

生物物理学

量子生物学再探

曹建书¹, Richard J. Cogdell², David F. Coker³, 段宏光^{4,5,6},
Jürgen Hauer⁷, Ulrich Kleinekathöfer⁸, Thomas L. C. Jansen⁹, Tomáš Mančal¹⁰,
R. J. Dwayne Miller^{4,6,11*}, Jennifer P. Ogilvie¹², Valentyn I. Prokhorenko⁴, Thomas Renger¹³,
陈浩祥¹⁴, Roel Tempelaar^{15†}, Michael Thorwart^{5,6}, Erling Thyrhaug⁷,
Sebastian Westenhoff¹⁶, Donatas Zigmantas¹⁷

光合作用是一个高度优化的过程，我们可以从中学到有关自然界运作原理的宝贵经验。它的主要步骤涉及在效率上接近理论量子极限的能量传输。最近，广泛的研究受到了这样一个假设的推动，即自然界利用量子相干来指导能量传输。这一研究成果是量子生物学领域的基石，它基于对光复合物的二维电子光谱中小振幅振荡的解释。本综述讨论了最近重新审视这些观点的研究工作，并证明了激子间相干寿命过短，在光合作用的能量传输中没有任何功能意义。相反，观察到的长寿命相干源于飞秒光谱中普遍观察到的脉冲激发振动。这些努力共同促进了对耗散量子方面的更详细理解。自然界并不试图避免耗散，而是通过激子与环境相互作用的工程来利用它，从而实现高效的能量流动。

介绍

在过去的十年中，量子生物学领域的活动大幅增加，对视觉和光合作用等现象的详细研究不断进行（1, 2）。原则上，复杂生物系统中量子效应的研究可以追溯到量子力学的早期年代（3）；然而，直到最近，它才真正成为可以进行科学测试的概念的核心。虽然整体讨论具有广泛的影响，但在本综述中，我们将重点关注争论最容易进行直接实验验证的子领域——光合作用的光捕获。

量子生物学再探

虽然在解释这些微弱信号方面已经付出了很大努力，但总体争论引发了一些重要的普遍性问题（6）。生物学中的独特“量子”是什么？哪些“非平凡的量子效应”可以被视为可观测的生物现象的起源？

虽然回答这些问题在刺激实验和理论工作方面非常有成效，但似乎将光合作用的讨论从实际的生物功能中移开了。特别是对相干性的强调导致了对自然光合作用的扭曲看法。我们在最近的讨论中确定了两个基本假设：首先，在专业和非专业文献中都认为相干性和量子性是等价的术语，并且对光合作用至关重要（有关进一步讨论，请参见“理论考虑：相干性和量子性”部分）。其次，对飞秒级动力学的狭窄关注使人们忽视了光合作用主要受到几十皮秒时间尺度上的过程的控制（7-9）。因此，效率瓶颈不在亚皮秒级蛋白质内部弛豫，而是在数量级较慢的过程中，例如复合能量转移和随后在反应中心处的电子转移步骤，如下面的“光合系统中的集体激发和能量迁移”部分所讨论的（10, 11）。

虽然保持速率限制过程至关重要，但本综述的主要目标是对光合作用中量子相干的持久性和作用进行批判性评估。

更一般地说，我们相信从量子化的分子起源中深入理解生物学的本质经典世界是非常重要的。然而，为了在这个跨学科领域中共同取得进展，我们发现

版权所有 © 2020
作者，部分权利保留；独家许可美国科学促进协会。对原始的美国政府作品没有要求。分发给在创意共享署名非商业许可证4.0 (CC BY-NC)。

在几个色素-蛋白复合物 (PPC) 的飞秒多维光谱学中，我们发现了被广泛认为是光合作用中非平凡量子效应的实验特征：振荡信号、“量子相干”的光谱特征。这些信号，或者更确切地说，它们的解释与系统的“量子性”之间的直接联系（4），引起了巨大的关注，其中很大一部分来自光合作用光捕获的科学家之外的人士（5）。

¹麻省理工学院化学系，马萨诸塞州剑桥市马萨诸塞大道77号，美国。²分子、细胞和系统生物学研究所，格拉斯哥大学医学、兽医和生命科学学院，格拉斯哥G12 8QQ，英国。³波士顿大学化学系，波士顿大道590号，美国。⁴物质结构和动力学的原子分辨动力学部，马克斯普朗克物质结构和动力学研究所，汉堡22761，德国。⁵汉堡大学理论物理学研究所，汉堡20355，德国。⁶汉堡超快成像中心，汉堡大学，汉堡22761，德国。⁷慕尼黑工业大学，动态光谱学，化学学院，利希登贝格街4号，德国，奥地利维也纳技术大学光子学研究所，维也纳1040，奥地利。⁸不来梅雅各布大学物理和地球科学系，不来梅28759，德国。⁹格罗宁根大学先进材料研究所，格罗宁根9747 AG，荷兰。¹⁰查尔斯大学数学和物理学院，布拉格2区Ke Karlovu 5号，捷克共和国。¹¹多伦多大学化学和物理系，多伦多，安大略省M5S 3H6，加拿大。¹²密歇根大学物理系，安娜堡，密歇根州48108，美国。¹³理论物理学研究所，理论生物物理学系，约翰内斯·开普勒大学林茨，奥尔滕贝格街69号，林茨4040，奥地利。¹⁴物理和数学科学学院化学和生物化学分部，南洋理工大学，南洋连路21号，新加坡637371，新加坡。¹⁵哥伦比亚大学化学系，纽约百老汇3000号，纽约州10027，美国。¹⁶哥德堡大学化学与分子生物学系，哥德堡40530，瑞典。¹⁷化学物理学，卢恩大学，卢恩22100，瑞典。

*通讯作者。电子邮件：dwayne.miller@mpsd.mpg.de

†现在地址：西北大学化学系，2145 Sheridan Road, Evanston, IL 60208, 美国。

我们认为，拥有明确定义的术语和透明的定义基本概念非常重要。在这方面，我们概述了我们认为是最有用的光激发和能量迁移的图像，如PPCs中的多色素系统。我们将然后在超快光谱学的分子系统中澄清“相干性”和“量子性”的术语，同时提出对这些术语透明使用的建议。根据这些定义[也见(6)]，我们分析了PPCs中关于相干性的最新研究。尽管我们相信我们在这里的观察可以推广到广泛的PPCs范围，但我们特别关注Fenna-Matthews-Olson (FMO) 蛋白质，这是一种来自绿硫细菌的光合作用复合物，在量子生物学中起到了示范作用。

光合作用中的集体激发和能量迁移

本质上，光合天线是由色素组成的集合体，如(细菌)叶绿素和类胡萝卜素，通常由蛋白质支架紧密地保持在一起。色素之间的耦合导致跃迁能量和振子强度的重新分布，并且在与光相互作用时，色素不能再作为独立的单元。由于色素之间的相关性，习惯上用集体激发来描述PPCs中的传输，当振动-电子混合较弱时，称为“激子”，其波函数取决于耦合的具体情况，但通常延伸到一个以上的色素(12)。

虽然PPCs的光谱可观测量可以在任何量子力学状态的基础上计算，例如使用单个色素(位点基础)或其他方式，但激子描述是可取的，因为激子代表系统的稳定本征态。观察到的信号来自这些状态，例如在光吸收光谱中观察到的信号，它们与孤立色素相关的信号明显不同。

在图1中，我们描述了色素能量调谐及其耦合如何形成弥散激子，其空间结构用于引导FMO复合物中的能量转移。

最近，借助二维电子光谱学(2DES)(14)，我们完全绘制了这种激子能级之间的转移。更具体地说，与蛋白质和溶剂环境的静电相互作用调节局部色素激发能量(称为位点能量)(15–18)，并且这些能量变化的局部态之间的相互作用导致激子态的阶梯，其中高能态定位于周边天线复合物，而低能态激子靠近光合反应中心(19–21)。蛋白质和溶剂环境不仅调节集体激发的能量，还起到热浴的重要作用，可以将多余的能量耗散(21–25)对于激子态之间的快速高效能量转移至关重要。

我们必须强调这里的温暖、湿润和无序的色素环境与强耦合高度有序的固态系统中的情况迥然不同，在那里激发可以在整个晶体中被定域。色素间的耦合强度通常与与环境(溶液)的相互作用具有相同的数量级，这与静态失调相结合，导致激发在强耦合天线复合物中定域在少数色素上的倾向(例如，LH1和LH2的三到五个色素的顺序)(26, 27)。

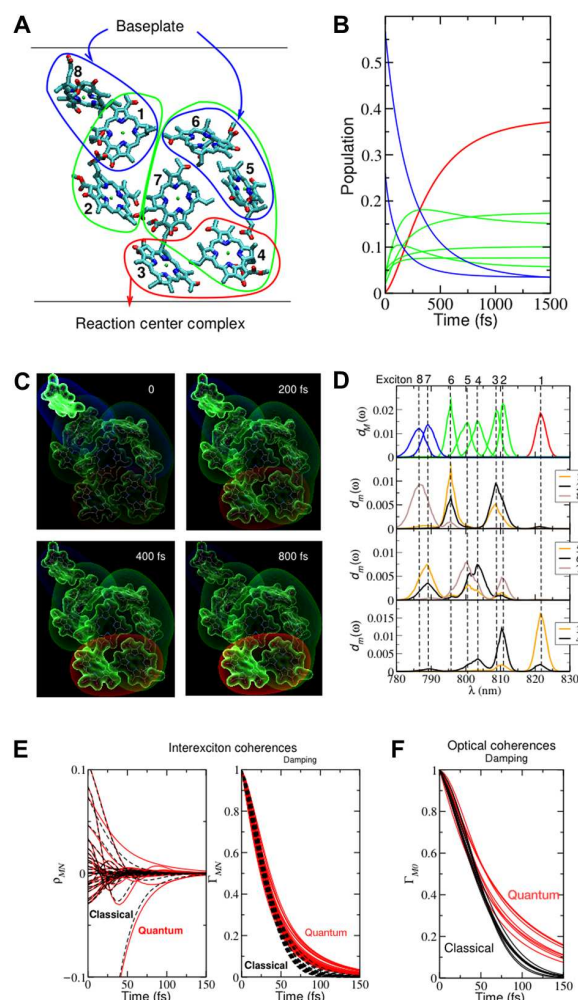


图1. 激发能量传递和FMO蛋白中相干的衰减。

(A) 绿硫细菌FMO蛋白中的激发能量传递示意图。三聚FMO蛋白的单体亚单位中的八个BChl *a*色素的方向如图所示。激发能量从顶部的基板进入，并传递到底部的反应中心复合物。色素的蓝色、绿色和红色环境分别表示高能、中能和低能的激子态，这些激子态由(D)中详细分析的相应色素贡献。(B) 时间相关的激子态的占据率[与(A)中的颜色代码相同]，假设初始状态是通过无相干的激子传递从基板创建的(第S5节)。(C) 时间相关的局部激发态的占据率，通过相应地照亮色素在四个不同的时间点进行说明。此外，激子态被包括在色素的环境中，根据这些态的占据率出现和消失(在B中)。(D) 使用激子态密度 $d_m(\omega)$ ，方程S20，对不同激子态的空间范围进行分析，顶部显示相同的颜色代码用于不同的激子态，如(A)至(D)中所示，以及激子态色素分布函数 $d_m(\omega)$ ，方程S21，在下面的三个部分中显示。

(E) 互激子相干性(左侧)及其阻尼函数(右侧)。

(F) 光相干性的阻尼函数。在(E)和(F)中，相干性是通过假设在时间零处进行了一个 δ 脉冲激发来引发的，并且核运动的量子力学处理(红线；方程S26、S27、S30和S31)与经典处理进行了比较；参见方程S33、S34和S37，黑线。这些计算以及种群转移的计算(B和C)均在室温(300 K)下进行。图S4、S6和S8的下部显示了核运动经典处理得到的种群转移，其无法正确热化。在补充材料中提供了两个展示空间能量传递的视频，就像(C)中一样。

理论考虑：相干性和量子性

在最近的文献中，对能量传递的量子性进行了广泛讨论，并且讨论了其对光合作用过程的稳定性或效率的重要性，例如。越来越常见的是将相干性与“非平凡”的量子效应进行等同看待。然而，相干性并不完全是量子的，而且也是经典系统的一个众所周知的特性，例如，钟摆的运动或电磁波的传播（28，29），其中保持着明确定义的相位关系。

由于相干性的存在本身并不意味着量子性，因此在讨论“量子相干能量传输”时，需要进行具体说明（6）。然而，术语“相干性”的确切含义通常含糊不清，导致很难确定正在讨论的基本物理现象。为了清晰起见，我们在以下内容中提供了在超快光谱学中描述可观测量的相干性的功能定义（6）。有趣的是，关于相干性、“相关性”和“分子间耦合”之间的关系和微妙差异的问题，以及如何处理与环境耦合的量子子系统的平衡问题（见下文），在几十年前的核磁共振发展中也有详细讨论，当时考虑的是溶液中相距微米或毫米的分子上自旋的相干叠加（30，31）。此外，已经澄清了在低温下，经典热浴不会导致适当的热化（30，31）。

从技术上讲，相干性一词用于表示任何密度矩阵中的非对角线元素。然而，由于这些非对角线矩阵元素的物理意义完全取决于基底的选择（例如，位点基底或激子基底），我们认为这个一般定义过于宽泛而无用。因此，在这里，我们更倾向于使用更加严格的术语，这基本上对应于最近超快光谱学文献中的常用术语。

这个术语定义的问题在实验和理论界之间的交流困难中得到了很好的说明。具体而言，我们指的是当相干性被引入为局部色素态基底中密度矩阵的非对角线元素时所产生的困难。这些相干性在理论模拟中以位点基底中的振荡形式“出现”（图S5展示了位点基底相干性的强阻尼振荡的例子）；然而，物理解释仅仅是系统中的激发在空间上有一定程度的非局域化（6，32）。当考虑激子的空间关系和局域化程度时，这些信息是有用的。然而，只有在能够选择性地光激发耦合系统中的孤立色素时，这些相干性才会产生与时间有关的（振荡的）光谱信号。虽然精心调节激光脉冲的幅度和相位可以使得（对于少数系统）实现所需的系统本征态的线性叠加，但这种方法显然局限于高度专门化的实验室环境。

我们找到了一个更有用的相干性定义，并且与最近实验文献中该术语的含义最接近，即在系统本征态基底中密度矩阵的非对角元素（即在没有振动混合的情况下对应于激发基底）。这些元素的物理解释是分子系统（光诱导）状态与系统的不同本征态（例如激子）的线性叠加程度的度量。

当这些叠加态被短脉冲激发时，它们是非稳态的，在时间上演化为阻尼振荡，其频率对应于所涉及本征态之间的能量差。

在动力学的背景下，进一步区分是有用的：我们将基态和激发态的特定叠加称为光学相干。光学相干的演化决定了吸收光谱的跃迁频率和均匀线宽。在光学2D实验中，它出现在相干时间 t_1 和 t_3 （详见图2和图3）。光学相干提供了与电子相干相关的系统-浴相互作用的信息，但与能量传递没有简单的关系，能量传递在位基中是一个有意义的概念。

然而，两者并不完全无关，正如我们下面的分析估计所示。

被解释为与能量传递直接相关的相干性对应于不同激发态的叠加。这些超级-位置是非稳态的，并且在群聚时间 t_2 内发展，例如，在瞬态吸收实验中，在泵浦和探测脉冲之间。虽然可以使用适当的光脉冲在任意一组系统本征-态（例如，激子和振动物子）之间产生叠加，但是在能量传递的背景下，激子态的叠加被认为是重要的。

在文献中，这些被称为电子或激子相干性。在这里，我们将这些特定的相干性称为相互-激子相干性。正如光相干性一样，它们随着涉及系统本征态之间的能量差异的阻尼振荡而演变。

包括与浴相互作用的强度、激子波函数重叠以及涉及态的寿命在内的多种因素决定了这些相互-激子相干性的退相时间。由于与浴的耦合强度影响光学和相互激子相干性的退相，快速衰减的光学相干性（观察到的宽均匀线型）也表明快速的相互激子相干性衰减。建立这种联系的具体关系取决于激子局域化程度和浴动力学，并在下面详细说明。

上面的简要总结提供了我们认为的在超快速光谱学研究中使用的相干性的实用和有用的定义。请注意，这些观察结果对经典和量子表示都有效，并且PPCs中相干性与经典振子的关联结果非常准确（见下文）。然而，问题仍然存在：我们在生物学中找到了什么量子性？显然，在原子尺度上，世界由物质的波动性质所统治。生物学的经典可观测量只是从这个“真实”的量子实际中推导出的概念（33）。但是，在生物系统的经典宏观世界中，仍然存在着真正的量子效应，其中大部分量子力学的“奇怪性”被抹去了吗？

通过简化复杂的计算并发展分析理论，可以回答这个问题，以提供对问题的量子 and 经典方面的物理洞察。这种方法需要通过引入经典或半经典处理来对量子复杂性进行受控逼近，以保留现实的基本基础。然后，可以使用这些近似方法来回答什么量子特性对于解释特定现象是必要的。

一种有用的方法将完整问题的自由度划分为感兴趣系统的自由度和描述其周围环境或溶液中的其余自由度。后者通常

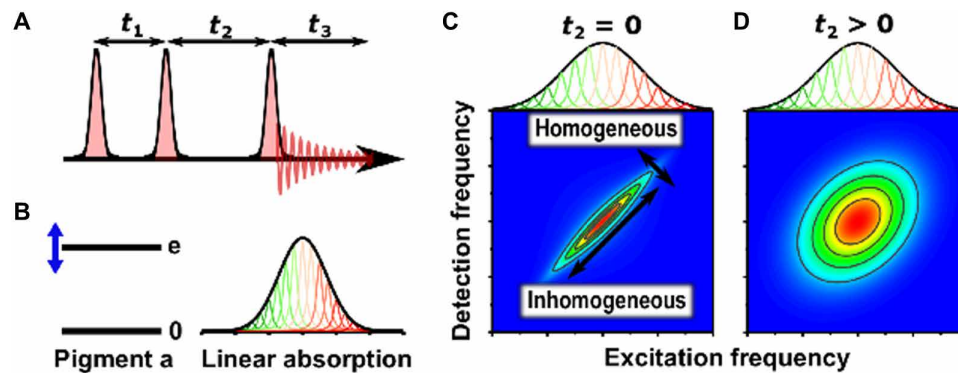


图2. 什么是2D光谱? (A) 在2DES (14)中, 三个激光脉冲序列与样品相互作用, 导致发射信号随着三个时间延迟的变化而记录。对于给定的“群体时间” t_2 , 信号相对于 t_1 和 t_3 延迟的傅里叶变换提供了2D光谱的相应激发和检测频率轴。(B) 光合色素的能级的简单量子双能级模型, 导致不均匀宽度的吸收光谱。在光合复合物中, 蛋白质环境调节电子能隙, 集合测量中蛋白质之间的小构象差异导致能隙的偏移, 从而增宽吸收光谱的固有均匀宽度。(C) 在 $t_2=0$ 时记录的2D光谱将均匀和不均匀增宽分开, 分别表现为反对角线和对角线的宽度。(D) 在较晚的时间 ($t_2>0$) 中, 色素和蛋白质环境之间的动态相互作用导致能隙波动, 增宽了反对角线宽度, 这个过程被称为光谱扩散。2D光谱包含系统的吸收和折射响应; 然而, 通常只呈现2D光谱的实部, 对应于吸收部分。

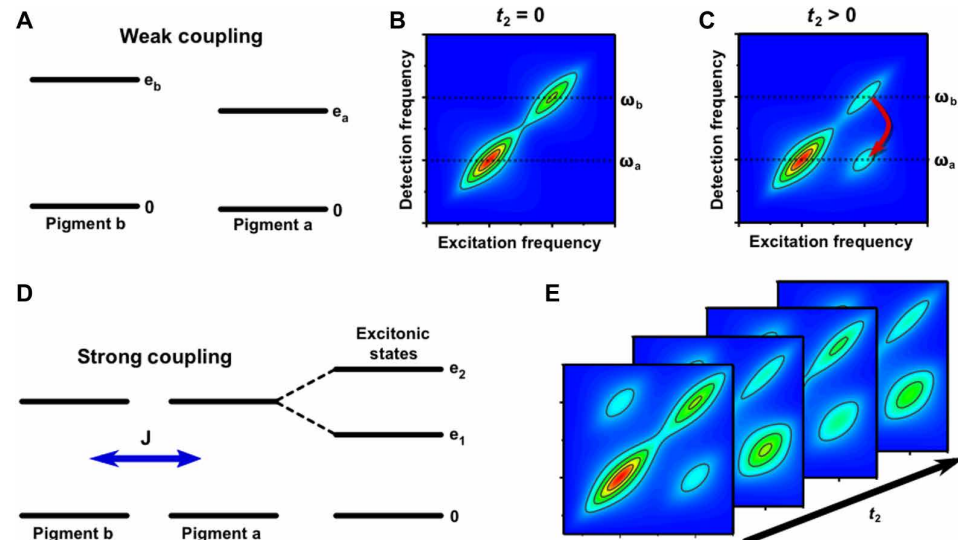


图3. 我们可以从2D光谱中学到什么? 2D光谱包含有关电子结构和动力学的丰富信息 (14)。光合作用复合物包含由蛋白质支架固定的吸光色素, 该支架控制它们的相对距离和方向, 从而确定它们的耦合。在 (A) 中, 我们考虑了两个弱耦合的色素a和b的常见情况。(B) 在 $t_2=0$ 时, 2D光谱显示出沿对角线的峰值, 揭示了与色素a和b吸收相应的在均匀展宽的峰值 ω_a 和 ω_b 。(C) 在稍后的时间里, 如果色素a和b在空间上足够接近并且有利的方向, 则能量传递可能发生在它们之间, 更有可能能量从色素b的较高能态“下坡”流向色素a。能量传递过程导致2D光谱中形成交叉峰。随着群体时间 t_2 的变化记录2D光谱, 可以绘制能量传递路径和时间尺度。在 (D) 中, 我们考虑了两个强耦合的光合色素的情况。强耦合混合了单个色素的能级, 导致激子在耦合的色素之间被离域化。激子之间的激发耦合通过 $t_2=0$ 的交叉峰在相关光谱中显示出来。除了两个激子态之间的群体弛豫, 即交叉峰的增长, 相干性还表现为 t_2 依赖的振荡, 如 (E) 所示。振荡信号在2D图上的分布可以为我们提供有关相干性的物理起源的重要见解, 如图4所讨论。

由蛋白质支架和溶剂组成, 它们承载整个复合物。对于这些子系统, 混合不同类型的模型已有很长的历史, 包括经典的 (34)、准经典的 (35)、半经典的 (36–39) 和完全量子力学的 (40–45) 描述。特别是在环境对系统的光谱、激发后的弛豫和耗散等动力学的影响方面, 这种映射甚至可以。

可以精确地制作 (37, 48)。在光合作用的背景下, 已经明显地发现电子激发可以完全用经典模型来描述 (49), 相干和非相干的区域对于量子 and 经典描述它们的动力学来说是共同的 (50)。此外, 已经证明 (29, 47, 51) PPCs 中的激子可以被视为一组经典振子, 因此即使在这里, 生物学的严格量子性质也被隐藏起来。

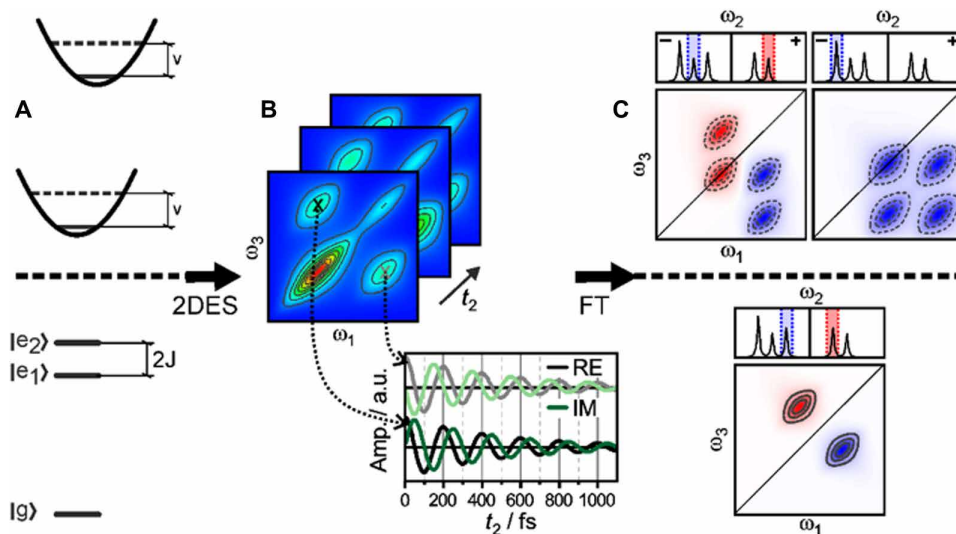


图4。将量子生物学归因于物理过程。不同物理起源的相干性（振动或激子）在所谓的振荡图中呈现出不同的特征模式。这些信号的特征，如频率、泵浦依赖性和检测依赖性，至少在理想化的系统中提供了独特的标识符。将这些系统的复杂信号与模型系统进行比较非常有帮助。在（A）中，简单而有用的模型系统是位移振子（顶部），具有基态和激发态振动，以及激子二聚体（底部），其中色素之间的耦合引起了激发态的分裂。

（B）即使这些简单模型可能在特定光谱坐标处以信号振幅的量子比特（QBs）的形式表现出几乎无法区分的2D光谱。

当沿着群体时间 t_2 跟踪这些节拍时，可以观察到实部（RE；吸收）和虚部（IM；色散）的周期调制的信号（黑色/灰色和绿色/浅绿色）。a.u.，任意单位。（C）成功将振荡信号分配给物理现象需要对整个2D图中的节拍进行同时分析，经过复杂傅里叶变换（FT）后得到振荡图。当分别为重相（光子回波）和非重相应检索这些振荡图时，它们最具洞察力。我们在这里勾勒出一个具有三个紧密但可区分的相干性的系统的重相数据：一个激发态振动波包（左上），一个拉曼活性基态振动模式（右上）和一个激子相干性（底部）。这些振荡图显示出独特的模式，可以明确识别相干性。

在上述关于混合量子经典描述动力学的限定条件下，量子描述对于描述热浴动力学是最有用的，并且对于系统与热浴之间的耦合也是如此（29, 52）。

为了捕捉相关的动力学，我们构建了最简单的方法，该方法提供了一个关于系统与经典动力学模型相互作用的近似量子动力学描述的解析理论（在补充材料中概述）。

这种方法给出了一个解析结果，我们将用它来进行说明性的目的。这个量子系统/经典热浴动力学描述的关键观察是它无法捕捉系统的热化过程（29, 52–54）。简单来说，在一个电子行为由量子力学的基本方程控制，核由经典物理学控制的世界中，不会有优先的“下坡”能量流动，这严重影响了这些复合物的宏观功能（图S4、S6和S8）。通过与热浴模式的耦合，这种弛豫过程最终导致激发能量的定向传输（图1，A和C），这是这些光合作用复合物的核心功能。与激子态的能级分布不同，不能正确热化，激子之间的相干性可以很好地用核运动的经典描述来描述（图1E）。

无论是混合量子经典描述还是完全量子描述都认同，在室温下，相互激子相干的退相干通常导致少于100飞秒的衰减时间。这比相互复合能量转移时间短得多，因此不能起到任何功能性作用。

由于相互激子相干的短寿命是本综述的重点，在接下来的内容中，我们提供其理论基础

以及与上述考虑相关的可能的功能性影响，通过适当处理与浴相互作用。上述完全量子力学和混合量子经典阻尼相互激子相干的良好一致性，使我们能够使用简单的混合量子经典表达式，在补充材料（第S4和S6节）中推导出，可可靠地捕捉到一般行为。

在这个经典环境极限下，并在Frenkel激子模型内，相互激子相干 ρ_{MN} 的衰减在第 M 和第 N 激子态之间给出为 $\Gamma_{MN}(t) = \exp(-(\tau_M^{-1} + \tau_N^{-1})t) \exp(-\kappa_{MN} \frac{E_A k_B T}{\hbar^2} t^2)$ ，其中第一个因子包含退相干常数 τ_M 和 τ_N ，它们等于激子态 $|M\rangle$ 和 $|N\rangle$ 的寿命的两倍，这由激子弛豫（方程S18）确定。在第二个因子中，称为纯退相干， E_A 是色素局域跃迁能量波动的重整化能量，而 $\kappa_{MN} = \sum (|c_{mM}^{(M)}|^2 - |c_{mN}^{(N)}|^2)^2$ 包含概率 $|c_{mM}^{(M)}|^2$ 和 $|c_{mN}^{(N)}|^2$ ，表示第 m 个色素被激发到激子态 $|M\rangle$ 和 $|N\rangle$ 。逆 κ_{MN} 的倒数是激子能量波动的内在相关性的度量。对于任意两个以完全相同方式在相同的色素上局域化的激发态， κ_{MN} 变为零，相关性是完美的。对于光学相干 ρ_{M0} （0表示全局基态），阻尼函数简化为 $\Gamma_{M0}(t) = \exp(-t/\tau_M) \exp(-\frac{E_A}{\hbar^2} \lambda_{k_B} t^2)$ ，

其中逆参与比率 $\Lambda_M = \sum |c_{mM}^{(M)}|^4$ 量化了 M 激子态的非局域化。在局域化电子态的极限情况下，我们有 $\Lambda_M = 1$ 和 $\kappa_{MN} = 2$ ，没有寿命退相干（ $\tau_M^{-1} = 0$ ；参见方程式S18，因为激发态之间的空间重叠为零）。在这种情况下，激子之间的相干性比光学相干性衰减得更快。对于完全非局域化的激发态， κ_{MN} 变为零，我们有 $\Lambda_M = 1/N_p$ ，其中

色素 N_p 。因此，纯相位弛豫不会影响激子间的相干，而对光学相干的影响被抑制。

在这种情况下，寿命相位弛豫很可能会主导两种相干的弛豫，尤其是在激子态强空间重叠的情况下 (eq. S19)。如果是这样的话，对于离域态（以及弗伦克尔激子模型内部）的激子间相干的衰减速度也会比光学相干更快。我们注意到这些论证依赖于几个近似，尤其是一个分立近似（在图S2中对FMO复合物进行了证明），我们在这里使用它来说明相干寿命的核心问题。为了更准确地描述现实，可能需要使用更精细和数值精确的工具（42，55–58）。此外，还可以基于能流算符应用替代的量子性指标（42）。

对于FMO蛋白质，计算得到的相干时间在50到75飞秒之间，比激子态的寿命明显短（图1，E和F），显示出纯相干过程的主导性。这个结果反映了激发态的部分局域化和它们在该系统中的适度空间重叠（图1D）。

考虑到预期的极快的退相干，适合考虑一种超越激子的空间重叠的替代机制，这种机制可以导致长寿命的激子间相干：不同色素的位能波动的相关性。这种相关性在上述理论考虑中没有被包括在内。许多研究主张这种“环境保护激子相干”作为2D光谱中长寿命振荡的来源（59–61）。然而，没有基于量子力学/分子力学的动力学研究能够确定FMO蛋白质中位能波动的相关性（22，25）。在FMO光谱密度的正常模式分析中，发现了相关性，但只在非常低的振动频率下（23）。计算发现，这些相关性对激子态的占据几乎没有影响。此外，虽然人为引入这些相关性可以保护激子间相干的高频成分，但同时也会显著阻碍激子弛豫和激发能量的空间传递。因此，必须得出结论，允许长寿命激子间相干的位能波动相关性对光合作用功能是有利的（23）。关于在自然激发条件下（即阳光下）是否真的产生了相干性仍然是一个激烈争论的话题（62–64），一些研究否定了在阳光下产生相干性的想法（62，63），而其他研究则遵循了早期的建议，将阳光表示为一系列超短脉冲（65）。我们想指出，在一个世俗近似中（对于FMO蛋白质是合理的；参见附图S2），激子间相干的演化与占据的演化是独立的，显然排除了这些相干性的直接功能影响。

从结构角度来看，FMO蛋白质中的非均匀电荷分布一方面导致色素的不同位点能量，另一方面产生不同的局部激子-振动耦合常数，抑制了位点能量波动的相关性。第一个效应用于将激发能量引导到反应中心，第二个效应导致激子的多余能量有效耗散。

这两种现象都导致飞秒光谱实验中间激子相干的快速衰减。由于蛋白质环境通过电荷调节位点能量的方式被许多光合作用的光合色素复合物所使用，例如高等植物的光合色素复合物（9，66），我们认为上述对FMO蛋白质的机制是相当普遍的。

接下来，我们将研究相干如何在实验光谱中表现出来——特定光谱区域的振荡特征，并对这些实验可观测在代表性FMO情况下的解释进行批判性评估。我们将指出，将这些振荡解释为激子态的叠加（而不是振动）是错误的，并且需要根据几个实验和理论研究进行修订（39，67–69）。

实验考虑：超快光谱中的相干性

在实验中研究非稳态相干性时，了解这些相干性如何被激发是很重要的，它们以振荡信号的形式出现，这里称为“量子拍”（QBs）。

从根本上讲，观察到量子拍需要激光频谱足够宽，以覆盖所有参与相干性的态的跃迁，换句话说，激光必须包含所有参与振荡器的共振频率。此外，激光脉冲必须等于或短于量子拍的周期，以提供所需的时间分辨率。由于激光激发会产生具有允许的跃迁偶极矩的任何态的叠加，因此必须小心区分与激子相关的相干性。例如，如果激光频谱覆盖了基态或激发态中的两个态的振动进程中的两个态，那么诱导信号是由分子中一个核模式的协同运动引起的，即观察到振动相干性。相反，在两个电子（或激子）态的情况下，将引发一个明确定义的相位关系-电子（或激子间）相干性（70）。在这些极限情况之间，出现了具有混合振动-电子特性的态的叠加的一般情况，这定义了振电子相干性-这是一个目前引起重要关注的领域（71）。由于电子（72）和纯粹振动相干性（73–75）以周期性振荡的形式调制超快光谱，区分它们的需求是显而易见的。正如之前讨论的（76，77），仅仅基于频率和有时相位将几个光合系统中的长寿命小振幅量子拍归因于激子间相干性是不足的。

由于无序和光谱拥挤，分配的进一步复杂性增加。2DES（见图2和3）最初是为了消除不均匀增宽，希望能够直接观察激子间耦合并完全解析能量传递途径（81，82）。然而，这一希望并没有普遍实现。多色素系统的严重光谱拥挤经常导致振荡信号的重叠，具有强烈的干涉效应引起的扭曲特征。鉴于PPCs中可能出现的各种光谱特征，即使在分辨率较高的2DES实验中，它们的分配也远非简单。

光合激子的研究

我们再次强调，对于光合系统中间激子相干或任何相干的重要性的最初论证的核心是在电子2D光谱中观察到的长寿命振荡（4）。这些被解释为起源于激子态的线性叠加，展示出几百飞秒或更长的相干时间。这被认为暗示了与能量传递动力学的联系。虽然这些实验对于量子生物学作为一个领域的发展至关重要，

重要的是要认识到，相干动力学的历史要比这种最近的兴趣爆发所暗示的要长得多。

早在1991年，Vos等人就在对紫色细菌反应中心进行低温研究时首次观察到了这种现象。

然而，在这里，作者将量子比特归因于激发态的振动波包运动。在另一项早期研究中，Chachisvilis等人也得出了类似的结论。他们在对紫色细菌的核心光合作用复合物（LH1和LH2）进行研究时，也观察到了这种现象：观察到的量子比特是由振动引起的。Savikhin等人在1997年首次观察到了贡献到PPCs信号的激子间相干。他们在19K下观察到了FMO复合物的泵浦-探测各向异性的振荡。约200飞秒的快速相干衰减与低温生物系统中激子间相干的朴素预期相吻合，并且表明在生物条件下，这种相干的衰减速度应该太快，以至于对光合作用功能的贡献不大。因此，十年后，有人报道了在相同复合物中持续时间超过600飞秒的振荡信号，并将其归因于长寿命的激子间相干。这个提议不仅意味着在当时的现实物理模型允许的情况下，退相干速度要慢得多，而且还意味着基于部分局域化激子态之间的非相干能量传递的光合作用系统极为成功的范式将不得不进行修订。在其他生物体中也报告了类似的光谱特征，即小振幅振荡，这导致人们猜测长寿命的激子间相干在自然光合作用中是普遍存在的，即自然界已经发现了一种利用量子相干来指导生物功能的设计原则。

尽管这些研究引起了对相干现象的巨大兴趣，但从实验基础来看，激子解释受到了对二维光谱的选择性视角的影响。特别是出于实际信噪比的原因，这些研究在很大程度上依赖于从仅有的非常有限的一到两个区域中提取的动力学迹线。正如我们在图4中所示，相干信号通常非常复杂且难以可靠地识别（67），这要求对整个二维数据集进行更全面的解释。在存在电子和振动态之间的振动混合的情况下（在许多光合复合物中似乎是如此），相干信号非常纠缠，而振荡图分析（图4）是不可或缺的（89）。为了概述二维光谱中量子生物学的基本框架，并为读者提供一些用于定性评估量子生物学的二维实验的基本工具，我们在图4中以两个相关模型系统的示意图形式展示了它们的分析。

实验的现状：重访FMO

在光合作用中关于量子相干性重要性的辩论中，FMO复合物再次成为焦点，因为它在量子生物学中具有典型地位。在这里，我们概述了几项对该复合物的最近研究，每项研究都得出了相同的结论：观察到的长寿命QB与激子间相干性不一致。相反，这些振荡主要表现出与能量传递过程无关的电子基态表面上的拉曼活性振动模式的特征。

Miller、Thorwart和Cogdell小组与Duan等人的合作研究（90），解决了在生物学上功能相关的时间尺度上是否可以观察到振荡信号的问题

在生物学上相关的温度下与早期主要在低温下进行的研究不同[包括一个在约4°C（277 K）的重要研究（88）]，作者发现没有低频量子比特的相干时间超过60 fs。根据在激子体系内观察到的时间尺度，这项研究表明在生理温度下，激子间的相干性不能对能量传递动力学有实质性贡献。能量传输的正确图像涉及激子态之间的非相干弛豫，能量向下由于这些激子态部分局域化，这种弛豫对应于在复合体的不同空间区域之间的跳跃，使得传输具有方向（图1）。

Scholes和Blankenship小组，Maiuri等。（91），在低温条件下得出了类似的结论。他们采用了一种依赖于激子能级之间能隙和互激子QB信号频率之间直接对应关系的方法。通过利用遗传工程改变激子结构中的能隙，预计观察到的振荡频率应该会发生变化。相比之下，作者对一系列具有截然不同激子分裂的FMO突变体进行的瞬态吸收实验的观察结果是QB频率基本上没有变化。虽然这种基于突变的方法难以作为所有光收集体的一般分析策略来实施，但对于FMO来说，它提供了明确的振动相干性证据，而不是互激子相干性。

最后，Zigmantas、Knoester和Jansen小组，Thyrhaug等。（92），利用极化控制的2DES在低温下研究了野生型FMO复合物。他们依靠模式分析（Fig. 4）来识别与特定类型的相干性相对应的QB。这种方法已经在对孤立的细菌-叶绿素a色素（93）的研究中得到验证。再次，作者得出结论，FMO蛋白中的长寿命QB主要起源于拉曼活跃的基态振动，同时还有一些来自激发态振动的贡献。虽然也发现了电子相干，但这些相干在240飞秒内完全衰减，与Savikhin等人早期工作（86）一致。请注意，通过使用极化控制光谱技术，可以在复合体中识别振动混合的激发态。

个别和集体研究表明，FMO蛋白中的长寿命QB是振动起源的，这是最广泛研究的光合色素复合体之一。因此，2007年提出的FMO蛋白中长寿命QB的解释，作为互激子相干特征，以及之后几项研究（79，80，87，88）中的解释，已被一个有根据的振动图景所取代。

光合作用能量转移和量子效应的工作范式，是基于能量梯度和空间接近的非相干激子传输，而不是相互激子相干性图像所暗示的“波动式”动力学，已经重新确立为光合作用光捕获的首选框架。这个结论是否适用于FMO复合物的一般情况？

我们相信，是的，因为可变位点能量的一般机制会自动导致激子态的部分局域化，这些位点上的空间不相关的浴液波动。相应地，在环境条件下，相互激子相干性的丧失是迅速的。其他普遍存在的自然光活性复合物，如光合作用复合物II（94）或光系统II的反应中心（95），显示出类似的快速电子退相干速率。

我们必须注意到，光合作用光捕获的世界仍然很有趣，因为最近的研究表明还有更多的内容。

当振动和电子能量间隙共振时，复杂的动力学可能会出现。这些共振导致核和电子自由度的不可分离(96, 97)，一些理论工作表明可能会影响能量传递(98)。这些共振也在光合作用反应中心中被报道(89, 99, 100)。然而，一个量子态的特性，在电子和振动部分在非常不同的时间尺度上暴露于不同的退相和弛豫通道时，会以一种非平凡的方式随时间变化，尽管最初是强振动性质的。

当后者在没有(96)或弱(101)电子退相的情况下演化时，两个耦合单体的反共振振动模式的振幅可以通过与长寿命相干电子态的强耦合而增强。然而，对于光合系统来说，快速的电子退相似乎是普遍的，它比振动周期更快地破坏了电子部分的相关性。因此，在现实条件下，反共振振动模式部分的相关性在这种短寿命电子相关性的极限下保持不受影响(102)。

在这方面，我们认为在解释振动相关的光谱特征时必须非常小心，特别是在试图将这种物理学置于生物功能的背景中时。通过二维电子光谱技术获得的丰富光谱信息应为这些复杂情况的模型提供必要的输入，而这些模型将是测试电子振动共振对光合功能的假设功能意义的重要下一步。我们希望即将进行的研究最终能够改善我们对自然引人注目的光合作用过程的理解，以及我们模仿自然在人工光能收集材料方面的最佳“思路”的能力。

结论

总之，我们重新审视了光合作用的量子方面。从基本考虑来看，过飞秒光谱实验观察到的过程的量子性和相关性之间并没有等价关系。甚至在非稳态相关性是否可以被阳光激发的非常基本的问题上仍然需要完全澄清(62–64, 103)。无论状态准备如何，动力学将由系统的耦合及其与热浴的相互作用所主导。此外，对飞秒实验中这些相关性的持久性的主张已经得到了批判性的重新评估。特别是对量子生物学中的典型系统——FM O复合物的详细分析明确显示了该系统在相关时间尺度上无法长时间保持互激子相关性，无论是在低温还是生理温度下。

相反，现在清楚地认识到，长寿命的振荡信号主要起源于电子基态上的振动模式。需要更先进的数据分析和理论处理使用真实参数化的浴来清晰地识别相关信号。对早期这些光谱特征的广泛讨论在社区中传播了十年，强调了这种需求。

主要的积极结果是改进了理论和实验方法，从而更深入地理解了生物系统中引起退相干和耗散的系统-浴相互作用。自然界并不是为了避免退相干而设计浴直接用于功能过程；这种方法几乎肯定不会稳健。自然界与其试图

避免耗散，更具体地利用它与工程位能和激子耦合一起来引导能量传输。

热力学参数在驱动生物功能中的作用已经得到了充分认识。在这里，我们看到这个原则甚至适用于光合作用中涉及的能量转移过程，这些过程发生在最快的时间尺度上。热化背后的基本物理学被用来施加方向。这个简单的概念，自然界在所有相关的时间和空间维度上都掌握得很好，真是生物学的奇迹。

方法

在激发态的表示中，应用时间局域密度矩阵理论(详见补充材料)来描述光学线形(第S3节)、光学和激子间相干的衰减(第S4节)以及激子弛豫(第S3至S5节)，并对激子-振动耦合的非对角元素(104)采用马尔可夫和分立近似。FMO蛋白的Frenkel激子哈密顿量的参数(第S2节)来自于量子化学/静电研究(17)(位点能和激子耦合；见表S1)以及荧光线窄化和温度相关吸收光谱的分析(激子-振动耦合的光谱密度)(105)。这些参数经过线性光谱测试(图S3)后，用于计算由基板引起的激子弛豫(图1, B和C节，第S5节和图S6至S8)以及由 δ -脉冲激发引起的激子间(图1E)和光学(图1F)相干的衰减(第S4节)。通过求解核的哈密顿方程并在能量间隙相关函数的计算中对玻尔兹曼分布的初始坐标和动量进行平均，得到核运动的经典极限(图1, E和F的黑线；以及图S4, S6和S8)，该函数进入相干和速率常数的阻尼函数的计算中(第S6节)。

补充材料

本文的补充材料可在<http://advances.sciencemag.org/cgi/content/full/6/14/eaaz4888/DC1>上找到

查看/请求此论文的协议，请访问[Bio-protocol](#)。

参考文献和注释

1. N.Lambert, Y.-N.Chen, Y.-C.Cheng, C.-M.Li, G.-Y.Chen, F.Nori, 量子生物学。自然物理学 **9**, 10–18 (2013)。
2. J.C.Brookes, 生物学中的量子效应: 酶、嗅觉、光合作用和磁感应的黄金法则。Proc. Math Phys. Eng. Sci. **473**, 20160822 (2017)。
3. E.Schrödinger, 生命是什么? (剑桥大学出版社, 剑桥, 1944)。
4. G.S.Engel, T.R.Calhoun, E.L.Read, T.-K.Ahn, T.Mančal, Y.-C.Cheng, R.E.Blankenship, G.R.Fleming, 证据表明光合系统中存在波状能量传递的量子相干。自然 **446**, 782–786 (2007)。
5. J.McFadden, J.Al-Khalili, 《生命的边缘: 量子生物学的时代来临》。(Broadway Books, 2014)。
6. S.Mukamel, 《关于“有机纳米结构光伏中的相干性和不确定性”的评论》。J.Phys. Chem. A **117**, 10563–10564 (2013)。
7. V.Sundström, T.Pullerits, R.vanGrondelle, 光合作用的光捕获: 调和紫细菌LH2的动力学和结构揭示光合单元的功能。J. Phys. Chem. B **103**, 2327–2346 (1999)。
8. J.Dostál, J.Pšeničnik, D.Zigmantas, 对整个光合装置中能量流的原位映射。Nat. Chem. **8**, 705–710 (2016)。
9. G.Raszewski, T.Renger, 光合作用中的光能传递受到传递到陷阱的限制: 核心复合物能否转变为光保护模式? J. Am. Chem. Soc. **130**, 4431–4446 (2008)。
10. R.E. Blankenship, 光合作用的分子机制(Wiley-Blackwell, 第2版, 2014)。

11. R.Croce, R. van Grondelle, H. van Amerongen, I.Van Stokkum,光合作用中的光捕获(CR C Press, 2018).
12. H. van Amerongen, R. van Grondelle, L. Valkunas, 光合作用的激子 (World Scientific, 2000).
13. E.Thyrhaug, K.Židek, J.Dostál, D.Bina, D.Zigmantas, Fenna-Matthews-Olson复合物中的激子结构和能量传递。 *J.Phys. Chem. Lett.* **7**, 1653–1660 (2016).
14. D.Abramavicius, B.Palmieri, D.V.Voronine, F.Sanda, S.Mukamel, 分子聚集体中的激子的相干多维光谱学: 准粒子与超分子视角。化学评论 **109**, 2350–2408 (2009).
15. F. Müh, M. E.-A. Madjet, J. Adolphs, A. Abdurahman, B. Rabenstein, H. Ishikita, E.-W. Knapp, T.Renger, α -螺旋在Fenna-Matthews-Olson蛋白质中引导激发能量流动。美国国家科学院院刊 **104**, 16862–16867 (2007).
16. J.Adolphs, F.Müh, M.E.-A.Madjet, T.Renger, 在FMO蛋白质中计算色素跃迁能量: 从简单到复杂再到简单。光合作用研究 **95**, 197–209 (2008).
17. M.SchmidtamBusch, F.Müh, M.E.-A.Madjet, T.Renger, 第八个细菌叶绿素完成了FMO蛋白质中的激发能量漏斗。 *J.Phys. Chem. Lett.* **2**, 93–98 (2011).
18. R.G.Saer, V.Stadnytskyi, N.C.Magdaong, C.Goodson, S.Savikhin, R.E.Blankenship, 探索叶绿素 tepidum Fenna-Matthews-Olson (FMO) 复合物的激子景观: 一种突变方法。 *Biochim. Biophys. Acta Bioenerg.* **1858**, 288–296 (2017).
19. J.Adolphs, T.Renger, 蛋白质如何触发绿硫细菌FMO复合物中的激发能量转移。 *Biophys. J.* **91**, 2778–2797 (2006).
20. J.Wen, H.Zhang, M.L.Gross, R.E.Blankenship, 通过质谱分析确定的叶绿素菌膜定向FMO天线蛋白质的膜定向。美国国家科学院院刊 **106**, 6134–6139 (2009).
21. J.Moix, J.Wu, P.Huo, D.Coker, J.Cao, 高效能量传递在光合系统的影响, III: 第八个细菌叶绿素对FMO动力学和效率的影响。物理化学快报 **2**, 3045–3052 (2011).
22. C.Olbrich, J.Strümpfer, K.Schulten, U.Kleinekathöfer, FMO电子跃迁的环境效应的理论和模拟。物理化学快报 **2**, 1771–1776 (2011).
23. T. Renger, A. Klinger, F. Steinecker, M. Schmidt am Busch, J. Numata, F. Müh, Normal mode analysis of the spectral density of the Fenna-Matthews-Olson Light-Harvesting protein: How the protein dissipates the excess energy of excitons. *J. Phys. Chem. B* **116**, 14565–14580 (2012).
24. S. Chandrasekan, M. Aghtar, S. Valleeau, A. Aspuru-Guzik, U. Kleinekathöfer, Influence of force fields and quantum chemistry approach on spectral density of Bchl *a* in solution and in FMO proteins. *J. Phys. Chem. B* **119**, 9995–10004 (2015).
25. E. Rivera, D. Montemayor, M. Masia, D. F. Coker, Influence of site-dependent pigment-Protein interactions on excitation energy transfer in photosynthetic light harvesting. *J. Phys. Chem. B* **117**, 5510–5521 (2013).
26. T. Pullerits, M. Chachisvilis, V. Sundström, Exciton delocalization length in the B850 antenna of *Rhodobacter sphaeroides*. *J. Phys. Chem.* **100**, 10787–10792 (1996).
27. R. Monshouwer, M. Abrahamsson, F. van Mourik, R. van Grondelle, Superradiance and exciton delocalization in bacterial photosynthetic light-harvesting systems. *J. Phys. Chem. B* **37**, 7241–7248 (1997).
28. C.Shane, 电磁波传播和天线导论 (Springer Science and Business Media, 1996).
29. T. Maňcal, Excitation energy transfer in a classical analogue of photosynthetic antennae. *J. Phys. Chem. B* **117**, 11282–11291 (2013).
30. S.Lee, W.Richter, S.Vathyam, W.S.Warren, 对液体核磁共振中偶极-偶极相互作用效应的量子处理。 *J.Chem. Phys.* **105**, 874–900 (1996).
31. J.Jeener, A.Vlassenbroek, P.Broeckaert, 液体核磁共振中布洛赫-雷德菲德方程中偶极场和弛豫项的统一推导。 *J.Chem. Phys.* **103**, 1309–1332 (1995).
32. H.Sumi, 分子聚集体之间激发能量传递速率的理论, 应用于细菌光合作用中的天线系统。 *J.Phys. Chem. B* **103**, 252–260 (1999).
33. N.Bohr, 关于元素的系列光谱。物理杂志 **2**, 423–478 (1920).
34. A.Nitzan, 凝聚相中的化学动力学(牛津大学出版社, 2006).
35. S.J.Cotton, W.H.Miller, 对电子非绝热过程的对称准经典模型应用于光合作用复合物中的能量转移动力学。化学理论计算 **12**, 983–991 (2016).
36. H.-D.Meyera, W.H.Miller, 电子自由度的经典类比在非绝热碰撞过程中。化学物理学 **70**, 3214–3223 (1979).
37. G.Stock, M.Thoss, 非绝热量子动力学的半经典描述。 *Phys. Rev. Lett.* **78**, 578–581 (1997).
38. M.Thoss, G.Stock, 映射方法对非绝热量子动力学的半经典描述。 *Phys. Rev. A* **59**, 64–79 (1999).
39. R.Tempelaar, T.L.C.Jansen, J.Knoester, 振动跳动掩盖了FMO光复合物中电子相干的证据。 *J.Phys. Chem. B* **118**, 12865–12872 (2014).
40. N.Makri, D.E.Makarov, 张量传播子用于迭代量子时间演化的简化密度矩阵。I.理论。 *J.Chem. Phys.* **102**, 4600–4610 (1995).
41. N.Makri, D.E.Makarov, 张量传播子用于迭代量子时间演化的简化密度矩阵。II.数值方法。 *J.Chem. Phys.* **102**, 4611–4618 (1995).
42. P.Nalbach, D.Braun, M.Thorwart, Fenna-Matthews-Olson复合物中的激子转移动力学和能量的量子性。 *Phys. Rev. E Stat. Nonlin. Soft Matter Phys.* **84**, 041926 (2011).
43. C.A.Mujica-Martinez, P.Nalbach, M.Thorwart, Fenna-Matthews-Olson复合物中非马尔可夫效应的量化。 *Phys. Rev. E Stat. Nonlin. Soft Matter Phys.* **88**, 062719 (2013).
44. P.Nalbach, C.A.Mujica-Martinez, M.Thorwart, Fenna-Matthews-Olson复合物中的振动相干加速激发能量传递。 *Phys. Rev. E Stat. Nonlin. Soft Matter Phys.* **91**, 022706 (2015).
45. Y.Tanimura, R.Kubo, 与早期高斯马尔可夫噪声浴接触的量子系统的时间演化。 *J.P. hys. Soc. Jpn.* **58**, 101–114 (1989).
46. J.S.Bader, B.J.Berne, 从经典模拟中获得的量子性和经典弛豫速率。 *J. Chem. Phys.* **100**, 8359–8366 (1994).
47. S.A.Egorov, E.Rabani, B.J.Berne, 凝聚态中的振动光谱: 谐振浴的精确量子力学和各种半经典处理的比较。 *J. Chem. Phys.* **108**, 1407–1422 (1998).
48. W.H.Miller, 观点: 量子还是经典相干性? *J.Chem. Phys.* **136**, 210901 (2012).
49. J.S.Briggs, A.Eisfeld, 电子能量转移中量子性和经典相干性的等价性。 *Phys. Rev. E Stat. Nonlin. Soft Matter Phys.* **83**, 051911 (2011).
50. E. N. Zimanyi, R. J. Silbey, 统一处理使用经典动力学的相干和非相干电子能量转移动力学。化学物理学杂志 **133**, 144107 (2010)。
51. S.Mukamel, 通信: 准粒子纠缠在多维非线性光谱学中的特征。化学物理学杂志 **132**, 241105 (2010)。
52. M.Reppert, P.Brumer, 光合作用中的量子性由振动动力学决定。化学物理学杂志 **149**, 234102 (2018)。
53. U.Weiss, 量子耗散系统(世界科学出版社, 新加坡, 第3版, 2008)。
54. R.P.Feynman, F.L.Vernon Jr., 与线性耗散系统相互作用的一般量子系统的理论。物理学年报-纽约 **24**, 118–173 (1963)。
55. A.W.Chin, A.Rivas, S.F.Huelga, M.B.Plenio, 利用正交多项式在系统-储备量子模型和半无限离散链之间进行精确映射。 *J. Math. Phys.* **51**, 092109 (2010).
56. P.Huo, D.F.Coker, 迭代线性化密度矩阵传播用于建模光合作用中的相干激发能量转移。 *J.Chem. Phys.* **133**, 184108 (2010)。
57. J.M.Moix, J.Ma, J.Cao, Förster共振能量转移, 吸收和发射多色团系统中的光谱。III.精确的随机路径积分评估。 *J. Chem. Phys.* **142**, 094108 (2015).
58. Y.Tanimura, 减少的层次方程方法, 带有Drude加Brownian光谱分布: 通过二维相关光谱探测电子转移过程。 *J.Chem. Phys.* **137**, 22A550 (2012).
59. H.Lee, Y.-C.Cheng, G.R.Fleming, 光合作用中的相干动力学: 蛋白质保护激子相干。科学 **316**, 1462–1465 (2007年)。
60. A.W.Chin, S.F.Huelga, M.B.Plenio, 生物系统中的相干和退相干: 噪声辅助传输的原理和长寿相干的起源。 *Philos. Trans. A Math Phys. Eng. Sci.* **370**, 3638–3657 (2012年)。
61. B. S. Rolczynski, H. Zheng, V. P. Singh, P. Navotnaya, A. R. Ginzburg, J. R. Caram, K. Ashraf, A.T.Gardiner, S.-H.Yeh, S.Kais, R.J.Cogdell, G.S.Engel, 相关的蛋白质环境驱动光合色素蛋白复合物中的量子相干寿命。化学 **4**, 138–149 (2018年)。
62. P.Brumer, M.Shapiro, 通过自然热光与脉冲激光激发的单光子吸收的分子响应。美国国家科学院院刊 **109**, 19575–19578 (2012年)。
63. T.Maňcal, L.Valkunas, 光复合物中的激子动力学: 相干和非相干光的激发。新物理学杂志 **12**, 065044 (2010年)。
64. J.Olišna, A.G. Dijkstra, C.Wang, J.Cao, 自然阳光能引起相干激子动力学吗? arXiv:1408.5385 (2014年)。
65. H.C.H.Chan, O.E.Gamel, G.R.Fleming, K.B.Whaley, 单个光合光捕获复合物的单光子吸收。 *J.Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **51**, 054002 (2018年)。
66. F. Müh, M. Plöckinger, T. Renger, 光系统II反应中心的静电不对称性。 *J.Phys. Chem. Lett.* **8**, 850–858 (2017).
67. V.Butkus, D.Zigmantas, L.Valkunas, D.Abramavicius, 分子系统的2D光谱中的振动与电子的相干性。 *Chem. Phys. Lett.* **545**, 40–43 (2012).

68. H.-G.Duan, P.Nalbach, V.I.Prokhorenko, S.Mukamel, M.Thorwart, 关于激子耦合分子系统的二维光谱中振荡的起源。 *New J. Phys.* **17**, 072002 (2015).
69. A.Halpin, P.J.M.Johnson, R.Tempelaar, R.S.Murphy, J.Knoester, T.L.C.Jansen, R.J.D.Miller, 分子二聚体的二维光谱揭示了振动耦合对激子相干性的影响。 *Nat. Chem.* **6**, 196–201 (2014).
70. C.Aslangul, P.Kottis, 密度算符描述分子聚集体中的激子：光吸收和运动。 I. 二聚体问题。 *物理评论B* **10**, 4364–4382 (1974).
71. L.Wang, M.A.Allodi, G.S.Engel, 量子相干揭示生物物理系统中的激发态动力学。 *自然化学评论* **3**, 477–490 (2019).
72. Y.-C.Cheng, G.R.Fleming, 二维电子光谱中的相干量子拍跃。 *物理化学A* **112**, 4254–4260 (2008).
73. A.Nemeth, F.Milota, T.Mančal, V.Lukeš, J.Hauer, H.F.Kauffmann, J.Sperling, 振动波包在二维电子光谱中引起的振荡。 I. 实验。 *化学物理学* **132**, 184514 (2010).
74. T.Mančal, A.Nemeth, F.Milota, V.Lukeš, H.F.Kauffmann, J.Sperling, 振动波包诱导的二维电子光谱振荡。 II.理论。 *J.Chem. Phys.* **132**, 184515 (2010).
75. J.Dostál, T.Mančal, F.Vácha, J.Pšenčík, D.Zigmantas, 解开叶绿体中相干跳动的本质。 *J.Chem. Phys.* **140**, 115103 (2014).
76. V.Butkus, D.Zigmantas, D.Abramavicius, L.Valkunas, 无序分子聚集体中电子和振动相干的独特特性。 *Chem. Phys. Lett.* **587**, 93–98 (2013).
77. T.Mančal, N.Christensson, V.Lukeš, F.Milota, O.Bixner, H.F.Kauffmann, J.Hauer, 电子和振动相干在电子二维光谱中的系统相关特征。 *J.Phys. Chem. Lett.* **3**, 1497–1502 (2012).
78. S.Yue, Z.Wang, X.Leng, R.-D.Zhu, H.-L.Chen, Y.-X.Weng, 在溶液中观察到的细菌叶绿素中的多振动模式耦合的2D电子光谱。 *Chem. Phys. Lett.* **683**, 591–597 (2017).
79. E.Collini, C.Y.Wong, K.E.Wilk, P.M.G.Curmi, P.Brumer, G.D.Scholes, 在环境温度下光合海藻中的相干有线光收集。 *Nature* **463**, 644–647 (2010).
80. E.Harel, G.S.Engel, 量子相干光谱学揭示细菌光合作用复杂动力学光收集复合物2 (LH2)。 *美国国家科学院院刊* **109**, 706–711 (2012).
81. T.Brixner, J.Stenger, H.M.Vaswani, M.Cho, R.E.Blankenship, G.R.Fleming, 电子耦合的二维光谱学在光合作用中的应用。 *自然* **434**, 625–628 (2005).
82. D.Zigmantas, E.L.Read, T.Mančal, T.Brixner, A.T.Gardiner, R.J.Cogdell, G.R.Fleming, B800-B820光收集复合物的二维电子光谱学。 *美国国家科学院院刊* **103**, 12672–12677 (2006).
83. M.H.Vos, J.C.Lambry, S.J.Robles, D.C.Youvan, J.Breton, J.L.Martin, 使用飞秒吸收光谱直接观察到细菌反应中心的振动相干性。 *美国国家科学院院刊* **88**, 8885–8889 (1991).
84. M.H.Vos, F.Rappaport, J.-C.Lambry, J.Breton, J.-L.Martin, 通过飞秒光谱学可视化膜蛋白中的相干核运动。 *自然* **363**, 320–325 (1993).
85. M.Chachisvilis, T.Pullerits, M.R.Jones, C.N.Hunter, V.Sundström, 光合细菌 *Rhodobacteresphaeroides* 的光捕获复合物中的振动动力学。 *化学物理学快报* **224**, 345–354 (1994).
86. S.Savikhin, D.R.Buck, W.S.Struve, 细菌叶绿素蛋白中的振荡各向异性：存在激子能级之间的量子跳跃证据。 *化学物理学杂志* **223**, 303–312 (1997).
87. G.S.Schlau-Cohen, A.Ishizaki, T.R.Calhoun, N.S.Ginsberg, M.Ballottari, R.Bassi, G.R.Fleming, LHCI中量子电子相干的时间尺度和起源的阐明。 *自然化学* **4**, 389–395 (2012).
88. G.Panitchayangkoon, D.Hayes, K.A.Fransted, J.R.Caram, E.Harel, J.Wen, R.E.Blankenship, G.S.Engel, 生理温度下光合作用复合物中的长寿命量子相干。 *美国国家科学院院刊* **107**, 12766–12770 (2010).
89. D.Paleček, P.Edlund, S.Westenhoff, D.Zigmantas, 细菌反应中心中的振动热能传递的量子相干作为证据。 *Sci. Adv.* **3**, e1603141 (2017年)。
90. H.-G.Duan, V.I.Prokhorenko, R.J.Cogdell, A.Ashraf, A.L.Stevens, M.Thorwart, R.J.D.Miller, 自然界对光合能传递不依赖于长寿命量子相干。 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **114**, 8493–8498 (2017年)。
91. M.Maiuri, E.E.Ostroumov, R.G.Saer, R.E.Blankenship, G.D.Scholes, Fenna-Matthews-Olson复合物中的相干波包对突变引起的激子结构扰动具有鲁棒性。 *Nat. Chem.* **10**, 177–183 (2018年)。
92. E.Thyrhaug, R.Tempelaar, M.J.P.Alcocer, K.Židek, D.Bina, J.Knoester, T.L.C.Jansen, D.Zigmantas, 非诺-马修斯-奥尔森复合物中多样的相干性的鉴定和表征。 *自然化学* **10**, 780–786 (2018).
93. V.R.Policht, A.Niedringhaus, J.P.Ogilvie, 通过二维电子光谱表征单体细菌叶绿素a中的振动相干性。 *物理化学快报* **9**, 6631–6637 (2018).
94. H.-G.Duan, A.L.Stevens, P.Nalbach, M.Thorwart, V.I.Prokhorenko, R.J.D.Miller, 在环境温度下对光合作用复合物II进行二维电子光谱学的实验和理论研究。 *物理化学B* **119**, 12017–12027 (2015).
95. H.-G.Duan, V.I.Prokhorenko, E.Wientjes, R.Croce, M.Thorwart, R.J.D.Miller, 通过对二维电子光谱的全局分析揭示了光系统II反应中心的初级电荷分离。 *科学报告* **7**, 12347 (2017).
96. V.Tiwari, W.K.Peters, D.M.Jonas, 与相互关联的色素振动共振驱动光合能量转移，超越绝热框架。 *美国国家科学院院刊* **110**, 1203–1208 (2013).
97. N.Christensson, H.F.Kauffmann, T.Pullerits, T.Mančal, 长寿相干的起源在于光合作用复合物。 *J.Phys. Chem. B* **116**, 7449–7454 (2012).
98. J.M.Womick, A.M.Moran, 光合作用复合物中激子大小和能量传输的振动增强。 *J.Phys. Chem. B* **115**, 1347–1356 (2011).
99. F.D.Fuller, J.Pan, A.Gelzinis, V.Butkus, S.S.Senlik, D.E.Wilcox, C.F.Yocum, L.Valkunas, D.Abramavicius, J.P.Ogilvie, 氧合光合作用中的振动相干。 *Nat. Chem.* **6**, 706–711 (2014).
100. E.Romero, R.Augulis, V.I.Novoderezhkin, M.Ferretti, J.Thieme, D.Zigmantas, R.vanGrondelle, 有效太阳能转换的光合作用中的量子相干。 *Nat. Phys.* **10**, 676–682 (2014).
101. S.-H.Yeh, R.D.Hoehn, M.A.Allodi, G.S.Engel, S.Kais, 通过非绝热电子-振动态混合揭示近共振振动相干寿命。 *美国国家科学院院刊* **116**, 18263–18268 (2019).
102. H.-G.Duan, M.Thorwart, R.J.D.Miller, 在现实条件下，电子相干是否增强了反相关的色素振动？ *化学物理学杂志* **151**, 114115 (2019).
103. X.-P.Jiang, P.Brumer, 利用相干与部分相干脉冲光创建和动态调控分子态。 *化学物理学杂志* **94**, 5833–5843 (1991).
104. T.Renger, R.A.Marcus, 蛋白质动力学与激子弛豫之间的关系：光谱密度的估计和理论计算光谱的理论。 *化学物理学杂志* **116**, 9997–10019 (2002).
105. M.Wendling, T.Pullerits, M.A.Przyjalowski, S.I.E.Vulto, T.J.Aartsma, R.vanGrondelle, H.vanAmerongen, 通过温度依赖的吸收和荧光淬灭测量确定 *Prosthecochloris aestuarii* 的 Fenna-Matthews-Olson 复合物中的电子振动耦合。 *J.Phys. Chem. B* **104**, 5825–5831 (2000).
106. D.E.Tronrud, J.Wen, L.Gay, R.E.Blankenship, 来自不同绿硫细菌的 FMO 天线蛋白质吸收光谱差异的结构基础。 *Photosynth. Res.* **100**, 79–87 (2009).
107. J.Adolphs, F.Maier, T.Renger, 多级理论揭示了水溶性叶绿素结合蛋白中波长依赖的激子振动耦合的差异荧光淬灭。 *J.Phys. Chem. B* **122**, 8891–8899 (2018).
108. B.Hein, C.Kreisbeck, T.Kramer, M.Rodríguez, Fenna-Matthews-Olson 复合物二维回波光谱振荡的建模。 *新物理学* **14**, 023018 (2012年)。
109. T.-C.Dinh, T.Renger, 关于色素-蛋白质复合物线性吸收和圆二色性的精确理论的探索：非序贡献的重要性。 *化学物理学* **142**, 034104 (2015年)。
110. J.Ma, J.Cao, Förster 共振能量转移，多色团系统的吸收和发射光谱。 I. 全累积展开和系统-浴纠缠。 *化学物理学* **142**, 094106 (2015年)。
111. M.Wendling, M.A.Przyjalowski, D.Gülen, S.I.E.Vulto, T.J.Aartsma, R.vanGrondelle, H.vanAmerongen, *Prosthecochloris aestuarii* 的 FMO 复合物中结构与偏振光谱之间的定量关系：实验和模拟的改进。 *光合作用研究* **71**, 99–123 (2002年)。
112. G.Raszewski, W.Saenger, T.Renger, 光系统II反应中心的光谱理论：三重态位置和初级电子给体的身份。 *Biophys. J.* **88**, 986–998 (2005).
113. P.V.Parendekar, J.C.Tully, 混合量子-经典平衡。 *J.Chem. Phys.* **122**, 094102 (2005).
114. W.H.Miller, S.J.Cotton, 通信：关于非绝热电子动力学中对标准经典模型中的详细平衡的注释。 *J.Chem. Phys.* **142**, 131103 (2015).
115. D.Lindorfer, T.Renger, 异向性圆二色性的激子耦合系统理论：应用于绿硫细菌的基板。 *J.Phys. Chem. B* **122**, 2747–2756 (2018).
116. M.Lax, Franck-Condon 原理及其在晶体中的应用。 *J.Chem. Phys.* **20**, 1752–1760 (1952年)。
117. J.Dostál, F.Vácha, J.Pšenčík, D.Zigmantas, 2D 电子光谱揭示了叶绿体基板中的激子结构。 *J.Phys. Chem. Lett.* **5**, 1743–1747 (2014年)。

致谢

资助：D.F.C.感谢美国国家科学基金会（NSF）CHE-1665367号资助。D.Z.感谢瑞典研究理事会的支持。H.-G.D.感谢Joachim-Herz-Stiftung Hamburg在PIER奖学金项目中的财务支持。H.-G.D.和R.J.D.M.的工作得到了Max Planck学会的支持。此外，H.-G.D.，M.T.和R.J.D.M.得到了德国研究基金会（DFG）- EXC 2056-项目ID 390715994的卓越成像物质卓越集群“CUI”的支持。H.-S.T.感谢新加坡教育部学术研究基金（第2层MOE2015-T2-1-039）的支持。U.K.感谢南洋理工大学的陈振团交流奖学金，以进行研究。J.C.感谢NSF CHE 1836913和NSF CHE 1800301的资助。J.H.感谢德国研究基金会（DFG）在德国卓越战略EXC 2089/1390776260下的资助。J.P.O.感谢美国能源部基础能源科学办公室在授予号码DE-SC0016384下的资助，以及NSF在授予号码PHY-1607570下的资助。R.J.C.感谢光合色素天线研究中心的支持，该中心是美国能源部科学办公室基础能源科学办公室在授予号码DE-SC 0001035下资助的能源前沿研究中心。S.W.和D.Z.感谢Knut和Alice Walenberg基金会的支持。T.M.得到了捷克科学基金会（GACR）的支持。

授权 17-221605。作者贡献：作者在过去的 $2\frac{1}{2}$ 年里多次见面，无论是亲自参加会议还是通过视频会议，都对领域中的审查主题进行了深入讨论和辩论，以达成本文中呈现的共识观点。T.R.进行了图1和补充材料中呈现的计算。所有作者都对计划、撰写和审查稿件的所有阶段做出了贡献。竞争利益：作者声明他们没有竞争利益。数据和材料的可用性：评估论文结论所需的所有数据都在论文和/或补充材料中提供。有关本文的其他数据可能需要向作者请求。

提交日期：2019年9月12日

接受日期：2020年1月6日

发布日期：2020年4月3日

DOI: 10.1126/sciadv.aaz4888

引用：J. **Cao**, R.J. **Cogdell**, D.F. **Coker**, H.-G. **Duan**, J. **Hauer**, U. **Kleinekathöfer**, T.L. **C. Jansen**, T. Mančal, R. J. D. Miller, J. P. Ogilvie, V. I. Prokhorenko, T. Renger, H.-S. Tan, R. Tempelaar, M. Thorwart, E. Thyryhaug, S. Westenhoff, D. Zigmantas, 量子生物学再探。Sci. Adv. 6, eaaz4888 (2020).