



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE MORELOS**

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MORELOS  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN CIENCIAS BÁSICAS Y APLICADAS  
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIAS**

**PROPIEDADES ESTADÍSTICAS Y MODELAJE DE UN  
ENSAMBLE DE COMPLEJOS FOTOSINTÉTICOS**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
MAESTRO EN CIENCIAS**

**PRESENTA:**

**WALTER SIGFRIDO ORTIZ GUERRERO**

**DIRECTOR DE TESIS:  
Dr. Luis Benet Fernandez**

CUERNAVACA, MORELOS.

SEPTIEMBRE de 2018

## AGRADECIMIENTOS

Primero que nada expreso mi profundo amor a Bryone y Dante. Quiero agradecerle a mi querida Bryone por impulsarme y alentarme a hacer unas cosas y apoyarme con otras, además de su ayuda con la lectura de esta tesis. Las cosas que logramos hacer en la vida siempre son con la ayuda de muchas personas, una lista de todas las personas a las que debo agradecer mis logros sería muy larga y es difícil recordar a cada una. Sin embargo a continuación cito a las personas mas relevantes para la culminación de este trabajo. Quiero agradecer a mi tutor de tesis de maestría el Dr. Luis Benet Fernández, por darme la oportunidad de trabajar con él, al proponerme trabajar en el problema abordado en esta tesis. También le agradezco su apoyo, sus consejos, y sobre todo por compartir sus valiosos conocimientos en las áreas de cómputo y teoría de matrices aleatorias. Gracias a la Dra. Manan Vyas por apoyarme la lectura de artículos y textos, así como con dudas durante este tiempo. Gracias a Adrian Ortega quien me ayudó con cuestiones prácticas, computacionales y matemáticas en el área de RMT. Gracias a amigos y compañeros que haya olvidado mencionar. A la Universidad Autónoma del Estado de Morelos, al Posgrado en Ciencias del Instituto de Investigaciones en Ciencias Básicas y Aplicadas, donde llevé acabo mi formación como Maestro en Ciencias en el área de física. Al Instituto de Ciencias Físicas de la UNAM, donde me apoyé para realizar ésta tesis, por permitirme el uso de sus instalaciones como estudiante asociado. Por último e igual de importante, agradezco a CONACyT por apoyar este trabajo al concederme la beca de maestría del Programa Nacional de Posgrados de Calidad (PNPC), sin la cual concluir este trabajo hubiese sido imposible.

31 Enero 2018

*Walter Sigfrido Ortiz Guerrero*

*para Bryone y Dante*



## RESUMEN

La fotosíntesis es un proceso muy complejo y por tanto difícil de entender con exactitud. Algo en común que surge en la mayoría de las especies que la llevan a cabo, como las algas, plantas y bacterias, es la buena eficiencia con la que utilizan la energía solar que colectan. En particular el transporte de la energía desde las antenas que colectan la luz hasta el centro de reacción (CR) es muy eficiente [2].

En este estudio se busca encontrar características comunes de estos sistemas que ayuden a simplificar el estudio del problema en posteriores trabajos. Se construyó un ensamble con las representaciones matriciales de los llamados complejos fotosintéticos y se utilizaron medidas de las fluctuaciones espectrales, usadas en la teoría de matrices aleatorias (RMT, por sus siglas en inglés).

El ensamble fue estudiado con técnicas de RMT como la implementación de la rectificación del espectro de forma robusta y funciones estadísticas que miden la repulsión y las correlaciones a largo y corto alcance de los niveles del espectro de cada realización del ensamble, mismas que fueron promediadas sobre el ensamble y graficadas, para luego ser analizadas.

Las conclusiones respecto al análisis de los resultados obtenidos son que el ensamble LHC no es totalmente irregular como lo es el espectro de Poisson, no es universal y es cualitativamente similar al ensamble BEGOE(2). Debido a lo último podría ser no ergódico, pero afirmar esto sólo es posible con un ensamble más grande.



# ÍNDICE GENERAL

|                                                                    |            |
|--------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>AGRADECIMIENTOS</b>                                             | <b>ii</b>  |
| <b>RESUMEN</b>                                                     | <b>iv</b>  |
| <b>ÍNDICE GENERAL</b>                                              | <b>iii</b> |
| <b>1 Introducción</b>                                              | <b>1</b>   |
| <b>2 Ensamble LHC</b>                                              | <b>5</b>   |
| 2.1 Función espectral acumulativa de los LHC . . . . .             | 9          |
| 2.2 Distribución de espaciamiento entre vecinos cercanos . . . . . | 12         |
| 2.3 Rigidez espectral y varianza del número de niveles . . . . .   | 13         |
| <b>3 Ensamble LHC, Ensamble BEGOE(2) y otros modelos</b>           | <b>15</b>  |
| 3.1 Espectro de Poisson . . . . .                                  | 17         |
| 3.2 Ensamble GOE . . . . .                                         | 18         |
| 3.3 Ensamble anidado para bosones con $K=2$ . . . . .              | 19         |
| 3.4 Observaciones y Discusión . . . . .                            | 21         |
| <b>4 Resúmen y Conclusiones</b>                                    | <b>27</b>  |
| <b>A Tabla de Hamiltonianos</b>                                    | <b>29</b>  |
| <b>BIBLIOGRAFÍA</b>                                                | <b>31</b>  |

# Capítulo 1

## Introducción

Los organismos que utilizan la fotosíntesis como las plantas, algas y las bacterias fotosintéticas han evolucionado un sistema muy eficiente y complejo para recolectar la luz solar aprovechándola casi por completo en sus reacciones metabólicas [2]. La estructura fundamental para la recolección de luz solar para plantas y algas son las clorofilas, y las bacterioclorofilas para bacterias. Existen diferentes tipos de clorofilas, para las plantas y algas existen clorofilas a y b y para bacterias existen bacterioclorofilas a y b; otro tipo de clorofilas son los carotenoides [31–35].

Dichas moléculas son conocidas comúnmente como pigmentos, ya que determinan el color de las plantas, por su color y por ser tan abundantes. Se encuentran ordenadas y orientadas rígidamente de formas específicas gracias a proteínas transmembranales que les dan soporte [36–38]. Conservar su posición y orientación les permiten transportar la energía con una gran eficiencia. A este tipo de estructuras se les conoce como complejos fotosintéticos o LHC (light harvesting complex) y se encuentran en todos los organismos fotosintéticos.



En el proceso de recolección de energía las antenas colectoras captan la luz y la transportan usando transferencia de energía de resonancia de Förster [27, 39]. Mecanismo de transporte de energía entre dos moléculas sensibles a la luz. Un cromóforo (donador) en un estado excitado cede su energía al cromóforo (aceptor) más cercano por medio de interacciones dipolo-dipolo. La energía es conducida hasta un aceptor de electrones llamado centro de reacción (CR) [40, 41] que generalmente tiene una energía de excitación menor que la energía de los pigmentos antena. Se ha postulado que sólo las moléculas de clorofila que se encuentran en el centro de reacción participan en las reacciones fotoquímicas. La mayoría de las clorofilas sirven como antenas colectoras que cosechan la luz y dirigen la excitación electrónica. Las plantas, algas y bacterias han desarrollado una gran cantidad de complejos fotosintéticos que se componen de diferentes cantidades y tipos de pigmentos y tienen diferentes estructuras, dependiendo del ecosistema en el que ha crecido cada especie [37, 42, 43].

Los LHC son estructuras muy complejas incluso en los casos más sencillos. Por la eficiencia tan alta con la que transportan las excitaciones eléctricas al centro de reacción para la síntesis de ATP (adenosín trifosfato, del inglés adenosine triphosphate) mediante reacciones fotoquímicas, se busca comprender mejor su estructura y funcionamiento para aprovechar esto en el desarrollo y mejora de fuente de energías renovables [1].

El principal objetivo es caracterizar las propiedades de los LHC. Se plantea que las representaciones matriciales de cada complejo fotosintético son realizaciones de un ensamble. Se propone usar la teoría de matrices aleatorias para investigar la existencia de propiedades generales de los LHC. Se definió un ensamble a partir de datos experimentales donde cada realización es la representación matricial de un complejo fotosintético diferente. La teoría de matrices aleatorias es una herramienta útil cuando los detalles microscópicos del sistema que se estudia son muy complicados o no pueden determinarse.

Esta teoría se enfoca en las simetrías generales del sistema físico para determinar propiedades de éste que ayuden a entenderlo y caracterizarlo, además facilitan tratarlo desde otros puntos de vista.

Con base en lo anterior, se plantea como objetivo describir las fluctuaciones de los niveles de energía del ensamble, es decir, dar una descripción estadística de los niveles de energía. Lograr este objetivo permitirá sugerir si las propiedades de las fluctuaciones podrían ser universales o no.

Este trabajo está organizado de la siguiente manera: En el capítulo 2 se explica como fueron obtenidos los datos para cada matriz del ensamble. Las realizaciones deben ser normalizadas para ajustar sus valores medidos a una escala común. En el mismo capítulo se presenta el cálculo de la función espectral acumulativa que se usa para la rectificación del espectro, "unfolding". Lo anterior se usa para los cálculos de la rigidez espectral, la varianza del número de niveles y la distribución de espaciamiento a primeros vecinos para el ensamble LHC.

Una vez que se obtienen los resultados de las propiedades estadísticas de los LHC, se comparan en el capítulo 3 con los resultados teóricos de dos modelos, un modelo tipo GOE y un ensamble anidado para bosones, mismos que fueron adaptados. Las conclusiones de los resultados obtenidos respecto a las funciones estadísticas del ensamble LHC y a las comparaciones mencionadas se presentan en el último capítulo.



## Capítulo 2

### Ensamble LHC

En la naturaleza, existen una gran cantidad de complejos fotosintéticos. Cada uno se puede visualizar como una red, en la que cada nodo de ésta es una molécula de clorofila del complejo y las uniones entre los nodos son las interacciones entre los pigmentos. Estos arreglos, también conocidos como complejos proteína-pigmento (PPCs), tienen dimensiones muy pequeñas (nanómetros), lo que genera interacciones fuertes entre los pigmentos [45]. Se ha determinado que para describir las excitaciones ópticas en estas estructuras es útil el modelo de excitación de Frenkel [37, 46], con éste, un sistema de  $N$  cromóforos (pigmentos) se representa por el hamiltoniano:

$$H_e = \sum_{n=1}^N \varepsilon_n |n\rangle\langle n| + \sum_{n < m} J_{nm} (|n\rangle\langle m| + |m\rangle\langle n|), \quad (2.1)$$

donde  $|n\rangle$  describe a la molécula de clorofila  $n$ ,  $\varepsilon_n$  es la energía del sitio, que se define como la energía de transición de un cromóforo de su estado fundamental  $\varepsilon_0$  a un estado excitado, en ausencia de acoplamientos excitónicos y  $J_{nm}$  es el acoplamiento excitónico o energía de interacción entre dos cromóforos  $n$  y  $m$ . Se toman sólo interacciones de dos cuerpos debido a que la transferencia de energía de Förster se da principalmente entre dos moléculas muy cercanas. En esta representación del Hamiltoniano de cada red la diagonal de toda matriz son las energías de las clorofilas

o energías de sitio ("site energies") y los elementos fuera de la diagonal son las energías de interacción entre los pigmentos ("electronic couplings") [34, 46].

Se construyó un ensamble cuyas realizaciones son matrices de diferentes complejos fotosintéticos (LHC's). El ensamble está formado por 9 matrices ( $N = 9$ , en la ecuación 2.1) cuyas dimensiones se dan en la figura 2.2. En un inicio el ensamble construido era mayor. Pero se advirtió que varias de las matrices pertenecían a las mismas especies y que esto produciría un sesgo estadístico. Para evitar lo anterior se redujo el ensamble a las 9 matrices mencionadas, cada una perteneciente a una especie diferente.

Lo anterior es una debilidad del "ensamble" pues es delicado considerar ensamble a un conjunto tan pequeño de Hamiltonianos. Las matrices fueron obtenidas a partir de diversos trabajos [4–23], donde fueron determinadas con varios métodos y enfoques que combinan técnicas experimentales y teóricas. A veces, al hacer el ajuste con los espectros ópticos [46–49] las energías de sitio son usadas como parámetros que se deben optimizar. Otras veces se obtienen a partir de los desplazamientos electrocrómicos calculados con base en la estructura cristalina [50–52]. También puede obtenerse no un sólo valor, sino una distribución completa (densidad de estados), a lo largo de una trayectoria basada en simulaciones MD (dinámica molecular por sus siglas en inglés) [53–56]. Por otro lado, los acoplamientos excitónicos se calculan con base en la información estructural [50, 52, 57]. Si la distancia entre pigmentos es mayor a  $10\text{Å}$ , los acoplamientos entre pigmentos pueden aproximarse usando un potencial de tipo Coulomb [55],

$$V_{nm} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{q_i^T q_j^T}{R_m^i - R_n^j}, \quad (2.2)$$

este enfoque se conoce como el enfoque TrEsp. Otra aproximación muy usada es la PDA (aproximación de dipolo puntual) sugerida por Förster [27], pero no es muy adecuada por la estructura compacta de los pigmentos. También pueden obtenerse los acoplamientos promedio basados en las simulaciones MD o en la estructura cristalina. Los momentos dipolares de transición, que se pueden usar para calcular lo anterior, se obtienen de

simulaciones de dinámica molecular y cálculos de estructura electrónica. El momento dipolar de transición también puede ser estimado experimentalmente [38, 51, 55, 56].

Con los datos colectados se creó una base de datos donde además del Hamiltoniano que representa al complejo fotosintético, se añadió información útil como los nodos de entrada y salida de la excitación de luz. Ya que cada organismo fotosintético está expuesto a diferentes condiciones de luz, la naturaleza ha desarrollado varios tipos de complejos fotosintéticos capaces de captar luz de diferentes regiones del espectro electromagnético [2, 56, 57].

Los valores que se miden para las energías de sitio, y las energías de interacción de cada complejo pueden estar en rangos de valores muy distintos. Para que esto no se refleje en el espectro de autovalores de cada realización ni en las fluctuaciones de éstos y se puedan calcular correctamente las propiedades estadísticas de interés, las matrices deben ser normalizadas y centradas alrededor de cero, usando las siguientes expresiones,

$$H_{norm} = (H - \mu I_n) / \sigma, \quad (2.3)$$

donde  $\mu = \frac{1}{N} \text{tr}(H)$  y

$$\sigma^2 = \frac{1}{N} \text{tr}(H - \mu I_n)^2. \quad (2.4)$$

Para contrastar las fluctuaciones de los espectros de sistemas con diferente naturaleza física y hacer comparaciones con modelos de RMT se debe rectificar el espectro.

El espectro de cada realización (energías  $E_i$ ) se obtiene diagonalizando el Hamiltoniano de cada LHC que pertenece al ensamble. Para rectificar los espectros se calcula la función espectral acumulativa de cada espectro calculado, también conocida como función escalera, que se define como el número de niveles debajo o iguales a una energía  $E_i$  [26]. Esta función es la integral de la densidad de estados,

$$N(E) = \int_{-\infty}^E dx \rho(x). \quad (2.5)$$

La densidad de estados se puede escribir como la suma de dos contribuciones, una parte suave o promedio ( $\bar{\rho}(E)$ ) y una parte fluctuante ( $\hat{\rho}(E)$ ) [26],

$$\rho(E) = \bar{\rho}(E) + \hat{\rho}(E), \quad (2.6)$$

la función espectral acumulativa también se puede escribir como la suma de dos contribuciones,

$$N(E) = \bar{N}(E) + \hat{N}(E), \quad (2.7)$$

donde  $\bar{N}(E)$  es la parte suave y  $\hat{N}(E)$  representa las fluctuaciones.

Para el estudio de  $N(E)$ , se remueve la parte suave y se conservan las fluctuaciones (rectificando las energías). La rectificación de las energías ( $E_i$ ) se hace definiendo un espectro de energías nuevas  $\epsilon_i$  cuya densidad media es 1, es decir,  $\bar{\rho}(\epsilon) = 1$  y se hace el siguiente cambio de variable [28, 29]:

$$\epsilon_i = \bar{N}(E_i) \quad i = 1, 2, 3, \dots \quad (2.8)$$

Donde  $E_i$  son los autovalores de cualquier Hamiltoniano y  $\epsilon_i$  los autovalores rectificados. Además se usan las siguientes relaciones

$$\bar{\rho}(E) = \frac{d\bar{N}(E)}{dE}, \quad \hat{\rho}(E) = \frac{d\hat{N}(E)}{dE} \quad (2.9)$$

por lo que se debe conocer la parte suave de la densidad acumulada. Al espectro que se obtiene se le llama espectro rectificado y es con él que se analizan las fluctuaciones de los niveles.

Es importante mencionar, que la parte suave de la densidad de niveles no se conoce y generalmente es muy delicado estimarla, por lo que comúnmente se hacen aproximaciones con polinomios y esto hace que el proceso de rectificación se vuelva complicado, ya que elegir el polinomio que mejor se ajuste a cada realización puede ser ambiguo y algo truculento.

Para poder analizar las cantidades de interés se calcula cada una para cada elemento del ensamble y se hace un promedio sobre los miembros del ensamble ("spectral unfolding") [24, 26].

## 2.1 Función espectral acumulativa de los LHC

El proceso para escoger el grado de polinomio óptimo es el siguiente: Para cada matriz del ensamble se ajustan polinomios de diferentes grados a la función escalera obtenida  $N(E)$ , los grados entre los que se escoge el que mejor se ajusta dependen de la dimensión de cada matriz.

Para analizar las curvas que se obtienen en cada ajuste se calcula la derivada y se evalúa en una cantidad grande de puntos dentro del intervalo que abarca la función escalera, para desechar los polinomios que tengan pendientes negativas, ya que se sabe que la parte suave de  $N(E)$  es siempre una función creciente.

Una vez que se tienen sólo polinomios que son crecientes en el intervalo que abarca la función escalera se calcula la diferencia entre el error cuadrático medio de los polinomios ( $\Delta E$ ) y se busca el valor mínimo entre las diferencias no menor de cierta cantidad que fue determinada de analizar las gráficas del error contra el grado de polinomio. En las figuras 2.1, se observa que cuando el grado del polinomio es 6, 7 o más alto, dependiendo de la dimensión de la matriz, las pendientes de un punto a otro parecen ser nulas ( $\Delta E = 0$ ); en realidad son del orden de  $10^{-4}$ . Al escoger la diferencia con el valor mínimo se ignoran los valores  $\Delta E \leq 10^{-4}$ , que impiden determinar correctamente



el grado de polinomio óptimo para la rectificación. El análisis anterior se hace para encontrar los dos últimos grados de polinomio en los que hay un cambio notable. El error de cada polinomio ( $\bar{N}(E)$ ) respecto a la función escalera ( $N(E)$ ) se calculó usando la expresión del error cuadrático medio

$$ECM = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |\bar{N}(E_i) - N(E_i)|^2. \quad (2.10)$$

De los dos grados de polinomio cuyos errores dan esta diferencia mínima ( $\Delta E$ ), se escoge el de menor grado; se hace esta elección debido a que las matrices son de dimensión pequeña y es mejor hacer el ajuste con polinomios de grado no muy alto ya que con un error muy reducido se puede anular gran parte de las fluctuaciones, que son el propósito de estudio.

Se muestran gráficamente los valores obtenidos del error con diferentes grados de polinomios para algunos elemento del ensamble en la figura: 2.1.

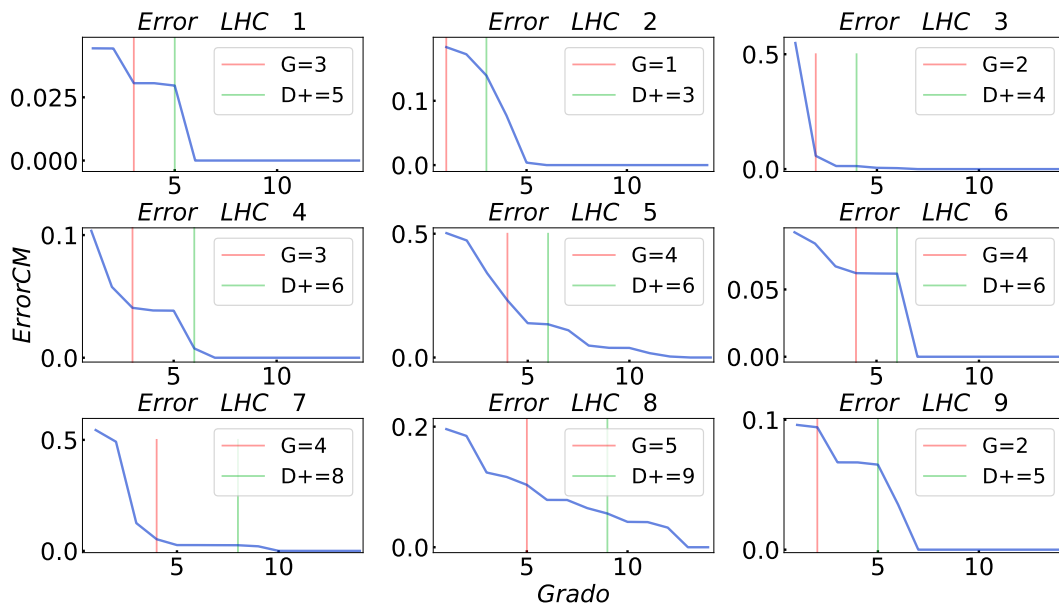


Figura 2.1: Gráfica del error cuadrático medio contra el grado de polinomio. La línea roja marca el grado que se elige como óptimo. La línea verde marca el grado hasta donde los polinomios tienen derivada positiva dentro de cierto intervalo, con el que se calculó dicho error, para cada Hamiltoniano.

Las figuras anteriores muestran como se comporta el error para diferentes grados de polinomio. Se observa un comportamiento variado en los nueve casos mismo que dificulta automatizar la elección del grado óptimo para realizar la rectificación. El procedimiento descrito en los párrafos anteriores se estableció a partir de observar en las figuras 2.1 que comúnmente el grado de polinomio con el que mejor se ajusta la función escalera es, como se menciona, el de menor grado de los dos que dan el último cambio notable en el error.

En algunas ocasiones al emplear el proceso ya automatizado se obtiene un grado de polinomio anterior o uno posterior al que se determinaba al hacer el análisis personalmente, esto fue en dos o tres casos y se observa en las gráficas del polinomio comparadas con la  $N(E)$  (2.2) que la curva del polinomio elegido se ajusta tan bien como la del polinomio que había sido elegido manualmente.

En el análisis hecho para determinar los grados de polinomio óptimos se calcula el error entre ambas curvas(figura 2.2), usando polinomios de diferentes grados. En cada caso se grafica la función espectral acumulativa y el polinomio que mejor se ajustó a ésta de acuerdo con el proceso automatizado mismo con el que se realizo el reescalamiento. Esto se ilustra en las figuras 2.2, donde se observa en cada caso que la comparación de los polinomios obtenidos con el proceso automatizado es bastante buena.

El proceso descrito anteriormente muestra que es complicado determinar qué grado es el adecuado para realizar la rectificación y por tanto se debe hacer aprovechando varios criterios y siendo cuidadoso.

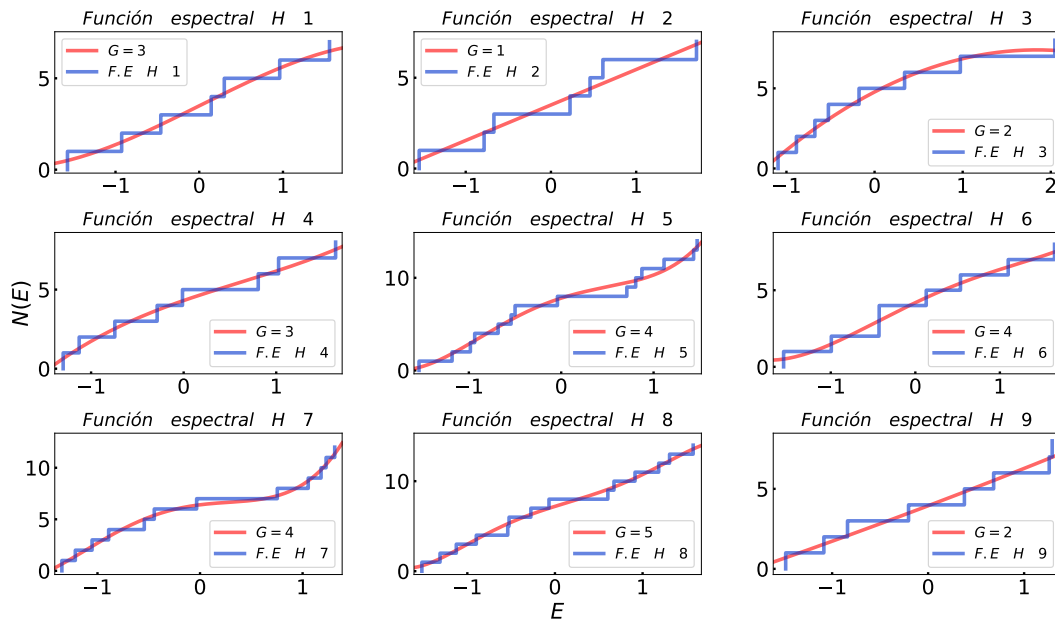


Figura 2.2: Función espectral acumulativa de cada Hamiltoniano del ensamble(azul) comparada con el polinomio de grado que se determino para dicha matriz(rojo). Las dimensiones de cada Hamiltoniano son las siguientes: 7, 7, 8, 8, 14, 8, 12, 14, 8, de arriba hacia abajo y de derecha a izquierda.

## 2.2 Distribución de espaciamiento entre vecinos cercanos

Sea  $\{\epsilon_i\}$  una secuencia de niveles, se define  $s_i = \epsilon_{i+1} - \epsilon_i$  como el espaciamiento entre éstos [26]. Al construir el histograma de los espaciamientos entre los niveles, se obtiene la distribución de espaciamientos de vecinos cercanos  $P(s)$ . La distribución de espaciamientos entre vecinos cercanos, muestra como es la repulsión o tendencia a no acumularse entre los niveles de energía [28].

En particular los niveles que siguen una distribución de Poisson no están correlacionados, esto da lugar a la degeneración de los niveles de energía, es decir hay una probabilidad distinta de cero de que dos o más niveles puedan tener la misma energía.

## 2.3 Rigidez espectral y varianza del número de niveles

Una vez que se tiene un polinomio adecuado y se ha hecho la rectificación se calculan las funciones estadísticas: la rigidez espectral  $\Delta_3(L)$  y la varianza del número de niveles  $\Sigma^2(L)$ , para cuantificar las correlaciones a largo y corto alcance respectivamente. Las funciones mencionadas se calcularon para cada matriz y se promediaron sobre los miembros del ensamble.

Dado un intervalo de longitud  $L$ ,  $[\alpha, \alpha + L]$  en el espectro de energías desdoblado, se define la varianza del número de niveles ( $\Sigma^2(L)$ ) como:

$$\Sigma^2(L) = \langle (n(\alpha; L) - \bar{n}(\alpha; L))^2 \rangle_\alpha, \quad (2.11)$$

donde  $n(L)$  cuenta el número de niveles contenidos en dicho intervalo.  $\Delta_3(L)$  mide la desviación de mínimos cuadrados de la función espectral acumulativa (o función escalera)  $N(E)$  respecto a la línea recta que mejor se ajuste a ésta [26], en el intervalo dado.

Si se toma el intervalo  $[\alpha, \alpha + L]$ , de longitud  $L$ , la rigidez espectral se puede calcular de la siguiente manera ([26]):

$$\Delta_3(\alpha; L) = \frac{1}{L} \min(A, B) \int_\alpha^{\alpha+L} [N(E) - AE - B]^2 dE, \quad (2.12)$$

de esta definición se puede obtener una expresión útil para calcular la  $\Delta_3(L)$  de manera más accesible para una secuencia de números (valores propios). Una vez que la secuencia está ordenada en el intervalo tomado [26] se obtiene:

$$\Delta_3(\alpha; L) = \frac{n^2}{16} - \frac{1}{L^2} \left[ \sum_{i=1}^n \epsilon_i \right]^2 + \frac{3n}{2L^2} \left[ \sum_{i=1}^n \epsilon_i^2 \right] - \frac{3}{L^4} \left[ \sum_{i=1}^n \epsilon_i^2 \right]^2 + \frac{1}{L} \left[ \sum_{i=1}^n (n - 2i + 1) \epsilon_i \right], \quad (2.13)$$

$\Sigma_2$  y  $\Delta_3$  se calculan a lo largo del espectro variando los valores de  $\alpha$  de un valor mínimo del espectro  $\alpha_{min}$  a un valor máximo  $\alpha_{max}$  y se promedia sobre  $\alpha$ .

$$\Delta_3(L) = \langle \Delta_3(\alpha; L) \rangle_\alpha \quad (2.14)$$

Esto se hace para diferentes valores de  $L$ . El procedimiento anterior se realizó para cada matriz y se hacen los promedios  $\overline{\Delta}_3(L)$  y  $\overline{\Sigma}^2(L)$  sobre el ensamble [26].

Los resultados obtenidos de  $\overline{\Delta}_3(L)$  y  $\overline{\Sigma}^2(L)$  para cada valor de  $L$  se muestran en la parte final del último capítulo.

## Capítulo 3

# Ensamble LHC, Ensamble BEGOE(2) y otros modelos

La teoría de matrices aleatorias surge como un paradigma en el estudio de los niveles de energía de núcleos complejos. Su desarrollo se debió a que con los modelos nucleares ya no era posible determinar las energías de un sistema por el rápido aumento en su densidad de niveles, complicando la descripción de niveles individuales. En este enfoque se pasa por alto la naturaleza del sistema al sustituir el Hamiltoniano que representa el sistema por un conjunto de Hamiltonianos aleatorios con las mismas propiedades de simetría. A esta construcción se le llama ensamble y dependiendo de las simetrías del sistema se pueden tener distintos tipos de ensambles, siendo los más conocidos el ensamble GUE, GSE y GOE [26].

La forma de elaborar cualquiera de estos ensambles es generar conjuntos de matrices con las mismas características. Cada ensamble se obtiene de acuerdo a las siguientes definiciones:

Ensamble GOE: Se compone de matrices aleatorias, hermíticas, simétricas. Sus elementos  $H_{ij}$  tales que  $i \geq j$  son variables aleatorias independientes con distribución gaussiana. Su distribución de probabilidad  $P(H)$  es invariante bajo transformaciones

reales y ortogonales de  $H$ . Se utiliza en sistemas que son invariantes bajo inversión temporal y con simetría bajo rotaciones.

Ensemble GUE : Igual que el GOE se forma por matrices aleatorias y hermíticas. Sus elementos diagonales  $H_{ii}$  y las partes real e imaginaria de sus elementos no diagonales  $H_{ij}$  con  $i \geq j$  son variables aleatorias independientes, y su distribución de probabilidad es invariante bajo todas las transformaciones unitarias de  $H$ . Se utiliza en sistemas que no son invariantes bajo inversión temporal.

Ensemble GSE : compuesto por matrices hermíticas y autoduales. Los elementos diagonales y sus cuatro componentes cuaterniónicas de los elementos no diagonales  $H_{ij}$  con  $i > j$  son variables aleatorias independientes, y su distribución de probabilidad es invariante bajo todas las transformaciones simplécticas de  $H$ . Se utiliza en sistemas que son invariantes bajo inversión temporal.

El ensamble GOE se define con más detalle en la segunda sección de este capítulo ya que es uno de los que se comparan los resultados obtenidos. Emplear la teoría de matrices aleatorias implica el abandono de la descripción detallada de los estados de un sistema para enfocarse en el estudio de sus propiedades estadísticas, lo que la hace una teoría estadística. En general se usa como una herramienta para caracterizar el comportamiento de un sistema mediante el estudio de las propiedades estadísticas de las fluctuaciones de su espectro de energías.

Debido a que las matrices que utilizo en este estudio son reales y simétricas es natural comparar los resultados de con las propiedades estadísticas de un ensamble GOE. Con esto se puede determinar si el ensamble LHC tiene propiedades universales o no, ya que los ensambles tipo GOE sí las tienen. Por otro lado, al observar los resultados de las propiedades estadísticas del ensamble LCH se propuso comparar éste ensamble con un ensamble anidado con  $k$  cuerpos para bosones con interacción, BEGOE(k).

En modelos de RMT las matrices usadas son de dimensión  $N \rightarrow \infty$  pues esto permite hacer predicciones ya que mejora la estadística y por tanto la calidad de los resultados [29]. Las comparaciones hechas con ensambles cuyas realizaciones son de dimensiones muy grandes se muestran en la tercera parte de este capítulo.

El tamaño de las matrices que representan un LHC es pequeño por lo que resulta ser más adecuado usar realizaciones con las mismas dimensiones en los ensambles GOE y BEGOE(k) para que sus propiedades estadísticas sean comparables con las del ensamble LHC. El cálculo de las funciones estadísticas se hizo implementando el promedio espectral (spectral average), esto se muestra en la última sección de este capítulo.

## 3.1 Espectro de Poisson

Para construir un espectro de Poisson se toma una variable aleatoria cuya densidad de probabilidad  $P(x)$  es  $e^{-x}$ . Con esto se construye una secuencia  $\{x_i\}$  en la que  $x_1 = 0$  y  $x_{i+1} = x_i + s_i$ ,  $i = 1, 2, 3, \dots$ . Donde  $s_i$  es el resultado de realizaciones independientes de la variable  $s$ . El espectro que se obtiene de este proceso se conoce como espectro de Poisson.



## 3.2 Ensamble GOE

El ensamble GOE está formado por matrices reales y simétricas, invariantes bajo transformaciones ortogonales. Este tipo de ensambles describe sistemas con simetría de inversión temporal y bajo rotaciones; cumple las siguientes condiciones [30]:

1.- Cada matriz de dimensión  $N$  tiene  $N(N + 1)/2$  elementos independientes que se definen aleatoriamente siguiendo una distribución de probabilidad.

$$p(H_{11}, H_{12}, \dots, H_{nm}) = p(H_{11})p(H_{12})\dots p(H_{nm}) \quad (3.1)$$

2.-La distribución de probabilidad que define a los elementos no depende de la base

$$p(H_{11}, H_{12}, \dots, H_{nm}) = p(H'_{11}, H'_{12}, \dots, H'_{nm}) \quad (3.2)$$

La distribución de probabilidad que define un ensamble GOE es [26]

$$p(H_{11}, H_{12}, \dots, H_{nm}) = \left(\frac{A}{\pi}\right)^{n/2} \left(\frac{2A}{\pi}\right)^{n(n-1)/4} e^{-A \sum_{i,j} H_{ij}^2} \quad (3.3)$$

donde  $A$  es una constante relacionada con la desviación cuadrática media de los elementos diagonales  $H_{ii}$  y los no-diagonales  $H_{ij}$  usando:

$$\langle H_{ii}^2 \rangle = \frac{1}{2A}, \quad \langle H_{ij}^2 \rangle = \frac{1}{4A}. \quad (3.4)$$

Las propiedades espectrales de un GOE suelen estudiarse para realizaciones de dimensión muy alta,  $N$  es del orden de 1000, y se hace un promedio de éstas sobre un número de matrices igual de grande o mayor, lo que lleva a tener una buena estadística y obtener resultados confiables para compararlos con los de otros sistemas. Los complejos fotosintéticos varían en tamaño dependiendo de que organismo se trate, comúnmente se conforman de pocas clorofilas, la dimensión de las realizaciones está entre  $N = 6$  y 14 en este estudio, que son valores muy pequeños en comparación con las dimensiones que se suelen usar en RMT.

Usando la definición anterior, en la última sección se calculan entonces para el ensamble tipo GOE la rigidez espectral, varianza del número de niveles y la distribución de espaciamiento a primeros vecinos.

La comparación de estas funciones con los resultados obtenidos para el ensamble LHC y el ensamble que se define en la siguiente sección se muestran en la última parte de este capítulo.

### 3.3 Ensamble anidado para bosones con K=2

Para definir el ensamble anidado se considera un conjunto  $l$  de estados degenerados  $|j\rangle$  de una partícula para los que se pueden definir los operadores de creación y aniquilación  $b_j^\dagger$  y  $b_j$  para bosones y  $a_j^\dagger$  y  $a_j$  para fermiones, donde  $j = 1, 2, \dots, l$ . Estos operadores obedecen relaciones de conmutación y anticonmutación respectivamente. Se pueden definir también los operadores que crean un estado normalizado con  $k < l$  fermiones a partir del vacío, de la siguiente manera:  $\psi_{k;\alpha}^\dagger = \psi_{j_1, \dots, j_k}^\dagger = \prod_{s=1}^k a_{j_s}^\dagger$ , la convención usada hace que los índices estén ordenados de forma creciente  $j_1 < j_2 < j_3 < \dots < j_k$ , por tanto los operadores de aniquilación son:  $\psi_{k;\alpha} = (\psi_{k;\alpha}^\dagger)^\dagger$ . De igual manera los estados de los  $k$  bosones están dados por:  $\chi_{k;\alpha}^\dagger = \chi_{j_1, \dots, j_k}^\dagger = N_\alpha \prod_{s=1}^k b_{j_s}^\dagger$ , sólo que ahora  $j_1 \leq j_2 \leq j_3 \leq \dots \leq j_k$ .  $N_\alpha$  es una constante de normalización de  $\chi_{k;\alpha}^\dagger |0\rangle$ . Si el índice  $j$  se repite  $k_j$  veces  $N_\alpha$  es proporcional al factor  $(k_j!)^{-1/2}$ . Si se consideran bosones el Hamiltoniano aleatorio de  $k$  cuerpos es [24, 25]:

$$H_k^{(\beta)} = \sum_{\alpha, \gamma} \nu_{k;\alpha, \gamma}^{(\beta)} \chi_{k;\alpha}^\dagger \chi_{k;\gamma} \quad (3.5)$$

Los estados bosónicos de  $m$  partículas están acoplados a través de una interacción aleatoria de  $k$ -cuerpos  $V_k(\beta)$  con  $k \leq m$ , dada por:

$$V_k(\beta) = \sum_{1 \leq j_1 \leq j_2 \leq \dots \leq j_k \leq l} \nu_{j_1, \dots, j_k; i_1, \dots, i_k} \frac{b_{j_1}^\dagger \dots b_{j_k}^\dagger b_{i_1} \dots b_{i_k}}{N(j_1, \dots, j_k) N(i_1, \dots, i_k)} \quad (3.6)$$

donde  $k$  es el rango de la interacción. Los coeficientes  $\nu_{k; \alpha, \gamma}^{(\beta)}$  son variables aleatorias independientes, gaussianamente distribuidas con media cero y varianza constante

Los valores de  $k$  y  $l$  se escogieron con base en que los resultados obtenidos para un ensamble gaussiano anidado de  $k$ -cuerpos para bosones [3], en donde se fijó un rango de interacción entre las partículas  $k = 2$  y el número de niveles  $l = 2$  sobre los que se distribuyeron  $n = 3000$  partículas.

La dimensión de cada miembro del ensamble es  $N = n + 1 = 3001$ . En dicho estudio se observa un comportamiento para la  $P(s)$  similar al obtenido en este trabajo para el ensamble LHC.

A partir de la definición anterior se generó un ensamble anidado para bosones (embedded ensemble) como se hizo con el ensamble tipo GOE. Se tomaron los valores  $k = 2$  y  $l = 2$  como se mencionó anteriormente. Se distribuyeron  $n$  partículas. El número de partículas se tomó de un tamaño adecuado de modo que  $N$  tome los valores 6, 7, 8, 12 y 14 que son el número de nodos que tienen las redes de LHC's.

Usando este ensamble se calcularon la rigidez espectral, varianza del número de niveles y la distribución de espaciamiento a primeros vecinos. En la siguiente sección se comparan con los resultados obtenidos para el ensamble LHC y el ensamble tipo GOE.

Como ya se mencionó, los resultados para las funciones estadísticas de este ensamble se muestra en el siguiente apartado.

### 3.4 Observaciones y Discusión

El espectro de Poisson y los ensambles GOE como se definen en las secciones anteriores, así como los ensambles que se obtienen con otras simetrías como el GUE son, como ya se mencionó, modelos de RMT que se usan comúnmente para estudiar como son las correlaciones a largo y corto alcance en los niveles del espectro de un sistema así como la repulsión entre estos. Se hace una comparación de los resultados obtenidos para las funciones estadísticas del ensamble LHC con las que se conocen para los sistemas mencionados.

En las figuras 3.1, 3.2 y 3.3 se comparan gráficamente las funciones mencionadas en el párrafo anterior.

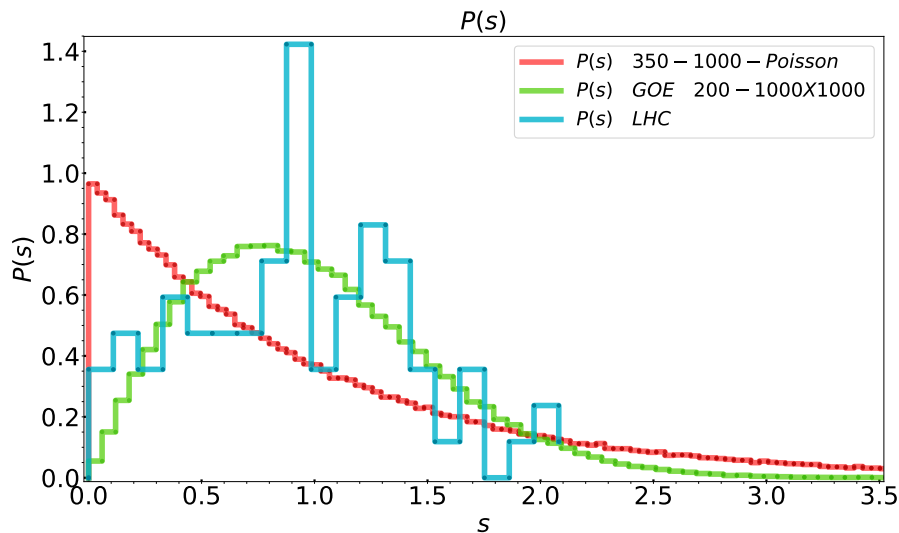


Figura 3.1: Histograma de los espaciamientos a primeros vecinos  $P(s)$  de Poisson y GOE comparadas con las obtenidas para en ensamble LHC

En la figura 3.1 se observa que la distribución de espaciamiento entre vecinos cercanos  $P(s)$  del ensamble LHC es muy diferente a la del espectro de Poisson y a la del ensamble GOE. Dos aspectos son particularmente distintos entre la  $P(s)$  del ensamble LHC y la del ensamble GOE y el espectro de Poisson, uno es que su valor para  $s = 0$  no

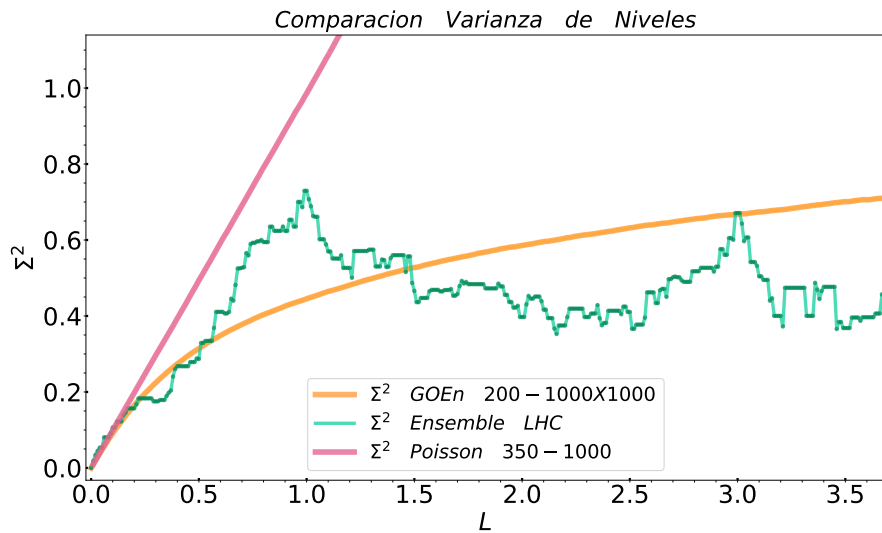


Figura 3.2: Gráficas de la varianza del número de niveles de Poisson y GOE comparadas con las obtenidas para en ensamble LHC

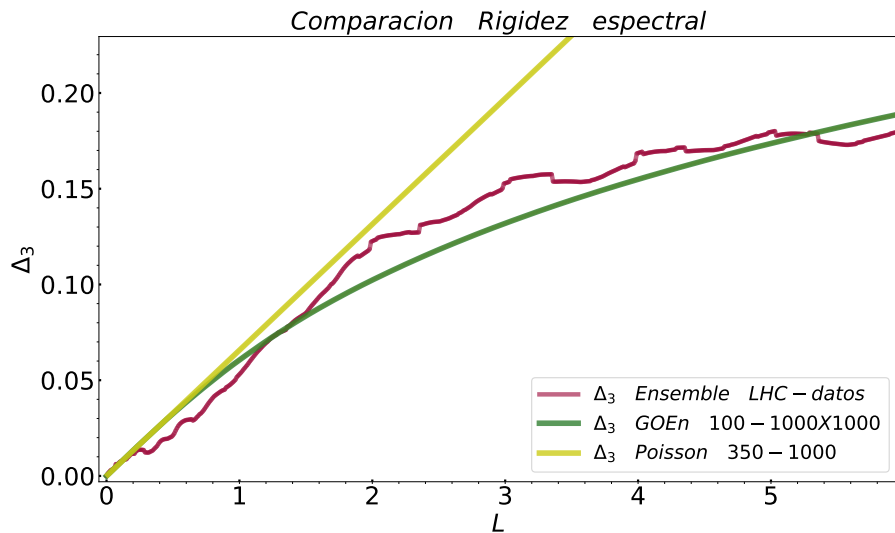


Figura 3.3: Gráficas de la rigidez espectral de Poisson y GOE comparadas con las obtenidas para en ensamble LHC

es cercano ni al de Poisson ni al del GOE, es un valor intermedio. El otro es que su valor para  $s = 1$  crece considerablemente en comparación a las otras dos distribuciones.

La varianza del número de niveles del espectro de Poisson (morado) y el ensamble LHC no son semejantes (figura 3.2). Es posible que los ensambles GOE y LHC pudieran compararse teniendo más datos lo que mejoraría la estadística y a su vez la curva de  $\Sigma_2$  para el LHC. Lo anterior se descarta ya que la  $P(s)$  no es similar.

La rigidez espectral del Ensamble LHC es diferente a la del espectro de Poisson 3.3. Respecto al GOE no es del todo equiparable. Ésta y las dos figuras anteriores indican que el LHC no es comparable con el ensamble GOE ni con el espectro de Poisson, debido a lo anterior para poder pensar en comparar las propiedades espectrales del ensamble LHC con las de un ensamble tipo GOE, se construye un ensamble cuyas realizaciones tienen dimensiones similares al primero, conservando la misma proporcionalidad pero con una multiplicidad mucho mayor respecto a éste.

Los resultados para los ensambles GOE y BEGOE(2) con las consideraciones hechas respecto a la dimensión de sus matrices se comparan con los resultados del ensamble LHC. Pese a las modificaciones hechas al ensamble GOE el resultado al comparar la  $P(s)$  del ensamble LHC y el ensamble GOE modificado no es diferente ( figura 3.4). Las otras dos funciones estadísticas ( figuras 3.5 y 3.6) parecen prometedoras pero el resultado de la  $P(s)$  no permite afirmar o concluir nada al respecto. Por otro lado estas dos funciones para el ensamble LHC, se comparan cualitativamente mejor con el ensamble BEGOE(2) modificado que con cualquiera de los anteriores. Esto lo refuerzan las similitudes cualitativas entre la  $P(s)$  del ensamble LHC y la del ensamble BEGOE(2) construido con matrices pequeñas (figura 3.4).

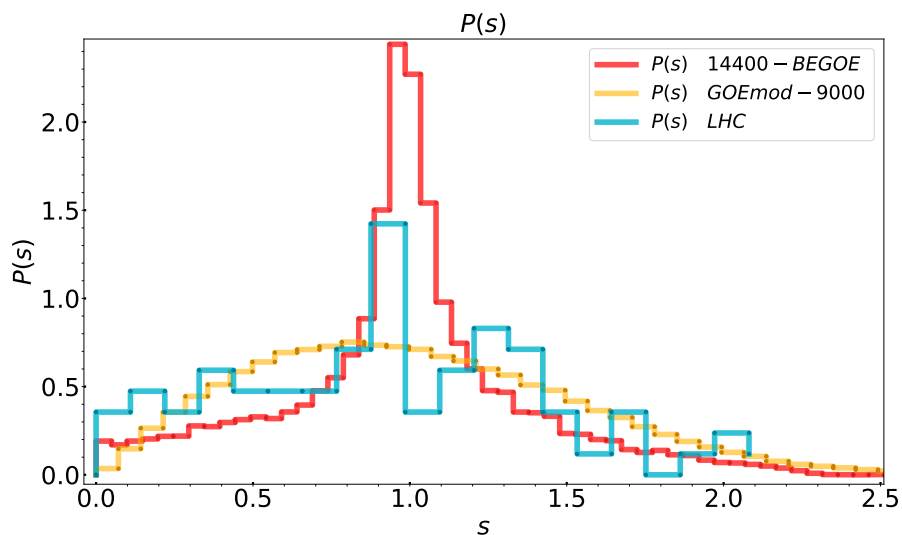


Figura 3.4: Histograma de los espaciamientos a primeros vecinos  $P(s)$  del ensamble LHC comparado con el del ensamble tipo GOE y el del BEGOE(2)

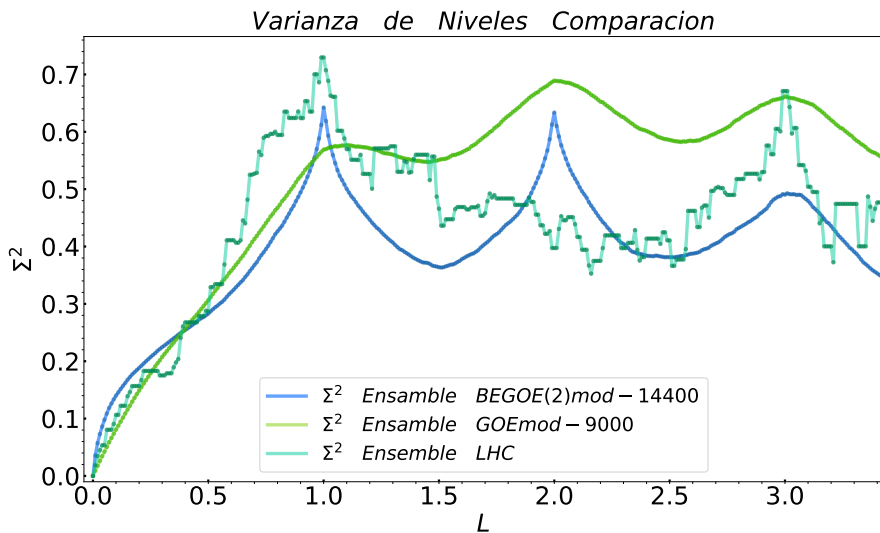


Figura 3.5: Gráfica de la varianza del número de niveles del ensamble LHC comparadas con las del ensamble tipo GOE y el BEGOE(2) calculada para diferentes valores de  $L$

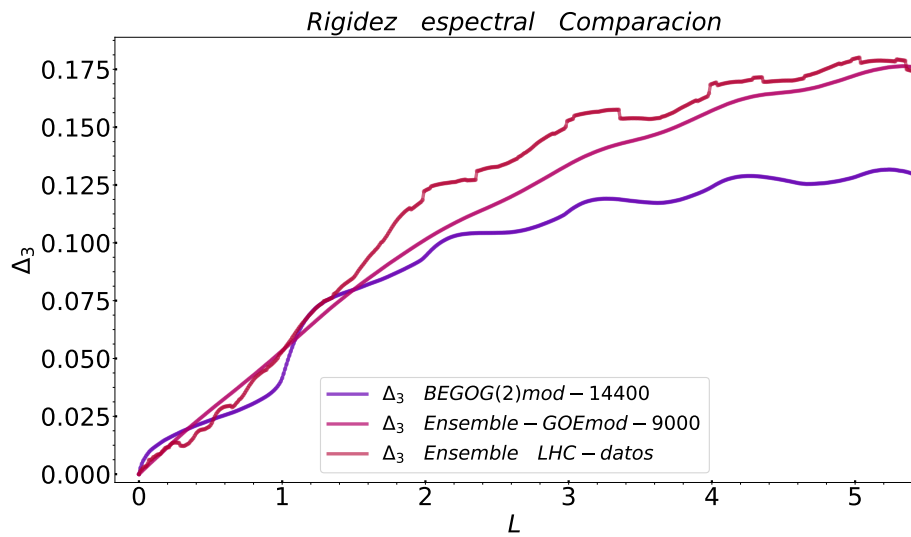


Figura 3.6: Gráficas de la rigidez espectral del ensemble LHC comparadas con las del ensemble tipo GOE y el BEGOG(2) para diferentes valores de  $L$





## Capítulo 4

### Resumen y Conclusiones

La primera conclusión que se obtiene de los resultados, por ser la más evidente, es que los valores propios del espectro del ensamble LHC no están espaciados de forma aleatoria como pasa con los espectro de Poisson, es decir, que no es un espectro de Poisson.

En la distribución espaciamientos a primeros vecinos ( $P(s)$ ) del ensamble LHC se observa que se alcanza un valor máximo cerca de  $s = 1$ . Se sabe que los sistemas de tipo oscilador armónico tienen sólo un pico en 1, por lo que este sistema podría ser cercano al oscilador armónico e incluir no linealidades. Esta similitud se debe a que los hamiltonianos que modelan los LHC's parten de excitaciones vibracionales (tipo oscilador armónico).

En la figura 3.4 se compara la  $P(s)$  del ensamble LHC y la de un ensamble GOE con realizaciones de dimensión pequeña, por esta comparación así como por las comparaciones hechas en las figuras 3.5 y 3.6 se podría pensar que el ensamble no tiene propiedades universales.

Del resultado para la  $P(s)$  surge la idea de comparar con un ensambles tipo BE-GOE(2) (figura 3.4) de matrices con las mismas dimensiones que las de ensamble LHC.

Se observa que el resultado obtenido se ajusta cualitativamente a la distribución de primeros vecinos generada para el ensamble anidado de  $k$  cuerpos para bosones con  $k = l = 2$ .

No se ajusta cuantitativamente, esto puede ser por la falta de datos al calcular las propiedades estadísticas del ensamble LHC o que el resultado podría compararse mucho mejor con un sistema no degenerado; uno que incluya interacciones de un cuerpo ( $k=1$ ) con algún promedio y una varianza. Otra opción es buscar alguna combinación de interacciones de cualquier número de cuerpos ( $k=1, K=2, \text{ etc. }$ ) que debería determinarse de alguna forma que no se plantea aquí y que no debe ser sencilla.

El ensamble BEGOE(2) es un sistema con estados degenerados, comparar la  $P(s)$  de ambos sistemas equivale a suponer que LHC's son también sistemas degenerados si se espera que sean iguales. Lo anterior es algo que no se sabe y que al parecer, con base en los resultados obtenidos, no es así.

# APENDICE A

## Tabla de Hamiltonianos

Los Hamiltonianos empleados para construir el ensamble fueron tomados, como ya se menciono antes, de diferentes trabajos. En la tabla A.1 se muestra con exactitud el artículo del que se extrajo cada hamiltoniano, el complejo al que pertenece y en que sección, tabla, columna o fila se encuentra. Los Hamiltonianos están numerados arbitrariamente.

|                | Articulo                                                         | Complejo | Tabla columna pagina                                    |
|----------------|------------------------------------------------------------------|----------|---------------------------------------------------------|
| Hamiltoniano 1 | Adolphs20062778 [4]                                              | FMO      | Tabla 1 columna 3.                                      |
| Hamiltoniano 2 | Adolphs20062778 [4]                                              | FMO      | Tabla 2 columna 3.                                      |
| Hamiltoniano 3 | Huo2011825 [5] (T.Mirkovic2007, E.Collini2010)                   | PC645    | Info. sup. Tabla S1.                                    |
| Hamiltoniano 4 | Craddock20140677 [11]                                            | LHCII    | Tabla S1. pag. 3                                        |
| Hamiltoniano 5 | Kreisbeck20144045 [12]                                           | PE545    | Info. sup. Tabla S1.                                    |
| Hamiltoniano 6 | Curutchet-et-al.20134263 [15]                                    | LHCII    | Info. sup. Tabla S3 (A.E.),<br>Tabla 4S columna 2(E.S.) |
| Hamiltoniano 7 | Amerongen2001604 [18] (A.E.), Novoderezhkin20031893 [19] (E.S.)  | LHCII    | Tabla 2 pag. 608,<br>Tabla 1 configuracion 1            |
| Hamiltoniano 8 | Schlau-Cohen200915352 [20]                                       | LHCII    | Info. sup. Tabla S1.                                    |
| Hamiltoniano 9 | K.Acharya20123890 [23] (A.E.), Novoderezhkin20071293 (E.S.) [56] | PSII     | Info. sup. Tabla S1. (A.E.),<br>Tabla1 linea 1 (E.S.)   |

Tabla A.1: Donde A.E.: Acoplamientos electrónicos y E.S.: Energías de sitio. Se numeran arbitrariamente los hamiltonianos del 1 al 9.



# BIBLIOGRAFÍA

- [1] Trosten Scholak, PhD Thesis, *Transport and coherence in disordered networks*, Universidad Alberto-Ludoviciana| Friburgo de Brisgovia| Alemania| 2011.
- [2] David L. Nelson and Michael M. Cox *Principles of biochemistry*, W H Freeman Co| Seventh Edition| 2017.
- [3] T. Asaga, L. Benet, T. Rupp and H. A. Weidenmüller, *Spectral Properties of the  $k$  Body Embedded Gaussian Ensembles of Random Matrices for Bosons*, *Annals Phys.*|Vol. 298| pp. 229-247| 2002.
- [4] Julia Adolphs and Thomas Renger,*How Proteins Trigger Excitation Energy Transfer in the FMO Complex of Green Sulfur Bacteria*, *Biophysical Journal*| Vol. 91| No.8| pp. 2778 - 2797| 2006.
- [5] Huo, Pengfei and Coker, David F. *Theoretical Study of Coherent Excitation Energy Transfer in Cryptophyte Phycocyanin 645 at Physiological Temperature*, *The Journal of Physical Chemistry Letters*| Vol. 2| No. 7| pp. 825-833| 2011.
- [6] Simone I.E. Vulto, Michel A. de Baat, Robert J.W. Louwe, Hjalmar P. Permentler, Tatjana Neef, Mette Miller, Herbert van Amerongen, Thijs J. Aartsma *Exciton Simulations of Optical Spectra of the FMO Complex from the Green Sulfur Bacterium Chlorobium tepidum at 6 K*,*The Journal of Physical Chemistry B.*| Vol. 102| No.47| pp.9577-9582| 1998.
- [7] Moix, Jeremy and Wu, Jianlan and Huo, Pengfei and Coker, David and Cao, Jianshu *Efficient Energy Transfer in Light-Harvesting Systems, III: The Influence of the Eighth Bacteriochloro-*

- phyll on the Dynamics and Efficiency in FMO*, The Journal of Physical Chemistry Letters| Vol.2| No. 24| pp. 3045-3052| 2011.
- [8] Dugan Hayes, Gregory S. Engel *Extracting the Excitonic Hamiltonian of the Fenna-Matthews-Olson Complex Using Three-Dimensional Third-Order Electronic Spectroscopy*, Biophysical Journal| Vol.100| No. 8| pp.2043-2052| 2011.
- [9] Ishizaki, Akihito and Fleming, Graham R. *Theoretical examination of quantum coherence in a photosynthetic system at physiological temperature*, Proceedings of the National Academy of Sciences| Vol. 106| No. 41| pp. 17255-17260| 2009.
- [10] Wendling, Markus- Przyjalowski, Milosz A. - Gülen, Demet- Vulto, Simone I. E. - Aartsma, Thijs J. - van Grondelle, Rienk and van Amerongen, Herbert *The quantitative relationship between structure and polarized spectroscopy in the FMO complex of Prosthecochloris aestuarii: refining experiments and simulations*, Photosynthesis Research| Vol. 71| No. 1| pp.99-123| 2002.
- [11] Travis John Adrian Craddock, Douglas Friesen, Jonathan Mane, StuartHameroff, Jack A. Tuszynski *The feasibility of coherent energy transfer in microtubules*,Journal of the Royal Society Interface| Vol. 11| No. 100| 2014.
- [12] Kreisbeck, Christoph and Kramer, Tobias and Aspuru-Guzik, Alán *Scalable High-Performance Algorithm for the Simulation of Exciton Dynamics. Application to the Light-Harvesting Complex II in the Presence of Resonant Vibrational Modes*, Journal of Chemical Theory and Computation| Vol. 11| No. 9| pp.4045-4054| 2014.
- [13] Marcel Schmidt am Busch, Frank Müh, Mohammed El-Amine Madjet, Thomas Renger *The Eighth Bacteriochlorophyll Completes the Excitation Energy Funnel in the FMO Protein* | Vol. 2| No. 2| pp. 93-98| 2011.
- [14] Tobias Zech, Roberto Mulet, Thomas Wellens, Andreas Buchleitner *Hidden symmetries enhance quantum transport in Light Harvesting systems*2012.

- [15] Curutchet, Carles and Novoderezhkin, Vladimir I. and Kongsted, Jacob and Muñoz-Losa, Aurora and van Grondelle, Rienk and Scholes, Gregory D. and Mennucci, Benedetta *Energy Flow in the Cryptophyte PE545 Antenna Is Directed by Bilin Pigment Conformation*, The Journal of Physical Chemistry B. | Vol. 117 | No. 16 | pp. 4263-4273 | 2013.
- [16] Kell, Adam and Blankenship, Robert E. and Jankowiak, Ryszard *Effect of Spectral Density Shapes on the Excitonic Structure and Dynamics of the Fenna Matthews Olson Trimer from Chlorobaculum tepidum*, The Journal of Physical Chemistry A. | Vol. 120 | No. 31 | pp. 6146-6154 | 2016.
- [17] Novoderezhkin, Vladimir and Marin, Alessandro and van Grondelle, Rienk *Intra- and inter-monomeric transfers in the light harvesting LHCII complex: the Redfield-Forster picture*, Phys. Chem. | Vol. 13 | pp. 17093-17103 | 2011.
- [18] van Amerongen, Herbert and van Grondelle, Rienk *Understanding the Energy Transfer Function of LHCII, the Major Light-Harvesting Complex of Green Plants*, The Journal of Physical Chemistry B. | Vol. 105 | No. 3 | pp. 604-617 | 2001.
- [19] Novoderezhkin, Vladimir and Salverda, Jante M. and van Amerongen, Herbert and van Grondelle, Rienk *Exciton Modeling of Energy-Transfer Dynamics in the LHCII Complex of Higher Plants: A Redfield Theory Approach*, The Journal of Physical Chemistry B. | Vol. 107 | No. 8 | pp. 1893-1912 | 2003.
- [20] Schlau-Cohen, Gabriela S. and Calhoun, Tessa R. and Ginsberg, Naomi S. and Read, Elizabeth L. and Ballottari, Matteo and Bassi, Roberto and van Grondelle, Rienk and Fleming, Graham R. *Pathways of Energy Flow in LHCII from Two-Dimensional Electronic Spectroscopy*, The Journal of Physical Chemistry B. | Vol. 113 | No. 46 | pp. 15352-15363 | 2009.
- [21] Kleima, Foske J. and Wendling, Markus and Hofmann, Eckhard and Peterman, Erwin J. G. and van Grondelle, Rienk and van Amerongen, Herbert *Peridinin Chlorophyll a Protein: Relating Structure and Steady-State Spectroscopy*, Biochemistry | Vol. 39 | No. 17 | pp. 5184-5195 | 2000.



- [22] Durrant, J R and Klug, D R and Kwa, S L and van Grondelle, R and Porter, G and Dekker, J P *A multimer model for P680, the primary electron donor of photosystem II*, Proceedings of the National Academy of Sciences| Vol. 92| No. 11| pp. 4798-4802| 1995.
- [23] Acharya, K. and Neupane, B. and Zazubovich, V. and Sayre, R. T. and Picorel, R. and Seibert, M. and Jankowiak, R. *Site Energies of Active and Inactive Pheophytins in the Reaction Center of Photosystem II from Chlamydomonas reinhardtii*, The Journal of Physical Chemistry B.| Vol. 116| No. 12| pp. 3890-3899| 2012.
- [24] T. Asaga, L. Benet, T. Rupp and H. A. Weidenmüller, *Non-ergodic behaviour of the k-body embedded Gaussian random ensembles for bosons* Europhys. Lett. | Vol. 56| No. 3| pp. 340-346| 2001.
- [25] Adrian Ortega<sup>1</sup>, Manan Vyas<sup>1</sup>, and Luis Benet *Quantum efficiencies in finite disordered networks connected by many-body interactions* Ann. Phys. (Berlin) | Vol. 527| No. 9-10| pp. 748-756 | 2015.
- [26] Oriol Bohigas and Marie-Joya Giannoni *Chaotic Motion and Random Matrix Theories* summer school in 1984.
- [27] Förster *Intermolecular energy hike and fluorescence* Annals of physics | vol. 437 | pp. 55-75 |1948.
- [28] O. Bohigas, *Random Matrices and Chaotic Dynamics* Les Houches Session LII| North-Holland| Amsterdam| 1989.
- [29] Ashraf A. Abul-Magd, Adel Y. Abul-Magd *Unfolding of the spectrum for chaotic and mixed systems* Physica A,Elsevier |Vol. 396 | pp. 185-194 | 2014.
- [30] Gernot Akemann, Jinho Baik, Philippe Di Francesco *the Handbook of Random Matrix Theory* julio 2011.
- [31] Barbara Demmig-Adams *Carotenoids and photoprotection in plants" A role for the xanthophyll zeaxanthin* Biochimica et Biophysica Acta |Vol.1020 |pp.1-24 |1990.

- [32] Stanlstaw Krawczyk, Zbigniew Krupa and Waldemar Maksymiec *Stark spectra of chlorophylls and carotenoids in antenna pigment-proteins LHC-II and CP-II* *Biochimica et Biophysica Acta* |Vol. 1143 |pp. 273-281 |1993.
- [33] Xiche Hu and Klaus Schulten *How Nature Harvests Sunlight* *American Institute of Physics* |pp. 28-34 |1997.
- [34] Andy Pascal, Erwin Peterman, Claudiu Gradinaru, Herbert van Amerongen, Rienk van Grondelle, and Bruno Robert. *Structure and Interactions of the Chlorophyll a Molecules in the Higher Plant Lhcb4 Antenna Protein* *J. Phys. Chem. B* |Vol. 104 |pp. 9317-9321 |2000.
- [35] Chen Hui, Shen Shi-Hua, Gong Yan-Dao, HE Jun-Fang, Wang Guang-Ce, LI Liang-Bi, Kuang Ting-Yun *Characterization of the Main Light-Harvesting Chlorophyll a/b-Protein Complex of Green Alga, Bryopsis corticulans* *Acta Botanica Sinica* |Vol. 46 |No. 10 |pp. 1192-1199 | 2004.
- [36] Werner Kühlbrandt, Da Neng Wang and Yoshinori Fujiyoshi *Atomic model of plant light-harvesting complex by electron crystallography* *Nature* |Vol. 367 |pp. 614-621 | 1994.
- [37] Richard J. Cogdell<sup>1</sup>, Andrew Gall and Jürgen Köhler *The architecture and function of the light-harvesting apparatus of purple bacteria : from single molecules to in vivo membranes* *Quarterly Reviews of Biophysics* |Vol. 39 |No.3 |pp. 227-324 | 2006.
- [38] Erkut Inan Iseri and Demet Güllen *Chlorophyll transition dipole moment orientations and pathways for low of excitation energy among the chlorophylls of the major plant antenna, LHCII* *Eur Biophys J* |Vol. 30 |pp. 344-353 |2001.
- [39] Gregory D. Scholes, Xanthipe J. Jordanides, and Graham R.Fleming *Adapting the Förster Theory of Energy Transfer for Modeling Dynamics in Aggregated Molecular Assemblies* *J. Phys. Chem. B* |Vol. 105 | pp. 1640-1651| 2001 .
- [40] L.N.M. DuYsens *The discovery of the two photosynthetic systems: a personal account photosynthesis Research* | Vol. 21 |pp.61-79 |1989.

- [41] Rienk van Grondelle, Jan P. Dekker, Tomas Gillbro, Villy Sundstrom *Energy transfer and trapping in photosynthesis* Biochimica et Biophysica Acta |Vol. 1187 |pp.1-65 | 1994.
- [42] Alexander N. Melkozernov and Robert E. Blankenship *Structural and functional organization of the peripheral light-harvesting system in Photosystem I* Photosynthesis Research |Vol. 85 |pp. 33-50 |2005.
- [43] Javier Corzo *La Fase luminosa de la fotosíntesis II Estructura de los fotosistemas* Tema 14 |2007.
- [44] Rosaria Remelli, Claudio Varotto, Dorianna Sandona, Roberta Croce, and Roberto Bassi *Chlorophyll Binding to Monomeric Light-harvesting Complex*, The Journal of Bio. Chem. |Vol.274 |No.47 |pp.33510-33521 | 1999.
- [45] Yuan-Chung Cheng and Graham R. Fleming *Dynamics of Light Harvesting in Photosynthesis* Annu. Rev. Phys. Chem. |Vol. 60 |pp. 241-261 |2009.
- [46] Simone I. E. Vulto, Michiel A. de Baat, Robert J. W. Louwe, Hjalmar P. Permentier, Tatjana Neef, Mette Miller, Herbert van Amerongen, and Thijs J. Aartsma *Exciton Simulations of Optical Spectra of the FMO Complex from the Green Sulfur Bacterium Chlorobium tepidum at 6 KJ*. Phys. Chem. B |Vol.102 |pp. 9577-9582 |1998.
- [47] Donatella Carbonera and Giovanni Giacometti *Structure-Based Calculations of the Optical Spectra of the Light-Harvesting Peridinin-Chlorophyll-Protein Complexes from Amphidinium carterae and Heterocapsa pygmaea*. J. Phys. Chem. B |Vol.103 |pp.6349-6356 | 1999.
- [48] J. Linnanto, J. E. I. Korppi-Tommola, and V. M. Helenius *Electronic States, Absorption Spectrum and Circular Dichroism Spectrum of the Photosynthetic Bacterial LH2 Antenna of Rhodospseudomonas acidophila as Predicted by Exciton Theory and Semiempirical Calculations*. J. Phys. Chem. B |Vol.103 |pp. 8739-8750 | 1999.
- [49] Julian Adolphs, Frank Müh, Mohamed El-Amine Madjet, Marcel Schmidt am Busch, and Thomas Renger *Structure-Based Calculations of Optical Spectra of Photosystem I Suggest an Asymmetric Light-Harvesting Process* J. Am. Chem. Soc. |Vol. 132 |pp. 3331-3343 | 2010.

- [50] Werner Köhlbrandt *Structure and function of bacterial light-harvesting complexes* Minireview |Vol. 3 |pp. 521-525 | 1995.
- [51] Juergen Koepke, Xiche Hu, Cornelia Muenke, Klaus Schulten and Hartmut Michel *The crystal structure of the light-harvesting complex II (B800â“850) from Rhodospirillum molischianum* Structure |Vol.4 |No.5 |pp. 581-597 | 1996.
- [52] Martin Byrdin, Patrick Jordan, Norbert Krauss, Petra Fromme, Dietmar Stehlik, and Eberhard Schlodder *Light Harvesting in Photosystem I: Modeling Based on the 2.5-A Structure of Photosystem I from Synechococcus elongatus* Biophysical Journal |Vol. 83 | pp. 433-457 | 2002.
- [53] Ana Damjanovic, Thorsten Ritz, Klaus Schulten *Excitation Energy Trapping by the Reaction Center of Rhodobacter Sphaeroides*, International Journal of Quantum Chemistry |Vol. 77 |pp. 139-151 | 2000.
- [54] Vladimir Novoderezhkin, Jante M. Salverda, Herbert van Amerongen, and Rienk van Grondelle *Exciton Modeling of Energy-Transfer Dynamics in the LHCII Complex of Higher Plants: A Redfield Theory Approach*, J. Phys. Chem. B |Vol. 107 |pp. 1893-1912 | 2003.
- [55] Tomas Morosinotto, Milena Mozzo, Roberto Bassi, and Roberta Croce *Pigment-Pigment Interactions in Lhca4 Antenna Complex of Higher Plants Photosystem I*, The Journal of Bio. Chem. |Vol. 280 |No.21 |pp. 20612-20619 |2005.
- [56] Vladimir I. Novoderezhkin, Jan P. Dekker,y and Rienk van Grondelle *Mixing of Exciton and Charge-Transfer States in Photosystem II Reaction Centers: Modeling of Stark Spectra with Modified Redfield Theory* Biophysical Journal| Vol.93 |pp. 1293-1311 | 2007.
- [57] Jevgenij Chmeliov, Egidijus Songaila, Olga Rancova, Andrew Gall, Bruno Robert, Darius Abramavicius, and Leonas Valkunas *Excitons in the LH3 Complexes from Purple Bacteria*J. Phys. Chem. B |Vol. 117 |pp. 11058-11068 | 2013.

- [58] S. Georgakopoulou, R. van Grondelle, and G. van der Zwan *Circular Dichroism of Carotenoids in Bacterial Light-Harvesting Complexes: Experiments and Modeling* Biophysical Journal |Vol. 87 |pp. 3010-3022 |2004.
- [59] Nobuo Kamiya and Jian-Ren Shen *Crystal structure of oxygen-evolving photosystem II from Thermosynechococcus vulcanus at 3.7-Å resolution* PNAS | Vol. 100 |No. 1 |pp. 98-103 |2003.