

光合细菌分子自组装捕光天线相干激子态传能机制的人工模拟*

翁羽翔[†]

(中国科学院物理研究所 北京 100190)

2016-03-23收到

[†] email: yxweng@iphy.ac.cn

DOI: 10.7693/wl20161207

顾城给世人留下了著名诗句“黑夜给了我黑色的眼睛，我却用它来寻找光明”。把这句话用在古老的光合细菌绿硫菌身上也十分妥帖。人眼对可见光的响应达到单光子量级，而依靠光合作用为生的绿硫菌其生存环境比我们所经历过的任何黑夜还要暗淡。可以想象它们的捕光天线系统也应该十分发达，传能机制也会更为奇特。绿硫菌捕光天线可高达100%的传能效率也足以证实人们的这种猜测，然而其传能机制还一直处于深入研究当中。

绿硫菌(Green Sulfur Bacteria): 黑暗中的捕光者。35亿年前地球上出现了一类最早的原核生物体光合细菌，它们具有原始的光合系统。在经历漫长的生物进化和多次对生物界具有毁灭性的气候大灾变，地球上这类资格最老的生物依然顽强地活着，这本身就是一个奇迹，而造就这一奇迹的是它们自身的生物构造，使得它们能够在太阳光照度极低的环境下生存下来。绿硫菌就是这类光合细菌中的一员，生活在例如印度尼西亚的

Matano湖和黑海水深约110—120 m的深水中，捕光天线中每个捕光叶绿素分子一天也就能捕获几个光子。更有甚者，在墨西哥海岸附近发现有一种绿硫细菌，生活在太平洋中水深2500 m的海底黑烟囱周围。在这么深的海底，阳光已无法企及，它们只能依靠热洋流的微弱热辐射而生存。

不难想象，如果没有一副高效的捕光系统，绿硫菌是难以在如此黑暗的环境中存活下来的。图1为绿硫菌的构造示意图。其光合天线系统包含以下三部分：绿小体捕光天线(chlorosome)，能量受体基盘(baseplate)和能量传递系统FMO蛋白质色素复合体(Fenna—Matthews—Olson antenna protein)，以及光合反应中心(reaction center)。

绿小体：生物体中罕见的单纯小分子自组装结构。捕光天线绿小体是已知生物体内最大的捕光天线结构。绿小体和高等植物及其他光合细菌捕光天线的不同之处不仅仅是尺度之大，还在于其色素分子细菌叶绿素c的组装模式。高等植物及其他光合细菌的捕光天线是由色素分子与蛋白

分子相结合，镶嵌在生物膜上。而绿小体中的色素分子则完全通过化学自组装的方式形成二维的片状结构，再由片状结构卷成套筒结构或蛋卷结构的椭球。如图1所示，捕光系统是由一层生物膜包裹着多个绿小体，不同绿小体的大小也存在个体差异，其形貌结构一般约为长110—180 nm，宽40 nm的椭

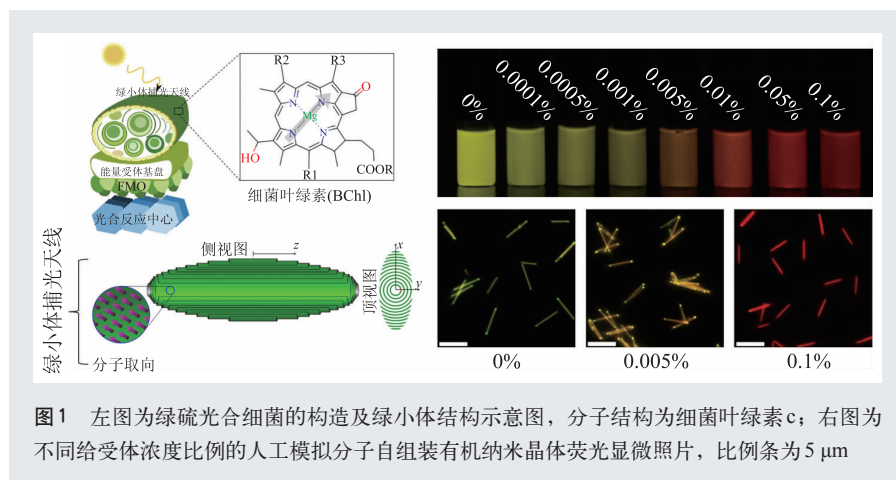


图1 左图为绿硫光合细菌的构造及绿小体结构示意图，分子结构为细菌叶绿素c；右图为不同给受体浓度比例的人工模拟分子自组装有机纳米晶体荧光显微照片，比例条为5 μm

* 国家重点基础研究发展计划(批准号：2013CB834800)资助项目

球。每一色素层中细菌叶绿素c分子以头尾相连的形式自组装成二维晶格。绿小体中大约包含250000个细菌叶绿素c分子及2500个叶绿素a分子。其中细菌叶绿素c分子为能量给体，细菌叶绿素a分子为能量受体。基片中的能量受体分子叶绿素a埋在包裹绿小体的生物膜中，因此给体分子细菌叶绿素c和基片中能量受体分子细菌叶绿素a的数目比例大于100:1^[1]。

FMO色素蛋白复合体的高效量子相干态传能。能量传递系统FMO的功能是将外围天线绿小体和基片捕光后形成的激发态能量传递到光合反应中心。FMO是个三聚体色素蛋白复合物，三聚体间的作用很弱。每个单体包含8个细菌叶绿素a分子。对于FMO的研究，2005年之前一直处于不被关注的冷门状态，直至2005年加州大学伯克利分校的Fleming小组利用二维超快电子光谱在77 K条件下揭示了FMO通过色素分子电子态耦合实现量子相干态传能的机制^[2, 3]。他们直接观测到了长达660 fs的量子相干过程，提出了相干态能量传输的概念。这一新的能量传输途径和传统的Förster点对点的跳跃式传能模式相比，具有显著的差异：能量的空间离域性和时间上的瞬时性。由于FMO色素分子间存在很强的电子态耦合效应，使得色素的激发态具有很强的离域性，色素分子激发态波函数发生相干叠加，能量以量子力学波的形式快速传递到终极受体色素分子上。量子相干态能量传输机制不仅很好地解释了绿硫细菌光合天线的高效传能现象，同时也引发了学术界对相干态传能的持续探索。

绿小体激子态传能的人工模拟。和FMO相比，绿小体的能量传递机制远不够清楚，至少有如下几方面的限制：(1)不同绿小体个体存在不均一性；(2)单个绿小体内分子自组装二维晶体存在结构失

配，以致文献中细菌叶绿素c到a的激发态传能效率存在很大的差异，从65%到100%都有报道^[4]。2012年基于对绿小体激发态传能的二维超快电子光谱研究结果，提出了如下的传能模型：由于二维分子晶格存在结构失配，激发态波函数不能够完全扩展到整个分子聚集体片层，而是形成局部离域的相干态簇。有学者估算了单个相干态的离域尺度约5 nm左右。离域相干态间的能量传递及平衡在小于100 fs的时间内完成。相干态簇中能量以无规跳跃的方式在相邻的离域单元中传输^[5]，表现为离域的相干激子态在二维分子层面上的迁移运动，然而这一机制尚未获得实验证实。

2016年2月北京师范大学杨清正课题组，中国科学院物理研究所翁羽翔研究组和中国科学院理化技术研究所吴骊珠、佟振合院士研究组合作，在*Angew. Chem. Int.*上发表了题为“Light-Harvesting Systems Based on Organic Nanocrystals to Mimic Chlorosomes”的研究论文，在色素分子自组装三维纳米晶体中证实了离域激子态迁移的传能机制。

实验中以β-二酮氟化硼色素分子(BF₂bcz)作为能量给体，两种结构较为相似的BF₂cna和BF₂dan分别作为能量受体，通过调节给体分子和受体分子含量的比例(10⁶:1到10³:1之间)，将它们共组装

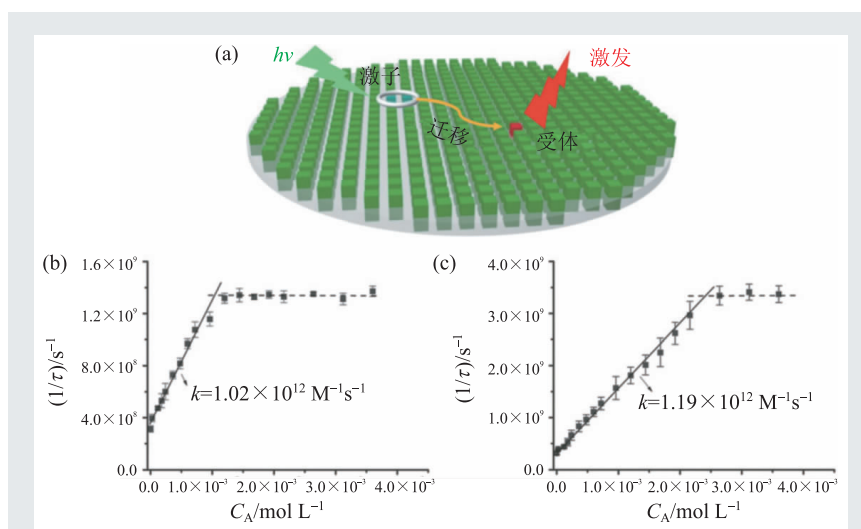


图2 给受体有机纳米共晶中能量传递的相干激子态迁移机制及两种不同受体分子对给体荧光的浓度淬灭关系

成给受体有机纳米共晶。通过测定不同给受体比例的有机纳米晶中受体对给体荧光淬灭的速度常数,发现存在一个受体浓度的临界值,当受体浓度小于临界值时,给体激发态淬灭过程符合双分子碰撞反应机理,给出的二级反应速率为 $10^{12} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。而当受体浓度达到临界值后,荧光淬灭速率达到极大值,并不再随受体浓度的提高而发生变化。上述结果表明:(1)在给受体组装成的纳米共晶中,能量传递过程符合激子迁移机制;(2)受体临界浓度对应的两个受体分子间的平均距离代表相干激子态的离域尺度。若以圆表示相干激子态的离域单元,该离域区域的半径为6.1 nm,相应的给受体分子的比例为1000:1。另外该人工模拟系

统同样具有很高的传能效率:当给体受体的比例高达1000:1时,能量传递效率仍可达95%。论文(*Angew. Chem. Int. Ed.*, 2016, 55: 2759—2763)被选VIP文章。

参考文献

- [1] Pšenčík J, Ma Y Z, Arellano J B *et al.* *Biophys. J.*, 2003, 84: 1161
- [2] Brixner T, Mančal T, Stiopkin I V *et al.* *J. Chem. Phys.*, 2004, 121: 4221
- [3] Engel G S, Calhoun T R, Read E L *et al.* *Nature*, 2007, 446: 782
- [4] Mimuro M, Nozawa T, Tamai N *et al.* *J. Phys. Chem.*, 1989, 93: 7503
- [5] Dostál J, Mančal T, Augulis R *et al.* *J. Amer. Chem. Soc.*, 2012, 134: 11611

用超材料探寻暗物质

超导铝或超流氦可以用来探测超轻的暗物质粒子。

暗物质搜索反复地交出了一张张白卷。失败的一个原因可能是暗物质的质量(假设这些粒子特别轻):尽管增加了灵敏度,电流探测器仍不能探寻到构成这一难以捉摸物质的粒子。现在,来自劳伦斯伯克利国家实验室(位于加州)的Kathryn Zurek和他的同事们,提出了2条新思路,使探测器有能力探寻到这样的超



物理新闻和动态

轻粒子。

在大多数方案中,暗物质探测器的操作被设计如下:入射的暗物质粒子撞击探测器,轻轻地扰动探测器材料中的原子核或电子。这些罕见的扰动会以光或热的形式产生少量的能量,被探测器寄存。但是,探寻一个特定质量粒子的能力取决于探测器材料的特性——例如它原子核的质量。现行电流探测器,由半导体材料或液态氦制成,其灵敏度只是针对较重的粒子——质量10 MeV以上(中子的质量是940 MeV)。

Zurek和同事提出,用超导铝或超流氦制作探测器。在使用超导铝的情况下,暗物质粒子会与超导体中的电子对相互作用,并拆散电子对。在使用超流氦的情况下,暗物质粒子会被超流氦原子核散射,并且该氦核会经历多次后续散射。这两种过程应能分别产生可观察的信号,相应于暗物质粒子的质量轻至1000 eV。

(戴 闻 编译自 *Physics*, September 14, 2016)