

两类光合作用系统能量传输过程中的动力学演化

仇庆前, 梁先庭*

(宁波大学 理学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 为了获得两类光合作用系统 Fenna-Matthews-Olson (FMO)和 Phycoerythrin545 (PE545)在能量传输过程中的动力学演化, 首先通过对 Ohmic、Debye 和 Adolphs and Renger (AR)谱密度进行参量化计算, 然后将计算结果应用到 TNL(时间非局域)方法中, 计算出 FMO 和 PE545 的动力学演化过程. 结果表明, Ohmic、Debye 和 AR 谱密度参量化后的结果与原谱密度在足够大的频率范围内吻合,而且对比其他方法计算的FMO和PE545的动力学演化过程, 该方法计算得到的结果足够精确, 其对满足 TNL 方法要求的可参量化的谱密度函数的扩展是正确的, 可用于光合系统的动力学计算.

关键词: TNL 方法; 光合系统; 谱密度参量化; 动力学

中图分类号: O413

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2016) 04-0128-05

运用量子耗散动力学理论中的各种方法处理开放量子系统的动力学行为是量子物理学研究的重要方向之一, 并取得了许多重大进展. 在这些方法中, 常用的处理是将复杂的体系分成“系统”(包含有限的自由度)和“环境”(包含大多数自由度), 然后定义体系—环境的相互作用, 进而获得整个体系的哈密顿量, 并推导出“体系”约化后的运动方程. Redfield 理论^[1-2]适合处理体系与环境弱耦合以及马尔可夫动力学过程. 严格量子耗散理论(非马尔可夫、非微扰的)可以通过 Feynman-Vernon 影响泛函路径积分方法^[3-4]建立, 但因为计算量大, 至今仍只能应用于个别简单体系的动力学问题, 遇到复杂情况时, 一般只能在一些特定参数条件下进行. 通过对影响泛函路径积分表达式求时间导数, 可以推导建立级联形式耦合的微分运动方程组. 级联耦合运动方程组(HEOM)^[5-8]是一种非微扰理论, 可以用于研究有限温度下非马尔可夫耗散动力学过程, 近年来该方法已获广泛关注. 相对于传统的路径积分方法, 无论在数值计算效率还是可操作性上 HEOM 都具有很大的优势. 但对

于复杂实际体系, 其计算量依然很大^[9-10].

由于 HEOM 的优点和缺点同样明显, 我们期待用其他新的方法可以平衡计算的准确性和计算效率之间的矛盾. 这种方法应该兼顾较高的计算准确性、计算效率和较大的应用范围. 时间非局域 (TNL)主方程方法^[11]是由 Meier 和 Tanner 提出的类似于 HEOM, 由特殊参量化后的谱密度推出的一系列关于主方程和几个辅助密度矩阵方程的一种方法. 该方法是基于 TNL Nakajima-Zwanzig 投影算符体系^[12-13], 考虑了二阶系统—库相互作用, 包含了全部的溶剂记忆, 初态的系统—库相关性, 还包含任意外场. 与其他的马尔可夫方法相比, 该方法合并了记忆影响以及初态和末态的相关分析, 而且比路径积分和 HEOM 更有效率. 然而, 在 TNL 方法中, 无论选择哪种谱密度, 都必须转化成 TNL 方法需要的特殊 Lorentzian 形式. 但是 Meier 和 Tanner 仅仅选择对 Ohmic 谱密度进行了参量化计算, 并得到了预期结果. 所以该方法存在在其他形式的谱密度上是否同样可以使用并得到预期结果的问题. 为此, 我们对 Ohmic 谱密度和其他形式

收稿日期: 2015-11-12.

宁波大学学报(理工版)网址: <http://journalg.nbu.edu.cn/>

基金项目: 浙江省自然科学基金 (Y13A040046).

第一作者: 仇庆前 (1989—), 男, 山东菏泽人, 在读硕士研究生, 主要研究方向: 二维电子光谱模拟. E-mail: 1311071053@nbu.edu.cn

*通信作者: 梁先庭 (1965—), 男, 湖南安化人, 教授, 主要研究方向: 量子耗散理论与应用等. E-mail: liangxianting@nbu.edu.cn

谱密度进行了参量化计算, 得到了各自洛伦兹形式的谱密度, 然后通过计算一些结构的动力学, 判断在 TNL 方法中是否可以对其他形式的谱密度函数进行参量化。

本文首先对 Ohmic、Debye 和 AR 谱密度函数进行参量化, 然后将结果运用到 TNL 方法中计算 Fenna-Matthews-Olson (FMO) 和 Phycoerythrin545 (PE545) 的动力学演化过程。

1 谱密度的参量化

TNL 动力学方法中的关键一步是将环境谱密度转换成如下的洛伦兹形式:

$$J'(\omega) = \frac{\pi}{2} \sum_{k=1}^n p_k \cdot \frac{\omega}{[(\omega + \Omega_k)^2 + \Gamma_k^2][(\omega - \Omega_k)^2 + \Gamma_k^2]} \quad (1)$$

Meier 和 Tannor 使用模拟退火算法^[14-16]将 Ohmic 谱密度函数 $J(\omega) = \eta\omega e^{-\omega/\omega_c}$ 参量化成式(1)的形式, 并得到了 P_k, Ω_k, Γ_k 的 3 组参数值。如文献[11]指出, 对于一系列给定的参数值 P_k, Ω_k, Γ_k , 这个参量化形式是独特的。我们找到了可以模拟任一谱密度函数的 P_k, Ω_k, Γ_k 参数值, 但这并不会导致不同的动力学行为, 量子系统的动力学是完全由 $J(\omega)$ 决定而不是由 $J(\omega)$ 的细节决定。这种模拟算法唯一需要关注的是 $J(\omega)$ 和 $J'(\omega)$ 必须在足够大的频率范围内吻合。

通过退火算法确定一系列 P_k, Ω_k, Γ_k 参数, 让谱密度函数和其参量化后的谱密度吻合。Ohmic、Debye 和 AR 谱密度的原始表达式为:

$$J_{\text{Oh}}(\omega) = \xi(\pi/2)\omega e^{-\omega/\omega_c}, \quad (2)$$

$$J_{\text{DB}}(\omega) = \frac{\eta\gamma\omega}{\pi(\omega^2 + \gamma^2)}, \quad (3)$$

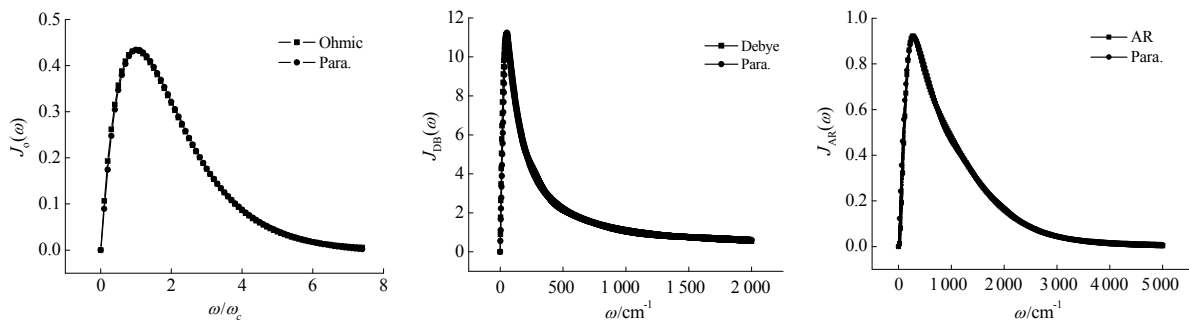


图1 谱密度及其参量化后的结果对比

$$J_{\text{AR}}(\omega) = \omega^2 S_0 g_0(\omega) + \omega^2 S_H \delta(\omega - \omega_H), \quad (4)$$

式(2)是 Ohmic 谱密度, 其中 $\xi=0.01, \omega_c=7.5 \text{ cm}^{-1}$; 式(3)是 Debye 谱密度, 其中 $\eta=70.0, \gamma^{-1}=50 \text{ fs}$; 式(4)是 AR 谱密度, 其中 $S_0=0.22, S_H=0.5, \omega_H=180.0 \text{ cm}^{-1}$ 。

$$g_0(\omega) = 10^{-5} \omega^3 \left(\frac{6.15 \times e^{-\sqrt{\omega}/\omega_1}}{\omega_1^4} + \frac{3.82 \times e^{-\sqrt{\omega}/\omega_2}}{\omega_2^4} \right), \quad (5)$$

式中: $\omega_1=3.5 \text{ cm}^{-1}, \omega_2=12.0 \text{ cm}^{-1}$ 。

通常选择 3、4 或 5 组 P_k, Ω_k, Γ_k 值($k=3, 4, 5$)对谱密度进行参量化。我们运用了这 3 种模式分别参量化 Ohmic、Debye 和 AR 谱密度, 结果见表 1。

表1 Ohmic、Debye 和 AR 谱密度参数值

谱密度	参数	参数组数				
		1	2	3	4	5
Ohmic	$P/\zeta\omega_c^4$	2.75	4.85	-20.15		
	Γ/ω_c	1.5	2.0	6.5		
	Ω/ω_c	0.1	1.5	5.5		
Debye	P	19E5	32E6	37E7	60E8	15E6
	Γ	42.0	150.0	450.0	1 500.0	100.0
	Ω	45.0	250.0	500.0	1 500.0	100.0
AR	P	8.58E7	2E8	2E8	1.05E8	
	Γ	400.0	600.0	600.0	600.0	
	Ω	30.0	1 200.0	500.0	1 900.0	

据上可以画出 $J_{\text{Oh}}(\omega)$ 、 $J_{\text{DB}}(\omega)$ 和 $J_{\text{AR}}(\omega)$ 及其经过参量化计算后 $J'_{\text{Oh}}(\omega)$ 、 $J'_{\text{DB}}(\omega)$ 和 $J'_{\text{AR}}(\omega)$ 对比图(图1)。从图1可见, 参量化结果和其原始的谱密度函数在足够大的频率范围内极为吻合, 证明可以将 Ohmic、Debye 和 AR 谱密度进行参量化计算转换成 TNL 需要的特殊洛伦兹形式。

2 光合系统的动力学

描述开放量子系统的总哈密顿量公式为:

$$H_T = \frac{p^2}{2M} + V(q) + W(q, t) + \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} m_i \omega_i^2 \left(x_i - \lambda \frac{c_i}{m_i \omega_i^2} f(q) \right)^2 \right), \quad (6)$$

式(6)可分为:

$$H_T(t) = H_s + H_b + H_{sb} + H_{ren}, \quad (7)$$

其中: H_s 表示系统的哈密顿量, H_b 表示热库的哈密顿量, H_{sb} 表示系统和热库的耦合项, 而 H_{ren} 表示系统与外场的相互作用项的哈密顿量. 其形式可表示为:

$$H_s = \frac{p^2}{2M} + V(q) + W(q, t), \quad (8)$$

$$H_b = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{1}{2} m_i \omega_i^2 x_i^2 \right), \quad (9)$$

$$H_{sb} = - \sum_{k=1}^N f_k(q) \sum_{i=1}^N c_{ik} x_i, \quad (10)$$

$$H_{ren} = \frac{1}{2} \mu \sum_{k=1}^N f_k(q)^2, \quad (11)$$

式中: $\mu = \sum_{i=1}^N (c_i^2 / m_i \omega_i^2)$.

通过投影算符方法和谱密度的参量化结果, Meier 等导出了如下一系列关于系统的约化密度矩阵方程 $\rho_s(t)$ 和辅助密度矩阵方程 $\rho_k^r(t)$ 和 $\rho_k^i(t)$:

$$\dot{\rho}_s(t) = L_s^{\text{eff}}(t) \rho_s(t) + \left(\sum_{k=1}^{n_r} \alpha_k^r L \rho_k^r(t) + \sum_{k=1}^{n_i} \alpha_k^i L \rho_k^i(t) \right), \quad (12)$$

$$\dot{\rho}_k^r(t) = (L_s(t) + \gamma_k^r) \rho_k^r(t) + L^+ \rho_s(t), k=1, n_r, \quad (13)$$

$$\dot{\rho}_k^i(t) = (L_s(t) + \gamma_k^i) \rho_k^i(t) + L^+ \rho_s(t), k=1, n_i, \quad (14)$$

其中: $L_s^{\text{eff}} = L_s + \lambda^2 \mu L_{ren} + \lambda^2 \chi \mu L^-$, (15)

这里 Lionville 算符 $L_s^{\text{eff}}, L_s, L_{ren}$ 和 L^- 代表相应的哈密顿量. $\alpha_k^r, \alpha_k^i, \gamma_k^r, \gamma_k^i$ 与热库相关函数有关.

$$c(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} J(\omega) \cos(\omega t) \coth\left(\frac{\beta\omega}{2}\right) - i \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\omega}{2\pi} J(\omega) \sin(\omega t) = a(t) - ib(t), \quad (16)$$

$$a(t) = \sum_{k=1}^{n_r} \alpha_k^r e^{\gamma_k^r t}, \quad (17)$$

$$b(t) = \sum_{k=1}^{n_i} \alpha_k^i e^{\gamma_k^i t}. \quad (18)$$

如果这个谱密度 $J(\omega)$ 有如式(1)描述的参量化形式, 我们可以得到:

$$a(t) = \sum_{k=1}^n \frac{p_k}{\Omega_k \Gamma_k} \left(\coth\left(\frac{\beta}{2}(\Omega_k + i\Gamma_k)\right) e^{i\Omega_k t - \Gamma_k t} \right) + \sum_{k=1}^n \frac{p_k}{\Omega_k \Gamma_k} \left(\coth\left(\frac{\beta}{2}(\Omega_k - i\Gamma_k)\right) e^{-i\Omega_k t - \Gamma_k t} \right) + \frac{2i}{\beta} \sum_{k=1}^{n'} J(i\nu_k) e^{-\nu_k t}, \quad (19)$$

$$b(t) = \sum_{k=1}^n \frac{ip_k}{\Omega_k \Gamma_k} (e^{i\Omega_k t - \Gamma_k t} - e^{-i\Omega_k t - \Gamma_k t}), \quad (20)$$

式中: $\nu_k = 2\pi k / \beta$ 是 Malsubara 频率.

对比式(17)~(20)可知, $n_r = 2n + n'$, $n_i = 2n$ (取 $n' = 10$), n 是 P_k, Ω_k, Γ_k 的数目, n' 是 Malsubara 频率的数目. 这样通过解决一系列关于 $\rho_s(t), \rho_k^r(t)$ 和 $\rho_k^i(t)$ 的联合方程可以解决 $\rho_s(t)$ 的数值问题.

运用 TNL 方法和谱密度函数式(2)~(4)以及表 2 和表 3 中列出的参数值 P_k, Ω_k, Γ_k , 计算 FMO 和 PE545 的动力学演化过程. 图 2 为 FMO 中 $\rho_{jj}(t)$ 在谱密度为 Ohmic、Debye 和 AR 参量化结果时的布居演化. 设 $\rho_{11}(0) = 1$, $\beta = 0.00479$. 在 Ohmic 谱密度时 $\xi = 0.1$, $\omega_c = 50.0 \text{ cm}^{-1}$ 和 $\lambda = 0.5$; Debye 谱密度时 $\lambda = 0.5$; AR 谱密度时 $\lambda = 3.5$. 从图 2 可见, 对 3 种不

表 2 FMO 的哈密顿量

载色体	BChl1	BChl2	BChl3	BChl4	BChl5	BChl6	BChl7
BChl1	200.0	-87.5	5.5	-5.9	6.7	-13.7	-9.9
BChl2	-87.5	320.0	30.8	8.2	0.7	11.8	4.3
BChl3	5.5	30.8	0.0	-53.5	-2.2	-9.6	6.0
BChl4	-5.9	8.2	-53.5	110.0	-70.7	-17.0	-63.3
BChl5	6.7	0.7	-2.2	-70.7	270.0	81.1	-1.3
BChl6	-13.7	11.8	-9.6	-17.0	81.1	420.0	39.7
BChl7	-9.9	4.3	6.0	63.3	-1.3	39.7	230.0

表 3 PE545 的哈密顿量

亚基	β_{50C}	α_{19A}	α_{19B}	β_{82C}	β_{158C}	β_{50D}	β_{82D}	β_{158D}
β_{50C}	18 532	1	-37	37	23	92	-16	12
α_{19A}	1	18 008	-4	-11	33	-39	-46	3
α_{19B}	-37	-4	17 973	-45	3	2	-11	34
β_{82C}	37	-11	-45	18 040	-7	17	-3	6
β_{158C}	23	33	3	-7	18 711	18	7	6
β_{50D}	92	-39	2	17	18	19 574	40	26
β_{82D}	-16	-46	-11	-3	7	40	19 050	7
β_{158D}	12	3	34	6	6	26	7	18 960

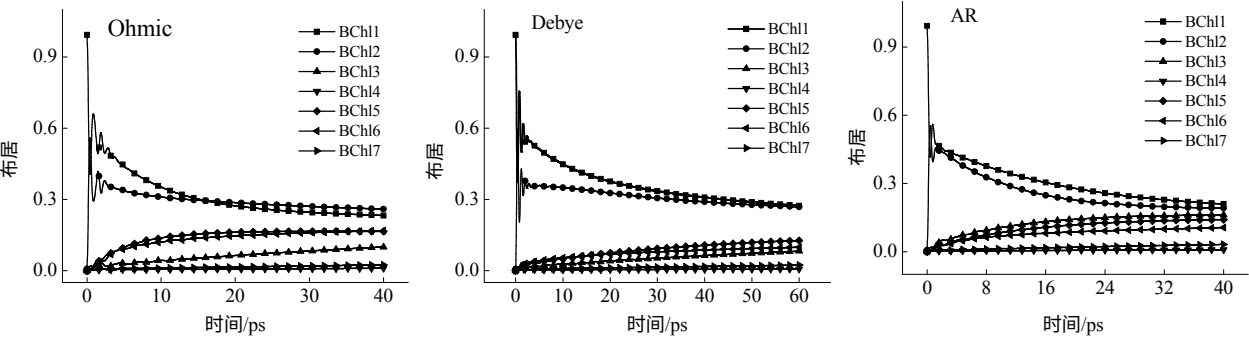


图 2 FMO 在 3 种不同形式的谱密度函数参量化值中的布居动力学演化过程

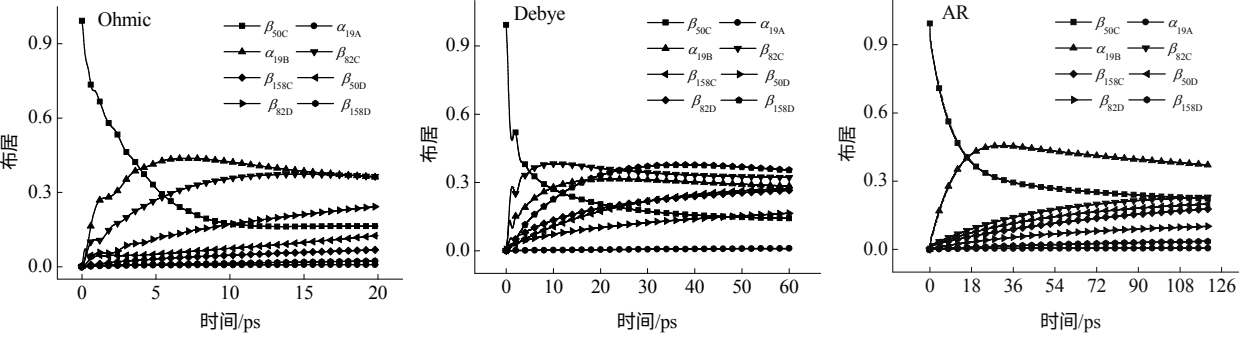


图 3 PE545 在 3 种不同形式的谱密度函数参量化值中的布居动力学演化过程

同的库谱密度的参量化结果 FMO 系统的动力学演化差别非常小。

图 3 是 PE545 在参量化谱密度为 Ohmic、Debye 和 AR 谱密度库时的布居演化。设初态 $\rho_{11}(0)=1$, $\beta=0.0025$ 。在 Ohmic 谱密度时 $\xi=0.1$, $\omega_c=150\text{ cm}^{-1}$ 和 $\lambda=3.5$; Debye 谱密度时 $\lambda=2.0$; AR 谱密度时 $\lambda=5.5$ 。对于 3 种不同的库谱密度, 系统的动力学演化的差别同样非常小。

3 结论

(1)对 Ohmic、Debye 和 AR 谱密度函数进行了参量化, 得到了 TNL 方法所要求的特殊洛伦兹形

式。参量化后的结果和其原谱密度在足够大的频率范围内很好吻合, 证明我们在可参量化的谱密度范围内的扩展是正确的。

(2)运用 TNL 方法计算 FMO 和 PE545 复合物的布居动力学演化过程, 结果显示在不同谱密度下其布居演化基本相同。

参考文献:

[1] MORILLO M, CUKIER R I. Controlling low-temperature tunneling dynamics with external fields[J]. Physical Review B, 1996, 54(19):13962-13973.
[2] KLEINEKATHÖFER U. Non-markovian theories based on a decomposition of the spectral density[J]. The Journal

- of Chemical Physics, 2004, 121(6):2505-2514.
- [3] LIANG X T. Two-dimensional nonlinear laser spectra calculations with numerical path integral[EB/OL]. [2015-09-27]. <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0256-307X/29/8/084211/meta>.
- [4] LIANG X T. Simulating signatures of two-dimensional electronic spectra of the fenna-matthewsolson complex: By using a numerical path integral[EB/OL]. [2015-09-27]. <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/141/4/10.1063/1.4890533>.
- [5] TANIMURA Y, WOLYNES P G. Quantum and classical fokker-planck equations for a gaussianmarkovian noise bath[J]. Physical Review A, 1991, 43(8):4131-4142.
- [6] ISHIZAKI A, TANIMURA Y. Quantum dynamics of system strongly coupled to low-temperature colored noise bath: Reduced hierarchy equations approach[J]. Journal of the Physical Society of Japan, 2005, 74(12):3131-3134.
- [7] 冷轩, 梁先庭. Fenna-Matthews-Olson 捕光复合物中的冗余结构[J]. 光子学报, 2015, 44(1):1-9.
- [8] LENG X, LIANG X T. Simulation of two dimensional electronic spectra of phycoerythrin 545 at ambient temperature[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2014, 118(43):12366-12370.
- [9] MAKRI N. Numerical path integral techniques for long time dynamics of quantum dissipative systems[J]. Journal of Mathematical Physics, 1995, 36(5):2430-2457.
- [10] CALDEIRA A O, ANTHONY J L. Path integral approach to quantum brownian motion[J]. Physica A (Statistical Mechanics and its Applications), 1983, 121(3):587-616.
- [11] MEIER C, DAVID J T. Non-markovian evolution of the density operator in the presence of strong laser fields[J]. The Journal of Chemical Physics, 1999, 111(8):3365-3376.
- [12] NAKAJIMA S. On quantum theory of transport phenomena steady diffusion[J]. Progress of Theoretical Physics, 1958, 20(6):948-959.
- [13] ZWANZIG R. Lectures in theoretical physics[M]. New York: Interscience Press, 1961:3-106.
- [14] INGBER L. Very fast simulated re-annealing[J]. Mathematical and Computer Modelling, 1989, 12(8):967-973.
- [15] INGBER L, BRUCE R. Genetic algorithms and very fast simulated reannealing: A comparison[J]. Mathematical and Computer Modelling, 1992, 16(11):87-100.
- [16] AARTS E H L, KORST J H M, VAN LAARHOVEN P J M, et al. Simulated annealing, local search in combinatorial optimization[M]. New York: John Wiley, 1997: 91-120.

On Dynamics Evolution of Two Kinds of Photosynthesis Systems

QIU Qing-qian, LIANG Xian-ting*

(Faculty of Science, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: In order to investigate the evolution of the dynamics of two kinds of photosynthesis systems, that is, Fenna-Matthews-Olson (FMO) and Phycoerythrin 545 (PE545) complexes, we parameterize the Ohmic, Debye and Adolphs and Renger (AR) spectral density functions and then calculate the dynamics of the FMO and PE545 complexes using the TNL method with the special Lorentzian form of the three different spectral density functions. The result shows that the parametrization is in great agreement with the original spectral density function, and the evolution of the population of the two complexes with different spectral density functions is valid. The work proves that the result that has been done on the range of the spectral density functions is correct, and using the TNL method with the parametrization the dynamics of the lager systems in dissipative environments can be calculated.

Key words: TNL; photosynthesis systems; parametrization of spectral density; dynamics

(责任编辑 史小丽)