С.В. Козырев

Некоторые математические методы исследования сложных и биологических систем

Квантовый фотосинтез: вырождение в квантовых системах и сверхперенос

11 ноября 2015, МИАН

Квантовый фотосинтез — два эффекта:
1) Наличие квантовых эффектов в фотосинтетических системах (фотонное эхо);
2) Ускорение транспорта экситонов с хромофоров на реакционный центр.

Исследована динамика в модели квантового фотосинтеза при помощи стохастического предела квантовых вырожденных систем.

И.Я.Арефьева, И.В.Волович, С.В.Козырев, Метод стохастического предела и интерференция в квантовых многочастичных системах, ТМФ, 183:3 (2015), 388–408.

A.Khrennikov, S.Kozyrev, A.Mansson, Hierarchical model of the actomyosin molecular motor based on ultrametric diffusion with drift, Infinite Dimensional Analysis, Quantum Probability and Related Topics, Vol. 18, No. 2 (2015) 1550013 (16 pages)

S.V. Kozyrev, I.V. Volovich, Quinary lattice model of secondary structures of polymers, Physica A, 1 January 2014, Volume 393, P. 86–95.

Гамильтониан системы

Гильбертово пространство системы $\mathcal{H}_S = \mathbb{C}^N$ — одноэкситонное пространство для фотосинтетической системы. Двухуровневая система с вырожденным верхним уровнем (набор хромофоров)

$$H_S = \varepsilon_1 |1\rangle\langle 1| + \varepsilon_2 \sum_{i=2}^{N} |i\rangle\langle i|,$$

$|i\rangle$, $\langle j|$ – дираковские обозначения (вектор в гильбертовом пространстве и сопряжённый вектор (линейный функционал на векторах)), то есть $|i\rangle\langle i|$ есть проектор на i-й базисный вектор.

Экситоны взаимодействуют с фононами (колебаниями белковой матрицы).

Фононы — квантовое бозонное поле с гильбертовым пространством $\mathcal{H}_R$, гамильтонианом

$$H_R = \int \omega(k) a^*(k) a(k)\, dk,$$

в гауссовском состоянии с нулевым средним $\langle a(k) \rangle = 0$ и квадратичным коррелятором

$$\langle a^*(k) a(k') \rangle = N(k) \delta(k - k').$$

Например, для гиббсовского (температурного) состояния с обратной температурой β

$$N(k) = \frac{1}{e^{\beta\omega(k)} - 1}.$$

Пространство резервуара $\mathcal{H}_R$ строится по конструкции Гельфанда–Наймарка–Сигала из теории C^*–алгебр.

Гамильтониан взаимодействия между экситонами и фононами действует в $\mathcal{H}_S \otimes \mathcal{H}_R$ и имеет дипольный вид

$$H_I = \sum_{j=2}^{N} \left(A|j\rangle\langle 1| + A^*|1\rangle\langle j| \right),$$

$$A^* = \int g(k) a^*(k)\, dk.$$

Суммарный гамильтониан системы

$$H = H_S + H_R + \lambda H_I,$$

λ есть константа связи.

Динамика матрицы плотности – уравнение фон Неймана

$$\frac{\partial}{\partial t}P = i[P, H].$$

Стохастический предел (предел слабой связи Ван Хова – Боголюбова) состоит в перерастяжке времени $t \to t/\lambda^2$ и рассмотрении квантовой динамики в пределе $\lambda \to 0$.

Редуцированная матрица плотности системы — взятие частичного следа по степеням свободы резервуара. Динамика для редуцированной матрицы плотности системы в стохастическом пределе задаётся уравнением

$$\frac{d}{dt}\rho(t) = \theta(\rho(t))$$

с генератором θ вида Горини–Коссаковского–Сударшана–Линдблада, или ГКСЛ.

Для рассматриваемой вырожденной двухуровневой системы такой генератор стохастического предела имеет вид

$$\theta(\rho) = (N-1)\Bigg[2\gamma^{-}_{\mathrm{re}}\left(\langle 1|\rho|1\rangle|\psi\rangle\langle\psi| - \frac{1}{2}\{\rho, |1\rangle\langle 1|\}\right) +$$

$$+2\gamma^{+}_{\mathrm{re}}\left(\langle\psi|\rho|\psi\rangle|1\rangle\langle 1| - \frac{1}{2}\{\rho, |\psi\rangle\langle\psi|\}\right) -$$

$$-i\gamma^{-}_{\mathrm{im}}[\rho, |1\rangle\langle 1|] + i\gamma^{+}_{\mathrm{im}}[\rho, |\psi\rangle\langle\psi|]\Bigg].$$

Здесь $|\psi\rangle$ есть светлое состояние верхнего уровня

$$|\psi\rangle = \frac{1}{\sqrt{N-1}}\sum_{j=2,\dots,N}|j\rangle.$$

Следует отметить наличие множителя $N-1$ перед генератором — за счёт квантовой интерференции в вырожденной системе можно усилить перенос между уровнями (эффект сверхпереноса).

В остальном генератор для вырожденной системы выглядит так же, как и для невырожденной — появляется множитель от интерференции и вектор состояния уровня заменяется на суперпозицию векторов вырожденного уровня. Константы имеют вид для $\omega = \varepsilon_2 - \varepsilon_1$

$$\gamma_{\mathrm{re}}^{+} = \pi \int |g(k)|^2 \delta(\omega(k) - \omega) N(k) dk,$$

$$\gamma_{\mathrm{re}}^{-} = \pi \int |g(k)|^2 \delta(\omega(k) - \omega)(N(k) + 1) dk,$$

$$\gamma_{\mathrm{im}}^{+} = -\int |g(k)|^2 \, \mathrm{P.P.} \frac{1}{\omega(k) - \omega} N(k) dk,$$

$$\gamma_{\mathrm{im}}^{-} = -\int |g(k)|^2 \, \mathrm{P.P.} \frac{1}{\omega(k) - \omega} (N(k) + 1) dk.$$

Для гиббсовского (температурного) состояния $N(k)$ резервуара с обратной температурой β имеет место соотношение

$$\frac{\gamma_{\mathrm{re}}^{+}}{\gamma_{\mathrm{re}}^{-}} = e^{-\beta\omega}.$$

Тёмные, светлые и внедиагональные состояния

Чистые светлые состояния:
верхний уровень — $|\psi\rangle$, нижний уровень — $|1\rangle$.
Смешанные светлые состояния: линейные комбинации

$$|1\rangle\langle 1|, \qquad |\psi\rangle\langle\psi|.$$

Чистые тёмные состояния — ортогональные всем чистым светлым, то есть

$$|\phi\rangle = \sum_{j=2}^{N} \phi_j |j\rangle, \qquad \sum_{j=2}^{N} \phi_j = 0.$$

Смешанные тёмные состояния: матрицы, натянутые на тёмное подпространство, или все матрицы, обнуляющиеся при умножении на любую светлую.

$$\rho' : \quad \rho'\rho = 0, \qquad \forall \rho - \text{светлая}.$$

Внедиагональные состояния — матрицы плотности, отвечающие переходам между светлыми состояниями разных уровней или между светлым и тёмным подпространствами. Эквивалентно, это матрицы, ортогональные всем светлым и тёмным, то есть

$$\rho'' : \quad \mathrm{tr}\rho''\rho = 0, \quad \mathrm{tr}\rho''\rho' = 0, \quad \forall\rho - \text{светлая}, \quad \forall\rho' - \text{тёмная}.$$

Следующее утверждение описывает квантовую динамику — разделение пространства матриц плотности на пространство, в котором происходит транспорт, пространство состояний сохраняющейся когерентности и пространство с декогеренцией.

Теорема *1) Линейное пространство матриц, натянутое на пространство $\mathcal{H}_S$, раскладывается в ортогональную относительно скалярного произведения $\langle A, B\rangle = \mathrm{tr}(AB)$ сумму трёх подпространств*

$$S_b \oplus S_d \oplus S_o$$

светлых, тёмных и внедиагональных матриц (bright, dark and off-diagonal).
2) Динамика с генератором θ сохраняет подпространство светлых матриц.
3) Тёмные матрицы являются стационарными состояниями для генератора θ.
4) Динамика с генератором θ сохраняет подпространство внедиагональных матриц. Более того, внедиагональные матрицы будут экспоненциально распадаться до нуля.

Это утверждение обобщается на многоуровневые системы и соответствующие генераторы θ_ω (для каждой из пар уровней с боровской частотой ω). Поскольку светлые подпространства для каждого из θ_ω не обязаны совпадать, можно таким образом описать манипуляции квантовыми состояниями.

Напомним, что для фотосинтеза характерно:

1) Наличие квантовых эффектов в фотосинтетических системах (фотонное эхо);
2) Ускорение транспорта экситонов с хромофоров на реакционный центр (что существенно для работы фотосинтетической системы).

Для фотосинтетических систем, где наличествует множество хромофоров, имеет место вырождение. Мы видим, что в этом случае можно добиться усиления транспорта в светлом подпространстве (эффект сверхпереноса).
При этом автоматически образуется тёмное подпространство, где динамики нет вообще, то есть квантовые состояния могут сохраняться долго.
То есть квантовые тёмные состояния возникают как плата за усиление квантового транспорта экситонов.