

激子极化子共振束缚介导的光合作用能量传输*

杨旭云 陈永聪[†] 芦文斌 朱晓梅 敖平[‡]

(上海大学物理系, 上海定量生命科学国际研究中心, 上海 200444)

(2022 年 7 月 15 日收到; 2022 年 8 月 15 日收到修改稿)

光合作用中能量传输的超效率具有非常重要的生物学意义. 人们对于它的能量传递机制从未停止探索, 量子思想的广泛应用吸引着人们发掘自然现象背后的物理本质. 笔者前期采用激子极化子共振束缚介导的能量传输机制成功解释了超高效的人工光合作用实验, 这为生物体光合作用的机制提供了一种新的可能性. 本文具体研究了高等植物体和绿色硫细菌中进行光合作用的场所, 探索集光色素在光腔共振模型的束缚下, 其激子极化子可作为中间态介导能量传输. 通过充分发挥其双重特性, 以激子态形式接收供体吸收的太阳光, 光子态形式快速传递到受体, 从而实现能量的最大化利用. 基于已构建的理论模型, 结合实测数据进行数值分析, 结果表明该机制能很好地解释光合作用的超高效能量传输过程.

关键词: 光合作用, 激子极化子, 高等植物体, 绿色硫细菌**PACS:** 42.50.Ct, 42.50.Pq, 71.36.+c, 92.20.ch**DOI:** 10.7498/aps.71.20221412

1 引言

植物和藻类的光合作用是地球上最大规模利用太阳能把二氧化碳 (CO_2) 和水合成有机物并放出氧气的过程, 为植物本身和人们的生活提供了主要的能量来源^[1]. 但是自然的光合作用过程是极其复杂的, 目前科学家还没能了解其完整的能量传输机制. 1927—1929 年间, Jean Perrin(让·佩林) 和 Francis Perrin(弗·佩林) 研究荧光团在溶液中的荧光猝灭时观察到了能量传输, 注意到一定距离的分子之间可以通过偶极-偶极相互作用引起电子激发^[2]; 1946 年 Förster(福斯特) 将能量传输描述为电子激发在单个发色团的局域态之间不相干地“跳跃”, 但是该机制具有随机游动的性质, 而且激子的寿命比较短^[3], 计算得到的传递率与实际之间相差 1 个数量级^[2], 所以传统的福斯特机制难以解释真正的光合作用. 近年来, 一些科学家开始考虑

量子相干效应在光合作用中的表现及意义, 通过几种集光复合物的二维电子光谱观察到具有长寿命振荡的特征, 这种振荡行为最初被解释为电子态叠加的量子相干演化的标志^[4]. 通过将每个发色团看作一个两能级的系统, 这侧重于在粒子性方面的探究. 其波动性主要体现在局域量子相干, 并对一些实验现象进行了验证和预测^[2,5]. 这些观点同时也面临着一些挑战, 因为在许多系统中发现了未知的低能量状态, 是目前所建立的操作原理不能解释的^[6]. 综上所述, 可能存在尚待发现新机制, 在该机制下能量转移的速度更快且能保持激发态寿命^[3].

极化子是 60 年前首次提出的一种光相干耦合与极性激发的准粒子^[7,8], 其能量对应的是由激子和共振光子模式之间能量可逆交换及相干叠加所形成的新的本征态^[9,10], 它具有激子和光子的双重特性. 一直以来, 极化子因其独特的性质得到广泛的关注与应用^[11–13], 尤其是在微米 (或亚微米) 尺寸空腔中起到的关键作用. 在光学腔的环境中,

* 国家自然科学基金 (批准号: 16Z103060007) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: chenyongcong@shu.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: aoping@sjtu.edu.cn

某些有机材料中的激子电导可以显著提高, 实验上也证明了光合细菌中的氯小体里面的激子态可以与光学微腔中的真空电磁场进行相干耦合, 从而产生极化子模式^[10]. 为此, 笔者团队与诺贝尔物理学奖得主 Leggett(莱格特) 等于 2019 年共同提出了光腔中激子极化子共振束缚机制, 成功地为人造光合作用的高效能量传输实验提供了一个很好的理论解释^[3,14]. 或许这种机制也可以用于真正光合作用中活的光合细菌和腔模式的强耦合, 从而产生“活的极化子”^[10].

2 光合作用

光合作用是光合细菌、藻类和植物利用一种分子机制来捕捉太阳能, 并将其转化为穿过细胞膜的质子梯度, 然后利用质子梯度来驱动多种细胞过程^[15]. 在光合作用的光反应中, 叶绿素 (chlorophyll, Chl) 或细菌叶绿素 (bacteriochlorophyll, BChl) 与不同的蛋白质结合形成的复合物在三维空间充当大范围天线, 将光聚集在大的吸收截面上, 从而捕获光子并将其能量继续向下一级传递, 最终到达反应中心 (reaction center, RC). RC 接收激发能量, 并将激发转化为跨越细胞膜的电荷分离状态, 最后到膜质子梯度, 将光能依次转化为更稳定的能量存储形式^[15].

高等植物体是含有叶绿体的生氧光合生物, 叶绿体是植物中的大多数生物合成活动的场所, 它的形状因植物种类的不同而有很大的差别^[16]. 如图 1 所示^[16,17], 在高等植物体中一般为扁平的椭圆形或者双凸透镜形, 其中有一些由类囊体圆盘堆叠而成的基粒, 通过未堆叠的基质片层连接伸展在整个叶绿体中. 它利用光系统 I (photosystem I, PSI) 和光系统 II (photosystem II, PSII) 来吸收光能, 并提供将二氧化碳转化为碳水化合物和其他有机分子所需的还原性等价物和化学能, PSI 和 PSII 虽然有着不同的功能属性, 但仍有相似的结构^[18]. 植物光收集复合物 I (light-harvesting complexes I, LHC-I) 和植物光收集复合物 II (light-harvesting complexes II, LHC-II) 是分别位于 PSI 和 PSII 周围的色素-蛋白质复合物, 主要起到集光天线的作用.

绿色硫细菌是不含有叶绿体的厌氧光合细菌. 在自然界中, 它一般出现在光线照射到缺氧水层或含有还原硫化化合物的沉积物的地方^[19], 是一种球

形、卵形或弯曲的杆状细胞, 不同的菌属呈现不同的形状. 图 2^[19,20] 所示为典型的绿硫菌种图, 同时它还具有独特的天线系统, 即主要的集光天线系统——氯小体. 它是由单个膜瓣和基板包围, 紧密地贴附绿色硫细菌的细胞质膜内侧, 是目前已知的最大的超分子天线系统^[21]. 当氯小体中的色素蛋白复合物吸收太阳光, 引起电子激发, 并将能量向下传递到基板, 再通过 FMO 蛋白传递到 RC, 经过逐级跳跃实现能量传递.

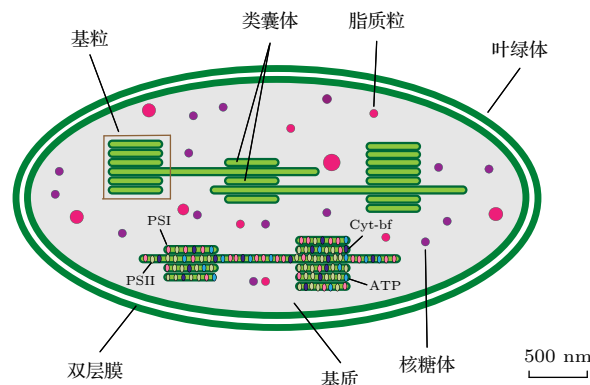


图 1 高等植物体中叶绿体的示意图^[16,17]

Fig. 1. Illustrative structure of a chloroplast in higher plants^[16,17].

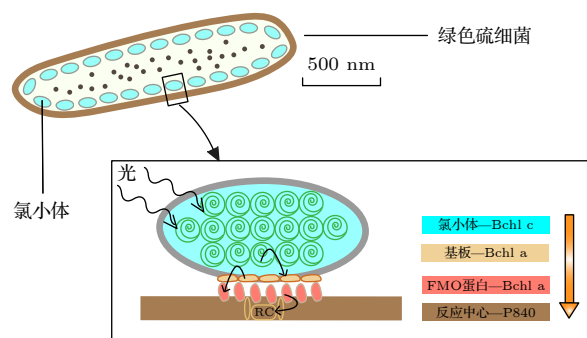


图 2 绿色硫细菌示意图^[19,20]

Fig. 2. Structures of a green sulfur bacterium^[19,20].

3 理论模型

高等植物体的光合作用大部分发生在叶绿体中的基粒上, 每个基粒是由扁平柱状的类囊体堆叠而成的, 可以看作是具有一定尺寸的光腔形状^[17]. 绿色硫细菌主要通过排列在其质膜内侧的氯小体吸光进行光合作用的, 它的形状也是独立的闭合腔体^[20]. 这种结构在满足全反射的条件下可以有效地将集光色素吸收到的太阳光尽可能地束缚, 从而达到能量的高效利用. 另外 Purcell 效应也表明

在谐振腔存在的情况下, 自发辐射率可能会大幅增强^[22]. 那么在光腔中的色素供体吸收的能量就能够快速地辐射至极化子态, 加快了传输速率, 再利用极化子在整个光腔中的波动性质将能量传递到反应中心.

作为一个简单、可解而又可以有说服力的模型, 选择一个各向同性的矩形光腔来模拟实际腔体中的电磁波传播过程^[3]. 选取光腔的尺寸分别为 $L_1 \sim L_2 \sim \lambda_e$, $L_3 = 10 \lambda_e$, 其中 $\lambda_e = 500 \text{ nm}$ 是激子发射的 (真空) 波长, 满足形成驻波的条件, 从而产生共振. 腔内的电场满足以下方程:

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{U}_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{r}) \cos(\omega_{\mathbf{k}} t), \quad (1a)$$

$$\mathbf{U}_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{r}) = (u_{x\mathbf{k}\alpha} U_{x\mathbf{k}}, u_{y\mathbf{k}\alpha} U_{y\mathbf{k}}, u_{z\mathbf{k}\alpha} U_{z\mathbf{k}}), \quad (1b)$$

$$\mathbf{u}_{\mathbf{k}\alpha} = (u_{x\mathbf{k}\alpha}, u_{y\mathbf{k}\alpha}, u_{z\mathbf{k}\alpha}), \alpha = 1, 2, \quad (1c)$$

$$\mathbf{k} = (\pi l_1/L_1, \pi l_2/L_2, \pi l_3/L_3), l_i = 0, 1, 2, \dots, \quad (1d)$$

其中 $\mathbf{u}_{\mathbf{k}\alpha}$ 和 \mathbf{k} 分别为偏振矢量和波矢量, 波方程由 $U_{\gamma\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ ($\gamma = x, y, z$) 给出. 腔光子模式和激子态发生耦合作用, 形成了激子极化子. 它的能量色散关系呈现反交叉的形式, 位于激子能量之上的称为上极化子分支 (UPB), 之下的为下极化子分支 (LPB)^[10]. 其中 LPB 能量的减少可以将电磁场束缚在腔体的表面, 形成倏逝波, 满足的条件如下:

$$\mathbf{k}_j^2/c^2 \geq \varepsilon_s(E_{\mathbf{k}}/\hbar)^2, \quad (2)$$

式中 ε_s 是周围介质的介电常数, $E_{\mathbf{k}}$ 是低支激子极化子的能量. 能量越低, (2) 式右边越小, 越容易满足受限条件. 同时, 在光腔内满足 $n^2(E_{\mathbf{k}}/\hbar)^2 = \mathbf{k}^2 c^2$,

其中 n 是光腔内的等效折射率. 随着 \mathbf{k}^2 变大, 腔内的等效折射率会远大于腔外的折射率. 当其达到满足全反射的条件, 电磁波绝大部分就会被困在光腔里面.

在光腔中激子极化子介导能量的过程如图 3 所示. 由于能量呈现“漏斗”式逐级降低, 所以该方法的关键在于充分利用光腔束缚的性质和极化子自身的双重特性, 可以高效且快速地传递能量. 图 3 可以看出光腔中的极化子以激子形式从供体获取能量, 光子形式传递到受体的过程极大地提高了传输速率, 尽可能地减少了逐级跳跃传递时的能量泄露.

对于给定的模式 (波矢) \mathbf{k} , 腔内的光子哈密顿量和电场算符二次量子化形式如下:

$$\hat{H}_{p\mathbf{k}} = \sum_{\alpha} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \left(\hat{a}_{\mathbf{k}\alpha}^{\dagger} \hat{a}_{\mathbf{k}\alpha} + \frac{1}{2} \right), \quad (3a)$$

$$\hat{\varepsilon}_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\alpha} f_{\mathbf{k}} \left(\hat{a}_{\mathbf{k}\alpha} + \hat{a}_{\mathbf{k}\alpha}^{\dagger} \right) \mathbf{U}_{\mathbf{k}\alpha}(\mathbf{r}), \quad (3b)$$

其中 $f_{\mathbf{k}} = \sqrt{\hbar\omega_{\mathbf{k}}/(2\varepsilon_0\varepsilon_b)}$, ε_b 为背景的相对介电常数, $\hat{a}_{\mathbf{k}\alpha}^{\dagger}$ 和 $\hat{a}_{\mathbf{k}\alpha}$ 代表光子的产生和湮灭算符. \hat{b}_j^{\dagger} 和 \hat{b}_j 表示激子的产生和湮灭算符, \mathbf{R}_j 表示第 j 个分子的位置. 根据驻波波函数找相干态激子变换 $|\phi_{z\mathbf{k}}\rangle = \hat{b}_{z\mathbf{k}}^{\dagger} |0\rangle$, 其中各算符满足对易关系 $[\hat{b}_i, \hat{b}_j^{\dagger}] = \delta_{ij}$ 和 $[\hat{b}_{z\mathbf{k}}, \hat{b}_{z\mathbf{k}}^{\dagger}] = 1$. 运算结果构造出相同激子态的驻波相干叠加如下 (更详细的介绍见文献^[3]):

$$\hat{b}_{z\mathbf{k}}^{\dagger} = \sqrt{\frac{V}{N}} \sum_j U_{z\mathbf{k}}(\mathbf{R}_j) \hat{b}_j^{\dagger}. \quad (4)$$

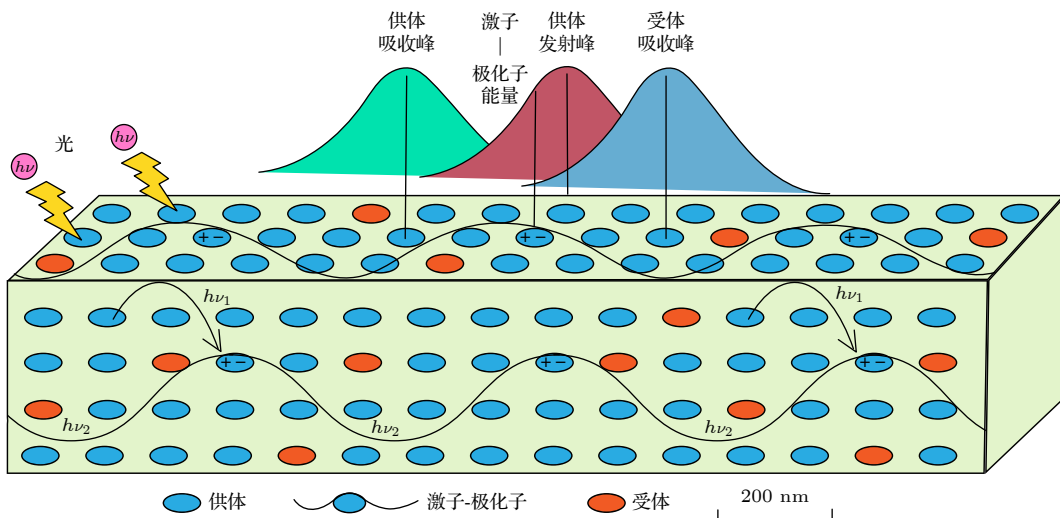


图 3 矩形光腔中激子极化子介导能量示意图

Fig. 3. Processes of exciton-polariton mediated energy transfer in a rectangular optical cavity.

激子和光子相互作用系统的哈密顿量是由其独立项和相互作用项两部分构成. 在相干驻波态表象及旋转波近似的前提下, 对于给定的 \mathbf{k} , 系统的哈密顿量可表示为

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}_{0\mathbf{k}} + \hat{H}_{I\mathbf{k}} \\ &= \left(\sum_{\gamma} \hbar\omega_e \hat{b}_{\gamma\mathbf{k}}^{\dagger} \hat{b}_{\gamma\mathbf{k}} + \sum_{\alpha} \hbar\omega_k \hat{a}_{\mathbf{k}\alpha}^{\dagger} \hat{a}_{\mathbf{k}\alpha} \right) \\ &+ \sum_{\alpha, \gamma} \left[g_{\mathbf{k}} \tilde{\mathbf{d}}_{\gamma}^* \cdot \mathbf{u}_{\mathbf{k}\alpha} \hat{b}_{\gamma\mathbf{k}}^{\dagger} \hat{a}_{\mathbf{k}\alpha} + g_{\mathbf{k}} \tilde{\mathbf{d}}_{\gamma} \cdot \mathbf{u}_{\mathbf{k}\alpha}^* \hat{a}_{\mathbf{k}\alpha}^{\dagger} \hat{b}_{\gamma\mathbf{k}} \right], \quad (5) \end{aligned}$$

其中 $\gamma = x, y, z$. x 和 y 方向的相干驻波态分别为 $|\phi_{x\mathbf{k}}\rangle$ 和 $|\phi_{y\mathbf{k}}\rangle$, 并与 $|\phi_{z\mathbf{k}}\rangle$ 相互正交. $\mathbf{d} = \langle g|\hat{\mathbf{r}}|e\rangle$ 是基态和激发态之间的偶极矩, 满足 $\tilde{\mathbf{d}}_{\gamma} = \mathbf{d}_{\gamma}/|\mathbf{d}|$. $g_{\mathbf{k}} = e|\mathbf{d}|f_{\mathbf{k}}\sqrt{N/V}$ 表示激子-光子的耦合系数, 与分子的偶极矩、电场强度以及光腔中的色素浓度相关. 通过将 (5) 式进行对角化, 得到 LPB 的能量本征值. 相应的本征态可记为

$$|E_{\mathbf{k}}\rangle = \left[\sum_{\gamma} \beta_{\gamma\mathbf{k}} \hat{b}_{\gamma\mathbf{k}}^{\dagger} + \sum_{\alpha} \alpha_{\mathbf{k}\alpha} \hat{a}_{\mathbf{k}\alpha}^{\dagger} \right] |0\rangle, \quad (6)$$

其中,

$$\sum_{\gamma} |\beta_{\gamma\mathbf{k}}|^2 + \sum_{\alpha} |\alpha_{\mathbf{k}\alpha}|^2 = 1. \quad (7)$$

还可以进一步做各向同性假设, $|\tilde{\mathbf{d}}_{\gamma}| = 1/\sqrt{3}$, $\Omega_{\mathbf{k}} = \omega_{\mathbf{k}} - \omega_e$ 表示频率失谐, 其中 $\omega_{\mathbf{k}}$ 为 \mathbf{k} 模式下的光子频率, ω_e 为电子第一激发态频率. 可得到极化子与孤立激子或光子的能量降的关系如下:

$$\Delta E_{\mathbf{k}} = \sqrt{\frac{(\hbar\Omega_{\mathbf{k}})^2}{4} + \frac{g_{\mathbf{k}}^2}{3}} - \frac{\hbar\Omega_{\mathbf{k}}}{2}, \quad (8)$$

其中, 当激子能量与光子能量满足关系 $\hbar\omega_e < \hbar\omega_{\mathbf{k}}$ 时, 那么 $\Delta E_{\mathbf{k}} = \hbar\omega_e - E_{\mathbf{k}}$; 当满足 $\hbar\omega_e \geq \hbar\omega_{\mathbf{k}}$, 那么 $\Delta E_{\mathbf{k}} = \hbar\omega_{\mathbf{k}} - E_{\mathbf{k}}$. 特别当共振时, 即 $\hbar\omega_e = \omega_{\mathbf{k}}$, $\Delta E_{\mathbf{k}} = g_{\mathbf{k}}/\sqrt{3}$ 是能量降低最多时, 此时 $\Delta E_{\mathbf{k}}$ 若远大于供体的吸收峰与发射峰的能量差值, 那么在光腔束缚区域的极化子将越接近供体的发射峰, 便可以很快地接收来自供体的能量并继续传递下去.

4 生物体中的光合作用

生物的自然演化是否真利用量子效应起作用呢? 进化论总是不断寻找最佳的解决方式来满足生物体的所需. 生物体可以通过适应环境, 以及光强和光质的变化, 形成一个精妙构造的光合结构, 以最大限度地吸收、释放以及传递能量到光合作用的其他过程. 那么将激子极化子共振束缚量子机制对应到光合作用的自然现象中, 尝试解释其高效率能量传输的现象, 揭示背后的物理本质, 这将对量子生物领域更深入地探索.

将矩形光腔中的极化子束缚模型应用到光合作用中, 其关键在于植物或者细菌进行光合作用的光腔尺寸是否满足形成驻波的条件. 这样反射的光波才可以继续传播, 能量不被损耗. 其次通过计算耦合系数 $g_{\mathbf{k}} = e|\mathbf{d}|f_{\mathbf{k}}\sqrt{N/V}$ 和极化子的能量降 $\Delta E_{\mathbf{k}}$, 分析光腔是否可以束缚并传播大部分的模式.

4.1 以高等植物体为研究对象

高等植物体绝大多数在基粒上进行光合作用, 每个基粒由 2—100 个类囊体堆叠而成, 其中由 10—20 个组成的基粒是最常见的 [17,23]. 类囊体一般为圆柱体, 膜面直径约为 0.5 μm [24], 厚度为 10 nm. 本文选用由 25 个类囊体组成的基粒作为光腔, 所以该光腔直径为 500 nm, 柱长为 250 nm. 高等植物体中主要的集光色素是 Chl *a*, 它的发射波长为 683 nm, 在一般介质中波长会有所减小. 通常取 $n = 1.4$, 故 683 nm/1.4 = 488 nm $\approx \lambda_e$. 将光腔的尺寸与该波长进行比较, 膜面直径 500 nm $\approx \lambda_e$, 柱长 250 nm $\approx \lambda_e/2$, 满足形成驻波的条件.

由表 1 知, Chl *a* 的偶极矩跃迁值为 $\sqrt{\mu^2} = \sqrt{21} = 4.58 \text{ deb}$ (1 deb=0.21 eÅ), $\mu = e|\mathbf{d}| = 0.96 \text{ eÅ}$ [25]. 平均 Chl 的能量为 14841 $\text{cm}^{-1} = 1.84 \text{ eV}$ [26], 所以 Chl *a* 对应的电场强度 $f_{\mathbf{k}} = \sqrt{\frac{\hbar\omega_e}{2\varepsilon_0\varepsilon_e}} \approx 9.11 \times 10^{-5} \text{ V/m}$.

已知光收集复合物三聚体 (LHCII₃) 中的叶绿素浓度为 0.3 mol/L, 该复合物是由晶体对称

表 1 高等植物体的参数值
Table 1. Parameters of higher plants.

光合场所: 基粒			主要集光色素: Chl <i>a</i>			
形状	直径	高度	吸收峰	发射峰	偶极矩	能量值
圆柱体	500 nm	250 nm	674 nm	683 nm	4.58 deb	14841 cm^{-1}

性相关的 3 个单体组成, 分别为 2 个 Lhcb1 和 1 个 Lhcb2. 且整体形状大致为圆柱体状, 直径为 73 Å, 厚度为 60 Å [27], 因此每个单体中大约有 14 个 Chl *a*. 文献 [24] 中通过蒙特卡罗模拟计算的膜面组分比例可知: 基粒类囊体膜总面积的 80% 以上被蛋白质复合物覆盖. 主要由 PSII-LHCII 超复合二聚体、超复合体“外围”的 LHCII₃ 和 cyt-bf 二聚体三者组成, 所占面积比例分别为 48%, 34.7% 和 4%. 因为 (cyt-bf)₂ 占比少, 且不含有色素, 所以主要计算前两者. (PSII-LHCII₃)₂ 的尺寸为 270 Å × 125 Å, 厚度约为 60 Å, 与 LHCII₃ 的高度一致 [28]. 通过计算膜面积对应的组分比例以及其底面积, 就可以得到膜面中 (PSII-LHCII₃)₂ 的个数为 279 个, 外围 LHCII₃ 的个数为 1630 个.

通过 (PSII-LHCII₃)₂ 中固有蛋白亚基的结构模型可以看出 [29], 它里面不仅有 2 个主要的集光复合物 LHCII₃, 还有 4 个次要的集光复合物 CP26 (Lhcb5) 和 CP29 (Lhcb4) 位于 LHCII₃ 和反应中心之间, 也起一定的集光和传递的作用. 所以 1 个 (PSII-LHCII₃)₂ 中的集光色素个数为 140 个, 一个外围的 LHCII₃ 中的集光色素为 42 个, 那么整个膜面的色素个数为 107520 个. 考虑到类囊体膜面的双面性质以及一个基粒光腔是由 25 个类囊体堆叠而成的, 计算得到整个光腔的色素个数为 5.376×10^6 个. 整个光腔中的色素浓度 $N/V = 1.10 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$. 计算得到 $g_{\mathbf{k}} = e |\mathbf{d}| f_{\mathbf{k}} \sqrt{N/V} = 0.0917 \text{ eV}$.

对于选定的一组 k_x, k_y , $k_z = nk_e/2$, 其中 $k_e = \omega_e/c =$

$(2\pi)/\lambda_e$, k_z 取准连续值, $E_{\mathbf{k}}$ 取极限值即供体的吸收峰对应的能量. 那么通过倏逝波不等式条件 $(k_x^2 + k_y^2), (k_y^2 + k_z^2), (k_z^2 + k_x^2) \geq \epsilon_s (E_{\mathbf{k}}/\hbar c)^2 \approx \epsilon_s k_e^2$ 便可以确定大多数捕获模式所在的位置. 再结合所求的耦合系数 $g_{\mathbf{k}} = 0.0917 \text{ eV}$, 可以求解得到这些模式相应的能量降 $\Delta E_{\mathbf{k}}$.

图 4 表示高等植物体中极化子归一化能量 $E_{\mathbf{k}}/E_1$ 的色散曲线图, 其中水平实线 (顶边) 和虚线分别表征供体的吸收峰对应的能量 E_1 和发射峰对应的能量 E_2 , Chl *a* 吸收峰的波长为 674 nm [30], $E_1 = \hbar\omega_e = 1.839 \text{ eV}$. 发射峰的波长为 683 nm [30], $E_2 = 1.8150 \text{ eV}$. 其能量差 $\Delta E = 0.0243 \text{ eV}$ 对应的是斯托克斯位移. 在竖直虚线的右侧部分表示全内反射所限制的模式, 图中受限范围分别为 $k_z \geq 0.67k_e$ 和 $k_z \geq 1.1k_e$. 当共振时, $\hbar\omega_e = \hbar\omega_{\mathbf{k}}$, $\Delta E_{\mathbf{k}} = g_{\mathbf{k}}/\sqrt{3} \approx 0.0529 \text{ eV}$, $\Delta E_{\mathbf{k}} \gg \Delta E$, 此时模式都未受到限制. \mathbf{k} 越大时, 极化子模式越接近于激子态, 此时极化子便发挥了其激子态的性质接收供体分子发射的能量. 当极化子态的能量处于供体发射峰值的展宽区域, 具有高度的重叠, 它就可以作为中间态介导能量传输. 再利用它的光子成分可以在整个光腔中传播的性质 [9], 将接收的能量快速地传递给受体.

需要指出的是, 图中极化子与发射峰的交点并不在受限区域, 光腔还不足以束缚大部分模式. 而且在束缚态区域, $E_{\mathbf{k}}$ 线过高导致重叠度较低, 接收并传递的能量较少. 但是能量传输率与受体浓度也

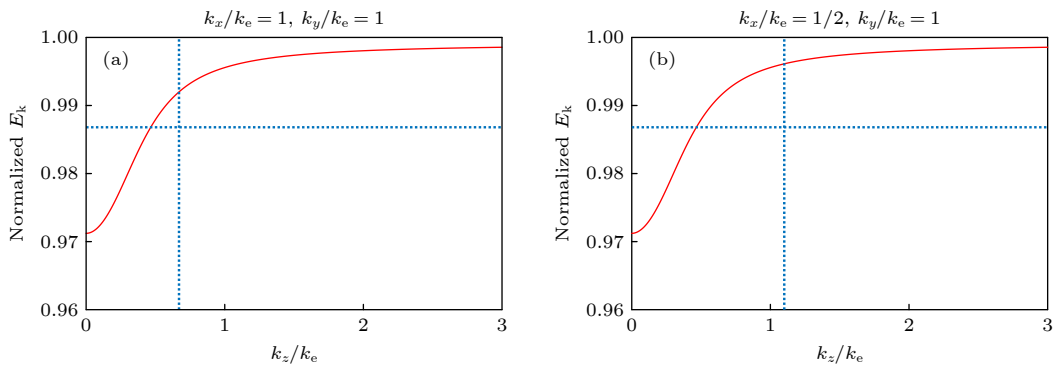


图 4 当选定一组 k_x, k_y 模式时, 红色曲线表示极化子的归一化能量 $E_{\mathbf{k}}/E_1$ 随 k_z/k_e 的变化情况. 水平实线 (顶边) 和虚线分别表征 E_1 和 E_2 , 竖直虚线右侧的部分表示全内反射所限制的模式 (a) $k_x = k_e, k_y = k_e, k_z \geq 0.67k_e$; (b) $k_x = 1/2k_e, k_y = k_e, k_z \geq 1.1k_e$

Fig. 4. The solid (red) curve shows the dependence of normalized energy $E_{\mathbf{k}}/E_1$, on the quasi-continuous k_z/k_e for a selected set of k_x, k_y . The horizontal solid line (top frame-border) and the horizontal dashed line represents E_1 and E_2 , the modes to the right of the vertical dash line are confined by total internal reflection: (a) $k_x = k_e, k_y = k_e, k_z \geq 0.67k_e$; (b) $k_x = 1/2k_e, k_y = k_e, k_z \geq 1.1k_e$.

相关, 在高等植物体中的受体/供体大约为 1%, 远大于理论模型设置的百万分之一 [3,24]. 因此实际的高浓度受体可以从侧面弥补 E_k 线过高带来的影响. 总的来说, 极化子介导供受体之间的能量传递的思想与图中光合作用中能量从色素分子到反应中心的过程可以大体对应, 只是还需结合生物体结构的实际情况进行分析, 从而使结果更加准确和可靠.

4.2 以绿色硫细菌为研究对象

目前纯培养的绿色硫细菌共分为 6 属 15 种, 一般呈椭圆柱体或杆状. 由于其大小有所差异, 选择长为 1300—2600 nm, 宽为 600—800 nm 的尺寸进行研究 [19,20], 看作近似圆柱体的光腔模型. 氯小体中的主要色素是 BChl *c*, 在真空中的发射波长为 750 nm [31,32], 在介质中为 $535 \text{ nm} \approx \lambda_e$. 将光腔的尺寸与该波长进行比较: 膜面直径 $600 \text{ nm} \approx \lambda_e$, 柱长为: $1600 \text{ nm} \approx 3\lambda_e$. 这样亚微米量级的结构是可见光形成驻波的重要条件.

由表 2 可知: BChl *c* 的偶极矩跃迁值约为 $\sqrt{\mu^2} = \sqrt{27} = 5.19 \text{ deb} = 1.09 \text{ e}\text{\AA}$ [25]. BChl *c* 的能量为 $13476 \text{ cm}^{-1} = 1.67 \text{ eV}$ [33], 对应的电场强度为 $f_k = \sqrt{\frac{\hbar\omega_e}{2\varepsilon_0\varepsilon_e}} \approx 8.69 \times 10^{-5} \text{ V/m}$.

1 个绿色硫细菌中含有 200—250 个氯小体. 单个氯小体一般为椭球状囊泡 (长度为 100—200 nm, 宽度为 30—70 nm, 厚度为 30—40 nm), 其中可能包含多达 250000 个细菌叶绿素 (BChl) *c/d/e* 分子 [10]. 与其他光合吸收光天线系统不同的是, 这些 BChls 的单体通过范德瓦耳斯力和氢键相互作用自组装成超分子结构元素 [33]. 计算得到一个绿色硫细菌中包含的色素分子总个数约为 6.250×10^7 个, 光腔的体积按圆柱体计算, 可得 $V = 45.24 \times 10^{-20} \text{ m}^3$, 浓度为 $N/V = 1.38 \times 10^{26} \text{ m}^{-3}$. 由上述结果计算得到 $g_k = e|d|f_k\sqrt{N/V} = 0.1112 \text{ eV}$.

图 5 表示绿色硫细菌所形成的光腔中极化子的能量变化与模式的关系. 其中集光色素 BChl *c* 的吸收峰为 740 nm 处 [31], 对应的能量为 $E_1 = 1.6752 \text{ eV}$. 发射峰为 750 nm 处 [31], 对应的能量为 $E_2 = 1.6528 \text{ eV}$, 其红移能量为 $\Delta E = 0.0224 \text{ eV}$. 在共振时: $\hbar\omega_e = \hbar\omega_k$, $\Delta E_k = g_k/\sqrt{3} \approx 0.0642 \text{ eV}$, $\Delta E_k \gg \Delta E$, 此时模式不受限制.

观察图 5 可知, 图 5(a) 中红色曲线与水平虚线的交点恰好在光腔的束缚区域内, 这表明低能受限的极化子在绿色硫细菌中是可以作为中间媒介很好地传输能量. 而图 5(b) 中供体发射能级附近

表 2 绿色硫细菌的参数值

Table 2. Parameters of green sulfur bacteria.

光合场所: 绿色硫细菌			主要集光色素: BChl <i>c</i>			
形状	直径	高度	吸收峰	发射峰	偶极矩	能量值
椭圆柱体	600 nm	1600 nm	740 nm	750 nm	5.19 deb	13476 cm^{-1}

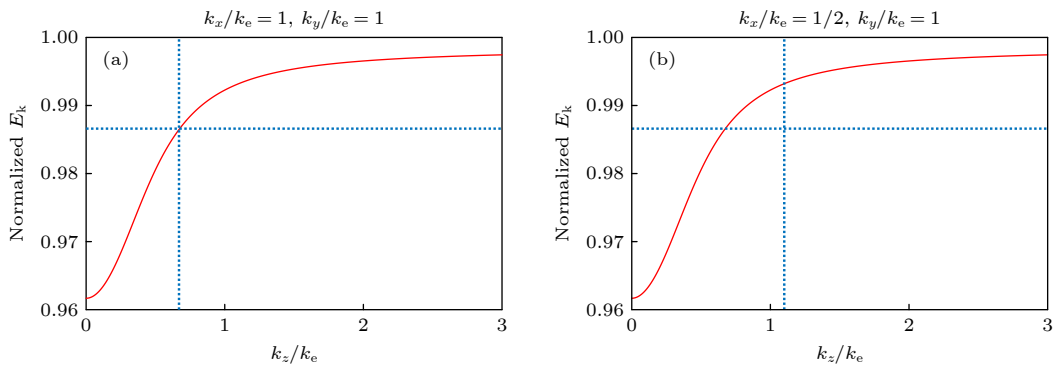


图 5 当选定一组 k_x, k_y 模式时, 红色曲线表示极化子的归一化能量 E_k/E_1 随 k_z/k_e 的变化情况. 水平实线 (顶边) 和虚线分别表征 E_1 和 E_2 , 竖直虚线右侧的部分表示全内反射所限制的模式 (a) $k_x = k_e, k_y = k_e, k_z \geq 0.67k_e$; (b) $k_x = 1/2k_e, k_y = k_e, k_z \geq 1.1k_e$

Fig. 5. The solid (red) curve shows the dependence of normalized energy E_k/E_1 , on the quasi-continuous k_z/k_e for a selected set of k_x, k_y . The horizontal solid line (top frame-border) and the horizontal dashed line represents E_1 and E_2 , the modes to the right of the vertical dash line are confined by total internal reflection: (a) $k_x = k_e, k_y = k_e, k_z \geq 0.67k_e$; (b) $k_x = 1/2k_e, k_y = k_e, k_z \geq 1.1k_e$.

的极化子并未被光腔所限制, 并且在大模式 $|k|$ 下, 极化子的能量偏离发射峰的展宽区域, 与受体之间的能隙较大, 故 $|E_a - E_p|$ 也较大, 对应的能量传递率 $v = v_0 \exp(E_a - E_p)/(kT)$ 较小^[34]. 虽然该模式下模拟得到的结果与实际的光合效率还有一些差距, 上述结果仍然足以部分解释绿色硫细菌中的能量高效率传输.

5 讨论

通过高等植物体和绿色硫细菌中的两个结果, 可以定量或半定量地描述激子极化子能够介导能量在生物体光合作用中进行传递. 虽然个别模式在绿色硫细菌中可被束缚, 但高等植物体中还不能够满足束缚大部分模式. 以下 4 个方面的猜想可能会对结果有着更加可观的改善.

1) 理论上的矩形光腔模型与实际的光合圆柱体结构有一定的出入, 考虑到真实圆柱体形状曲率半径比较大, 且曲面圆滑无棱角更方便波的传播. 相比矩形光腔来说, 受限的模式会更多, 因此在圆柱体光腔的理论模型下进行定量计算的结果也会更加可观, 也更符合生物体能量传递的实际情况.

2) 图 4 和图 5 中 E_k 线过高, 以至于到达受体的传递速率 v 较低, 加上极化子具有一定的逃逸率, 所以能量传输率也会随之降低. 但是真实生物体中的受体数量较多, 这意味着在极化子逃逸时间范围内, 受体接收其能量传递的概率也较大. 因此真实光合作用中的高浓度受体可以很好地互补图中不完美的 E_k 走向.

3) 在叶绿体中是大约有 40—60 个基粒群居生活^[17], 即使有一些模式没有被束缚, 使得一部分光泄露到外面, 大概率也会被周围的基粒吸收. 可见高等植物体中的模式并非大部分损失, 也可能被周边光腔重新高效利用.

4) 绿色硫细菌外围整齐排列着的氯小体具有高浓度的发色团, 其中色素分子的结构排列呈现同心圆柱的螺旋堆积^[21,33]. 所以电偶极子具有一定的取向性, 并不是各向同性的, 那么 $|\vec{d}_\gamma| = 1/\sqrt{2}$ 或更小. 这将会对 ΔE_k 有重新修正, 会使上图中极化子的能量越靠近发射峰值, 能够接收并传递的能量也会越多.

通过上述合理且全面的分析, 从 4 个方面考虑都会对结果有不同程度的改善, 这将会对两个结果有更完整的修正, 从而使得结论更加可靠, 也为激

子极化子共振束缚机制在光合作用中的成功适用增强了可行性. 更精确的结果需要进一步去定量求解来实现.

6 结论与展望

光合作用中的能量高效率传递是重要的科学前沿问题. 在量子力学愈发成熟的同时, 也为该方向的研究提供了新思路. 本文将前期建立的矩形光腔中的极化子束缚模型应用到光合作用中. 在全量子力学的基础上, 将高等植物体的基粒和绿色硫细菌看作矩形光学微腔, 利用驻波条件实现激子-光子, 即极化子耦合. 并基于真实数据进行数值分析, 计算出关键参数 g_k 和 ΔE_k , 通过分析得到两个定量或半定量的结果, 表明了光腔中低能受限的极化子态可以作为中间媒介传递能量, 从而达到高效传输. 虽然在图像上距离真实系统还有一些值得改善的地方, 但是这两个结果都完全满足共振 $\hbar\omega_e = \hbar\omega_k$ 时, $\Delta E_k \gg \Delta E$, 这是光腔是否能够束缚的初判断条件. 当满足光腔束缚时, 极化子以激子形式获取能量和光子形式传递能量的过程, 正是该模型解释能量高效且快速传递的关键思想, 所以研究结果充分表明了该理论机制在真正光合作用中得到检验. 同时为自然的超高效能量传输给予了新的解释.

由于该量子机制已经具有理论上的完备性和实际上的适用性^[3], 或许可以为类似的传导过程带来一些启发. 目前涌现出多种的电池类型和光伏器件也是为了尽可能地提高光的吸收率和光电的转换效率, 所以有望将它应用到光伏电池领域. 同时也可以推广到其他系统中. 比如, 在最近兴起的将微生物与金属界面结合形成的自光敏无机杂化体系以获得超高效率方面有一定的指导作用^[35]. 又或者为神经传输信号过程提供可能性机理^[36], 神经髓鞘的形状也可看作圆柱体的光腔模型. 利用振子与中红外光子耦合形成的极化子, 可以加快电信号传递, 从而提高反应时间. 该机制的量子思想广泛涉及到生物, 材料等多个领域, 对量子物理起到很大的推动作用, 真正实现了“质”的跨越, 这也是该研究最大的意义与价值.

参考文献

- [1] Lin R C, Yang W Q, Wang B C, Yu L J, Wang W D, Tian L J, Chi W, Lu Q T, Hang G Y, Kuang T Y 2021 *Sci. China Life. Sci.* **51** 1376 (in Chinese) [林荣呈, 杨文强, 王柏臣, 于龙

- 江, 王文达, 田利金, 迟伟, 卢庆陶, 韩广业, 匡廷云 2021 *中国科学: 生命科学* **51** 1376]
- [2] Mirkovic T, Ostroumov E E, Anna J M, van Grondelle R, Govindjee, Scholes G D 2016 *Chem. Rev.* **117** 249
- [3] Chen Y C, Song B, Leggett A J, Ao P, Zhu X M 2019 *Phys. Rev. Lett.* **122** 257402
- [4] Fassioi F, Dinshaw R, Arpin P C, Scholes G D 2014 *J. R. Soc. Interface* **11** 20130901
- [5] Christensson N, Kauffmann H F, Pullerits T, Mančal T 2012 *J. Phys. Chem. B* **116** 7449
- [6] Reimers J R, Biczysko M, Bruce D, et al. 2016 *BBA-Biomembranes* **1857** 1627
- [7] Huang K 1951 *Nature* **167** 779
- [8] Pines D, Bohm D 1952 *Phys. Rev.* **85** 338565
- [9] Coles D, Flatten L C, Sydney T, Hounslow E, Saikin S K, Aspuru-Guzik A, Vedral V, Tang J K-H, Taylor R A, Smith J M, Lidzey D G 2017 *Small* **13** 1701777
- [10] Coles D M, Yang Y S, Wang Y Y, Grant R T, Taylor R A, Saikin S K, Aspuru-Guzik A, Lidzey D G, Tang J K H, Smith J M 2014 *Nat. Commun.* **5** 5561
- [11] Deng H, Weihs G, Santori C, Bloch J, Yamamoto Y 2002 *Science* **298** 199
- [12] Kasprzak J, Richard M, Kundermann S, et al. 2006 *Nature* **443** 409
- [13] Lerario G, Fieramosca A, Barachati F, Ballarini D, Daskalakis K S, Dominici L, De Giorgi M, Maier S A, Gigli G, Kéna-Cohen S, Sanvitto D 2017 *Nat. Phys.* **13** 837
- [14] Chen P Z, Weng Y X, Niu L Y, Chen Y Z, Wu L Z, Tung C H, Yang Q Z 2016 *Angew. Chem. Int. Edit.* **55** 2759
- [15] Strümpfer J, Sener M, Schulten K 2012 *J. Phys. Chem. Lett.* **3** 536
- [16] Zhu S G, Xu C F, Wang J Y, Zhang T F, Chang Z Y, Qin Y M 2016 *Biochemistry* (Fourth edition) (Beijing: Higher Education Press) pp175–196 (in Chinese) [朱圣庚, 徐长法, 王镜岩, 张庭芳, 昌增益, 秦咏梅 2016 生物化学 (第四版)(北京: 高等教育出版社) 第175—196页]
- [17] Staehelin L A 2003 *Photosynth. Res.* **76** 185
- [18] Murray J W, Duncan J, Barber J 2006 *Trends Plant Sci.* **11** 152
- [19] Overmann J 2001 *Archaea and the Deeply Branching and Phototrophic Bacteria* (Berlin: Springer) p601
- [20] Wahlund T M, Woese C R, Castenholz R W, Madigan M T 1991 *Arch. Microbiol.* **156** 81
- [21] Oostergetel G T, van Amerongen H, Boekema E J 2010 *Photosynth. Res.* **104** 245
- [22] Krasnok A E, Slobozhanyuk A P, Simovski C R, Tretyakov S A, Poddubny A N, Miroshnichenko A E, Kivshar Y S, Belov P A 2015 *Sci. Rep. UK.* **5** 1
- [23] Mustárdy L, Buttle K, Steinbach G, Garab G 2008 *The Plant Cell* **20** 2552
- [24] Kirchhoff H, Tremmel I, Haase W, Kubitscheck U 2004 *Biochemistry-US* **43** 9204
- [25] Oviedo M B, Sanchez C G 2011 *J. Phys. Chem. A* **115** 12280
- [26] Brüggemann B, Sznee K, Novoderezhkin V, van Grondelle R, May V 2004 *J. Phys. Chem. B* **108** 13536
- [27] Kühlbrandt W, Wang D N 1991 *Nature* **350** 130
- [28] Hankamer B, Barber J, Boekema E J 1997 *Annu. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.* **48** 641
- [29] Nield J, Orlova E V, Morris E P, Gowen B, van Heel M, Barber J 2000 *Nat. Struct. Biol.* **7** 44
- [30] Bassi R, Hyer-Hansen G, Barbato R, Giacometti G M, Simpson D J 1987 *J. Biol. Chem.* **262** 13333
- [31] Mimuro M, Nozawa T, Tamai N, Shimada K, Yamazaki L, Lin S, Knox R S, Wittmershaus B P, Brune D C, Blankenship R E 1989 *J. Phys. Chem.* **93** 7503
- [32] Orf G S, Blankenship R E 2013 *Photosynth. Res.* **116** 315
- [33] Günther L M, Jendryny M, Bloemsma E A, Tank M, Oostergetel G T, Bryant D A, Knoester J, Kohler J 2016 *J. Phys. Chem. B* **120** 5367
- [34] Lavergne J 2006 *BBA-Biomembranes* **1757** 1453
- [35] Sahoo P C, Pant D, Kumar M, Puri S K, Ramakumar S S V 2020 *Trends. Biotechnol.* **38** 1245
- [36] Song B, Shu Y S 2020 *Nano Res.* **13** 38

Energy transfer in photosynthesis mediated by resonant confinement of exciton-polariton^{*}

Yang Xu-Yun Chen Yong-Cong[†] Lu Wen-Bin Zhu Xiao-Mei Ao Ping[‡]*(Shanghai Center for Quantitative Life Sciences, Physics Department, Shanghai University, Shanghai 200444, China)*

(Received 15 July 2022; revised manuscript received 15 August 2022)

Abstract

The ultra efficiency of energy transfer in photosynthesis has important biological significance. The underlying mechanism of energy transfer has never stopped being explored. Possible roles of quantum mechanics behind the natural phenomenon lead to many explorations in the field. Yet conventional mechanisms based on Förster resonance energy transfer or localized quantum coherence effects face certain challenges in explaining the unusual efficiency. We hereby bring up the attention of the dual properties of wave and particle of quantum mechanics into this context. In a previous research, we attributed the success of a similar efficiency in an artificial photosynthesis experiment to a mechanism mediated by resonant confinement of exciton-polariton. This paper extends the work to biological photosynthesis in higher plants and green sulfur bacteria. We explore specifically whether the exciton-polaritons of light-harvesting pigments, constrained by the optical cavity resonance, can act as intermediate states to mediate energy transfer. Namely, the pigments give a full play to their dual roles, receiving sunlight in the form of particle-like excitons, and rapidly transferring them to the reaction centers in the form of wave-like polaritons for maximal energy utilization. Taking realistic structure and data into account and based on approximate theoretical models, our quantitative estimate shows that such a mechanism is indeed capable of explaining at least partly the efficiency of photosynthesis. With comprehensive discussion, many deficits in the theoretical modeling can be reasonably reduced. Thus the conclusion may be further strengthened by realistic situations. Meanwhile, the underlying approach may also be extended to e.g. photovoltaic applications and neural signal transmissions, offering similar mechanisms for other energy transfer processes.

Keywords: photosynthesis, exciton-polariton, higher plants, green sulfur bacteria**PACS:** 42.50.Ct, 42.50.Pq, 71.36.+c, 92.20.ch**DOI:** 10.7498/aps.71.20221412

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 16Z103060007).

[†] Corresponding author. E-mail: chenyongcong@shu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: aoping@sjtu.edu.cn



激子极化子共振束缚介导的光合作用能量传输

杨旭云 陈永聪 芦文斌 朱晓梅 敖平

Energy transfer in photosynthesis mediated by resonant confinement of exciton-polariton

Yang Xu-Yun Chen Yong-Cong Lu Wen-Bin Zhu Xiao-Mei Ao Ping

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 234202 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20221412

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221412>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

光合作用多色素捕光模型中光激发对能量传输的影响

Influence of the light excitation on energy transfer in a multi-pigments light-harvesting model of photosynthesis

物理学报. 2022, 71(10): 104203 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211960>

旋转二维激子极化激元凝聚涡旋叠加态的动力学特性

Rotational dynamics characteristics of planar superimposed vortices of exciton polariton condensates

物理学报. 2020, 69(23): 230303 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200697>

弱耦合近似下激子-激子湮灭动力学研究

Theoretical study of exciton-exciton annihilation dynamics in the approximation of weak coupling

物理学报. 2021, 70(22): 227302 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211242>

环形泵浦激发下微腔激子极化激元的涡旋叠加态演化分析

Analysis for vortex superposition state evolution of microcavity exciton polariton excited by ring-shaped pump

物理学报. 2021, 70(24): 240304 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210971>

基于超表面的Tamm等离子激元与激子的强耦合作用

Strong coupling between metasurface based Tamm plasmon microcavity and exciton

物理学报. 2020, 69(1): 010201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191225>

II-VI族稀磁半导体微纳结构中的激子磁极化子及其发光

Excitonic magnetic polarons and their luminescence in II-VI diluted magnetic semiconductor micro-nanostructures

物理学报. 2019, 68(1): 017101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181211>