



光合原初过程存在量子相干态传能途径吗？

(中国科学院物理研究所 翁羽翔 编译自 Philip Ball. *Physics World*, 2018, (4): 44)

光合系统原初传能过程到底是否存在类似量子计算中的长寿命电子相干态，是近十年内极具争议的热点问题。英国自由撰稿人Philip Ball对这场旷日持久的学术争论发表了这篇调研报告，简要罗列了正反两方面的实验事实和观点。尽管做到了相对公平，但所采信的一些观点不可避免地会引起一些误解和偏见。在这一重要的研究领域，国内科学界并没有作壁上观，从理论(孙昌璞院士等)和实验两方面都开展了相关研究，尽管起步较晚。为此笔者有责任在此陈述个人的认识和观点：(1)量子拍频的实验结果非常可靠，分歧在于对实验结果的解释；(2)早先Fleming等认为的由单纯电子态引起的长寿命相干态基本上已经被新的实验事实所否决；(3)最新的实验结果支持电子相干态与振动相干态的共振耦合，即生物系统中的电子—声子耦合；(4)凝聚态物理中电声耦合能够形成相干态电子是不争的事实，如超导系统中的电子库珀对，在BCS理论框架下，所有的电子对在运动过程中能够保持“步调一致”，实现位相相干。光合系统中参与相干态的激子波函数的位相极有可能通过与核振动的同步，对抗恶劣环境(室温、溶液等)导致的退相干(位相失谐)过程，延长电子相干态寿命，足以实现高效的传能过程(数百飞秒)。这也是这场争论最大的收获之一，极大地丰富了人们对自然界量子效应的认识，可谓是：

证是不易，证否亦难。

科学争鸣，当如是观。

——译者注

量子物理的奇异效应一般来说只会出现在实验室中的特殊条件下(如极低温)，而非寻常可见的生物体系如光合作用中。近年发展起来的量子生物学认为，某些生物分子机制至少部分有效地利用了量子效应。光合作用极有可能为量子生物学提供了一个诠释。光合原初过

程中，处于光合天线中的叶绿素分子吸收光子后形成电子激发态，并将激发能传递给位于光合反应中心的其他色素分子，驱动电荷分离及后续的化学反应，原初传递效率几近100%(图1，图2)。如何在室温、潮湿和无序的环境中获得如此高效的传能效率是有待揭示的奥秘。

在引入量子相干态即量子系统中不同状态的位相同步这一概念之前，光合作用原初能量传递过程被认为是无规跳跃过程，即能量在传给邻近的色素分子过程中既不涉及相干态也无须相同位相的共振。光合作用相干态传能概念的提出可以追溯至1930年代，直到2007年加州

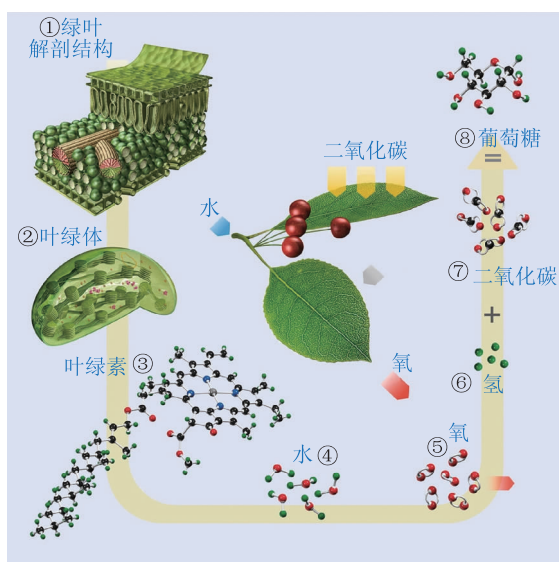


图1 光合系统将太阳光能转化为糖类(葡萄糖)形式的可储存化学能。在高等植物中,光合作用是在植物细胞内的叶绿体中进行的。叶绿体中的叶绿素分子将捕获的光子用于驱动后续的由二氧化碳(CO_2)和水(H_2O)合成葡萄糖的化学反应,而氧气(O_2)则作为该反应的副产物被释放出来,形成富氧的大气圈

理工大学伯克利分校的物理化学家 Graham Fleming 和他的合作者才宣称找到了相干传能过程确凿的证据:相干态激子导致不同激发路径之间的干涉现象,即形成实验上可观测到的量子拍频现象。由此产生的量子拍能够搜索到激发能传递的最佳路径而无须经历无规跳跃的能量耗散过程。然而事实果真如此吗?在过去的十年中,争议一直十分激烈,也有一些学者坚持认为量子相干效应在光合作用过程中并不充当任何有用的角色。

支持方的芝加哥大学的 Greg Engel 坚信“量子信息中的语言和数学包括相干态的概念可用于理解超快光谱实验所测量到的光合作用

动力学,这一观点正在广为接受”。然而生物物理化学家瑞典哥德堡大学的 Sebastian Westenhoff 持相反的观点:越来越多同行科学家认为早期工作对实验结果的解读是不恰当的,并指出“自然界光合作用过程中并不存在诸如量子相干的东西”。那么上述争议到底是什么呢?

随机跳跃还是直线行走?

Fleming 等利用一种能够测到量子拍频迹象的三光子回波二维电子光谱方法研究嗜热绿硫菌中绿小体捕光天线

蛋白色素复合体(Fenna-Matthews-Olson complex, FMO),以及来自不同光合细菌反应中心的能量传递过程。尽管他们在两个实验中都看到了设想中的量子拍频现象(表明相干效应的存在),然而实验温度远低于室温。2010年 Engel (Fleming 的博士后)报道了室温条件下FMO中的量子相干现象。同时另一位Fleming组先前的博士后、加拿大多伦多大学的 Gregory Scholes 与化学家 Elisabetta Collini 合作,在室温条件下隐芽海藻捕光天线中探测到了量子相干效应,看到了持续时间长达数百飞秒的量子拍频,比先前设想的电子相干态寿命要高出一个数量级,足以完成能量从天线色素分子

到光合反应中心的传递过程¹⁾。

天然的量子计算?

这一令人震惊结论似乎有悖直觉。因为物理学中用于量子计算中的量子纠缠相干态的获得需要冷却到接近绝对零度的温度²⁾,且相干态的寿命也只不过是短短的一瞬³⁾。早期的实验只是探测到超快光谱中出现的振荡信号,那么这些振荡信号的真正来源是什么?是电子态间相干导致的量子拍频吗?随着研究的深入,不同的声音也就不断涌现出来:2013年科罗拉多大学的 David Jonas 等争辩道,实验中看到的所谓“拍频”实际上是由单纯的分子振动即拉曼散射过程引起的,而并不来自于电子态间的量子相干效应(PNAS 110 1203)。Engel 宣称在原先的实验中无法可靠地区分上述两种可能性。他们提出一种可行的鉴别方法是通过化学合成光吸收体系,并通过调节电子态跃迁能级和振动态能级,使得激子态和振动态跃迁在能量上区分开,降低激子态和振动态间的耦合倾向。Engel 等进行了相关实验,2013年他们报道了刚性连接的两种不同色素分子二聚体上同样存在量子拍频现象,而拍频现象并不出现于拉曼振动信号中(Science 340 1431)。德国马普研究所的 Dwayne Miller 检验了上述思路,他们的团队利用更为柔性的连接体将染料分子连接成二聚体,但得到了不同的结论(Nature Chem. 6 196)。他们认为早期实验中电子态

1) Scholes 的工作指证了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 300 fs 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 个捕光色素分子在长宽约各为 5 nm 的区域内共享激发态,相干传能距离达 2.5 nm。笔者对此做了研究前沿评述,详见:翁羽翔,《物理》,2010,39:331。——译者注

2) 如稀释制冷机达到的 30 mK,详见:Nakamura C Y et al. Nature (London), 1999, 398: 786。——译者注

3) 超导约瑟夫森结量子计算中量子比特的量子态相干寿命可达 1.5 μs ,要比光合系统观测到的相干态寿命高出 10^6 倍,详见:游建强,《物理》,2010,39:810。——译者注

量子相干效应的振幅太小了，量子拍频应该来自于分子振动模间的经典共振效应。另外他们还宣称，任何来自于电子态间的相干效应衰减得太快，不足以产生有意义的生物学效果。目前 Miller 等还重新检验了 FMO 中的传能动力学行为 (*PNAS* **114** 8493)，宣称“我们在生理条件和室温下重复了先前的实验，绝对肯定 FMO 中不存在引导能量传递的长寿电子相干态”，“拍频信号无论在振幅、频率还是衰减速率上都和光激发过程中电子基态的普通拉曼振动相比拟，因而 Fleming 等先前看到的是拉曼过程，而不是长寿的电子相干态”。

电子相干态与振动相干态的混合共振模式

量子理论家德国汉堡大学的 Michael Thorwart 也持与 Miller 相同的观点 (*Phys. Rev. E* **84** 041926)。可见分子振动导致拍频信号是所有争议的焦点，并且其共识程度也越来越高。然而荷兰自由大学的 Elisabet Romero 等开展了由菠菜中提取的光合反应中心的超快光谱实验研究，认为反应中心的分子振动拍频是支持激子态间存在量子相干的证据，即反应中心的分子振动通过与电子态的相干共振耦合，加强了激子态间的相互作用，从而提高了相干态传能效率 (*Nature Phys.* **10** 676)⁴⁾。最近，Scholes (目前在普林斯顿大学) 及其合作者，包括光合作用领域的资深专家、华盛顿大学的 Robert Blankenship 给出了一个稍微不同的结论。他们所用的样品是通过基因

突变改造过的 FMO，这些天线蛋白突变体和野生型相比，具有不同的电子态。如果激子态参与了由光谱学测量到的量子拍，则不同样品量子拍的频率应当有所改变，但实验结果并没有观测到预期的变化，所有的振荡信号具有相同的频率 (*Nature Chem.* 10.1038/nchem.2910)。Scholes 说，这就意味着振荡现象来自于电子基态的振动频率。Miller 说，这一结论和其他别的几个研究组的工作是一致的，“现在似乎达成了共识，也就是说，原来看到的量子拍来源于分子振动而非激子态”。

量子行为

依据 Romero 的观点，电子态—振动态间特殊的耦合方式将振动频率调至和能量转移相同的频率就能够将光系统变成她所说的“由量子设计的光阱”，当仔细比较不同物种的光合反应中心的分子结构时，你会发现“只有一种设计在演化过程中是保守的，表明自然界已经在光合反应中心中找到了一种能够有效实现电荷分离并能够维持电荷分离状态的分子设计”。然而 Miller 争辩道，振动耦合的强度太小了，小到不足以促进能量转移过程。Miller 认为“自然界演化原来是这样的，即不是去压制退相干过程，反而是

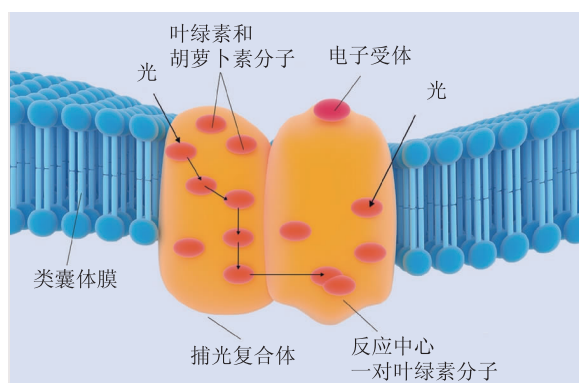


图2 位于植物叶绿体中类囊体膜(蓝色)上的捕光天线色素蛋白复合物(橙色)，是参与光合作用的叶绿素和类胡萝卜素色素分子所处的位置。色素分子吸收入射的太阳光子后自身被激发，然后将激发能传给包含一对叶绿素分子的光合反应中心，并发生电荷分离过程。电子进一步传给电子受体，最后用于CO₂的还原反应

在利用退相干过程”，恰恰是由于退相干过程的发生导致能量的耗散，才使得能量转移能够逐渐在下降的势能面上找到最节能的途径。

兜了一圈又回原地

那么光合作用是不是“量子”的呢？Romero 认为“实验观测表明，状态波函数间的关联参与了能量或电子转移过程”。然而 Miller 以为“我们又回到了原点”，“这意味着早期关于能量传递主要是非相干过程的图像经受住了挑战”。Romero 的看法是，不必执着于能量转移过程是否真实存在量子效应的争议，而是“应该去理解植物及其他光合生物是如何能够在超快的时间尺度内实现能量和电子高效、定向传输的”。如果我们理解了上述原理，就有可能利用太阳能实现新的发明和创造，但我们首先要做的事是揭示自然界是如何做到这些的。

4) 笔者研究组应用自建的二维电子光谱研究了细菌叶绿素分子的低频振动模与电子态耦合的相干激发，观测到了量子拍频信号，并确认其来自于不同振动模和电子态耦合后形成的振动波包，揭示了多个不同频率振动模间的相干耦合，并在由蛋白骨架包覆的细菌叶绿素二聚体 B820 中证实了蛋白骨架对振动波包退相干过程的遏制作用，有助于光合天线色素蛋白复合物中的电子—声子共振耦合，遏制激子态的退相干过程，详见：Yue S et al. *Chem. Phys. Lett.*, 2017, 683: 591; Yue S et al. *Chin. J. Chem. Phys.*, 2015, 28: 509。——译者注