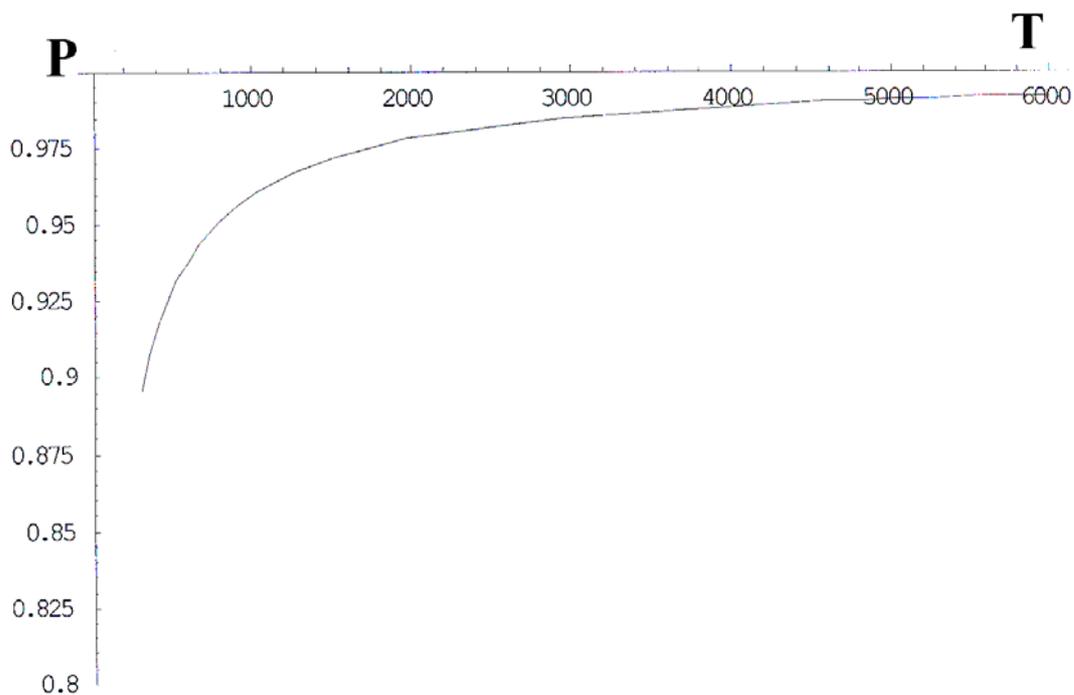
```
N[P[600]]
```

```
0.938759
```

```
N[P[6000]]
```

0.992135

`Plot[P[y], {y, 300, 6000}, PlotRange -> {0.80, 0.9999}]`



Gráfica 4.1

En la Tabla 2, se muestran los valores de las probabilidades de reacción junto con la temperatura utilizada.

Tabla 2 (Probabilidad de reacción vs Temperatura)

P(T)	T(K)
0.895783	300
0.915866	400
0.929203	500
0.938759	600
0.992135	6000

Ajustando los resultados a una expresión del tipo de tipo exponencial (ver Gráfica 4.1)

$$P_{cuántica} = k_0 e^{-\tilde{V}_a/kT}$$

Se obtienen los siguientes valores para k_0 y \tilde{V}_a

$$\tilde{V}_a = -0.83 \text{ kJ/mol} \text{ y para } k_0 = 0.9137$$

Pero se puede mejorar la estimación de la energía verdadera, separando las contribuciones a la energía de activación :

$$P_{reacción} = P_{cuántica} P_{clásica}$$

$$P = (k_0 e^{-\tilde{V}_a/RT})(e^{-V_a/RT}) = k_0 e^{-(V_a + \tilde{V}_a)/RT}$$

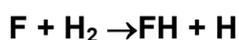
Ahora comparando la energía de activación “experimental” clásica obtenida de la tabla 1 con el exponente $(V_a + \tilde{V}_a)$, se puede deducir la energía de activación “verdadera”.

$$V_a = (84.14 - 0.83) \text{ kJ/mol}$$

Obteniéndose un valor para la energía de activación de

$$V_a = 83.3 \text{ kJ/mol}$$

Considerando otro ejemplo, tomamos la reacción siguiente:



Donde su energía de activación clásica vale 7.1 kJ/mol con una energía de reacción $W = -150 \text{ kJ/mol}$

Siguiendo el mismo procedimiento que el anterior, tenemos lo siguiente:

N[2493/300]

8.31

f[T_]:=1/(8.31 T)

N[f[300]]

0.000401123

λ:=126000

N[P[300]]

0.371712

$$P[Y_] := 1 - \text{Integrate}\left[\left(\sqrt{x+\lambda} - \sqrt{x}\right)^4 \text{Exp}[-f[Y] x] \lambda^{-2}, \{x, 0, \text{Infinity}\}\right] f[Y]$$

```

N[P[400]]
0.411839
N[P[500]]
0.444372
N[P[600]]
0.471714
N[P[6000]]
0.80759

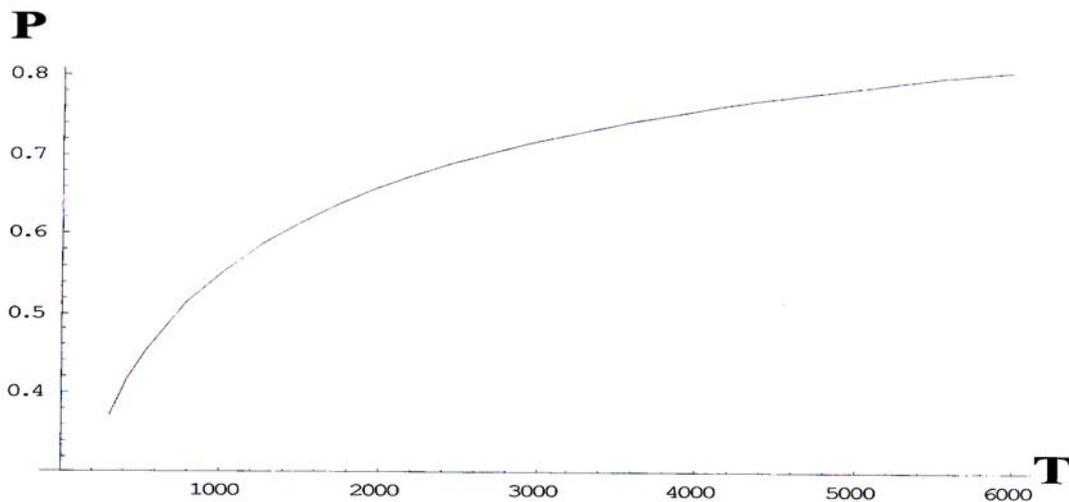
```

```
Plot[P[y], {y, 300, 6000}, PlotRange -> {0.30, 0.81}]
```

En la tabla 3 se muestran los resultados obtenidos y estos resultados se muestran en la Gráfica 4.2

Tabla 3 Probabilidad de reacción vs T

T (°K)	P _{cuántica}
300	0.372
400	0.412
500	0.445
600	0.472
6000	0.808



Gráfica 4.2 Probabilidad cuántica vs Temperatura (°K)

Ajustando nuevamente los resultados a una expresión del tipo de tipo exponencial (ver Gráfica 4.1)

$$P_{cuántica} = k_0 e^{-\tilde{V}_a/kT}$$

Se obtienen los siguientes valores para k_0 y \tilde{V}_a

$$\tilde{V}_a = -1.36 \text{ kJ/mol y para } k_0 = 0.53$$

separando las contribuciones a la energía de activación :

$$P_{\text{reacción}} = P_{\text{cuántica}} P_{\text{clásica}}$$

$$P = (k_0 e^{-\tilde{V}_a/RT})(e^{-V_a/RT}) = k_0 e^{-(V_a + \tilde{V}_a)/RT}$$

la energía de activación “verdadera”.

$$V_a = (7.1 - 1.36) \text{ kJ/mol}$$

Obteniéndose un valor para la energía de activación de

$$V_a = 5.7 \text{ kJ/mol}$$

Conclusiones

En el ojo se ubica la retina, en la cual existen dos tipos de células fotorreceptoras que son los bastones y conos. Los bastones actúan como receptores para la visión en luz tenue, mientras que los conos son los responsables de la visión en la luz brillante y de la visión de los colores. En respuesta a la luz, los fotorreceptores generan señales eléctricas que transmiten a otras neuronas mediante sinapses, llevando la información al cerebro. Cuando un fotón es absorbido por un pigmento visual, se inicia una serie de transformaciones que dan lugar finalmente a un cambio de potencial eléctrico en la célula.

Los detalles de las transformaciones que se producen en los conos están menos claros que las producidas en los bastones, por lo cual nos concentramos en este trabajo en el estudio de los efectos cuánticos que hay en el primer paso de la fotoactivación en los bastones.

Cada bastón contiene varios millones de moléculas de Rodopsina que es el pigmento existente en los bastones. La detección de la luz en la retina implica la conversión inicial del 11 -cís -retinal en su isómero *trans*. Para que se lleve a cabo el primer paso de la fotoactivación visual, se necesita la absorción de 5 a 7 fotones de la luz visible que posean la energía adecuada para que se lleve a cabo la reacción de los reactivos 11-cis retinal y Opsina (ver Figura 4.1).

Por lo general no todos los reactivos se transforman íntegramente en productos porque no todos los choques que se verifican dan lugar a la ruptura de enlaces. Así que, para que se de esta reacción química, los choques deben ser eficaces y cumplir con que los átomos, moléculas o iones de los reactivos posean suficiente energía (cinética), para que al chocar, puedan romper sus enlaces y formar otros nuevos y así producir la siguiente transición; este proceso es reversible y consta de dos partes: el blanqueamiento (o descomposición del pigmento por la luz) y su regeneración.

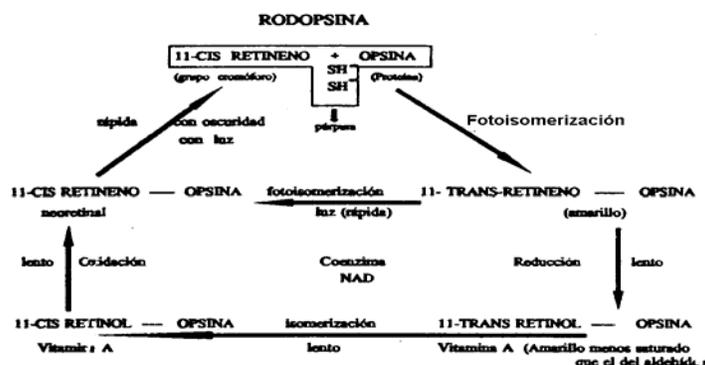


Figura 4.1

Así que la energía mínima requerida para efectuar esta reacción es la energía de activación. No hay que confundir los conceptos de energía de reacción con energía de activación, pues hacen referencia a aspectos distintos en una reacción química. La energía de reacción proporciona el balance energético que acompaña a una reacción química, independientemente de cómo se verifique la reacción y la energía de activación se refiere a la barrera energética que hay que vencer para que tenga lugar la reacción de la Opsina y el 11-cis retinal y así iniciar la cascada de reacciones en el proceso visual.

Para obtener la Probabilidad de reacción, primero se tenía que encontrar la solución de la integral de la ecuación (4.4.3). Se encontró una aproximación analítica que se puede ver en el apéndice, pero no es una buena aproximación por lo que se utilizó el programa Mathematica para encontrar un resultado más exacto; a continuación se utilizaron los datos obtenidos por (Baylor AD *et al*, 1980).

Se utilizaron los primeros valores de la energía de activación y de la energía de reacción, después se varió la temperatura para poder hacer un ajuste y así obtener la energía de activación verdadera. Es importante notar que cuando la energía de activación es pequeña, la probabilidad de que se lleve a cabo la reacción también será pequeña.

En el modelo propuesto se utilizó un escalón potencial mecanocuántico de altura ($V_a - W$), siendo $W > 0$, por lo que se trata de una reacción endotérmica, la diferencia de esta altura resultó un valor pequeño (2510 J/mol) por lo que los efectos cuánticos también lo son para este tipo de reacción. La probabilidad de reacción aumenta al igual que la temperatura lo cual significa que mientras más grande sea la temperatura mayor será la probabilidad de que se lleve a cabo dicha reacción. Se obtuvo una energía de activación “verdadera” de 83.3 kJ/mol siendo menor a la energía de activación aparente reportada por Baylor *et al* de 84.14 kJ/mol. Los efectos cuánticos pueden ser visibles y esto es debido a que en la probabilidad de reacción se encuentra ligado el valor de la energía de reacción de acuerdo a nuestro modelo, mientras que en la teoría de colisiones estos efectos no son tomados en cuenta; esto es visible en la disminución en la energía de activación obtenida con nuestro modelo.

Tanto en la teoría de colisiones como en la teoría del estado de transición, no se hace referencia concreta a estos efectos cuánticos a pesar de que se tratan de objetos moleculares. Además en estas teorías se maneja el hecho de que se necesita cierta energía mínima para iniciar la ruptura de los enlaces pertinentes (de los reactivos) y así originar la reacción (productos). La energía del estado de transición con relación a la de los reactivos, determina la barrera energética para la reacción. Con los resultados obtenidos se puede concluir que la magnitud de la energía de activación no siempre debe ser identificada con la altura de la barrera energética para la reacción.

El mecanismo de la visión sólo se comprende parcialmente y es conveniente seguir introduciendo la mecánica cuántica en su estudio.

Apéndice

Resolución de la integral $P_{\text{Escalón}}(T)$

$$I(V_a) = \int_{V_a}^{\infty} (1 - R(E)) e^{-\beta E} dE \quad (1)$$

con

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

$$R(E) = \left(\frac{1 - \sqrt{1 + x(E)}}{1 + \sqrt{1 + x(E)}} \right)^2 \quad (2)$$

con

$$x(E) = \frac{V_a - W}{E - V_a} \quad (3)$$

Si $V_a = W \Rightarrow x(E) = 0 \Rightarrow R(E) = 0$

Por lo tanto

$$u = -\beta E \quad \text{y} \quad du = -\beta dE$$

$$(\sqrt{E + \lambda} - \sqrt{E})^4 = 8E^2 + 8E\lambda + \lambda^2 - 4\sqrt{E}(E + \lambda)^{\frac{3}{2}} - 4E^{\frac{3}{2}}\sqrt{E + \lambda}$$

$$E \leq \lambda$$

$$E^{\frac{3}{2}}(E + \lambda)^{\frac{1}{2}} = \lambda^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{E}{\lambda} \right)^{\frac{1}{2}} E^{\frac{3}{2}}$$

$$\square \lambda^{\frac{1}{2}} E^{\frac{3}{2}} + \frac{1}{2} \lambda^{-\frac{1}{2}} E^{\frac{5}{2}}$$

$$(\sqrt{E + \lambda} - \sqrt{E})^4 \square 8E^2 + 8E\lambda + \lambda^2 - 4\lambda^{\frac{3}{2}}\sqrt{E} - 4\lambda^{\frac{1}{2}}E^{\frac{3}{2}} \left(\frac{3}{2} + \lambda \right) - 2\lambda^{-\frac{1}{2}}E^{\frac{5}{2}}$$

Por otro lado: $E' = E - V_a$; $E' \rightarrow E$

$$\Rightarrow E = E' + V_a \Rightarrow E' = E - V_a$$

$$I(V_a) = \int_0^{\infty} (1 - R(E + V_a)) e^{-\beta(E + V_a)} dE$$

$$I(V_a) = \int_0^{\infty} (1 - R(E + V_a)) e^{-\beta E} e^{-\beta V_a} dE$$

$$I(V_a) = e^{-\beta V_a} \int_0^{\infty} (1 - R(E + V_a)) e^{-\beta E} dE$$

Sustituyendo el valor de E' en la ecuación 3

$$x(E + V_a) = \frac{V_a - W}{E + V_a - V_a} = \frac{V_a - W}{E}$$

$$1 + x(E + V_a) = 1 + \frac{V_a - W}{E} = \frac{E + V_a - W}{E}$$

y

$$\frac{1 - \sqrt{\frac{E + V_a - W}{E}}}{1 + \sqrt{\frac{E + V_a - W}{E}}} = R(E + V_a)^{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{1 - \sqrt{\frac{E + V_a - W}{E}}}{1 + \sqrt{\frac{E + V_a - W}{E}}} = \frac{\sqrt{E} - \sqrt{E + V_a - W}}{\sqrt{E} + \sqrt{E + V_a - W}}$$

$$\frac{\sqrt{E} - \sqrt{E + V_a - W}}{\sqrt{E} + \sqrt{E + V_a - W}} \left(\frac{\sqrt{E} - \sqrt{E + V_a - W}}{\sqrt{E} - \sqrt{E + V_a - W}} \right) = \frac{(\sqrt{E} - \sqrt{E + V_a - W})^2}{E - E - V_a + W}$$

$$R(E + V_a)^{\frac{1}{2}} = \frac{(\sqrt{E} - \sqrt{E + V_a - W})^2}{(-(V_a - W))}$$

$$R(E + V_a) = \frac{(\sqrt{E} - \sqrt{E + V_a - W})^4}{(-(V_a - W))^2}$$

$$R(E + V_a) = \frac{(\sqrt{E} - \sqrt{E + V_a - W})^4}{(V_a - W)^2} \quad \text{si} \quad \lambda = V_a - W$$

$$R(E + V_a) = \frac{(\sqrt{E} - \sqrt{E + \lambda})^4}{\lambda^2}$$

poniendo la ecuación (1) de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} I(V_a) &= \int_0^{\infty} (1 - R(E + V_a)) e^{-\beta V_a} e^{-\beta E} dE \\ &= e^{-\beta V_a} \int_0^{\infty} (1 - R(E + V_a)) e^{-\beta E} dE \\ &= e^{-\beta V_a} \left[\int_0^{\infty} e^{-\beta E} dE - \int_0^{\infty} R(E + V_a) e^{-\beta E} dE \right] \\ &= e^{-\beta V_a} \left[\frac{1}{\beta} - \int_0^{\infty} R(E + V_a) e^{-\beta E} dE \right] \\ &= \frac{1}{\beta} e^{-\beta V_a} - e^{-\beta V_a} \int_0^{\infty} R(E + V_a) e^{-\beta E} dE \end{aligned}$$

Ahora, definimos:

$$\begin{aligned} I_1(V_a) &= \int_0^{\infty} R(E + V_a) e^{-\beta E} dE \\ &= \int_0^{\infty} \frac{(\sqrt{E} - \sqrt{E + \lambda})^4}{\lambda^2} e^{-\beta E} dE \end{aligned}$$

Por lo tanto la integral total es:

$$I = \frac{1}{\beta} e^{-\beta V_a} - e^{-\beta V_a} I_1(V_a) \quad \text{con } \lambda = V_a - W \quad (4)$$

$$\begin{aligned} I_1(V_a) &= \int_0^{\infty} \frac{(\sqrt{E + \lambda} - \sqrt{E})^4 (-)^4 e^{-\beta E} dE}{\lambda^2} \\ &= \int_0^{\infty} \frac{(\sqrt{E + \lambda} - \sqrt{E})^4 e^{-\beta E} dE}{\lambda^2} \end{aligned}$$

1) Cuando $\lambda > kT$

$$(\sqrt{E+\lambda} - \sqrt{E})^4 = 8E^2 + 8E\lambda + \lambda^2 - 4\sqrt{E}(E+\lambda)^{\frac{3}{2}} - 4E^{\frac{3}{2}}\sqrt{E+\lambda}$$

Si $E \leq \lambda$

$$\sqrt{E}(E+\lambda)^{\frac{3}{2}} = \sqrt{E} \left(\lambda \left(\frac{E}{\lambda} + 1 \right) \right)^{\frac{3}{2}} = \lambda^{\frac{3}{2}} \left(1 + \frac{E}{\lambda} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{E}$$

$$= \lambda^{\frac{3}{2}} \sqrt{E} \left(1 + \frac{E}{\lambda} \right)^{\frac{3}{2}}$$

$$\square \lambda^{\frac{3}{2}} \sqrt{E} + \frac{3}{2} \lambda^{\frac{1}{2}} E^{\frac{3}{2}}$$

$$E^{\frac{3}{2}}(E+\lambda)^{\frac{1}{2}} = \lambda^{\frac{1}{2}} \left(1 + \frac{E}{\lambda} \right)^{\frac{1}{2}} E^{\frac{3}{2}}$$

$$\square \lambda^{\frac{1}{2}} E^{\frac{3}{2}} + \frac{1}{2} \lambda^{-\frac{1}{2}} E^{\frac{5}{2}}$$

Así que

$$(\sqrt{E+\lambda} - \sqrt{E})^4 \square 8E^2 + 8E\lambda + \lambda^2 - 10\lambda^{\frac{1}{2}} E^{\frac{3}{2}} - 4\lambda^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} - 2\lambda^{-\frac{1}{2}} E^{\frac{5}{2}}$$

$$\int_0^{\infty} \frac{(\sqrt{E+\lambda} - \sqrt{E})^4}{\lambda^2} e^{-\beta E} dE$$

$$= \int_0^{\infty} \left(\frac{8E^2 + 8E\lambda + \lambda^2 - 4\lambda^{\frac{3}{2}}\sqrt{E} - 10\lambda^{\frac{1}{2}}E^{\frac{3}{2}} - 2\lambda^{-\frac{1}{2}}E^{\frac{5}{2}}}{\lambda^2} \right) e^{-\beta E} dE$$

$$= \int_0^{\infty} \frac{8E^2}{\lambda^2} e^{-\beta E} dE + \int_0^{\infty} \frac{E\lambda}{\lambda^2} e^{-\beta E} dE + \int_0^{\infty} \frac{\lambda^2}{\lambda^2} e^{-\beta E} dE - \int_0^{\infty} \frac{4\lambda^{\frac{3}{2}}\sqrt{E}}{\lambda^2} e^{-\beta E} dE$$

$$- \int_0^{\infty} \frac{10\lambda^{\frac{1}{2}}E^{\frac{3}{2}}}{\lambda^2} e^{-\beta E} dE - \int_0^{\infty} \frac{2\lambda^{-\frac{1}{2}}E^{\frac{5}{2}}}{\lambda^2} e^{-\beta E} dE$$

$$\begin{aligned}
&= \frac{8}{\lambda^2} \int_0^{\infty} E^2 e^{-\beta E} dE + \frac{1}{\lambda} \int_0^{\infty} E e^{-\beta E} dE + \int_0^{\infty} e^{-\beta E} dE - \frac{4}{\lambda^{\frac{1}{2}}} \int_0^{\infty} \sqrt{E} e^{-\beta E} dE \\
&\quad - \frac{10}{\lambda^{\frac{1}{2}}} \int_0^{\infty} E^{\frac{3}{2}} e^{-\beta E} dE - \frac{2}{\lambda^{\frac{5}{2}}} \int_0^{\infty} E^{\frac{5}{2}} e^{-\beta E} dE
\end{aligned} \tag{5}$$

Calculando cada integral

$$\begin{aligned}
\int_0^{\infty} E^2 e^{-\beta E} dE &= \int_0^{\infty} E^2 D_E \left(-\frac{1}{\beta} e^{-\beta E} \right) dE = -\frac{E^2}{\beta} e^{-\beta E} \Big|_0^{\infty} + \frac{2}{\beta} \int_0^{\infty} E e^{-\beta E} dE \\
&= \frac{2}{\beta} \int_0^{\infty} E e^{-\beta E} dE = \frac{2}{\beta} \int_0^{\infty} E D_E \left(-\frac{1}{\beta} e^{-\beta E} \right) dE = \frac{2}{\beta} \left[-\frac{E}{\beta} e^{-\beta E} \Big|_0^{\infty} \right] + \frac{2}{\beta} \int_0^{\infty} e^{-\beta E} dE \\
&= \frac{2}{\beta} \left[-\frac{1}{\beta} e^{-\beta E} \Big|_0^{\infty} \right] = -\frac{2}{\beta^2} (-1) = \frac{2}{\beta^2}
\end{aligned} \tag{6}$$

$$\int_0^{\infty} E e^{-\beta E} dE = \frac{1}{\beta^2} \tag{7}$$

$$\int_0^{\infty} e^{-\beta E} dE = \int_0^{\infty} D_E \left(-\frac{1}{\beta} e^{-\beta E} \right) dE = \frac{1}{\beta} \tag{8}$$

$$\int_0^{\infty} \sqrt{E} e^{-\beta E} dE = \frac{1}{2\beta} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} \tag{9}$$

$$\int_0^{\infty} E^{\frac{3}{2}} e^{-\beta E} dE = \frac{3}{4\beta^2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} \tag{10}$$

$$\int_0^{\infty} E^{\frac{5}{2}} e^{-\beta E} dE = \frac{5}{2\beta} \left(\frac{3}{4\pi\beta^2} \sqrt{\frac{\pi}{\beta}} \right) \tag{11}$$

Sustituyendo los valores de las ecuaciones 6,7,8,9,10 y 11 en la ecuación 5 y sustituyendo el valor de β :

$$= 16 \left(\frac{kT}{\lambda} \right)^2 kT + 8 \left(\frac{kT}{\lambda} \right) kT + kT - 2(kT) \sqrt{\frac{\pi kT}{\lambda}} - \left(\frac{15}{2} \right) \sqrt{\pi} (kT) \left(\frac{kT}{\lambda} \right)^{\frac{3}{2}} - \frac{15}{4} \frac{1}{\sqrt{\pi}} (kT) \left(\frac{kT}{\lambda} \right)^{\frac{5}{2}} \tag{12}$$

Sustituyendo la ecuación 12 en la 4

$$\frac{I}{kT e^{-V_a/kT}} = 1 - 16 \left(\frac{kT}{\lambda} \right)^2 - 8 \left(\frac{kT}{\lambda} \right) - 1 + 2 \left(\frac{\pi kT}{\lambda} \right)^{\frac{1}{2}} + \frac{15}{2} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{kT}{\lambda} \right)^{\frac{5}{2}}$$

$$P_{Escalón} = 1 - 16 \left(\frac{kT}{\lambda} \right)^2 - 8 \left(\frac{kT}{\lambda} \right) - 1 + 2 \left(\frac{\pi kT}{\lambda} \right)^{\frac{1}{2}} + \frac{15}{2} \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{kT}{\lambda} \right)^{\frac{5}{2}}$$

Bibliografía

- Aguilar M y Mateos F (1993), Óptica Fisiológica. Tomo 1. Universidad Politécnica de Valencia.
- Ala-L, Donner Kristian y Koskelainen Ari. (2004), *Thermal Activation and Photoactivation of Visual Pigments*, Biophysical Journal (86) 3653-3662.
- Ander P y Sonnessa AJ. (1981), Principios de Química, Introducción a los conceptos teóricos, Editorial Limusa.
- Barrow GM. (1967). *Estructura de las Moléculas*, Editorial Reverté, S.A.
- Baylor DA, Matthews G y Yau KW. (1980), *Two components of electrical dark noise in toad retinal rod outer segment*, Journal of Physiology-London (309) 591-621.
- Damask AC. (1981), *Medical Physics*, Volume 2 External Senses.
- Fernández M, Fernández L y Zorrilla D. (1999), *Mecánica cuántica y velocidad de reacción*, Educación química, segunda época, 11(1).
- Frumento AS. (1995), Biofísica. Mosby/Doyma Libros. 3ª edición.
- Goldstein EB. (1999), Sensación y Percepción. International Thomson editores. 5ª edición.
- Guyton AC. (1983), Fisiología Humana. Interamericana S.A. de C.V. 5ª edición.
- Hecht S, Schlaer S y Pirenne MH. (1942), *Energy, quanta, and vision*, Journal of General Physiology (25) 819-840.
- Nelson DL. y Cox Michael M. (2000), Lehninger Principles of Biochemistry. Worth Publishers. 3ª edición.
- Ortuño OM. (1996), Física para biología, medicina, veterinaria y farmacia. Crítica, Grijalbo mondadori ,Barcelona.
- Pepe IM. (2001), *Recent Advances in Our Understanding of Rhodopsin and Phototransduction*, Progress in Retinal and Eye Research 20(6) 733-759.

Peña A. (1995), *Las membranas de las células*, La Ciencia desde México, 18.

Sears FW, Zemansky MW, Young HD, Freedman RA (1999), *Física*. Addison Wesley Longman. 9ª edición.

Schnapf JL. y Baylor Denis A. (1987), *Respuesta de los fotorreceptores a la luz*, Investigación y Ciencia (129) 20-28.

Stryer L. (1987), *Moléculas de excitación visual*, Investigación y Ciencia (132) 18-27.

Van der Velden HA. (1944), Over het aantal lichtquanta dat nodig is voor een lichtprikkel bij het menselijk oog, *Physica* (11) 179-189.