

Sistemas cuánticos abiertos. Plegamiento de proteínas

Jesús Cuevas Maraver



G. Lindblad



A.S. Davydov

Sistemas cuánticos abiertos

- ⑥ Necesidad de describir la interacción de un sistema cuántico con su entorno.
- ⑥ Problema de la disipación → Semigrupos cuánticos. Teoría de Lindblad (1976).
- ⑥ Aplicaciones:
 - △ Computación cuántica
 - △ Teoría cuántica de lasers
 - △ Reacciones nucleares
 - △ Caos cuántico
 - △ ¿Biofísica?

Sistemas cuánticos cerrados

- ⑥ Operador densidad: $\hat{\rho} = |\psi\rangle\langle\psi|$.
- ⑥ Promedios estadísticos: $\langle \hat{A} \rangle = \text{Tr}(\hat{\rho}\hat{A})$
- ⑥ El operador densidad cumple la ecuación de von Neumann-Liouville (ecuación maestra):

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = \hat{\mathcal{L}}(\hat{\rho})$$

- ⑥ Operador Liouvilliano:

$$\hat{\mathcal{L}}(\hat{\rho}) = -\frac{i}{\hbar}[\hat{H}, \hat{\rho}]$$

Disipación. Teoría de Lindblad

- ⑥ Búsqueda de generadores de semigrupos cuánticos (irreversibilidad).
- ⑥ Ecuación maestra en la aproximación markoviana:

$$\frac{d\hat{\rho}}{dt} = \hat{\mathcal{L}}_r(\hat{\rho}) + \hat{\mathcal{D}}(\hat{\rho})$$

- ⑥ $\hat{\mathcal{L}}_r(\hat{\rho})$ es el Liouvilliano del caso reversible. $\hat{\mathcal{D}}(\hat{\rho})$ es el *disipador*:

$$\hat{\mathcal{D}}(\hat{\rho}) = \sum_j \left(\hat{L}_j \hat{\rho} \hat{L}_j^\dagger - \frac{1}{2} \hat{L}_j^\dagger \hat{L}_j \hat{\rho} - \frac{1}{2} \hat{\rho} \hat{L}_j^\dagger \hat{L}_j \right)$$

- ⑥ L_j : Operadores de Lindblad. Interacción con entorno.

Difusión cuántica de estados

- ⑥ La ecuación maestra se puede transformar en una ecuación estocástica (*unravelling*).
- ⑥ Existen varios unravellings. El más usado es la Difusión Cuántica de Estados (QSD). Percival (1992).
- ⑥ El operador densidad se expresa como un promedio estadístico: $\hat{\rho} = M(|\psi\rangle\langle\psi|)$
- ⑥ Según la QSD, los estados cuánticos $|\psi\rangle$ cumplen una ecuación diferencial estocástica.

Difusión cuántica de estados

6 Ecuación diferencial en el sentido de Itô:

$$\begin{aligned} |d\psi\rangle &= -\frac{i}{\hbar} \hat{H} |\psi\rangle dt \\ &+ \frac{1}{2} \sum_j \left(2 \langle L_j^\dagger \rangle_\psi \hat{L}_j - \hat{L}_j \hat{L}_j - \langle \hat{L}_j^\dagger \rangle_\psi \langle \hat{L}_j \rangle_\psi \right) |\psi\rangle dt \\ &+ \sum_j \left(\hat{L}_j - \langle \hat{L}_j \rangle_\psi \right) |\psi\rangle d\xi_j \end{aligned}$$

$$M(d\xi_j) = M(d\xi_j \xi_k) = 0, \quad M(d\xi_j^* \xi_k) = \delta_{j,k} dt$$

Difusión cuántica de estados

⑥ Ventajas:

- △ Se pueden calcular directamente los estados cuánticos del sistema, no sólo los promedios.
- △ La computación es más rápida que la ecuación maestra.

⑥ Inconvenientes:

- △ El número de estados a tomar puede ser muy alta si se requiere gran precisión.
- △ No se pueden obtener soluciones analíticas.

Oscilador armónico en un baño térmico

⑥ Hamiltoniano:

$$H = \hbar\omega\hat{a}^\dagger\hat{a}, \quad \hat{L}_1 = \sqrt{\gamma(1 + \nu_{BE})}\hat{a}, \quad \hat{L}_2 = \sqrt{\gamma\nu_{BE}}\hat{a}^\dagger$$

$$\nu_{BE} = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{K_B T}\right) - 1}$$

⑥ Número medio de cuantos $\langle \hat{n} \rangle = \langle \hat{a}^\dagger\hat{a} \rangle$:

$$\langle n(t) \rangle = \nu_{BE}(1 - \exp(-\gamma t))$$

⑥ Desplazamiento:

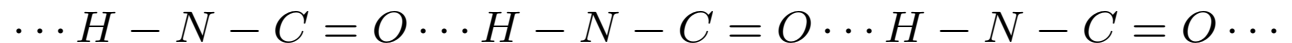
$$\langle \hat{u}(t) \rangle = \left(\langle \hat{u}(0) \rangle \cos(\omega t) + \frac{\hat{p}(0)}{M\omega} \right) \exp(-\gamma t/2)$$

Proteínas. El modelo de Davydov



⑥ Proteínas necesitan una determinada configuración para funcionar.

⑥ Esqueleto de hélices α de proteínas:



⑥ Ideas del modelo de Davydov:

- △ Se crea un estado vibracional en el grupo amido I $C = O$ (hidrólisis de ATP, medicamento, ...).
- △ Los grupos amido excitados interactúan con los puentes de hidrógeno ...
→ distorsión de la red.
- △ Solitón de Davydov: Excitación amido I + distorsión puentes de hidrógeno.
- △ Pueden almacenar y transportar energía sin apenas dispersión.

⑥ Estructuralmente, las excitaciones amido I implican una disminución de la longitud de los puentes de hidrógeno → cambio conformacional.

Proteínas. El modelo de Davydov

- ⑥ Hamiltoniano:

$$H = H_{qp} + H_{ph} + H_{int}$$

- ⑥ H_{qp} : Describe la transferencia de las vibraciones amido I entre sitios adyacentes.
- ⑥ H_{ph} : Describe las vibraciones de los grupos peptídicos $H - N - C = O$.
- ⑥ H_{int} : Describe la interacción de las excitaciones amido I con los movimientos de la red.

Proteínas. El modelo de Davydov



- ⑥ Términos del Hamiltoniano:

$$H_{qp} = -V \sum_{n=1}^N (\hat{a}_n^\dagger \hat{a}_{n-1}^\dagger + \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_{n+1}^\dagger)$$

$$H_{ph} = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^N \left[\kappa (\hat{u}_n - \hat{u}_{n-1})^2 + \frac{\hat{p}_n^2}{M} \right]$$

$$H_{int} = \chi \sum_{n=1}^N \left[(\hat{u}_n - \hat{u}_{n-1}) \hat{a}_n^\dagger \hat{a}_n \right]$$

- ⑥ \hat{a}_n : Operador de una cuasipartícula que representa la excitación amido I.
- ⑥ $\hat{u}_n (\hat{p}_n)$: Operador desplazamiento (momento) respecto a la posición de equilibrio de los puentes de hidrógeno.
- ⑥ V : energía de interacción dipolar; κ : constante de elasticidad de la red; χ : acoplamiento excitación-red.

Proteínas + Sistemas cuánticos abiertos

- ⑥ Estudio de la dinámica del solitón de Davydov en proteínas en contacto con un baño térmico.
- ⑥ Colaboración con Dra. Leonor Cruzeiro (Univ. Algarve).
- ⑥ Comparación entre modelo puramente cuántico (ecuación Lindblad) y aproximación clásica (ecuación de Langevin).
- ⑥ Aplicación a un monómero.

$$\dots H - N - C = O$$

Monómero en un baño térmico

- ⑥ Hamiltoniano:

$$\hat{H} = \hbar \omega \left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right) + \chi' \hat{u} \hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \kappa \hat{u}^2 + \frac{\hat{p}^2}{2M}$$

- ⑥ Valores numéricos: $\hbar \omega = 1660 \text{ cm}^{-1}$, $\chi' = 62 \text{ pN}$,
 $\kappa = 13 \text{ N/m}$ and $M = 114 \text{ uma}$.

- ⑥ Segunda cuantización para \hat{u} y \hat{p} :

$$\hat{H} = \hbar \omega \left(\hat{a}^\dagger \hat{a} + \frac{1}{2} \right) + \chi \left(\hat{b}^\dagger + \hat{b} \right) \hat{a}^\dagger \hat{a} + \hbar \Omega \left(\hat{b}^\dagger \hat{b} + \frac{1}{2} \right)$$

- ⑥ con $\chi = \chi' \sqrt{\frac{\hbar}{2M\Omega}}$, $\Omega = \sqrt{\frac{\kappa}{M}}$ y $\hat{b} = \sqrt{\frac{M\Omega}{2\hbar}} \hat{u} + i \sqrt{\frac{1}{2M\hbar\Omega}} \hat{p}$

Monómero en un baño térmico

- Suponemos el número de cuantos n_a fijos: $\langle \hat{n}_a \rangle = n$.
- Valores en equilibrio térmico:

$$\langle\langle \hat{n}_b \rangle\rangle = \nu_{BE} + \left(\frac{\chi}{\hbar \Omega} \right)^2 n^2$$

$$\langle\langle \hat{u} \rangle\rangle = -\frac{\chi'}{\kappa} n$$

Monómero en un baño térmico

- 6 Número medio de cuantos $\langle \hat{n} \rangle = \langle \hat{a}^\dagger \hat{a} \rangle$:

$$\begin{aligned} \langle \hat{n}_b(t) \rangle &= \langle \langle \hat{n}_b \rangle \rangle \\ &+ \left[2 \left(\frac{\chi n}{\hbar \Omega} \right)^2 - \langle \langle \hat{n}_b \rangle \rangle \right] \exp(-\gamma t) \\ &- 2 \left(\frac{\chi n}{\hbar \Omega} \right)^2 \cos(\Omega t) \exp(-\gamma t/2) \end{aligned}$$

- 6 Desplazamiento:

$$\langle \hat{u}(t) \rangle = -\frac{\chi' n}{M \Omega^2} (1 - \cos(\Omega t) \exp(-\gamma t/2))$$

Monómero en un baño térmico.

Aproximación semiclásica.

- Las vibraciones de los puentes de hidrógeno se consideran clásicas. Se cumple la ecuación de Langevin:

$$\ddot{u} + \gamma\dot{u} + \Omega^2 u = (\xi(t) - \chi')/M$$
$$\langle \xi(t) \rangle = 0, \quad \langle \xi(t_1)\xi(t_2) \rangle = 2M\gamma K_B T.$$

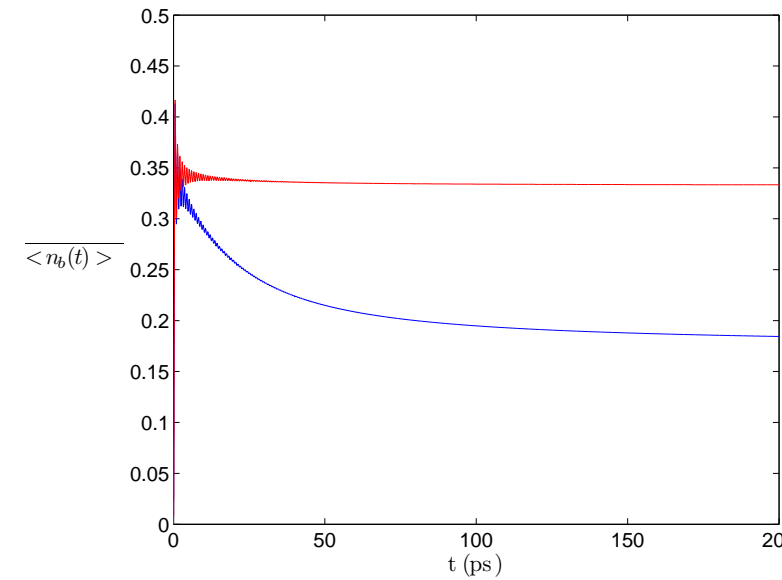
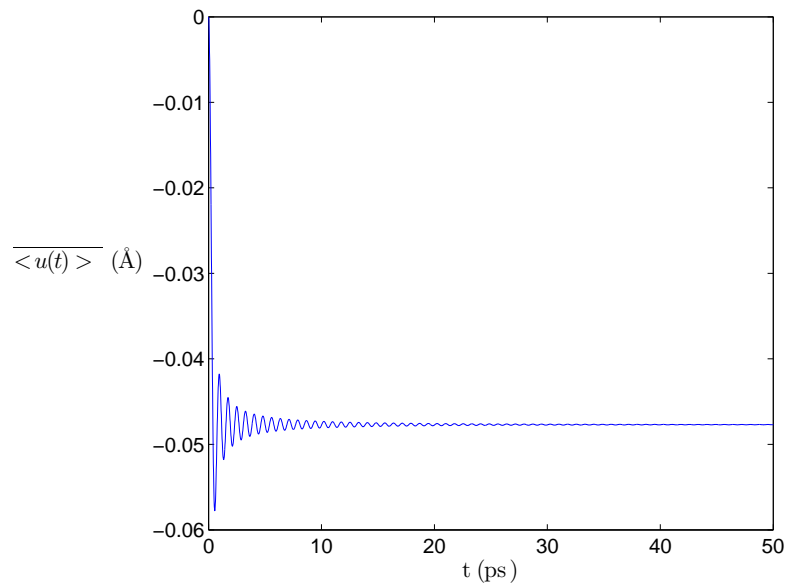
- La dinámica es la misma que en la aproximación cuántica, excepto que

$$\langle\langle \hat{n}_b \rangle\rangle = \nu_{MB} + \left(\frac{\chi}{\hbar\Omega}\right)^2 n^2, \quad \nu_{MB} = \frac{K_B T}{\hbar\Omega}.$$

- Ambas dinámicas coinciden para $T \rightarrow \infty$.

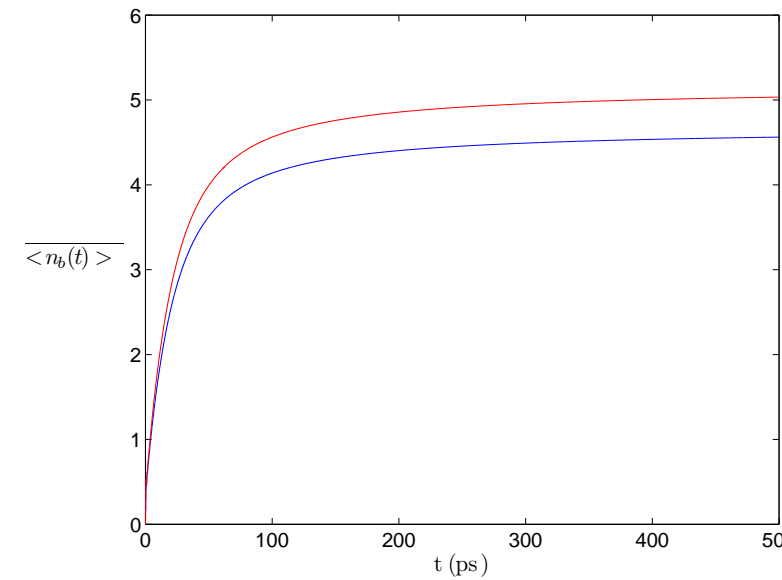
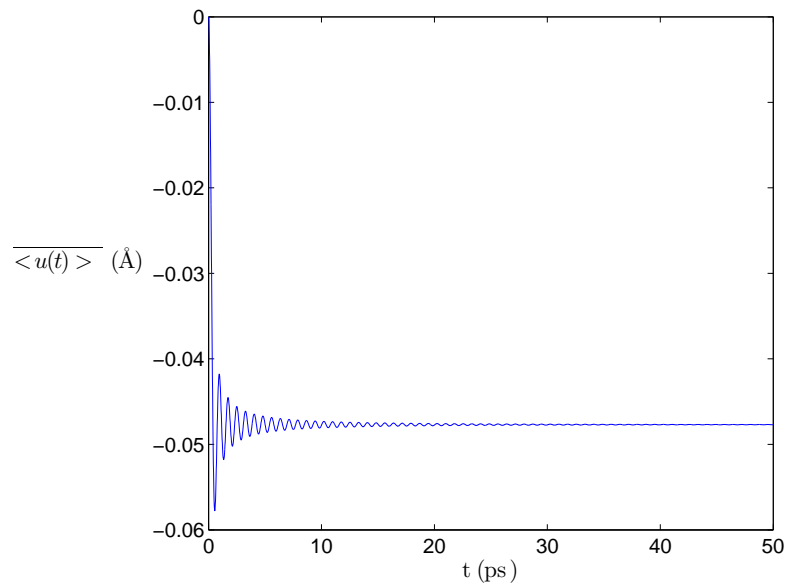
Comparación entre ambas aproximaciones

6 $T = 10K, \gamma = 0.01\Omega.$



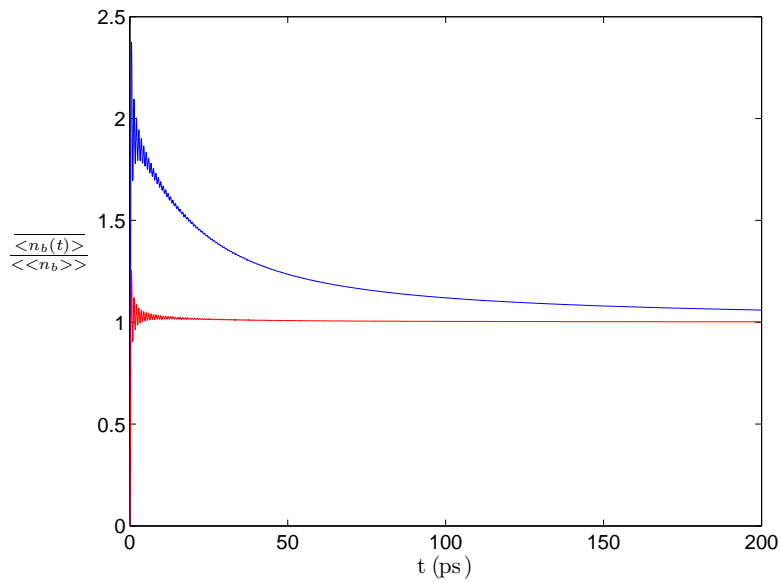
Comparación entre ambas aproximaciones

6 $T = 310K, \gamma = 0.01\Omega.$

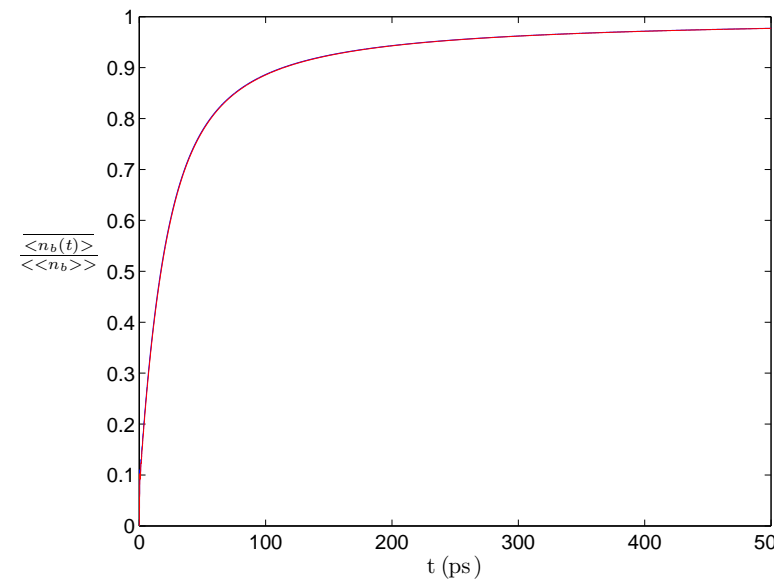


Comparación entre ambas aproximaciones

- 6 Número medio de cuantos normalizado.

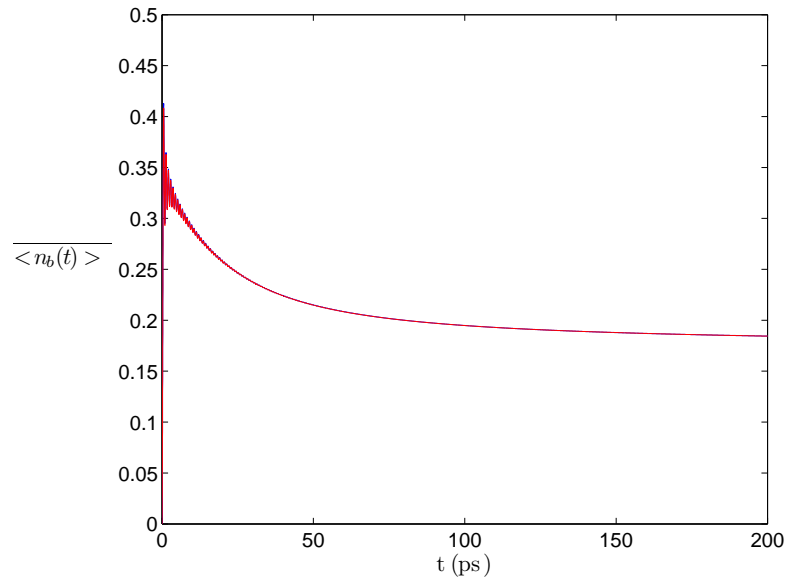


T=10 K

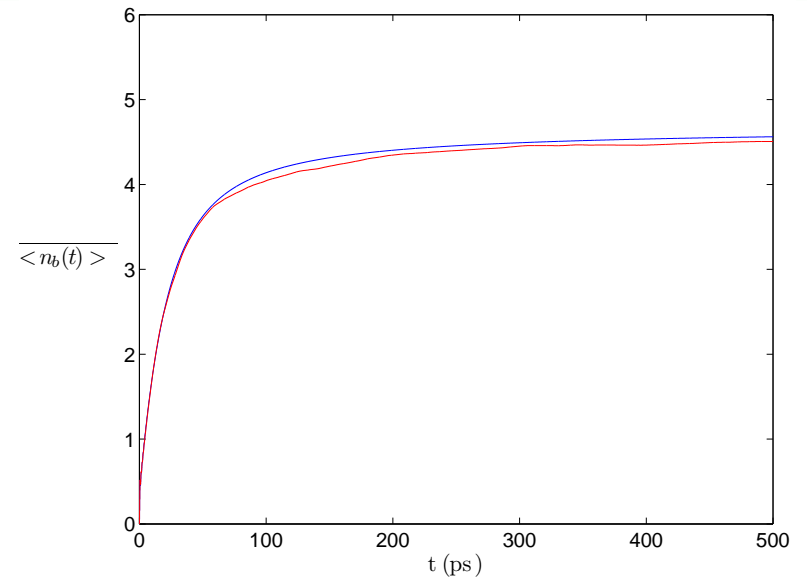


T=310 K

Comparación con QSD



T=10 K



T=310 K

- 6 Se han hecho 1000 simulaciones con 100 estados.