

海藻光合天线常温量子相干态传能研究简评

翁羽翔[†]

(中国科学院物理研究所软物质物理实验室 北京 100190)

摘要 量子相干态在量子信息储存、量子计算等领域有着重要的应用前景. 自然界似乎早已利用量子相干态高效传能的特性引导生物体光合捕光天线蛋白系统的进化, 最近国际上对海藻光合捕光天线蛋白常温相干量子态的成功测量(Nature, 2010, 463: 644) 就是一个例证. 该发现颠覆了人们长期形成的关于量子相干态只能出现在低温下的固有观念. 文章在简要介绍该工作及其科学意义的基础上, 力图对该项重要发现从学术渊源、材料选择、测量方法等方面做进一步的评述.

关键词 光合作用, 常温量子相干态, 相干态传能

2010年2月4日出版的《Nature》杂志上刊登了加拿大多伦多大学化学系、光科学及量子信息和量子调控研究所 Gregory D. Scholes 教授研究组关于在常温条件下(21°C)成功观测到海藻光合天线蛋白量子相干态传能的研究工作^[1].

该团队研究了常温条件下两种由隐芽海藻(marine cryptophyte algae)中提取的捕光天线蛋白(见图 1(a))激发态的二维光子回波光谱(two-dimensional photon echo spectroscopy), 获得了指证存在量子相干叠加态的二维光谱特性, 确定了持续时间至少有 300fs 的常温量子相干态传能过程. 结果表明, 即使在生理条件下, 分布于蛋白骨架不同空间位置的 8 个捕光色素分子(bilin, 后胆色素)可以在 50 Å 宽的空间区域内共享激发态, 相干传能距离达 25 Å.

这是继美国加州 Berkeley 大学 Graham R. Fleming 研究组应用二维光子回波光谱在 77K 条件下, 首次观测到光合细菌捕光天线蛋白细菌叶绿素复合体(Fenna-Matthew-Olson (FMO) bacteriochlorophyll complex, 见图 1(b))存在 660fs 的量子相干态传能途径^[2]后的又一重大突破, 将对光合作用研究领域乃至量子计算、量子调控等领域产生重大影响.

该研究工作的亮点至少可归结为以下两个方面:(1)证明了复杂程度如光合天线色素蛋白复合体这样的生物大分子存在量子相干传能通道, 而且量子相干态能够在常温条件下发挥作用, 揭示自然界早已应用量子相干传能通道提高传能效率这一客观

存在;(2)揭示了制备能在常温下工作的人工量子相干系统的可能性, 为量子计算技术及人工高效光能传递系统的实现提供了启发性的实例.

通俗地说, 相干态是两个或多个本征量子态的叠加, 其叠加结果对振幅而言可以是建设性的(算术相加), 也可以是破坏性的(算术相减), 取决于各个态的位相. 如果位相不能保持同步, 则相干效应也随之消失. 超短脉冲激光出现后, 制备相干态已不是一件难事, 只要激光谱宽足以覆盖两能级间的能隙, 原则上就能制备相干态. 然而受激系统大多是非孤立的, 和环境热库作用导致位相关系的消失, 即发生退相干或失谐过程, 而系统温度的升高又会加剧该退相干过程. 对于电子激发态, 退相干过程的时间尺度也就从几个飞秒到数十飞秒, 短于相干态量子拍的周期. 因此, 即使对于相对简单的凝聚相分子, 常温下量子相干现象的观测几乎是难以实现的事, 更何况是生物大分子! 可以说, 该发现颠覆了人们长期形成的关于量子相干态只能出现在低温下的固有观念, 我个人的经历正好为此提供了一个见证(见后记).

Scholes 教授的实验尽管有些出乎意料, 但还是在情理之中. Fleming 教授研究组尽管没能在常温下观测到量子相干态传能, 他们的后续工作在理论上预测了常温条件下实现该过程的可能性^[3], 当然理论预测和实验证实往往会存在较大的差距.

我们不仅要问为什么量子相干态传能会引起那

2010-04-16 收到

[†] Email: yxweng@aphy. iphy. ac. cn

么大的重视呢? 答案是, 第一传能效率高; 第二是传能方式独特. 目前认识到光合作用传能模式为 Förster 传能, 不妨称之为“击鼓传花”模式: 能量只能有效地传给最近邻的受体分子, 对于多分子的长程能量传输, 必须通过多次点对点的迁移才能够将能量传给目标分子. 考虑到能量在传递过程中的耗散, 该传能模式效率较低. 而对于相干态传能, Fleming 教授认为相干叠加态具有量子计算的特征, 即对许多状态进行同时测量, 通过单次量子计算给出最优化的路径, 也就是说, 能量可以通过一次传能步骤就能高效、精确地传给目标分子. 与“击鼓传花”相比, 前者就如篮球比赛中的三分球, 把若干离自己较近的队友全都给过了!

其次我们不仅要问, 为什么常温量子相干态竟然会在如此复杂的光合蛋白生物大分子中率先被观测到, 而不是其他更为简单的凝聚相小分子系统? 答案是该领域的科学家对光合传能机制长期不懈、孜孜以求的结果. 早在反应中心及光合天线的空间结构确定之前, 人们就已经认识到, 大概每个反应中心的叶绿素分子要配备几百个天线叶绿素分子, 在小小的空间内, 势必要导致叶绿素分子的堆积^[5]. 依据 Förster 传能机制, 天线分子之间距离越近, 传能效率越高; 但当色素分子间距离接近叶绿素二聚体的水平时, 将导致分子间的轨道重叠, 产生激发态的浓度淬灭效应, 传能机制失效. 诺贝尔奖得主 Porter 爵士等在 1976 年就意识到^[6], 光合系统中色素分子聚集体之所以能够保持高效传能的特性(体外相同浓度的色素分子发生显著的浓度淬灭效应), 很可能是蛋白质分子对色素分子的间距进行了有效的调节, 即介于 Förster 高效传能和浓度淬灭之间的一种调和. 他们的计算表明, 避免浓度淬灭效应的最小间距为 10 Å. 如果自然界完全按照 Förster 传能机制设计进行演化, 则在上述海藻光合天线蛋白中, 对于 25 Å 的色素分子间距, 最有效的途径是中间应当再添加一个色素分子, 分两步传能效率最高. 显然自然界演化遵循了其他更高效的传能法则.

各种光合反应中心及捕光天线蛋白晶体结构的解析及超快技术的发展, 为揭示光合高效传能机制提供了一个绝佳的机会. 值得注意的是, Fleming 团队选择的光合细菌天线色素蛋白复合体在结构上很有特点: 蛋白质骨架围成一个桶状体, 而色素分子就组装在桶内(见图 1(b)中的绿颜色部分). 可以设想, 该结构至少能够部分屏蔽溶剂分子的干扰, 降低色素分子和环境的耦合, 成就了低温量子相干态传

能的实验测量. 而 Scholes 团队对样品的选择一定也费了不少心思, 他们所采用的光合天线色素蛋白复合体中 8 个色素分子是共价连接在蛋白质骨架上的, 宛如蛋白质和色素分子形成了一个分子, 可以设想, 这样的结构应该能够更好地降低色素分子与环境的耦合, 提高量子相干态的测量温度, 也许这正是 Scholes 团队的成功之处.

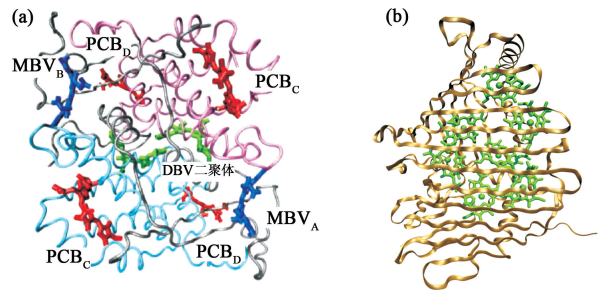


图 1 隐芽海藻捕光天线蛋白(a)^[1]和光合细菌捕光天线蛋白(FMO)(b)^[4]结构对照

最后值得指出的一点是, Fleming 和 Scholes 的实验都是应用可见光谱区飞秒时间分辨二维光子回波光谱技术实现的, 该方法在技术和数据处理方面都有相当的难度. 对此相关的红外二维光子回波光谱, 本刊已专门约请美国莱斯大学化学系郑俊荣教授撰写了专题综述^[7], 此处仅对实验所涉及的具体方法、原理和数据解读做一简单介绍^[8].

实验中有三个按一定延时次序及空间相位匹配的激光脉冲(参见图 2 中的双边费曼图)和一个强度被大大衰减、作为本机振荡子的激光脉冲(均来自同一飞秒脉冲激光器)照射在样品上. 在最简单的时域表象内, 第一个脉冲产生一个相干态, 并经演化时间 τ 后, 第二个脉冲到达样品产生激发态布居, 经演化时间 T 后, 第三个脉冲入射到样品产生一个相干态, 其相位演化方向和第一个相干态相位演化方向相反, 演化到时间 t 时刻发生相位复原, 并在唯一的相位匹配的方向上辐射出回波信号. 将该回波光脉冲信号与本机振荡子的激光脉冲经光谱干涉后进行外差测量, 可以获得回波光脉冲信号的整个电场信息. 在频域表象中, 二维光子回波光谱是通过映射激发态布居时间 T 前的光激发如何影响激发态布居后的光辐射, 来测量分子间电子态耦合及能量传递的. 相干频率表示初始激发频率(ω_c), 回波光脉冲频率表示随后的辐射光频率(ω_s). 在由实验数据构建二维光子回波光谱的过程中, 往往将回波光信号强度以反双曲正弦(arcsinh) 的函数形式对 ω_c 和 ω_s 作图, 以突出强度较弱的互关联峰的性质. 如果没有电子态间的耦合, 来自于激发态的吸收和辐射相互

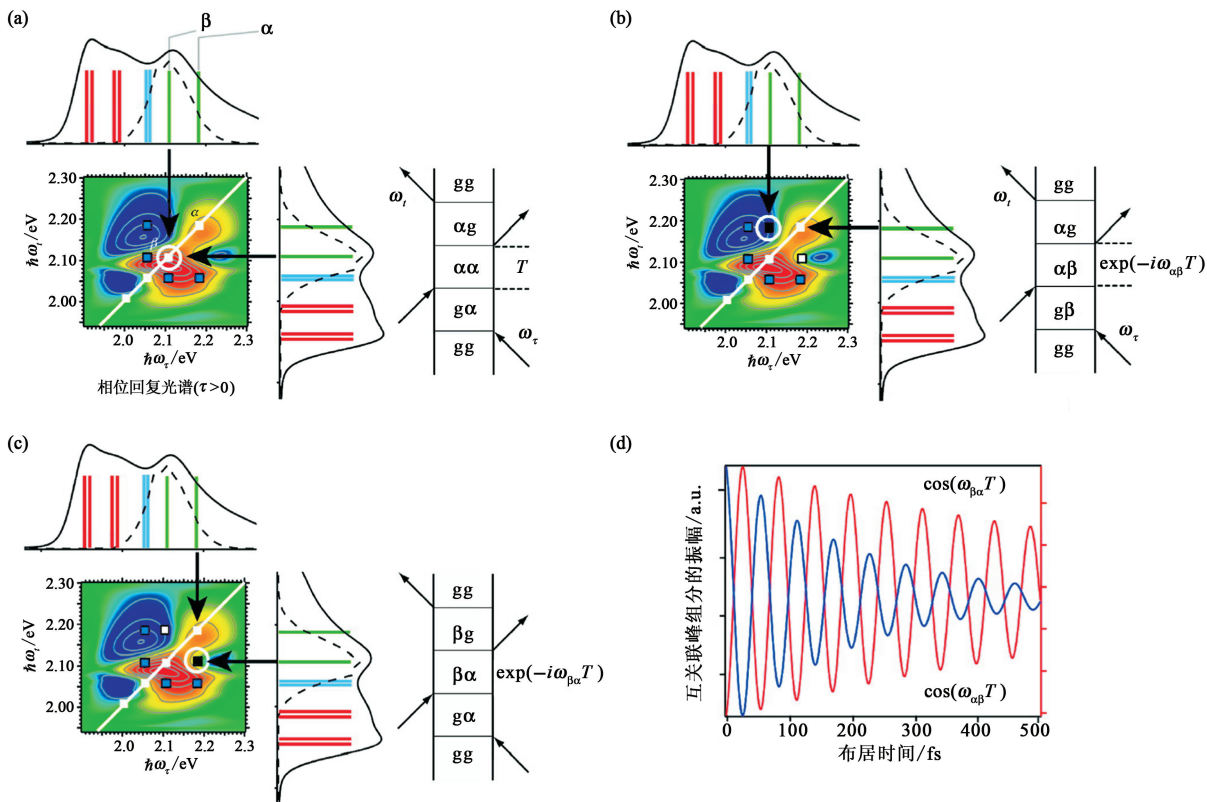


图 2 应用二维光子回波光谱法测量量子相干态示意图

抵消,在反映相互耦合的二维光子回波光谱非对角元区,则没有任何反应.如果存在电子态间的耦合,则两者的相互抵消效应不完全,出现了所谓的非对角区互关联峰(和对角线上的自关联峰相对应).在 Scholes 研究组的实验中,激发光的脉宽为 25fs,激发了一个天线蛋白分子电子-振动本征态的相干叠加态,并由二维光子回波光谱法测量.对于每一特定的激发态布居等待时间 T ,皆可由实验数据构建一幅二维光子回波谱,如图 2(a),(b),(c)所示.图中线性吸收光谱及二维光子回波光谱均来自于隐芽海藻捕光天线蛋白.

在图 2(a),(b),(c)中,线性吸收光谱分别标于和二维光子回波谱中 ω_r 和 ω_i 相对应的两侧,便于相互参照.在线性吸收谱中,所有的吸收峰均和二维谱对角线上的自关联峰相对应.我们以线性吸收光谱中的两个相干态 α, β 对相应的二维光谱进行解读.图 2(a),(b),(c)代表激发光与分子相互作用的三种不同过程,并由二维光谱右侧的双边费曼图表示, g 为分子的基态.在图 2(a)中,第三个脉冲光作用于由第一和第二个脉冲光产生的激发态布居 $|\alpha\rangle\langle\alpha|$,其净作用相当于一般时间分辨瞬态吸收光谱中的泵浦-探测测量,给出的是基态漂白信号,且只给出对角线上

的自关联峰.在图 2(b),(c)中,第三个脉冲光分别作用于由第一和第二个脉冲光产生的相干态 $|\alpha\rangle\langle\beta|$ 和 $|\beta\rangle\langle\alpha|$.当对布居等待时间 T 进行扫描时,在光子回波信号强度随时间变化过程中,会出现频率为 $\omega_{\alpha\beta} = \omega_\alpha - \omega_\beta$ ($\omega_{\alpha\beta} = \omega_{\beta\alpha}$) 的量子拍频信号,其中图 2(b),(c)中的量子拍频信号随布居等待时间 T 的振动周期相等,位相相反,如图 2(d)所示.图 2(d)显示出和图 2(b),(c)相对应的,量子拍振幅呈阻尼振荡的趋势,表明相干态的退相干过程.因此,在二维光子回波光谱中,一对互关联峰出现的倒相关系为量子相干态的实验确认提供了有力的判据,这也正是二维光子回波谱独到的地方.读者也许不难明白,为什么一般的泵浦-探测方法即使测量到振荡拍频信号也难以确定是否来自于电子态相干的原因了.因为在泵浦-探测实验中,其他过程如受激冲击拉曼散射(stimulated impulsive Raman scattering),可以导致电子激发态及基态振动相干态产生的拍频信号.

在二维光子回波光谱实验中,由于要对布居等待时间 T 进行扫描,即每一时刻 T 都要构建一幅二维光子回波谱,我个人觉得把该方法称作飞秒时间分辨二维光子回波光谱更为恰当(文献一般称作二维光子回波光谱).

后记 笔者 2003 年前后开展了卞啉(结构和叶绿素类似的色素分子)溶液的飞秒时间分辨瞬态光谱的研究工作。在常规的泵浦—探测方法获得的激发态动力学曲线上,意外地做到了貌似量子拍频的信号,持续时间能够到数百皮秒。而这一现象在先前的实验中从未出现过,信号不仅能够重复,而且经过傅里叶变换获得的几组振动频率能够和卞啉分子的低频拉曼振动相吻合,心想这回该逮着大鱼啦。说实在的,当时对量子态相干的实验和理论都理解得不透,对着这些“漂亮”的数据心里还是有些发虚。为此特地打电话给一位做量子耗散动力学理论研究的、当时还在中国科学院化学研究所工作的邵久书教授。他听完了我对实验现象的描述,劈头盖脸地给我一顿数落:“老翁,你别扯了,怎么可能在常温下做到溶液相的量子相干态呢?!在那么长的时间里早就退相干了!”有了朋友的当头棒喝,我们由原来的实验证是的态度转向实验证否,终于确定实验观测到的振荡是伪信号,来自于质量不过关的光学延时线。因学生在做实验的时候改动了原先的光路,把一块用于聚焦泵浦光的短焦距镜头换成了长焦距透镜,将光学延时线行程过程中的抖动信号给放大了!

限于笔者的学识,量子相干态和相干态传能的魅力实在难以畅快淋漓地表达出来,还不如引用古曲一首,留待读者自己去领悟吧!

【锁南枝】《风情》无名氏

傻俊角,我的哥!和块黄泥儿捏咱两个,捏一个儿你,捏一个儿我,捏的来一似活托,捏的来同床歇卧!将泥人儿摔碎,着水儿重和过,再捏一个你,再捏一个我,哥哥身上也有妹妹,妹妹身上也有哥哥!

参考文献

- [1] Collini E C *et al.* Nature, 2010, 463: 644
- [2] Engel G S *et al.* Nature, 2007, 446: 782
- [3] Ishizaki A, Fleming G R. PNAS, 2009, 106: 17255
- [4] Lloyd S. Nature Physics, 2009, 5: 164
- [5] 翁羽翔. 物理, 2007, 36: 816 [Weng Y X. Wuli (Physics), 2007, 36: 816 (in Chinese)]
- [6] Beddard G S, Porter G. Nature, 1976, 260: 366
- [7] 郑俊荣. 物理, 2010, 39: 162 [Zheng J R. Wuli (Physics), 2010, 39: 162 (in Chinese)]
- [8] Scholes G D. J. Phys. Chem. Lett., 2010, 1: 2

• 书评和书讯 •

科学出版社物理类重点书图书推荐

书名	作(译)者	书名	作(译)者
光学中的散斑现象——理论与应用(翻译)	Joseph W. Goodman	全光开关物理	李淳飞
太阳能电池基础与应用	熊绍珍、朱美芳等	先进水泥基复合材料	胡曙光
半导体材料测试与分析	杨德仁等	弦之穹顶结构	陈志华
结构相变物理(第二版)	Fujimoto, M	现代坝工消能防冲原理	刘沛清
高等量子力学	张永德	超常规能源技术	刘静等
量子力学	张永德	挠性航天器结构动力学	李东旭
陀螺力学(第二版)	刘延柱	相变存储器	宋志棠
微分几何入门与广义相对论(下册)	梁灿彬、周彬	超快和纳米光学	张新平
10000个科学难题物理卷	编委会	TFT LCD 平板设计与构装技术	田民波、叶锋
铜氧化物高温超导电性实验与理论研究	韩汝珊	经典电动力学	曹昌祺
实用量子力学	Flügge, S	全息干涉计量—原理和方法	熊秉衡
经典力学新基础(第二版)	Hestenes, D	亚稳金属材料	胡壮麒
相变和晶体对称性	Izyumov, Y. A	量子统计力学(第二版)	张先蔚
普朗特流体力学基础(翻译)	H. 欧特尔等	输运理论(第二版)	黄祖洽
液晶物理学(影印)	P. G. de Gennes	激光光散射谱学	张明生
临界现象理论(影印)	J. J. Binney	玻色爱因斯坦凝聚体动力学	刘杰
软凝聚态物质(影印)	Richard A. L. Jones	路径积分与量子物理导引	侯伯元等
基本粒子物理学的规范理论(影印)	T. P. Cheng	非线性声学(第二版)	钱祖文
介观物理导论(第二版)(影印)	Y. Imry	凝聚态物理的格林函数理论	王怀玉
纳米薄膜分析基础(影印)	T. L. Alford	超导、超流和凝聚体(注释版)	James F. A
统计力学(第二版)(影印)	F. Schwabl	现代经典光学(注释版)	Geoffrey Brooker
磁性量子理论—材料的磁学性能(第三版)(影印)	R. M. White	固体能带理论和电子性质(注释版)	Jone Singleton
半导体物理电子学(第二版)(影印)	Sheng S. Li	原子物理学(注释版)	Christopher J. Foot
全息干涉计量—原理和方法	熊秉衡	固体的光学性质(注释版)	Mark Fox
非平衡统计力学	陈式刚	凝聚态物质中的磁性(注释版)	Stephen Blundell