بیستمین کنفرانس اپتیک و فوتونیک ایران
و ششمین کنفرانس مهندسی و فناوری فوتونیک ایران
۸ تا ۱۰ بهمن ماه۱۳۹۲ - دانشگاه صنعتی شیراز

دینامیک انتقال انرژی برانگیختگی در یک ساختار فوتوسنتز در برهم‌کنش با نوفه-های تصادفی غیرمارکوفی

مریم صابری، رسول رکنی‌زاده و مالک باقری هارونی

دانشگاه شهید بهشتی، دانشکده فیزیک، تهران، ایران

دانشگاه اصفهان، گروه فیزیک، گروه پژوهشی اپتیک کوانتومی، اصفهان، ایران

چکیده – در این مقاله، دینامیک انتقال انرژی برانگیختگی سامانه رنگدانه-پروتئینی *FMO* در شرایط برهم‌کنش با محیط فونونی به عنوان نوفه تصادفی غیرمارکوفی بررسی شده است. عبارت تحیلی دقیقی برای جمعیت هر کدام از مولکول‌های رنگدانه محاسبه شده است. نتایج به دست آمده حاکی از حضور زمان‌های همدوسی بلند-برد با مقیاس‌های نزدیک به نتایج تجربی در دمای آزمایشگاهی و دمای فیزیولوژیکی است. به ویژه نتایج نشان می‌دهند که نوفه‌های تصادفی غیرمارکوفی می‌توانند منابع مناسبی برای بازتولید همدوسی در الگو سازی سامانه‌های زیستی باشند.

کلید واژه- انتقال انرژی برانگیختگی، سامانه‌ی رنگدانه-پروتئین FMO، فوتوسنتز، نوفه‌ی تصادفی غیرمارکوف.

Excitation Energy Transfer in a Photosynthetic Light-Harvesting Complex Interacting with non-Markovian Stochatic Noises

Maryam Saberi, Rasoul Roknizadeh, and Malek Bagheri Harouni

Faculty of Physics, Shahid Beheshti University, G. C., Evin, 19839-63113 Tehran, Iran

Department of Physics, Quantum Optics Group, University of Isfahan, 81746 Isfahan, Iran

Abstract- In this paper, the dynamics of excitation energy transfer in a photosynthetic pigment-protein complex, the Fenna-Matthews-Olson complex, interacting with a phonon environment with non-Markovian stochastic manner is investigated. The exact analytical expression for the population of each bacteriochlorophyll molecule in the FMO complex is obtained. It is shown that there exists long-lasting quantum coherence with timescale according to the experimental data at cryogenical and physiological temperatures. In particular, we find that non-Markovian stochastic noises are appropriate sources for rebirth of quantum coherence in photosynthetic complex systems.

Keywords: Excitation Energy Transfer (EET), Fenna-Matthews-Olson (FMO) pigment-protein complex, Photosynthesis, non-Markovian Stochastic Noise.

این مقاله در صورتی دارای اعتبار است که در سایت www.opsi.ir قابل دسترسی باشد.

۱.مقدمه

فوتوسنتز یکی از پدیده‌های بیولوژیکی است که برای توصیف فیزیکی آن، باتوجه به ابعاد نانو و زیرنانومتری سامانه فوتوسنتز کننده باید از مفاهیم مکانیک کوانتومی به ویژه همدوسی کوانتومی بهره برد. سامانه‌های رنگدانه-پروتئین فوتوسنتزکننده فوتون را جذب کرده و انرژی آن را بصورت انرژی برانگیختگی الکترونی با بهره‌ی کوانتومی بالا، برای تولید مواد آلی به مرکز واکنش می‌فرستند [۱-۴]. توصیف دقیق این پدیده یکی از چالش‌های امروز دنیای فیزیک نظری است. تاکنون تحقیقات نظری و تجربی بی‌شماری روی سامانه رنگدانه-پروتئینی FMO انجام شده است. تحت شرایط بیولوژیکی سامانه بین آنتن‌های دریافت نور و مرکز واکنش قرار گرفته است و نقش یک سیم کوانتومی را بازی می‌کند. FMO یک ساختار سه‌تایی مشابه است که هر کدام از زیرواحدهای آن شامل هفت رنگدانه با سطح انرژی جذب متفاوت در بستری از رشته‌های پروتیئنی است [۵].

در یک سامانه کوانتومی در برهم‌کنش با محیط، محیط نقش مخرب برای همدوسی را دارد و به عنوان اتلافگر در نظر گرفته می‌شود [۶]. اما سامانه‌های زیستی این انگیزه را ایجاد می‌کنند که محیط می‌تواند نقش کمک کننده در ایجاد زمان همدوسی بیشتر بین زیرسامانه را داشته باشد [۷-۸]. در مورد سامانه‌ی FMO جفت شدگی الکترونی رنگدانه‌ها با یکدیگر و جفت شدگی رنگدانه-محیط بازه‌ی مشابه $1\text{-}100\ \text{cm}^{-1}$ دارند [۹]. چون این دو برهم‌کنش دارای قدرت یکسان هستند، بنابراین روش‌های تقریبی کاربردی ندارند. از سوی دیگر، حافظه‌ی محیط نه تنها به بلندبرد شدن همدوسی کوانتومی کمک می‌کند بلکه اثراتی در زمینه‌ی بازتولید همدوسی می‌تواند داشته باشد. لذا لازم است الگوسازی محیط به گونه‌ای انجام شود تا هم به یک حل دقیق دست یابیم و هم حافظه‌ی محیط در دینامیک سامانه لحاظ شود. یکی از رهیافت‌ها در توصیف سامانه‌های باز کوانتومی معادلات دیفرانسیل تصادفی است [۱۰]. در این مقاله، با استفاده از این رهیافت نقش محیط فونونی را با نوفه‌های تصادفی غیرمارکوفی جای‌گزین می‌کنیم. فرمولبندی دینامیک جمعیت هر کدام از رنگدانه‌ها را در بخش دوم و نتایج عددی به دست آمده را در بخش سوم با نتایج تجربی ثبت شده در دو دمای فیزیولوژیک و آزمایشگاه مقایسه می‌کنیم.

۲. الگوی نظری

در این بخش دینامیک انتقال انرژی برانگیختگی برای سامانه‌ی رنگدانه-پروتئین FMO فرمولبندی می‌شود. رنگدانه‌ها به صورت سامانه‌های دوترازی که به صورت الکترونی با یک دیگر جفت شده‌اند لحاظ می‌شوند. پروتئین‌های اطراف رنگدانه‌ها نیز به صورت محیط فونونی به عنوان منبع تولید نوفه‌های تصادفی در نظر گرفته می‌شوند. بنابراین هامیلتونی کل شامل دو بخش الکترونی و نوفه‌ی تصادفی است:

$$H = H_e + H_{sto-noise},$$

$$(1)\ H_e = \sum_{i\neq j=1}^{7}\left(\varepsilon_i |i\rangle\langle i| + J_{ij}\left(|i\rangle\langle j| + h.c.\right)\right),$$

$$H_{sto-noise} = \sum_{i\neq j=1}^{7} \xi_i(t)|i\rangle\langle i|.$$

در اینجا ε_i ,$|i\rangle$ به ترتیب حالت و انرژی برانگیختگی iامین رنگدانه، J_{ij} جفت‌شدگی الکترونی بین iامین و jامین رنگدانه و $\xi_i(t)$ نوفه‌ی تصادفی خارجی است. فرض کرده‌ایم نوفه‌ی القا شده به هر رنگدانه مستقل از دیگری باشد. هر نوفه‌ی تصادفی با مقدار میانگین $\langle\xi(t)\rangle = 0$ و تابع همبستگی $\langle\xi_i(t_1)\xi_j(t_2)\rangle = \delta_{ij}K_{ij}$ مشخص می‌شود. برای مشخص شدن دینامیک جمعیت هر رنگدانه از معادله لیوویل $\frac{\partial\rho}{\partial t} = i\left[\rho, H\right]$ استفاده می‌شود. به منظور به دست آوردن سهم زیرسامانه‌ی مولکول‌های رنگدانه در ماتریس چگالی کل لازم است یک میانگین‌گیری تصادفی روی درجات آزادی نوفه $\varsigma_i = \langle\rho\rangle_{\xi_i}$ انجام شود و دراین راستا از رابطه‌ی نوویکوف [۱۱] استفاده می‌کنیم:

$$\left\langle\rho\xi_j(t)\right\rangle_{\xi_j} = \int_0^\infty K_j(t,t')\left\langle\frac{\delta\rho}{\delta\xi_j(t')}\right\rangle dt'. \qquad (2)$$

طبق نتایج تجربی [۱۲] براساس جهت‌گیری رنگدانه‌ها، در هر زیر واحد FMO دو مسیر انتقال انرژی وجود دارد (شکل ۱):

$$BChl\ 1\rightarrow 2\rightarrow 3\rightarrow 4\ :A\ pathway$$
$$BChl\ 6\rightarrow 5,7\rightarrow 4\rightarrow 3\ :B\ pathway$$

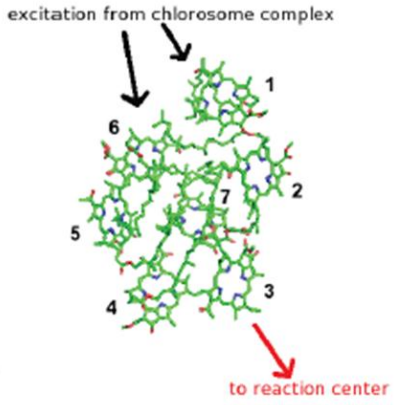
بنابراین دو دسته معادله‌ی جفت شده برای هر مسیر داریم که در اینجا برای هر مسیر تنها معادلات مربوط به جایگاه‌های برانگیخته اول آورده شده است:

مسیر A

$$\frac{d\varsigma_{11}}{dt}=-2J_{12}\,\mathrm{Im}\,\varsigma_{12},$$
$$\frac{d\varsigma_{12}}{dt}=i(\varepsilon_2-\varepsilon_1)\varsigma_{12}+iJ_{12}(\varsigma_{11}-\varsigma_{22}) \qquad (3)$$
$$+iJ_{23}\varsigma_{13}-\int_0^t dt'\varsigma_{12}(t')(K_1+K_2)(t-t').$$

مسیر B

$$\frac{d\varsigma_{66}}{dt}=-2(J_{67}\,\mathrm{Im}\,\varsigma_{67}+J_{65}\,\mathrm{Im}\,\varsigma_{65}),$$
$$\frac{d\varsigma_{65}}{dt}=i(\varepsilon_5-\varepsilon_6)\varsigma_{65}+iJ_{65}(\varsigma_{66}-\varsigma_{55})+$$
$$i(J_{54}\varsigma_{64}-J_{67}\varsigma_{75})-\int_0^t dt'\varsigma_{65}(t')(K_5+K_6), \qquad (4)$$
$$\frac{d\varsigma_{67}}{dt}=i(\varepsilon_7-\varepsilon_6)\varsigma_{67}+iJ_{67}(\varsigma_{66}-\varsigma_{77})+$$
$$i(J_{74}\varsigma_{64}-J_{65}\varsigma_{57})-\int_0^t dt'\varsigma_{67}(t')(K_7+K_6).$$



شکل ۱: جهت‌گیری و ساختار هندسی مولکول‌های رنگدانه در سامانه‌ی FMO [۵].

۳. نتایج عددی

در این بخش، نتایج عددی به دست آمده از رهیافت معرفی شده را در یک سامانه‌ی فوتوسنتز کننده، نشان می‌دهیم. برای ساده کردن محاسبات فرض کردیم تابع حافظه K_i برای نوفه‌ی تمام جایگاه‌ها یکسان است. همان‌طور که می‌دانیم وقتی مقیاس زمانی جفت‌شدگی سامانه-محیط در مقایسه با جفت‌شدگی اکسیتونی خیلی سریع باشد، دینامیک محیط مارکوفی است. از سوی دیگر، می‌دانیم که فونون‌ها زمان همبستگی کوچکی دارند و محیط غیرمارکوفی به شمار می‌رود. بنابراین در اینجا تابع همبستگی فونون‌ها را در شرایط فوتوسنتز به عنوان تابع همبستگی زمانی نوفه‌های غیر مارکوفی به کار می‌بریم.

برای به دست آوردن تابع همبستگی فونون‌ها، فرض می‌کنیم چگالی طیفی فونون‌ها به شکل چگالی درود-لورنتس [۶]

$$J_i(\omega)=2\lambda_i\frac{\omega\gamma_i}{\omega^2+{\gamma_i}^2}, \qquad (5)$$

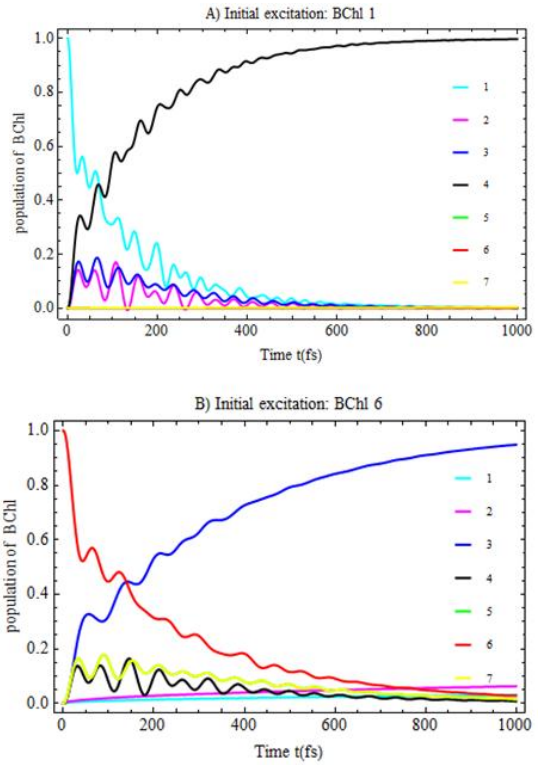
باشد که در آن γ_i وارون مقیاس زمانی واهلش فونون و λ_i انرژی بازبهنجارش فونون‌هاست و بنابراین خواهیم داشت [۶]:

$$K_i(t)=\frac{2\lambda_i}{\beta}e^{-\gamma_i t}- \qquad (6)$$
$$\frac{2\lambda_i}{\beta}\sum_{k=1}^{\infty}\frac{2\gamma_i}{\nu_k^2-\gamma_i^2}(\gamma_i e^{-\gamma_i t}-\nu_k e^{-\nu_k t}).$$

در اینجا ν_i فرکانس ماتسوبارا و $\beta=(kT)^{-1}$ است و در حد دماهای بالا تنها جمله اول لحاظ می‌شود. شکل (۲) همدوسی کوانتومی را برای دمای آزمایشگاه در هر دو مسیر انتقال انرژی الکترونی تا 650 *fs* تخمین می‌زند درحالی که نتایج تجربی این زمان را حدود 700 *fs* نشان می‌دهد [۲]. همچنین اثراتی از حضور بازتولید همدوسی را می توان از نتایج به دست آمده مشاهده کرد.

شکل (۳) همدوسی را در دمای فیزیولوژیکی نشان می دهد. مقیاس زمانی به دست آمده در این حالت در حدود *350fs* است. در حالیکه این مقدار در نتایج تجربی حدود *410fs* است [۲] و بنابراین نتایج به دست آمده تا حد

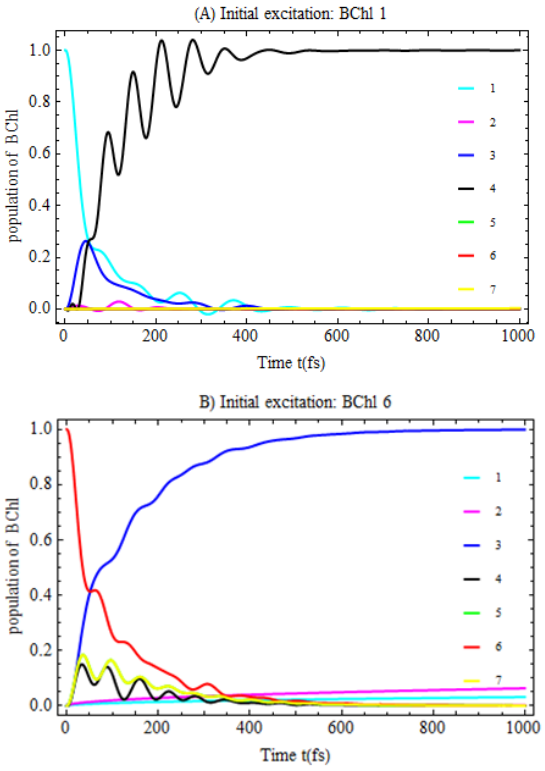
مناسبی با نتایج تجربی هم‌خوانی دارند.



شکل۲: تحول زمانی جمعیت رنگدانه‌ها به ازای T=77K، $\lambda=35cm^{-1}$ و $\tau_c=\gamma^{-1}=50$ fs.

۴. نتیجه گیری

در روش مورد مطالعه در زمینه‌ی دینامیک همدوسی سامانه‌های زیستی فوتوسنتز کننده به عنوان سامانه‌های باز کوانتومی رهیافت جدیدی به کار گرفته شد. در این روش اثر محیط پروتئینی را با نوفه‌های تصادفی جای-گزین کردیم. با توجه به نتایج عددی به دست آمده و انطباق نسبتا خوب آن‌ها با نتایج تجربی در هر دو دمای آزمایشگاه و فیزیولوژیک می‌توان نتیجه گرفت که نوفه-های تصادفی گزینه‌ی مناسبی برای توصیف زمان‌های بلند برد همدوسی در سامانه های بیولوژیکی هستند.



شکل۳: تحول زمانی جمعیت رنگدانه‌ها به ازای T=300K، $\lambda=35cm^{-1}$ و $\tau_c=\gamma^{-1}=50$ fs.

مراجع

[1] Blankenship R. E, *Molecular Mechanisms of Photosynthesis*, world scientific, 2002.
[2] Engel G. S, Calhoun. T. R, Read. E. L, Fleming G. R, **Nature,** 446 (2007) 782.
[3] Collini E. Wong C. Y, Wilk K. E, Scholes G. D, **Nature** 463 (2010) 644.
[4] Lee H, Cheng Y. C, and Fleming G. R, **Science,** 316 (2007) 1462.
[5] Fenna R. E, and Matthews B. W, **Nature** 258(1975) 573.
[6] Breuer H. P, Petruccione F, *The Theory of Open Quantum Systems*, Oxford University Press, New York, 2002.
[7] Ishizaki A, Fleming G. R, **J. Chem. Phys**, 130 (2009) 234110; 130 (2009) 234111.
[8] Cheng Y. C, and Silbey R. J, **Phys. Rev. Lett,** 96 (2006) 028103; Mohseni M, Rebentrost P, Lloyd S, and Guzik A, **J. Chem. Phys,** 129 (2008) 174106; Plenio M, Huelga S, **New J. Phys,** 10 (2008) 113019.
[9] Brixner T, Fleming G. R, **J. Chem. Phys,** 121 (2004) 4221.
[10] Ferialdi L, and Bassi A, **Phys. Rev. Lett,** 108 (2012) 170404.
[11] Novikov E. A, Eksp, Zh, **Teor. Fiz,** 47 (1964) 1919.
[12] Read E. L, Engel G. S, **Biophys J**, 95 (2008) 847.