



光合作用多色素捕光模型中光激发对能量传输的影响

陈浩 田建民 孙雪健 吕可真 徐莉华 李宏荣

Influence of the light excitation on energy transfer in a multi-pigments light-harvesting model of photosynthesis

Chen Hao Tian Jian-Min Sun Xue-Jian Lü Ke-Zhen Xu Li-Hua Li Hong-Rong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 104203 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211960

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211960>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于舍时分步积分算法反演单体MgO:APLN多光参量振荡能量场

Energy conversion of multi-optical parametric oscillation based on time-dependent split-step integration methods in MgO:APLN

物理学报. 2019, 68(24): 244202 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190843>

激发光线宽对原子光致漂移速率的影响

Influence of laser linewidth on light-induced drift velocity of atom

物理学报. 2018, 67(11): 113201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180375>

基于光纤中超短脉冲非线性传输机理与特定光谱选择技术的多波长飞秒激光的产生

Generation of multi-wavelength femtosecond laser pulse based on nonlinear propagation of high peak power ultrashort laser pulse in single-mode fiber and spectral selectivity technology

物理学报. 2018, 67(18): 184205 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181026>

聚二甲基硅氧烷微流道中光流控荧光共振能量转移激光

Optofluidic fluorescence resonance energy transfer lasing in a polydimethylsiloxane microfluidic channel

物理学报. 2019, 68(5): 054203 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181696>

人工磁导体对无线能量传输空间场的调控

Regulation of spatial fields in wireless power transfer with artificial magnetic conductor

物理学报. 2019, 68(21): 214203 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190862>

量子相干态的二维电子光谱测量的原理、应用和发展

Quantum coherence measurement with femtosecond time-resolve two-dimensional electronic spectroscopy: principles, applications and outlook

物理学报. 2018, 67(12): 127801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180783>

光合作用多色素捕光模型中光激发 对能量传输的影响*

陈浩^{1)2)†} 田建民¹⁾ 孙雪健²⁾³⁾ 吕可真¹⁾ 徐莉华¹⁾ 李宏荣²⁾

1) (青海师范大学物理与电子信息工程学院, 西宁 810008)

2) (西安交通大学物理学院, 理论物理研究所, 西安 710049)

3) (周口师范学院物理与电信工程学院, 周口 466000)

(2021年10月22日收到; 2022年2月14日收到修改稿)

光合作用激发能传输过程中量子效应的研究大都基于单激发初态假设, 该假设能较好地描述人们所关心的部分光合作用系统的初态. 但对于不满足上述假设条件的自然及人工光合作用系统, 激发过程对系统动力学有不可忽略的影响. 本文基于由高斯脉冲激发的多色素分子模型, 主要研究了激发脉冲宽度和激发间隔对系统动力学和激发能传输效率的影响. 首先, 推导了理论上可包含任意数量的色素分子构成的供体系统和受体系统整体演化所满足的动力学方程. 之后通过数值模拟展示了激发能传输效率随系统各相关参数变化的关系及相应参数的最优范围. 研究发现, 在单个脉冲激发供体色素分子的条件下, 存在最优脉冲宽度, 且脉冲宽度对色素分子数目、耦合强度及退相位速率的最优范围都有调制作用, 并分析了该调制作用的产生机制. 在两个高斯脉冲依次激发供体色素分子的条件下, 存在最优脉冲宽度及脉冲间隔的组合. 本文得到的动力学方程可推广到其他形式的激发脉冲, 得到的数值结果及优化设计原则对工作在不同光照条件下的人工光合作用系统的优化设计具有参考意义.

关键词: 能量吸收和传输, 高斯脉冲, 多色素分子模型, 光合作用

PACS: 42.50.Ct, 71.35.-y, 03.65.Yz, 31.70.Hq

DOI: 10.7498/aps.71.20211960

1 引言

作为地球生物赖以生存的生化过程, 光合作用伴随着漫长岁月里生物的进化而臻于完美^[1], 在能量传输效率上更是达到了远超目前人类相关科技的高度. 高效的能量传输与光合作用系统特有的结构密不可分, 尤其是电子态间相互作用的结构和强度. 我们有理由相信, 现存光合作用的结构都是经大自然优化的结果, 值得我们研究和学习, 人们也已在生化方面的研究上取得了长足的进展. 实验上发现了光合作用过程中长时间存在的量子

拍现象以后, 量子手段也开始被广泛地用于研究这一现象背后的原因及其与光合作用能量传输的超高效率之间的关系. 研究人员在实验、理论及数值模拟方面都进行了大量相关研究^[2-8], 并提出了一系列理论来解释激发能传输过程中展现出的不寻常相干性, 进而向我们揭示了一些量子特性在这样的传能过程中所扮演的角色.

在光合作用激发能传输的理论研究方面, 人们根据从实验和分子动力学模拟中得来的数据对激发能传输过程建模, 进而研究系统各参数对传输效率的影响, 其中一个重要内容就是系统中的量子特性是否对高效的能量传输有贡献^[8], 包括系统初态

* 国家自然科学基金 (批准号: 11774284) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: hchen@qhnu.edu.cn

的相干性^[4,9-11]、退相位^[12,13]和路径干涉^[14]等量子特性对传输的影响. 这些研究大都是在假设系统初态为能量供体(以下简称供体)部分有一个激发的条件下进行的, 很少考虑光激发过程对能量传输的影响. 在激发过程所用时间远比之后的能量传输时间短(系统内各色素分子间的耦合强度较小)并且激发间隔远比传输时间长(光照条件极不充足)的情况下, 这个假设能很好地描述系统的初态特性, 为激发能传输过程的研究提供便利. 但在系统参数和激发条件不符合上述条件的情况下就应该考虑激发过程对传输的影响.

当光合作用系统内部各色素分子间的相互作用较强, 以至于激发过程的持续时间与激发能传输时间可比拟时, 激发过程和能量传输过程同时进行, 激发过程对传输的影响就不能再被忽略. 对于光合作用生物的捕光单元而言, 太阳光的强度对应的光子密度非常小, 太阳光作用下捕光单元中的激子动力学对应着单光子水平的光吸收, 目前相关理论研究的缺乏, 正是因为缺乏由“量子光源”提供单光子的捕光复合物系统的实验研究^[15]. 而如果假设辐射-物质相互作用的一阶微扰理论在温度为 T 的黑体的静止场中有效, 由太阳辐射的热光就可以描述为一系列相干脉冲的系统平均^[16]. 因此, 太阳辐射可以表示为具有一定平均光子数的相干态的多模脉冲^[15]. 在文献^[17]中, 作者基于一个二聚体模型研究了高斯型激发脉冲在时域中的形状对二聚体的布居动力学和激发能传输效率的影响, 发现在单脉冲激发时脉冲宽度对二能级系统的布居动力学和二聚体的激发能传输效率都有调制作用. 当用序列脉冲进行激发时, 脉冲在时域的整体形状(由各脉冲宽度和脉冲间隔决定)共同影响布居动力学和激发能传输效率. 在文献^[18]中, 作者基于包含两个色素分子和三个色素分子的模型, 研究了色素分子被连续激发和脉冲激发条件下初态的量子纠缠对能量吸收和传输的影响, 发现量子纠缠确实对能量吸收和传输都有重要作用. 在文献^[15]中, 作者分别基于单体、二聚体和“七聚体”模型, 研究了高斯型脉冲激发条件下的捕光复合物单光子吸收问题, 发现色素分子的激发概率和激子-声子耦合导致的激发动力学与入射光子脉冲的宽度存在非平庸的依赖关系.

由于太阳光照条件主要体现在色温和辐射强度上, 而色温的不同对应相干脉冲宽度的不同^[16],

辐射强度的不同对应光合作用捕光单元接收到的平均光子密度的不同, 即激发光间隔的不同. 且上述工作虽对人们理解光合作用捕光系统的单光子水平光吸收及其相应的激发动力学的理解提供了帮助, 但均基于少色素分子模型, 可能对多色素分子光合作用系统的捕光和激发能传输特性描述得有所不足. 因此本文基于多色素分子模型, 研究了激发脉冲的宽度及间隔对系统各参数(色素分子的数目、相互作用强度及退相位速率)最优范围的调制作用. 由于研究的是多色素分子模型, 并考虑了系统的能量耗散和退相位过程, 直接求解系统的动力学所消耗的计算资源将会比较多, 并且我们关心的只是激发在供体系统中的产生及向受体系统传输的整体行为, 可以不用获得每个色素分子的动力学演化细节, 因此推导了理论上可包含任意数量的色素分子的供体系统和受体系统整体演化所满足的微分方程. 基于上述微分方程, 首先在考虑单个高斯型脉冲激发的情况下, 通过数值模拟研究了激发脉冲宽度不同时, 激发能传输效率与多色素分子模型各参数的关系, 得到了依据激发脉冲宽度对系统参数进行优化的参考规律. 并分析了脉冲宽度不同时, 激发能在供体或受体系统内的扩散机制及在两系统之间的传输机制间的竞争关系对能量传输效率的影响. 之后还研究了在两个脉冲相继激发供体系统的条件下, 脉冲间隔和脉冲宽度对系统各参数最优区间的共同调制, 并给出了一些特定条件下提高激发能传输效率的方法.

2 理论模型

考虑由 $m+n$ 个相互耦合的色素分子组成的捕光及激发能传输模型, 其中 m 个色素分子构成捕光及激发能传输过程中的供体系统, 剩余的 n 个色素分子构成激发能传输过程中的受体系统. 色素分子由二能级系统表示^[2], 用 $|i\rangle$ 表示第 i 个二能级系统处于激发态而其他二能级系统都处于基态, 用 $|0\rangle$ 表示所有二能级系统都处于基态. 系统的结构如图1所示, 由 m 个色素分子构成的供体(图中的 Donor)系统首先被光脉冲激发, 然后激发能在供体系统内部以及供体系统和受体(图中的 Acceptor)系统间传输, 最终传输到整个系统的输出单位, 图中用 sink 标示.

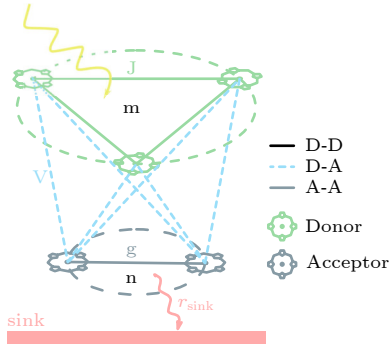


图 1 理论模型示意图

Fig. 1. Schematic diagram of the theoretical model.

下面推导能描述供体系统和受体系统整体布居演化的微分方程, 为了简化推导, 本文中设 $\hbar = 1$. 系统的总哈密顿量为

$$H = H_0 + H_1 + H_E, \quad (1)$$

式中 H_0 为所有二能级系统的自由哈密顿量

$$H_0 = \sum_{i=1}^{m+n} \varepsilon_i \sigma_i^+ \sigma_i^-, \quad (2)$$

其中, ε_i 为第 i 个二能级系统的激发能. 不同二能级系统间的耦合哈密顿量为

$$\begin{aligned} H_1 = & \sum_{i=1}^m \sum_{j>i}^m J_{ij} (\sigma_i^+ \sigma_j^- + \sigma_j^+ \sigma_i^-) \\ & + \sum_{c=m+1}^{m+n} \sum_{r>c}^{m+n} g_{cr} (\sigma_c^+ \sigma_r^- + \sigma_r^+ \sigma_c^-) \\ & + \sum_{i=1}^m \sum_{c=m+1}^{m+n} V_{ic} (\sigma_i^+ \sigma_c^- + \sigma_c^+ \sigma_i^-), \quad (3) \end{aligned}$$

其中, $\sigma_i^+ = |i\rangle \langle 0|$ ($\sigma_i^- = |0\rangle \langle i|$) 是第 i 个二能级系统的升(降)算符, J_{ij} 为供体系统中第 i 个二能级系统和第 j 个二能级系统的相互作用, g_{cr} 为受体系统中第 c 个二能级系统和第 r 个二能级系统的相互作用, V_{ic} 表示供体系统中的第 i 个二能级系统和受体系统中的第 c 个二能级系统的相互作用. 定义供

体系统的总升(降)算符为

$$\sigma_D^{+(-)} = \sum_{i=1}^m \sigma_i^{+(-)}, \quad (4)$$

则供体系统与激发脉冲相互作用的哈密顿量为^[18–20]

$$H_E = \mu E(t) \sigma_D^+ + \mu^* E^*(t) \sigma_D^-, \quad (5)$$

其中, $E(t) = \frac{E_0}{2\pi\tau_p} e^{-t^2/(2\tau_p^2)} e^{i\omega_p t}$ 为高斯型激发脉冲, E_0 为脉冲最大振幅, τ_p 为脉冲的全宽半高 (FWHM), ω_p 为载频, μ 为二能级系统的电偶极子算符在激发脉冲电场极化方向上的投影.

由于光合作用系统不可避免地会受到环境噪声的影响, 本文用马尔可夫主方程描述弱环境耦合情况下的动力学过程^[8,21]

$$\frac{d\rho}{dt} = -i[H, \rho] + L_{\text{deph}}(\rho) + L_{\text{diss}}(\rho), \quad (6)$$

其中,

$$L_{\text{diss}}(\rho) = \sum_{i=1}^{m+n} \Gamma_i [-\{\sigma_i^+ \sigma_i^-, \rho\} + 2\sigma_i^- \rho \sigma_i^+], \quad (7)$$

$$L_{\text{deph}}(\rho) = \sum_{i=1}^{m+n} \Gamma'_i [-\{\sigma_i^+ \sigma_i^-, \rho\} + 2\sigma_i^+ \sigma_i^- \rho \sigma_i^+ \sigma_i^-]. \quad (8)$$

Lindblad 超算符 $L_{\text{diss}}(\rho)$ 表示系统的能量耗散过程, $L_{\text{deph}}(\rho)$ 表示在系统的任意叠加状态下破坏相位相干性的退相位过程. 假设供体系统和受体系统中的色素分子分别具有相同的能量耗散和退相位速率, 即

$$\Gamma_i = \begin{cases} \Gamma, & i \leq m, \\ \kappa, & m+1 \leq i \leq m+n. \end{cases} \quad (9)$$

$$\Gamma'_i = \begin{cases} \Gamma', & i \leq m, \\ \kappa', & m+1 \leq i \leq m+n. \end{cases} \quad (10)$$

通过计算所有 $\rho_{st} = \langle s | \rho | t \rangle$ ($s, t \in [0, m+n]$), 得到系统的 Bloch 方程为

$$\begin{aligned} \dot{\rho}_{ij} = & -i \left[E(t) \sum_{k=1}^m \delta_{ik} \rho_{0j} - E^*(t) \sum_{k=1}^m \delta_{kj} \rho_{i0} + \sum_{s=m+1}^{m+n} V_{is} \rho_{sj} + \sum_{k \neq i}^m J_{ik} \rho_{kj} - \sum_{s=m+1}^{m+n} V_{js} \rho_{is} - \sum_{k \neq j}^m J_{kj} \rho_{ik} \right] \\ & + 2\Gamma' \rho_{ii} \delta_{ij} - 2(\Gamma' + \Gamma) \rho_{ij}, \\ \dot{\rho}_{ic} = & -i \left[E(t) \sum_{k=1}^m \delta_{ik} \rho_{0c} + (\varepsilon_D - \varepsilon_A) \rho_{ic} + \sum_{s=m+1}^{m+n} V_{is} \rho_{sc} + \sum_{k \neq i}^m J_{ik} \rho_{kc} - \sum_{k=1}^m V_{kc} \rho_{ik} - \sum_{s \neq c}^{m+n} g_{sc} \rho_{is} \right] \\ & - (\Gamma' + \kappa' + \Gamma + \kappa) \rho_{ic}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \dot{\rho}_{cr} &= -i \left(\sum_{k=1}^m V_{kc} \rho_{kr} + \sum_{s \neq c}^{m+n} g_{cs} \rho_{sr} - \sum_{k=1}^m V_{kr} \rho_{ck} - \sum_{s \neq r}^{m+n} g_{sr} \rho_{cs} \right) + 2\kappa' \rho_{cc} \delta_{cr} - 2(\kappa' + \kappa) \rho_{cr}, \\
 \dot{\rho}_{i0} &= -i \left[E(t) \sum_{k=1}^m \delta_{ik} \rho_{00} - E(t) \sum_{k=1}^m \rho_{ik} + \varepsilon_D \rho_{i0} + \sum_{s=m+1}^{m+n} V_{is} \rho_{s0} + \sum_{k \neq i}^m J_{ik} \rho_{k0} \right] - (\Gamma' + \Gamma) \rho_{i0}, \\
 \dot{\rho}_{c0} &= -i \left[-E(t) \sum_{k=1}^m \rho_{ck} + \varepsilon_A \rho_{c0} + \sum_{k=1}^m V_{kc} \rho_{k0} + \sum_{s \neq c}^{m+n} g_{cs} \rho_{s0} \right] - (\kappa' + \kappa) \rho_{c0}, \\
 \dot{\rho}_{00} &= -i \left[E^*(t) \sum_{k=1}^m \rho_{k0} - E(t) \sum_{k=1}^m \rho_{0k} \right] + 2\Gamma \sum_{i=1}^m \rho_{ii} + 2\kappa \sum_{c=m+1}^{m+n} \rho_{cc}. \tag{11}
 \end{aligned}$$

由于我们只关心激发能在供体系统和受体系统间的传输, 即供体系统和受体系统的整体行为, 因此做出如下定义:

$$\begin{aligned}
 A_0 &= \sum_{i=1}^m \rho_{ii}, \quad C_0 = \sum_{c=m+1}^{m+n} \rho_{cc}, \quad A = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1, j \neq i}^m \rho_{ij}, \quad B = \sum_{i=1}^m \sum_{c=m+1}^{m+n} \rho_{ic}, \\
 C &= \sum_{c=m+1}^{m+n} \sum_{r=m+1, r \neq c}^{m+n} \rho_{cr}, \quad D_1 = \sum_{i=1}^m \rho_{i0}, \quad D_2 = \sum_{c=m+1}^{m+n} \rho_{c0}, \tag{12}
 \end{aligned}$$

其中 A_0 和 C_0 分别表示供体系统和受体系统中的总布居数; A , B 和 C 则分别为供体系统内部、供体系统与受体系统之间及受体系统内部各色素分子间非对角元素的总和; D_1 和 D_2 分别为供体系统内部和受体系统内部色素分子在激发态和基态间跃

迁的总概率。

这里设各种相互作用强度对于相关的二能级系统都相等, 即 $V_{xy} = V_0$, $J_{xy} = J_0$, $g_{xy} = g_0$ ($x, y = i, j, k, c, r, s$), 由 (11) 式和 (12) 式可以得到该开放系统的动力学方程为

$$\begin{aligned}
 \dot{A}_0 &= -iE(t)D_1^* + iE^*(t)D_1 - iV_0(B^* - B) - 2\Gamma A_0, \\
 \dot{C}_0 &= -iV_0(B - B^*) - 2\kappa C_0, \\
 \dot{A} &= -2(\Gamma' + \Gamma)A - i(m-1)V_0(B^* - B) - i(m-1)[E(t)D_1^* - E^*(t)D_1], \\
 \dot{B} &= inV_0A - [i(\varepsilon_D - \varepsilon_A) + i(m-1)J_0 - i(n-1)g_0 + (\Gamma' + \kappa' + \Gamma + \kappa)]B - imV_0C - imE(t)D_2^*, \\
 \dot{C} &= -i(n-1)V_0(B - B^*) - 2(\kappa' + \kappa)C, \\
 \dot{D}_1 &= iE(t)A - \{i[\varepsilon_D + (m-1)J_0] + (\Gamma' + \Gamma)\}D_1 - imV_0D_2 - imE(t)\rho_{00}, \\
 \dot{D}_2 &= iE(t)B - inV_0D_1 - \{i[\varepsilon_A + (n-1)g_0] + (\kappa' + \kappa)\}D_2, \\
 \dot{\rho}_{00} &= -i[E^*(t)D_1 - E(t)D_1^*] + 2\Gamma A_0 + 2\kappa C_0. \tag{13}
 \end{aligned}$$

3 数值结果

前面给出了该模型的哈密顿量, 并在考虑了环境引起的能量耗散和退相位的情况下给出了描述系统演化的 Lindblad 主方程. 由于该模型可能包含数量较多的二能级系统, 直接数值求解会比较耗费计算资源和时间, 并且我们关心的只是供体系统

和受体系统对能量吸收和传输的整体行为, 因此为了简化计算, 在根据主方程得到系统的 Bloch 方程后将密度矩阵元分为几类, 推导出 (13) 式所示的各类矩阵元的总和所满足的微分方程组. 下面, 将通过数值求解 (13) 式所示的微分方程组定量研究该系统在不同激发脉冲条件下各参数对激发能传输效率的影响.

3.1 单脉冲激发

首先, 考虑只有一个激发脉冲作用到系统上的情况. 为了方便起见, 设所有参数都以供体和受体间的耦合强度 V_0 为单位, 参考捕光复合物 II 系统的相关参数 [22], 设系统的相关参数为: 供体系统内色素分子间耦合强度 $J_0 = 0.6V_0$, 受体系统内色素分子间耦合强度 $g_0 = 2V_0$, 色素分子与环境相互作用导致的能量耗散速率 $\Gamma = 0.02V_0$ (即为供体的耗散率), 受体向 sink 耗散的速率为 $r_{\text{sink}} = 2V_0$, 则受体的总耗散速率为 $\kappa = \Gamma + r_{\text{sink}}$, 此处先不考虑退相位效应, 即令 $\Gamma' = \kappa' = 0$, 退相位对传输的影响将在后面讨论. 则传输效率定义为 [9,13,22,23]

$$\eta = \int_{t_0}^t 2r_{\text{sink}} C_0(t') dt', \quad (14)$$

其中 $C_0(t)$ 为整个系统随时间演化的过程中受体系统的总布居数.

基于以上参数, 图 2 给出了以不同宽度的高斯脉冲激发供体系统时激发能传输效率与供体和受体色素分子数目之间的关系.

图 2(a)—(d) 分别为激发脉冲宽度 $\tau_p = 0.01V_0^{-1}$, $0.05V_0^{-1}$, $0.1V_0^{-1}$, $0.15V_0^{-1}$ 的条件下激发能传输效率

率 η 与供体色素分子数目 m 和受体色素分子数目 n 之间的关系. 从图中可以看出, 以不同的脉冲宽度 τ_p 激发供体系统时, 使系统中激发能传输效率达到最优的 m 和 n 范围不同, 大约 90% 最大传输效率所对应的范围 (本文称其为 m 和 n 的最优范围) 为图中标有数字 0.83, 0.72, 0.58, 0.41 的线包围的区域. 可以看出, 不同脉宽条件下 m 和 n 的最优值对应的传输效率 (即最大传输效率) 随着脉宽 τ_p 的增加而减小, 且对应的 m 和 n 范围也不相同. 从图 2(a) 可以看出, 在脉冲宽度比较窄的情况下 ($\tau_p = 0.01V_0^{-1}$), 供体和受体色素分子的最优数量分别约为 $m = 8$ 和 $n = 3$, 且传输效率随着 m 的增加减小得更快. 当 $\tau_p = 0.05V_0^{-1}$ 时, 虽然传输效率的最大值相较于 $\tau_p = 0.01V_0^{-1}$ 时减小了, 但 m 和 n 的最优范围扩大了. 随着 τ_p 进一步增大, 传输效率最大值继续减小, 但 m 和 n 的最优范围没有继续增大, 反而逐渐减小. 可见, 传输效率最大值与 m 和 n 的最优范围及脉冲宽度的关系不是线性的, 而存在最优的 τ_p , 使得系统在满足传输效率的要求时供体和受体色素分子数目可以有最大自由度, 或者在确定供体和受体色素分子数目时能获得最大传输效率.

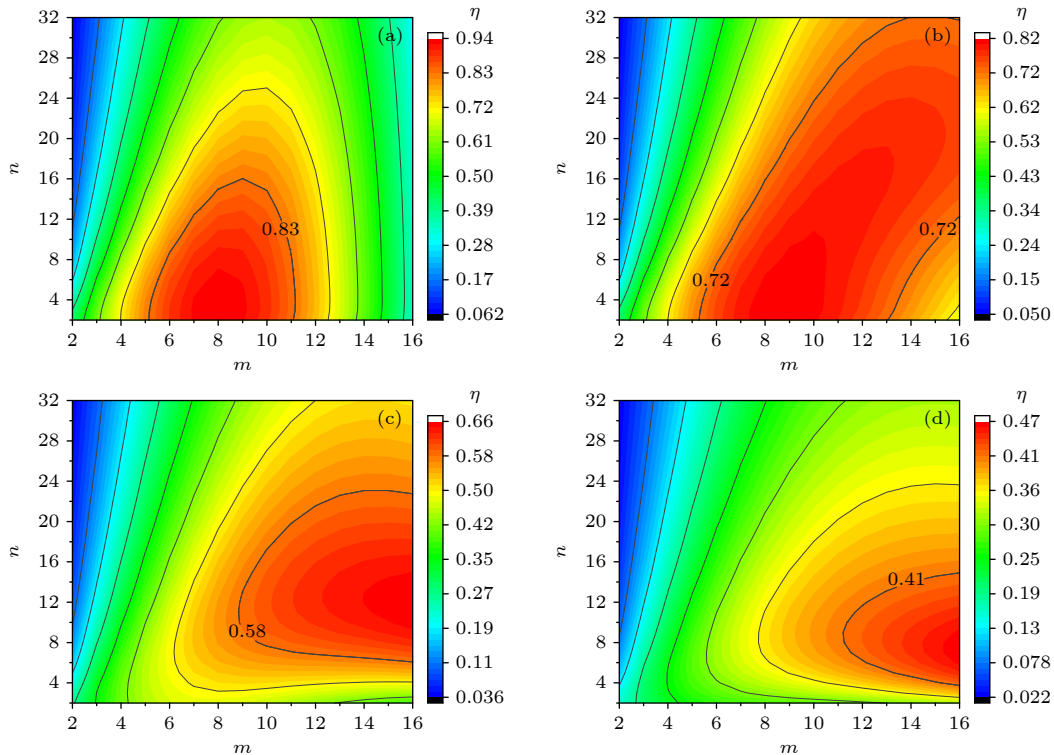


图 2 脉冲宽度 τ_p 不同时激发能传输效率 η 与供体数目 m 和受体数目 n 之间的关系 (a) $\tau_p = 0.01V_0^{-1}$; (b) $\tau_p = 0.05V_0^{-1}$; (c) $\tau_p = 0.1V_0^{-1}$; (d) $\tau_p = 0.15V_0^{-1}$

Fig. 2. The relationship between the efficiency of the excitation energy transfer η and the number of donors (m) and acceptors (n) with different pulse width τ_p : (a) $\tau_p = 0.01V_0^{-1}$; (b) $\tau_p = 0.05V_0^{-1}$; (c) $\tau_p = 0.1V_0^{-1}$; (d) $\tau_p = 0.15V_0^{-1}$.

在脉冲激发供体色素分子的同时, 激发状态也开始在供体系统内部及供体系统和受体系统间传输. 如果激发脉冲宽度极小, 相当于瞬时激发, 激发在整个系统里传输的过程就与不考虑激发过程而直接假设供体系统初始处于激发态的情况一样. 而随着脉冲宽度的增加, 激发过程与传输过程在时间上的重叠就会增加. 这时供体系统内、供体系统和受体系统间以及受体系统内的色素分子间相互作用的大小关系, 将影响能量的吸收、传输以及向 sink 的耗散.

由传输效率的定义式 (14) 可以看出, 耗散到 sink 的激发能越多, 传输效率越高. 在供体和受体向环境耗散及受体向 sink 耗散的速率固定的情况下, 激发能在供体系统和受体系统中存在的越久, 向环境耗散的能量就越多. 因此, 供体和受体系统内部色素分子间相互作用 J_0 和 g_0 相较于供体和受体色素分子间相互作用 V_0 的大小对激发能传输的效率也有影响. 而在激发过程有一个持续时间 τ_p 的情况下, J_0 , g_0 和 V_0 三者间的大小关系对供体系统中的捕光和激发能传输的影响还会受 τ_p 的影响, 这

主要是下述两个过程竞争的结果: 其一, 当激发脉冲以 τ_p 的时间作用到供体系统上时, 激发能首先将在供体系统中的色素分子间传输, J_0 的绝对大小将影响激发态在各分子间“扩散”的速度, 激发态越快地在供体系统内扩散, 就能越快通过供体系统与受体系统的相互作用被传输到受体系统; 其二, 激发能在供体系统内的色素分子间传输的同时也通过供体与受体间的相互作用传向受体系统, 而 J_0 相对于 V_0 的大小将影响激发在供体系统内部和在供体系统与受体系统间的传输, J_0/V_0 越大, 激发态被供体系统束缚得越强烈, 停留时间越长.

上述两个相互竞争的过程在脉冲宽度 τ_p 不同同时对激发能传输的促进作用也不相同. 当脉冲宽度较小时, 激发过程短, 激发在供体系统内的快速“扩散”对传输效率的提高起主导作用, 而随着 τ_p 的增大, 激发在有充足时间“扩散”的情况下, 向受体的快速传输则对最终传输效率的提高起决定性作用. 受体系统内色素分子间相互作用 g_0 在不同 τ_p 条件下对传输效率的影响与 J_0 相似. 图 3 给出了脉冲宽度 τ_p 取不同值时激发能传输效率 η 与供体和受

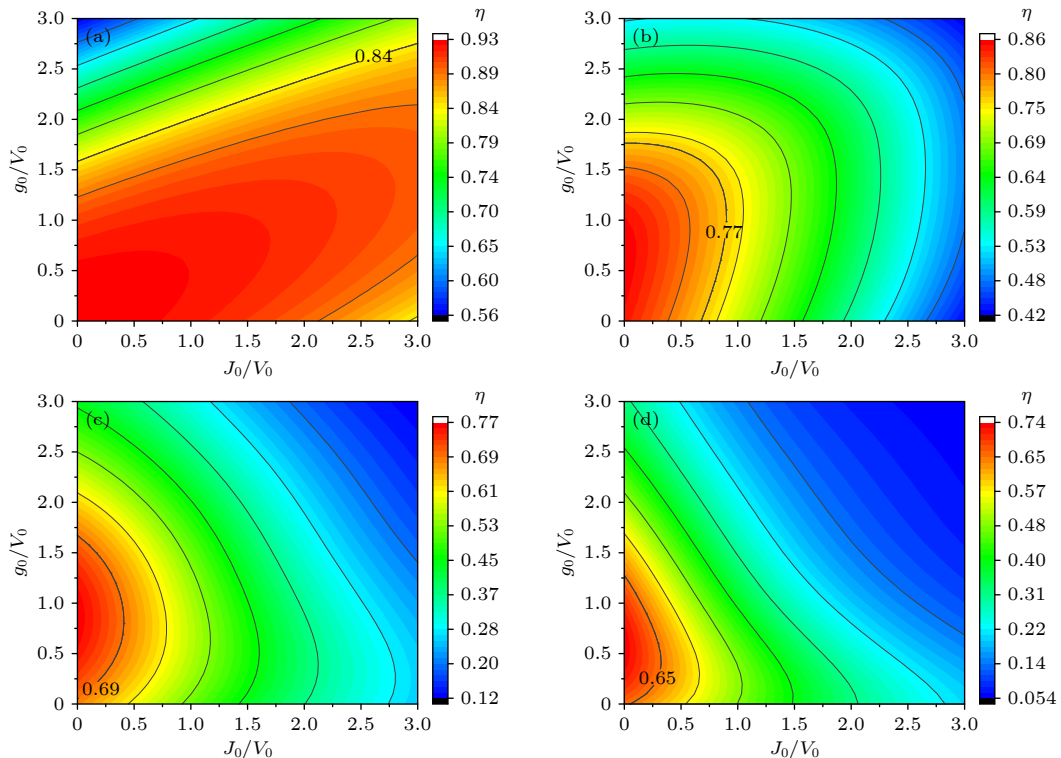


图 3 脉冲宽度 τ_p 不同时激发能传输效率 η 与供体色素分子间耦合强度 J_0 以及受体色素分子间耦合强度 g_0 之间的关系 (a) $\tau_p = 0.01V_0^{-1}$; (b) $\tau_p = 0.05V_0^{-1}$; (c) $\tau_p = 0.1V_0^{-1}$; (d) $\tau_p = 0.15V_0^{-1}$

Fig. 3. The relationship between the efficiency of the excitation energy transfer η and the coupling strength of the donor pigments J_0 as well as the coupling strength of the acceptor pigments g_0 with different pulse width τ_p : (a) $\tau_p = 0.01V_0^{-1}$; (b) $\tau_p = 0.05V_0^{-1}$; (c) $\tau_p = 0.1V_0^{-1}$; (d) $\tau_p = 0.15V_0^{-1}$.

体系内部色素分子间的耦合强度 J_0 和 g_0 的关系, 此处供体和受体色素分子数目分别取固定值 $m = 8$ 和 $n = 16$, 其他参数与图 2 的相同. 从图 3 可以看出, 随着 τ_p 的增加, 最大传输效率减小, J_0 和 g_0 的最优范围 (由数字 0.84, 0.77, 0.69, 0.65 标示的黑色实线包围的区域) 也减小, 这与前面分析的结果一致. 从图 2 已经知道, 不同 τ_p 对应的 m 和 n 最优范围不同. 由前面的计算结果可以得到 $\tau_p = 0.01V_0^{-1}$, $0.05V_0^{-1}$, $0.1V_0^{-1}$, $0.15V_0^{-1}$ 对应的最优供体和受体色素分子数目为 $(m, n) = (8, 3)$, $(9, 3)$, $(16, 12)$, $(16, 7)$. 基于这些最优色素分子数目, 在其他参数不变的情况下重新计算了色素分子间耦合强度 J_0 和 g_0 取不同值时对应的激发能传输效率, 如图 4 所示. 可以看到, 此时的最大传输效率已经不再随着 τ_p 的增加而递减了, 但 J_0 和 g_0 的最优范围依旧递减, 并且与色素分子数目取固定值时有所不同, 尤其是在 τ_p 为 $0.01V_0^{-1}$ 和 $0.05V_0^{-1}$ 的情况下, g_0 对传输效率的影响几乎消失.

前面研究了在激发脉冲宽度 τ_p 取 4 个离散值的情况下, 整个系统中色素分子数目及其相互作用强度对激发能传输效率的影响, 可以看到, 随着 τ_p 的增加, 激发能传输效率的最大值在减小, 但得到的结果较粗略. 下面继续设供体和受体色素分子数目分别为 $m = 8$ 和 $n = 16$, 采用与图 2 相同的参数, 计算并展示 η 随 τ_p 的连续变化而变化的关系, 如图 5 所示. 可以看出, 传输效率并非随着脉冲宽度的增加而单调递减, 在脉冲宽度较小时效率随脉冲宽度的增加而增加, 达到此时系统参数所允许的最大值 (出现在 $\tau_p = 0.016V_0^{-1}$ 处) 之后随着 τ_p 的继续增大而单调地减小. 这种关系背后的机制与前面分析不同 τ_p 条件下 η 与 J_0 和 g_0 关系时所述的两种机制相互竞争有关, 这里因为确定了 J_0 和 g_0 的大小, 所以随着 τ_p 的改变, 两种机制对传输效率的影响也在变化, 而当 τ_p 取适当值的时候, 激发态既可以在供体系统内的色素分子间充分扩散, 进而增大向受体系统传输的速率, 又不至于被束缚在供体系统

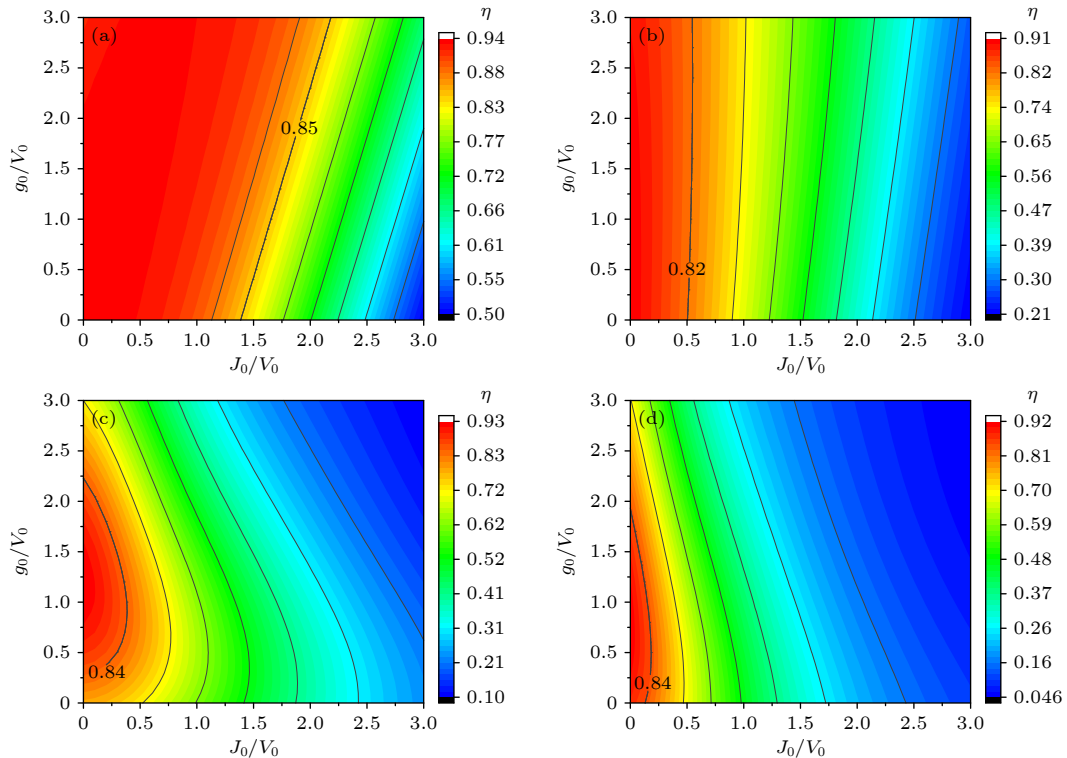


图 4 脉冲宽度 τ_p 及供体数目 m 和受体数目 n 不同时, 激发能传输效率 η 与供体色素分子间耦合强度 J_0 和受体色素分子间耦合强度 g_0 之间的关系 (a) $\tau_p = 0.01V_0^{-1}$, $m = 8$, $n = 3$; (b) $\tau_p = 0.05V_0^{-1}$, $m = 9$, $n = 3$; (c) $\tau_p = 0.1V_0^{-1}$, $m = 16$, $n = 7$; (d) $\tau_p = 0.15V_0^{-1}$, $m = 16$, $n = 12$

Fig. 4. The relationship between the efficiency of the excitation energy transfer η and the coupling strength of the donor pigments J_0 as well as the coupling strength of the acceptor pigments g_0 with different pulse width τ_p , donor pigments number m and acceptor pigments number n : (a) Pulse width $\tau_p = 0.01V_0^{-1}$, $m = 8$, $n = 3$; (b) pulse width $\tau_p = 0.05V_0^{-1}$, $m = 9$, $n = 3$; (c) pulse width $\tau_p = 0.1V_0^{-1}$, $m = 16$, $n = 7$; (d) pulse width $\tau_p = 0.15V_0^{-1}$, $m = 16$, $n = 12$.

内太久而增加向环境的耗散, 此时传输效率最大. 由 η 与 τ_p 的关系可知, 对于确定的系统参数, 存在最优的激发脉冲宽度使得传输效率达到最大.

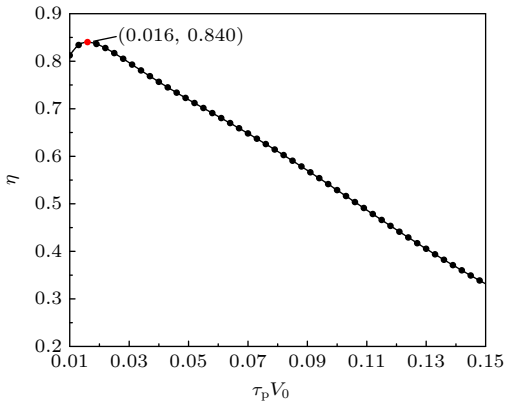


图 5 激发能传输效率 η 与脉冲宽度 τ_p 之间的关系

Fig. 5. The relationship between the efficiency of the excitation energy transfer η and the pulse width τ_p .

前面在不考虑退相位的情况下, 研究了激发脉冲宽度对系统中色素分子的数目和相互作用强度两类参数最优范围的影响. 下面, 在图 6 中给出了激发能传输效率与供体和受体系统中色素分子退相位速率的关系, 横轴为供体色素分子的退相位速

率 Γ' , 纵轴为受体分子的退相位速率 κ' , 脉冲宽度为 $\tau_p = 0.01V_0^{-1}$, 其他参数与图 2 相同. 从图 6 可以看出, 传输效率对供体色素分子的退相位速率非常敏感 (Γ' 增加时 η 迅速减小), 而随受体色素分子退相位速率变化较小.

3.2 双脉冲激发

3.1 节讨论了供体系统被单个脉冲激发的情况下, 脉冲宽度对系统三组参数的最优范围的影响, 下面讨论供体系统被间隔时间为 T 的两个脉冲相继激发时, 脉冲宽度及脉冲间隔对传输效率的影响.

首先, 在图 7 中给出了脉冲宽度 $\tau_p = 0.01V_0^{-1}$, $0.05V_0^{-1}$, $0.1V_0^{-1}$, $0.15V_0^{-1}$ 时传输效率与脉冲间隔 T 的关系, 供体和受体色素分子数目分别为 $m = 8$ 和 $n = 16$, 其他参数与图 2 一样. 需要注意的是图 7 中横坐标不是脉冲间隔的绝对数值, 而是相应脉冲宽度的倍数. 从图 7 可以看出, 脉冲间隔 T 对传输效率 η 有周期性调制作用, 且在固定其他参数的情况下, η 整体上虽然随着 τ_p 的增加而减小, 但可以通过适当地选取脉冲间隔 T 的值, 使得 τ_p 较大的脉冲激发系统时反而获得更高的传输效率 (图 7 中黑

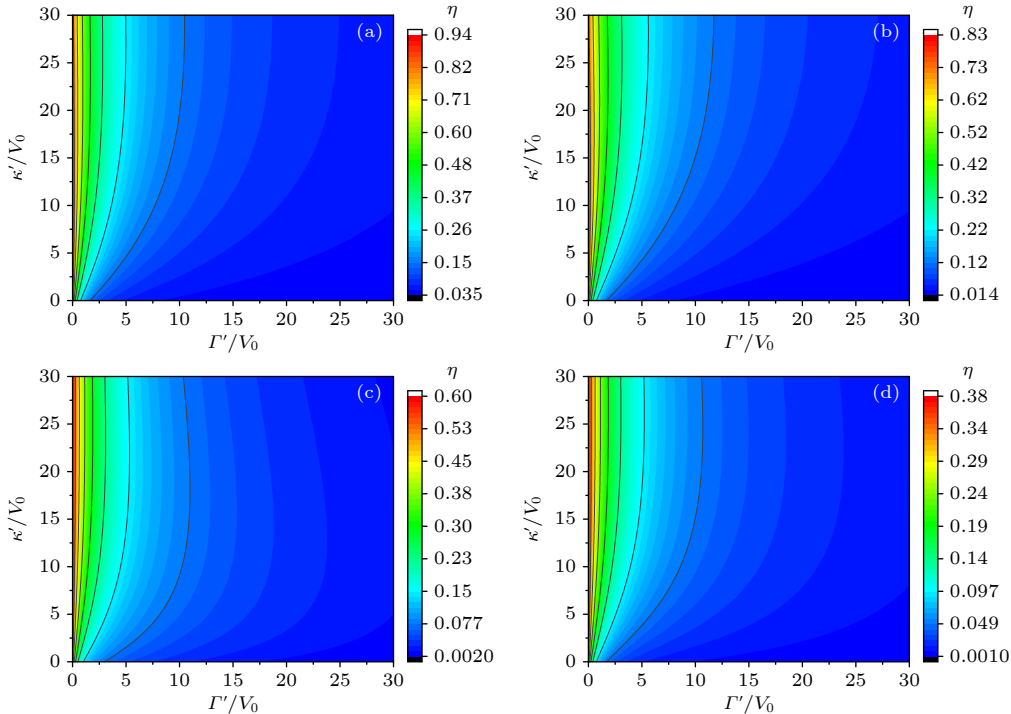


图 6 脉冲宽度 τ_p 不同时激发能传输效率 η 与供体色素分子的退相位速率 Γ' 以及受体分子的退相位速率 κ' 之间的关系 (a) $\tau_p = 0.01V_0^{-1}$; (b) $\tau_p = 0.05V_0^{-1}$; (c) $\tau_p = 0.1V_0^{-1}$; (d) $\tau_p = 0.15V_0^{-1}$

Fig. 6. The relationship between the efficiency of the excitation energy transfer η and the dephasing rate of the donor pigments Γ' as well as the dephasing rate of the acceptor pigments κ' with different pulse width τ_p : (a) $\tau_p = 0.01V_0^{-1}$; (b) $\tau_p = 0.05V_0^{-1}$; (c) $\tau_p = 0.1V_0^{-1}$; (d) $\tau_p = 0.15V_0^{-1}$.

色虚线框所示). 利用这个特性可以使系统在激发脉冲宽度受限制的条件下获得更高的传输效率. 不改变其他参数, 图 8 直观地给出了传输效率 η 与脉冲宽度 τ_p 和相应的脉冲间隔 T 的关系. 图中数字 0.86 为最大传输效率的 90%, 其所在黑色实线包围的区域按照前面的定义, 称为 τ_p 和 T 的最优范围. 可以看出, 传输效率 η 不随 τ_p 和 T 中的任意一个单调变化,

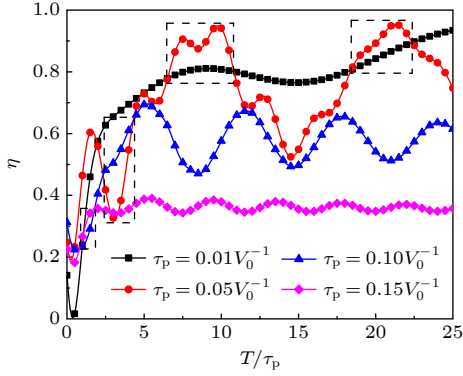


图 7 双脉冲激发时, 激发能传输效率与脉冲间隔 T 之间的关系

Fig. 7. The relationship between the efficiency of the excitation energy transfer η and the pulse interval T with double-pulse excitation.

而是由两者共同决定, 其中任一参数受到限制时都可以通过调整另一个参数获得较高的传输效率.

下面根据图 3, 在不同 τ_p 对应的 J_0 和 g_0 最优范围的重叠区域选取 4 组值 $(J_0, g_0) = (0.1V_0, 0.5V_0), (0.1V_0, 1.0V_0), (0.2V_0, 0.5V_0), (0.2V_0, 1.0V_0)$, 在图 9 中画出这 4 组 J_0, g_0 对应的耦合条件下传输效率 η 与脉冲宽度 τ_p 和相应的脉冲间隔 T 的关系, 其

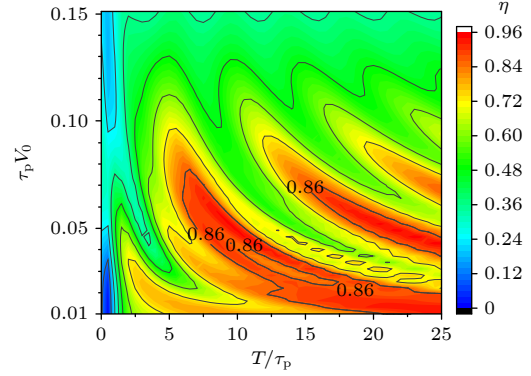


图 8 双脉冲激发时, 激发能传输效率 η 与脉冲间隔 T 以及脉冲宽度 τ_p 之间的关系

Fig. 8. The relationship between the efficiency of the excitation energy transfer η and the pulse interval T as well as the pulse width τ_p with double-pulse excitation.

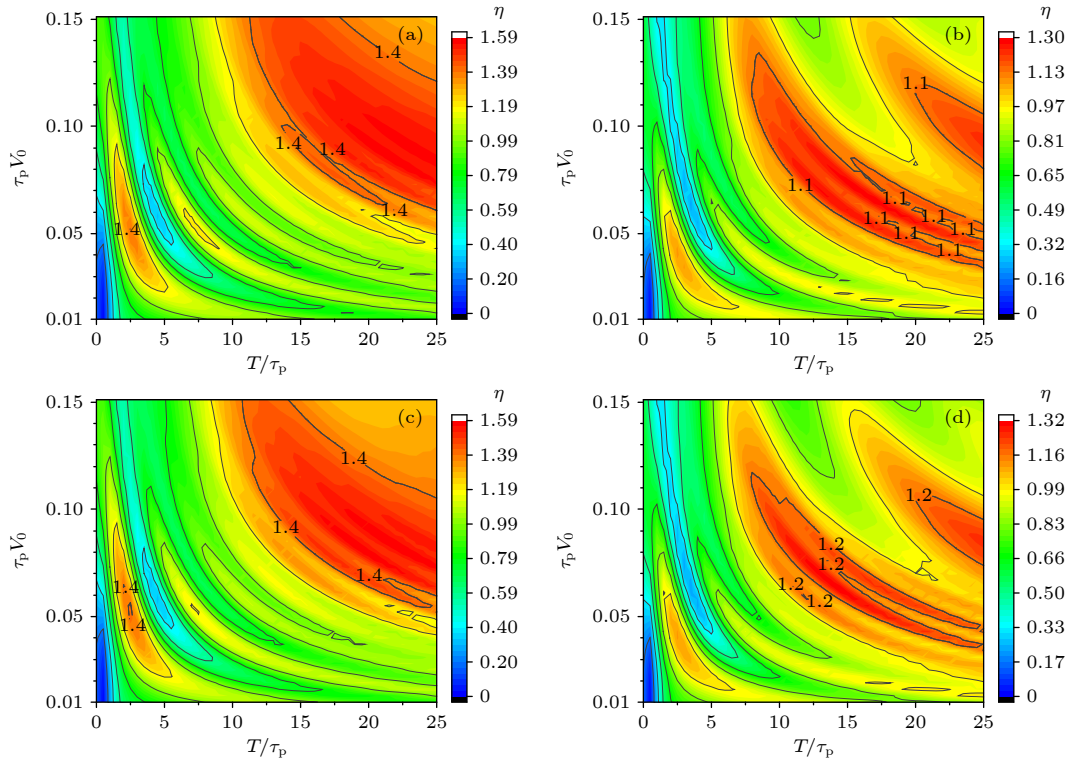


图 9 供体色素分子间耦合强度 J_0 以及受体色素分子间耦合强度 g_0 不同时激发能传输效率 η 与脉冲间隔 T 以及脉冲宽度 τ_p 之间的关系 (a) $J_0 = 0.1V_0, g_0 = 0.5V_0$; (b) $J_0 = 0.1V_0, g_0 = 1.0V_0$; (c) $J_0 = 0.2V_0, g_0 = 0.5V_0$; (d) $J_0 = 0.2V_0, g_0 = 1.0V_0$

Fig. 9. The relationship between the efficiency of the excitation energy transfer η and the pulse interval T as well as the pulse width τ_p with different coupling strength of the donor pigments J_0 and coupling strength of the acceptor pigments g_0 : (a) $J_0 = 0.1V_0, g_0 = 0.5V_0$; (b) $J_0 = 0.1V_0, g_0 = 1.0V_0$; (c) $J_0 = 0.2V_0, g_0 = 0.5V_0$; (d) $J_0 = 0.2V_0, g_0 = 1.0V_0$.

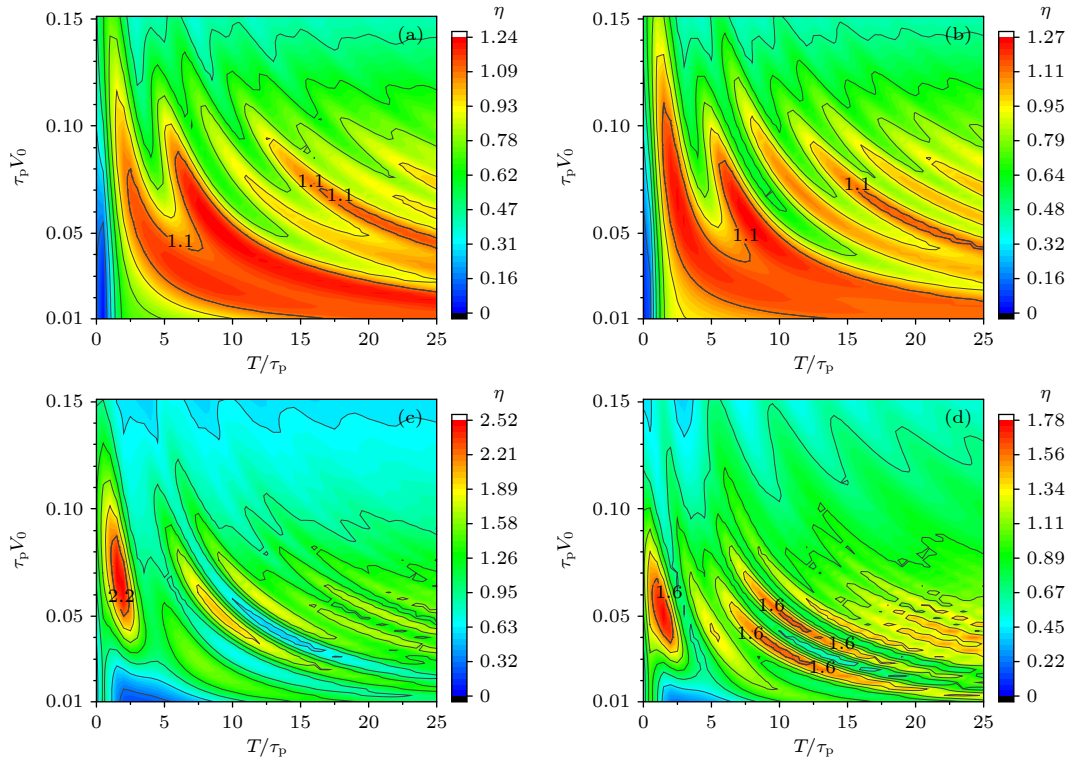


图 10 供体色素分子数目 m 及受体色素分子数目 n 不同时激发能传输效率 η 与脉冲间隔 T 以及脉冲宽度 τ_p 之间的关系 (a) 色素分子数目 $m = 8$, $n = 3$; (b) 色素分子数目 $m = 9$, $n = 3$; (c) 色素分子数目 $m = 16$, $n = 7$; (d) 色素分子数目 $m = 16$, $n = 12$

Fig. 10. The relationship between the efficiency of the excitation energy transfer η and the pulse interval T as well as the pulse width τ_p with different donor pigments number m and acceptor pigments number n : (a) $m = 8$, $n = 3$; (b) $m = 9$, $n = 3$; (c) $m = 16$, $n = 7$; (d) $m = 16$, $n = 12$.

他参数与图 3 相同. 可以看出, 当其中一个耦合强度相等时, 另一个耦合强度对 τ_p 和 T 的最优范围有调制作用, 但最优范围有相似分布规律和区域. 由此可见, 在系统激发条件固定 (τ_p 和 T 取固定值) 的情况下, 可以通过改变系统内的耦合强度使激发条件落入其最优范围, 进而提高激发能传输效率.

前面讨论了色素分子数目取固定值时, 激发条件及系统耦合参数对激发能传输效率的影响, 下面研究色素分子数目取不同值 $(m, n) = (8, 3), (9, 3), (16, 12), (16, 7)$ 时传输效率 η 与脉冲宽度 τ_p 和相应的脉冲间隔 T 的关系, 如图 10 所示. 可以看出, 色素分子数目不仅对传输效率最大值有调制作用, 对 τ_p 和 T 的最优范围也有调制作用.

需要说明的是, 由于传输效率被定义为由受体系统耗散到 sink 的布居数, 因此当系统初始就处于单激发态而非由脉冲进行激发的情况下, 传输效率应小于 1. 但在系统初始处于基态然后由脉冲激发的境况下, 该传输效率的定义依然能描述激发能到达 sink 的效率, 但并没有归一化, 因此最大值不为 1, 如图 9 和图 10 中出现的情况一样.

4 结 论

本文基于多色素分子模型研究了激发过程对能量传输的影响. 首先, 推导了理论上可包含任意数量的色素分子构成的供体系统 (由高斯脉冲激发) 和受体系统整体演化所满足的动力学方程. 之后, 基于该方程对不同激发条件和模型参数下系统的动力学演化进行了数值模拟, 得到以下主要结论.

首先, 用单个高斯型脉冲激发供体色素分子时, 传输效率并非随着激发脉冲宽度的增加而单调变化, 在脉冲宽度较小时效率随脉冲宽度的增加而增加, 达到系统参数所允许的最大值 (如参考捕光复合物 II 系统的相关参数时, 最优脉冲宽度 τ_p 与供体和受体耦合强度 V_0 的关系为 $\tau_p = 0.016V_0^{-1}$) 之后随着 τ_p 的继续增大而单调地减小. 此外, 由于脉冲宽度不同时, 激发能在供体或受体系统内的扩散及在两系统之间的传输机制, 对总的能量传输所起的作用也不同, 因此脉冲宽度对色素分子数目、耦合强度及退相位速率的最优范围都有调制作用.

还得出脉冲宽度分别为 $\tau_p = 0.01V_0^{-1}$, $0.05V_0^{-1}$, $0.1V_0^{-1}$, $0.15V_0^{-1}$ 时, 色素分子数目、耦合强度及退相位速率的最优范围, 以及传输效率随这些参数变化的关系.

其次, 在使用两个高斯脉冲依次激发供体色素分子时, 存在最优脉冲宽度及脉冲间隔的范围. 还展示了不同色素分子数目和耦合强度对应的脉冲宽度及脉冲间隔最优范围. 对于人工光合作用系统而言, 当其工作的光照环境受到限制时, 可以通过调节上述其他参数使光照条件落入最优范围, 进而提高激发能传输效率.

由于人工光合作用系统可能工作在各种色温和辐射强度的太阳光照条件下, 且人工系统的各结构参数可以设计并实现, 因此本文得到的各参数关系及相应的优化设计原则对人工光能利用有一定的参考意义.

参考文献

- [1] Cardona T 2018 *Heliyon* **4** e00548
- [2] Van A H, Valkunas L, Van G R 2000 *Photosynthetic Excitons* (Singapore: World Scientific) pp1-45, 56
- [3] May V, Kühn O 2011 *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems* (Vol. 2) (Weinheim: Wiley-vch Verlag GmbH & Co. KGaA) pp1-7
- [4] Ishizaki A, Calhoun T R, Schlau-Cohen G S, Fleming G R 2010 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** 7319
- [5] Scholes G D, Fleming G R, Olaya-Castro A, Van G R 2011 *Nat. Chem.* **3** 763
- [6] Olaya-Castro A, Scholes G D 2011 *Int. Rev. Phys. Chem.* **30** 49
- [7] Collini E 2013 *Chem. Soc. Rev.* **42** 4932
- [8] Levi F, Mostarda S, Rao F, Mintert F 2015 *Rep. Prog. Phys.* **78** 082001
- [9] Olaya-Castro A, Lee C F, Olsen F F, Johnson N F 2008 *Phys. Rev. B* **78** 085115
- [10] Fassioli F, Nazir A, Olaya-Castro A 2010 *J. Phys. Chem. Lett.* **1** 2139
- [11] Zhang Y P, Li H R, Fang A P, Chen H, Li F L 2013 *Chin. Phys. B* **22** 057104
- [12] Plenio M B, Huelga S F 2008 *New J. Phys.* **10** 113019
- [13] Mohseni M, Rebentrost P, Lloyd S, Aspuru-Guzik A 2008 *J. Chem. Phys.* **129** 174106
- [14] Chen H, Wang X, Han C M, Li H R 2019 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **52** 075501
- [15] Chan H C, Gamel O E, Fleming G R, Whaley K B 2018 *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **51** 054002
- [16] Barbatti M 2020 *J. Chem. Theory Comput.* **16** 4849
- [17] Li H R, Zhang P, Liu Y J, Li F L, Zhu S Y 2013 *Phys. Rev. A* **87** 053831
- [18] Zong X L, Song W, Zhou J, Yang M, Yu L B, Cao Z L 2018 *Quantum Inf. Process.* **17** 158
- [19] Golubev N V, Kuleff A I 2014 *Phys. Rev. A* **90** 035401
- [20] Medina I, Semiao F L 2019 *Phys. Rev. A* **100** 012103
- [21] Scully M O, Zubairy M S 1997 *Quantum Optics* (Cambridge: Cambridge University Press) pp248-268
- [22] Yang S, Xu D Z, Song Z, Sun C P 2010 *J. Chem. Phys.* **132** 234501
- [23] Caruso F, Chin A W, Datta A, Huelga S F, Plenio M B 2009 *J. Chem. Phys.* **131** 105106

Influence of the light excitation on energy transfer in a multi-pigments light-harvesting model of photosynthesis*

Chen Hao^{1)2)†} Tian Jian-Min¹⁾ Sun Xue-Jian²⁾³⁾ Lü Ke-Zhen¹⁾
Xu Li-Hua¹⁾ Li Hong-Rong²⁾

1) (*College of Physics and Electronic Information Engineering, Qinghai Normal University, Xining 810008, China*)

2) (*Institute of Theoretical Physics, School of Physics, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China*)

3) (*College of Physics and Telecommunication Engineering, Zhoukou Normal University, Zhoukou 466000, China*)

(Received 22 October 2021; revised manuscript received 14 February 2022)

Abstract

Most studies on quantum effects in the process of excitation energy transfer in photosynthesis system are based on the single-excitation initial state hypothesis, which can well describe the initial state of some photosynthesis systems that people are concerned about. But for natural and artificial photosynthesis systems that do not meet the above hypothesis, the excitation process has a non-negligible impact on the system dynamics. Based on a multi-pigments model excited by Gaussian pulse, the effects of the excitation pulse width and the excitation interval on system dynamics and excitation energy transfer efficiency are studied. First, the kinetic equations for the overall evolution of the donor system and the acceptor system that can theoretically contain any number of pigments are derived. Afterwards, the relationship between the excitation energy transfer efficiency and the related parameters of the system, as well as the optimal range of the corresponding parameters are demonstrated by numerical simulation. It is found that under the condition of donor pigments being excited by a single Gaussian pulse, there exists optimal pulse width, and the optimal range of the pigment molecule numbers, the coupling strength as well as the dephasing rate can be modulated by the pulse width. The mechanism of the above modulation is also analyzed and presented. Under the condition of donor pigments being excited by two Gaussian pulses sequentially, there exists an optimal combination of pulse width and pulse interval. The kinetic equations obtained in this paper can be extended to other forms of excitation pulses. The numerical results and the related optimal design principles obtained have reference significance for the optimal design of artificial photosynthesis systems under different light conditions.

Keywords: energy absorption and transfer, Gaussian pulse, multi-pigments model, photosynthesis

PACS: 42.50.Ct, 71.35.-y, 03.65.Yz, 31.70.Hq

DOI: 10.7498/aps.71.20211960

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11774284).

† Corresponding author. E-mail: hchen@qhnu.edu.cn