

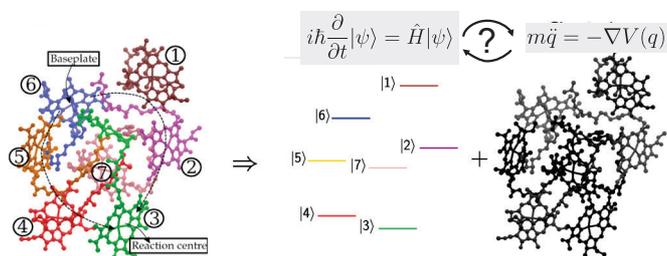
Johan Runeson

# Gemischt quanten-klassische Simulationen des Energietransfers in Lichtsammelkomplexen

Der Energietransfer in Lichtsammelkomplexen spielt eine zentrale Rolle in der Photosynthese und hat einen erheblichen Einfluss auf die Effizienz der Lichtenergieumwandlung. Um das Verhalten dieser komplexen biologischen Systeme zu verstehen, sind theoretische Modelle und numerische Simulationen von großer Bedeutung.

In diesen Modellen erfolgt der Energietransfer zwischen den quantenmechanischen Zuständen der einzelnen Chromophore mithilfe von Schwingungen in den Bindungen und im umgebenden Proteinkomplex (Abb. 1) [1]. Eine wichtige Fragestellung betrifft die Behandlung dieser Schwingungen: Sollten sie quantenmechanisch oder klassisch beschrieben werden? Die exakte quantenmechanische Behandlung aller Freiheitsgrade ist nur praktikabel für stark vereinfachte Modelle. Eine klassische Beschreibung wäre im Vergleich viel rechenkostengünstiger und ermöglicht realistischere Modelle sowie *ab-initio* Potentialoberflächen. Die besondere Herausforderung besteht jedoch darin, eine gemischt quanten-klassische Dynamik auf effektive Weise zu simulieren.

Herkömmliche Methoden, die bisher angewendet wurden, können zu erheblichen Fehlern führen, beispielsweise durch Überhitzung des quantenmechanischen Teilsystems. In jüngster Zeit hat sich eine neue Methode entwickelt, die viele dieser Probleme löst und präzise sowie rechenkostengünstige Simulationen solcher Systeme ermöglicht. In diesem Artikel erläutern wir die Idee hinter dieser Methode und vergleichen sie mit herkömmlichen Ansätzen.



**Abb. 1:** Der Energietransfer in komplexen biologischen Systemen, wie hier beim Fenna-Matthews-Olson Lichtsammelkomplex, kann durch gemischt quanten-klassische Modelle beschrieben werden. Eine zentrale Fragestellung besteht darin, wie die gekoppelte quantenmechanische und klassische Dynamik am besten simuliert wird.

Dr. Johan Runeson  
Physical and Theoretical Chemistry Laboratory  
University of Oxford  
South Parks Road, OX1 3QZ Oxford, UK  
johan.runeson@chem.ox.ac.uk

## Gemischt quanten-klassische Dynamik

Von den herkömmlichen Methoden zur Behandlung der gemischt quanten-klassischen Dynamik sind drei von besonders großer Bedeutung:

1. Die erste Methode vernachlässigt vollständig die Rückwirkung des Quantensystems auf das klassische System. Dies führt effektiv zu einer gleichen Besetzung aller Zustände, was im Vergleich zur korrekten Boltzmannverteilung falsch ist (es entspricht sogar einer unendlich hohen Temperatur). Dieser Ansatz widerspricht dem dritten Newtonschen Gesetz.
2. Bei der Ehrenfest-Dynamik wird die Kraft auf das klassische System durch einen Erwartungswert genähert. Dadurch kommt es zwar zu einer Überhitzung des Quantensystems, jedoch weniger dramatisch als bei der ersten Methode.
3. In der Fewest-Switches-Surface-Hopping-Methode (FSSH) [2] springt das System stochastisch zwischen den Quantenzuständen. Diese Methode wird häufig in der Photochemie eingesetzt. Sie erzielt oft eine genauere Gleichgewichtsverteilung im Langzeitverhalten, jedoch nicht immer, und auch nicht unbedingt mit der richtigen Geschwindigkeit. Sie führt auch zu neuen Problemen: Insbesondere ist die Wellenfunktion überkohärent und es gibt mehrere Definitionen für den aktuellen Zustand, die untereinander inkonsistent sind.

Durch ihre Limitierungen erweisen sich die herkömmlichen Methoden als ungenügend, um den Energietransfer in Lichtsammelkomplexen genau und robust zu beschreiben. Dies hat zu intensiver Forschung nach neuen Ansätzen geführt, die in der Lage sind, diese Probleme zu überwinden.

Als vielversprechender Ansatz erweist sich eine neue Spin-Mapping Methode, bei der die quantenmechanischen Zustände durch klassische Freiheitsgrade ersetzt werden. Dieses Mapping ist ähnlich einer Wignerverteilung, jedoch für den Fall mit einer bestimmten Anzahl von Zuständen. Diese Methode wurde kürzlich erfolgreich beim Fenna-Matthews-Olson (FMO) Komplex angewendet [3]. Dabei wurde gezeigt, dass die Schwingungen in diesem System tatsächlich klassisch behandelt werden können, da nun das dritte Newtonsche Gesetz (approximativ) erfüllt ist. Allerdings bestehen nach wie vor Herausforderungen bei tiefen Temperaturen oder anharmonischen Systemen. Doch es gibt nun neue Hoffnung, diese Probleme zu überwinden.

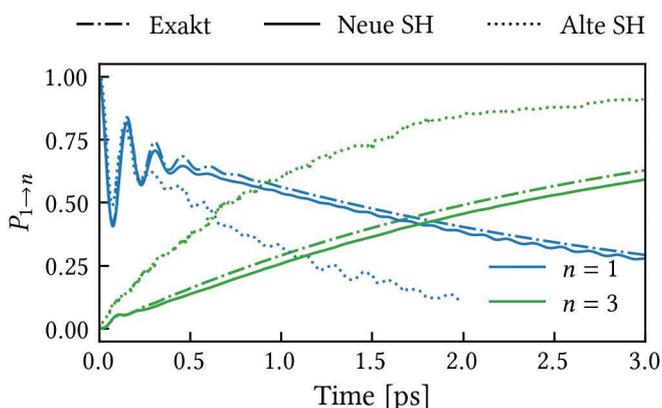
## Eine neue Perspektive auf das Surface Hopping

Kürzlich wurde gezeigt, dass die Mapping-Methode mit dem Surface Hopping-Algorithmus verknüpft werden kann [4, 5]. Im Gegensatz zur FSSH-Methode ist diese Methode deterministisch. Anstelle von stochastischen Sprüngen ist der aktuelle Zustand immer derjenige, der gemäß der Wellenfunktion das höchste Gewicht hat. Dies eliminiert das Problem der Inkonsistenz und scheint auch die Überkohärenz zu verringern, sodass eine Dekohärenzkorrektur nicht mehr erforderlich ist. Zudem wird das Problem der Überhitzung gelöst, und die Methode gewährleistet die korrekte Boltzmann-Verteilung, solange die Annahme eines gemischt quanten-klassischen Modells korrekt ist. Abbildung 2 vergleicht die Dynamik mit herkömmlichen FSSH-Simulationen und exakten Berechnungen für den Fenna-Matthews-Olson (FMO)-Komplex.

Außerdem hat die neue Surface Hopping Methode einen weiteren Vorteil: Durch ihre deterministische Natur ermöglicht sie eine präzisere numerische Behandlung der Dynamik mittels adaptivem Zeitschritt. Dadurch können bei Bedarf Teile der Trajektorien mit einem feineren Schritt wiederholt werden. Bei der stochastischen FSSH-Methode würde eine solche Wiederholung in komplett unterschiedlichen Trajektorien resultieren. Des Weiteren sind die Ergebnisse der neuen Methode invariant gegenüber der Wahl der Basis, wodurch Populationen und Kohärenzen gleich behandelt werden können. Im herkömmlichen FSSH-Verfahren erhält die adiabatische Basis eine besondere Stellung, und Ergebnisse in anderen Basen sind nicht zwangsläufig physikalisch sinnvoll.

## Schlusswort

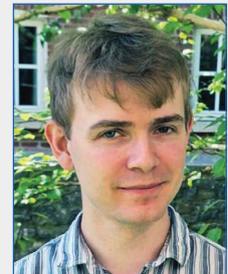
Diese neue Methode ermöglicht genaue Simulationen gemischt quanten-klassischer Systeme. Dadurch eröffnen sich Möglichkeiten für robuste und präzise Berechnungen komplexer biologischer Systeme, wie zum Beispiel Lichtsammelkomplexe. Die gleiche Methode hat jedoch auch weitere Anwendungen, beispielsweise in der Photochemie, der Bestimmung von Reaktionsraten in Lösungen oder in der Materialforschung.



**Abb. 2:** Populationsdynamik in einem 3-Site-Modell des FMO-Komplexes. Die neue Surface Hopping-Methode erzielt eine deutlich höhere Genauigkeit als die herkömmliche FSSH (bearbeitet von Ref. [5]).

## Referenzen

- [1] J. Cao et al, Quantum biology revisited, *Sci. Adv.* **6**, aaz4888 (2020).
- [2] J. C. Tully, Molecular dynamics with electronic transitions, *J. Chem. Phys.* **93**, 1061 (1990).
- [3] J. E. Runeson, J. E. Lawrence, J. R. Mannouch, and J. O. Richardson, Explaining the efficiency of photosynthesis: Quantum uncertainty or classical vibrations? *J. Phys. Chem. Lett.* **13**, 3392 (2022).
- [4] J. R. Mannouch and J. O. Richardson, A mapping approach to surface hopping, *J. Chem. Phys.* **158**, 104111 (2022).
- [5] J. E. Runeson and D. E. Manolopoulos, A multi-state mapping approach to surface hopping, *submitted*, *arXiv:2305.08835* (2023).



### Dr. Johan Runeson

Aufgewachsen auf dem Land in Schweden, studierte Johan Runeson Physik an der Universität Lund und an der Technische Hochschule Chalmers in Göteborg. Auf der Suche nach Natur und Bergen zog er in die Schweiz, wo er einen MSc in Physik an der ETH Zürich absolvierte. Anschließend promovierte er im Labor für Physikalische Chemie unter Prof. Jeremy Richardson. Seine Dissertation beschäftigte sich mit Simulationen von gemischt quanten-klassischer Dynamik. Sowohl seine Master- als auch seine Doktorarbeit wurden mit der ETH Medaille ausgezeichnet. Seit letztem Jahr ist er als Postdoc in Oxford tätig, wo er sich weiter mit halbklassischen Berechnungen bei der Photosynthese und der Dynamik von Exzitonen, Polaritonen und Polaronen beschäftigt. Neben seiner Leidenschaft für die Wissenschaften hegt er ein großes Interesse an antiker Geschichte und Philosophie.

## ZITAT ZU ENERGIE UND KLIMA

„Die ganz große Speichermöglichkeit in der Zukunft heißt Power-to-gas. Das heißt: Überschuss-Strom aus Photovoltaik-Anlagen bei starkem Sonnenschein wird in Wasserstoff umgewandelt und ins Gas-Netz eingespeist.“

**Franz Alt**

Quelle: [http://www.die-klimaschutz-baustelle.de/energiewende\\_zitate.html](http://www.die-klimaschutz-baustelle.de/energiewende_zitate.html)