МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени М.В.ЛОМОНОСОВА ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Поддубный Владимир Владимирович

Теоретическое описание диссипативной динамики первичного переноса электрона в реакционных центрах пурпурной бактерии *Rh. sphaeroides*

02.00.17 – математическая и квантовая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель: д.ф.-м.н., проф. Еремин В.В.

Оглавление

1	Вве	едение	4		
2	Обзор литературы				
	2.1	Фотосинтез	10		
		2.1.1 Световые стадии фотосинтеза	10		
		2.1.2 Фотосинтез в пурпурных бактериях	13		
	2.2	Φ отосинтетический реакционный центр пурпурной бактерии Rh. sphaeroides .	14		
		2.2.1 Структура	14		
		2.2.2 Спектральные свойства	17		
		2.2.3 Процессы переноса электрона в реакционном центре	20		
		2.2.4 Первичный перенос электрона	22		
	2.3	Теоретические методы описания процессов переноса электрона	26		
		2.3.1 Когерентный перенос электрона	27		
		2.3.2 Методы теории открытых квантовых систем. Теория Редфилда	28		
		2.3.3 Применение теории Редфилда для описания первичных стадий переноса			
		электрона в фотосинтетическом реакционном центре $Rh.\ sphaeroides$.	34		
3	Модель переноса электрона				
	3.1	Определение "координаты реакции" первичного переноса электрона	39		
	3.2	Электронная модель переноса электрона	43		
	3.3	Немарковость процесса переноса	45		
4	Рав	новесность термостата	53		
	4.1	"Локальный перегрев" белка	53		
	4.2	Изменение колебательных состояний белка	60		
5	Опр	ределение параметров электронной модели переноса электрона	62		
	5.1	Расчет спектральных функций взаимодействия "система-термостат"	66		
	5.2	Обсуждение параметров взаимодействия "система-термостат"	71		
	5.3	Обсуждение равновесности термостата	75		
6	Уш	ирения спектральных линий	77		
	6.1	Метод расчета уширения	77		
	6.2	Расчет спектральных свойств и их температурной зависимости	80		
7	Уче	ет неравновесности термостата в динамике переноса электрона	83		
	7.1	Требования к методу расчета динамики переноса электрона	83		
	7.2	Вывод уравнений, определяющих динамику переноса электрона	84		
		7.2.1 Взаимодействие с возбуждающим импульсом	87		
		7.2.2 Взаимодействие "система-термостат"	91		

8	Зак	лючение	104
	7.4	Расчет динамики спектральных свойств	99
	7.3	Расчет динамики заселенностей электронных состояний	96

1. Введение

Актуальность темы исследования.

Изучение процессов фотосинтеза в течение многих лет являлось и остается актуальной задачей. Одними из важнейших являются процессы переноса электрона, происходящие в фотосинтетических реакционных центрах (РЦ). Особый интерес представляет процесс первичного переноса, который является первой стадией преобразования энергии поглощенного света в разность электрических потенциалов, преобразующуюся далее в химическую. Такой интерес обусловлен важной особенностью процесса – его высокой эффективностью. Считается, что понимание механизма и специфики этого процесса может быть использовано для создания высокоэффективных фотоэлементов. В частности, понимание природного процесса переноса электрона может быть использовано для увеличения эффективности органических фотоэлементов, имеющих ряд преимуществ по сравнению с распространенными на данный момент неорганическими фотоэлементами.

Но даже помимо возможности практического применения, изучение особенностей первичного переноса электрона является важной с фундаментальной точки зрения задачей. Так, на данный момент нет четкого понимания причин немонотонности протекания переноса в области малых времен и нестандартной температурной зависимости его скорости. Более того, считается, что этот процесс из-за его высокой скорости в значимой степени имеет квантовый характер, и, в частности, протекает по когерентному механизму. При этом, являясь необратимым, он сопряжен с релаксационными процессами, обусловленными взаимодействием системы хромофоров, участвующих в переносе, со средой – их белковым окружением. А учитывая особенности влияния белка на рассматриваемый процесс, которые были выявлены при изучении многих мутантных РЦ, он является интересным для изучения методами теории открытых квантовых систем.

Не все особенности процесса первичного переноса электрона можно выявить посредством экспериментального изучения. Существенным подспорьем должны стать быстро развивающиеся вычислительные методы квантовой химии, которые позволяют изучать первичный перенос электрона и объяснять его особенности из первых принципов.

Степень разработанности темы исследования.

В силу высокого интереса к процессу первичного переноса электрона его изучению посвящено множество работ. В большей части этих работ перенос изучался экспериментально. Важный вклад в изучение внес Мартин Вос (Marten Vos). Используя фемтосекундную спектроскопию, он показал, что динамика спектральных свойств в ходе переноса электрона немонотонна и характеризуется осцилляциями даже при комнатной температуре, несмотря на то, что обычно такие особенности проявляются лишь при очень низких температурах. Именно на основе этого эксперимента была высказана гипотеза о когерентном механизме переноса электрона, который по мнению ряда ученых проявляется не только в условиях эксперимента, но и в реальных живых системах. Большой вклад в изучение первичного переноса электрона внес В.А. Шувалов с сотрудниками. В своих работах они более подробно изучили осцилляции спектральных свойств и показали, что они имеются не только во временной зависимости интенсивности вынужденного излучения, но и в иных спектральных характеристиках, отображающих свойства РЦ в состояниях с перенесенным электроном. Тем самым было показано, что обнаруженные осцилляции отображают не только динамику начального состояния, но и влияют на сам процесс переноса. Также с помощью различных модификаций РЦ они сумели показать влияние отдельных аминокислотных остатков ближайшего окружения системы хромофоров на скорость переноса и то, что осцилляции с частотой 32 см⁻¹ в фемтосекундных зависимостях обусловлены движением одной из молекул воды, которое сопровождает перенос электрона. Однако, в их работах не была выяснена причина наиболее ярко выраженных осцилляций с частотой 130 см⁻¹, которую чаще всего и связывают с когерентной составляющей в переносе электрона.

Наиболее значимый вклад в теоретическое изучение рассматриваемого процесса внес В.И. Новодережкин, который провел моделирование процесса первичного переноса электрона на основе теории Редфилда. Так, в своей работе он сумел воспроизвести экспериментальные данные о динамике спектральных свойств с помощью модели, в рамках которой учитывалось движение волнового пакета, образующегося при фотовозбуждении РЦ (когерентная составляющая), а также релаксацию при таком движении, которая и обуславливает необратимость переноса электрона. Однако, проведенное моделирование из-за использования множества параметров, подобранных для воспроизведения экспериментальных данных, не дает полной картины о процессе переноса. Пожалуй, ключевым недостатком является использование модельных спектральных функций, описывающих взаимодействие "система-термостат", которое и обуславливает релаксацию. Использование модельных функций достаточно простого вида приводит к тому, что в рамках моделирования, возможно, теряется вся специфика взаимодействия с белком как с термостатом – средой, принимающей энергию. Таким образом, в рамках такого моделирования невозможно описать тонкие, но важные, как показано экспериментально, эффекты влияния отдельных аминокислотных остатков окружения системы, участвующей в переносе электрона. Другим недостатком является использование для проведения расчета динамики теории Редфилда, применимость которой к описанию столь быстрых процессов вызывает сомнения.

Цели и задачи работы.

Цель данной работы напрямую следует из изложенных выше недостатков моделирования первичного переноса электрона и состоит в разработке подхода для моделирования динамики первичного переноса электрона, в рамках которого учитывались бы и специфика белкового окружения, и специфика самого процесса. Требование учета специфики белка обуславливает необходимость неэмпирического расчета параметров модели, а учет специфики самого процесса – необходимость использования для описания динамики теории, имеющей в своей основе адекватные приближения, которые не нивелируют эффекты, обуславливающие эту специфику.

Для достижения этой цели необходимо выполнить три основные задачи работы:

- 1. предложить метод неэмпирического расчета параметров модели, использующейся для описания первичного переноса электрона на основе структурных данных о фотосинтетическом реакционном центре;
- 2. проверить корректность приближений, лежащих в основе теории Редфилда, для описания процесса первичного переноса электрона в фотосинтетических реакционных центрах. При необходимости предложить метод расчета динамики, имеющий в своей основе уравнения, полученные без использования некорректных приближений;
- 3. апробировать предложенный подход, проведя расчет динамики первичного переноса в реакционном центре пурпурной бактерии *Rh. sphaeroides*.

Научная новизна.

В результате выполнения поставленных задач впервые:

- была предложена модель для описания переноса электрона, в рамках которой он рассматривается как чисто электронный процесс в системе хромофоров, обусловленный её взаимодействием с белковым окружением и имеющий диссипативную природу;
- был предложен неэмпирический метод расчета параметров такого "электрон-фононного" взаимодействия;
- был предложен метод описания диссипативной динамики с термостатом, который в ходе динамики наблюдаемой подсистемы выходит из равновесного состояния;
- был предложен метод расчета формы линий в спектрах поглощения, основанный на учете множества колебательных переходов окружения системы хромофоров;
- был проведен расчет диссипативной динамики переноса электрона в РЦ пурпурной бактерии *Rh. sphaeroides* на основе неэмпирически рассчитанных параметров.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Полученные в работе результаты имеют теоретическую значимость, которая состоит в том, что предложенный подход может быть применен для описания других, но схожих процессов переноса. В силу универсальности предложенного подхода, которая обусловлена тем, что в его рамках возможно рассмотрение процессов электронных переходов хромофоров, находящихся в среде, он может быть применен, например, для описания и прогнозирования скоростей:

- дальнейших стадий переноса электрона в реакционных центрах;
- процессов переноса электрона в других белковых системах, например мутантных РЦ и фотосистемах растений;
- сверхбыстрых процессов переноса электрона в других средах.

Благодаря тому, что в рамках предложенного подхода рассматриваются именно электронные переходы, которые сопровождаются релаксацией, и тому, что предложенный метод расчета динамики согласуется с теорией Ферстера, с помощью такого подхода возможно описание и процессов переноса энергии. А при расширении предложенного метода для расчета динамики в большем базисе электронных состояний, этот подход может быть использован и для описания динамики в фотосинтетических устройствах, в которых процессы переноса электрона и энергии в значимой степени сопряжены.

Методология и методы исследования.

Для решения поставленных задач были использованы следующие методы:

- Наблюдаемая подсистема хромофоров, участвующих в первичном переносе электрона, была описана с помощью волновых функций электронных состояний, рассчитанных методом CASSCF. Энергии этих состояний были уточнены с помощью теории возмущения в рамках метода XMCQDPT;
- Термостат белковое окружение этой подсистемы и другие хромофоры, которые не участвуют в первичном переносе электрона, были представлены в базисе колебательных состояний в приближении о малых сдвигах (гармоническое приближение). Эти колебательные состояния были определены методом молекулярной механики с помощью силового поля AMBER. Для описания молекул хромофоров, не представленных в AMBER, параметры силового поля были определены из квантовохимических расчетов согласованно с подходом, использованным при параметризации AMBER;
- Предложенный метод расчета параметров взаимодействия "система-термостат" был основан на первых принципах;
- Метод расчета динамики с неравновесным термостатом был предложен, используя основные положения теории открытых квантовых систем с учетом всех особенностей изучаемого процесса.

Положения, выносимые на защиту.

В процессе первичного переноса электрона система хромофоров не претерпевает такого колебательного возбуждения, которое могло бы обуславливать осцилляции в фемтосекундных зависимостях спектральных свойств РЦ с частотой около 130 см⁻¹. Фотовозбуждение специальной пары бактериохлорофиллов и процесс первичного переноса электрона сопровождаются колебательным возбуждением белкового окружения хромофоров.

Колебания белка, происходящие после фотовозбуждения специальной пары, определяют когерентную составляющую скорости переноса электрона и обуславливают наблюдаемые в эксперименте осцилляции спектральных свойств РЦ.

Степень достоверности и апробация результатов.

Достоверность полученных результатов обусловлена следующими соображениями:

- Основное положение предложенной модели состоит в том, что движения молекул хромофоров не вносят значимого вклада в динамику первичного переноса электрона. Это положение, несмотря на кажущееся противоречие общепринятой модели, в рамках которой динамика переноса сопряжена с ядерным движением вдоль некоторой "координаты реакции", находится в согласии с этой моделью. Принципиальным отличием является наше предположение о том, что в качестве такой "координаты реакции" выступают движения окружения системы хромофоров, участвующих в первичном переносе электрона. Это утверждение противоречит ранним предположениям о природе этой "координаты реакции", но согласуется с результатами моделирования, описанными в литературе, которые были опубликованы во время выполнения данной работы.
- Вывод о том, что окружение системы хромофоров в ходе изучаемого процесса выходит из равновесного состояния, был сделан на основе рассчитанных в данной работе параметров взаимодействия "система-термостат". Корректность этих параметров подтверждена согласием рассчитанных на их основе форм линий в спектрах поглощения РЦ с экспериментальными данными.
- Корректность итогового расчета динамики обусловлена тем, что полученные результаты согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

Результаты работы были представлены и обсуждались на Международных научных конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2012» и «Ломоносов 2013» (Москва, 2012 и 2013 гг.), на XXX Всероссийском симпозиуме молодых ученых по химической кинетике (Московская область, 2012 г.), на IX Всероссийской конференции «Высокореакционные интермедиаты химических и биохимических реакций» ChemInt2014 (Московская область, 2014 г.) и на конференции Ломоносовские чтения (Москва, 2016 г.).

Личный вклад автора.

В ходе выполнения работы автор диссертации активно участвовал в постановке цели и задач настоящей работы, ее планировании, выполнил поиск и анализ научной литературы, провел неэмпирические расчеты электронной структуры системы хромофоров, участвующей в процессе первичного переноса электрона, участвовал в разработке метода параметризации силовых полей на основе результатов квантовохимических расчетов, внес значимый вклад в предложение альтернативной модели для описания первичного переноса электрона. Диссертант предложил и реализовал в программном коде все методы описания динамики переноса, представленные в диссертации, а также метод расчета параметров взаимодействия "систематермостат", с помощью которого определил искомые параметры для изучаемой системы. Используя разработанные методы, автор диссертации провел расчет динамики первичного переноса электрона и интерпретировал наблюдаемые экспериментально осцилляции в фемтосекундных зависимостях спектральных свойств реакционного центра. Диссертант активно участвовал в обсуждении полученных результатов и в подготовке публикаций по теме работы.

Объем и структура диссертации.

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, пяти разделов, посвященных описанию и обсуждению результатов, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 115 страницах машинописного текста и содержит 46 рисунков, 2 таблицы, 130 уравнений. В списке литературы приведены 110 источников.

2. Обзор литературы

2.1. Фотосинтез

Фотосинтез – процесс преобразования энергии света в химическую, происходящий в живых организмах [1, Гл. 19]. Такое определение является очень общим, а пути этого преобразования энергии и даже их результат могут варьироваться от одного фотосинтезирующего организма к другому. Чаще всего фотосинтез рассматривается как процесс в растениях, где под действием света происходят окисление воды с выделением кислорода и восстановление углекислого газа с образованием сахаров, аминокислот и т.д. В этом случае важной отличающей особенностью является окисление воды, и такой процесс называется оксигенным фотосинтезом. Он происходит не только в растениях, но и в цианобактериях (сине-зеленых водорослях). Под неоксигенным фотосинтезом понимается процесс, происходящий, например, в пурпурных несерных [2] и зеленых серных бактериях, в ходе которого не происходит окисления воды, и, соответственно, выделения кислорода. Так, в зеленых серных бактериях происходит окисление молекул сероводорода, а в пурпурных несерных бактериях окисления чего-либо вовсе не происходит. В последнем случае энергия света затрачивается лишь на образование градиента pH, за счет которого синтезируется АТФ.

Несмотря на такое разнообразие фотосинтетических процессов, основные принципы преобразования энергии света остаются достаточно схожими во всех организмах. Это обусловлено тем, что все стадии происходят с участием различных фотосинтетических комплексов, выполняющих каждый свою роль. В общем случае весь фотосинтетический процесс можно разбить на световые и темновые стадии. Первые происходят непосредственно под действием света, а вторые заключаются в преобразовании промежуточных химических продуктов в конечные. При этом световые стадии происходят с участием комплексов, структуры которых зачастую очень схожи у различных организмов, и роль которых совпадает. Именно единство ролей фотосинтетических комплексов различных организмов обуславливает схожесть основных принципов их действия.

2.1.1. Световые стадии фотосинтеза

Световые стадии фотосинтеза в различных организмах происходят в мембранах, содержащих в себе комплексы, роль которых состоит в поглощении энергии света и её первичном преобразовании. В растениях эти процессы происходят в тилакоидах хлоропластов, а в пурпурных бактериях на клеточной мембране. В обоих случаях эти мембраны имеют достаточно развитую поверхность для увеличения поглощения света. Комплексы, входящие в состав мембраны и непосредственно участвующие в световых стадиях фотосинтеза, можно разделить согласно их роли на две группы: светопоглощающие комплексы и так называемые реакционные центры (РЦ). Роль первых состоит в поглощении энергии света и её передаче на реакционные центры. На последних при попадании на них энергии электронного возбуждения запускается процесс переноса электрона, в результате которого на мембране образуется разность потенциалов, которая далее преобразуется в химическую энергию.

В качестве примера можно рассмотреть устройство фотосинтетической мембраны растений [1, Разд. 19.3] (Рисунок 2.1), в состав которой входит множество различных светопоглощающих комплексов, которые на рисунке представлены как LHC (light harvesting complex), две фотосистемы PSI и PSII (photosystem I и photosystem II), включающие в себя реакционные центры, цитохром b₆f и АТФ-синтаза. Первой стадией фотосинтеза является поглощение света светопоглощающим комплексом. Далее энергия электронного возбуждения может быть перенесена на фотосистему PSII, где запускается процесс переноса электрона. После переноса электрона эта фотосистема восстанавливает пластохинон (PQ) и окисляет воду. Далее на цитохроме происходит окисление этого пластохинона и восстановление пластоцианина (PC). Параллельно с указанным процессом под действием света происходит и перенос электрона на фотосистеме PSI, при котором в итоге этот перенесенный электрон восстанавливает $HA \square \Phi^+$. А в свое изначальное состояние PSI возвращается благодаря окислению пластоцианина, образующегося за счет переноса электрона на PSII. В итоге все эти процессы переноса электрона можно рассматривать как фотохимическое окисление воды НАДФ⁺. Важным замечанием является то, что в ходе этого процесса происходит рост градиента концентрации ионов Н⁺: так в люмене тилакоида концентрация растет при окислении воды и при восстановлении пластоцианина, а вне тилакоида концентрация Н⁺ падает при восстановлении пластохинона и НАДФ⁺. За счет образующегося градиента концентрации с помощью АТФ-синтазы происходит образование $AT\Phi$.



Рисунок 2.1. Схематическое изображение устройства фотосинтетической мембраны растений и процессов, происходящих в ней под действием света

И светопоглощающие комплексы, и реакционные центры представляют собой белковые

молекулы (или субъединицы), содержащие в себе набор кофакторов, которые и осуществляют указанные процессы. В состав всех комплексов входят молекулы хлорофилла или бактериохлорофилла (Рисунок 2.2) и различные каротиноиды, которые способны достаточно эффективно поглощать энергию света, и при этом спектры поглощения этих молекул не перекрываются со спектром поглощения воды и в сумме позволяют поглощать большую часть энергии солнечного света (в диапазоне от 400 до 700 нм – растения, от 400 до 600 и от 750 до 1000 нм – пурпурные бактерии) [3, С. 7].



Рисунок 2.2. Химические структуры молекул хлорофилла *a* (слева) и бактериохлорофилла *a* (справа). R – остаток фитола

Молекулы каротиноидов играют важную роль в регуляции процесса фотосинтеза, а именно в процессах фотозащиты [4], предотвращающих образование активных форм кислорода и деструкции фотосинтетических комплексов при избыточном облучении, но поскольку они поглощают в коротковолновой области относительно хлорофилла и бактериохлорофилла, обычно считается, что после поглощения энергии они достаточно быстро передают эту энергию на хлорофиллы [5] или бактериохлорофиллы [6,7]. Поэтому хлорофилл-подобные молекулы (хлорофиллы, бактериохлорофиллы, феофитины и бактериофеофитины) играют основную роль в световых стадиях фотосинтеза, именно с их участием происходят процессы переноса энергии на РЦ и процессы переноса электрона в нем.

2.1.2. Фотосинтез в пурпурных бактериях

В ходе фотосинтеза в пурпурных несерных бактериях не происходит окисления воды или других молекул и, соответственно, не происходит восстановления НАДФ. Поэтому устройство фотосинтетической мембраны в пурпурных бактериях проще, чем в растениях. В состав мембраны входят светопоглощающие комплексы всего двух типов: LH1 и LH2. Оба комплекса представляют собой белковые молекулы (Рисунок 2.3), состоящие из повторяющихся субъединиц, называемых $\alpha\beta$ -полипептидами. Так, комплекс LH1 состоит из 15 [8] $\alpha\beta$ полипептидов и одного W-полипептида (в бактерии *Rps. palustris*) или из 16 $\alpha\beta$ -полипептидов [9] (*T. tepidum*) для циклической структуры или из 28 $\alpha\beta$ -полипептидов для S-образных (димерных) комплексов бактерии *Rh. sphaeroides* [10], а комплекс LH2 во всех бактериях представляется как циклическая структура из 9 $\alpha\beta$ -полипептидов [11].



Рисунок 2.3. Структуры светопоглощающих комплексов LH1 (слева) и LH2 (справа). Изображения построены на основе структур из базы данных PDB (ID 3WMM и 2FKW) с помощью программы PyMOL

Принципиальным отличием является то, что в полости комплекса LH1 находится реакционный центр, а LH2 имеет меньшую по размеру полость, в которую РЦ поместиться не может. Другое важное отличие состоит в том, что в каждый $\alpha\beta$ -полипептид в LH1 включены две молекулы бактериохлорофилла, а в LH2 – три, что увеличивает эффективность поглощения света этим комплексом. При этом дополнительные бактериохлорофиллы, входящие в состав LH2, поглощают при более короткой длине волны [12] и таким образом расширяют диапазон поглощаемого света. Поэтому роль комплексов LH2 состоит в большей степени в поглощении света, а роль LH1 в эффективной передаче энергии на РЦ, а варьирование отношения количеств этих комплексов позволяет бактериям подстраиваться под условия освещения [13].

Помимо светопоглощающих комплексов в состав фотосинтетической мембраны (Рису-

нок 2.4) входит РЦ, в котором происходит перенос электрона. При этом происходит восстановление убихинона, который далее восстанавливает цитохром с₂ при участии цитохром-bc₁комплекса. Потом цитохром с₂, восстанавливая РЦ, возвращает его в начальное состояние.



Рисунок 2.4. Схематическое изображение фотосинтетической мембраны пурпурных несерных бактерий и процессов, происходящих в ней под действием света

В результате описанного процесса электрон под действием света возвращается на РЦ, но как и в случае растений перенос электрона через мембрану сопряжен с переносом протонов (в данном случае на цитохром-bc₁-комплексе). Образующийся градиент концентрации H⁺ запускает процесс образования ATФ.

Из-за сравнительной простоты фотосинтетического процесса и самого фотосинтетического аппарата в пурпурных бактериях их фотосистема изучена значительно подробнее, чем фотосистема растений.

2.2. Фотосинтетический реакционный центр пурпурной бактерии *Rh. sphaeroides*

2.2.1. Структура

Роль фотосинтетического реакционного центра пурпурных бактерий состоит в непосредственном преобразовании энергии электронного возбуждения в разность электрических потенциалов на мембране. Сам РЦ, как и остальные фотосинтетические комплексы, является белковой системой, включающей в свой состав набор молекул хромофоров (бактериохлорофиллы, бактериофеофитины и убихиноны), которые при возбуждении РЦ участвуют в последовательности актов переноса электрона. Набор молекул хромофоров может отличаться для различных пурпурных бактерий. Так в бактерии *Blc. viridis* присутствуют бактериохлорофиллы *b*, в то время как в большинстве других бактерий имеются бактериохлорофиллы *a* [3]. Несмотря на это, общие принципы строения РЦ во всех пурпурных бактериях едины. Помимо перечисленных хромофоров в состав нативного РЦ входят молекула каротиноида, которая не участвует в процессе переноса электрона [14], и ион железа, на котором при переносе электрон не локализуется, но который, возможно, способствует протеканию последней стадии переноса. При изучении процесса переноса электрона зачастую рассматривается штамм бактерии *Rh. sphaeroides* с названием R-26.1, в котором молекула каротиноида отсутствует (такое удаление не меняет структуру РЦ [15]).

В силу высокого интереса к реакционным центрам и процессам, происходящим в них, определение поатомной структуры являлось важной задачей, которая была решена с применением метода рентгеновской дифракции. На данный момент известны структуры РЦ множества бактерий [16–19], а для некоторых даже получены структуры комплексов РЦ, находящихся в полости светопоглощающего комплекса LH1 [8–10].

Структура РЦ штамма R-26.1 бактерии *Rh. sphaeroides* представлена на рисунке 2.5. В состав этого РЦ входят следующие хромофоры: бактериохлорофиллы *a* (BCL, B), бактериофеофитины *a* (BPH, H) и убихиноны-10 (U10, U).



Рисунок 2.5. Структура RC штамма R-26.1 бактерии *Rh. sphaeroides*. Изображение построено на основе структуры из базы данных PDB (ID 1RG5) с помощью программы PyMOL

Хромофоры образуют две ветви переноса электрона A и B. Обе ветви включают в себя так называемую специальную пару бактериохлорофиллов (P), которая является первичным донором электрона, по одной молекуле мономерного бактериохлорофилла, по одному бактериофеофитину и по одному убихинону. В силу того, что с учетом влияния белкового окружения сродство к электрону в ряду мономерный бактериохлорофилл, бактериофеофитин, убихинон возрастает [20], после фотовозбуждения специальной пары и переноса электрона на мономерный бактериохлорофилл этот электрон затем переносится на бактериофеофитин и далее на убихинон. Т.е. такое взаиморасположение хромофоров и их электрохимические свойства обуславливают направленность процесса переноса электрона.

Несмотря на совпадение состава хромофоров обеих ветвей, в переносе электрона участвует только ветвь A, а ветвь B является неактивной. Такая предпочтительность обусловлена тем, что белковое окружение молекул хромофоров различных ветвей немного отличается.



Рисунок 2.6. Важнейшие аминокислотные остатки белкового окружения бактериохлорофиллов различных ветвей и расположение молекул воды, находящихся вблизи хромофоров. Изображение построено на основе структуры из базы данных PDB (ID 1RG5) с помощью программы PyMOL

Это отличие имеется уже в окружении бактериохлорофиллов, образующих специальную пару (рисунок 2.6). Так, бактериохлорофилл ветви A (P_A) кислородом ацетильной группы образует водородную связь с остатком гистидина (HIS L168), а в ветви B соответствующий ацетил не образует водородной связи, поскольку вместо гистидина рядом с этим ацетилом находится фенилаланин. Образование такой водородной связи может незначительно изменять потенциал ионизации этого бактериохлорофилла и соответственно определять, или по крайней мере влиять на направление первичного переноса электрона. Замена этого гистидина на фенилаланин в РЦ бактерии *Rp. viridis* приводит к увеличению скорости первичного переноса электрона со специальной пары [21,22]. Другим важным отличием белкового окружения является наличие остатка тирозина (TYR M210) возле мономерного бактериохлорофилла ветви A (B_A) [23]. Возле бактериохлорофилла ветви B аналогом этого тирозина является фенилаланин (PHE L181). Такое различие окружения может влиять на энергию сродства к электрону соответствующих бактериохлорофиллов и таким образом обуславливать направление переноса.

Важную роль в процессе первичного акта переноса электрона приписывают и молекуле воды [24], которая образует водородные связи с мономерным бактериохлорофиллом ветви А и остатком гистидина, координирующего бактериохлорофилл ветви В в составе специальной пару (Рисунок 2.6). Стоит однако заметить, что аналогичная молекула воды имеется и для ветви В.

Эти различия, эффекты, вызванные ими, и роль аминокислотных остатков ближайшего белкового и иного окружения в процессах переноса до сих пор остаются актуальной темой исследования. При их изучении зачастую используются мутантные РЦ, в которых заменены одна [23,25–28] и иногда более аминокислот [29,30]. Для многих таких мутантов также известны поатомные структуры, полученные с помощью метода рентгеновской дифракции [22,31,32].

2.2.2. Спектральные свойства

В изучении динамики процессов переноса основной экспериментальный метод - спектроскопия с временным разрешением. Из-за этого важным является понимание того, какие спектральные линии соответствуют переходам с участием отдельных молекул хромофоров или подсистем, состоящих из этих молекул (специальной пары, например). Как и иные порфиринподобные молекулы, указанные хромофоры имеют две достаточно интенсивные полосы в спектрах поглощения: Q_x и более длинноволновую Q_y . Как в случае BCL, так и в случае BPH полоса Q_y является более интенсивной. Для BCL максимум Q_y полосы находится при 770 нм (раствор в ацетоне), а Q_x – при 580 нм. Для BPH максимум Q_y полосы находится при 750 нм, а Q_x – при 525 нм [33]. Спектр поглощения раствора убихинона имеет ярко выраженный пик при 275 нм [34]. Эта полоса поглощения сильно перекрывается со спектром поглощения ароматических аминокислот [35]. Поэтому при анализе спектральных данных PЦ обычно рассматривают длинноволновую область, в которой поглощения растворов бактериохлорофилла и бактериофеофитина. Спектры поглощения растворов бактериохлорофилла и бактериофеофитина и спектр поглощения PЦ штамма R-26.1 бактерии *Rh. sphaeroides* [3] представлены на рисунке 2.7.

Наибольший интерес в спектре поглощения РЦ представляют линии с максимумами при 860, 800 и 760 нм. Обычно этот спектр интерпретируют следующим образом [3]:

• Бактериохлорофиллы, образующие специальную пару, сильно взаимодействуют между собой и поэтому образуют два делокализованных (экситонных) возбужденных состояния, которые можно представить в виде линейной комбинации низших возбужденных



Рисунок 2.7. Спектры поглощения растворов молекул бактериохлорофилла *a* и бактериофеофитина *a* в ацетоне [33] (слева) и спектр поглощения реакционного центра штамма R-26.1 бактерии *Rh. sphaeroides* при комнатной температуре [3] (справа)

состояний отдельных бактериохлорофиллов. Переход из основного состояния в низшее экситонное состояние обуславливает поглощение РЦ при 860 нм.

- Мономерные бактериохлорофиллы не взаимодействуют так сильно с другими хромофорами и поэтому оба бактериохлорофилла поглощают при длине волны 800 нм.
- Пик поглощения при 760 нм обусловлен электронными переходами бактериофеофитинов.

Эта интерпретация основана также на данных о модификации реакционных центров. Так, при химическом окислении РЦ происходит окисление специальной пары и при этом линия при 860 нм пропадает, линия при 760 нм не изменяется [36], а линия при 800 нм несильно сдвигается в коротковолновую область. Обработка РЦ боргидридом натрия приводит к восстановлению мономерного бактериохлорофилла неактивной ветви (с образованием 3¹-OH-BCL) [37]. Такие РЦ при очистке теряют этот восстановленный бактериохлорофилл, и при этом в спектре РЦ сильно изменяется лишь одна линия - при 800 нм, она становится менее интенсивной. А при замене бактериофеофитина на его восстановленную боргидридом натрия форму происходит уменьшение поглощения при 760 нм, сопровождающееся появлением линии поглощения при 723 нм [38].

Таким образом, рассматриваемые линии в спектре поглощения обусловлены электронными переходами отдельных молекул или специальной пары. Это позволяет судить о состоянии реакционного центра по его спектру и с помощью этого изучать динамику процессов переноса электрона в нем.

В силу того, что некоторые состояния могут слабо проявляться в спектре поглощения, важным для понимания структуры возбужденных состояний РЦ является и спектр кругового дихроизма (Рисунок 2.8) [37].

В спектре кругового дихроизма РЦ в рассматриваемой длинноволновой области линии находятся при тех же длинах волн: линия при 860 нм имеет отрицательную хиральность, в



Рисунок 2.8. Спектр кругового дихроизма реакционного центра штамма R-26.1 бактерии *Rh.* sphaeroides при комнатной температуре [37]

районе 800 нм имеются две линии с одинаковой по величине, но разной по знаку интенсивностью, а линия при 760 имеет отрицательную интенсивность.

При окислении в спектре кругового дихроизма РЦ пропадает не только пик при 860 нм, соответствующий специальной паре, но и пик с отрицательной хиральностью при 800 нм [37], что указывает на то, что при энергии, примерно равной энергии возбужденных состояний мономерных бактериохлорофиллов, находится и второе экситонное состояние специальной пары, которое и обуславливает наличие отрицательного пика при 800 нм, но, видимо, имеет малый электронный дипольный момент и почти не проявляет себя в спектре поглощения. Корректность отнесения линии с отрицательной хиральностью подтверждается и тем, что при замене одного бактериохлорофилла на 3¹-OH-BCL происходит спад интенсивности только положительного пика при 800 нм, но не отрицательного [38].

Интересно, что спектры имеют температурную зависимость, которая при понижении температуры выражается не только в сужении линий, но и в сдвиге линии поглощения специальной пары в длинноволновую область. На рисунке 2.9 представлены спектры поглощения и кругового дихроизма РЦ бактерии *Rh. sphaeroides*, измеренные при различных температурах. Примечательно, что изменение положения других линий не наблюдается, кроме того линия поглощения специальной пары в большей степени асимметрична. При этом лишь при очень низких температурах наблюдается небольшая разница между мономерными бактериохлорофиллами различных ветвей: у линии при 800 нм появляется плечо в длинноволновой области.

Таким образом, спектры поглощения и кругового дихроизма РЦ отражают те изменения, которые происходят в нем при фотосинтезе. Поэтому изучение динамики спектральных свойств РЦ является основным методом изучения процессов переноса электрона в нем.



Рисунок 2.9. Спектры поглощения [3] (слева) и кругового дихроизма [37] (справа) реакционного центра штамма R-26.1 бактерии *Rh. sphaeroides* при температурах 298 K, 5 K и 298 K, 77 K соответственно

2.2.3. Процессы переноса электрона в реакционном центре

Как уже было показано выше, после фотовозбуждении РЦ в нем запускается последовательность процессов переноса электрона между молекулами хромофоров. Обычно считается, что при фотовозбуждении или при переносе энергии электронного возбуждения на молекулы мономерных бактериохлорофиллов РЦ достаточно быстро релаксирует в низшее возбужденное состояние специальной пары [39, 40]. На рисунке 2.10 схематически изображен полный путь переноса электрона от специальной пары к убихинону ветви В.



Рисунок 2.10. Схематическое изображение полного процесса переноса электрона в РЦ. Изображение построено на основе структуры из базы данных PDB (ID 1RG5)

Эта схема может быть представлена и в виде последовательности стадий:

$$PB_{A}H_{A}Q_{A}Q_{B} \xrightarrow{h\nu} P^{*}B_{A}H_{A}Q_{A}Q_{B} \xrightarrow{(1A)} P^{+}B_{A}^{-}H_{A}Q_{A}Q_{B} \xrightarrow{(2A)} P^{+}B_{A}H_{A}^{-}Q_{A}Q_{B} \xrightarrow{(3A)}$$
$$\xrightarrow{(3A)} P^{+}B_{A}H_{A}Q_{A}^{-}Q_{B} \xrightarrow{(4A)} P^{+}B_{A}H_{A}Q_{A}Q_{B}^{-}$$
$$(2.1)$$

Характерные времена переноса для отдельных стадий составляют: 2.8 пс для стадии (1A) [41,42], примерно 0.8 пс для (2A) [42], около 200 пс для (3A) [42,43] и порядка 10-100 мкс для (4A) [44]. Стоит заметить, что последняя стадия может протекать достаточно медленно и её скорость ниже скорости восстановления окисленной специальной пары [45]. Поэтому последнюю стадию переноса электрона возможно стоит заменить на стадию

$$PB_A H_A Q_A^- Q_B \xrightarrow[(4A')]{} PB_A H_A Q_A Q_B^-$$

$$(2.2)$$

Необходимо также учитывать, что восстановление убихинона ветви В включает в себя две последовательности переноса электрона со специальной пары, в результате которых он превращается в гидрохинон.

Первая стадия (1А) называется первичным переносом электрона. Из-за того, что вторая стадия происходит со скоростью, которая превышает скорость образования состояния $P^+B_A^-H_AQ_AQ_B$, долгое время считалось, что процесс переноса происходит без образования такого промежуточного состояния, по так называемому суперобменному механизму [41], но позже было показано, что состояние с анионом мономерного бактериохлорофилла все же участвует в переносе [46, 47]. Из-за большой скорости обеих стадий, их динамику можно изучать только с использованием метода фемтосекундной спектроскопии [41]. Особенности динамики этих стадий подробно описаны в параграфе 2.2.4. Здесь можно отметить, что уже в ходе первичного переноса электрона проявляется различие между ветвями переноса A и В. Так, первичный перенос происходит именно по ветви A. Такая предпочтительность обусловлена различиями белкового окружения мономерных бактериохлорофиллов. Так, замена аминокислоты тирозина, остаток которой расположен вблизи от бактериохлорофилла ветви A, значительно замедляет первичный перенос [23]. Использование мутантных реакционных центров позволило оценить время процесса переноса электрона со специальной пары на бактериофеофитин ветви B, которое составило 200 пс [26].

Начиная с бактериофеофитина, последующие стадии переноса электрона происходят со значительно меньшей скоростью, поэтому их изучение не требует использования фемтосекундной спектроскопии. Общей особенностью первых трех стадий переноса является их необычная температурная зависимость [43, 48]. Наиболее показательной является температурная зависимость скорости стадии (3A) [43], которая представлена на рисунке 2.11.

Интересной особенностью этой зависимости является не только спад скорости при повышении температуры, но и то, что этот спад наблюдается лишь при температурах выше 100 K, а скорости рекомбинации $(P^+B_AH_AQ_A^-Q_B \rightarrow PB_AH_AQ_AQ_B \text{ и } P^+B_AH_A^-Q_AQ_B \rightarrow PB_AH_AQ_AQ_B)$ также имеют излом в районе 100 K [49,50].



Рисунок 2.11. Температурная зависимость константы скорости переноса электрона $P^+B_AH^-_AQ_AQ_B \to P^+B_AH_AQ^-_AQ_B$ [43]

Стоит заметить, что в процессе переноса электрона убихинон ветви A не протонируется, а последняя стадия переноса на семихинон ветви B сильно сопряжена со скоростью его протонирования [51], которое может происходить по туннельному механизму.

2.2.4. Первичный перенос электрона

Для изучения динамики первичного переноса электрона необходимо использовать метод фемтосекундной спектроскопии, поскольку скорость процесса очень высока и характеризуется временем порядка пикосекунд. Для того чтобы определить скорость именно первичной стадии переноса, были использованы данные об изменении интенсивности вынужденного излучения, которое характеризует состояние возбужденной специальной пары [52]. Важной особенностью оказалось обнаружение осцилляций длины волны вынужденного излучения при использовании достаточно коротких возбуждающих импульсов. При этом изменение интенсивности излучения при различных длинах волн характеризуется осцилляциями с различным фазами (рисунок 2.12).

Позже было показано, что осцилляции проявляются и в изменении поглощения при 1020 нм [53], которое связывают с поглощением состояния $P^+B_A^-H_A$ [54], и при 760 нм [53], которое связывают с поглощением состояния $P^+B_AH_A^-$. Соответствующие зависимости представлены на рисунке 2.13.

Интересной особенностью является то, что частоты осцилляций могут отличаться. Так, во временной зависимости интенсивности вынужденного излучения при 935 нм наибольший вклад вносят осцилляции с частотой примерно 130 см⁻¹ [55]. В изменении поглощения при 1020 нм имеются осцилляции с частотой 130 см⁻¹ и дополнительно с частотой 32 см⁻¹ [53].



Рисунок 2.12. Временная зависимость нормированной интенсивности вынужденного излучения при длинах волн 878 и 938 нм [52]



Рисунок 2.13. Временные зависимости изменения поглощения при 1020 (слева) и 760 нм (справа) [53]

А в изменении поглощения при 760 нм осцилляции с частотой 130 см⁻¹ не наблюдаются, но имеется частота 32 см⁻¹ [53]. Фурье-преобразования осцилляционных составляющих соответствующих фемтосекундных зависимостей представлены на рисунке 2.14.



Рисунок 2.14. Фурье-преобразования осцилляционных составляющих фемтосекундных зависимостей изменения интенсивности вынужденного излучения при 935 нм (слева) и изменения поглощения при 1020 нм (по центру) и при 760 нм (справа) [53]

Для изучения стадии первичного переноса электрона обычно используются модифици-

рованные реакционные центры, в которых бактериофеофитин восстанавливают с помощью боргидрида натрия или заменяют его на восстановленный бактериофеофитин или на феофитин растительного происхождения. Во всех этих случаях в таких реакционных центрах перенос электрона с мономерного бактериохлорофилла блокируется.

Изучение таких реакционных центров с помощью фемтосекундной спектроскопии показало, что замена бактериофеофитина не влияет на скорость первичного переноса электрона [54, 55]. Так, зависимости вынужденного излучения не изменяются, поглощение при 1020 нм меняет форму и монотонно растет из-за блокирования пути распада состояния $P^+B^-_AH_A$ (Рисунок 2.15), поглощение при 760 нм не изменяется, и частоты осцилляций также остаются прежними [53].



Рисунок 2.15. Временные зависимости изменения интенсивности вынужденного излучения при 935 нм (слева) и поглощения при 1020 нм (справа) в феофитин-модифицированном реакционном центре [53]

Стоит заметить, что все эти особенности, касающиеся осцилляций, проявляются как при комнатной, так и при пониженной (90 K) температуре [53].

Осцилляции в фемтосекундных спектрах объяснили тем, что при фотовозбуждении специальной пары происходит образование волнового пакета [55]. Этот колебательный волновой пакет после фотовозбуждения движется вдоль некоторого набора так называемых "координат реакции". Его движение вдоль одной из "координат реакции", сечение поверхности потенциальной энергии (ППЭ) вдоль которой может быть описано с помощью гармонического потенциала с частотой 130 см⁻¹, обуславливает осцилляции длины волны вынужденного излучения. Такое движение вместе с движением волнового пакета вдоль "координаты реакции" с частотой 32 см⁻¹ модулирует перенос электрона. Так, при движении волнового пакета в определенный момент он достигает области пересечения ППЭ, соответствующих возбужденной специальной паре и состоянию с перенесенным электроном, и лишь в этой области может происходить переход с одной ППЭ на другую, что эквивалентно первичному переносу электрона. Необратимость переноса при этом вызвана тем, что такое движение сопряжено с релаксационными процессами, которые также обуславливают затухание осцилляций в фемтосекундных зависимостях. На рисунке 2.16 схематически изображены сечения ППЭ вдоль одной "координаты реакции" и описанные выше процессы.



Рисунок 2.16. Схематическое изображение сечений ППЭ состояний, участвующих в первичном переносе электрона, и процессов, происходящих после фотовозбуждения

Поскольку в процессе переноса и в процессе фотовозбуждения участвуют молекулы бактериохлорофиллов, обычно считается, что указанными "координатами реакций" являются их колебательные моды с соответствующими частотами. Но было показано [56], что осцилляции с частотой 32 см⁻¹ обусловлены вращением молекулы воды, образующей водородную связь с мономерным бактериохлорофиллом ветви А и с гистидином, координирующим бактериохлорофилл ветви В, который входит в специальную пару. Участие этой молекулы воды было доказано путем дейтерирования воды, а также с помощью рассмотрения мутантного реакционного центра, в котором эта молекула удалена. В первом случае наблюдается изменение частотой 32 см⁻¹ вовсе пропадают, а скорость переноса достаточно сильно снижается.

"Координата реакции", движение вдоль которой обуславливает осцилляции с частотой 130 см⁻¹, не была столь подробно изучена. Так, имеются лишь предположения о том, что такой координатой могут являться внеплоскостные колебания колец бактериохлорофиллов [57] или колебания их ацетильных групп [58]. Лишь недавно на основе моделирований [59–61] было показано, что за частоту 130 см⁻¹ может быть ответственным движение ближайшего белкового окружения, а именно вращение остатка гистидина, координирующего бактериохлорофиллов филл ветви В специальной пары. Такое движение гистидина может приводить к переходу специальной пары из её возбужденного состояния в состояние, отвечающему внутреннему переносу электрона ($P_A^+P_B^-$). Этот результат находится в согласии с предположением о том, что в переносе электрона участвует некоторое дополнительное электронное состояние [25].

Таким образом, к настоящему времени процесс первичного переноса электрона в РЦ пурпурных бактерий достаточно хорошо описан с помощью экспериментальных методов. Но в рамках представленных в литературе подходов невозможно описать всю специфику этого процесса. Так, например, невозможно экспериментально определить направление движения волнового пакета, которое во многом и определяет скорость переноса. Кроме того, невозможно выявить специфику белка, который обуславливает релаксацию и, соответственно, необратимость процесса переноса.

Поэтому важной задачей в изучении первичного переноса электрона является его теоретическое моделирование, которое могло бы не только объяснить экспериментальные данные, но и выявить тонкие детали процессов переноса электрона.

2.3. Теоретические методы описания процессов переноса электрона

Вопрос теоретического описания процессов переноса электрона – один из ключевых в современной химической физике. На данный момент не существует какого либо универсального метода, с помощью которого можно было бы определить скорость переноса и описать её температурную зависимость. Для описания химических реакций такой подход существует – теория активированного комплекса, в рамках которой реакция рассматривается как переход реакционной системы из области реагентов в область продуктов вдоль реакционной координаты через седловую точку переходного состояния. При рассмотрении переноса электрона также можно разделить продукты и реагенты, но оказывается невозможным описать движение этого электрона.

В рамках химической кинетики (теория Маркуса [62]) обычно предполагается, что перенос электрона сопровождается каким-либо движением ядер, которое и определяет скорость процесса. В качестве такого движения обычно рассматривается реорганизация среды – переориентация молекул растворителя, которая приводит к понижению энергии продукта. Энергию активации процесса можно оценить из разности энергий начального и конечного состояний ΔE и энергии реорганизации λ , которая равна разности энергий соответствующих электронных состояний в геометрии минимума ППЭ, которая соответствует начальному электронному состоянию (Рисунок 2.17)

Использование такого подхода позволяет достаточно адекватно описывать процессы переноса электрона в растворах и в других средах, но лишь в условиях, когда оцененная энергия активации достаточно велика. В частности, скорость безактивационных процессов переноса электрона в растворе лимитирована скоростью диффузии. Но при этом скорость самого акта переноса не может быть описана в рамках теорий химической кинетики, поскольку в таких случаях нарушаются её основные постулаты (например, о квазиравновесности распределения реагентов по энергии).

Для описания безактивационных процессов принято использовать иные методы, учитывающие, в частности, туннелирование. Почти все эти методы используют "золотое правило" Ферми, согласно которому скорость перехода пропорциональна квадрату матричного эле-



Рисунок 2.17. Схематическое изображение процессов реорганизации молекул среды в ходе переноса электрона и сечение ППЭ начального состояния и состояния с перенесенным электроном вдоль коллективной координаты такой реорганизации.

мента оператора энергии взаимодействия соответствующих электронных состояний:

$$k_{i \to j} = \frac{2\pi}{\hbar} \cdot \langle \psi_i | \hat{V} | \psi_j \rangle^2 \tag{2.3}$$

2.3.1. Когерентный перенос электрона

При рассмотрении процессов переноса электрона, сопровождающихся ядерным движением, зачастую необходимо учитывать и иные эффекты, которые особенно ярко проявляются в случае, когда скорость процесса очень высокая [63,64].

Так, в случае фотоактивированного процесса переноса возможно образование колебательных волновых пакетов [65], которые можно описать с помощью волновой функции, являющейся суперпозицией собственных электронно-колебательных состояний системы:

$$|\Psi_{WP}\rangle = \sum_{a} C_a \cdot |\psi_a\rangle \tag{2.4}$$

Такое состояние можно также охарактеризовать матрицей плотности [66, С. 62]:

$$\hat{\rho}_{WP} = |\Psi_{WP}\rangle\langle\Psi_{WP}| = \sum_{a,b} C_a C_b^* |\psi_a\rangle\langle\psi_b|$$
(2.5)

После того, как волновой пакет сформировался, он начинает движение по ППЭ, которое можно описать, зная энергии состояний E_a :

$$|\Psi_{WP}\rangle(t) = \sum_{a} C_a \cdot \exp(-iE_a/\hbar \cdot t) \cdot |\psi_a\rangle$$
(2.6)

$$\hat{\rho}_{WP}(t) = \sum_{a,b} C_a C_b^* \cdot \exp(-i\omega_{a,b} \cdot t) |\psi_a\rangle \langle\psi_b|$$
(2.7)

где $\omega_{a,b} = \frac{E_a - E_b}{\hbar}$ – частота перехода между состояниями ψ_a и ψ_b .

Такое движение называется когерентным, поскольку на всем промежутке времени состояние системы можно охарактеризовать с помощью волновой функции. Другим, более строгим определением когерентного движения является неубывание модуля недиагональных элементов матрицы плотности $\langle \psi_a | \hat{\rho}_{WP}(t) | \psi_b \rangle_{a \neq b}$. Важно, что при таком движении через определенное время система вернется в свое начальное состояние. Такое время называется временем полного возврата [67].

Реальные же системы со временем приходят к равновесному состоянию, и для учета этого эффекта необходимо рассматривать процессы диссипации [68, С. 5]. Так, если характерное время переноса по когерентному пути больше, чем время колебательной релаксации, то процесс переноса можно описывать с помощью теорий химической кинетики. В случае же, когда когерентный перенос происходит быстрее, чем колебательная релаксация, то в начальный промежуток времени можно пренебречь диссипативными процессами.

Наибольшую сложность представляют процессы переноса электрона, в которых скорости переноса и релаксации сопоставимы [69, С. 67]. Для описания динамики переноса в таких системах необходимо одновременно рассматривать процессы релаксации и сам процесс переноса, который сопряжен с движением волнового пакета. Такое рассмотрение возможно в рамках теории открытых квантовых систем, которая учитывает как диссипацию (открытые системы), так и когерентное движение.

2.3.2. Методы теории открытых квантовых систем. Теория Редфилда

Для описания диссипации энергии необходимо учитывать то, что этот процесс в итоге должен привести систему в её равновесное состояние, которое определяется как "статистическая смесь", соответствующая распределению Больцмана по энергии. Такое состояние системы невозможно описать с помощью волновой функции, вместо этого используют оператор плотности. Состояние, которое характеризуется волновой функцией $|\psi\rangle$, также может быть представлено с помощью оператора плотности $\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi|$.

Динамика матрицы плотности описывается квантовым уравнением Лиувилля, или уравнением Лиувилля-фон Неймана [66, С. 66]:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}(t) = [\hat{H}(t), \hat{\rho}(t)]$$
(2.8)

Это уравнение полностью аналогично уравнению Шредингера в случае, когда состояние системы характеризуется волновой функцией, но при этом позволяет описывать динамику некогерентных состояний, которые не могут быть представлены с помощью волновой функции.

Несложно показать, что если построить матрицу плотности в базисе собственных состояний оператора $\hat{H}(|\psi_a\rangle)$, то динамика элементов матрицы плотности определена частотами переходов в системе:

$$\langle \psi_a | \hat{\rho}(t) | \psi_b \rangle = \langle \psi_a | \hat{\rho}(0) | \psi_b \rangle \cdot \exp(i\omega_{ab}t)$$
(2.9)

Для того, чтобы определить среднее значение какой-либо физической величины A, которой соответствует оператор \hat{A} , необходимо взять след от произведения матриц операторов:

$$\langle A \rangle = \sum_{a} \langle a | \hat{A} \hat{\rho}(t) | a \rangle = \mathbf{Tr}(A \cdot \rho(t))$$
(2.10)

где $|a\rangle$ – любой полный базисный набор.

При описании диссипативных процессов всегда рассматривается некоторая наблюдаемая подсистема, динамика которой и представляет интерес [68, С. 7]. Эта система взаимодействует со своим окружением – термостатом, который и принимает (или наоборот предоставляет) избыточную энергию. В целом вся система, включающая и наблюдаемую подсистему, и термостат, описывается с помощью оператора плотности $\hat{\rho}$, а для определения состояния наблюдаемой подсистемы используется редуцированная матрица плотности:

$$\hat{\rho}_S(t) = \mathbf{Tr}_B \hat{\rho}(t) \tag{2.11}$$

где под \mathbf{Tr}_B подразумевается взятие следа по координатам, соответствующим термостату.

Обычно считается, что термостат по своему размеру значительно превышает наблюдаемую подсистему. Из-за этого процессы, происходящие внутри наблюдаемой подсистемы, слабо изменяют состояние термостата. Поэтому обычно предполагается, что он все время находится в равновесном состоянии, характеризующемся температурой *T* [66, C. 186]:

$$\hat{\rho}_B(t) = \mathbf{Tr}_S \hat{\rho} = \hat{\rho}_B(T) \tag{2.12}$$

Приближение о равновесности термостата сопряжено с другим приближением, согласно которому полный оператор плотности может быть представлен в виде прямого произведения:

$$\hat{\rho}(t) = \hat{\rho}_S(t) \otimes \hat{\rho}_B(T) \tag{2.13}$$

Стоит заметить, что в случае, когда матрица плотности термостата действительно соответствует равновесному распределению, такое представление является корректным. Но в ином случае это несправедливо. Так если построить матрицу плотности для двух объединенных систем A и B, которая соответствует волновой функции $|\Psi\rangle = 2^{-0.5} \cdot (|\psi_1^A\rangle \cdot |\psi_2^B\rangle + |\psi_2^A\rangle \cdot |\psi_1^B\rangle)$, то вероятность нахождения в состоянии $|\psi_1^A\rangle \cdot |\psi_1^B\rangle$ равна нулю, но матрице плотности, являющейся прямым произведением редуцированных матриц, соответствует вероятность $\frac{1}{4}$. Первым шагом к выводу уравнений, определяющих динамику в наблюдаемой подсистеме, является представление гамильтониана в виде суммы трех слагаемых:

$$\hat{H} = \hat{H}_S + \hat{H}_B + \hat{H}_{SB} \tag{2.14}$$

где \hat{H}_S – гамильтониан наблюдаемой подсистемы, \hat{H}_B – гамильтониан термостата, а слагаемое \hat{H}_{SB} определяет энергию их взаимодействия.

При рассмотрении динамики с таким гамильтонианом удобно использовать представление взаимодействия, согласно которому собственная динамика системы и термостата описывается с помощью оператора эволюции $\hat{U} = \exp(i\hat{H}^0 t/\hbar)$, где в невозмущенный гамильтониан включают гамильтонианы наблюдаемой подсистемы и термостата $\hat{H}^0 = \hat{H}_S + \hat{H}_B$.

В таком случае любой оператор, включая оператор плотности, необходимо преобразовать из шредингеровского представления:

$$\hat{A}_{I}(t) = \hat{U}(t)\hat{A}_{S}(t)\hat{U}^{\dagger}(t)$$
(2.15)

В представлении взаимодействия динамика оператора плотности определяется уравнением:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}_I(t) = [\hat{H}_{SB,I}(t), \hat{\rho}_I(t)]$$
(2.16)

где $\hat{H}_{SB,I}(t)$ – оператор энергии взаимодействия "система-термостат" в представлении взаимодействия.

Дальнейший вывод уравнений динамики требует корректного разбиения полного гамильтониана на составляющие в (2.14) для выполнения условия о том, что в первом порядке временной теории возмущения динамики, т.е. зависимости от времени, нет. Это условие касается и динамики наблюдаемой подсистемы, и термостата:

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}_{S,I}(t) = \mathbf{Tr}_B\big([\hat{H}_{SB,I}(t), \hat{\rho}_S(t) \otimes \hat{\rho}_B(T)]\big) = 0$$
(2.17)

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}_{B,I}(t) = \mathbf{Tr}_S\big([\hat{H}_{SB,I}(t), \hat{\rho}_S(t) \otimes \hat{\rho}_B(T)]\big) = 0$$
(2.18)

Это условие выполняется, когда оператор взаимодействия представляется в виде

$$\hat{H}_{SB} = \sum_{\alpha} \hat{F}_{\alpha} \cdot \hat{G}_{\alpha} \tag{2.19}$$

где операторы \hat{F}_{α} действуют на наблюдаемую подсистему, а операторы \hat{G}_{α} – на термостат, и при этом эти операторы удовлетворяют требованиям:

$$\mathbf{Tr}_B(\hat{\rho}_{B,I}(T)\hat{G}_{\alpha,I}) = 0 \tag{2.20}$$

$$\mathbf{Tr}_{S}(\hat{\rho}_{S,I}(t)\hat{F}_{\alpha,I}) = 0 \tag{2.21}$$

В случае, если хотя бы одно условие не выполнено, считается что разбиение (2.14) можно переопределить так, чтобы эти требования удовлетворить. Так, если не выполнено условие (2.20), то гамильтониан наблюдаемой подсистемы можно переопределить следующим образом:

$$\hat{H}_{S}^{new} = \hat{H}_{S} + \sum_{\alpha} \hat{F}_{\alpha} \cdot \mathbf{Tr}_{B} \big(\hat{G}_{\alpha} \hat{\rho}_{B}(T) \big)$$
(2.22)

а соответствующую сумму необходимо вычесть из оператора взаимодействия "система-термостат" \hat{H}_{SB} .

Случай, когда не выполнено условие (2.21), несколько сложнее, поскольку оператор плотности наблюдаемой подсистемы зависит от времени. Аналогичное преобразование гамильтониана термостата можно провести лишь в случае, когда для любых собственных состояний наблюдаемой подсистемы $|i\rangle$ и $|j\rangle$ выполняется условие:

$$\langle i|\hat{F}_{\alpha}|i\rangle = \langle j|\hat{F}_{\alpha}|j\rangle \tag{2.23}$$

Такое условие соответствует тому, что наблюдаемая подсистема одинаково взаимодействует с термостатом вне зависимости от того, в каком она находится состоянии. Если же это условие не выполняется, то "поле", создаваемое подсистемой при переходе из одного состояния в другое, меняется и термостат будет изменять свое состояние, при этом такое изменение может не давать обратного "отклика" на наблюдаемую подсистему. Это, в свою очередь, приведет к тому, что термостат выйдет из равновесного состояния, и для его описания потребуется матрица плотности, зависящая от времени. В силу того, что термостат является очень большой подсистемой, описание его динамики будет представлять собой крайне сложную с точки зрения вычислительных затрат задачу [69, С. 111].

Если же условия (2.20) и (2.21) выполнены, то в рамках первого порядка теории возмущения описать динамику с помощью обычного уравнения Лиувилля невозможно. Поэтому для описания динамики используется интегро-дифференциальная форма уравнения Лиувилля:

$$-\hbar^2 \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_{S,I}(t) = \int_0^t d\tau \cdot \mathbf{Tr}_B \Big[\hat{H}_{SB,I}(t), \left[\hat{H}_{SB,I}(\tau), \hat{\rho}_{S,I}(\tau) \otimes \hat{\rho}_B(T) \right] \Big]$$
(2.24)

в которой уже учтено, что условия (2.20) и (2.21) выполнены.

Подстановка \hat{H}_{SB} (2.19) в (2.24) приводит к уравнению:

$$-\hbar^{2}\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}_{S,I}(t) = \sum_{\alpha,\beta} \int_{0}^{t} d\tau \cdot \left\{ \hat{F}_{\alpha,I}(t)\hat{F}_{\beta,I}(\tau)\hat{\rho}_{S,I}(\tau) \times \mathbf{Tr}_{B}\left(\hat{G}_{\alpha,I}(t)\hat{G}_{\beta,I}(\tau)\hat{\rho}_{B}(T)\right) - -\hat{F}_{\alpha,I}(t)\hat{\rho}_{S,I}(\tau)\hat{F}_{\beta,I}(\tau) \times \mathbf{Tr}_{B}\left(\hat{G}_{\alpha,I}(t)\hat{\rho}_{B}(T)\hat{G}_{\beta,I}(\tau)\right) - -\hat{F}_{\beta,I}(\tau)\hat{\rho}_{S,I}(\tau)\hat{F}_{\alpha,I}(t) \times \mathbf{Tr}_{B}\left(\hat{G}_{\beta,I}(\tau)\hat{\rho}_{B}(T)\hat{G}_{\alpha,I}(t)\right) + +\hat{\rho}_{S,I}(\tau)\hat{F}_{\beta,I}(\tau)\hat{F}_{\alpha,I}(t) \times \mathbf{Tr}_{B}\left(\hat{\rho}_{B}(T)\hat{G}_{\beta,I}(\tau)\hat{G}_{\alpha,I}(t)\right) \right\}$$

$$(2.25)$$

Следы в этом уравнении называются *временными корреляционными функциями* термостата:

$$\langle G_{\alpha}(t)G_{\beta}(\tau)\rangle = \mathbf{Tr}_{B}\left(\hat{G}_{\alpha,I}(t)\hat{G}_{\beta,I}(\tau)\hat{\rho}_{B}(T)\right)$$
(2.26)

Учитывая выполнение условия (2.20), несложно показать, что они не равны нулю лишь при $\alpha = \beta$, и следовательно суммирование в (2.25) происходит лишь по α . Важным свойством корреляционных функций является то, что их значение определяется не двумя временными переменными, а лишь их разностью:

$$\langle G_{\alpha}(t)G_{\alpha}(\tau)\rangle = \mathbf{Tr}_{B} \left(\hat{G}_{\alpha,I}(t)\hat{G}_{\alpha,I}(\tau)\hat{\rho}_{B}(T) \right) =$$

$$= \mathbf{Tr}_{B} \left(\exp(i\hat{H}_{B}t/\hbar)\hat{G}_{\alpha}\exp(-i\hat{H}_{B}t/\hbar)\exp(i\hat{H}_{B}\tau/\hbar)\hat{G}_{\alpha}\exp(-i\hat{H}_{B}\tau/\hbar)\hat{\rho}_{B}(T) \right) =$$

$$= \mathbf{Tr}_{B} \left(\exp(i\hat{H}_{B}(t-\tau)/\hbar)\hat{G}_{\alpha}\exp(-i\hat{H}_{B}(t-\tau)/\hbar)\hat{G}_{\alpha}\hat{\rho}_{B}(T) \right) =$$

$$= \langle G_{\alpha}(t-\tau)G_{\alpha}(0)\rangle$$

$$(2.27)$$

Следующим важным приближением является предположение о том, что временные корреляционные функции очень быстро убывают с ростом разности $t - \tau$. Это обусловлено тем, что термостат является очень большим и эффекты, вызванные в нем взаимодействием с системой, быстро затухают. Можно ввести понятие корреляционного времени, характеризующего скорость такого затухания, и предположить, что это время значительно меньше характерного времени рассматриваемого процесса. Это приводит к тому, что в интеграле в (2.25) проводится замена $\hat{\rho}_{S,I}(\tau)$ на $\hat{\rho}_{S,I}(t)$. А после этого верхний предел устремляется к бесконечности.

Замена $\hat{\rho}_{S,I}(\tau)$ на $\hat{\rho}_{S,I}(t)$ означает, что динамика процесса релаксации определяется мгновенным состоянием наблюдаемой подсистемы. Процессы, в которых динамика не зависит от предыстории системы, называют **марковскими**, и поэтому замену $\hat{\rho}_{S,I}(\tau)$ на $\hat{\rho}_{S,I}(t)$ именуют марковским приближением.

Следует заметить, что в таком приближении динамика релаксации оказывается обусловленной дисперсией величин G_{α} , что согласуется с флуктуационно-диссипационной теоремой [69, C. 127] [68, C. 122].

Используя марковское приближение, можно преобразовать уравнение (2.25) к виду:

$$-\hbar^{2}\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}_{S,I}(t) = \sum_{\alpha} \int_{0}^{\infty} d\tau \cdot \left\{ \hat{F}_{\alpha,I}(t)\hat{F}_{\alpha,I}(\tau)\hat{\rho}_{S,I}(t) \times \mathbf{Tr}_{B}\left(\hat{G}_{\alpha,I}(t)\hat{G}_{\alpha,I}(\tau)\hat{\rho}_{B}(T)\right) - -\hat{F}_{\alpha,I}(t)\hat{\rho}_{S,I}(t)\hat{F}_{\alpha,I}(\tau) \times \mathbf{Tr}_{B}\left(\hat{G}_{\alpha,I}(t)\hat{\rho}_{B}(T)\hat{G}_{\alpha,I}(\tau)\right) - -\hat{F}_{\alpha,I}(\tau)\hat{\rho}_{S,I}(t)\hat{F}_{\alpha,I}(t) \times \mathbf{Tr}_{B}\left(\hat{G}_{\alpha,I}(\tau)\hat{\rho}_{B}(T)\hat{G}_{\alpha,I}(\tau)\right) + +\hat{\rho}_{S,I}(t)\hat{F}_{\alpha,I}(\tau)\hat{F}_{\alpha,I}(t) \times \mathbf{Tr}_{B}\left(\hat{\rho}_{B}(T)\hat{G}_{\alpha,I}(\tau)\hat{G}_{\alpha,I}(t)\right) \right\}$$

$$(2.28)$$

Такое уравнение называется уравнением Редфилда, в матричной форме оно может быть

представлено в виде:

$$-\hbar^{2} \frac{\partial}{\partial t} \langle m' | \hat{\rho}_{S,I} | m \rangle(t) = \sum_{n,n'} \langle n' | \hat{\rho}_{S,I} | n \rangle(t) \cdot \left\{ -\sum_{k} \delta_{mn} \Gamma^{+}_{m'kkn'} + \Gamma^{+}_{nmm'n'} + \Gamma^{-}_{nmm'n'} - \sum_{k} \delta_{n'm'} \Gamma^{-}_{nkkm} \right\} \cdot \exp\left(i(\omega_{m'n'} + \omega_{mn})t\right) =$$

$$= \sum_{n,n'} R_{m,m',n,n'} \cdot \langle n' | \hat{\rho}_{S,I} | n \rangle(t)$$

$$(2.29)$$

где с учетом замены $t' = t - \tau$ введены обозначения:

$$\Gamma_{mkln}^{+} = -\frac{1}{\hbar^2} \sum_{\alpha} \langle m | \hat{F}_{\alpha} | k \rangle \langle l | \hat{F}_{\alpha} | n \rangle \int_{0}^{\infty} dt' \exp(-i\omega_{ln}t') \langle G_{\alpha}(t') G_{\alpha}(0) \rangle$$
(2.30)

$$\Gamma_{mkln}^{-} = -\frac{1}{\hbar^2} \sum_{\alpha} \langle m | \hat{F}_{\alpha} | k \rangle \langle l | \hat{F}_{\alpha} | n \rangle \int_{0}^{\infty} dt' \exp(-i\omega_{mk}t') \langle G_{\alpha}(0) G_{\alpha}(t') \rangle$$
(2.31)

Зачастую при рассмотрении динамики гамильтониан термостата представляют в виде суммы гамильтонианов гармонических осцилляторов, каждый из которых описывает нормальную моду с частотой ω_{α} :

$$\hat{H}_B = \sum_{\alpha} \hbar \omega_{\alpha} \cdot \left(\hat{a}^+_{\alpha} \hat{a}^-_{\alpha} + \frac{1}{2} \right)$$
(2.32)

где операторы \hat{a}^+_{α} и \hat{a}^-_{α} – операторы повышения и понижения, действующие на α моду термостата.

В таком случае часто используется гамильтониан взаимодействия следующего вида:

$$\hat{H}_{SB} = \sum_{\alpha} g_{\alpha} \cdot \hat{F} \cdot (\hat{a}^+_{\alpha} + \hat{a}^-_{\alpha})$$
(2.33)

где суммирование происходит по всем колебаниям термостата, а сумма операторов \hat{a}^+_{α} и \hat{a}^-_{α} пропорциональна оператору сдвига вдоль соответствующей колебательной координаты:

$$\hat{x}_{\alpha} = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\alpha}m_{\alpha}}} \cdot \left(\hat{a}_{\alpha}^{+} + \hat{a}_{\alpha}^{-}\right) \tag{2.34}$$

При этом оператор \hat{F} , действующий на наблюдаемую подсистему, одинаков для всех α , а параметры g_{α} характеризуют интенсивность взаимодействия наблюдаемой подсистемы с соответствующей модой термостата. Эти параметры можно представить в виде так называемой спектральной функции [68, C. 24]:

$$J(\omega) = 2\pi \sum_{\alpha} g_{\alpha}^2 \cdot \delta(\omega - \omega_{\alpha})$$
(2.35)

Обычно считается, что количество мод термостата очень велико из-за его размера, и, сле-

довательно, частоты этих мод распределены квазинепрерывно. Поэтому спектральную функцию обычно представляют в виде некоторой гладкой функции, например $J(\omega) = \eta \omega^s \exp(-\frac{\omega}{\omega_c})$ (при s = 1 это омическая спектральная функция) или $J(\omega) = M\gamma \omega/[1 + \omega^2/\omega_D^2]$ [68, C. 25].

Использование такого представления термостата и спектральной функции приводит к тому, что динамика будет определяться следующими временными корреляционными функциями:

$$\langle a_{\alpha}^{+}(t)a_{\alpha}^{-}(0)\rangle = n(\omega_{\alpha}) \cdot g_{\alpha}^{2} \cdot \exp(i\omega_{\alpha}t) \langle a_{\alpha}^{+}(0)a_{\alpha}^{-}(t)\rangle = n(\omega_{\alpha}) \cdot g_{\alpha}^{2} \cdot \exp(-i\omega_{\alpha}t) \langle a_{\alpha}^{-}(t)a_{\alpha}^{+}(0)\rangle = (n(\omega_{\alpha}) + 1) \cdot g_{\alpha}^{2} \cdot \exp(-i\omega_{\alpha}t) \langle a_{\alpha}^{-}(0)a_{\alpha}^{+}(t)\rangle = (n(\omega_{\alpha}) + 1) \cdot g_{\alpha}^{2} \cdot \exp(i\omega_{\alpha}t)$$

$$(2.36)$$

где $n(\omega_{\alpha}) = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_{\alpha}}{k_{B}T} - 1\right)}$ – среднее колебательное квантовое число моды.

Учитывая предположение о квазинепрерывности распределения частот термостата, можно при подстановке корреляционных функций (2.36) в уравнение динамики (2.28) заменить суммирование по модам на интегрирование по частотам, например:

$$\Gamma_{mkln}^{+} = -\frac{1}{\hbar^{2}} \sum_{\alpha} \langle m | \hat{F} | k \rangle \langle l | \hat{F} | n \rangle \int_{0}^{\infty} dt' \cdot \exp(-i\omega_{ln}t') \cdot g_{\alpha}^{2} \cdot \langle a_{\alpha}^{+}(t')a_{\alpha}^{-}(0) \rangle = \\
= -\frac{1}{\hbar^{2}} \langle m | \hat{F} | k \rangle \langle l | \hat{F} | n \rangle \int_{0}^{\infty} d\omega \int_{0}^{\infty} dt' \cdot (2\pi)^{-1} \exp\left(-i(\omega_{ln} - \omega)t'\right) \cdot J(\omega) \cdot n(\omega) = \\
= -\frac{1}{\hbar^{2}} \langle m | \hat{F} | k \rangle \langle l | \hat{F} | n \rangle \int_{0}^{\infty} d\omega \cdot \delta(\omega_{ln} - \omega) \cdot J(\omega) \cdot n(\omega) = \\
= -\frac{1}{\hbar^{2}} \langle m | \hat{F} | k \rangle \langle l | \hat{F} | n \rangle \cdot J(\omega_{ln}) \cdot n(\omega_{ln})$$
(2.37)

2.3.3. Применение теории Редфилда для описания первичных стадий переноса электрона в фотосинтетическом реакционном центре *Rh. sphaeroides*

В силу того, что в рамках теории Редфилда возможно описание квантовых процессов, сопровождающихся релаксацией, именно её было предложено использовать для моделирования первичного переноса электрона [70–72]. Так, согласно интерпретации осцилляций в фемтосекундных зависимостях, основой моделирования является предположение об образовании колебательного волнового пакета и его дальнейшем движении вдоль одной или нескольких мод – "координат реакции". Именно такое движение рассматривается внутри наблюдаемой подсистемы, которая описывается с помощью гамильтониана:

$$\hat{H}_{S} = |P^{*}\rangle \Big(\hat{H}_{P^{*}} + \varepsilon_{P^{*}}\Big) \langle P^{*}| + |P^{+}B^{-}\rangle \Big(\hat{H}_{P^{+}B^{-}} + \varepsilon_{P^{+}B^{-}}\Big) \langle P^{+}B^{-}| + V_{12} \cdot \Big(|P^{*}\rangle \langle P^{+}B^{-}| + |P^{+}B^{-}\rangle \langle P^{*}|\Big)$$

$$(2.38)$$

где операторы \hat{H}_{P^*} и $\hat{H}_{P^+B^-}$ – колебательные гамильтонианы диабатических состояний P^* и P^+B^- , имеющих электронные энергии ε_{P^*} и $\varepsilon_{P^+B^-}$, а последнее слагаемое определяет их неадиабатическое взаимодействие. \hat{H}_{P^*} и $\hat{H}_{P^+B^-}$ характеризуются частотами колебательных мод и разностью положения их минимумов $\Delta \vec{R}$. Неадиабатическое взаимодействие обычно считается независимым от координаты и характеризуется энергией V_{12} .

Начальное состояние наблюдаемой подсистемы описывается с помощью волнового пакета, который центрирован в точке \vec{R}_0 . На рисунке 2.18 схематически изображены сечения ППЭ состояний P^* и P^+B^- вдоль одной координаты реакции.



Рисунок 2.18. Схематическое изображение сечения ППЭ состояний P^* и P^+B^- вдоль "координаты реакции" и параметров гамильтониана наблюдаемой подсистемы

При релаксации в такой системе происходят переходы между электронно-колебательными состояниями, сопровождающиеся выделением энергии. В силу того, что энергия выделяется квантованно и разница энергий между электронно-колебательными состояниями невелика (не более сотен см⁻¹), термостат должен иметь частоты, сопоставимые с этой разницей энергий. Такие частоты соответствуют колебаниям белка, тогда как частоты его электронных переходов значительно выше и имеют порядок десятков тысяч см⁻¹. Поэтому термостат можно рассматривать как набор гармонических осцилляторов, отвечающих нормальным модам колебаний белкового окружения, которое находится в основном электронном состоянии. Тогда:

$$\hat{H}_B = \sum_{\alpha} \hbar \omega_{\alpha} (\hat{a}^+_{\alpha} \hat{a}^-_{\alpha} + \frac{1}{2})$$
(2.39)

При релаксации происходят переходы между электронно-колебательными состояниями. Обычно предполагается, что в ходе релаксации не происходит изменение электронных состояний наблюдаемой подсистемы. Т.е. перенос электрона происходит в рамках собственной динамики наблюдаемой подсистемы, а релаксация лишь "фиксирует" конечное состояние, или, другими словами, отвечает за трение при движении волнового пакета. Для описания такого процесса используется оператор взаимодействия следующего вида:

$$\hat{H}_{SB} = \sum_{\alpha} g_{\alpha} \cdot (\hat{b}^{+} + \hat{b}^{-}) \cdot (\hat{a}^{+}_{\alpha} + \hat{a}^{-}_{\alpha})$$
(2.40)

где операторы \hat{b}^+ и \hat{b}^- - операторы повышения и понижения, действующие на колебательные состояния наблюдаемой подсистемы, \hat{a}^+_{α} и \hat{a}^-_{α} – операторы повышения и понижения, действующие на α -ую моду белка (термостата), а параметры g_{α} определяют интенсивность такого "фонон-фононного" взаимодействия, и могут быть представлены в виде спектральной функции (2.35).

Использование такого подхода с рассмотрением двух "координат реакции" с частотами 130 и 32 см⁻¹ [72] позволило с достаточно хорошей точностью описать динамику переноса электрона. Были воспроизведены осцилляции и в поглощении при 1020 нм, и в интенсивности вынужденного излучения при 900 и 935 нм (Рисунок 2.19).



Рисунок 2.19. Сравнение результата моделирования и экспериментальных данных о переносе электрона [72]

Такое моделирование, несмотря на хорошее согласие с экспериментом, имеет ряд недостатков. Параметры модели были подобраны так, чтобы воспроизвести экспериментальные данные. При этом количество этих параметров достаточно велико, а явной их связи со структурой РЦ нет. Получается, что для воспроизведения зависимостей, характеризующихся небольшим количеством параметров (частотами осцилляций в фемтосекундных зависимостях, их амплитудами и монотонной составляющей роста заселенности состояния с перенесенным электроном), было использовано значительно больше эмпирических параметров.

Стоит особо отметить, что в модели была использована гладкая спектральная функция. Белок же является достаточно специфичной средой, и спектральная функция его взаимо-
действия с наблюдаемой подсистемой может иметь довольно сложную форму.

Таким образом, подобное моделирование [72] не имеет предсказательной силы и не может учесть особенности процесса и специфику белкового окружения, которое в значимой степени влияет на перенос электрона.

Для описания специфики белкового окружения был предложен метод расчета спектральной функции, исходя из его нормальных мод [73]. С использованием этого метода для каждой из ветвей переноса электрона были рассчитаны низкочастотные области спектральных функций взаимодействия моды с частотой 32 см⁻¹, отвечающей за вращение воды, с колебаниями белка (рисунок 2.20).



Рисунок 2.20. Спектральные функции взаимодействия белка с модой вращения молекул воды для различных ветвей переноса [73]

Сравнивая спектральные функции для различных ветвей переноса, можно увидеть, что в случае ветви В скорость релаксации значительно выше, и следовательно перед тем, как система достигнет области пересечения ППЭ, такое движение уже будет сильно "заторможено", поэтому вероятность переноса по этой ветви мала [73]. Видно также, что спектральные функции имеют сложную форму, поэтому их нельзя представить в виде гладкой функции с одним или двумя параметрами.

Особо стоит отметить, что вопрос применимости теории Редфилда для описания столь быстрого процесса в сильно неоднородном окружении не был изучен. В частности, применимость марковского приближения достаточно спорна, поскольку корреляционное время термостата может быть не нулевым, а сопоставимым с временем колебаний белка, а значит и с периодом осцилляций в фемтосекундных зависимостях. Следовательно, для описания начального промежутка времени, где наблюдаются осцилляции, использование марковского приближения может быть неправомерным. На данный момент процесс первичного переноса электрона в пурпурных бактериях подробно изучен с помощью экспериментальных методов. Многочисленные экспериментальные данные указывают на то, что этот процесс сильно зависит от белкового окружения молекул хромофоров, участвующих в переносе. Во многом перенос электрона можно назвать даже обусловленным участием белка в нем. Так, согласно проведенному нами моделированию переноса в рамках модельной системы, было показано, что скорость переноса в значимой степени зависит от скорости релаксации колебательного волнового пакета [74]. Но несмотря на подробное экспериментальное описание процесса, теоретического объяснения всей его специфики на данный момент не представлено. Имеющиеся в литературе результаты моделирования основаны на использовании многочисленных эмпирических параметров, что в свою очередь обесценивает эти результаты, поскольку такое моделирование не объясняет специфику процесса и не имеет какой-либо предсказательной силы. Более того, предложенные результаты моделирования основаны на использовании теории, применимость которой для описания столь быстрого процесса достаточно спорна.

Именно поэтому актуальной задачей в изучении переноса электрона остается теоретическое моделирование динамики, которое способно объяснить всю специфику этого процесса, а также четко прояснить роль белкового окружения. Такое моделирование должно быть основано на теории, которая надежно применима для описания быстрых процессов. Параметры теории должны иметь прямую связь со структурой РЦ, т.е. быть получены с помощью неэмпирических методов. Именно это и является основной целью данной работы.

3. Модель переноса электрона

Для проведения неэмпирического моделирования процесса переноса электрона в рамках модели, изложенной в параграфе 2.2.4, необходимо определить достаточно большой набор параметров, а для этого надо знать направление движения волнового пакета – "координату реакции". Именно поэтому первым шагом работы являлось определение этого направления.

3.1. Определение "координаты реакции" первичного переноса электрона

Согласно модели, изложенной в параграфе 2.2.4, при фотовозбуждении РЦ система переходит в электронное состояние возбужденной специальной пары, и далее из-за различия положений минимумов ППЭ этого и основного состояния начинается движение ядер. Оно может происходить вдоль разных координат, в том числе и тех, которые не связаны с переносом электрона. В общем случае движение должно происходить вдоль градиента энергии возбужденной специальной пары по координатам ядер системы, который можно определить с помощью квантовохимических расчетов. Вклад в этот градиент составляющей от "координаты реакции" должен быть достаточно велик, поскольку для проявления осцилляций в фемтосекундных зависимостях соответствующая мода должна быть сильно возбуждена.

Согласно предположениям, изложенным на момент проведения данного этапа расчета [57, 58], в качестве такой координаты могут выступать движения молекул бактериохлорофиллов, участвующих в процессе первичного переноса. Поэтому именно эти молекулы и их ближайшее окружение должны быть внесены в расчет. Такая расчетная система оказывается достаточно большой, что в значительной степени ограничивает выбор конкретного квантовохимического метода расчета. С учетом необходимости описания возбужденного электронного состояния и из-за большой размерности атомного базиса выбор ограничен методами CIS, TD-DFT и CASSCF. Первые два метода по своему построению не способны достаточно качественно описать возбужденное состояние специальной пары, поскольку оно может характеризоваться волновой функцией, составленной из слейтеровских детерминантов, отвечающих не только однократным возбуждениям. Поэтому для расчета градиента энергии состояния возбужденной специальной пары был выбран метод CASSCF.

Для проведения расчета, во-первых, необходимо определить атомную структуру системы хромофоров РЦ, соответствующую минимуму ППЭ основного состояния. В силу того, что РЦ является крупной белковой молекулой, прямой квантовохимический расчет представляется крайне сложной задачей (но решаемой [75]).

Первым этапом являлась оптимизация с помощью комбинированного метода квантовой и молекулярной механики KM/MM. В качестве начальной была взята структура РЦ из базы данных PDB (ID 1K6L, разрешение 3.1 Å) [18]. В квантовохимическую подсистему были внесены молекулы бактериохлорофилла, участвующие в переносе электрона, и их ближайшее белковое окружение, образующее связи с ними (остатки гистидина и молекула воды). Для описания связей С-С, разорванных при разбиении РЦ на подсистемы, атомы углерода, не включенные в квантовохимическую подсистему, были заменены linker-атомами водорода: фитольные фрагменты бактериохлорофиллов не были внесены в расчет и были заменены на метоксильные группы, а остатки гистидина в расчете были представлены как молекулы имидазола. На рисунке 3.1 изображены молекулы, включенные в квантовохимическую подсистему.



Рисунок 3.1. Система молекул, включенная в квантовохимическую часть при оптимизации с помощью KM/MM подхода. Изображение построено с помощью программы PyMOL на основе структуры из базы данных PDB (ID 1K6L)

КМ/ММ оптимизация проводилась с помощью программы NWChem [76]. Для описания квантовохимической подсистемы был использован метод DFT с обменно-корреляционным функционалом B3LYP [77,78] в базисе 6-31G. Для описания молекулярно-механической подсистемы использовалось силовое поле AMBER для белковой части [79]. Для молекул, силовые поля которых не представлены в стандартных наборах (бактериохлорофилл, бактериофеофитин, убихинон), параметры были выбраны по аналогии согласно типам атомов, связей и т.д. из силового поля AMBER.

В силу небольшого различия описания основного состояния с помощью метода DFT и метода CASSCF, с помощью которого далее рассчитывался градиент энергии состояния возбужденной специально пары, после KM/MM оптимизации была проведена оптимизация геометрии квантовохимической подсистемы уже с помощью метода CASSCF. Данный этап был проведен с использованием программы Firefly (v.8.0) [80], частично основанной на коде GAMESS (US) [81]. На этом этапе оптимизации активное пространство и атомный базис для согласованности были выбраны такими же, как и в последующем расчете градиента энер-

гии. В активное пространство метода CASSCF были включены по одной B3MO и по одной HCMO для каждой молекулы бактериохлорофилла. Такое активное пространство является достаточным для дальнейшего описания возбужденного состояния специальной пары. Для описания возбужденных состояний атомный базис необходимо расширить, но из-за размера системы значительное его расширение невозможно. Поэтому был выбран базис cc-pVDZ, с помощью которого возможно более точное описание, но использование которого не увеличивает критично время расчета. В усреднение одноэлектронной матрицы плотности в рамках метода CASSCF на этапе оптимизации было внесено только основное состояние (state specific, SS-CASSCF).

В целом, полученная геометрия РЦ незначительно отличается от начальной структуры из базы данных PDB (среднеквадратичное отклонение RMSD тяжелых атомов составило 0.209Å). Наибольшие отличия структур находятся в системе хромофоров и их ближайшем белковом окружении. Так, в результате оптимизации произошли незначительные повороты ацетильных групп молекул бактериохлорофиллов, образующих специальную пару. При этом они незначительно вышли из плоскости, образованной кольцом. Также произошли повороты имидазольных колец гистидинов, координирующих атомы магния. Кроме этого в ходе оптимизации произошло искажение плоскостей бактериохлорофиллов, образующих специальную пару.

В полученной геометрии были рассчитаны энергии возбужденных электронных состояний. В схему усреднения матрицы плотности в рамках метода CASSCF были включены основное и интересующие возбужденные состояния (SA-CASSCF). В общем случае для высокоточного описания энергий возбуждения с помощью метода CASSCF в активное пространство необходимо включать достаточно большое количество орбиталей, что технически невозможно реализовать для таких крупных систем, как изучаемая. В данной работе энергии возбуждения были уточнены по теории возмущения с помощью метода XMCQDPT [82].

В рамках этого метода рассматриваются детерминанты, в которых возможны возбуждения занятых орбиталей на вакантные, которые не включены в активное пространство метода CASSCF. Из-за большого размера системы учет всех таких детерминантов невозможен, но их количество можно ограничить, рассматривая не все занятые орбитали. В данной работе при расчетах учитывались только занятые π -орбитали бактериохлорофиллов, а поскольку количество вакантных орбиталей не влияет на скорость расчета, они были учтены все.

В итоге были рассчитаны три энергии возбуждения: 1.394, 1.408 и 1.589 эВ (соответствующие длины волн равны 890, 881 и 780 нм). Отметим, что увеличение активного пространства метода CASSCF (и XMCQDPT соответственно) за счет включения трех дополнительных занятых или трех вакантных орбиталей изменяет полученные энергии незначительно. Первая энергия соответствует переходу из основного состояния в состояние возбужденной специально пары. Вторая и третья энергии возбуждения соответствуют переходам, которые можно охарактеризовать как возбуждения мономерного бактериохлорофилла, сопровождающиеся изменением электронной структуры специальной пары. В первом случае изменения в большей степени происходят на молекуле P_B , а во втором – на P_A . При этом переход во второе

возбужденное состояние $(P_B B_A)^*$ имеет очень малый дипольный момент, и, следовательно, не проявляется в спектре поглощения. Длины волн 890 и 780 нм хорошо согласуются с экспериментальными [3].

Стоит заметить, что влияние белкового окружения на рассчитанные величины мало. Для его учета были рассчитаны энергии взаимодействия системы хромофоров в заданном электронном состоянии с атомами белка. Для расчета были использованы эффективные заряды: для белка – из силового поля AMBER, для хромофоров – малликеновские или левдиновские заряды. Оказалось, что поправки, полученные с помощью малликеновских и левдиновских зарядов, практически не отличаются. Добавив соответствующие разности энергий взаимодействия с белком к энергиям возбуждения, мы получили следующие длины волн переходов: 905, 887 и 785 нм. Такое малое влияние белка объясняется тем, что зарядовые распределения для основного и рассмотренных возбужденных состояний практически одинаковые.

Также в полученной геометрии была определена энергия состояния с перенесенным электроном. В общем случае такая задача является более сложной по причине того, что в рамках метода XMCQDPT необходимо с помощью метода CASSCF определить набор орбиталей, который с одинаковой точностью бы описывал как основное, так и состояние с перенесенным электроном. Последнее, в отличие от возбужденных состояний, значительно отличается от основного даже зарядовым распределением. В данной работе разность энергий основного состояния и состояния с перенесенным электроном была определена с помощью метода XMCQDPT на основе орбиталей, полученных с помощью метода SS-CASSCF, где одноэлектронная матрица плотности соответствовала состоянию с перенесенным электроном. В результате была получена энергия перехода из основного состояния 2,06 эВ, которая значительно превышает данные из литературы (1,325 эВ). Учет взаимодействия с белком в значительной степени понижает эту энергию, которая становится равной 1,30 эВ. Таким образом, разница энергий между состояниями возбужденной специальной пары и состояния с перенесенным электроном составляет 584 см⁻¹ и очень хорошо согласуется с величиной 550 см⁻¹ [55]. Такое сильное влияние белка указывает на то, что для описания состояния с перенесенным электроном белок необходимо учитывать в расчете явно.

В итоге, хорошее согласие рассчитанных энергий возбуждения позволяет с достаточной уверенностью говорить о том, что использование метода CASSCF для определения искомого градиента энергии возбужденного состояния специальной пары по координатам атомов оправдано.

В полученной геометрии был проведен расчет этого градиента и оказалось, что он направлен в большей степени вдоль мод, отвечающих внутриплоскостным колебаниям бактериохлорофиллов. А его проекция на моды внеплоскостных колебаний и колебаний ацетильных групп очень мала. Это означает, что при фотовозбуждении реакционного центра возможно образование колебательного волнового пакета, но его движение будет происходить вдоль мод, отвечающих внутриплоскостным колебаниям бактериохлорофиллов. Такие моды имеют частоты, превышающие 260 см⁻¹ [58], и следовательно, если бы такое движение модулировало перенос электрона, то в фемтосекундных спектрах имелись бы осцилляции с частотами намного больше 130 см⁻¹.

Этот результат свидетельствует о том, что при фотовозбуждении РЦ в рамках системы хромофоров не происходит образование волнового пакета, движение которого могло бы обуславливать наблюдаемые в эксперименте осцилляции с частотой 130 см⁻¹. Отсюда следует, что для проведения неэмпирического моделирования динамики переноса и для объяснения указанных осцилляций необходимо использовать принципиально другую модель.

3.2. Электронная модель переноса электрона

Поскольку проведенный расчет указывает на то, что при фотовозбуждении в рамках системы хромофоров не образуется волновой пакет, движение которого происходит вдоль моды с частотой 130 см⁻¹, причина наблюдающихся в экспериментах осцилляций должна быть иной, а сам процесс переноса электрона обусловлен другой движущей силой.

Стоит заметить, что согласно проведенному расчету, состояние с перенесенным электроном находится незначительно ниже по энергии, чем состояние возбужденной специальной пары, а разность их энергий близка к экспериментальной. Это указывает на то, что в ходе движений системы хромофоров после их фотовозбуждения разность энергий этих состояний меняется незначительно. В силу того, что направление движения системы хромофоров в большей степени соответствует внутриплоскостным колебаниям, частота которых достаточно велика (около полутора тысяч см⁻¹), можно предположить что величина сдвигов будет невелика, и в расчете динамики ей можно пренебречь.

Исходя из этого, мы предложили модель, в которой перенос электрона в системе бактериохлорофиллов в РЦ можно рассматривать как переход между их электронными состояниями, не сопровождающийся движением ядер хромофоров. Движущей силой такого перехода является взаимодействие хромофоров с белковым окружением, которое и поглощает высвобождающуюся энергию. Другими словами, такой переход является диссипативным.

Принципиально важно то, что эта модель позволяет описать осцилляции, наблюдающиеся в фемтосекундных спектрах. Для этого необходимо учесть немарковские эффекты в динамике, подробное обсуждение которых приведено в разделе 3.3.

Первым шагом для вывода уравнений динамики является определение гамильтонианов наблюдаемой подсистемы и термостата. Выделяющйеся в ходе динамики энергии недостаточно для электронного возбуждения белка, поэтому гамильтониан термостата представляется как сумма гамильтонианов гармонических осцилляторов, отвечающих нормальным модам белка:

$$\hat{H}_B = \sum_{\alpha} \hbar \omega_{\alpha} \cdot \left(\hat{a}^+_{\alpha} \hat{a}^-_{\alpha} + \frac{1}{2} \right) \tag{3.1}$$

где суммирование происходит по модам с частотами ω_{α} , а операторы \hat{a}^+_{α} и \hat{a}^-_{α} – операторы повышения и понижения, действующие на колебательные состояния соответствующих мод.

В силу того, что в наблюдаемой подсистеме рассматриваются только электронные переходы, её гамильтониан имеет диагональный вид в базисе электронных состояний $|S\rangle$ с энергиям E_S :

$$\hat{H}_S = \sum_S |S\rangle E_S \langle S| \tag{3.2}$$

Энергия взаимодействия хромофоров с белковым окружением в общем случае определяется суммой энергий взаимодействия ядер и электронов хромофоров с ядрами и электронами белка. В случае, когда белок описывается с помощью метода молекулярной механики, искомое взаимодействие можно описать как взаимодействие с атомами белка, имеющими некоторые эффективные заряды. В рамках допущения о малости амплитуды колебаний атомов белка, взаимодействие можно описать в рамках линейного приближения по смещениям атомов белка:

$$\hat{H}_{SB} = \sum_{b \in prot} \left[\hat{H}_{SB}^{b}(\vec{R}_{b,0}) + (\vec{R}_{b} - \vec{R}_{b,0}) \cdot \frac{\partial H_{SB}^{b}}{\partial \vec{R}_{b}} \right]$$
(3.3)

где оператор \hat{H}_{SB}^{b} определяет энергию взаимодействия системы хромофоров с *b*-м атомом белка, имеющим координату \vec{R}_{b} и равновесное положение $\vec{R}_{b,0}$.

Первые слагаемые в этой формуле определяют энергию взаимодействия наблюдаемой подсистемы с белком, находящимся в равновесном положении. Этот вклад необходимо внести в гамильтониан наблюдаемой подсистемы, а в случае, если энергии электронных состояний были рассчитаны с учетом взаимодействия с белком, он уже внесен в этот гамильтониан.

Операторы \hat{H}^b_{SB} могут быть представлены в следующем виде:

$$\hat{H}_{SB}^{b} = -\sum_{a \in el} \frac{e \cdot z_{b}}{|\vec{r}_{a} - \vec{R}_{b}|} + \sum_{A \in nuc} \frac{z_{A} \cdot z_{b}}{|\vec{r}_{A} - \vec{R}_{b}|}$$
(3.4)

где первое суммирование происходит по электронам наблюдаемой подсистемы с координатами $\vec{r_a}$, второе – по ядрам этой же подсистемы с координатами $\vec{r_A}$ и зарядами z_A , а z_b – эффективный заряд *b*-го атома белка.

Для описания процесса переноса необходимо в первую очередь знание недиагональной части оператора взаимодействия $\langle P^* | \hat{H}_{SB} | P^+ B^- \rangle$. В силу того, что волновые функции электронных состояний ортогональны, во взаимодействии (3.4) матричный элемент второй суммы зануляется, и соответствующая часть будет иметь смысл взаимодействия переходной электронной плотности с атомом белка.

В итоге, интересующие нас элементы оператора взаимодействия в линейной по смещениям

белка форме имеют вид:

$$\langle P^* | \hat{H}_{SB} | P^+ B^- \rangle = -\sum_{b \in prot} \Delta \vec{R}_b \cdot \langle P^* | \frac{\partial}{\partial \vec{R}_b} \Big(\sum_{a \in el} \frac{e \cdot z_b}{|\vec{r}_a - \vec{R}_b|} \Big) \Big|_{\vec{R}_b = \vec{R}_{b,0}} | P^+ B^- \rangle$$
(3.5)

Зная форму нормальных мод колебаний белка, оператор взаимодействия можно привести к форме:

$$\hat{H}_{SB} = \sum_{\alpha} \hat{g}_{\alpha} \cdot (\hat{a}_{\alpha}^{+} + \hat{a}_{\alpha}^{-}) \tag{3.6}$$

где сумма операторов повышения и понижения пропорциональна оператору сдвига вдоль α -ой моды, а операторы \hat{g}_{α} определяют интенсивность взаимодействия наблюдаемой подсистемы с этой колебательной модой белка. Недиагональные элементы этих операторов можно определить, зная матрицу перехода из декартовых координат атомов белка в координаты нормальных мод, их частоты ω_{α} и приведенные массы m_{α} , следующим образом:

$$\langle P^* | \hat{g}_{\alpha} | P^+ B^- \rangle = -\sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{\alpha}m_{\alpha}}} \sum_{\substack{b \in prot\\\beta=x,y,z}} A_{b\beta,\alpha} \langle P^* | \frac{\partial}{\partial R_{b,\beta}} \Big(\sum_{a \in el} \frac{e \cdot z_b}{|\vec{r}_a - \vec{R}_b|} \Big) \Big|_{\vec{R}_b = \vec{R}_{b,0}} |P^+ B^- \rangle$$
(3.7)

Эти элементы можно представить в виде спектральной функции:

$$J_{P^*,P^+B^-}(\omega) = 2\pi \sum_{\alpha} \langle P^* | \hat{g}_{\alpha} | P^+B^- \rangle^2 \cdot \delta(\omega - \omega_{\alpha})$$
(3.8)

При этом стоит заметить, что если такая спектральная функция и представима в виде гладкой функции, то при больших частотах она имеет асимптотику $1/\omega$. Из обычно используемых модельных спектральных функций этому условию удовлетворяет функция вида $A \cdot \omega/[B^2 + \omega^2]$.

3.3. Немарковость процесса переноса

При описании динамики переноса электрона в рамках предложенной модели с помощью теории Редфилда в зависимостях заселенностей состояний подсистемы хромофоров не будет наблюдаться осцилляций, поскольку все собственные значения тензора Редфилда $(R_{m,n,k,l})$ действительны, а колебательных движений в системе хромофоров, которые приводили бы к переносу электрона, нет.

С другой стороны процесс переноса в данной модели является по своей сути процессом релаксации, а его время согласно экспериментальным данным оказывается малым и сопоставимым с характерным временем колебаний атомов белка-термостата, что заставляет усомниться в применимости марковского приближения.

Без использования этого приближения уравнение, определяющее динамику матрицы плотности наблюдаемой подсистемы, принимает вид:

$$-\hbar^{2}\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}_{SI}(t) = \sum_{\alpha} \int_{0}^{t} d\tau \left\{ \hat{g}_{\alpha}(t)\hat{g}_{\alpha}(\tau)\hat{\rho}_{SI}(\tau) - \hat{g}_{\alpha}(\tau)\hat{\rho}_{SI}(\tau)\hat{g}_{\alpha}(t) \right\} \cdot \langle x_{\alpha}(t), x_{\alpha}(\tau) \rangle - \\ -\sum_{\alpha} \int_{0}^{t} d\tau \left\{ \hat{g}_{\alpha}(t)\hat{\rho}_{SI}(\tau)\hat{g}_{\alpha}(\tau) - \hat{\rho}_{SI}(\tau)\hat{g}_{\alpha}(\tau)\hat{g}_{\alpha}(\tau) \right\} \cdot \langle x_{\alpha}(\tau), x_{\alpha}(t) \rangle$$

$$(3.9)$$

Учитывая, что $\hat{x}_{\alpha} = \hat{a}_{\alpha}^{+} + \hat{a}_{\alpha}^{-}$, и используя временные корреляционные функции термостата можно представить в виде:

$$\langle x_{\alpha}(t), x_{\alpha}(\tau) \rangle = \langle a_{\alpha}^{-}(t), a_{\alpha}^{-}(\tau) \rangle + \langle a_{\alpha}^{+}(t), a_{\alpha}^{-}(\tau) \rangle + \langle a_{\alpha}^{-}(t), a_{\alpha}^{+}(\tau) \rangle + \langle a_{\alpha}^{+}(t), a_{\alpha}^{+}(\tau) \rangle =$$

$$= \langle a_{\alpha}^{+}(t), a_{\alpha}^{-}(\tau) \rangle + \langle a_{\alpha}^{-}(t), a_{\alpha}^{+}(\tau) \rangle =$$

$$= n(\omega_{\alpha}) \exp\left(i\omega_{\alpha}(t-\tau)\right) + \left(n(\omega_{\alpha})+1\right) \cdot \exp\left(-i\omega_{\alpha}(t-\tau)\right)$$

$$\langle x_{\alpha}(\tau), x_{\alpha}(t) \rangle = \langle a_{\alpha}^{-}(\tau), a_{\alpha}^{-}(t) \rangle + \langle a_{\alpha}^{+}(\tau), a_{\alpha}^{-}(t) \rangle + \langle a_{\alpha}^{-}(\tau), a_{\alpha}^{+}(t) \rangle + \langle a_{\alpha}^{+}(\tau), a_{\alpha}^{+}(t) \rangle =$$

$$= \langle a_{\alpha}^{+}(\tau), a_{\alpha}^{-}(t) \rangle + \langle a_{\alpha}^{-}(\tau), a_{\alpha}^{+}(t) \rangle =$$

$$= n(\omega_{\alpha}) \exp\left(i\omega_{\alpha}(\tau-t)\right) + \left(n(\omega_{\alpha})+1\right) \cdot \exp\left(-i\omega_{\alpha}(\tau-t)\right)$$

$$(3.11)$$

В рамках приближения о квазинепрерывности распределения частот мод термостата, суммирование по модам в уравнении (3.9) можно заменить на интегрирование и с помощью подстановки спектральной функции оценить корреляционное время термостата. Так, если предположить, что спектральная функция имеет гауссову форму

$$J(\omega) = \eta \cdot \exp\left(-\frac{(\omega - \omega_c)^2}{2\sigma^2}\right)$$
(3.12)

и в (3.9) провести интегрирование по частоте, то можно получить выражение вида:

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \cdot n(\omega) \cdot J(\omega) \cdot \exp(i\omega\tau) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \cdot n(\omega) \cdot \eta \cdot \exp\left(-\frac{(\omega-\omega_c)^2}{2\sigma^2}\right) \cdot \exp(i\omega\tau) \approx$$

$$\approx \sqrt{2\pi} \cdot n(\omega_c) \cdot \eta \cdot \sigma \exp\left(-\frac{\sigma^2\tau^2}{2} + i\omega_c\tau\right)$$
(3.13)

которое означает, что корреляционное время термостата равно $\tau_c = 1/\sigma$. Следовательно, если термостат имеет достаточно широкую и гладкую спектральную функцию взаимодействия с наблюдаемой подсистемой, то σ велико и марковское приближение применимо. Если же в спектральной функции имеются достаточно узкие пики, то это приближение не работает.

Учет немарковости динамики первичного переноса электрона важен поскольку в литературе было показано, что в подобных системах спектральные функции не являются гладкими и могут иметь достаточно большое количество узких пиков (Рисунок 2.20 в обзоре литературы и [73]). С целью выявления эффектов, вызванных немарковостью процесса, мы рассмотрели динамику в модельной системе. В ней был рассмотрен переход между двумя состояниями (состояние возбужденной специальной пары и состояние с перенесенным электроном), разность энергий которых составляла $w_S = 550$ см⁻¹. Взаимодействие этих состояний с термостатом было описано с помощью гауссовой спектральной функции (3.12). В начальный момент система находилась в состоянии $|P^*\rangle$, а состояние термостата соответствовало температуре 77 К.

Дифференциальные уравнения для элементов матрицы плотности наблюдаемой подсистемы (3.9) были решены численно. При этом, программная реализация этого решения основывалась именно на уравнении (3.9), в котором суммирование по модам не было заменено на интегрирование. За счет этого возможно описывать динамику системы, взаимодействие "система-термостат" которой определяется набором элементов операторов \hat{g}_{α} , а не спектральной функцией. Такой выбор обусловлен дальнейшей необходимостью описания динамики с рассчитанными элементами операторов \hat{g}_{α} . В модельной системе эти элементы подбирались таким образом, чтобы вместе они воспроизводили заданную спектральную функцию:

$$\langle P^* | \hat{g}_{\alpha} | P^+ B^- \rangle^2 = \frac{1}{2\pi} \cdot \int_{\frac{\omega_{\alpha} + \omega_{\alpha-1}}{2}}^{\frac{\omega_{\alpha} + \omega_{\alpha+1}}{2}} J(\omega) \cdot d\omega$$
(3.14)

В силу того, что число мод термостата очень велико, для ускорения расчетов использовалась технология CUDA [83,84].

Вначале был рассмотрен случай, когда термостат резонансно взаимодействует с наблюдаемой подсистемой, т.е. спектральная функция центрирована на частоте перехода в наблюдаемой подсистеме ($w_S = \omega_c$). На рисунке 3.2 приведено сравнение результатов, полученных с помощью решения уравнений немарковской динамики и с помощью теории Редфилда.



Рисунок 3.2. Сравнение результатов моделирования динамики системы, термостат которой резонансно взаимодействует с наблюдаемой подсистемой, с использованием марковского приближения (сплошная линия) и без него ($\tau_c = 100$ фс, пунктирная линия)

В обоих случаях рост заселенности конечного состояния происходит монотонно, но без

марковского приближения наблюдается индукционный период. Его наличие обусловлено тем, что в начальный момент времени интегрирование в (3.9) происходит не по всему промежутку времени, где временные корреляционные функции отличны от нуля, а по значительно меньшему.

Следует ожидать, что при увеличении корреляционного времени термостата продолжительность этого индукционного периода увеличится, что и было показано путем двукратного увеличения параметра t_c (рисунок 3.3).



Рисунок 3.3. Динамика системы, термостат которой резонансно взаимодействует с наблюдаемой подсистемой, при различных корреляционных временах термостата: $\tau_c = 100$ фс – пунктирная линия, $\tau_c = 200$ фс – сплошная линия

В рамках теории Редфилда взаимодействие наблюдаемой подсистемы происходит лишь с модами термостата, имеющими частоту, равную частоте перехода в наблюдаемой подсистеме. Математически это обусловлено марковским приближением. В отсутствие этого приближения наблюдаемая подсистема может взаимодействовать с любыми модами. Для того, чтобы выяснить, как это влияет на динамику, была рассмотрена система, центральная частота спектральной функции (ω_c) которой отличается на 130 см⁻¹ от частоты перехода в наблюдаемой подсистеме. Результаты моделирования динамики в такой системе с различными корреляционными временами представлены на рисунке 3.4.

Видно, что в динамике появились осцилляции, причем их частота равна разности частот $w_S - \omega_c$. Эти осцилляции вызваны тем, что в общем случае величины, определяющие скорость переноса, являются знакопеременными. Рассмотрим например следующее подынтегральное выражение, входящее в (3.9):

$$\sum_{\alpha} \langle P^+ B^- | \hat{g}_{\alpha}(\tau) | P^* \rangle \langle P^* | \hat{\rho}_{S,I}(\tau) | P^* \rangle \langle P^* | \hat{g}_{\alpha}(t) | P^+ B^- \rangle \cdot n(\omega_{\alpha}) \cdot \exp\left(i\omega_{\alpha}(\tau-t)\right) \approx$$

$$\approx J(\omega_c) \cdot \sigma \cdot \eta \cdot n(\omega_c) \cdot \exp\left(-\frac{\sigma^2(t-\tau)^2}{2}\right) \cdot \exp\left(i \cdot (t-\tau) \cdot (\omega_c - w_S)\right)$$
(3.15)

Последний множитель обуславливает знакопеременность этого выражения, а при интегрировании по времени τ приводит к осцилляциям с частотой $\omega_c - w_s$. Интеграл по времени от этого выражения может быть отрицательным в случае, когда ширина пика спектральной



Рисунок 3.4. Динамика системы, термостат которой нерезонансно взаимодействует с наблюдаемой подсистемой ($w_S - \omega_c = 130 \text{ см}^{-1}$), при различных корреляционных временах термостата: $\tau_c = 600 \text{ фс}$ – пунктирная линия, $\tau_c = 200 \text{ фc}$ – сплошная линия

функции меньше, чем разность частот $\omega_c - w_s$. Поэтому увеличение ширины спектральной функции (уменьшение корреляционного времени термостата) приводит к более быстрому затуханию осцилляций.

В итоге характер спектральной функции обуславливает динамику следующим образом: резонансные взаимодействия определяют скорость монотонного роста заселенности состояния с перенесенным электроном, а нерезонансные (взаимодействия с модами, имеющими частоту, отличную от частоты перехода в наблюдаемой подсистеме) – осцилляции. Комбинируя эти два вклада за счет представления спектральной функции в виде суммы двух гауссовых, можно получить хорошее согласие с экспериментальными данными об изменении поглощения при длине волны 1020 нм [55] (рисунок 3.5).



Рисунок 3.5. Сравнение результатов моделирования (сплошная линия) и экспериментальных данных (квадраты) об изменении поглощения при 1020 нм [55]

Первая гауссова функция была центрирована на частоте 550 см⁻¹, её параметр $\sigma=2$ см⁻¹ был выбран так, чтобы в наилучшей степени описывать индукционный период, а $\eta=27$ см⁻¹ – так, чтобы корректно описать скорость монотонного роста. Вторая гауссова функция была центрирована на частоте 697 см⁻¹, для воспроизведения частоты осцилляций, параметр $\sigma=25$

см⁻¹ был подобран так, чтобы воспроизвести скорость затухания осцилляций, а η =212 см⁻¹ был подобран так, чтобы воспроизвести амплитуду осцилляций.

В результате было получено хорошее согласие с экспериментом. Однако, не удалось воспроизвести нулевое поглощение в момент времени 250 фс, даже с использованием очень узкой первой гауссовой функции. Стоит заметить, что в спектральной функции реальной системы наличие узкого пика именно при частоте, равной частоте перехода в наблюдаемой подсистеме, очень маловероятно.

Указанные особенности немарковской динамики переноса были опубликованы в статье [85].

Однако, в рамках двухуровневой модели невозможно воспроизвести экспериментальные данные об изменении интенсивности вынужденного излучения при различных длинах волн [52, 55]. Для этого требуется включить в модель дополнительное электронное состояние. Намеки на наличие такого электронного состояния в наблюдаемой подсистеме имеются в литературе [25]. В нашем квантовохимическом расчете было обнаружено дополнительное электронное состояние, энергия которого близка к энергии состояния возбужденной специальной пары. Однако, оно характеризуется очень малым дипольным моментом перехода из основного состояния, и поэтому не заселяется при фотовозбуждении РЦ. С другой стороны, его близость по энергии к состоянию $|P^*\rangle$ указывает на то, что для их описания требуется учитывать неадиабатические взаимодействия, за счет которых это состояние и состояние возбужденной специальной пары перемешаются, образуя состояния P_1^* и P_2^* , которые могут заселяться при фотовозбуждении.

Учитывая такое предположение, была рассмотрена динамика в наблюдаемой подсистеме, где возможны переходы между тремя электронными состояниями:

$$P_1^* \xrightarrow{\Delta E = 416cm^{-1}} P_2^* \xrightarrow{\Delta E = 550cm^{-1}} P^+ B^-$$
(3.16)

(состояния приведены в порядке уменьшения энергии).

В эксперименте используется возбуждающий импульс длиной волны 870 нм, под действием которого преимущественно будет происходить переход системы из основного в P_1^* состояние. Далее начинается процесс релаксации, в ходе которого возможны переходы между всеми рассматриваемыми состояниями. В расчете динамики рассматривались лишь последовательные переходы $P_1^* \to P_2^*$ и $P_2^* \to P^+B^-$, поскольку переход из P_1^* в P^+B^- напрямую имеет достаточно большую энергию, и, следовательно, может происходить только при участии высокочастотных мод. Однако эти моды слабо взаимодействуют с наблюдаемой подсистемой из-за того, что соответствующие величины $n(\omega_{\alpha})$ малы, а также из-за того, что соответствующие элементы оператора \hat{g}_{α} должны быть меньше, чем у низкочастотных мод (согласно формуле (3.7)).

Поскольку энергия состояния P_1^* выше, чем энергия P_2^* , стоит ожидать, что заселенность первого состояния будет пропорциональна интенсивности вынужденного излучения при длине волны 900 нм, а второго – при 935 нм, которые рассматривались в [55].

Для каждого электронного перехода спектральная функция взаимодействия была пред-

ставлена в виде суммы одной гауссовой функции, наличие которой определяло осцилляции в динамике, и "фоновой" функции, которая определяла монотонную составляющую роста или спада заселенностей:

$$J_{i,j}(\omega) = \eta_{i,j} \cdot \exp\left(-\frac{(\omega - \Omega)^2}{2\sigma^2}\right) + \frac{\beta_{i,j}\omega}{\omega_c^2 + \omega^2}$$
(3.17)

В силу того, что подсистема взаимодействует с белком, состояние которого не должно изменяться в ходе динамики, параметры Ω , ω_c и σ были выбранными одинаковыми (308 см⁻¹, 550 см⁻¹ и 34 см⁻¹ соответственно) для обеих спектральных функций $J_{P_1^*,P_2^*}$ и $J_{P_2^*,P^+B^-}$. Частота Ω была подобрана так, чтобы воспроизводить частоты осцилляций, а ширина пика σ была взята равной ширине Фурье-преобразования осцилляций из эксперимента [56]. Параметр ω_c слабо влияет на динамику и был принят равным экспериментальной частоте перехода в наблюдаемой подсистеме. Подбор параметров η и β позволил воспроизвести наблюдающиеся в эксперименте осцилляции как в интенсивностях вынужденного излучения, так и в изменении поглощения при длине волны 1020 нм. Для воспроизведения амплитуд осцилляций были использованы параметры $\eta_{P_1^*,P_2^*}=28$ см⁻¹ и $\eta_{P_2^*,P^+B^-}=40$ см⁻¹. Для воспроизведения монотонных составляющих роста и спада заселенностей были использованы параметры $\beta_{P_1^*,P_2^*}=0,3$ см⁻¹ и $\beta_{P_2^*,P^+B^-}=0,6$ см⁻¹. Результаты моделирования представлены на рисунке 3.6.



Рисунок 3.6. Сравнение результатов моделирования для трехуровневой системы (сплошные линии) и экспериментальных данных [55] (квадраты)

Стоит заметить, что в данном случае также не удается воспроизвести практически нулевое поглощение при 1020 нм в момент времени 250 фс [55]. Кроме того, не удается описать наблюдаемые спад интенсивности вынужденного излучения при 935 нм и рост изменения поглощения при 1020 нм при временах более 600 фс (данные не изображены на рисунке 3.6), но спад интенсивности вынужденного излучения при длине волны 900 нм воспроизводится корректно. Этот недостаток можно исправить добавлением в спектральные функции дополнительных пиков. Таким образом, в рамках предложенной модели возможно воспроизведение всех эффектов в динамике, наблюдающихся экспериментально. Однако, в дальнейшем мы используем принципиально иной подход, основанный на неэмпирическом расчете спектральной функции.

Также стоит заметить, что в рамках предложенной модели температура влияет только на состояние термостата. При повышении температуры происходит рост заселенностей возбужденных колебательных состояний, и следовательно возрастает среднее колебательное число $n(\omega_{\alpha})$ для каждой моды. В уравнениях динамики скорости переходов между состояниями пропорциональны либо этому множителю, либо $n(\omega_{\alpha}) + 1$. Следовательно, скорость переноса должна возрастать с ростом температуры. В эксперименте наблюдается обратная температурная зависимость [56]. Для того чтобы объяснить такое расхождение, заметим, что в процессе переноса в большей степени участвуют низкочастотные моды, которые могут быть ангармоничными. Для таких мод разность энергий между сосседними колебательными уровнями может как увеличиваться, так и уменьшаться при повышении колебательного числа. Следовательно при изменении температуры такие моды могут обуславливать даже изменение спектральной функции. А в случае, если при таком изменении замедлится.

Представленные в этом разделе результаты о поиске "координаты реакции", предложенная модель и результаты моделирования в трехуровневой модельной системе опубликованы в статье [86].

4. Равновесность термостата

В рамках предложенной электронной модели ключевым моментом для динамики является наличие достаточно узкого и интенсивного пика в спектральной функции взаимодействия "система-термостат". Именно благодаря ему возможно описание осцилляций заселенности состояния с перенесенным электроном. Такой пик может быть обусловлен достаточно сильным взаимодействием наблюдаемой подсистемы хромофоров с колебаниями ближайшего белкового окружения. В результате этого взаимодействия система в конечном итоге не переходит в свое низшее электронное состояние (состояние с перенесенным электроном) и, следовательно, не происходит возбуждения соответствующей колебательной моды. Но в области времен, в которой наблюдаются осцилляции, такие моды могут возбуждаться достаточно сильно. Следовательно, такие сильные взаимодействия могут приводить к временному локальному перегреву ближайшего белкового окружения.

4.1. "Локальный перегрев" белка

Согласно предположениям, изложенным в разделе 3.3, сильно взаимодействующие с наблюдаемой подсистемой моды должны иметь частоты, отличающиеся от частоты перехода в наблюдаемой подсистеме. Для того, чтобы определить, как зависит степень возбуждения от разности частот и от интенсивности взаимодействия можно рассмотреть модельную систему, в которой наблюдаемая подсистема взаимодействует только с одной модой. Предположим, что в начальный момент времени наблюдаемая подсистема находится в возбужденном электронном состоянии $|S^*\rangle$, а мода термостата не возбуждена и находится в состоянии $|B\rangle$. В рамках разбиения на систему и термостат можно записать гамильтониан всей системы:

$$\hat{H} = \left[|S\rangle 0\langle S| + |S^*\rangle \hbar \omega_S \langle S^*| \right] + \left[|B\rangle 0\langle B| + |B^*\rangle \hbar (\omega_S + \Delta \omega) \langle B^*| \right] + \\ + \hbar g \cdot \left(|S^*\rangle \langle S| + |S\rangle \langle S^*| \right) \cdot \left(|B^*\rangle \langle B| + |B\rangle \langle B^*| \right)$$

$$(4.1)$$

где первые слагаемые являются гамильтонианом наблюдаемой подсистемы, с частотой перехода ω_S , вторые – гамильтонианом моды термостата, имеющей частоту $\omega_S + \Delta \omega$, а последнее описывает их взаимодействие, интенсивность которого определяется величиной g.

В такой системе может происходить переход из начального состояния $|I\rangle = |S^*\rangle |B\rangle$ только в состояние $|II\rangle = |S\rangle |B^*\rangle$. В базисе этих состояний гамильтониан имеет вид:

$$\hat{H} = |I\rangle 0\langle I| + |II\rangle \hbar \Delta \omega \langle II| + \hbar g \cdot \left(|I\rangle \langle II| + |II\rangle \langle I|\right) + \hbar \omega_S$$
(4.2)

Динамику системы можно описать с помощью волновой функции

$$|\psi\rangle(t) = c_I(t) \cdot |I\rangle + c_{II}(t) \cdot |II\rangle \tag{4.3}$$

с начальными условиями $c_I(0) = 1$ и $c_{II}(0) = 0$. Подстановка такой волновой функции в уравнение Шредингера позволяет определить временную зависимость коэффициентов $c_I(t)$ и $c_{II}(t)$ и из них зависимость степени возбуждения моды термостата от времени:

$$P_{B^*}(t) = c_{II}^*(t) \cdot c_{II}(t) = \frac{4g^2}{\Delta\omega^2 + 4g^2} \cdot \sin^2\left(\frac{\sqrt{\Delta\omega^2 + 4g^2}}{2} \cdot t\right) = \frac{2g^2}{\Delta\omega^2 + 4g^2} \cdot \left(1 - \cos\left(\sqrt{\Delta\omega^2 + 4g^2} \cdot t\right)\right)$$
(4.4)

Тогда заселенность возбужденного состояния наблюдаемой подсистемы имеет вид:

$$P_{S^*}(t) = 1 - P_{B^*}(t) = 1 - \frac{2g^2}{\Delta\omega^2 + 4g^2} \cdot \left(1 - \cos\left(\sqrt{\Delta\omega^2 + 4g^2} \cdot t\right)\right)$$
(4.5)

Вид этой зависимости находится в согласии с результатом, полученным в разделе 3.3, согласно которому частота осцилляций заселенностей электронных состояний равна разности частот перехода в наблюдаемой подсистеме и характеристической частоты термостата. В данном случае частота осцилляций определяется не только этой разностью, но и интенсивностью взаимодействия. Однако, величина *g* значительно меньше $\Delta \omega$, поэтому ей можно пренебречь под знаком корня: $\sqrt{\Delta \omega^2 + 4g^2} \approx \Delta \omega$.

Из (4.4) следует, что максимальное значение заселенности возбужденного состояния моды термостата спадает с ростом разности частот, а скорость спада определяется интенсивностью их взаимодействия g:

$$\max_{t} P_{B^*}(t) = \frac{4g^2}{\Delta\omega^2 + 4g^2}$$
(4.6)

Из этого следует, что в системе с множеством мод при переходе в наблюдаемой подсистеме может возбуждаться лишь ограниченное число мод термостата, частоты которых попадают в диапазон $\omega_S \pm 2\tilde{g}$, где \tilde{g} - некоторая средняя величина интенсивности взаимодействия мод термостата с наблюдаемой подсистемой.

Интересным следствием этого результата является то, что величина интенсивности взаимодействия с модами термостата определяет область частот мод, с которыми наблюдаемая подсистема значимо взаимодействует, а при бесконечно большом количестве мод термостата каждая из них очень слабо взаимодействует с ней. Это может привести к тому, что несмотря на большое число мод, взаимодействовать подсистема будет лишь с несколькими, и следовательно, даже в таком случае термостат мог бы выходить из равновесия.

Рассмотрим случай, когда наблюдаемая подсистема примерно одинаково взаимодействует с модами термостата, т.е. в области около частоты перехода в наблюдаемой подсистеме спектральная функция принимает одинаковые значения. При увеличении плотности распределения частот мод термостата в N раз с условием сохранения спектральной функции элементы g должны уменьшиться в \sqrt{N} раз. Тогда область частот мод, с которыми эта наблюдаемая подсистема будет взаимодействовать, уменьшиться в \sqrt{N} раз, но в эту область в итоге попадет в \sqrt{N} раз больше мод. Следовательно, при устремлении N к бесконечности (при стремлении распределения частот мод к непрерывному) в эту область будет попадать огромное, стремящееся к бесконечности, число мод термостата, и, следовательно, их возбуждение будет незначительным. Таким образом, приближение о равновесности термостата справедливо для термостата, распределение частот мод которого непрерывно.

В реальной же системе число мод является хоть и большой, но конечной величиной. Для того, чтобы оценить применимость этого приближения, была рассмотрена система, термостат которой характеризовался гладкой спектральной функцией, а распределение частот мод термостата полагалось равномерным. Так, частота α -ой моды определялась выражением $\omega_{\alpha} = \Delta \omega \cdot (\alpha + 1)$. В рамках наблюдаемой подсистемы рассматривался переход между двумя состояниями (состояние возбужденной специальной пары и состояние с перенесенным электроном) с разностью энергий 588 см⁻¹. В начальный момент времени наблюдаемая подсистема находилась в состоянии $|P^*\rangle$, а все моды термостата были в основном колебательном состоянии. Для рассмотрения динамики, в которой допускается возбуждение мод термостата, решалось уравнение Лиувилля-фон Неймана (2.8). При этом матрица плотности всей системы рассматривалась в базисе состояний, в которых либо наблюдаемая подсистема возбуждена ($|P^*\rangle$), а моды термостата не возбуждены, либо, наоборот, одна из мод возбуждена, а система – нет (и, соответственно, находится в состоянии $|P^+B^-\rangle$).

Из-за достаточно высокой вычислительной сложности расчета динамики для такой системы, величина, определяющая плотность распределения частот мод термостата $\Delta \omega$ была выбрана достаточно большой (1.17, 2.34 и 4.70 см⁻¹). Такие значения $\Delta \omega$ на порядок превышают оценку 0.09 см⁻¹, основанную на том, что в РЦ имеется примерно 14 тысяч атомов, и, соответственно, 42 тысячи колебательных мод, а их частоты находятся в диапазоне от 0 до 3800 см⁻¹. Стоит заметить, что даже такая оценка является завышенной, поскольку согласно [73] в низкочастотной области от 0 до 130 см⁻¹ находится четыре тысячи мод, и, следовательно, $\Delta \omega$ примерно равна 0.03 см⁻¹. При этом, в данной области частоты мод действительно распределены примерно равномерно. Такое различие оценки и данных [73] обусловлено тем, что в диапазоне от 0 до 3800 см⁻¹ распределение частот мод не является равномерным. Например в области 1900-2800 см⁻¹ у белковых молекул имеется малое количество мод, т.к. в белке не имеется тройных связей, колебания которых находятся в этом частотном диапазоне.

Сначала был рассмотрен случай, когда спектральная функция взаимодействия "систематермостат" представлялась в виде

$$J(\omega) = 2\eta \cdot \omega_c \cdot \omega / [\omega_c^2 + \omega^2]$$
(4.7)

с параметрами $\eta = 0.1$ мэВ и $\omega_c = 712$ см⁻¹. С такой спектральной функцией в динамике заселенностей состояний наблюдаемой подсистемы нет осцилляций. Расчеты динамики были проведены для систем, характеризующихся указанными выше параметрами Δω, а полученные зависимости заселенности состояния P_{P^*} практически совпадают для всех трех значений. Рассчитанная зависимость приведена на рисунке 4.1.



Рисунок 4.1. Рассчитанная временная зависимость заселенности возбужденного состояния наблюдаемой подсистемы, взаимодействие которой с термостатом характеризуется спектральной функцией вида (4.7) с параметрами $\eta = 0.1$ мэВ и $\omega_c = 712$ см⁻¹.

Приведенная зависимость имеет очень малый индукционный период поскольку в спектральной функции нет пиков, и поэтому корреляционное время термостата очень мало. Данная зависимость не имеет каких-либо особенностей, отличающих её от зависимостей, получаемых в рамках немарковской динамики.

На рисунке 4.2 изображены максимальные заселенности возбужденных состояний мод термостата для рассмотренных систем.



Рисунок 4.2. Максимальные заселенности возбужденных состояний мод термостата P_{α} для систем с $\Delta \omega = 1.17 \text{ см}^{-1}$ (черные), 2.34 см⁻¹ (темно-серые) и 4.70 см⁻¹ (светло-серые).

Стоит заметить, что при $\Delta \omega = 4.70 \text{ см}^{-1}$ заселенность возбужденного состояния моды, имеющей частоту, равную частоте перехода в наблюдаемой подсистеме, может достигать 12%, но это не влияет на динамику в наблюдаемой подсистеме. Учитывая, что соответству-

ющая величина $\Delta \omega$ на два порядка превышает оценку реальной плотности распределения частот мод термостата, можно с уверенностью сказать, что при таком взаимодействии "локального перегрева" белка не происходит, а даже если и происходило бы, то это незначительно отображалось бы в динамике наблюдаемой подсистемы.

Если в спектральную функцию (4.7) добавить пик, описываемый функцией Гаусса

$$\eta_g \cdot \exp\left(-\left(\omega - \omega_g\right)^2 / (2\sigma^2)\right) \tag{4.8}$$

с параметрами $\eta_g = 5$ мэВ, $\omega_g = 694$ см⁻¹ и $\sigma = 4$ см⁻¹, в динамике наблюдаются осцилляции (рисунок 4.3).



Рисунок 4.3. Временная зависимость заселенности возбужденного состояния наблюдаемой подсистемы, взаимодействие с термостатом которой характеризуется спектральной функцией с пиком. $\Delta \omega = 1.17 \text{ см}^{-1}$. Пик спектральной функции описан с помощью функции Гаусса с параметрами $\eta_q = 5 \text{ мэB}$, $\omega_q = 694 \text{ см}^{-1}$ и $\sigma = 4 \text{ см}^{-1}$.

Приведенная зависимость, как и в случае немарковской динамики, имеет осцилляции, частота которых определяется разностью частот перехода в наблюдаемой подсистеме и частоты максимума пика спектральной функции ($\omega_S - \omega_g$), а других особенностей зависимость заселенности от времени не имеет.

В ходе динамики моды, обуславливающие пик спектральной функции, не претерпевают значительного возбуждения при величине $\Delta \omega = 1.17 \text{ см}^{-1}$ (рисунок 4.4), несмотря на то, что эти моды достаточно сильно взаимодействуют с наблюдаемой подсистемой. При этом их возбуждение происходит в значительно меньшей степени по сравнению с модами, которые имеют частоты, близкие к частоте перехода в наблюдаемой подсистеме, что согласуется с выражением (4.6).

Учитывая то, что и в данном случае термостат незначительно выходит из равновесия, а это изменение не вызывает дополнительных эффектов в динамике наблюдаемой подсистемы, можно сделать вывод о том, что в таких крупных системах, как реакционный центр белок не претерпевает локального перегрева.

Но при этом стоит заметить, что динамика заселенности возбужденных состояний мод также характеризуется осцилляциями, частота которых определена разностью частот этой



Рисунок 4.4. Максимальные заселенности возбужденных состояний мод термостата P_{α} , обуславливающих пик спектральной функции, для системы с $\Delta \omega = 1.17$ см⁻¹.

моды и частоты перехода в наблюдаемой подсистеме. На рисунке 4.5 приведена временная зависимость заселенности возбужденного состояния моды, обуславливающей пик спектральной функции, которая наиболее сильно возбуждается в ходе динамики.



Рисунок 4.5. Временная зависимость заселенности возбужденного состояния моды, обуславливающей пик спектральной функции, которая наиболее сильно возбуждается в ходе динамики.

Из рисунка 4.5 видно, что амплитуда осцилляций уменьшается со временем, следовательно колебательная мода релаксирует в ходе динамики, как и наблюдаемая подсистема. Этот факт указывает на то, что уже в рамках такой модели можно описать процесс термализации белка, являющегося термостатом.

Для определения причины этой термализации была рассмотрена система со спектральной функцией вида (4.7) с параметрами $\eta = 0.1$ мэВ и $\omega_c = 712$ см⁻¹, а мода с частотой на 106 см⁻¹ больше, чем частота перехода в наблюдаемой подсистеме, имела увеличенный параметр g = 3 мэВ.

Динамика заселенности возбужденного состояния наблюдаемой подсистемы в таком случае характеризуется осцилляциями, а сумма заселенностей возбужденных состояний этой выделенной моды и наблюдаемой подсистемы монотонно спадает (рисунок 4.6).



Рисунок 4.6. Временная зависимость заселенности возбужденного состояния наблюдаемой подсистемы (сплошная линия) в модели, где одна из мод термостата имеет повышенное значение параметра взаимодействия, и сумма заселенностей возбужденных состояний наблюдаемой подсистемы и этой моды (пунктирная линия).

При этом оказалось, что амплитуда осцилляций заселенности возбужденного состояния этой выделенной моды пропорциональна $\sqrt{P_{P^*} + P_{\alpha}}$ (рисунок 4.7), что указывает на то, что эти состояния сильно взаимосвязаны в ходе динамики, а процесс релаксации (термализации) этой моды можно рассматривать как последовательный процесс передачи энергии с этой моды сначала на наблюдаемую подсистему и с неё на другие моды.



Рисунок 4.7. Временная зависимость заселенности возбужденного состояния выделенной моды (сплошная линия), имеющей повышенное значение параметра интенсивности взаимодействия с наблюдаемой подсистемой, и аппроксимация амплитуды этой осцилляции с помощью корня из суммы заселенностей $\sqrt{P_{P^*} + P_{\alpha}}$ (пунктирная линия).

Представленные результаты изучения возможности "перегрева" белка опубликованы в статье [87].

4.2. Изменение колебательных состояний белка

Другим эффектом, который может приводить к тому, что белок выйдет из своего равновесного положения, является возможность изменения колебательных состояний белка при изменении состояния наблюдаемой подсистемы. Причиной этого может быть изменение поля на атомах белка, создаваемого наблюдаемой подсистемой хромофоров при переходе между её состояниями. Очевидно, что при переносе электрона такой эффект действительно может иметь место, поскольку распределение электронной плотности состояния с перенесенным электроном сильно отличается от распределения в основном состоянии. В итоге некоторые атомы белка несколько изменят свое равновесное положение, и следовательно произойдет изменение колебательных состояний белка. Но, вероятно, такое изменение в большей степени будет влиять не на первичный перенос электрона, а на последующие за ним стадии переноса.

Для первичного переноса электрона наибольший интерес представляет возможность изменения равновесного положения атомов белка при переходе наблюдаемой подсистемы хромофоров в состояние возбужденной специальной пары при фотовозбуждении РЦ. Если такой процесс и происходит, то белок, претерпевая вертикальный переход, перейдет в состояние, которое можно будет описать с помощью волнового пакета. Он начнет свое движение вдоль "координаты реакции", которая будет связана уже с изменением геометрии белка, а не молекул хромофоров.

По-другому этот эффект можно рассматривать в рамках предложенной модели (раздел 3). Так, при переходе в возбужденное состояние специальной пары наблюдаемая подсистема хромофоров будет несколько иначе взаимодействовать с атомами белка, и такое взаимодействие можно описать с помощью набора диагональных элементов $\langle P^* | \hat{g}_{\alpha} | P^* \rangle$. Эти элементы имеют смысл силы, создаваемой наблюдаемой подсистемой и действующей на α -ую моду белка. Если же поле, создаваемое наблюдаемой подсистемой, будет значительно отличаться от поля основного её состояния ($|Gr\rangle$), то и элементы $\langle P^* | \hat{g}_{\alpha} | P^* \rangle$ будут достаточно сильно отличаться от $\langle Gr | \hat{g}_{\alpha} | Gr \rangle$. В таком случае одно из основных условий применимости приближения о равновесности белка (2.21) будет нарушено.

Для того, чтобы проверить наличие такого эффекта, была проведена оптимизация геометрии реакционного центра, находящегося в состоянии возбужденной специальной пары. К сожалению, в рамках подхода QM/MM такой расчет провести невозможно, т.к. в программе NWChem возможно проведение оптимизации геометрии только с использованием методов DFT и Хартри-Фока для описания квантовохимической подсистемы. Поэтому было решено провести оптимизацию с помощью метода молекулярной механики, в рамках которой учет возбуждения специальной пары заключался в замене эффективных зарядов соответствующих бактериохлорофиллов на ESP заряды, соответствующие этому состоянию. Такая замена позволяет учесть именно изменение поля на атомах белка, создаваемого реакционной подсистемой хромофоров, претерпевающей фотовозбуждение.

Визуальное сравнение полученной структуры со структурой в минимуме ППЭ основного

состояния не выявило каких-либо различий. Отсюда можно сделать вывод о том, что равновесное положение белка, если и изменяется, то очень слабо, поэтому можно считать белок равновесным. Но стоит заметить, что такое визуальное сравнение структур может быть недостаточным для суждения о равновесности белка. В общем случае необходим какой-либо численный критерий, в качестве которого могли бы выступать значения разности $\langle P^* | \hat{g}_{\alpha} | P^* \rangle - \langle Gr | \hat{g}_{\alpha} | Gr \rangle$. Их сравнение с частотами соответствующих колебаний может в лучшей степени указывать на применимость приближения о равновесности белка.

5. Определение параметров электронной модели переноса электрона

С учетом изложенных выше результатов определение параметров взаимодействия "систематермостат" (элементов операторов \hat{g}_{α}) является ключевой задачей, решение которой позволит однозначно определить применимость приближений, использованных при выводе уравнений динамики (см. подраздел 4.2), и установить, действительно ли осцилляции в фемтосекундных зависимостях изменения поглощения и интенсивности вынужденного излучения обусловлены немарковостью процесса (см. подраздел 3.3).

Расчет этих параметров можно провести на основе волновых функций состояний наблюдаемой подсистемы с помощью уравнения (3.7). Кроме волновых функций необходимо знать формы и частоты нормальных мод колебания белка в его основном электронном состоянии. Их можно определить с помощью расчета и диагонализации матрицы гессиана в рамках метода молекулярной механики. При этом необходимость описания электростатического взаимодействия атомов белка с наблюдаемой подсистемой в рамках этой задачи накладывает условие на выбор силового поля для белка. Наиболее подходящим для этого является силовое поле AMBER, поскольку эффективные заряды на атомах белка в нем определялись с помощью метода RESP (restricted electrostatic potential) [79]. Для расчета этих зарядов сначала из данных квантовохимических расчетов определялось электростатическое поле, создаваемое модельными системами (малые полипептиды), после чего этот электростатический потенциал аппроксимировался как создаваемый набором зарядов на атомах с наложением некоторых дополнительных (restricted) условий (например на сумму зарядов отдельных групп атомов) [88]. Именно поэтому выбор таких зарядов, которые по своему построению корректно описывают электростатические взаимодействия, является оптимальным для расчета искомых параметров взаимодействия "система-термостат".

После определения формы мод колебаний белка и волновых функций наблюдаемой подсистемы, необходимо провести расчет производных энергии взаимодействия системы хромофоров с каждым атомом белка. В случае, когда волновые функции $|\Psi\rangle$ получены с помощью метода КВ или МКССП (и его варианта CASSCF), они представляются в виде линейной комбинации:

$$|\Psi_I\rangle = \sum_k C_{I,k} \cdot |det_k\rangle \tag{5.1}$$

где det_k – определители Слейтера (далее детерминанты), построенные на наборе молекулярных орбиталей ϕ_m , а $C_{I,k}$ – коэффициенты КВ разложения. Тогда расчет производных энергии взаимодействия с *b*-м атомом белка по его координатам можно в случае недиаго-

нального элемента $(I \neq J)$ представить в виде:

$$\langle \Psi_I | \Big(-1 \cdot \sum_{e \in el} \frac{\partial}{\partial \vec{R}_b} \frac{z_b}{|\vec{R}_b - \vec{r}_e|} \Big) | \Psi_J \rangle = -1 \cdot \sum_{k,l} C_{I,k} C_{J,l} \cdot \langle det_k | \sum_{e \in el} \frac{\partial}{\partial \vec{R}_b} \frac{z_b}{|\vec{R}_b - \vec{r}_e|} | det_l \rangle \quad (5.2)$$

, а в случае диагонального элемента к этой сумме необходимо добавить энергию взаимодействия этого атома белка с ядрами хромофоров (см. подраздел 3.2).

Оператор производной взаимодействия является одноэлектронным и поэтому в суммировании по детерминантам в (5.2) ненулевыми являются лишь слагаемые, в которых детерминанты det_k и det_l являются либо одинаковыми, либо однократно возбужденными относительно друг друга. В первом случае, когда эти детерминанты одинаковы (k = l), а молекулярные орбитали ϕ_m имеют заселенность s_m^k , слагаемое с производной взаимодействия принимает вид:

$$\langle det_k | \sum_{e \in el} \frac{\partial}{\partial \vec{R_b}} \frac{z_b}{|\vec{R_b} - \vec{r_e}|} | det_k \rangle = \sum_m s_m^k \cdot \langle \phi_m(\vec{r_e}) | \frac{\partial}{\partial \vec{R_b}} \frac{z_b}{|\vec{R_b} - \vec{r_e}|} | \phi_m(\vec{r_e}) \rangle \tag{5.3}$$

Если детерминанты det_k
и det_l различаются только орбиталями ϕ_n
и ϕ_m , слагаемое имеет вид:

$$\langle det_k | \sum_{e \in el} \frac{\partial}{\partial \vec{R}_b} \frac{z_b}{|\vec{R}_b - \vec{r}_e|} | det_l \rangle = (-1)^{p_{kl}} \langle \phi_n(\vec{r}_e) | \frac{\partial}{\partial \vec{R}_b} \frac{z_b}{|\vec{R}_b - \vec{r}_e|} | \phi_m(\vec{r}_e) \rangle$$
(5.4)

где знак $(-1)^{p_{kl}}$ определяется четностью перестановки орбиталей в определителях det_k и det_l , с помощью которой можно достичь совпадения номеров электронов всех одинаковых орбиталей.

Для расчета элементов производной энергии взаимодействия (5.2) в итоге необходимо определить значения элементов взаимодействия в базисе молекулярных орбиталей, которые представляются в виде линейной комбинации атомных $|AO_t\rangle$ с коэффициентами U_t^m :

$$|\phi_m\rangle = \sum_t U_t^m |AO_t\rangle \tag{5.5}$$

Тогда матричные элементы в базисе молекулярных орбиталей представляются в виде:

$$\langle \phi_k(\vec{r_e}) | \frac{\partial}{\partial \vec{R_b}} \frac{z_b}{|\vec{R_b} - \vec{r_e}|} | \phi_l(\vec{r_e}) \rangle = \sum_{t,v} U_t^k U_v^l \cdot \langle AO_t(\vec{r_e}) | \frac{\partial}{\partial \vec{R_b}} \frac{z_b}{|\vec{R_b} - \vec{r_e}|} | AO_v(\vec{r_e}) \rangle \tag{5.6}$$

Окончательно выражение для искомой производной принимает вид:

$$\langle \Psi_{I} | \Big(-1 \cdot \sum_{e \in el} \frac{\partial}{\partial \vec{R}_{b}} \frac{z_{b}}{|\vec{R}_{b} - \vec{r}_{e}|} \Big) | \Psi_{J} \rangle = -1 \cdot \sum_{t,v} \langle AO_{t}(\vec{r}_{e}) | \frac{\partial}{\partial \vec{R}_{b}} \frac{z_{b}}{|\vec{R}_{b} - \vec{r}_{e}|} | AO_{v}(\vec{r}_{e}) \rangle \cdot \\ \left\{ \sum_{m} U_{t}^{m} U_{v}^{m} \cdot \sum_{k} C_{I,k} C_{J,k} \cdot s_{m}^{k} + \sum_{m,n} U_{t}^{m} U_{v}^{n} \sum_{k \neq l} (-1)^{p_{k,l}} \cdot C_{I,k} C_{J,k} \right\} = \\ = -1 \cdot \sum_{t,v} \langle AO_{t}(\vec{r}_{e}) | \frac{\partial}{\partial \vec{R}_{b}} \frac{z_{b}}{|\vec{R}_{b} - \vec{r}_{e}|} | AO_{v}(\vec{r}_{e}) \rangle \cdot \langle AO_{t}(\vec{r}_{e}) | \hat{P}^{I,J} | AO_{v}(\vec{r}_{e}) \rangle$$

$$(5.7)$$

где суммирование $\sum_{k\neq l}'$ происходит лишь по детерминантам, являющимся однократно возбужденными друг относительно друга и отличающимся молекулярными орбиталями $|\phi_m\rangle$ и $|\phi_n\rangle$. Стоит заметить, что выражение в фигурных скобках равно по определению элементу матрицы электронной плотности (переходной в случае $I \neq J$) в базисе атомных орбиталей ($\langle AO_t(\vec{r_e}) | \hat{P}^{I,J} | AO_v(\vec{r_e}) \rangle$), и зная эту матрицу плотности можно провести расчет любых свойств, оператор которых является одноэлектронным. Так, возможен расчет дипольных моментов молекулы в различных её состояниях, переходных дипольных моментов, а также магнитных дипольных моментов перехода:

$$\langle I|\vec{d}|J\rangle = \sum_{t,v} \langle AO_t(\vec{r_e})|\hat{P}^{I,J}|AO_v(\vec{r_e})\rangle \cdot \langle AO_t(\vec{r_e})|(-1\cdot\vec{r_e})|AO_v(\vec{r_e})\rangle$$
(5.8)

$$\langle I | \vec{\mu} | J \rangle = \sum_{t,v} \langle AO_t(\vec{r_e}) | \hat{P}^{I,J} | AO_v(\vec{r_e}) \rangle \cdot \langle AO_t(\vec{r_e}) | \frac{1}{2c} \cdot \left[\vec{r_e} \times \vec{\nabla_e} \right] | AO_v(\vec{r_e}) \rangle$$
(5.9)

Знание последних позволяет провести расчет вращательной силы перехода молекулы, которая пропорциональна величине сигнала в спектрах кругового дихроизма [89, С. 22]:

$$R^{I \to J} = \mathbf{Im} \langle I | \vec{d} | J \rangle \cdot \langle J | \vec{\mu} | I \rangle \tag{5.10}$$

Кроме того, возможность расчета электростатического потенциала в координате \vec{R} позволяет определить ESP и TrESP зарядовые разложения системы хромофоров [90] и их расширения дипольными и квадрупольными моментами на атомах TrESP-CDQ [91]. Знание матриц плотности позволяет также рассчитать TrCAMM разложение [92], с помощью которого можно определить эффективные заряды, диполи, квадруполи и мультиполи более высокого порядка на атомах. Все указанные разложения позволяют приближенно определить значения электростатического потенциала, создаваемого системой, а также искомые производные потенциала на атомах белка:

$$\langle \Psi_I | \Big(-1 \cdot \sum_{e \in el} \frac{\partial}{\partial \vec{R}_b} \frac{z_b}{|\vec{R}_b - \vec{r}_e|} \Big) | \Psi_J \rangle \approx -1 \cdot \sum_{s \in ch.} \frac{\partial}{\partial \vec{R}_b} \frac{z_b \cdot q_s^{I,J}}{|\vec{R}_b - \vec{r}_s|}$$
(5.11)

где $q_s^{I,J}$ – TrESP заряды перехода на атомах системы хромофоров с координатами $\vec{r_s}$.

Такой приближенный расчет хорошо воспроизводит значение производной потенциала на больших расстояниях от системы хромофоров, но хуже – на атомах ближайшего белкового окружения. Эту проблему можно решить добавляя в схему разложения диполи и квадруполи в рамках метода TrESP-CDQ или используя разложения TrCAMM [93].

В данной работе, однако, было решено рассчитывать эти производные по-другому – без использования приближенных методов. Для этого сначала надо провести расчет элементов взаимодействия в атомном базисе $\langle AO_t(\vec{r}_e) | \frac{\partial}{\partial \vec{R}_b} | \vec{R}_b - \vec{r}_{e|} | AO_v(\vec{r}_e) \rangle$. Количество этих элементов очень велико и равно $3N_{AOs}^2 N_{prot.at.}$, где N_{AOs} – количество атомных базисных функций (примерно 2000 для системы, включающей три молекулы бактериохлорофиллов), а $N_{prot.at.}$ – количество атомов белка (около 14000). Т.е. необходимо провести расчет огромного количества однотипных величин, что можно эффективно сделать, используя технологию CUDA [83,84], которая была успешно применена, в частности, при создании квантовохимического пакета TeraChem [94–99] и для ускорения работы других квантовохимических программ [100].

Рассматриваемые производные элементов взаимодействия в атомном базисе математически схожи с производными так называемых интегралов притяжения к ядрам (NAI, nuclear attraction integrals), которые можно рассчитать с помощью метода McMurchie–Davidson [101], который наиболее активно используется при реализации квантовохимических программ, использующих GPU [94]. Ключевую роль в данном методе играют функции Бойса:

$$F_n(x) = \int_0^1 dt \cdot \exp\left(-xt^2\right) \cdot t^{2n}$$
(5.12)

линейная комбинация которых и равна искомым величинам. Прямой расчет этих функций вычислительно сложен, и обычно используются приближенные формулы. В данной работе использовались асимптотические выражения:

$$F_n(x) \approx \frac{(2n-1)!!}{2^{n+1}} \sqrt{\frac{\pi}{x^{2n+1}}}$$
(5.13)

при x > 15.

При $x \le 15$ мы использовали прием, основанный на взаимосвязи функций Бойса с их производными:

$$F_n'(x) = -F_{n+1}(x) \tag{5.14}$$

которая позволяет рассчитать функции в области x от нуля до 15 с помощью разложения Тейлора. Для этого сначала проводился прямой расчет функций $F_n(x)$ для n = 0...15 по сетке трехсот значений x_i в рассматриваемом диапазоне. Далее для каждого искомого x значение функции Бойса рассчитывалось, используя её разложение в ряд Тейлора, учитывающее производные вплоть до шестой, в точке сетки x_i , наиболее близкой, к рассматриваемому x. Такой прием позволяет рассчитать функции Бойса в указанном диапазоне с достаточно высокой точностью.

Для расчета производных потенциала в базисе волновых функций системы хромофоров хранение матричных элементов $\langle AO_t(\vec{r_e}) | \frac{\partial}{\partial \vec{R_b}} \frac{z_b}{|\vec{R_b} - \vec{r_e}|} | AO_v(\vec{r_e}) \rangle$ не требуется, в рамках про-

граммной реализации они сразу же умножаются на элементы матрицы плотности перехода $\langle AO_t(\vec{r}_e) | \hat{P}^{I,J} | AO_v(\vec{r}_e) \rangle.$

Описанный подход позволяет провести расчет производных потенциала на атомах белка с высокой точностью и скоростью. Использование технологии CUDA приводит к тому, что наиболее затратной по времени процедурой является расчет матриц плотности, а не расчет производных NAI.

Зная производные электростатического потенциала на атомах белка, можно провести расчет искомых параметров взаимодействия "система-термостат" $\langle I | \hat{g}_{\alpha} | J \rangle$ с помощью формулы (3.7) на основе форм и частот нормальных мод колебаний белка.

5.1. Расчет спектральных функций взаимодействия "система-термостат"

Для проведения расчета параметров взаимодействия "система-термостат" с помощью предложенного метода необходимо знание структуры РЦ, соответствующей минимуму ППЭ основного состояния, форм и частот нормальных мод и волновых функций возбужденных состояний системы хромофоров, участвующих в первичном переносе электрона. Все эти параметры, кроме данных о нормальных модах, были определены в рамках расчета, описанного в разделе 3. Определить нормальные моды можно на основе матрицы гессиана, рассчитанной с помощью метода молекулярной механики. Провести такой расчет на основе полученных ранее результатов (см. раздел 3) невозможно с помощью программы NWChem, в которой такой функционал не предусмотрен. Расчет гессиана можно провести с помощью программного пакета GROMACS [102, 103], но во избежание появления мод с мнимыми частотами (из-за численных ошибок) для такого расчета сначала необходимо провести оптимизацию геометрии с точностью, которая выше, чем точность структуры, полученной в проведенном в разделе 3 расчете.

Кроме того, расчет волновых функций состояний системы хромофоров был проведен без явного учета белка, который может сильно поляризовать состояние с перенесенным электроном. Поэтому для нахождения параметров взаимодействия "система-термостат" было решено провести все указанные расчеты на более высоком уровне.

Первым этапом стал расчет структуры РЦ с точностью, необходимой для определения матрицы гессиана. Расчет проводился с помощью программного пакета GROMACS, используя метод l-bfgs с критерием оптимизации на максимальное значение силы на атомах 10⁻⁴ кДж/моль/нм. В качестве стартового приближения была выбрана структура из базы данных PDB (ID 1RG5, разрешение 2.5Å). Для описания белковых атомов использовалось силовое поле AMBER, а для молекул, не представленных в AMBER (бактериохлорофилл *a*, бак-

териофеофитин *a* и убихинон-10), параметры силового поля были определены с помощью предложенного в данной работе метода. Заряды атомов в параметризованном нами силовом поле были равны ESP зарядам, как и в AMBER, а ван-дер-ваальсовы параметры были взяты из AMBER по химической аналогии. Остальные параметры силовых полей параметризовали таким образом, чтобы воспроизводить геометрию и матрицу гессиана целевой молекулы, которые были рассчитаны с помощью квантовохимических методов. Подбор проводился следующим образом: сначала равновесные длины связей, углы между связями и двугранные углы брались из квантовохимического расчета, а силовые постоянные в начальном приближении определялись с помощью метода, предложенного в [104], после чего производилась минимизация суммы квадратов разностей элементов матриц гессиана, полученных с этими силовыми постоянными и полученных в квантовохимическом расчете.

С помощью такой параметризации затруднительно определить набор параметров силовых полей, которые бы корректно описывали, например, вращение вокруг связей, но по своему построению эти параметры хорошо описывают область минимума ППЭ молекулы. Этот метод параметризации силовых полей был успешно применен и при моделировании иных фотосинтетических комплексов [105, 106]

Параметризация силовых полей молекул бактериохлорофилла *a*, бактериофеофитина *a* и убихинона была основана на оптимизации геометрии, расчетах гессианов и ESP зарядов с помощью метода Хартри-Фока в атомном базисе 6-31G^{*}. Этот базис далее использовался для расчета волновых функций состояний системы хромофоров. Указанные квантовохимические расчеты проводились с помощью программы Firefly. Выбор метода Хартри-Фока обусловлен тем, что метод CASSCF имеет крайне высокую вычислительную сложность расчета матриц гессиана даже для отдельных молекул бактериохлорофилла и бактериофеофитина, а среди вычислительно простых метод Хартри-Фока дает наилучшее согласие с методом CASSCF для основного электронного состояния рассматриваемых молекул, поскольку оно является почти однодетерминантным.

Для полученной структуры РЦ далее была рассчитана матрица гессиана и проведена ее частичная диагонализация. При этом из матрицы гессиана были удалены строки и столбцы, отвечающие сдвигам атомов молекул хромофоров, участвующих в первичном переносе электрона. Полученные таким образом нормальные моды соответствовали только колебаниям окружения участников переноса.

Далее в полученной структуре была проведена "дооптимизация" геометрии системы хромофоров, включавшей в себя все четыре молекулы бактериохлорофилла (специальная пара и по одной мономерной молекуле из обеих ветвей переноса), с помощью квантовохимических методов. Этот шаг необходим, поскольку силовые поля были построены на основе квантовохимических расчетов в вакууме, а в белке эти молекулы могут поляризоваться, что, в свою очередь, может приводить к незначительным изменениям геометрии. Эта "дооптимизация" была проведена в два этапа: сначала с помощью метода Xартри-Фока, а затем с помощью метода CASSCF. В обоих случаях использовался минимально необходимый для корректного описания атомный базис 6-31G^{*} с поляризационными *d*-функциями на всех атомах, кроме водорода. В расчете атомы белка были представлены в виде неподвижных эффективных фрагментов, заряды на атомах которых описывали поле, поляризующее систему хромофоров. Заряды были взяты из силового поля, использованного в молекулярно-механической оптимизации. Во избежание сильного сближения атомов хромофоров и белка были добавлены отталкивательные потенциалы, которые представляются в виде гауссовых функций с центрами на белковых атомах. Ширина таких гауссовых функций была подобрана на основе ван-дер-ваальсовских радиусов атомов. В квантовохимическую подсистему помимо молекул бактериохлорофиллов были внесены имидазольные кольца гистидинов, образующие ковалентные связи с атомами магния. Остатки фитола, входящие в состав молекул бактериохлорофилла, были заменены на метоксильные группы. На место атомов углерода на разорванных при таком разбиении связях были поставлены linker-атомы водорода. Описанная подсистема изображена на рисунке 5.1.



Рисунок 5.1. Структура подсистемы, описание которой проводилось с помощью квантовохимических методов Хартри-Фока и CASSCF. Зеленой цветовой схемой изображены бактериохлорофиллы, участвующие в первичном переносе электрона, и координирующие их остатки гистидина, оранжевой цветовой схемой – мономерный бактериохлорофилл неактивной ветви и соответствующий гистидин. Linker-атомы водорода не показаны

В ходе оптимизации все linker-атомы, имидазольные кольца гистидинов и атомы бактериохлорофиллов, образующие водородные связи, были зафиксированы. На втором этапе "дооптимизации" использовался метод CASSCF. Для получения согласованных с дальнейшими расчетами результатов в схему усреднения были добавлены первые два возбужденные состояния специальной пары и возбужденные состояния мономерных бактериохлорофиллов. В активное пространство метода CASSCF были внесены по одной ВЗМО и по одной НСМО для каждого бактериохлорофилла.

В результате проведенной оптимизации не произошло какого-либо значительного измене-

ния структуры системы хромофоров. Молекулы бактериохлорофиллов практически не претерпели изменения длин связей и углов между ними, и лишь незначительно повернулись вокруг координационных связей между атомами магния и азота гистидина.

Для полученной структуры был произведен расчет энергий возбужденных состояний с помощью метода CASSCF, который показал, что среди низших возбужденных состояний системы, кроме состояний с перенесенным электроном по каждой из ветвей, имеются первое, второе возбужденное состояние специальной пары, и возбужденные состояния мономерных бактериохлорофиллов. Дополнительного электронного состояния, которое было обнаружено в расчете с тремя молекулами (см. раздел 3), здесь найдено не было. Энергии состояний были уточнены с помощью метода XMCQDPT, в рамках которого так же, как и ранее, среди занятых орбиталей учитывались только π орбитали. Энергии возбуждения переходов в указанные состояния из основного сильно завышены по сравнению с экспериментальными значениями. Соответствующие длины волн переходов равны 561 нм для перехода в первое возбужденное состояние специальной пары P^* , 508 нм для второго возбужденного состояния специальной пары P^{**} и примерно 480 нм для возбужденных состояний мономерных бактериохлорофиллов B_A^* и B_B^* .

Несмотря на несовпадение рассчитанных энергий с экспериментальными, их взаимное расположение описано корректно: состояние P^* отдалено от близко расположенных состояний P^{**} , B_A^* и B_B^* . Свойства переходов в эти состояния находятся в согласии с данными спектров поглощения и кругового дихроизма. В частности, расчет воспроизводит тот факт, что при удалении B_B бактериохлорофилла интенсивность линии в спектре поглощения при 800 нм уменьшается не в 2, а в 1.75 раза при низкой температуре (77 K) [37]. Соответствующие дипольные моменты перехода, а также длины волн перехода и вращательные силы перехода, рассчитанные из магнитных дипольных моментов по формуле (5.10), приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1. Рассчитанные параметры переходов из основного электронного состояния для системы четырех бактериохлорофиллов: длины волн, модули дипольных моментов перехода и вращательные силы

Состояние	λ ,	$ \langle gr. \vec{d} I \rangle ,$	$R_{gr. \to I},$
$ I\rangle$	HM	Д	отн. ед.
$ P^*\rangle$	561	7.2	1.5
$ P^{**}\rangle$	508	4.6	-9.6
$ B_B^*\rangle$	486	3.1	13.6
$ B_A^*\rangle$	479	7.89	-4.3

Учитывая, что энергии состояний B_A^* , B_B^* и P^{**} близки, рассчитанные вращательные силы переходов согласуются с экспериментальным спектром кругового дихроизма. Вращательные силы переходов в состояния B_A^* и P^{**} эффективно суммируются, и они вместе обуславливают пик с отрицательной эллиптичностью при 810 нм, а переход в B_B^* обуславливает пик с положительной эллиптичностью, который действительно пропадает при удалении B_B бактериохлорофилла [37]. На основе этих вращательных сил можно предположить, что при окислении специальной пары пики переходов в P^* и в P^{**} пропадут, и, следовательно, пропадет линия при 860 нм, а линия с отрицательной эллиптичностью при 810 нм значительно уменьшит интенсивность. Это подтверждается экспериментом [37].

Для определения энергий переходов из состояния P^* в состояния с перенесенным электроном был проведен расчет методом CASSCF, в котором усреднение матрицы плотности проводилось по первым двум возбужденным состояниям специальной пары и по состояниям с перенесенным электроном по ветви A и B. Этот расчет показал, что второе возбужденное состояние специальной пары можно рассматривать как состояние, соответствующее внутреннему переносу электрона в специальной паре с P_B на P_A . При уточнении энергий этих состояний с помощью метода XMCQDPT низшим оказалось состояние $P_B^+B_A^-$, которое на 150 см⁻¹ ниже, чем состояние P^* , а состояние с перенесенным по ветви B электроном $P_B^+B_B^-$ оказалось на 3000 см⁻¹ выше, чем состояние $P_B^+B_A^-$. Это согласуется с предположением о том, что перенос по ветви A является предпочтительным из-за разницы энергий состояний. Энергия состояния, отвечающего внутреннему переносу электрона в паре, $P_B^+P_A^-$ на 1330 см⁻¹ выше, чем энергия $P_B^+B_A^-$. Это свидетельствует о том, что участие данного состояния в первичном переносе электрона маловероятно.

Для того, чтобы уточнить разность энергий состояний P^* и $P^+_B B^-_A$, были проведены дополнительные расчеты для меньшей системы трех бактериохлорофиллов (специальная пара и мономерный бактериохлорофилл ветви А). Уменьшение размера системы позволило провести расчеты с расширенным базисом (6-311G*) и увеличенным активным пространством ([10,13] – 10 электронов на 13 орбиталях). Выбор такого активного пространства был сделан на основе энергий орбиталей: были добавлены две занятые орбитали, имеющие близкие энергии, и пять вакантных, тоже имеющих схожие энергии. Проведя расчеты методом CASSCF с усреднением матрицы плотности по целевым состояниям и уточнив их с помощью метода XMCQDPT, мы получили следующие разности энергий: 445 см⁻¹ для базиса 6-31G* и активного пространства [6,6], 446 см⁻¹ для базиса 6-31G* и активного пространства [10,13] и 538 см⁻¹ для базиса 6-311G* и активного пространства [6,6]. Последнее значение хорошо согласуется с экспериментальным [55]. Стоит заметить, что увеличение количества учитываемых в рамках метода XMCQDPT орбиталей приводит к появлению проблемы внедряющихся состояний, которую можно решить увеличением параметра EDSHIFT. Это позволяет решить проблему для активного пространства [6,6], но не для [10,13]. При этом для для расчета в базисе 6-31G* и в активном пространстве [6,6] с учетом 104 занятых орбиталей в XMCQDPT разность энергий становится равной 305 см⁻¹, а для аналогичного расчета в базисе 6-311G* - 529 см⁻¹. Последнее значение также хорошо согласуется с экспериментальным, но для полной уверенности в корректности расчетов необходимо провести дополнительные вычисления с еще большим количеством орбиталей в рамках метода XMCQDPT, однако такой расчет пока находится за пределами вычислительных возможностей. Полученные значения разностей энергий для различных расчетов суммированы в таблице 5.2

Система	Активное	Базис	$\Delta E, \ \mathrm{cm}^{-1}$		
	пространство				
С учетом только занятых π орбиталей (48 шт.) в XMCQDPT					
4BCL	[8,8]	6-31G*	150		
3BCL	[6,6]	6-31G*	445		
3BCL	[10,13]	6-31G*	446		
3BCL	[6,6]	6-311G*	538		
С учетом 104 занятых орбиталей в XMCQDPT					
3BCL	[6,6]	6-31G*	305		
3BCL	[6,6]	6-311G*	529		

Таблица 5.2. Рассчитанные разности энергий состояний $\Delta E = E_{P^*} - E_{P^+B_A^-}$ (экспериментальное значение 550 см⁻¹)

5.2. Обсуждение параметров взаимодействия "система-термостат"

Используя метод расчета параметров взаимодействия "система-термостат", описанный в начале раздела 5, на основе нормальных мод и волновых функций наблюдаемой подсистемы были определены параметры $\langle P^* | \hat{g}_{\alpha} | P^+ B_A^- \rangle$. Спектральная функция $J_{P^*,P^+B_A^-}(\omega) = 2\pi \cdot \sum_{\alpha} \langle P^* | \hat{g}_{\alpha} | P^+ B_A^- \rangle^2 \cdot \delta(\omega - \omega_{\alpha})$ представлена на рисунке 5.2.



Рисунок 5.2. Спектральная функция $J_{P^*,P^+B_A^-}(\omega)$, полученная на основе волновых функций наблюдаемой подсистемы, рассчитанных с помощью метода CASSCF в базисе 6-31G* в активном пространстве [6,6]. Серой стрелкой указана область частоты перехода в наблюдаемой подсистеме, серым овалом выделен пик, который может обуславливать осцилляции в фемтосекундной зависимости заселенности состояния $P^+B_A^-$.

В этой спектральной функции можно выделить фон, значение которого определяет скорость монотонной составляющей роста заселенности состояния $P^+B_A^-$, и пики, отвечаюцие взаимодействию хромофоров с колебаниям ближайшего белкового окружения. Наиболее важным является пик в области 700 см⁻¹, который может обуславливать осцилляции во временной зависимости заселенности состояния $P^+B_A^-$ с частотой ~ 700 – 550 \approx 150 см⁻¹. Наибольший вклад в этот пик вносит нормальная мода, которая отвечает вращению атома водорода вокруг связи С-О в остатке тирозина, который находится около мономерного бактериохлорофилла ветви А (Рисунок 5.3). Это согласуется с предположением о том, что этот остаток тирозина вносит вклад в динамику не только за счет его влияния на энергию состояния с перенесенным электроном [107].



Рисунок 5.3. Схематическое изображение моды вращения атома водорода (красная стрелка) остатка тирозина (синяя цветовая схема), вносящей наибольший вклад в пик спектральной функции $J_{P^*,P^+B_A^-}(\omega)$ при ~ 700 см⁻¹.

Стоит заметить, что замена базиса на 6-311G* и активного пространства на [10,13] в рамках метода CASSCF практически не влияет на значения параметров $\langle P^* | \hat{g}_{\alpha} | P^+ B_A^- \rangle$. Это указывает на то, что эти параметры в большей степени являются свойством белка, а не наблюдаемой подсистемы хромофоров, и, следовательно, сильно зависят от качества расчета нормальных мод и выбора зарядовой схемы, которая описывает электростатические взаимодействия.

Корректное описание последних требует учета поляризации белка, которая может приводить к уменьшению интенсивности взаимодействия с атомами белка, находящимися на большом удалении от системы хромофоров. Учет этой поляризации можно провести по аналогии с подходом Poisson-TrESP [108], в рамках которого хромофоры представляются в виде набора эффективных зарядов (например, TrESP) в среде с диэлектрической проницаемостью
$\varepsilon_{int} = 1$, а белок рассматривается как поляризуемая среда с диэлектрической проницаемостью ε_{ext} , которую для фотосинтетических комплексов обычно принимают равной 2 [108].

Для расчета параметров $\langle P^* | \hat{g}_{\alpha} | P^+ B_A^- \rangle$ с учетом поляризации сначала была проведена параметризация TrESP зарядов, соответствующих переходу $P^* \leftrightarrow P^+ B_A^-$. Далее с помощью программного пакета MEAD [109] на основе TrESP зарядов были рассчитаны производные потенциала, необходимые для определения параметров $\langle P^* | \hat{g}_{\alpha} | P^+ B_A^- \rangle$, с диэлектрической проницаемостью ε_{ext} , равной единице и двум. Используя эти производные, были рассчитаны искомые значения параметров взаимодействия системы с колебательными модами белка с учетом поляризации белка. Соответствующие спектральные функции представлены на рисунке 5.4.



Рисунок 5.4. Спектральные функци
и $J_{P^*,P^+B_A^-}(\omega),$ рассчитанные с учетом поляризации белк
а $\varepsilon_{ext}=2$ (черная линия) и без поляризации $\varepsilon_{ext}=1$ (серая линия)

При учете поляризации белка почти все интенсивности взаимодействия уменьшаются в ε_{ext} раз (спектральная функция – в $\varepsilon_{ext}^2 = 4$ раза), но взаимодействие с ближайшим окружением, судя по изменению величины пика в области 660-720 см⁻¹, изменяется слабее. Стоит заметить, что использование TrESP зарядов приводит к изменению спектральной функции по сравнению с точным расчетом (Рисунок 5.2). Причина этого – неточность описания взаимодействия с атомами ближайшего окружения хромофоров с помощью TrESP зарядов. Однако, даже при использовании TrESP остается пик при ~ 700 см⁻¹, который может обуславливать осцилляции. А поскольку "фоновое" значение определено взаимодействием с атомами, далеко расположенными от хромофоров, взаимодействие с которыми с помощью TrESP зарядов описывается достаточно точно, мы сочли возможным использовать полученные параметры взаимодействия для расчета динамики первичного переноса электрона.

При моделировании динамики рассматривались два электронных состояния (состояние возбужденной специальной пары P^* и состояние с перенесенным электроном $P^+B_A^-$), раз-

ность энергий между которыми была взята равной 550 см⁻¹ в согласии с проведенными квантовохимическими расчетами и экспериментом. Для учета длительности возбуждающего импульса в начальный промежуток времени в уравнение динамики была добавлена гауссова функция, обуславливающая рост заселенности состояния возбужденной специально пары. Полуширина этой гауссовой функции была взята равной половине экспериментальной длительности импульса 26 фс [55]. Расчет был проведен для комнатной температуры в согласии с условиями эксперимента. Сравнение рассчитанной зависимости заселенности состояния $P^+B_A^-$ с экспериментальной зависимостью поглощения при 1020 нм, нормированного на максимум, приведено на рисунке 5.5.



Рисунок 5.5. Сравнение рассчитанной зависимости заселенности состояния $P^+B_A^-$ (черная линия) с экспериментальной зависимостью поглощения при 1020 нм, нормированного на максимум (квадраты соединенные серой линией) [55].

Полученные в расчете результаты достаточно хорошо согласуются с экспериментом. Так, монотонная составляющая роста заселенности состояния $P^+B_A^-$ неплохо совпадает с экспериментальной при временах после индукционного периода, длительность которого составляет примерно 250 фс. Более того, рост заселенности модулируется осцилляциями, частота которых также сопоставима с экспериментальными. Принципиальное отличие между расчетом и экспериментом наблюдается при временах до 250 фс, в течение индукционного периода.

Обратив внимание на спектральные функции взаимодействия "система-термостат" (Рисунки 5.2 и 5.4), можно в очередной раз отметить, что пик при 700 см⁻¹ обуславливает осцилляции, но отсутствие пика в районе 550 см⁻¹ приводит к тому, что в расчете индукционный период не проявляется.

Стоит заметить, что в данной модели для воспроизведения осцилляций интенсивностей вынужденного излучения при длинах волн 900 и 935 нм в рассматриваемую систему электронных уровней необходимо добавить как минимум одно состояние, энергия которого близка к энергии состояния возбужденной специальной пары. Однако, согласно проведенным расчетам ближайшим является второе возбужденной состояние специальной пары, энергия которого значительно выше первого. По этой причине вероятность участия состояния P^{**} в переносе электрона мала, следовательно, причина осцилляций интенсивности вынужденного излучения имеет иную природу.

5.3. Обсуждение равновесности термостата

Предложенный метод расчета элементов операторов взаимодействия "система-термостат" применим и к диагональным элементам. Они определяют силы, действующие на моды белка после перехода наблюдаемой подсистемы в соответствующее состояние (см. подраздел 4.2). Эти элементы также можно рассматривать как численные критерии неравновесности термостата. В равновесном термостате диагональные элементы значительно меньше частот соответствующих мод. На рисунке 5.6 приведено сравнение спектральных функций $J_{P^*,P^*}(\omega) = 2\pi \cdot \sum_{\alpha} \langle P^* | \hat{g}_{\alpha} | P^* \rangle^2 \cdot \delta(\omega - \omega_{\alpha})$ и $J_{P^*,P^+B_A^-}(\omega) = 2\pi \cdot \sum_{\alpha} \langle P^* | \hat{g}_{\alpha} | P^+B_A^- \rangle^2 \cdot \delta(\omega - \omega_{\alpha})$.



Рисунок 5.6. Спектральные функции $J_{P^*,P^*}(\omega)$ (слева) и $J_{P^*,P^+B_A^-}(\omega)$ (справа). В расчете использованы волновые функции, полученные с помощью метода CASSCF в активном пространстве [6,6] с атомным базисом 6-31G*

Значения диагональных элементов для возбужденной специальной пары невелики, но они на порядок превышают значения недиагональных. А для состояния с перенесенным электроном диагональные элементы еще выше (соответствующая спектральная функция представлена на рисунке 5.7), поскольку это состояние сильно отличается от основного распределением электронной плотности и поэтому в нем возникают значительные силы, действующие на моды белка. При этом стоит заметить, что сила, действующая на каждую моду, по отдельности невелика, но суммарный их эффект достаточен для значимого изменения энергии термостата.

Наиболее примечательным на рисунке 5.6 является то, что в спектральной функции $J_{P^*,P^*}(\omega)$ имеются пики в области частот 100-150 см⁻¹. Это означает, что при фотовозбужде-



Рисунок 5.7. Спектральная функция $J_{P^+B_A^-,P^+B_A^-}(\omega)$. В расчете использованы волновые функции, полученные с помощью метода CASSCF в активном пространстве [6,6] с атомным базисом 6-31G*

нии специальной пары происходит возбуждение мод с этими частотами, что в итоге может приводить к осцилляциям длины волны вынужденного излучения, что и наблюдается в эксперименте.

Для учета этого эффекта необходимо описать динамику движения белка. Это можно сделать в рамках двух подходов (см. подраздел 4.2): первый связан с выбором "координат реакции", а второй описывает движение белка как единого целого. Для первого подхода отсутствует четкий критерий выбора "координаты реакции", поэтому мы выбрали второй, в котором рассматривается динамика неравновесного термостата, включающего все моды белка.

Другим важным следствием отличия диагональных элементов операторов \hat{g}_{α} от нуля является различие колебательных состояний белка, находящегося в поле системы хромофоров в разных электронных состояниях. Знание частот и сил, действующих на белок при фотовозбуждении хромофоров, позволяет описать уширения линий в спектрах поглощения. Сравнение рассчитанных и экспериментальных уширений позволит определить достоверность рассчитанных элементов.

6. Уширения спектральных линий

Результат, полученный в 5.3, указывает на то, что минимумы ППЭ белка зависят от того, в каком электронном состоянии находится система хромофоров. Это обуславливает различие колебательных состояний белка, находящегося в поле хромофоров. Поэтому электронный переход в наблюдаемой подсистеме сопровождается переходами между колебательными состояниями в белковом окружении. Учитывая большое количество атомов белка, таких колебательных состояний очень много. Поэтому стоит ожидать, что в итоге такое множество электронно-колебательных переходов образует квазинепрерывный спектр, и, следовательно, они будут определять форму соответствующей полосы электронного перехода в спектре поглощения.

6.1. Метод расчета уширения

Для определения формы полосы необходимо определить частоту и вероятность перехода между возможными электронно-колебательными состояниями. Частота такого перехода равна сумме частот перехода между соответствующими электронными и колебательными состояниями, а вероятность перехода в длинноволновом приближении определяется величиной дипольного момента такого перехода. Для перехода в состояние P^* длина волны примерно равна 900 нм и значительно превышает размер РЦ, что позволяет применять это приближение. Другим критерием применимости длинноволнового приближения служит значение эллиптичности в спектре кругового дихроизма, аналитический сигнал которого можно рассматривать как поправку к спектру поглощения в первом порядке по изменению амплитуды поля от координаты [89, С. 14]. Малое значение эллиптичности в спектре кругового дихроизма реакционного центра свидетельствует о том, что длинноволновое приближение применимо.

Обычно предполагается, что величина дипольного момента перехода между электронноколебательными состояниями $|\Psi_{I,i}\rangle$ и $|\Psi_{J,j}\rangle$ равна величине дипольного момента перехода между электронными состояниями $\langle \psi_I^{el} | \hat{d} | \psi_J^{el} \rangle$, умноженной на величину перекрывания соответствующих колебательных состояний $\langle \psi_i^{vib} | \psi_j^{vib} \rangle$ – факторов Франка-Кондона:

$$\langle \Psi_{I,i} | \vec{d} | \Psi_{J,j} \rangle = \langle \psi_I^{el} | \vec{d} | \psi_J^{el} \rangle \cdot \langle \psi_i^{vib} | \psi_j^{vib} \rangle$$
(6.1)

Это предположение основано на приближении о слабой зависимости дипольного момента перехода $\langle \psi_I^{el} | \hat{\vec{d}} | \psi_J^{el} \rangle$ от величины колебательных сдвигов. При рассмотрении реакционного

центра электронный переход локализован на системе хромофоров, а колебания происходят в белке. Следовало бы ожидать, что такие колебания не должны обуславливать изменение дипольного момента перехода системы хромофоров, но, с другой стороны, эти колебания могут приводить к переносу электрона – изменению электронного состояния, которое в данном случае можно рассматривать как значительную поляризацию системы хромофоров белком. Поэтому для реакционного центра приближение о слабой зависимости дипольного момента перехода от сдвига белка неприменимо в области ППЭ, в которой последний находится при переносе электрона. С другой стороны, перенос электрона, согласно экспериментальным данным, происходит с некоторым индукционным периодом, в ходе которого белок может выйти из области минимума ППЭ основного состояния. Наличие этого индукционного периода свидетельствует о том, что в области минимума ППЭ основного состояния РЦ вероятность его перехода из состояния возбужденной специальной пары в состояние с перенесенным электроном мала. Поэтому рассматриваемое приближение о слабой зависимости дипольного момента перехода $\langle \psi_I^{el} | \vec{d} | \psi_J^{el} \rangle$ от величины колебательных сдвигов справедливо для моделирования спектра поглощения и иных спектров, отображающих свойства перехода из основного электронного в возбужденные состояния, происходящие в области минимума ППЭ основного состояния.

Учитывая применимость этих приближений для моделирования формы линий в спектре поглощения, необходимо определить факторы Франка-Кондона и энергии участвующих электронно-колебательных состояний. Эти состояния и их энергии $E_{I,i}$ в рамках разбиения на наблюдаемую подсистему и термостат, с учетом использования гармонического приближения имеют вид:

$$|\Psi_{I,i}\rangle = |\psi_I^{el}\rangle \cdot \prod_{\alpha} |i_{\alpha,I}\rangle$$

$$E_{I,i} = E_I^{el} + \sum_{\alpha} E_{I,i}^{vib,\alpha}$$
(6.2)

где $|i_{\alpha,I}\rangle$ – колебательные состояния мод белка, который находится в поле хромофоров в *I*-м состоянии, второе слагаемое в выражении для энергии – сумма их энергий, а первое – электронная энергия *I*-го состояния наблюдаемой подсистемы хромофоров. Разность электронных энергий определяет энергию вертикального перехода и в большей степени будет определять положение линии, а разности энергий колебательных состояний вместе с факторами Франка-Кондона будут определять форму линии и, возможно, незначительно определять сдвиг максимума линии относительно энергии вертикального перехода.

Знание частот мод и диагональных элементов операторов взаимодействия $\langle I|\hat{g}_{\alpha}|I\rangle$ позволяет определить и энергии колебательных состояний, и факторы Франка-Кондона в приближении о неизменности частот и форм нормальных мод белка. Это приближение применимо, поскольку изменение формы и частоты нормальных мод можно описать с помощью разности вторых производных электростатического поля по аналогии с элементами операторов \hat{g}_{α} . Значения таких вторых производных меньше, чем первых, поскольку большая часть атомов белка находится на большом расстоянии от системы хромофоров. А учитывая, что значения первых производных малы для каждой отдельно моды, вторые должны быть вовсе пренебрежимыми.

Так, можно построить колебательный гамильтониан для каждой моды, находящейся в поле системы хромофоров в *I*-м возбужденном состоянии. В базисе колебательных состояний основного электронного состояния $|i_{\alpha,gr}\rangle$ он равен:

$$\hat{H}_{\alpha}^{I} = \sum_{i} |i_{\alpha,gr}\rangle E_{gr,i}^{vib,\alpha} \langle i_{\alpha,gr}| + \sum_{i,j} |i_{\alpha,gr}\rangle \langle j_{\alpha,gr}| \cdot \langle i_{\alpha,gr}|(\hat{a}_{\alpha}^{+} + \hat{a}_{\alpha}^{-})|j_{\alpha,gr}\rangle \cdot \langle I|\hat{g}_{\alpha}|I\rangle$$
(6.3)

Построив матрицу этого гамильтониана и диагонализовав её, можно определить колебательные состояния белка, находящегося в поле возбужденной системы хромофоров, и их энергии. Результатом диагонализации будет являться матрица факторов Франка-Кондона $S^{gr,I}_{\alpha}$:

$$|i_{\alpha,I}\rangle = \sum_{j} |j_{\alpha,gr}\rangle \cdot \langle j_{\alpha,gr}|S_{\alpha}^{gr,I}|i_{\alpha,I}\rangle$$
(6.4)

Таким образом, определив значения факторов Франка-Кондона для всех мод и учитывая то, что электронно-колебательные состояния представимы в виде произведения колебательных состояний отдельных мод, можно рассчитать интенсивности всех необходимых линий переходов. Но учитывая то, что количество мод белка велико, таких переходов очень много, и прямой расчет крайне затруднителен. Однако, колебательные состояния мод для основного состояния системы хромофоров независимы, что позволяет использовать подход, схематически изображенный на рисунке 6.1.



Рисунок 6.1. Схематическое изображение подхода, использованного для расчета формы линий в спектре поглощения.

Предлагаемый подход может быть представлен как последовательная схема "действия" мод белка на начальную линию электронного перехода. Так, действуя первой модой, мы учитываем переходы между различными колебательными состояниями этой моды. При этом начальная линия разобьется на множество линий, интенсивность которых определяется произведением заселенности колебательного состояния $|i_{\alpha,gr}\rangle$ и квадрата фактора Франка-Кондона $\langle i_{\alpha,gr}|S^{gr,I}_{\alpha}|j_{\alpha,I}\rangle$, а положение этой линии смещается по энергии на величину $E^{vib,\alpha}_{I,j} - E^{vib,\alpha}_{gr,i}$. Вторая мода уже расщепляет полученные на первом шаге линии. В результате такого последовательного действия всех мод белка получается искомое квазинепрерывное распределение, умножив которое на величину частоты перехода можно получить форму линии поглощения, отвечающую переходу системы из основного электронного в *I*-ое состояние. В рамках расчета заселенности колебательных состояний каждой моды определены распределением Больцмана, которое определяет в итоге температурную зависимость искомой формы линии. Подробное математическое обоснование такого подхода представлено в подразделе 7.2.

В рамках программной реализации этого метода для определения колебательных состояний мод белка, находящегося в поле системы хромофоров в *I*-м электронном состоянии, матрицы гамильтонианов мод (6.3) рассчитывались в базисе колебательных состояний основного электронного состояния, заселенность которых превышала 10^{-4} , и двух следующих по энергии состояний. Добавления лишь двух дополнительных колебательных состояний достаточно, поскольку элементы взаимодействия $\langle I | \hat{g}_{\alpha} | I \rangle$ малы. Было показано, что увеличение размерности этих матриц практически не влияет на рассчитанные формы линий спектра поглощения.

Поскольку в предложенном методе в итоге линия электронного перехода расщепляется на множество всех линий переходов между электронно-колебательными состояниями, рассмотрение каждой из них в рамках программной реализации невозможно. Но схожесть "действия" мод на каждую линию, полученную на предыдущем шаге, позволяет суммировать интенсивности линий переходов, частоты которых равны. В рамках расчета спектр на каждом шаге действия мод представлялся как массив интенсивностей $\mathbf{I}[A]$. Значение элементов этого массива равно сумме интенсивностей линий, соответствующих переходам с частотой, попадающей в интервал $\omega_A \pm \Delta \omega/2$, где $\omega_A = (E_I^{el} - E_{gr}^{el})/\hbar + \Delta \omega \cdot (A - \dim[\mathbf{I}]/2)$, а $\Delta \omega$ и dim $[\mathbf{I}]$ – шаг частоты и количество элементов массива, соответственно. В расчетах использовались значения dim $[\mathbf{I}] = 750$ и $\Delta \omega = 2$ см⁻¹. Уменьшение шага частоты не приводит к видимым изменениям итоговой формы линии.

6.2. Расчет спектральных свойств и их температурной зависимости

С использованием предложенного метода был проведен расчет формы линии спектра поглощения, отвечающей возбуждению специальной пары. Расчеты были проведены для температур 5 К и 295 К, для которых имеются экспериментальные данные [3], и при которых формы линий достаточно сильно отличаются. Поскольку с помощью квантовохимических расчетов не удалось воспроизвести значение энергии вертикального перехода, положения максимумов рассчитанных спектров и соответствующей линии в экспериментальных спектрах были совмещены. В силу того, что положение максимума поглощения зависит от температуры, экспериментальные данные были сдвинуты на величину частоты максимума поглощения при температуре 5 К. Рассчитанные и экспериментальные спектры приведены на рисунке 6.2.

В результате расчета было получено, что при температуре 5 К максимум поглощения сдвинут на 220 см⁻¹ в низкочастотную область относительно частоты вертикального перехо-



Рисунок 6.2. Рассчитанные формы линий спектра поглощения специальной пары (черные линии) и экспериментальные спектры РЦ [3] (квадраты, соединенные серой линией) для температур 5 К (слева) и 295 К (справа). Ось частот сдвинута на экспериментальную величину частоты максимума поглощения специальной пары при 5 К. Максимумы рассчитанных линий совмещены с максимумами экспериментальных спектров.

да, а при температуре 295 К – на 140 см⁻¹. Из экспериментальных данных величины этих сдвигов определить невозможно, но можно определить разность этих сдвигов при разных температурах, которая составляет 370 см⁻¹ для рассматриваемых температур. Расчетная величина значительно меньше – всего 80 см⁻¹. Именно из-за этого отличия представленные на рисунке 6.2 максимумы рассчитанных и экспериментальных спектров совмещены для того, чтобы было проще сопоставлять форму линий.

Стоит заметить, что в представленных на рисунке экспериментальных данных имеется не только линия, соответствующая переходу системы хромофоров в состояние $|P^*\rangle$, но и линии переходов в другие возбужденные состояния. Именно это обуславливает такое значимое отличие между расчетом и экспериментом при значениях 1000 см⁻¹ и выше.

Сравнивая результаты расчета и экспериментальные данные, можно отметить хорошее согласие форм линий при обеих температурах. Особо стоит отметить очень хорошее воспроизведение формы низкотемпературного спектра, в котором линия не является симметричной. Для температуры 295 К воспроизведение формы также наблюдается, но не в такой хорошей степени.

Незначительное ухудшение описания формы и несовпадение величины сдвига максимумов спектра поглощения при повышении температуры может быть обусловлено рядом причин. Во-первых, такое несовпадение в принципе могло бы быть обусловлено тем, что в рамках расчета не учитывались колебательные переходы самой специальной пары. Во-вторых, из-за изменения поля при возбуждении пары могут меняются формы и частоты колебаний белка. Это может также объяснять указанное несогласие. Однако, обе приведенные причины должны также обуславливать и искажение низкотемпературного спектра, поэтому наиболее вероятной причиной является использование гармонического приближения. Так, при повышении температуры в спектр поглощения будут больший вклад вносить переходы из возбужденных колебательных состояний, которые хуже описываются в рамках этого приближения. Это приводит к тому, что для них расчет энергий и факторов Франка-Кондона менее точен, чем для основных колебательных состояний, и поэтому форма и положение максимума линии поглощения для температуры 295 К описаны немного хуже, чем для температуры 5 К.

Согласие полученных результатов с экспериментальными данными указывает на то, что рассчитанные параметры взаимодействия "система-термостат" корректны, и, следовательно, они пригодны для проведения моделирования динамики переноса электрона.

7. Учет неравновесности термостата в динамике переноса электрона

Суммируя полученные результаты, можно сказать, что в рамках предложенной модели (см. раздел 3) возможно описание процесса первичного переноса с использованием рассчитанных параметров (см. раздел 5). Так, величина разности энергий состояния возбужденной специальной пары и состояния с перенесенным электроном является ключевым параметром гамильтониана наблюдаемой подсистемы (3.2), частоты мод определяют гамильтониан термостата (3.1), а элементы операторов \hat{g}_{α} – величину взаимодействия "система-термостат", которая определяет скорость перехода в наблюдаемой подсистеме и динамику мод термостата. Однако, вывод о неравновесности белка, сделанный в подразделе 5.3, приводит к тому, что уравнения немарковской динамики, предложенные в разделе 3, применять нельзя. На данный момент в литературе не представлен метод, с помощью которого можно было бы провести моделирование динамики первичного переноса электрона, сопряженного с колебаниями белка, который выступает в роли термостата. Такой метод впервые создан нами и описан в данном разделе.

7.1. Требования к методу расчета динамики переноса электрона

Ключевым требованием к предлагаемому методу является возможность описания динамики белка, которая сопряжена с фотовозбуждением реакционного центра и с переносом электрона.

Первым, достаточно очевидным условием является возможность применения такого метода для численного моделирования. Высокая вычислительная сложность - основная причина, по которой метод не был ранее предложен [69, С. 111]. Она обусловлена тем, что термостат имеет большое число степеней свободы – множество колебательных мод в рассматриваемом случае. И если необходимо описание динамики каждой из них, то для этого потребуется большое количество памяти. В реакционном центре число мод тоже велико, но не настолько, чтобы описание было невозможным. Например, если для каждой моды требуется описание с помощью матрицы плотности с размерностью, равной 300 × 300, то в сумме эти данные имеют объем 28 Гбайт. Такой объем данных может быть помещен в оперативную память современных компьютеров.

Поскольку динамика переноса необратима, предлагаемый метод должен учитывать диссипативные процессы. Такое требование, однако, не является строгим. Так, в подразделе 4.1 при изучении возможности перегрева мод ближайшего белкового окружения был использование метод, который не описывает диссипативные процессы. Однако использование большого количества мод привело к тому, что время возврата в рассмотренных модельных системах оказалось очень велико. При этом такое рассмотрение динамики дало результаты, находящиеся в согласии с расчетами немарковской диссипативной динамики. Таким образом, для описания монотонной составляющей в динамике в начальный промежуток времени не требуется использование метода, учитывающего именно диссипацию, а ключевым является учет множества мод термостата.

Однако, использованный в 4.1 подход непригоден для описания изучаемого процесса изза его высокой вычислительной сложности. В рассматриваемом случае вероятность того, что две и более моды находятся в возбужденных состояниях, не пренебрежима, поскольку в отличие от случая, рассмотренного в подразделе 4.1, возбуждение мод обусловлено не только передачей энергии с наблюдаемой подсистемы, но и появлением сил, действующих на белок при фотовозбуждении системы хромофоров. Это различие обязывает проводить описание динамики с использованием матрицы плотности, размерность которой пропорциональна величине $\prod_{\alpha} n_{\alpha}^2$, где n_{α} – количество рассматриваемых колебательных состояний α -ой моды белка. Такой массив данных имеет огромный объем, хранение которого невозможно.

Ниже описан принципиально иной подход.

7.2. Вывод уравнений, определяющих динамику переноса электрона

Первым шагом для вывода уравнений динамики является выбор представления матрицы плотности реакционного центра как единой системы, включающей и хромофоры, и белок. В силу того, что в ходе динамики рассматривается электронный переход в наблюдаемой подсистеме хромофоров, а белок претерпевает переходы между колебательными состояниями, матрица плотности рассматривается в базисе электронно-колебательных состояний. Выше было показано, что использование полной матрицы плотности невозможно по техническим причинам, поэтому необходимо использовать некоторые приближения.

Обычно в теории отрытых квантовых систем матрицу плотности представляют как прямое произведение:

$$\hat{\rho} = \hat{\rho}_S(t) \otimes \hat{\rho}_B \tag{7.1}$$

где матрица плотности термостата $\hat{\rho}_B$ считается независимой от времени и соответствует равновесному распределению. Именно это предположение о равновесности приводит к тому, что все недиагональные элементы матрицы $\hat{\rho}_B$ равны нулю, и, следовательно, её можно представить в виде произведения матриц плотности отдельных мод $\hat{\rho}_B = \prod \hat{\rho}_{\alpha}$. Начальное состояние РЦ действительно является равновесным, и лишь после возбуждения наблюдаемой подсистемы РЦ может перейти в состояние, которое не представляется в виде такого прямого произведения. Однако, если такое возбуждение представляется в виде оператора, действующего лишь на наблюдаемую подсистему, а дальнейшая её динамика не выводит термостат из равновесного состояния, использование представления (7.1) оказывается справедливым.

В рассматриваемом случае моды белка в ходе переноса электрона не находятся в равновесном состоянии, и, следовательно, их матрицы плотности зависят от времени, а матрицу плотности реакционного центра можно представить в виде прямого произведения:

$$\hat{\rho}(t) = \hat{\rho}_S(t) \otimes \prod_{\alpha} \hat{\rho}_{\alpha}(t) \tag{7.2}$$

Такое представление соответствует случаю, когда все моды и наблюдаемая подсистема нескоррелированы. В рассматриваемом случае, однако, динамика мод белка определяется состоянием системы хромофоров. Поэтому необходимо расширенное представление, которое в приближении о том, что моды нескоррелированы между собой, имеет вид:

$$\hat{\rho}(t) = \sum_{J,K} |J\rangle \langle K| \cdot \langle J| \hat{\rho}_S(t) |K\rangle \cdot \prod_{\alpha} \hat{\rho}_{\alpha}^{J,K}(t)$$
(7.3)

где матрицы плотности $\hat{\rho}^{J,J}_{\alpha}(t)$ определяют состояние моды, находящейся в поле системы хромофоров в *J*-м электронном состоянии, а физический смысл матриц $\hat{\rho}^{J\neq K}_{\alpha}(t)$ неочевиден. В силу того, что при моделировании динамики переноса электрона наибольший интерес представляют заселенности различных электронных состояний системы хромофоров, которые соответствуют значениям диагональных элементов матрицы плотности наблюдаемой подсистемы, в представлении (7.3), как будет показано ниже, можно ограничиться только диагональными элементами:

$$\hat{\rho}(t) = \sum_{J} |J\rangle \langle J| \cdot \langle J| \hat{\rho}_{S}(t) | J\rangle \cdot \prod_{\alpha} \hat{\rho}_{\alpha}^{J}(t)$$
(7.4)

Динамику такой матрицы плотности можно определить, используя интегро-дифференциальную форму уравнения Лиувилля-фон-Неймана, которое в представлении взаимодействия с невозмущенным гамильтонианом $\hat{H}_0 = \hat{H}_S + \hat{H}_B$ имеет вид:

$$-\hbar^{2}\frac{\partial}{\partial t}\hat{\rho}_{I}(t) = i\hbar\Big[\hat{H}_{SB,I}(t) + \hat{V}_{I}(t), \hat{\rho}_{I}(t_{0})\Big] + \int_{t_{0}}^{t} d\tau \cdot \Big[\hat{H}_{SB,I}(t) + \hat{V}_{I}(t), \Big[\hat{H}_{SB,I}(\tau) + \hat{V}_{I}(\tau), \hat{\rho}_{I}(\tau)\Big]\Big]$$
(7.5)

где оператор \hat{H}_{SB} определяет энергию взаимодействия "система-термостат", $\hat{V}(t)$ описывает взаимодействие системы хромофоров с возбуждающим световым импульсом, который переводит её из основного $|G\rangle$ в возбужденное состояние специальной пары $|P\rangle$. В момент времени t_0 , до начала действия возбуждающего импульса, РЦ находится в своем основном электронном состоянии, а колебательные моды находятся в равновесном состоянии, которое определяется температурой и соответствует распределению Больцмана. Оператор $\hat{V}(t)$ можно представить в виде:

$$\hat{V}(t) = |V| \cdot \left(|P\rangle\langle G| + |G\rangle\langle P|\right) \cdot \sin\left(\omega_{pump}t\right) \cdot \exp\left(-\frac{(t - t_{pump})^2}{2\tau_{pump}^2}\right)$$
(7.6)

где ω_{pump} – центральная частота возбуждающего импульса, τ_{pump} определяет его длительность, |V| – амплитуда взаимодействия наблюдаемой подсистемы с этим импульсом, а t_{pump} задает момент времени максимума интенсивности этого импульса. Далее это время принимается равным нулю.

Оператор взаимодействия \hat{H}_{SB} , как и ранее, представляется в виде суммы произведений операторов безразмерной координаты $\hat{x}_{\alpha} = \hat{a}_{\alpha}^{+} + \hat{a}_{\alpha}^{-}$ и операторов \hat{g}_{α} , у которых в базисе рассматриваемых электронных состояний ($|G\rangle$, $|P\rangle$ и состояние с перенесенным электроном $|B\rangle$) отличны от нуля как недиагональные матричные элементы $\langle P|\hat{g}_{\alpha}|B\rangle = \langle B|\hat{g}_{\alpha}|P\rangle$, так и диагональные $\langle B|\hat{g}_{\alpha}|B\rangle$, $\langle P|\hat{g}_{\alpha}|P\rangle$. Наличие последних приводит к тому, что согласно уравнению (7.5) недиагональные элементы матрицы плотности наблюдаемой подсистемы $\langle P|\hat{\rho}_{S}|B\rangle$ перестают быть равными нулю: $\langle P|\hat{\rho}_{S}|P\rangle \cdot \langle P|\hat{g}_{\alpha}|B\rangle \cdot \langle B|\hat{g}_{\alpha}|B\rangle \sim \frac{\partial}{\partial t}\langle P|\hat{\rho}_{S}|B\rangle$. А поскольку взаимодействие системы с термостатом происходит все время, эти элементы далее будут вносить свой вклад в динамику заселенностей состояний наблюдаемой подсистемы: $\langle P|\hat{\rho}_{S}|B\rangle \cdot \langle B|\hat{g}_{\alpha}|B\rangle \cdot \langle B|\hat{g}_{\alpha}|P\rangle \sim \frac{\partial}{\partial t}\langle P|\hat{\rho}_{S}|P\rangle$. В таком случае представление матрицы плотности РЦ в виде (7.4) несправедливо.

Однако, если перенести вклад диагональных элементов операторов \hat{g}_{α} в невозмущенный гамильтониан, используемый при переходе в представление взаимодействия,

$$\hat{H}_0 = \hat{H}_S + \hat{H}_B + \sum_{J=P,B} |J\rangle \langle J| \cdot \langle J|\hat{g}_\alpha |J\rangle \cdot \hat{x}_\alpha$$
(7.7)

то в рамках рассмотрения такой трехуровневой системы ($|G\rangle$, $|P\rangle$ и $|B\rangle$) двукратное действие оператором взаимодействия без диагональных элементов

$$\hat{H}_{SB}^{nd} = \sum_{J \neq K} \sum_{\alpha} |J\rangle \langle K| \cdot \langle J|\hat{g}_{\alpha}|K\rangle \cdot \hat{x}_{\alpha}$$
(7.8)

на матрицу плотности будет приводить к появлению только диагональных элементов матрицы плотности (в базисе электронных состояний системы хромофоров). Такое переопределение невозмущенного гамильтониана не приводит к исчезновению всех недиагональных элементов матрицы плотности: при последовательном действии операторами взаимодействия с импульсом и взаимодействия с белком элемент $\langle B|\hat{\rho}_S|G\rangle$, в частности, перестает быть равным нулю. Но этот элемент вносит ничтожно малый вклад в динамику, поскольку возбуждающий импульс - очень короткий и за время его действия взаимодействие с термостатом слабо. Из-за этого в уравнении (7.5) можно исключить слагаемые коммутаторов, содержащих одновременно операторы \hat{V} и $\hat{H}^{nd}_{SB},$ и тогда оно примет вид:

$$-\hbar^2 \frac{\partial}{\partial t} \hat{\rho}_I(t) = \int_{t_0}^t d\tau \cdot \left[\hat{V}_I(t), \left[\hat{V}_I(\tau), \hat{\rho}_I(\tau) \right] \right] + \int_{t_0}^t d\tau \cdot \left[\hat{H}_{SB,I}^{nd}(t), \left[\hat{H}_{SB,I}^{nd}(\tau), \hat{\rho}_I(\tau) \right] \right]$$
(7.9)

Согласно этому выражению для производной матрицы плотности, вклады возбуждающего импульса и взаимодействия "система-термостат" можно рассмотреть по отдельности. Сначала рассмотрим взаимодействие с возбуждающим импульсом.

7.2.1. Взаимодействие с возбуждающим импульсом

Возбуждающий импульс взаимодействует лишь с наблюдаемой подсистемой согласно (7.6), но при переходе в представление взаимодействия происходит учет и того, что такой электронный переход сопровождается переходами между колебательными состояниями мод белка:

$$\hat{V}_{I}(t) = \exp(i/\hbar\hat{H}_{0}t) \left(|G\rangle\langle P| + |P\rangle\langle G| \right) V(t) \prod_{\alpha} \hat{1}_{\alpha} \exp(-i/\hbar\hat{H}_{0}t) =$$

$$= |G\rangle\langle P| \cdot \exp(i\omega_{GP}t) \cdot V(t) \cdot \prod_{\alpha} \left[\exp(i/\hbar\hat{H}_{\alpha}^{G}t) \hat{1}_{\alpha} \exp(-i/\hbar\hat{H}_{\alpha}^{P}t) \right] +$$

$$+ |P\rangle\langle G| \cdot \exp(i\omega_{PG}t) \cdot V(t) \cdot \prod_{\alpha} \left[\exp(i/\hbar\hat{H}_{\alpha}^{P}t) \hat{1}_{\alpha} \exp(-i/\hbar\hat{H}_{\alpha}^{G}t) \right]$$
(7.10)

где V(t) – временная зависимость оператора взаимодействия в шредингеровском представлении, $\hat{1}_{\alpha}$ – единичные операторы, действующие на состояния моды термостата, а \hat{H}_{α}^{J} – гамильтонианы мод, находящихся в поле *J*-го состояния наблюдаемой подсистемы, определенные уравнением (6.3). Произведение экспонент и единичного оператора для каждой моды можно представить в виде оператора с матрицей в базисе колебательных состояний:

$$\langle j_{\alpha,J} | \hat{S}_{\alpha}^{J,K}(t) | k_{\alpha,K} \rangle = \langle j_{\alpha,J} | \exp(i/\hbar \hat{H}_{\alpha}^{J} t) \hat{1}_{\alpha} \exp(-i/\hbar \hat{H}_{\alpha}^{K} t) | k_{\alpha,K} \rangle =$$

$$= \langle j_{\alpha,J} | S_{\alpha}^{J,K} | k_{\alpha,K} \rangle \cdot \exp\left(i \frac{E_{J,j}^{vib,\alpha} - E_{K,k}^{vib,\alpha}}{\hbar} t\right) =$$

$$= \langle j_{\alpha,J} | S_{\alpha}^{J,K} | k_{\alpha,K} \rangle \cdot \exp\left(i \frac{E_{J,0}^{vib,\alpha} - E_{K,0}^{vib,\alpha}}{\hbar} t\right) \cdot \exp\left(i \omega_{\alpha}(j-k)t\right)$$

$$(7.11)$$

где $\langle j_{\alpha,J}|S^{J,K}_{\alpha}|k_{\alpha,K}\rangle$ – фактор Франка-Кондона перехода между колебательными состояниями моды, $E^{vib,\alpha}_{J,j}$ и $E^{vib,\alpha}_{K,k}$ – энергии соответствующих состояний, а выражение в последней строке учитывает то, что при взаимодействии частота моды, как было показано в подразделе 6.1, меняется пренебрежимо мало.

Используя итоговый вид оператора взаимодействия, можно описать динамику возбужде-

ния импульсом с учетом колебательных переходов, и, следовательно, согласованно с методом расчета формы спектральных линий поглощения, описанным в разделе 6. В качестве примера рассмотрим одно из слагаемых коммутатора с оператором импульса в уравнении, определяющем динамику матрицы плотности наблюдаемой подсистемы, которое можно получить из (7.9) взятием следа по координатам термостата (**Tr**_{bath}):

$$\mathbf{Tr}_{bath}\left(\int_{t_0}^t d\tau \cdot \langle P|\hat{V}_I(t)\hat{\rho}_I(\tau)\hat{V}_I(\tau)|P\rangle\right) = V(t)\int_{t_0}^t d\tau \cdot \langle G|\hat{\rho}_{S,I}(\tau)|G\rangle \cdot V(\tau) \cdot \exp\left(i\omega_{P,G}\cdot(t-\tau)\right) \cdot \prod_{\alpha} \mathbf{Tr}_{\alpha}\left(\hat{S}_{\alpha}^{P,G}(t)\cdot\hat{\rho}_{\alpha,I}^G(\tau)\cdot\hat{S}_{\alpha}^{G,P}(\tau)\right)$$
(7.12)

Учитывая то, что матрицы операторов $\hat{S}^{J,K}_{\alpha}$ представляют собой факторы Франка-Кондона, умноженные на экспоненты, каждое значение $\mathbf{Tr}_{\alpha} \left(\hat{S}^{P,G}_{\alpha}(t) \cdot \hat{\rho}^{G}_{\alpha,I}(\tau) \cdot \hat{S}^{G,P}_{\alpha}(\tau) \right)$ может быть представлено в виде суммы экспонент:

$$\mathbf{Tr}_{\alpha} \Big(\hat{S}_{\alpha}^{P,G}(t) \cdot \hat{\rho}_{\alpha,I}^{G}(\tau) \cdot \hat{S}_{\alpha}^{G,P}(\tau) \Big) = \sum_{i,j,k} \exp\left(i \frac{E_{P,i}^{vib,\alpha} - E_{G,j}^{vib,\alpha}}{\hbar} t \right) \cdot \left(i \frac{E_{P,i}^{vib,\alpha} - E_{G,j}^{vib,\alpha}}{\hbar} t \right) \cdot \left(i \frac{E_{G,k}^{vib,\alpha} - E_{P,i}^{vib,\alpha}}{\hbar} \tau \right)$$
(7.13)

Такую сумму можно представить в виде интеграла:

$$\mathbf{Tr}_{\alpha}\Big(\hat{S}^{P,G}_{\alpha}(t)\cdot\hat{\rho}^{G}_{\alpha,I}(\tau)\hat{S}^{G,P}_{\alpha}(\tau)\Big) = \int_{-\infty}^{\infty} dw\cdot E^{\alpha,G\to P}_{t\rho\tau}(\tau,w)\cdot e^{iwt}$$
(7.14)

где значения функци
и $E^{\alpha,G\to P}_{t\rho\tau}(\tau,w)$ пропорциональны суммам произведений факторов Франка-Кондона:

$$E_{t\rho\tau}^{\alpha,G\to P}(\tau,w) = \sum_{i,j,k} \langle i_{\alpha,P} | S_{\alpha}^{P,G} | j_{\alpha,G} \rangle \langle j_{\alpha,G} | \hat{\rho}_{\alpha,I}^{G} | k_{\alpha,G} \rangle \langle k_{\alpha,G} | S_{\alpha}^{G,P} | i_{\alpha,P} \rangle \cdot \\ \cdot \exp\left(i\frac{E_{G,k}^{vib,\alpha} - E_{P,i}^{vib,\alpha}}{\hbar}\tau\right) \cdot \delta\left(w - \frac{E_{P,i}^{vib,\alpha} - E_{G,j}^{vib,\alpha}}{\hbar}\right)$$
(7.15)

а если матрицы плотности $\hat{\rho}_{\alpha,I}^G(\tau)$ диагональны, то значения этой функции определяются квадратами факторов Франка-Кондона.

Произведение следов (7.14) также может быть представлено в виде подобного интеграла:

$$\prod_{\alpha} \operatorname{Tr}_{\alpha} \left(\hat{S}_{\alpha}^{P,G}(t) \cdot \hat{\rho}_{\alpha,I}^{G}(\tau) \hat{S}_{\alpha}^{G,P}(\tau) \right) \cdot \exp\left(i\omega_{P,G} \cdot (t-\tau) \right) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \cdot E_{t\rho\tau}^{G \to P}(\tau,\omega) \cdot e^{i\omega t} =$$

$$= \exp\left(i\omega_{P,G} \cdot (t-\tau) \right) \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \dots \int_{-\infty}^{\infty} \left(\prod_{\alpha} E_{t\rho\tau}^{\alpha,G \to P}(\tau,w_{\alpha}) \right) \cdot \exp\left(i\sum_{\alpha} w_{\alpha}t \right) \cdot dw_{1} \dots dw_{N}$$

$$(7.16)$$

Учитывая то, что матрицы плотности $\hat{\rho}^G_{\alpha}$ соответствуют равновесному распределению, а в ходе динамики они слабо изменяются из-за малости интенсивности возбуждающего импульса, значения $E_{t\rho\tau}^{G\to P}(\tau,\omega) \cdot e^{i\omega t}$ практически не зависят от τ и определяют вероятность перехода РЦ из основного электронного состояния $|G\rangle$ в состояние возбужденной специальной пары $|P\rangle$ под действием излучения с частотой ω . При этом учитывается то, что такой электронный переход сопровождается переходами между колебательными состояниями белка. Следовательно, $E_{t\rho\tau}^{G\to P}(\tau,\omega) \cdot e^{i\omega t}$ определяет форму и положение линии спектра поглощения, отвечающую переходу $G \to P$. Поскольку значения функции $E_{t\rho\tau}^{\alpha,G\to P}(\tau,w)$ определены суммой факторов Франка-Кондона, соответствующих переходам между колебательными уровнями, разность энергий которых равна w, последовательное интегрирование в (7.16) можно рассматривать как расцепление базовой линии электронного перехода ($e^{i\omega_{P,G}\cdot(t-\tau)}$) каждой модой. Определение функций $E_{t\rho\tau}^{\alpha,G\to P}(\tau,w_{\alpha})$ и интегрирование (7.16) поэтому полностью аналогично схеме расчета формы линий в спектре поглощения, описанной в разделе 6.

В итоге, используя (7.16), выражение (7.12) может быть представлено в виде следа по всем координатам термостата:

$$\mathbf{Tr}_{bath}\left(\int_{t_0}^t d\tau \cdot \langle P|\hat{V}_I(t)\hat{\rho}_I(\tau)\hat{V}_I(\tau)|P\rangle\right) =$$

$$= V(t)\int_{-\infty}^\infty d\omega \int_{t_0}^t d\tau \cdot \langle G|\hat{\rho}_{S,I}(\tau)|G\rangle \cdot V(\tau) \cdot E^{G\to P}_{t\rho\tau}(\tau,\omega) \cdot e^{i\omega t}$$

$$(7.17)$$

и этот вклад вместе с интегралами с другим порядком операторов $\hat{V}_I(t), \, \hat{V}_I(\tau)$ и $\hat{\rho}_I(\tau)$

$$\mathbf{Tr}_{bath}\Big(\langle P|\hat{V}_{I}(\tau)\hat{\rho}_{I}(\tau)\hat{V}_{I}(t)|P\rangle\Big) = V(t)\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \cdot \langle G|\hat{\rho}_{S,I}(\tau)|G\rangle \cdot V(\tau) \cdot E_{\tau\rho t}^{G\to P}(\tau,\omega) \cdot e^{i\omega t}$$
(7.18)
$$\mathbf{Tr}_{bath}\Big(\langle P|\hat{V}_{I}(t)\hat{V}_{I}(\tau)\hat{\rho}_{I}(\tau)|P\rangle\Big) = V(t)\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \cdot \langle P|\hat{\rho}_{S,I}(\tau)|P\rangle \cdot V(\tau) \cdot E_{t\tau\rho}^{P\to P}(\tau,\omega) \cdot e^{i\omega t}$$
(7.19)
$$\mathbf{Tr}_{bath}\Big(\langle P|\hat{\rho}_{I}(\tau)\hat{V}_{I}(\tau)\hat{V}_{I}(t)|P\rangle\Big) = V(t)\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \cdot \langle P|\hat{\rho}_{S,I}(\tau)|P\rangle \cdot V(\tau) \cdot E_{\rho\tau t}^{P\to P}(\tau,\omega) \cdot e^{i\omega t}$$
(7.20)

определяют динамику заселенности состояния возбужденной специальной пары, обусловленную взаимодействием РЦ с возбуждающим импульсом.

Для того, чтобы определить то, в какое состояние при фотовозбуждении перейдут моды термостата, можно рассмотреть вклады в динамику произведения матриц плотности наблюдаемой подсистемы и каждой отдельной моды. Аналогичный рассмотренному выше в (7.12) вклад в динамику произведения $\langle P|\hat{
ho}_{S,I}(t)|P
angle\cdot\hat{
ho}^P_{\beta,I}$ имеет вид:

$$\mathbf{Tr}_{!\beta}\Big(\int_{t_0}^t d\tau \cdot \langle P|\hat{V}_I(t)\hat{\rho}_I(\tau)\hat{V}_I(\tau)|P\rangle\Big) = \int_{t_0}^t d\tau \cdot \langle G|\hat{\rho}_{S,I}(\tau)|G\rangle \cdot \hat{S}^{P,G}_{\beta}(t)\hat{\rho}^G_{\beta,I}(\tau)\hat{S}^{G,P}_{\beta}(\tau)\cdot V(t)V(\tau)\cdot \exp\left(i\omega_{P,G}\cdot(t-\tau)\right)\cdot \prod_{\alpha\neq\beta}\mathbf{Tr}_{\alpha}\Big(\hat{S}^{P,G}_{\alpha}(t)\cdot\hat{\rho}^G_{\alpha,I}(\tau)\hat{S}^{G,P}_{\alpha}(\tau)\Big)$$
(7.21)

где $\mathbf{Tr}_{!\beta}$ означает взятие следа по всем координатам термостата кроме β -й моды.

Произведение следов в этом выражении также можно представить в виде интеграла $\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \cdot E_{t\rho\tau,!\beta}^{G\to P}(\tau,\omega) \cdot e^{i\omega t}$. Однако такой подход требует определения большого количества функций $E_{t\rho\tau,!\beta}^{G\to P}(\tau,\omega)$, отличающихся от $E_{t\rho\tau}^{G\to P}(\tau,\omega)$ лишь тем, что при их построении не рассматривается β -ая мода. В силу того, что процесс расчета $E_{t\rho\tau}^{G\to P}(\tau,\omega)$ необратим (исключить одну моду из итоговой функции невозможно), определение функций всех $E_{t\rho\tau,!\beta}^{G\to P}(\tau,\omega)$ является крайне трудоемкой процедурой, вычислительная сложность которой квадратична относительно числа мод. С другой стороны, элементы операторов \hat{g}_{α} малы для каждой моды, и, следовательно, каждая мода по отдельности претерпевает незначительное возбуждение. Поэтому выражение (7.21) можно представить в виде:

$$\mathbf{Tr}_{!\beta} \Big(\int_{t_0}^t d\tau \cdot \langle P | \hat{V}_I(t) \hat{\rho}_I(\tau) \hat{V}_I(\tau) | P \rangle \Big) \approx \int_{-\infty}^\infty d\omega \int_{t_0}^t d\tau \cdot \hat{S}_{\beta}^{P,G}(t) \cdot \hat{\rho}_{\beta,I}^G(\tau) \hat{S}_{\beta}^{G,P}(\tau) \cdot \langle G | \hat{\rho}_{S,I}(\tau) | G \rangle \cdot V(t) V(\tau) \cdot E_{t\rho\tau}^{G \to P}(\tau,\omega) \cdot e^{i\omega t}$$

$$(7.22)$$

Если взять от этого выражения след по координатам β -ой моды, то полученный вклад в динамику наблюдаемой подсистемы будет немного отличаться от (7.12) из-за двукратного учета колебательных переходов этой моды. Этот учет может быть разделен на два вклада, которые удобно рассматривать на примере изменения формы и положения спектральной линии такого перехода. Во-первых, происходит расщепление линий электронно-колебательных переходов согласно значениям факторов Франка-Кондона. Именно этот вклад "действия" моды необратим при определении $E_{l \rho \tau}^{G \to P}(\tau, \omega)$. Во-вторых, даже если пренебрегать колебательными переходами с малыми факторами Франка-Кондона, происходит сдвиг линии поглощения на величину $[E_{P,0}^{vib,\alpha} - E_{G,0}^{vib,\alpha}]/\hbar$. Переучета этого вклада можно избежать, заменив операторы $\hat{S}_{\beta}^{P,G}$ в (7.22) на операторы $\hat{S'}_{\beta}^{P,G}$, элементы матриц которых определены как

$$\langle k_{\beta,P} | \hat{S}'_{\beta}^{P,G}(t) | j_{\beta,G} \rangle = \langle k_{\beta,P} | S_{\beta}^{P,G} | j_{\beta,G} \rangle \cdot \exp\left(i\frac{E_{P,k}^{vib,\beta} - E_{P,0}^{vib,\beta} - E_{G,j}^{vib,\beta} + E_{G,0}^{vib,\beta}}{\hbar}t\right) =$$

$$= \langle k_{\beta,P} | S_{\beta}^{P,G} | j_{\beta,G} \rangle \cdot \exp\left(i\omega_{\beta}(k-j)t\right)$$

$$(7.23)$$

Аналогично можно рассмотреть слагаемые, схожие с (7.18), (7.19), (7.20), которые вместе с (7.22), в котором проведена указанная замена, определяют динамику матрицы плотности мод термостата.

7.2.2. Взаимодействие "система-термостат"

В рамках такого же подхода можно определить и вклад в динамику, обусловленный взаимодействием системы хромофоров с белком. Динамика заселенности состояния с перенесенным электроном определена выражением:

$$\mathbf{Tr}_{bath}\Big(\int_{t_0}^t d\tau \cdot \langle B| \left[\hat{H}_{SB,I}^{nd}(t), \left[\hat{H}_{SB,I}^{nd}(\tau), \hat{\rho}_I(\tau)\right]\right] |B\rangle\Big) = \\ = \mathbf{Tr}_{bath}\Big(\sum_{\alpha,\beta} \int_{t_0}^t d\tau \cdot \langle B| \left[\hat{g}_{\alpha,I}(t) \cdot \hat{x}_{\alpha,I}(t) \cdot \prod_{\gamma \neq \alpha} \hat{S}_{\gamma}(t), \left[\hat{g}_{\beta,I}(\tau) \cdot \hat{x}_{\beta,I}(\tau) \cdot \prod_{\gamma \neq \beta} \hat{S}_{\gamma}(\tau), \hat{\rho}_I(\tau)\right]\right] |B\rangle\Big)$$

$$(7.24)$$

где операторы $\hat{S}_{\gamma}(t) = \sum_{J,K} |J\rangle \hat{S}_{\gamma}^{J,K}(t) \langle K|.$

Рассмотрим сначала слагаемые с $\alpha = \beta$, которые определяли скорость переноса электрона при рассмотрении немарковской динамики (см. подраздел 3.3). Так, одно из слагаемых коммутатора можно представить в виде:

$$\mathbf{Tr}_{bath}\Big(\int_{t_0}^t d\tau \cdot \langle B|\hat{g}_{\alpha,I}(t) \cdot \hat{x}_{\alpha,I}(t) \cdot \prod_{\gamma \neq \alpha} \hat{S}_{\gamma}(t) \cdot \hat{\rho}_I(\tau) \cdot \hat{g}_{\alpha,I}(\tau) \cdot \hat{x}_{\alpha,I}(\tau) \cdot \prod_{\gamma \neq \alpha} \hat{S}_{\gamma}(\tau)|B\rangle\Big) = \\ = \int_{t_0}^t d\tau \cdot \langle B|\hat{g}_{\alpha}|P\rangle \cdot \langle P|\hat{\rho}_{S,I}(\tau)|P\rangle \cdot \langle P|\hat{g}_{\alpha}|B\rangle \cdot \exp\left(i\omega_{B,P} \cdot (t-\tau)\right) \cdot \\ \cdot \mathbf{Tr}_{\alpha}\Big(\hat{x}_{\alpha}^{B,P}(t)\hat{\rho}_{\alpha,I}^{P}(\tau)\hat{x}_{\alpha}^{P,B}(\tau)\Big) \cdot \prod_{\beta \neq \alpha} \mathbf{Tr}_{\beta}\Big(\hat{S}_{\beta}^{B,P}(t)\hat{\rho}_{\beta,I}^{P}(\tau)\hat{S}_{\beta}^{P,B}(\tau)\Big)$$
(7.25)

в котором элементы матриц операторов $\hat{x}^{B,P}_{\alpha}(t)$ имеют вид:

$$\langle j_{\alpha,B} | \hat{x}_{\alpha}^{B,P}(t) | k_{\alpha,P} \rangle = \sum_{p,q} \langle j_{\alpha,B} | S_{\alpha}^{B,G} | p_{\alpha,G} \rangle \cdot \langle p_{\alpha,G} | \hat{a}_{\alpha}^{+} + \hat{a}_{\alpha}^{-} | q_{\alpha,G} \rangle \cdot \langle q_{\alpha,G} | S_{\alpha}^{G,P} | k_{\alpha,P} \rangle \cdot \\ \cdot \exp\left(i \frac{E_{B,0}^{vib,\alpha} - E_{P,0}^{vib,\alpha}}{\hbar} t\right) \cdot \exp\left(i\omega_{\alpha}(j-k)t\right)$$
(7.26)

Для каждого момента времени можно определить спектральную функцию взаимодействия "система-термостат" $J^{P\to B}_{t\rho\tau,d}(\tau,\omega)$, с помощью которой можно переопределить вклад (7.25) следующим образом:

$$\sum_{\alpha} \operatorname{Tr}_{bath} \left(\int_{t_0}^t d\tau \langle B | \hat{g}_{\alpha,I}(t) \cdot \hat{x}_{\alpha,I}(t) \cdot \prod_{\gamma \neq \alpha} \hat{S}_{\gamma}(t) \cdot \hat{\rho}_I(\tau) \cdot \hat{g}_{\alpha,I}(\tau) \cdot \hat{x}_{\alpha,I}(\tau) \cdot \prod_{\gamma \neq \alpha} \hat{S}_{\gamma}(\tau) | B \rangle \right) =$$

$$= \int_{-\infty}^\infty d\omega \int_{t_0}^t d\tau \cdot \langle P | \hat{\rho}_{S,I}(\tau) | P \rangle \cdot J_{t\rho\tau,d}^{P \to B}(\tau,\omega) \cdot e^{i\omega t}$$

$$(7.27)$$

Функцию $J_{t\rho\tau,d}^{P\to B}(\tau,\omega)$ можно определить схожим с $E_{t\rho\tau}^{P\to B}(\tau,\omega)$ образом, поскольку след $\mathbf{Tr}_{\alpha}\left(\hat{x}_{\alpha}^{B,P}(t)\hat{\rho}_{\alpha,I}^{P}(\tau)\hat{x}_{\alpha}^{P,B}(\tau)\right)$ так же, как и $\mathbf{Tr}_{\alpha}\left(\hat{S}_{\alpha}^{B,P}(t)\hat{\rho}_{\alpha,I}^{P}(\tau)\hat{S}_{\alpha}^{P,B}(\tau)\right)$ может быть представлен в виде интеграла по частоте:

$$\mathbf{Tr}_{\alpha}\Big(\hat{x}^{B,P}_{\alpha}(t)\hat{\rho}^{P}_{\alpha,I}(\tau)\hat{x}^{P,B}_{\alpha}(\tau)\Big) = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \cdot [X_{t}PX_{\tau}]^{P \to B}_{\alpha}(\tau,\omega) \cdot e^{i\omega t}$$
(7.28)

где введена функция $[X_t P X_\tau]^{P \to B}_{\alpha}(\tau, \omega)$:

$$[X_t P X_\tau]^{P \to B}_{\alpha}(\tau, \omega) = \sum_{i,j,k} \langle i_{\alpha,B} | x^{B,P}_{\alpha} | j_{\alpha,P} \rangle \langle j_{\alpha,P} | \hat{\rho}^P_{\alpha,I} | k_{\alpha,P} \rangle \langle k_{\alpha,P} | x^{P,B}_{\alpha} | i_{\alpha,B} \rangle \cdot \cdot \exp\left(-i\frac{E^{vib,\alpha}_{P,k} - E^{vib,\alpha}_{B,i}}{\hbar}\tau\right) \cdot \delta\left(\omega - \frac{E^{vib,\alpha}_{B,i} - E^{vib,\alpha}_{P,j}}{\hbar}\right)$$
(7.29)

Используя приближение о том, что замена $E_{t\rho\tau,!\alpha}^{P\to B}(\tau,\omega)$ на $E_{t\rho\tau}^{P\to B}(\tau,\omega)$ допустима, и заменяя операторы $\hat{x}_{\alpha}^{J,K}$ на $\hat{x}_{\alpha}^{\prime J,K}$, в которых по аналогии с $\hat{S}_{\alpha}^{\prime J,K}$ убрана экспонента $\exp(i[E_{J,0}^{vib,\alpha} - E_{K,0}^{vib,\alpha}]/\hbar \cdot t)$, искомая функция может быть представлена в виде:

$$J_{t\rho\tau,d}^{P\to B}(\tau,\omega) = \sum_{\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} dw \cdot \langle P | \hat{g}_{\alpha} | B \rangle^{2} \cdot \exp(-i\omega_{B,P}\tau) \cdot \\ \cdot E_{t\rho\tau}^{P\to B}(\tau,\omega-w-\omega_{B,P}) \cdot [X_{t}'PX_{\tau}']_{\alpha}^{P\to B}(\tau,w)$$
(7.30)

Если диагональные элементы операторов \hat{g}_{α} равны нулю, матрицы $S^{J,K}$ – единичные, а матрицы плотности мод белка соответствуют равновесному распределению, то след $\mathbf{Tr}_{\alpha}\left(\hat{x}_{\alpha}^{B,P}(t)\hat{\rho}_{\alpha,I}^{P}(\tau)\hat{x}_{\alpha}^{P,B}(\tau)\right)$ равен корреляционной функции (3.10), а произведение следов $\prod_{\beta\neq\alpha} \mathbf{Tr}_{\beta}\left(\hat{S}_{\beta}^{B,P}(t)\hat{\rho}_{\beta,I}^{P}(\tau)\hat{S}_{\beta}^{P,B}(\tau)\right)$ равно единице. В итоге уравнения динамики станут полностью идентичны выведенным в подразделе 3.3, а произведение $J_{t\rho\tau,d}^{P\to B}(\tau,\omega) \cdot e^{i\omega t}$ станет равным произведению $J(\omega) \cdot n(\omega) \cdot e^{i\omega(t-\tau)}$ из подраздела 3.3. В рассматриваемом же случае диагональные элементы операторов \hat{g}_{α} отличаются от нуля, и, следовательно, матрицы $S^{J,K}$ – не единичные. Несмотря на это, основной вклад в $\mathbf{Tr}_{\alpha}\left(\hat{x}_{\alpha}^{B,P}(t)\hat{\rho}_{\alpha,I}^{P}(\tau)\hat{x}_{\alpha}^{P,B}(\tau)\right)$ будет давать диагональная часть матриц $S^{J,K}$ и поэтому итоговая спектральная функция будет иметь схожий с $J(\omega) \cdot n(\omega) \cdot e^{i\omega(t-\tau)}$ вид. Однако, из-за наличия произведения $\prod_{\beta\neq\alpha} \mathbf{Tr}_{\beta}\left(\hat{S}_{\beta}^{B,P}(t)\hat{\rho}_{\beta,I}^{P}(\tau)\hat{S}_{\beta}^{P,B}(\tau)\right)$ пики спектральной функции будут сильно уширены, и, следовательно (см. подраздел 3.3),

проявление осцилляций заселенности состояния $|B\rangle$, вызванных немарковостью процесса, маловероятно.

Другим важным отличием от уравнений немарковской динамики является то, что вклад от слагаемых с $\alpha \neq \beta$ в (7.24) не равен нулю. Так:

$$\mathbf{Tr}_{bath}\Big(\int_{t_0}^t d\tau \langle B|\hat{g}_{\alpha,I}(t) \cdot \hat{x}_{\alpha,I}(t) \cdot \prod_{\gamma \neq \alpha} \hat{S}_{\gamma}(t) \cdot \hat{\rho}_I(\tau) \cdot \hat{g}_{\beta,I}(\tau) \cdot \hat{x}_{\beta,I}(\tau) \cdot \prod_{\gamma \neq \beta} \hat{S}_{\gamma}(t)|B\rangle\Big) = \\ = \int_{t_0}^t d\tau \cdot \langle B|\hat{g}_{\alpha}|P\rangle \cdot \langle P|\hat{\rho}_{S,I}(\tau)|P\rangle \cdot \langle P|\hat{g}_{\beta}|B\rangle \cdot \exp\left(i\omega_{B,P} \cdot (t-\tau)\right) \cdot \\ \cdot \mathbf{Tr}_{\alpha}\Big(\hat{x}_{\alpha}^{B,P}(t)\hat{\rho}_{\alpha,I}^{P}(\tau)\hat{S}_{\alpha}^{P,B}(\tau)\Big) \cdot \mathbf{Tr}_{\beta}\Big(\hat{S}_{\beta}^{B,P}(t)\hat{\rho}_{\beta,I}^{P}(\tau)\hat{x}_{\beta}^{P,B}(\tau)\Big) \cdot \\ \cdot \prod_{\gamma \neq \alpha,\beta} \mathbf{Tr}_{\gamma}\Big(\hat{S}_{\gamma}^{B,P}(t)\hat{\rho}_{\gamma,I}^{P}(\tau)\hat{S}_{\gamma}^{P,B}(\tau)\Big) \neq 0$$

$$(7.31)$$

, поскольку матрицы плотности $\hat{\rho}^{P}_{\alpha,I}$ зависят от времени и имеют ненулевые недиагональные элементы, а матрицы $S^{P,B}_{\alpha}$ не равны единичным. Используя приближение о малости вклада каждой моды в итоговое значение $E^{P\to B}_{t\rho\tau}(\tau,\omega)$, можно заменить произведение следов $\prod_{\gamma\neq\alpha,\beta} \operatorname{Tr}_{\gamma}\left(\hat{S}^{B,P}_{\gamma}(t)\hat{\rho}^{P}_{\gamma,I}(\tau)\hat{S}^{P,B}_{\gamma}(\tau)\right)$ на интеграл $\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \cdot E^{P\to B}_{t\rho\tau}(\tau,\omega) \cdot e^{i\omega t}$, а заменив операторы $\hat{x}^{J,K}_{\alpha}$ и $\hat{S}^{J,K}_{\alpha}$ на $\hat{x}'^{J,K}_{\alpha}$ и $\hat{S}'^{J,K}_{\alpha}$ соответственно, сумму таких вкладов можно представить в виде:

$$\sum_{\alpha \neq \beta} \operatorname{Tr}_{bath} \left(\int_{t_0}^t d\tau \langle B | \hat{g}_{\alpha,I}(t) \cdot \hat{x}_{\alpha,I}(t) \cdot \prod_{\gamma \neq \alpha} \hat{S}_{\gamma}(t) \cdot \hat{\rho}_I(\tau) \cdot \hat{g}_{\beta,I}(\tau) \cdot \hat{x}_{\beta,I}(\tau) \cdot \prod_{\gamma \neq \beta} \hat{S}_{\gamma}(t) | B \rangle \right) =$$

$$= \int_{\infty}^{\infty} d\omega \cdot \int_{t_0}^t d\tau \cdot \langle P | \hat{\rho}_{S,I}^P(\tau) | P \rangle \cdot J_{t\rho\tau,nd}^{P \to B}(\tau,\omega) \cdot e^{i\omega t}$$

$$(7.32)$$

где функция $J^{P \to B}_{t \rho \tau, nd}(\tau, \omega)$ определяется следующим образом:

$$J_{t\rho\tau,nd}^{P\to B}(\tau,\omega) = \sum_{\alpha\neq\beta} \int_{-\infty}^{\infty} dw_1 \int_{-\infty}^{\infty} dw_2 \cdot \exp(-i\omega_{B,P}\tau) \cdot \langle B|\hat{g}_{\alpha}|P\rangle \cdot \langle P|\hat{g}_{\beta}|B\rangle \cdot (7.33)$$
$$\cdot E_{t\rho\tau}^{P\to B}(\tau,\omega-w_1-w_2-\omega_{B,P}) \cdot [X_t'PS_{\tau}']_{\alpha}^{P\to B}(\tau,w_1) \cdot [S_t'PX_{\tau}']_{\beta}^{P\to B}(\tau,w_2)$$

а функции $[X'_t P S'_\tau]^{P \to B}_{\alpha}(\tau, w_1)$ и $[S'_t P X'_\tau]^{P \to B}_{\beta}(\tau, w_2)$ являются Фурье-образами следов:

$$\mathbf{Tr}_{\alpha}\Big(\hat{x}_{\alpha}^{\prime B,P}(t)\hat{\rho}_{\alpha,I}^{P}(\tau)\hat{S}_{\alpha}^{\prime P,B}(\tau)\Big) = \int_{-\infty}^{\infty} dw_{1} \cdot [X_{t}^{\prime}PS_{\tau}^{\prime}]_{\alpha}^{P \to B}(\tau,w_{1}) \cdot e^{iw_{1}t}$$
(7.34)

$$\mathbf{Tr}_{\beta}\left(\hat{S}_{\beta}^{\prime B,P}(t)\hat{\rho}_{\beta,I}^{P}(\tau)\hat{x}_{\beta}^{\prime P,B}(\tau)\right) = \int_{-\infty}^{\infty} dw_{2} \cdot \left[S_{t}^{\prime}PX_{\tau}^{\prime}\right]_{\beta}^{P \to B}(\tau,w_{2}) \cdot e^{iw_{2}t}$$
(7.35)

Если в суммирование в (7.33) внести слагаемые с $\alpha = \beta$, и вычесть их из (7.30), можно

определить функцию

$$J_{t\rho\tau,coh}^{P\to B}(\tau,\omega) = \sum_{\alpha,\beta} \int_{-\infty}^{\infty} dw_1 \int_{-\infty}^{\infty} dw_2 \cdot \langle B | \hat{g}_{\alpha} | P \rangle \langle P | \hat{g}_{\beta} | B \rangle \cdot \exp(-i\omega_{B,P}\tau) \cdot \left[X_{t\rho\tau}^{P\to B}(\tau,\omega-w_1-w_2-\omega_{B,P}) \cdot [X_t^{\prime}PS_{\tau}^{\prime}]_{\alpha}^{P\to B}(\tau,w_1) \cdot [S_t^{\prime}PX_{\tau}^{\prime}]_{\beta}^{P\to B}(\tau,w_2) \right]$$

$$(7.36)$$

, которая определяет когерентную составляющую, и другую функцию

$$J_{t\rho\tau,dis}^{P\to B}(\tau,\omega) = \sum_{\alpha} \int_{-\infty}^{\infty} dw \cdot \exp(-i\omega_{B,P}\tau) \cdot \langle P|\hat{g}_{\alpha}|B\rangle^{2} \cdot E_{t\rho\tau}^{P\to B}(\tau,\omega-w-\omega_{B,P}) \cdot \left([X_{t}'PX_{\tau}']_{\alpha}^{P\to B}(\tau,w) - \int_{-\infty}^{\infty} dw_{1} \cdot [X_{t}'PS_{\tau}']_{\alpha}^{P\to B}(\tau,w-w_{1}) \cdot [S_{t}'PX_{\tau}']_{\alpha}^{P\to B}(\tau,w_{1}) \right)$$

$$(7.37)$$

, которая зависит от дисперсии сдвигов вдоль мод и согласно флуктуационно-диссипационной теореме должна определять **диссипативную** составляющую скорости переноса электрона.

Вклад (7.36) в динамику можно назвать когерентным, поскольку он определяет скорость перехода $P \to B$ согласно следующему "механизму": под действием β -ой моды матрица плотности из $\langle P|\hat{\rho}_{S,I}(t)|P\rangle \cdot \prod_{\gamma} \hat{\rho}_{\gamma}^{P}$ переходит в $\langle P|\hat{\rho}_{S,I}(t)|B\rangle \cdot \prod_{\gamma} \hat{\rho}_{\gamma}^{P,B}$, а далее под действием α -ой моды в $\langle B|\hat{\rho}_{S,I}(t)|B\rangle \cdot \prod_{\gamma} \hat{\rho}_{\gamma}^{B}$. Именно поскольку величина $\langle P|\hat{\rho}_{S,I}(t)|B\rangle$ в таком случае оказывается не равной нулю, этот вклад можно назвать когерентным.

Для того, чтобы определить динамику матриц плотности мод термостата, можно опять рассмотреть производную следа от всей матрицы плотности по координатам всех мод, кроме интересующей. Сначала рассмотрим вклад, аналогичный (7.30). Одно из слагаемых такой производной можно представить в виде:

$$\mathbf{Tr}_{1\delta}\sum_{\alpha} \left(\int_{t_0}^t d\tau \cdot \langle B | \hat{g}_{\alpha}(t) \hat{x}_{\alpha}(t) \prod_{\gamma \neq \alpha} \hat{S}_{\gamma}(t) \cdot \hat{\rho}_I(\tau) \cdot \hat{g}_{\alpha}(\tau) \hat{x}_{\alpha}(\tau) \prod_{\gamma \neq \alpha} \hat{S}_{\gamma}(t) | B \rangle \right) \approx \\ \approx \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \int_{t_0}^t d\tau \cdot \langle P | \hat{\rho}_{S,I}(\tau) | P \rangle \cdot \left(\hat{S}_{\delta}^{\prime B,P}(t) \hat{\rho}_{\delta,I}^P(\tau) \hat{S}_{\delta}^{\prime P,B}(\tau) \right) \cdot J_{t\rho\tau,d}^{P \to B}(\tau,\omega) \cdot \exp(-\omega t) + \\ + \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \int_{t_0}^t d\tau \cdot \langle P | \hat{\rho}_{S,I}(\tau) | P \rangle \cdot \langle B | \hat{g}_{\alpha} | P \rangle^2 \cdot \exp(i\omega t) \cdot E_{t\rho\tau}^{P \to B}(\tau,\omega) \cdot \\ \cdot \left(\hat{x}_{\delta}^{\prime B,P}(t) \hat{\rho}_{\delta,I}^P(\tau) \cdot \hat{x}_{\delta}^{\prime P,B}(\tau) - \hat{S}_{\delta}^{\prime B,P}(t) \hat{\rho}_{\delta,I}^P(\tau) \cdot \hat{S}_{\delta}^{\prime P,B}(\tau) \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dw \cdot [X_t' P X_\tau']_{\delta}^{P \to B}(\tau,w) \cdot \exp(iwt) \right)$$

$$(7.38)$$

где первое слагаемое по сути отвечает за переход, вызванный взаимодействием наблюдаемой подсистемы со всеми модами, а второе – за взаимодействие с рассматриваемой модой. Поскольку количество мод велико, можно пренебречь вторым слагаемым. Использование такого приближения можно распространить и на случай, аналогичный (7.33), и тогда:

$$\mathbf{Tr}_{!\delta} \sum_{\alpha,\beta} \left(\int_{t_0}^t d\tau \cdot \langle B | \hat{g}_{\alpha}(t) \hat{x}_{\alpha}(t) \prod_{\gamma \neq \alpha} \hat{S}_{\gamma}(t) \cdot \hat{\rho}_I(\tau) \cdot \hat{g}_{\beta}(\tau) \hat{x}_{\beta}(\tau) \prod_{\gamma \neq \beta} \hat{S}_{\gamma}(t) | B \rangle \right) \approx \\ \approx \int_{-\infty}^\infty d\omega \int_{t_0}^t d\tau \cdot \langle P | \hat{\rho}_{S,I}(\tau) | P \rangle \cdot \left(\hat{S}'^{B,P}_{\delta}(t) \hat{\rho}^P_{\delta,I}(\tau) \hat{S}'^{P,B}_{\delta}(\tau) \right) \cdot \\ \cdot \left(J^{P \to B}_{t\rho\tau, coh}(\tau, \omega) + J^{P \to B}_{t\rho\tau, dis}(\tau, \omega) \right) \cdot \exp(-\omega t)$$

$$(7.39)$$

Использование такого подхода можно сопоставить с приближением о самосогласованном поле: динамика и наблюдаемой подсистемы, и мод термостата обусловлена эффективным полем, которое представляется с помощью зависящей от времени спектральной функции $(J_{t\rho\tau,coh}^{P\to B}(\tau,\omega) + J_{t\rho\tau,dis}^{P\to B}(\tau,\omega))$, в частности), значение которой определяется на основе матрицы плотности всей системы. При этом, пренебрежение вкладом "собственной" динамики моды, в частности, в уравнении (7.38) приводит к тому, что переход в наблюдаемой подсистеме из состояния $|P\rangle$ в состояние $|B\rangle$ не сопровождается возбуждением мод термостата. Благодаря этому в ходе динамики общая энергия системы хромофоров и белка не сохраняется, а понижается. Следовательно, пренебрежение именно этой составляющей динамики мод позволяет утверждать, что предлагаемый метод описывает диссипативную составляющую динамики.

Другим важным следствием этого приближения является то, что именно благодаря ему состояния мод термостата не становятся скоррелированными, что позволяет использовать матрицу плотности вида (7.4) для описания динамики.

Стоит особо отметить, что в рамках предложенного метода расчета динамики происходит учет колебательных переходов всех мод термостата. При этом учет слабо взаимодействующих и слабо изменяющих свое состояние мод оказывается важным, поскольку их большое количество все же может приводить к **значительному** изменению эффективных спектральных функций – к уширению пиков, например. Это в свою очередь может достаточно сильно влиять на итоговую динамику наблюдаемой подсистемы.

Еще одним важным следствием учета колебательных переходов является то, что предложенный метод можно рассматривать как расширение не только метода расчета на основе уравнений немарковской динамики (и, следовательно, теории Редфилда), но и теории Ферстера, которая широко применяется для расчета констант скорости переноса энергии электронного возбуждения [69, С. 505]. В рамках теории Ферстера константа скорости переноса энергии з энергии с донора D в возбужденном состоянии на акцептор энергии A определяется уравнением:

$$k_{D\to A} = \frac{2\pi}{\hbar} V_{D,A}^2 \cdot \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \cdot F_D(\omega) \cdot A_A(\omega)$$
(7.40)

где $V_{D,A}^2$ – энергия экситонного взаимодействия донора и акцептора, а F_D и A_A – спектры флуоресценции донора и поглощения акцептора с единичной интегральной интенсивностью. В рамках предложенного метода перенос энергии может быть рассмотрен как переход объединенной системы донора и акцептора энергии из состояния $|D^*A\rangle$ в $|DA^*\rangle$. Скорость этого процесса будет пропорциональна такой же энергии экситонного взаимодействия, умноженной на произведение следов, представимое в виде интегралов $\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \cdot E_{t\rho\tau}^{D^*A \to DA^*}(\tau, \omega)$. Учитывая то, что скорость таких процессов обычно невелика, можно предположить, что матрицы плотности $\hat{\rho}_{\alpha}^{D^*A}(\tau)$ можно будет представить как не зависящие от времени, которые будут соответствовать состоянию мод, успевших релаксировать. А поскольку обычно перенос происходит между отдаленными молекулами, колебательные моды можно разделить на группы, соответствующие колебаниям донора и акцептора. Поэтому итоговую функцию $E_{t\rho\tau}^{D^*A \to DA^*}(\tau, \omega)$ можно представить в виде:

$$E_{t\rho\tau}^{D^*A \to DA^*}(\tau, \omega) \approx \int_{-\infty}^{\infty} dw \cdot E^{D^* \to D}(\omega - w) \cdot E^{A \to A^*}(w)$$
(7.41)

где из-за того, что моды уже релаксировали, $E^{D^* \to D}(\omega - w)$ описывает спектр флуоресценции донора и, следовательно, равна $F_D(\omega - w)$, а $E^{A \to A^*}(w)$ описывает спектр поглощения акцептора энергии и равна $A_A(w)$.

Таким образом, предложенный метод позволяет описать скорость процесса переноса в полном согласии с теорией Ферстера в условиях её применимости. Это, в свою очередь, позволяет использовать его для описания не только отдельных процессов, но и для рассмотрения динамики объединенных систем, в которых происходит перенос и электрона, и энергии (например, комплекса LH1-RC), без использования приближений о том, что указанные процессы независимы.

7.3. Расчет динамики заселенностей электронных состояний

Предложенный метод расчета динамики с учетом колебательного возбуждения термостата был реализован в виде программы. В силу того, что для определения динамики мод необходимо хранение интегралов типа:

$$\int_{t_0}^t d\tau \cdot \langle J | \hat{\rho}_{S,I}(\tau) | J \rangle \cdot \langle j_{\alpha,J} | \hat{\rho}_{\alpha,I}^J(\tau) \hat{S}_{\alpha}^{\prime J,K}(\tau) | k_{\alpha,K} \rangle \cdot J_{t\rho\tau}^{J \to K}(\tau,\omega_m)$$
(7.42)

$$\int_{t_0}^t d\tau \cdot \langle J | \hat{\rho}_{S,I}(\tau) | J \rangle \cdot \langle j_{\alpha,J} | \hat{\rho}_{\alpha,I}^J(\tau) \hat{S}_{\alpha}^{\prime J,K}(\tau) | k_{\alpha,K} \rangle \cdot E_{t\rho\tau}^{J \to K}(\tau,\omega_m) \cdot V(t)$$
(7.43)

суммирование которых по ω_m равносильно интегрированию по частоте, программная реализация является вычислительно сложной по причине большого количества таких матриц. Число их элементов равно $n_{el.st.}^2 \cdot \sum_{\alpha} n_{\alpha}^2 \cdot n_{\omega}$, где $n_{el.st.}$ – количество рассматриваемых электронных состояний, n_{α} – количество колебательных состояний α -ой моды, а n_{ω} – количество частот ω_m , суммирование по которым заменяет интегрирование по частоте. Поскольку элементы $\langle B | \hat{g}_{\alpha} | B \rangle$ достаточно велики, область ненулевых значений $J_{t\rho\tau}^{J\to K}(\tau, \omega)$ широкая, и, следовательно, необходимо использование достаточно большого $n_{\omega} \approx 1000$, даже если использовать шаг по частоте $\Delta \omega = 30$ см⁻¹, с помощью которого задаются значения $\omega_m = \Delta \omega \cdot [m - n_{\omega}/2]$. Из-за этого нами был проведен расчет только для очень низкой температуры 7 K, при которой заселены преимущественно низшие колебательные состояния мод, и поэтому можно использовать малые величины n_{α} .

В расчете предполагалось, что возбуждающий импульс имеет частоту, равную частоте максимума спектра поглощения специальной пары. Стоит заметить, что эта частота не равна частоте вертикального перехода $G \to P$, что может влиять на то, в какое колебательное состояние при этом переходит белковое окружение. Разность этих частот составила 210 см⁻¹. Величина интенсивности импульса была выбрана низкой для того, чтобы в рамках моделирования вероятность обратного перехода РЦ из состояния возбужденной специальной пары в основное была низка.

В силу того, что при расчете параметров взаимодействия "система-термостат" с поляризацией белка на основе TrESP зарядов происходит искажение спектральной функции в области малых частот, которое может значимо влиять на динамику, в расчете использовались элементы $\langle J|\hat{g}_{\alpha}|K\rangle$, рассчитанные на основе волновых функций метода CASSCF. Для учета уменьшения интенсивности взаимодействия из-за поляризации значения этих элементов были уменьшены в два раза.

Для того, чтобы воспроизвести амплитуду осцилляций изменения поглощения при длине волны 1020 нм (см. подраздел 7.4), необходимо использовать величину разности энергий возбужденного состояния специальной пары и состояния с перенесенным электроном, равную 850 см⁻¹, которая отличается от рассчитанной, но находится в согласии с экспериментальной величиной 550 см⁻¹, если интерпретировать последнюю как разность энергий состояний в точке минимума ППЭ состояния возбужденной специальной пары. При этом, отличие от рассчитанной разности незначительно, учитывая погрешность расчета.

С использованием указанных параметров был проведен расчет динамики переноса электрона. На рисунке 7.1 представлены рассчитанная временная зависимость заселенности состояния с перенесенным электроном и экспериментальные данные об изменении поглощения при длине волны 1020 нм. В силу того, что в литературе имеются лишь данные о динамике при температурах 90 К [53] и 293 К [55], а для 7 К данных нет, сравнение приведено для обеих температур. Для сравнения использовались величины $\Delta A/\Delta A_{\infty}$, которые в предположении о необратимости процесса переноса сопоставимы с рассчитанной зависимостью. Значение ΔA_{∞} для температуры 293 К было принято равным изменению поглощения в момент времени 43 пс, когда процесс переноса уже завершился, а для температуры 90 К это



значение было определено с помощью аппроксимации временной зависимости функцией вида

Рисунок 7.1. Сравнение результатов расчета зависимости заселенности состояния с перенесенным электроном от времени с зависимостями изменения поглощения при длине волны 1020 нм при температурах 90 К [53] и 293 К [55]

Результаты расчета показывают, что в динамике заселенности состояния с перенесенным электроном нет осцилляций. Это согласуется с предположением сделанным в предыдущем подразделе, о том, что осцилляций не должно быть, поскольку пики эффективной спектральной функции взаимодействия "система-термостат" сильно уширены. В рассчитанной зависимости все же можно выделить некоторую модуляцию с низкой частотой, которую мы связываем с численной ошибкой расчета, вызванной использованием достаточно большого шага интегрирования по частоте $\Delta \omega = 30$ см⁻¹.

Сравнивая монотонные составляющие экспериментального роста изменения поглощения с рассчитанной зависимостью, стоит отметить, что получено достаточно хорошее согласие: рассчитанное характерное время переноса примерно равно 2.5 пс, а экспериментальные времена примерно равны 2.2 пс и 1.7 пс для температур 293 К и 90 К соответственно. Важным замечанием при сравнении является то, что в экспериментальной зависимости для 293 К можно выделить индукционный период, которого в расчете нет. Однако, при понижении температуры этот индукционный период пропадает, и поэтому полученные в расчете результаты не противоречат эксперименту. Сопоставляя экспериментальные скорости роста поглощения при различных температурах, можно отметить, что при понижении температуры скорость повышается, а рассчитанная зависимость отвечает немного меньшей скорости по сравнению с экспериментальной при 90 К. Такое отличие обусловлено тем, что моделирование проводилось с использованием параметров взаимодействия, уменьшенных в $\varepsilon_{prot} = 2$ раза для учета поляризации белка, в то время как из-за неё величина взаимодействие падает менее чем в 2 раза (Рисунок 5.4 в подразделе 5.2), что наиболее ярко проявляется для мод колебаний ближайшего белкового окружения. Т.е. указанное различие вызвано тем, что в расчете интенсивность взаимодействия "система-термостат", определяющая скорость переноса, была немного занижена.

7.4. Расчет динамики спектральных свойств

Для того, чтобы воспроизвести наблюдаемые в эксперименте осцилляции спектральных свойств, необходимо учесть то, что соответствующие электронные переходы сопровождаются и переходами между колебательными состояниями белкового окружения. Учитывая то, что при фотовозбуждении РЦ возбуждаются преимущественно моды с частотами в диапазоне 100-150 см⁻¹, стоит ожидать, что эти моды и будут обуславливать имеющиеся осцилляции.

Рассмотрим сначала динамику вынужденного излучения, в ходе которого система хромофоров переходит из состояния возбужденной специальной пары в основное. Для того, чтобы определить интенсивность излучения, сопровождающего такой переход, необходимо знать поляризацию РЦ, вызванную возбуждающим импульсом [110], которая связана с недиагональными элементами матрицы плотности $\hat{\rho}_S$. Из-за того, что в предложенном методе описания динамики использовалось представление матрицы плотности без этих элементов, такой расчет провести невозможно. С другой стороны, эти элементы отвечают по сути связанности основного и возбужденного состояния, и поэтому длина волны перехода может быть определена на основе матриц плотности мод $\hat{\rho}^P_{\alpha}$, соответствующих РЦ, находящемуся в электронном состоянии возбужденной специальной пары.

Из-за того, что за время действия пробного импульса сдвиги вдоль мод, определяющих осцилляции, невелики, можно использовать достаточно простой подход, в рамках которого рассматриваются вертикальные переходы. В ходе такого перехода система хромофоров изменяет свое электронное состояние, а положение белка фиксировано и определяется средним значением сдвигов вдоль мод. Для рассмотрения вынужденного излучения эти средние значения равны $\langle x_{\alpha} \rangle(t) = \mathbf{Tr}_{\alpha}(\hat{x}_{\alpha}(t) \cdot \hat{\rho}^{P}_{\alpha}(t))$, из-за неравновесности белка они зависят от времени. Используя их, можно построить эффективный гамильтониан наблюдаемой подсистемы хромофоров, в котором помимо энергий её электронных состояний учтено взаимодействие с белком:

$$\hat{H}_{S}^{eff} = \hat{H}_{S} + \sum_{J=P,B} \sum_{\alpha} |J\rangle \langle J| \cdot \langle J|\hat{g}_{\alpha}|J\rangle \cdot \langle x_{\alpha}\rangle(t)$$
(7.44)

Матрица такого гамильтониана диагональна в базисе электронных состояний (собственных векторов \hat{H}_S), а разности собственных значений определяют величину длины волны переходов, временная зависимость которых определяется $\langle x_{\alpha} \rangle(t)$. Согласно принципу Франка-Кондона, такие длины волн соответствуют максимуму спектра вынужденного излучения. На рисунке 7.2 приведена рассчитанная временная зависимость этой длины волны.

В приведенной зависимости имеются осцилляции с периодом примерно 250 фс, соответствующим частоте, примерно равной 130 см⁻¹. Вид этой зависимости согласуется с данными о величине интенсивности вынужденного излучения при различных длинах волн, приведенными в [52,55]. Для того, чтобы определить временную зависимость интенсивности вынуж-



Рисунок 7.2. Рассчитанная временная зависимость длины волны максимума спектра вынужденного излучения РЦ

денного излучения при заданных длинах волн необходимо знание недиагональных элементов $\langle P|\hat{\rho}_S(t)|G\rangle$, но качественно эти зависимости можно воспроизвести и из имеющихся данных. Так, интенсивность спадает в ходе процесса переноса из-за уменьшения вероятности нахождения системы в состоянии возбужденной специальной пары. Интенсивность также зависит от разности рассматриваемой длины волны и длины волны максимума спектра. В силу того, что излучение происходит под действием пробного импульса, который имеет конечную длительность, спектр вынужденного излучения будет уширен, а значение интенсивности при рассматриваемой частоте будет определяться помимо заселенности состояния возбужденной специальной пары и множителем $\exp\left(-\frac{(\omega-\omega_{max}(t))^2}{2\sigma^2}\right)$, где $\omega_{max}(t)$ – значение частоты максимума спектра вынужденного излучения, а ширину σ можно определить из длительности пробного импульса, используя связь σ и полуширины $\omega_{1/2} = 2\sqrt{2\ln(2)} \cdot \sigma$. Связывая $\omega_{1/2}$ с длительностью пробного импульса 26 фс, можно провести оценку того, как интенсивность вынужденного излучения при разных длинах волн меняется со временем. На рисунке 7.3 представлены эти оценки для длин волн 890 и 935 нм, а также для сравнения представлены экспериментальные зависимости для длин волн 900 и 935 нм [55]. Экспериментальные данные приведены для температуры 293 К, поскольку для других температур интенсивность излучения при различных длинах волн не представлена в литературе.



Рисунок 7.3. Оценка изменения интенсивности вынужденного излучения при длинах волн 890 и 935 нм (слева) и экспериментальные данные об изменении интенсивности вынужденного излучения при длинах волн 900 и 935 нм (справа) [55]

100

Представленные оценки качественно согласуются с экспериментальными данными. Частота осцилляций примерно равна экспериментальной, а осцилляции интенсивности излучения при указанных длинах волн происходят с различной фазой.

Рассмотрим теперь динамику поглощения при длине волны 1020 нм, которое соответствует переходу из состояния с перенесенным электроном в возбужденное: $P^+B^- \rightarrow (P^+B^-)^*$. Основной вклад в поглощение при этой длине волны будет пропорционален заселенности состояния P^+B^- . В силу того, что в расчетах, проведенных в разделе 5, не рассматривалось состояние $(P^+B^-)^*$, дипольный момент перехода $P^* \rightarrow (P^+B^-)^*$ неизвестен, и, следовательно, вклад этого перехода в поглощение определить мы не можем. Но, учитывая то, что состояние $(P^+B^-)^*$ соответствует системе с перенесенным электроном, такой дипольный момент должен быть сопоставим с дипольным моментом перехода $P^* \rightarrow P^+B^-$, который очень мал. На основе этого можно сделать вывод о том, что РЦ, находясь в состоянии P^* , не поглощает при длине волны 1020 нм. С другой стороны, находясь в поле системы хромофоров в этом состоянии, белковое окружение движется, и при таком движении энергия состояния P^* может стать близка к энергии состояния с перенесенным электроном. Поэтому при построении эффективного гамильтониана наблюдаемой подсистемы необходимо учесть и недиагональные элементы оператора взаимодействия "система-термостат":

$$\hat{H}_{S}^{eff} = \hat{H}_{S} + \sum_{J,K} \sum_{\alpha} |J\rangle \langle K| \cdot \langle J|\hat{g}_{\alpha}|K\rangle \cdot \langle x_{\alpha}\rangle(t)$$
(7.45)

Собственные функции такого гамильтониана ($|\tilde{G}\rangle$, $|\tilde{P}\rangle$, $|\tilde{B}\rangle$) в базисе электронных состояний $|\tilde{G}\rangle$, $|P^*\rangle$ и $|P^+B^-\rangle$ имеют вид:

$$\begin{split} |\widetilde{G}\rangle &= |G\rangle \\ |\widetilde{P}\rangle &= C_1 \cdot |P^*\rangle + C_2 \cdot |P^+B^-\rangle \\ |\widetilde{B}\rangle &= C_1 \cdot |P^+B^-\rangle - C_2 \cdot |P^*\rangle \end{split}$$
(7.46)

где коэффициент C_1 значительно больше, чем C_2 , поскольку даже при достаточно малой разности $\langle P^* | \hat{H}_S^{eff} | P^* \rangle - \langle P^+ B^- | \hat{H}_S^{eff} | P^+ B^- \rangle$ величина недиагонального элемента $\langle P^* | \hat{H}_S^{eff} | P^+ B^- \rangle$ мала.

В силу того, что пробный импульс достаточно короткий, при его действии возможны переходы в состояние $(P^+B^-)^*$ именно из таких состояний, а соответствующие дипольные моменты в приближении о том, что состояние $(P^+B^-)^*$ не "перемешивается" с другими, равны:

$$\langle \widetilde{P} | \hat{\vec{d}} | (P^+ B^-)^* \rangle = C_2 \cdot \langle P^+ B^- | \hat{\vec{d}} | (P^+ B^-)^* \rangle$$

$$\langle \widetilde{B} | \hat{\vec{d}} | (P^+ B^-)^* \rangle = C_1 \cdot \langle P^+ B^- | \hat{\vec{d}} | (P^+ B^-)^* \rangle$$

$$(7.47)$$

Учитывая то, что C_1 в общем случае отличен от нуля, оба эти состояния участвуют в процессе поглощения. При этом величина C_2 достаточно велика лишь в случае, когда разность $\langle P^* | \hat{H}_S^{eff} | P^* \rangle - \langle P^+ B^- | \hat{H}_S^{eff} | P^+ B^- \rangle$ мала, и, следовательно, энергии состояний $| \widetilde{P} \rangle$ и $| \widetilde{B} \rangle$ близки к $\langle P^+ B^- | \hat{H}_S^{eff} | P^+ B^- \rangle$. Это обуславливает отсутствие динамики длины волны максимума пика поглощения в области 1020 нм.

Для того, чтобы определить динамику поглощения, необходимо знать заселенности этих состояний, которые можно определить из матрицы плотности наблюдаемой подсистемы и коэффициентов $C_{1,2}$. Однако такой переход требует знания недиагональных элементов матрицы плотности $\langle P^* | \hat{\rho}_S | P^+ B^- \rangle$, которые, как и $\langle P^* | \hat{\rho}_S | G \rangle$, в рамках предложенного метода расчета динамики не участвуют явно. Учитывая то, что внесение недиагональных элементов взаимодействия "система-термостат" в эффективный гамильтониан наблюдаемой подсистемы по сути схоже с учетом неадиабатических взаимодействий электронных состояний, можно предположить, что в начальный промежуток времени РЦ будет находится на ППЭ "адиабатического" состояния $|\tilde{P}\rangle$. Вклад такой составляющей в динамику отношения поглощения при 1020 нм к максимально возможному значению и экспериментальные данные о динамике такого отношения для температуры 293 К [55] представлены на рисунке 7.4.



Рисунок 7.4. Рассчитанная и экспериментальная временные зависимости отношения изменения поглощения при длине волны 1020 нм к максимально возможному значению. Расчет проведен в приближении о том, что система хромофоров находится в состоянии $|\tilde{P}\rangle$. Экспериментальные данные приведены для температуры 293 К [55]

Сравнивая результат расчета и экспериментальные данные можно заметить, что осцилляции, наблюдающиеся экспериментально, очень хорошо согласуются с рассчитанной зависимостью. При этом в расчете можно выделить даже небольшой пик в промежутке времени 200-250 фс. Особо стоит заметить, что величина максимума пика в промежутке времени 100-200 фс также очень хорошо согласуется с экспериментальной. Стоит отметить, что сравнение расчета и эксперимента при разных температурах не совсем корректно. Так, при понижении температуры величина максимума экспериментального пика незначительно повышается (Рисунок 7.1), и, следовательно, стоит ожидать, что при температуре 7 К величина пика будет больше, чем в расчете. Такое отличие обусловлено тем, что в расчете использовались немного заниженные параметры взаимодействия "система-термостат", а величина пика при их повышении должна увеличиться квадратично. Для того, чтобы получить полное согласие расчета с экспериментальной зависимостью, необходимо "соединить" вклад движения по ППЭ состояния $|\tilde{P}\rangle$ и вклад, пропорциональный заселенности состояния $|\tilde{B}\rangle$, в которое РЦ позже переходит. Но, не имея данных о $\langle P^*|\hat{\rho}_S|P^+B^-\rangle$, корректно это сделать невозможно. Если все же суммировать зависимости представленные на рисунках 7.1 и 7.4, то можно получить достаточно хорошее согласие с экспериментальными данными для температуры 90 К, но не для 293 К, при которой в начальный промежуток времени (0-400 фс) вклад состояния $|\tilde{B}\rangle$ в поглощение очень мал. Такое отличие объясняется понижением скорости переноса электрона при повышении температуры, из-за которого в этот промежуток времени заселенность состояния $|P^+B^-\rangle$ мала, а значит и заселенность $|\tilde{B}\rangle$ тоже мала.

Стоит заметить, что если матрица плотности наблюдаемой подсистемы диагональна в базисе состояний $|\tilde{G}\rangle$, $|P^*\rangle$ и $|P^+B^-\rangle$, то величина поглощения при рассматриваемой длине волны будет обусловлена только заселенностью $\langle P^+B^-|\hat{\rho}_S|P^+B^-\rangle$. А для проявления осцилляций во временной зависимости поглощения при 1020 нм матрица плотности этой системы должна быть недиагональной, Поэтому, можно сказать, что именно когерентная составляющая скорости переноса, которая определяется спектральной функцией (7.36) и неявно обуславливает появление недиагональных элементов матрицы плотности, ответственна за наличие осцилляций.

В итоге, на основе проведенных расчетов можно сделать вывод о том, что в ходе динамики переноса электрона осцилляции как вынужденного излучения при 900 и 935 нм, так и поглощения при 1020 нм обусловлены колебаниями белкового окружения, а эффективная частота этих осцилляций примерно равна положению максимума спектральной функции $J_{P^*,P^*}(\omega)$ в низкочастотной области.

8. Заключение

Суммируя полученные результаты, можно сказать, что цель работы – "проведение расчета диссипативной динамики переноса электрона в фотосинтетическом реакционном центре с использованием достоверно применимого метода и на основе неэмпирических параметров" достигнута.

При этом, в ходе выполнения работы было показано, что этот процесс протекает иначе, чем предполагалось ранее в литературе. В частности, было показано, что движение системы хромофоров не обуславливает наличие экспериментально наблюдаемых осцилляций с частотой 130 см⁻¹, и, следовательно, перенос электрона происходит не из-за того, что в ходе такого движения эта система переходит в область пересечения ППЭ состояний возбужденной специальной пары и состояния с перенесенным электроном, в которой и возможен акт переноса электрона.

Предложив альтернативную модель и рассчитав её параметры, мы показали, что рассматриваемый процесс действительно сопряжен с колебательной динамикой, которая обуславливает осцилляции с частотой 130 см⁻¹. Но эти колебания происходят не в системе хромофоров, а в их белковом окружении. При этом, было показано, что учет такого эффекта можно использовать и для того, чтобы провести расчет формы линий в спектре поглощения. Проведя расчет формы линии спектра поглощения специальной пары, мы показали корректность рассчитанных параметров модели для описания динамики переноса.

Важным результатом, полученным в работе, является разработанный метод расчета динамики, с помощью которого возможно описание процесса переноса электрона с учетом выявленных особенностей. Полученные уравнения динамики в частных случаях сводятся не только к уравнениям Редфилда, но и к уравнениям теории Ферстера, позволяющей определить константы скорости процессов переноса энергии, которые также играют важную роль в фотосинтезе.

В итоге, используя предложенный метод и рассчитанные неэмпирическими методами параметры модели, мы провели расчет динамики первичного переноса электрона, результаты которого согласуются с экспериментальными данными.

В силу того, что предложенный в работе подход достаточно универсален, он может быть применен для изучения и других процессов, например, дальнейших стадий переноса в фотосинтетических реакционных центрах. Учитывая то, что понятие среды, принимающей энергию от наблюдаемой подсистемы, не ограничено белковым окружением, этот подход может быть применен и для изучения других сверхбыстрых процессов. Более того, согласие предложенных уравнений динамики с теорией Ферстера позволяет применять такой подход и для описания процессов переноса энергии, которые также сопряжены с релаксационными процессами и предшествуют в световых стадиях фотосинтеза переносу электрона в реакционных центрах.

Основные результаты и выводы

- 1. Показано, что осцилляции с частотой 130 см⁻¹ в фемтосекундных зависимостях спектральных свойств при протекании первичного переноса электрона в фотосинтетическом реакционном центре бактерии *Rh. sphaeroides* штамма R-26.1 не вызваны движением молекул бактериохлорофиллов;
- Предложена модель для описания процесса переноса электрона, в рамках которой этот процесс рассматривается как переход системы хромофоров между её возбужденными состояниями, обусловленный взаимодействием хромофоров с колебаниями их белкового окружения;
- Предложен метод расчета параметров взаимодействия "система-термостат", необходимых для моделирования процесса переноса;
- 4. Показано, что несмотря на то, что энергии, высвобождающейся в системе хромофоров в ходе переноса электрона, недостаточно для значимого возбуждения колебательных состояний белка, такое возбуждение происходит по причине изменения электростатического поля на атомах белка, вызванного электронным переходом в системе хромофоров;
- 5. На основе учета изменения электростатического поля при фотовозбуждении системы хромофоров предложен метод расчета формы линий в спектрах поглощения, позволяющий описывать их температурную зависимость;
- 6. Предложен метод описания диссипативной динамики переноса электрона с неравновесным термостатом, в качестве которого выступает белковое окружение системы хромофоров, претерпевающее переходы между колебательными состояниями в результате фотовозбуждения системы хромофоров и в ходе переноса электрона в ней;
- 7. На основе рассчитанных параметров модели для фотосинтетического реакционного центра штамма R-26.1 бактерии *Rh. sphaeroides* проведено моделирование динамики первичного переноса электрона, результаты которого согласуются с экспериментальными данными;
- 8. На основе проведенного расчета динамики переноса показано, что осцилляции с частотой 130 см⁻¹ в интенсивности вынужденного излучения обусловлены колебательным движением белкового окружения системы хромофоров, а осцилляции с этой частотой в изменении поглощения при 1020 нм также вызваны этим движением, но при этом не являются следствием осцилляций во временной зависимости заселенности состояния с перенесенным электроном.

Список литературы

- Berg, J.M. Biochemistry. / J. M. Berg, J. L. Tymoczko, L. Stryer. London: Palgrave MacMillan, 2011. — 1026 p.
- [2] Hu X., Ritz T., Damjanovic A., Autenrieth F., Schulten K. Photosynthetic apparatus of purple bacteria // Q. Rev. Biophys. - 2002. - V. 35. - P. 1-62.
- [3] Hoff A., Deisenhofer J. Photophysics of photosynthesis. Structure and spectroscopy of reaction centers of purple bacteria // Phys. Rep. - 1997. - V. 287. - P. 1-247.
- [4] Roach T., Krieger-Liszkay A. Regulation of Photosynthetic Electron Transport and Photoinhibition // Curr. Protein Pept. Sci. - 2014. - V. 15. - P. 351-362.
- [5] Croce R., Müller M.G., Bassi R., Holzwarth A.R. Carotenoid-to-Chlorophyll Energy Transfer in Recombinant Major Light-Harvesting Complex (LHCII) of Higher Plants. I. Femtosecond Transient Absorption Measurements // Biophys. J. - 2001. - V. 80. - P. 901-915.
- [6] Polli D., Cerullo G., Lanzani G., Silvestri S.D., Hashimoto H., Cogdell R.J. Carotenoid-Bacteriochlorophyll Energy Transfer in LH2 Complexes Studied with 10-fs Time Resolution // Biophys. J. - 2006. - V. 90. - P. 2486-2497.
- [7] Magdaong N.C.M., Niedzwiedzki D.M., Goodson C., Blankenship R.E. Carotenoid-to-Bacteriochlorophyll Energy Transfer in the LH1–RC Core Complex of a Bacteriochlorophyll b Containing Purple Photosynthetic Bacterium Blastochloris viridis // J. Phys. Chem. B. 2016. V. 120. P. 5159–5171.
- [8] Roszak A.W. Crystal Structure of the RC-LH1 Core Complex from Rhodopseudomonas palustris // Science. - 2003. - V. 302. - P. 1969-1972.
- [9] Niwa S., Yu L.J., Takeda K., Hirano Y., Kawakami T., Wang-Otomo Z.Y., Miki K. Structure of the LH1–RC complex from Thermochromatium tepidum at 3.0 Å // Nature. — 2014. — V. 508. — P. 228–232.
- [10] Qian P., Papiz M.Z., Jackson P.J., Brindley A.A., Ng I.W., Olsen J.D., Dickman M.J., Bullough P.A., Hunter C.N. Three-Dimensional Structure of the Rhodobacter sphaeroides RC-LH1-PufX Complex: Dimerization and Quinone Channels Promoted by PufX // Biochemistry. - 2013. - V. 52. - P. 7575-7585.
- [11] Cherezov V., Clogston J., Papiz M.Z., Caffrey M. Room to Move: Crystallizing Membrane Proteins in Swollen Lipidic Mesophases // J. Mol. Biol. - 2006. - V. 357. - P. 1605-1618.
- [12] Georgakopoulou S., Frese R.N., Johnson E., Koolhaas C., Cogdell R.J., van Grondelle R., van der Zwan G. Absorption and CD Spectroscopy and Modeling of Various LH2 Complexes from Purple Bacteria // Biophys. J. - 2002. - V. 82. - P. 2184-2197.

- [13] Fassioli F., Olaya-Castro A., Scheuring S., Sturgis J.N., Johnson N.F. Energy Transfer in Light-Adapted Photosynthetic Membranes: From Active to Saturated Photosynthesis // Biophys. J. - 2009. - V. 97. - P. 2464-2473.
- [14] Cogdell R.J., Frank H.A. How carotenoids function in photosynthetic bacteria // Biochim.
 Biophys. Acta Bioenergetics. 1987. V. 895. P. 63-79.
- [15] Moskalenko A.A., Karapetyan N.V. Structural Role of Carotenoids in Photosynthetic Membranes // Z. Naturforsch. C Bio. Sci. – 1996. – V. 51. – P. 763–771.
- [16] Nogi T., Fathir I., Kobayashi M., Nozawa T., Miki K. Crystal structures of photosynthetic reaction center and high-potential iron-sulfur protein from Thermochromatium tepidum: Thermostability and electron transfer // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. — 2000. — V. 97. — P. 13561–13566.
- [17] Li L., Mustafi D., Fu Q., Tereshko V., Chen D.L., Tice J.D., Ismagilov R.F. Nanoliter microfluidic hybrid method for simultaneous screening and optimization validated with crystallization of membrane proteins // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. — 2006. — V. 103. — P. 19243–19248.
- [18] Pokkuluri P.R., Laible P.D., Deng Y.L., Wong T.N., Hanson D.K., Schiffer M. The Structure of a Mutant Photosynthetic Reaction Center Shows Unexpected Changes in Main Chain Orientations and Quinone Position // Biochemistry. — 2002. — V. 41. — P. 5998–6007.
- [19] Roszak A.W., McKendrick K., Gardiner A.T., Mitchell I.A., Isaacs N.W., Cogdell R.J., Hashimoto H., Frank H.A. Protein Regulation of Carotenoid Binding // Structure. — 2004.
 — V. 12. — P. 765–773.
- [20] Paschenko V.Z., Gorokhov V.V., Knox P.P., Krasilnikov P.M., Redlin H., Renger G., Rubin A.B. Energetics and mechanisms of high efficiency of charge separation and electron transfer processes in Rhodobacter sphaeroides reaction centers // Bioelectrochemistry. — 2003. — V. 61. — P. 73–84.
- [21] Arlt T., Bibikova M., Penzkofer H., Oesterhelt D., Zinth W. Strong Acceleration of Primary Photosynthetic Electron Transfer in a Mutated Reaction Center of Rhodopseudomonas viridis // J. Phys. Chem. — 1996. — V. 100. — P. 12060–12065.
- [22] Lancaster C.R.D., Bibikova M.V., Sabatino P., Oesterhelt D., Michel H. Structural Basis of the Drastically Increased Initial Electron Transfer Rate in the Reaction Center from a Rhodopseudomonas viridis Mutant Described at 2.00-A Resolution // J. Biol. Chem. – 2000. – V. 275. – P. 39364–39368.
- [23] Shochat S., Arlt T., Francke C., Gast P., van Noort P.I., Otte S.C.M., Schelvis H.P.M., Schmidt S., Vijgenboom E., Vrieze J., Zinth W., Hoff A.J. Spectroscopic characterization of reaction centers of the (M)Y210W mutant of the photosynthetic bacterium Rhodobacter sphaeroides // Photosynth. Res. — 1994. — V. 40. — P. 55–66.

- [24] Yakovlev A.G., Jones M.R., Potter J.A., Fyfe P.K., Vasilieva L.G., Shkuropatov A.Y., Shuvalov V.A. Primary charge separation between P* and B_A: Electron-transfer pathways in native and mutant GM203L bacterial reaction centers // Chem. Phys. 2005. V. 319. P. 297-307.
- [25] Stuart T.C., van Grondelle R. Multipulse spectroscopy on the wild-type and YM210W Bacterial Reaction Centre uncovers a new intermediate state in the special pair excited state // Chem. Phys. Lett. - 2009. - V. 474. - P. 352-356.
- [26] Frolov D., Wakeham M.C., Andrizhiyevskaya E.G., Jones M.R., van Grondelle R. Investigation of B-branch electron transfer by femtosecond time resolved spectroscopy in a Rhodobacter sphaeroides reaction centre that lacks the QA ubiquinone // Biochim. Biophys. Acta Bioenergetics. — 2005. — V. 1707. — P. 189–198.
- [27] Pan J., Saer R.G., Lin S., Guo Z., Beatty J.T., Woodbury N.W. The Protein Environment of the Bacteriopheophytin Anion Modulates Charge Separation and Charge Recombination in Bacterial Reaction Centers // J. Phys. Chem. B. - 2013. - V. 117. - P. 7179-7189.
- [28] Ryu I.S., Dong H., Fleming G.R. Role of Electronic-Vibrational Mixing in Enhancing Vibrational Coherences in the Ground Electronic States of Photosynthetic Bacterial Reaction Center // J. Phys. Chem. B. - 2014. - V. 118. - P. 1381–1388.
- [29] Huppman P., Arlt T., Penzkofer H., Schmidt S., Bibikova M., Dohse B., Oesterhelt D., Wachtveit J., Zinth W. Kinetics, Energetics, and Electronic Coupling of the Primary Electron Transfer Reactions in Mutated Reaction Centers of Blastochloris viridis // Biophys. J. - 2002. - V. 82. - P. 3186-3197.
- [30] Carter B., Boxer S.G., Holten D., Kirmaier C. Trapping the P⁺B⁻_L-Initial Intermediate State of Charge Separation in Photosynthetic Reaction Centers from Rhodobacter capsulatus // Biochemistry. - 2009. - V. 48. - P. 2571-2573.
- [31] McAuley K.E., Fyfe P.K., Ridge J.P., Isaacs N.W., Cogdell R.J., Jones M.R. Structural details of an interaction between cardiolipin and an integral membrane protein // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. — 1999. — V. 96. — P. 14706–14711.
- [32] McAuley K.E., Fyfe P.K., Cogdell R.J., Isaacs N.W., Jones M.R. X-ray crystal structure of the YM210W mutant reaction centre from Rhodobacter sphaeroides // FEBS Lett. - 2000. - V. 467. - P. 285-290.
- [33] Karcz D., Boroń B., Matwijczuk A., Furso J., Staroń J., Ratuszna A., Fiedor L. Lessons from Chlorophylls: Modifications of Porphyrinoids Towards Optimized Solar Energy Conversion // Molecules. — 2014. — V. 19. — P. 15938–15954.
- [34] Land E., Simic M., Swallow A. Optical absorption spectrum of half-reduced ubiquinone // Biochim. Biophys. Acta Bioenergetics. — 1971. — V. 226. — P. 239–240.
- [35] Goldfarb A.R., Saidel L.J., Mosovich E. THE ULTRAVIOLET ABSORPTION SPECTRA OF PROTEINS // J. Biol. Chem. - 1951. - V. 193. - P. 397-404.
- [36] Mikhailyuk I., Knox P., Paschenko V., Razjivin A., Lokstein H. Analysis of absorption spectra of purple bacterial reaction centers in the near infrared region by higher order derivative spectroscopy // Biophys. J. - 2006. - V. 122. - P. 16-26.
- [37] Shuvalov V., Shkuropatov A., Kulakova S., Ismailov M., Shkuropatova V. Photoreactions of bacteriopheophytins and bacteriochlorophylls in reaction centers of Rhodopseudomonas sphaeroides and Chloroflexus aurantiacus // Biochim. Biophys. Acta Bioenergetics. — 1986. — V. 849. — P. 337–346.
- [38] Struck A., Müller A., Scheer H. Modified bacterial reaction centers. 4. The borohydride treatment reinvestigated: comparison with selective exchange experiments at binding sites BA, B and HA, B // Biochim. Biophys. Acta Bioenergetics. - 1991. - V. 1060. - P. 262-270.
- [39] Vos M.H., Breton J., Martin J.L. Electronic Energy Transfer within the Hexamer Cofactor System of Bacterial Reaction Centers // J. Phys. Chem. B. - 1997. - V. 101. - P. 9820-9832.
- [40] Vulto S.I.E., Streltsov A.M., Shkuropatov A.Y., Shuvalov V.A., Aartsma T.J. Subpicosecond Excited-State Relaxation of the Accessory Bacteriochlorophylls in Native and Modified Reaction Centers of Rb. sphaeroides R26 // J. Phys. Chem. B. - 1997. - V. 101. -P. 7249-7255.
- [41] Martin J.L., Breton J., Hoff A.J., Migus A., Antonetti A. Femtosecond spectroscopy of electron transfer in the reaction center of the photosynthetic bacterium Rhodopseudomonas sphaeroides R-26: Direct electron transfer from the dimeric bacteriochlorophyll primary donor to the bacteriopheophytin acceptor with a time constant of 2.8 +/- 0.2 psec // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 1986. V. 83. P. 957-961.
- [42] Schmidt S., Arlt T., Hamm P., Huber H., Nägele T., Wachtveitl J., Meyer M., Scheer H., Zinth W. Energetics of the primary electron transfer reaction revealed by ultrafast spectroscopy on modified bacterial reaction centers // Chem. Phys. Lett. — 1994. — V. 223. — P. 116–120.
- [43] Kirmaier C., Holten D., Parson W.W. Temperature and detection-wavelength dependence of the picosecond electron-transfer kinetics measured in Rhodopseudomonas sphaeroides reaction centers. Resolution of new spectral and kinetic components in the primary chargeseparation process // Biochim. Biophys. Acta Bioenergetics. — 1985. — V. 810. — P. 33–48.
- [44] Li J., Takahashi E., Gunner M.R. - ΔG_{AB}^{o} and pH Dependence of the Electron Transfer from $P^+Q_A^-Q_B$ to $P^+Q_AQ_B^-$ in *Rhodobacter sphaeroides* Reaction Centers // Biochemistry. 2000. V. 39. P. 7445–7454.

- [45] Axelrod H.L., Okamura M.Y. The structure and function of the cytochrome c2: reaction center electron transfer complex from Rhodobacter sphaeroides // Photosynth. Res. - 2005.
 - V. 85. - P. 101-114.
- [46] Holzapfel W., Finkele U., Kaiser W., Oesterhelt D., Scheer H., Stilz H.U., Zinth W. Initial electron-transfer in the reaction center from Rhodobacter sphaeroides // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. - 1990. - V. 87. - P. 5168-5172.
- [47] Arlt T., Schmidt S., Kaiser W., Lauterwasser C., Meyer M., Scheer H., Zinth W. The accessory bacteriochlorophyll: a real electron carrier in primary photosynthesis // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. — 1993. — V. 90. — P. 11757–11761.
- [48] Huber H., Meyer M., Scheer H., Zinth W., Wachtveitl J. // Photosynth. Res. 1998. V. 55. — P. 153–162.
- [49] McMahon B.H., Müller J.D., Wraight C.A., Nienhaus G.U. Electron Transfer and Protein Dynamics in the Photosynthetic Reaction Center // Biophys. J. – 1998. – V. 74. – P. 2567–2587.
- [50] Gibasiewicz K., Pajzderska M., Dobek A., Karolczak J., Burdziński G., Brettel K., Jones M.R. Analysis of the temperature-dependence of P⁺H⁻_A charge recombination in the Rhodobacter sphaeroides reaction center suggests nanosecond temperature-independent protein relaxation // Phys. Chem. Chem. Phys. - 2013. - V. 15. - P. 16321.
- [51] Okamura M., Paddock M., Graige M., Feher G. Proton and electron transfer in bacterial reaction centers // Biochim. Biophys. Acta Bioenergetics. - 2000. - V. 1458. - P. 148-163.
- [52] Vos M.H., Jones M.R., Hunter C.N., Breton J., Martin J.L. Coherent nuclear dynamics at room temperature in bacterial reaction centers // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. - 1994. -V. 91. - P. 12701-12705.
- [53] Yakovlev A.G. Femtosecond Nuclear Oscillations under Charge Separation in Reaction Centers of Photosynthesis // Biochem (Mosc). — 2003. — V. 68. — P. 541–550.
- [54] Kennis J.T.M., Shkuropatov A.Y., van Stokkum I.H.M., Gast P., Hoff A.J., Shuvalov V.A., Aartsma T.J. Formation of a Long-Lived P⁺B⁻_A State in Plant Pheophytin-Exchanged Reaction Centers of Rhodobacter sphaeroides R26 at Low Temperature // Biochemistry. — 1997. — V. 36. — P. 16231–16238.
- [55] Yakovlev A., Shkuropatov A., Shuvalov V. Nuclear wavepacket motion producing a reversible charge separation in bacterial reaction centers // FEBS Lett. — 2000. — V. 466. — P. 209– 212.
- [56] Yakovlev A.G., Jones M.R., Potter J.A., Fyfe P.K., Vasilieva L.G., Shkuropatov A.Y., Shuvalov V.A. Primary charge separation between P^* and B_A : Electron-transfer pathways in

native and mutant GM203L bacterial reaction centers // Chem. Phys. — 2005. — V. 319. — P. 297–307.

- [57] Czarnecki K., Diers J.R., Chynwat V., Erickson J.P., Frank H.A., Bocian D.F. Characterization of the Strongly Coupled, Low-Frequency Vibrational Modes of the Special Pair of Photosynthetic Reaction Centers via Isotopic Labeling of the Cofactors // J. Am. Chem. Soc. - 1997. - V. 119. - P. 415-426.
- [58] Ivashin N., Larsson S. Vibrational Mechanism for Primary Charge Separation in the Reaction Center of Rhodobacter Sphaeroides // J. Phys. Chem. B. - 2002. - V. 106. - P. 3996-4009.
- [59] Eisenmayer T.J., de Groot H.J., van de Wetering E., Neugebauer J., Buda F. Mechanism and Reaction Coordinate of Directional Charge Separation in Bacterial Reaction Centers // J. Phys. Chem. Lett. - 2012. - V. 3. - P. 694-697.
- [60] Eisenmayer T.J., Lasave J.A., Monti A., de Groot H.J.M., Buda F. Proton Displacements Coupled to Primary Electron Transfer in the Rhodobacter sphaeroides Reaction Center // J. Phys. Chem. B. - 2013. - V. 117. - P. 11162-11168.
- [61] Milanovsky G.E., Shuvalov V.A., Semenov A.Y., Cherepanov D.A. Elastic Vibrations in the Photosynthetic Bacterial Reaction Center Coupled to the Primary Charge Separation: Implications from Molecular Dynamics Simulations and Stochastic Langevin Approach // J. Phys. Chem. B. - 2015. - V. 119. - P. 13656-13667.
- [62] Marcus R., Sutin N. Electron transfers in chemistry and biology // Biochim. Biophys. Acta Bioenergetics. - 1985. - V. 811. - P. 265-322.
- [63] Zener C. Non-Adiabatic Crossing of Energy Levels // Proc. R. Soc. A. 1932. V. 137.
 P. 696-702.
- [64] Wittig C. The Landau-Zener Formula // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 8428-8430.
- [65] Romero E., Novoderezhkin V.I., van Grondelle R. Quantum design of photosynthesis for bio-inspired solar-energy conversion // Nature. — 2017. — V. 543. — P. 355–365.
- [66] Блум, К. Теория матрицы плотности и ее приложения / К. Блум. М.: Мир, 1983. 247 с.
- [67] Авербух И.Ш., Перельман Н.Ф. Динамика волновых пакетов высоковозбужденных состояний атомов и молекул // УФН. — 1991. — Т. 161. — С. 41–81.
- [68] Weiss, U. Quantum dissipative systems / U. Weiss. Singapore River Edge, NJ: World Scientific, 1999. — 448 p.
- [69] May, V. Charge and energy transfer dynamics in molecular systems / V. May, O. Kühn. Weinheim: Wiley-VCH, 2011. – 581 p.

- [70] Egorova D., Kühl A., Domcke W. Modeling of ultrafast electron-transfer dynamics: multilevel Redfield theory and validity of approximations // Chem. Phys. — 2001. — V. 268. — P. 105–120.
- [71] Egorova D., Domcke W. Quantum dynamical simulations of ultrafast photoinduced electrontransfer processes // J. Photochem. Photobiol. A. - 2004. - V. 166. - P. 19-31.
- [72] Novoderezhkin V.I., Yakovlev A.G., van Grondelle R., Shuvalov V.A. Coherent Nuclear and Electronic Dynamics in Primary Charge Separation in Photosynthetic Reaction Centers: A Redfield Theory Approach // J. Phys. Chem. B. - 2004. - V. 108. - P. 7445-7457.
- [73] Glebov I.O., Eremin V.V. New method for calculating the dissipation parameters in ultrafast biochemical reactions from protein crystal structure data // Biophysics. 2012. V. 57. P. 442–449.
- [74] Еремин В.В., Глебов И.О., Поддубный В.В. Роль когерентности в явлениях переноса электрона в природных биохимических наносистемах // Наносистемы: физика, химия, математика. — 2013. — Т. 4. — С. 130–138.
- [75] Ikegami T., Ishida T., Fedorov D., Kitaura K., Inadomi Y., Umeda H., Yokokawa M., Sekiguchi S. Full Electron Calculation Beyond 20, 000 Atoms: Ground Electronic State of Photosynthetic Proteins // ACM/IEEE SC 2005 Conference (SC'05). — IEEE.
- [76] Valiev M., Bylaska E., Govind N., Kowalski K., Straatsma T., Dam H.V., Wang D., Nieplocha J., Apra E., Windus T., de Jong W. NWChem: A comprehensive and scalable open-source solution for large scale molecular simulations // Comput. Phys. Commun. – 2010. – V. 181. – P. 1477–1489.
- [77] Lee C., Yang W., Parr R.G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density // Phys. Rev. B. - 1988. - V. 37. - P. 785-789.
- [78] Becke A.D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. - 1993. - V. 98. - P. 5648-5652.
- [79] Cornell W.D., Cieplak P., Bayly C.I., Gould I.R., Merz K.M., Ferguson D.M., Spellmeyer D.C., Fox T., Caldwell J.W., Kollman P.A. A Second Generation Force Field for the Simulation of Proteins, Nucleic Acids, and Organic Molecules // J. Am. Chem. Soc. – 1995. – V. 117. – P. 5179–5197.
- [80] Granovsky A.A. Firefly version 8. URL: http://classic.chem.msu.su/gran/ firefly/index.html (дата обращения: 09.06.2017).
- [81] Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. General atomic and molecular electronic structure system // J. Comput. Chem. – 1993. – V. 14. – P. 1347–1363.

- [82] Granovsky A.A. Extended multi-configuration quasi-degenerate perturbation theory: The new approach to multi-state multi-reference perturbation theory // J. Chem. Phys. - 2011. - V. 134. - P. 214113.
- [83] Nickolls J., Buck I., Garland M., Skadron K. Scalable parallel programming with CUDA // Queue. - 2008. - V. 6. - P. 40.
- [84] CUDA Zone | NVIDIA Developer. URL: https://developer.nvidia.com/cuda-zone (дата обращения: 09.06.2017).
- [85] Поддубный В.В., Глебов И.О., Еремин В.В. Немарковская диссипативная динамика переноса электрона в реакционном центре фотосинтеза // ТМФ. — 2014. — Т. 178. — С. 295–304.
- [86] Glebov I.O., Poddubnyy V.V., Eremin V.V. Evidence for the purely electronic character of primary electron transfer in purple bacteria *Rh. Sphaeroides* // Mol. Phys. - 2015. - V. 113. - P. 3196-3201.
- [87] Поддубный В.В., Глебов И.О., Сударькова С.М. Применимость приближения равновесности белкового окружения при описании сверхбыстрых биофизических процессов // ТМФ. – 2015. – Т. 183. – С. 498–512.
- [88] Bayly C.I., Cieplak P., Cornell W., Kollman P.A. A well-behaved electrostatic potential based method using charge restraints for deriving atomic charges: the RESP model // J. Phys. Chem. - 1993. - V. 97. - P. 10269–10280.
- [89] Berova, N. Comprehensive Chiroptical Spectroscopy, 2 Volume Set / N. Berova, P. L. Polavarapu, K. Nakanishi, R. W. Woody. — Hoboken, New Jersey: Wiley, 2014. — V. 1. — 791 p.
- [90] Madjet M.E., Abdurahman A., Renger T. Intermolecular Coulomb Couplings from Ab Initio Electrostatic Potentials: Application to Optical Transitions of Strongly Coupled Pigments in Photosynthetic Antennae and Reaction Centers // J. Phys. Chem. B. – 2006. – V. 110. – P. 17268–17281.
- [91] Fujimoto K.J. Electronic coupling calculations with transition charges, dipoles, and quadrupoles derived from electrostatic potential fitting // J. Chem. Phys. - 2014. - V. 141. - P. 214105.
- [92] Błasiak B., Maj M., Cho M., Góra R.W. Distributed Multipolar Expansion Approach to Calculation of Excitation Energy Transfer Couplings // J. Chem. Theory Comput. - 2015. - V. 11. - P. 3259-3266.
- [93] Белов А.С., Хохлов Д.В., Поддубный В.В. Сравнение точности приближенных методов TrESP и TrCAMM для расчета энергии взаимодействия между пигментами фотосинтетических комплексов // ДАН. — 2016. — Т. 468. — С. 48–51.

- [94] Ufimtsev I.S., Martínez T.J. Quantum Chemistry on Graphical Processing Units. 1. Strategies for Two-Electron Integral Evaluation // J. Chem. Theory Comput. — 2008. — V. 4. — P. 222–231.
- [95] Ufimtsev I.S., Martinez T.J. Quantum Chemistry on Graphical Processing Units. 2. Direct Self-Consistent-Field Implementation // J. Chem. Theory Comput. — 2009. — V. 5. — P. 1004–1015.
- [96] Ufimtsev I.S., Martinez T.J. Quantum Chemistry on Graphical Processing Units. 3. Analytical Energy Gradients, Geometry Optimization, and First Principles Molecular Dynamics // J. Chem. Theory Comput. - 2009. - V. 5. - P. 2619–2628.
- [97] Luehr N., Ufimtsev I.S., Martinez T.J. Dynamic Precision for Electron Repulsion Integral Evaluation on Graphical Processing Units (GPUs) // J. Chem. Theory Comput. — 2011. — V. 7. — P. 949–954.
- [98] Isborn C.M., Luehr N., Ufimtsev I.S., Martinez T.J. Excited-State Electronic Structure with Configuration Interaction Singles and Tamm–Dancoff Time-Dependent Density Functional Theory on Graphical Processing Units // J. Chem. Theory Comput. — 2011. — V. 7. — P. 1814–1823.
- [99] Titov A.V., Ufimtsev I.S., Luehr N., Martinez T.J. Generating Efficient Quantum Chemistry Codes for Novel Architectures // J. Chem. Theory Comput. - 2013. - V. 9. - P. 213-221.
- [100] Fernandes K.D., Renison C.A., Naidoo K.J. Quantum supercharger library: Hyperparallelism of the Hartree-Fock method // J. Comput. Chem. – 2015. – V. 36. – P. 1399– 1409.
- [101] McMurchie L.E., Davidson E.R. One- and two-electron integrals over cartesian gaussian functions // J. Comput. Phys. - 1978. - V. 26. - P. 218-231.
- [102] Berendsen H., van der Spoel D., van Drunen R. GROMACS: A message-passing parallel molecular dynamics implementation // Comput. Phys. Commun. — 1995. — V. 91. — P. 43–56.
- [103] Abraham M., van der Spoel D., Lindahl E., Hess B., the GROMACS development team.
 GROMACS User Manual version 2016.3. URL: http://www.gromacs.org/ (дата обращения: 09.06.2017).
- [104] Seminario J.M. Calculation of intramolecular force fields from second-derivative tensors // Int. J. Quantum Chem. - 1996. - V. 60. - P. 1271-1277.
- [105] Kozlov M.I., Poddubnyy V.V., Glebov I.O., Belov A.S., Khokhlov D.V. Ab initio calculation of excitonic Hamiltonian of light-harvesting complex LH1 of Thermochromatium tepidum // Chem. Phys. Lett. - 2016. - V. 645. - P. 48–52.

- [106] Belov A.S., Khokhlov D.V., Glebov I.O., Poddubnyy V.V., Eremin V.V. Stability and properties of quasi-stable conformational states in the LH2 light-harvesting complex of *Rbl. acidophilus* bacteria formed by hexacoordination of bacteriochlorophyll *a* magnesium atom // Chem. Phys. - 2017. - V. 490. - P. 81-91.
- [107] Streltsov A.M., Vulto S.I.E., Shkuropatov A.Y., Hoff A.J., Aartsma T.J., Shuvalov V.A. BA and BB Absorbance Perturbations Induced by Coherent Nuclear Motions in Reaction Centers fromRhodobacter sphaeroidesupon 30-fs Excitation of the Primary Donor // J. Phys. Chem. B. - 1998. - V. 102. - P. 7293-7298.
- [108] Renger T., Müh F. Theory of excitonic couplings in dielectric media // Photosynth. Res. 2011. – V. 111. – P. 47–52.
- [109] Bashford D., Gerwert K. Electrostatic calculations of the pKa values of ionizable groups in bacteriorhodopsin // J. Mol. Biol. — 1992. — V. 224. — P. 473–486.
- [110] Kramer T., Rodríguez M., Zelinskyy Y. Modeling of Transient Absorption Spectra in Exciton-Charge-Transfer Systems // J. Phys. Chem. B. - 2017. - V. 121. - P. 463-470.