

В.В. Поддубный, И.О. Глебов, В.В. Еремин

## НЕМАРКОВСКАЯ ДИССИПАТИВНАЯ ДИНАМИКА ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА В РЕАКЦИОННОМ ЦЕНТРЕ ФОТОСИНТЕЗА

### Аннотация

Рассмотрена диссипативная динамика переноса электрона в фотосинтетическом реакционном центре пурпурной бактерии. Предложена модель, в которой переход между электронными состояниями обусловлен только взаимодействием системы хромофоров с белковым окружением и не сопровождается движением ядер реакционной подсистемы. В этой модели определены условия применимости марковского приближения. Показано, что в белковой среде это приближение может не выполняться. Используя для спектральной функции взаимодействия «система-термостат» представление в виде одной или нескольких гауссовых функций, рассмотрены особенности немарковской динамики заселенности конечного состояния — наличие индукционного периода и осцилляций. Адекватность предложенного подхода подтверждена согласием результатов расчета немарковской динамики с экспериментальными данными.

**Ключевые слова:** квантовая теория открытых систем, теория Редфилда, редуцированная матрица плотности, марковское приближение, спектральная функция термостата, корреляционная функция термостата, реакционный центр, перенос электрона.

## 1 Введение

Элементарные внутримолекулярные процессы в фотосинтетических системах, такие как перенос энергии между хромофорами в светособирающих антеннах и перенос электрона в реакционных центрах фотосинтеза, привлекают внимание исследователей в силу их высокой эффективности. Причинами такой эффективности могут быть как когерентный характер процесса [1], так и специфические взаимодействия реакционной системы хромофоров с белковым окружением [2].

Самые быстрые элементарные процессы в фотосинтетических устройствах протекают за времена порядка сотен фемтосекунд [3], что сопоставимо с характерным временем колебательной релаксации, поэтому для их корректного описания следует использовать квантовую динамику. В то же время, взаимодействующее с хромофорами белковое окружение придает процессам переноса диссипативный характер, поэтому в уравнениях динамики необходимо учитывать релаксацию системы. В общем случае динамика систем, которые можно разбить на наблюдаемую часть и термостат, описывается с помощью теории Накаджимы-Цванцига [4, 5, 6, 7]. Во многих случаях взаимодействие наблюдаемой системы с термостатом мало, что позволяет применить теорию возмущений, ограничиваясь её вторым порядком — в этом состоит Борновское приближение [6, с. 117]. Последующее применение марковского приближения приводит к широко распространенной теории Редфилда [6, 7, 8, 9]. При использовании этой теории

для описания сверхбыстрого переноса электрона в биосистемах взаимодействие системы с термостатом обычно характеризуют с помощью модельных двухпараметрических функций – лоренцевской или экспоненциальной [7, 10, 11]. Параметры этих функций подбирают таким образом, чтобы рассчитанные зависимости заселенности электронных состояний от времени совпадали с экспериментальными. Однако, модельные спектральные функции не отражают специфику взаимодействия реакционной системы с белковым окружением и могут значительно отличаться от спектральных функций, рассчитанных с учетом структуры белка [12]. Кроме того, сама применимость теории Редфилда для описания таких процессов вызывает сомнения, так как основное допущение этой теории – марковское приближение – требует, чтобы корреляционное время термостата было значительно меньше характерного времени динамического процесса. Для сверхбыстрого переноса электрона, происходящего в белковом окружении, это может не иметь места, поэтому применимость марковского приближения требует тщательной проверки.

В данной работе на примере одного из хорошо изученных фотосинтетических процессов – переноса электрона в реакционном центре пурпурной бактерии *Rhodobacter Sphaeroides* – мы исследуем применимость теории Редфилда к сверхбыстрым биохимическим процессам и покажем, что для корректного описания диссипативной динамики следует отказаться от марковского приближения.

Мы предложим более общую модель диссипативной динамики и в рамках этой модели исследуем зависимость характера динамики от параметров белкового окружения, оставаясь в рамках Борновского приближения.

## 2 Модель переноса электрона

При описании диссипативной динамики принято разбивать полный гамильтониан на три части

$$\hat{H} = \hat{H}_S + \hat{H}_B + \hat{H}_{SB} \quad (1)$$

где  $\hat{H}_S$  – гамильтониан реакционной системы, в которой происходит динамический процесс,  $\hat{H}_B$  – гамильтониан термостата, а  $\hat{H}_{SB}$  – их взаимодействие.

В качестве реакционной системы выступает комплекс хромофоров – донор электрона (специальная пара бактериохлорофиллов Р) и акцептор (мономерный бактериохлорофилл В). В данной модели рассматриваются только переходы между электронными уровнями реакционной системы. Предполагается что ядра системы не движутся в ходе переноса электрона, либо их движение не сказывается на динамике и параметрах системы и параметрах взаимодействия реакционной системы с белковым окружением. Поскольку переносу электрона предшествует возбуждение донора ( $P \rightarrow P^*$ ), в модели рассматривается переход между состоянием возбужденного донора электрона ( $P^*B$ ) и состоянием с перенесенным электроном ( $P^+B^-$ ). Так, гамильтониан реакционной систе-

мы не имеет ненулевых недиагональных элементов и представляется в виде

$$\hat{H}_S = |P^*B\rangle E_{P^*B} \langle P^*B| + |P^+B^-\rangle E_{P^+B^-} \langle P^+B^-| \quad (2)$$

Выделяющаяся при переходе энергия, равная  $E_{P^*} - E_{P^+B^-} \approx 550 \text{ см}^{-1}$ , рассеивается по колебательным модам термостата, который представляется как набор гармонических осцилляторов, описывающих нормальные колебания белкового окружения:

$$\hat{H}_B = \sum_k \hbar \omega_k (\hat{a}_k^+ \hat{a}_k + \frac{1}{2}) \quad (3)$$

где  $a_k^+$  и  $a_k$  – операторы рождения и уничтожения, соответствующие  $k$ -ому нормальному колебанию термостата с частотой  $\omega_k$ . Количество частот колебаний белкового окружения очень велико (десятки тысяч), поэтому распределение частот в термостате можно считать квазинепрерывным.

Гамильтониан  $\hat{H}_{SB}$  характеризует кулоновское взаимодействие заряженных атомов белкового окружения с электронами и ядрами реакционной системы

$$\hat{H}_{SB} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \left\{ \sum_{S,B} \frac{z_S \cdot z_B}{|\vec{r}_S - \vec{r}_B|} + \sum_{s,B} \frac{e \cdot z_B}{|\vec{r}_s - \vec{r}_B|} \right\} \quad (4)$$

где  $z$  — заряды ядер системы и эффективные заряды атомов белкового окружения (термостата),  $e$  — заряд электрона, индекс  $S$  относится к координатам и зарядам ядер реакционной системы,  $s$  — к координатам электронов этой же системы,  $B$  — к координатам и эффективным зарядам атомов белкового окружения, а  $\epsilon_0$  — электрическая постоянная.

Оператор (4) зависит от координат атомов белкового окружения. В предположении малости их отклонения от равновесного положения  $\vec{r}_{B,0}$  ограничимся линейным разложением (4) по  $\Delta\vec{r}_B = \vec{r}_B - \vec{r}_{B,0}$ :

$$\begin{aligned} \hat{H}_{SB} = \hat{H}_{SB}^{(0)} + \hat{H}_{SB}^{(1)} = & \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \left\{ \sum_{S,B} \frac{z_S \cdot z_B}{|\vec{r}_S - \vec{r}_{B,0}|} + \sum_{s,B} \frac{e \cdot z_B}{|\vec{r}_s - \vec{r}_{B,0}|} + \right. \\ & \left. + \sum_{S,B} \Delta\vec{r}_B \left( \frac{\partial}{\partial \vec{r}_B} \frac{z_S \cdot z_B}{|\vec{r}_S - \vec{r}_B|} \right)_{\vec{r}_B = \vec{r}_{B,0}} + \sum_{s,B} \Delta\vec{r}_B \left( \frac{\partial}{\partial \vec{r}_B} \frac{e \cdot z_B}{|\vec{r}_s - \vec{r}_B|} \right)_{\vec{r}_B = \vec{r}_{B,0}} \right\} \end{aligned} \quad (5)$$

где  $\hat{H}_{SB}^{(0)}$  — сумма слагаемых нулевого порядка по  $\Delta\vec{r}_B$ , а  $\hat{H}_{SB}^{(1)}$  — сумма слагаемых, линейных по  $\Delta\vec{r}_B$ .

$\hat{H}_{SB}^{(0)}$  в этом операторе определяет поправку к энергии состояний реакционной системы за счет взаимодействия с атомами белкового окружения, находящимися в равновесном положении, и его можно включить в гамильтониан реакционной системы.

Слагаемые, линейные по  $\Delta\vec{r}_B$ , в (5) могут быть представлены в виде

$$\hat{H}_{SB}^{(1)} = \sum_k \hat{g}_k (\hat{a}_k - \hat{a}_k^\dagger) \quad (6)$$

где оператор  $\hat{g}_k$  характеризует взаимодействие реакционной системы с  $k$ -ым нормальным колебанием белка. В таком представлении операторы  $\hat{g}_k$  имеют вид

$$\hat{g}_k = i \cdot \sqrt{\frac{\hbar}{2m_k\omega_k}} \cdot \sum_B A_{B,k} \left\{ \frac{\partial}{\partial \vec{r}_B} \left( \sum_S \frac{z_S \cdot z_B}{|\vec{r}_S - \vec{r}_B|} + \sum_s \frac{e \cdot z_B}{|\vec{r}_s - \vec{r}_B|} \right)_{\vec{r}_B = \vec{r}_{B,0}} \right\} \quad (7)$$

где  $m_k$  — приведенная масса, соответствующая  $k$ -му колебанию,  $A_{B,k}$  — элемент матрицы перехода от декартовых координат ядер белкового окружения к нормальным колебаниям.

Поскольку матрица гамильтониана  $\hat{H}_S$  диагональна, перенос электрона не может происходить без взаимодействия с белковым окружением и поэтому представляет собой чисто диссипативный процесс. Для описания этого процесса мы предлагаем подход, схожий с теорией Редфилда, но не использующий марковское приближение.

Уравнение Лиувилля-фон-Неймана для матрицы плотности «система + термостат» в интегро-дифференциальной форме имеет вид

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}(t) = (1/i\hbar) \cdot [\hat{H}, \hat{\rho}(0)] + (1/i\hbar)^2 \cdot \int_0^t dt' \cdot [\hat{H}, [\hat{H}, \hat{\rho}(t')]] \quad (8)$$

В предположении о равновесности термостата его матрица плотности не зависит от времени и имеет вид:

$$\hat{\rho}_B(t) = \exp\left(-\frac{\hat{H}_B}{kT}\right) / Z \quad (9)$$

где  $T$  — температура белка,  $Z$  — сумма по состояниям термостата. Матрица плотности всей белковой системы в таком случае равна прямому произведению  $\hat{\rho}(t) = \hat{\rho}_S(t) \times \hat{\rho}_B(0)$ . Матрица плотности реакционной системы (редуцированная матрица плотности) получается усреднением по координатам термостата:  $\hat{\rho}_S(t) = tr_B(\hat{\rho}(t))$ . Её динамика в представлении взаимодействия (обозначается индексом I), учитывая включение  $\hat{H}_{SB}^{(0)}$  в гамильтониан реакционной системы, описывается уравнением

$$\frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_{SI}(t) = (1/i\hbar) \cdot tr_B[\hat{H}_{SB}^{(1)}, \hat{\rho}_I(0)] + (1/i\hbar)^2 \cdot \int_0^t dt' \cdot tr_B[\hat{H}_{SB}^{(1)}, [\hat{H}_{SB}^{(1)}, \hat{\rho}_I(t')]] \quad (10)$$

где  $\hat{\rho}_I(t) = \exp\left(\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_S + \hat{H}_{SB}^{(0)} + \hat{H}_B)t\right) \cdot \hat{\rho}(t) \cdot \exp\left(-\frac{i}{\hbar}(\hat{H}_S + \hat{H}_{SB}^{(0)} + \hat{H}_B)t\right)$

С учетом вида  $\hat{H}_{SB}^{(1)}$  первое слагаемое в (10) равно 0, поскольку произведения

$\hat{a}_i^+ \hat{\rho}_B(0)$  и  $\hat{a}_i \hat{\rho}_B(0)$  имеют нулевой след. Подставляя  $\hat{H}_{SB}^{(1)}$  из (6), преобразуем (10) к виду:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_{SI}(t) = & (i/\hbar)^2 \cdot \sum_{i,j} \int_0^t dt' \left\{ \left( \hat{g}_i(t) \hat{g}_j(t') \hat{\rho}_{SI}(t') - \hat{g}_j(t') \hat{\rho}_{SI}(t') \hat{g}_i(t) \right) \times \langle \hat{F}_i(t), \hat{F}_j(t') \rangle \right. \\ & \left. - \left( \hat{g}_i(t) \hat{\rho}_{SI}(t') \hat{g}_j(t') - \hat{\rho}_{SI}(t') \hat{g}_j(t') \hat{g}_i(t) \right) \times \langle \hat{F}_j(t'), \hat{F}_i(t) \rangle \right\} \end{aligned} \quad (11)$$

где  $\langle \hat{F}_i(t), \hat{F}_j(t') \rangle = \text{tr}_B \left( \hat{F}_i(t) \hat{F}_j(t') \rho_B(0) \right)$  — временные корреляционные функции термостата, в которых  $\hat{F}_i = \hat{a}_i - \hat{a}_i^+$ . Таким образом  $\langle \hat{F}_i(t), \hat{F}_j(t') \rangle$  равны

$$\langle \hat{F}_i(t), \hat{F}_j(t') \rangle = \langle \hat{a}_i(t), \hat{a}_j(t') \rangle + \langle \hat{a}_i^+(t), \hat{a}_j^+(t') \rangle - \langle \hat{a}_i(t), \hat{a}_j^+(t') \rangle - \langle \hat{a}_i^+(t), \hat{a}_j(t') \rangle \quad (12)$$

С учетом диагональности матрицы плотности термостата (9) ненулевой вклад в (12) вносят только слагаемые с  $i = j$ :

$$\begin{aligned} \langle \hat{a}_i^+(t'), \hat{a}_i(t) \rangle &= n(\omega_i) \cdot \exp(i\omega_i(t' - t)) \\ \langle \hat{a}_i(t'), \hat{a}_i^+(t) \rangle &= (n(\omega_i) + 1) \cdot \exp(-i\omega_i(t' - t)) \end{aligned} \quad (13)$$

где  $n(\omega) = \left( \exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right) - 1 \right)^{-1}$  — среднее колебательное квантовое число при температуре  $T$  и частоте  $\omega$ .

### 3 Применимость марковского приближения

В теории Редфилда для упрощения уравнений типа (10) используется марковское приближение, которое состоит в том, что динамика системы описывается лишь её текущим состоянием и не зависит от предыстории [9]. Это имеет место, если характерные времена процессов в реакционной системе велики по сравнению с корреляционным временем термостата ( $t_c$ ), что может не выполняться при сверхбыстром переносе электрона.

В марковском приближении в уравнениях (11) переменную  $t'$  в  $\hat{\rho}_{SI}$  можно заменить на  $t$ , а верхний предел интегрирования устремить в бесконечность. Тогда система уравнений (11) в базисе собственных функций  $\hat{H}_S + \hat{H}_{SB}^{(0)}$  приводится к виду

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle n | \hat{\rho}_{SI}(t) | m \rangle = & (i/\hbar)^2 \cdot \sum_i \sum_{k,l} \int_0^\infty dt' \left\{ \left( \langle n | \hat{g}_i(t) \hat{g}_i(t') | k \rangle \langle k | \hat{\rho}_{SI}(t) | l \rangle \langle l | m \rangle - \right. \right. \\ & \left. \left. - \langle n | \hat{g}_i(t') | k \rangle \langle k | \hat{\rho}_{SI}(t) | l \rangle \langle l | \hat{g}_i(t) | m \rangle \right) \times \langle \hat{F}_i(t), \hat{F}_i(t') \rangle - \left( \langle n | \hat{g}_i(t) | k \rangle \langle k | \hat{\rho}_{SI}(t) | l \rangle \langle l | \hat{g}_i(t') | m \rangle - \right. \right. \\ & \left. \left. - \langle n | k \rangle \langle k | \hat{\rho}_{SI}(t) | l \rangle \langle l | \hat{g}_i(t') \hat{g}_i(t) | m \rangle \right) \times \langle \hat{F}_i(t'), \hat{F}_i(t) \rangle \right\} \end{aligned} \quad (14)$$

или в более краткой форме

$$\langle n | \dot{\rho}_{SI}(t) | m \rangle = \sum_{k,l} \langle k | \rho_{SI}(t) | l \rangle \cdot R_{nmkl} \cdot \exp(i(\omega_{nk} - \omega_{lm})t) \quad (15)$$

где  $R_{nmkl}$  — элементы тензора Редфилда,  $\omega_{ij}$  — частота перехода между  $i$ -ым и  $j$ -ым состояниями. Все индексы в нашей модели принимают только значения 0 и 1 ( $|0\rangle = |P^*B\rangle$ ,  $|1\rangle = |P^+B^-\rangle$ ).

В этой работе мы предполагаем  $\langle n | \hat{g}_i | n \rangle = 0$ , поэтому динамика переноса электрона от донора на акцептор определяется только недиагональными элементами  $\langle 0 | \hat{g}_i | 1 \rangle^2$ , которые можно представить в виде спектральной функции, характеризующей взаимодействие реакционной подсистемы с термостатом, [7]:

$$J(\omega) = \sum_i \langle 0 | \hat{g}_i | 1 \rangle^2 \cdot \delta(\omega - \omega_i) \quad (16)$$

Суммирование по колебательным частотам термостата  $\sum_i$  в уравнении (14) можно заменить интегрированием по частотам, что с учетом (13) и (16) приводит к интегралам вида:

$$\int_0^\infty d\omega \cdot \left[ n(\omega) J(\omega) \exp(\pm i\omega t) \right] \quad (17)$$

$$\int_0^\infty d\omega \cdot \left[ (n(\omega) + 1) J(\omega) \exp(\pm i\omega t) \right]$$

зависимость которых от времени определяет корреляционное время термостата.

В качестве примера выберем для спектральной функции взаимодействия «система - термостат» гауссову форму

$$J(\omega) = \eta \exp\left(-\frac{(\omega - \omega_c)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (18)$$

где  $\eta$  — амплитуда,  $\omega_c$  — центральная частота,  $\sigma$  — ширина распределения. Предполагая, что  $n(\omega)$  меняется медленно по сравнению с  $J(\omega)$ , интегралы (17) можно оценить методом стационарных фаз. Так, для первого интеграла получим:

$$\int_0^\infty d\omega \cdot \left[ n(\omega) \eta \exp\left(-\frac{(\omega - \omega_c)^2}{2\sigma^2} + i\omega t\right) \right] \approx \sqrt{2\pi} n(\omega_c) \eta \sigma \exp\left(-\frac{\sigma^2 t^2}{2}\right) \cdot \exp(i\omega_c t) \quad (19)$$

Характерное время затухания этой функции можно назвать корреляционным временем термостата:  $t_c = 1/\sigma$ . Оно мало в случае, когда спектральная функция представляет собой широкое гладкое распределение по частотам. Однако, в работе [12] было показано, что в белковом окружении это может не иметь места.

## 4 Немарковская динамика переноса электрона

Динамику переноса электрона мы рассматривали в рамках описанной выше модели. Взаимодействие реакционной системы с термостатом описывалось с помощью гауссовой спектральной функции (18) или комбинации нескольких таких функций. Расчет проводился для температуры жидкого азота (77 К), при которой справедливо предположение о медленном изменении функции  $n(\omega)$ . В начальный момент времени система находилась в состоянии  $P^*V$ . Уравнения динамики — (11) для немарковского случая и (14) для теории Редфилда — решались численно. Динамика переноса характеризовалась заселенностью конечного состояния:  $P(P^+B^-) = \langle 1 | \hat{\rho}_{SI}(t) | 1 \rangle$ .

При использовании теории Редфилда скорость переноса электрона определяется только значением спектральной функции при частоте, равной частоте перехода между состояниями  $P^*V$  и  $P^+B^-$  [13]. В отсутствие марковского приближения, однако, интеграл временных корреляционных функций по частоте (17) приводит к функции пропорциональной  $\exp(\pm i\omega_c t)$  (см. (19)), где  $\omega_c$  — центральная частота спектральной функции. В этом случае скорость переноса электрона определяется значением спектральной функции при частоте  $\omega_c$ .

Характер динамики определяется соотношением частот  $w$  и  $\omega_c$ . При  $w = \omega_c$  происходит монотонный рост заселенности состояния  $P^+B^-$  (рисунок 1). В этом случае имеет смысл сравнить между собой марковскую и немарковскую динамику. Различие оказывается существенным при малых временах: немарковская динамика характеризуется наличием индукционного периода. Его появление обусловлено тем, что в начальный момент времени производные элементов матрицы плотности по времени равны нулю, и их скорость роста увеличивается при уменьшении корреляционного времени термостата. Индукционный период увеличивается с уменьшением ширины спектральной функции, т.е. с увеличением корреляционного времени термостата (рисунок 2).

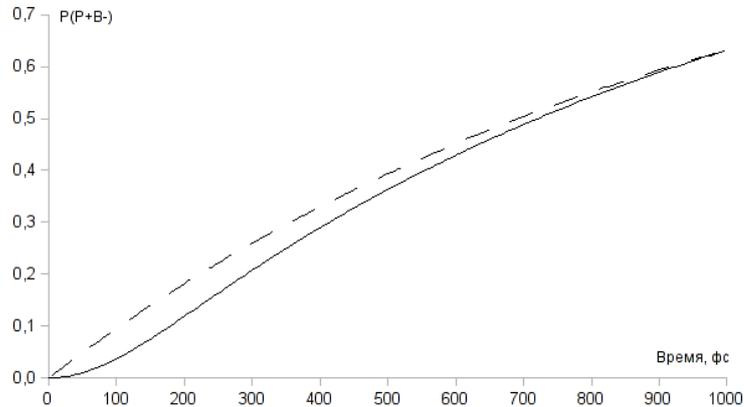


Рис. 1: Динамика заселенности состояния  $P^+B^-$ : пунктирная линия получена в марковском приближении, сплошная — без его использования

В случае несовпадения частот  $\omega_c$  и  $w$  интегралы по времени в (11), определяющие динамику процесса, могут быть знакопеременными. Рассмотрим, например, одно из

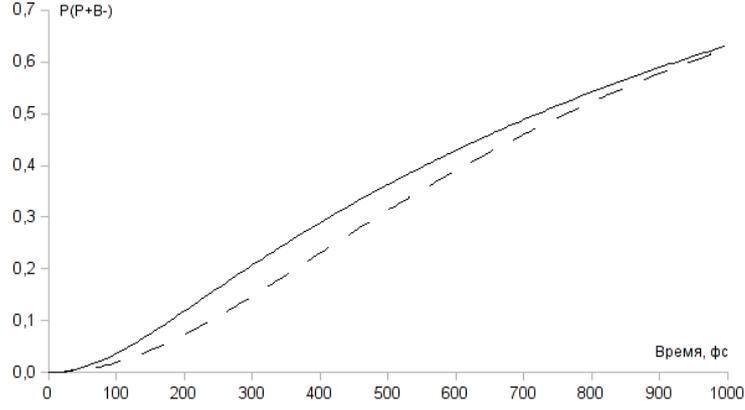


Рис. 2: Влияние ширины спектральной функции (18) на немарковскую динамику заселенности состояния  $P^+V^-$  при  $\omega_c = w$  ( $\sigma = 62 \text{ см}^{-1}$ ,  $t_c = 100 \text{ фс}$  — сплошная линия,  $\sigma = 31 \text{ см}^{-1}$ ,  $t_c = 200 \text{ фс}$  — пунктирная линия)

подынтегральных выражений:

$$\begin{aligned} & \sum_i \langle 0 | \hat{g}_i(t') | 1 \rangle \cdot \langle 1 | \hat{\rho}_{SI}(t') | 1 \rangle \cdot \langle 1 | \hat{g}_i(t) | 0 \rangle \cdot n(\omega_i) \cdot \exp(i\omega_i(t' - t)) \approx \\ & \approx J(\omega_c) \cdot \sigma \cdot n(\omega_c) \cdot \langle 1 | \hat{\rho}_S(t') | 1 \rangle \cdot \exp\left(-\frac{\sigma^2(t-t')^2}{2}\right) \cdot \exp\left(i(t-t')(\omega_c - w)\right) \end{aligned} \quad (20)$$

Интеграл по времени от выражения (20) может быть знакопеременным, если корреляционное время термостата больше половины периода, соответствующего разности частот  $\omega_c - w$ , тогда за счет этого в динамике заселенности  $P^+V^-$  появятся осцилляции с частотой  $\omega_c - w$ . Время затухания этих осцилляций увеличивается с ростом корреляционного времени термостата (рисунок 3).

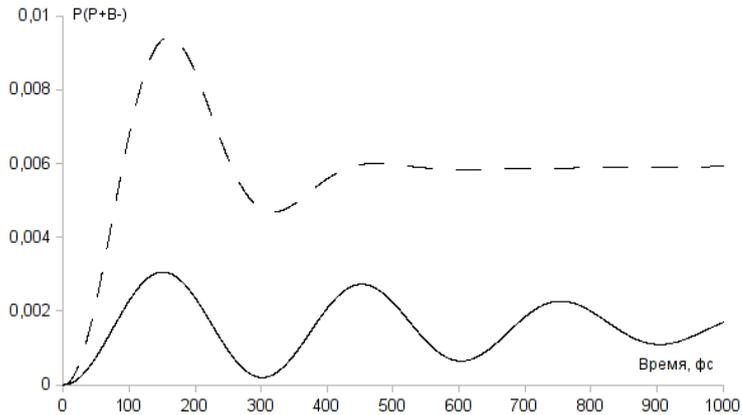


Рис. 3: Влияние ширины спектральной функции (18) на немарковскую динамику заселенности состояния  $P^+V^-$  при  $\omega_c - w = 130 \text{ см}^{-1}$  ( $\sigma = 10 \text{ см}^{-1}$ ,  $t_c = 600 \text{ фс}$  — сплошная линия,  $\sigma = 31 \text{ см}^{-1}$ ,  $t_c = 200 \text{ фс}$  — пунктирная линия)

Для описания динамики, в которой на монотонный рост заселенности накладываются осцилляции, что имеет место в реальных биохимических системах [14], достаточно представить спектральную функцию в виде суммы двух гауссовых функций: одной с

$w = \omega_c$ , другой с  $w \neq \omega_c$ :

$$J(\omega) = \eta_1 \exp\left(-\frac{(\omega - \omega_{c,1})^2}{2\sigma_1^2}\right) + \eta_2 \exp\left(-\frac{(\omega - \omega_{c,2})^2}{2\sigma_2^2}\right) \quad (21)$$

В качестве примера на рисунке 4 приведено сравнение экспериментальных данных о динамике переноса электрона в пурпурной бактерии [14] с результатами такого расчета. Видно, что представление спектральной функции в виде суммы двух гауссовых позволяет адекватно описать экспериментальные данные по диссипативной динамике сверхбыстрого процесса.

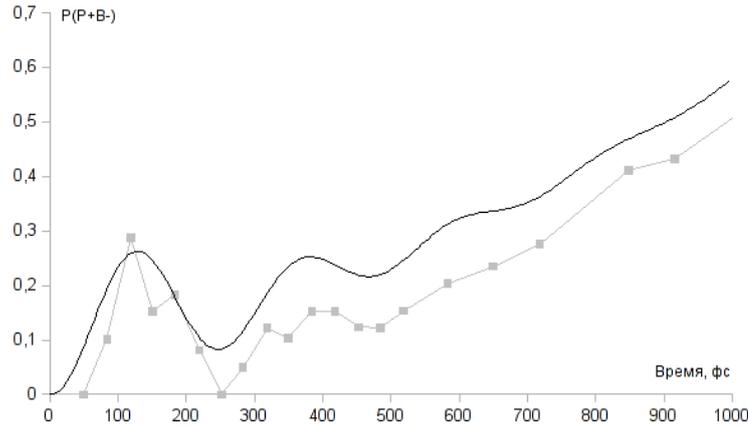


Рис. 4: Сравнение экспериментальных и расчетных данных по динамике переноса электрона в пурпурной бактерии. Линия с квадратами — эксперимент [14], сплошная линия — немарковский расчет со спектральной функцией вида (21) ( $\eta_1 = 27 \text{ см}^{-1}$ ,  $\omega_{c,1} = 550 \text{ см}^{-1}$ ,  $\sigma_1 = 2 \text{ см}^{-1}$ ,  $\eta_2 = 212 \text{ см}^{-1}$ ,  $\omega_{c,2} = 697 \text{ см}^{-1}$ ,  $\sigma_2 = 25 \text{ см}^{-1}$ )

## 5 Заключение

В работе рассмотрена диссипативная динамика переноса электрона в фотосинтетическом реакционном центре пурпурной бактерии. Предложена модель, в которой переход между электронными состояниями обусловлен только взаимодействием системы хромофоров с белковым окружением и не сопровождается движением ядер реакционной подсистемы. В рамках этой модели рассмотрена применимость марковского приближения в теории Редфилда. Показано, что это приближение применимо для рассматриваемого процесса только в случае, когда спектральная функция взаимодействия «система-термостат» представляет собой широкое и гладкое распределение по частотам. Однако, в силу специфики белкового окружения в биохимических системах это условие может не выполняться [12]. Поэтому при описании диссипативной динамики переноса электрона мы отказались от марковского приближения.

Используя для спектральной функции представление в виде одной или нескольких гауссовых функций, мы рассмотрели особенности немарковской динамики заселенности конечного состояния. Среди них — наличие индукционного периода и осцилляций

заселенностей электронных состояний. Показано, что частота осцилляций равна разности между центральной частотой спектральной функции и частотой электронного перехода. Адекватность предложенного подхода подтверждается согласием результатов расчета немарковской динамики с экспериментальными данными (рисунок 4).

**Благодарности.** Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 12-03-31084, 13-03-00621) и ФЦП Министерства образования РФ (соглашение № 8635 от 18.09.2012).

## Литература

- [1] Lee H., Cheng Y.-C., Fleming G.R., *Science*, 2007, v. 316, p. 1462.
- [2] Kassal I., Aspuru-Guzik A., *New. J. Phys.*, 2012, v. 14, № 053041.
- [3] Ritz T., Park S., Schulten K., *J. Phys. Chem. B*, 2001, v. 105, p. 8259.
- [4] Nakajama S., *Progr. Theor. Phys.*, 1958, v. 20, p. 948–954
- [5] Zwanzig R., *J. Chem. Phys.*, 1960, v. 33, p. 1338–1344
- [6] May V., Kuhn O., *Charge and energy transfer dynamics in molecular systems*, 3rd ed. - Wiley, 2011
- [7] Weiss U., *Quantum dissipative systems*, 2nd ed. – World Scientific, Singapore, 1999.
- [8] Redfield A.G., *Adv. Magn. Res.*, 1965, v. 1, p. 1.
- [9] Блум К., *Теория матрицы плотности и ее приложения*. – М.: Мир, 1983.
- [10] Egorova D., Domcke W., *J. Photochem. Photobiol. A*, 2004, v. 166, p. 19.
- [11] Novoderezhkin V. I., Yakovlev A. G., van Grondelle R., Shuvalov V. A., *J. Phys. Chem. B*, 2004, v. 108, p. 7445.
- [12] Glebov I.O., Eremin V.V., *Biophysics*, 2012, v. 57, p. 442-449.
- [13] Egorova D., Kühl A., Domcke W., *Chem. Phys.*, 2004, v. 268, p. 105-120.
- [14] Yakovlev A.G., Shkuropatov A.Y., Shuvalov V.A., *FEBS Letters*, 2000, v. 446, p. 209-2121