

光合捕光天线系统的进化模式与能量传递

冷轩^{1,2}, 王专^{1,2}, 翁羽翔^{1,2,*}

¹中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家实验室, 软物质物理重点实验室, 北京100190; ²中国科学院大学, 北京100049

摘要: 本文试图从几种典型光合系统捕光天线的构造及传能效率的异同中揭示捕光天线在进化过程中遵循的物理法则。以绿硫菌(*Chlorobium tepidum*)、紫细菌(*Rhodobacter sphaeroides*)和高等植物的捕光天线为例, 力图从低等光合系统的由单纯提高色素捕光效率的单向调节进化到高等植物的捕光效率与光保护的双向调节, 揭示捕光天线为适应环境所采用的演化策略。在详细描述传统的光合捕光系统的Förster传能模型和最近提出的相干传能模型的基础上, 阐明捕光天线的功能及传能效率, 进而说明光合传能过程中蛋白质参与调节的重要性。

关键词: 捕光天线; 进化; Förster传能; 相干传能; 相干域; 二维电子光谱

光合作用是地球生物圈演化通过对有限种类的捕光色素分子进行能量空间和实空间中排列组合, 以适应不同的生长环境和光照条件。目前发现, 地球上存在两类光合作用物种, 分别进行放氧光合作用和不放氧光合作用。高等植物、藻类和蓝细菌具有放氧功能。水被光合系统氧化后放出氧气, 释放出的电子用于将CO₂还原成碳水化合物。然而对于除蓝细菌之外的不产氧光合细菌, 在其无氧光合过程中, 无法利用水作为电子给体, 也就不产生氧气。例如, 紫色硫细菌利用H₂S或者硫代硫酸盐作为电子给体, 而另类非硫紫细菌(*Rhodobacter sphaeroides*)则消耗有机物作为电子给体。众多研究表明放氧光合物种出现于无氧的光合物种之后, 并且是从不放氧的光合物种进化而来, 因为地球化学的证据强烈指向2.4亿年前存在的无氧大气层。

尽管接收到的太阳光的强度及其光谱在时间和空间的尺度内差异巨大, 然而光合物种的捕光器官早已进化出与之相适应的机制, 使得光合生物能够在各种不同的环境条件下繁衍生息。例如植物的树冠就给出了阳光的纵向分梯度, 从树冠的顶部到地面的阴影区可见光的强度衰减至1%。尽管捕光天线的结构存在显著的差异, 但引导色素分子进行自组装的物理机制是可比拟的。大多数天线系统构筑是由色素蛋白复合体构成的, 其精确的位置、相互间距及色素分子的相对取向取决于色素分子与蛋白骨架的结合(Mirkovic等2016)。

包含捕光天线的光合单元在演化过程中已经分化并实现了优化。对于放氧光合过程, 在正常的光照情况下(没有激发光保护等其他特殊情形), 被捕光天线捕获的太阳光子的能量利用率更是接

近100% (van Grondelle等1994; Van Amerongen等2000; Blankenship 2013)。由这些光子产生的激发能几乎全部传递到反应中心用于水的分解反应, 其高效的能量传递机理, 即光吸收, 捕光天线内部的快速激发能传递, 并最终被反应中心的叶绿素分子俘获, 令生物物理学家长时间地着迷于对其机理的探索。

长久以来, 光合捕光系统的传能机制都是由Förster (1948)提出的共振传能描述, 称为Förster共振传能或荧光共振传能(Scholes 2003; Şener等2011), 即供体(donor)分子吸收光子能量后跃迁到激发态然后以无辐射跃迁的形式(类似于放出荧光的过程, 但是不会真的放出荧光, 这就是Förster共振传能也叫荧光共振传能的原因)回到基态将能量传递给邻近的跃迁能比较低的受体分子, 使得受体(acceptor)分子跃迁到激发态, 然后依次递进, 最终传递到反应中心。这是一种能量从高往低, 对于远离反应中心的色素分子而言, 传能没有任何的目的性, 在大量的色素分子间随机游走的传递方式。这种完全以概率决定的传能模式导致的问题是, 一方面从初始激发点位到反应中心传能过程游走时间可能会过长了些; 另一方面每次跳跃存在能量损耗。Förster模型描述的是色素间相互作用很弱的情形, 色素间间距比较大, 耦合比较弱, 色素激发态完全是局域的。图1-A描述的是这种跳跃式的Förster传能机制能量由高能激发态分子传递给邻近的低能态分子。

收稿 2016-08-03 修订 2016-10-07

资助 国家自然科学基金(21227003)。

* 通讯作者(E-mail: yxweng@iphy.ac.cn)。

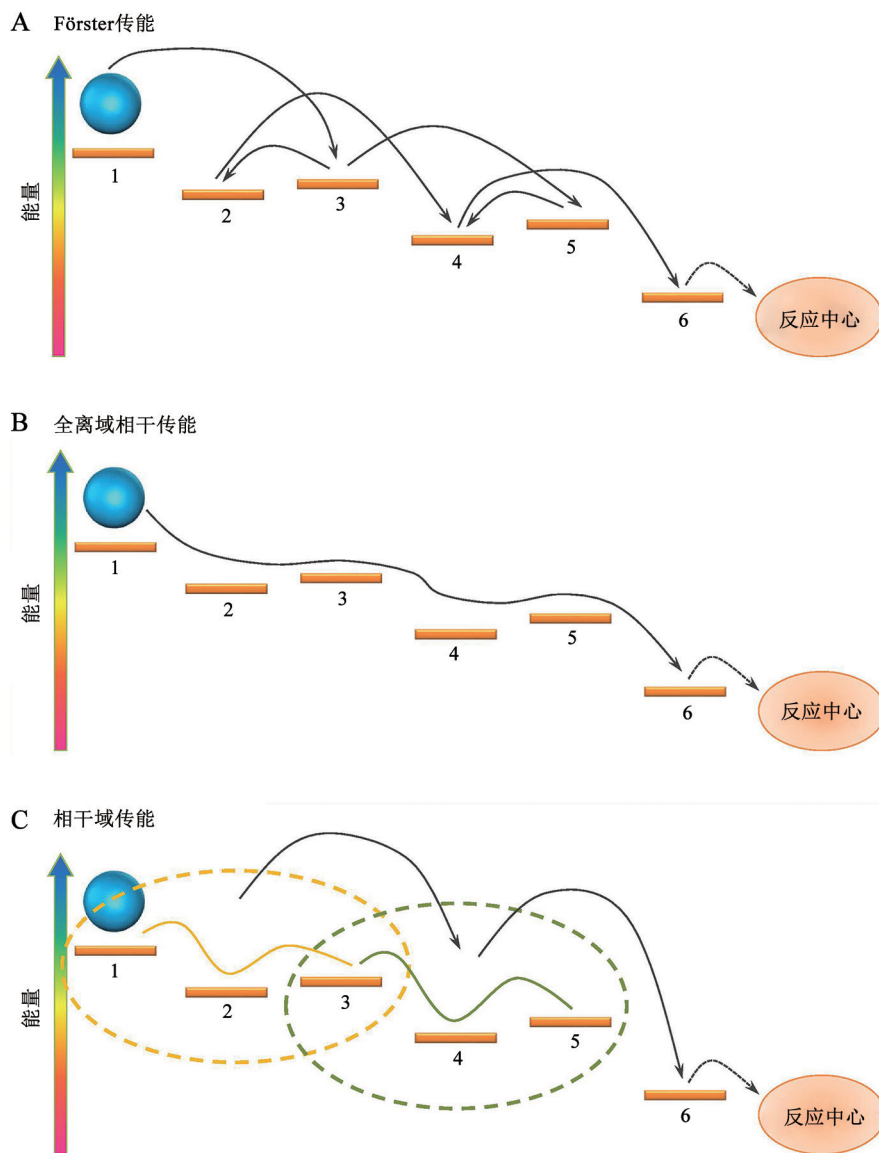


图1 光合捕光系统传能机制示意图

Fig.1 Schematic diagram illustrating the mechanisms of excitation energy transfer

A: Förster传能示意图; B: 全离域相干传能示意图; C: 相干域传能示意图。其中1~6为色素编号, 跃迁能高低各不相同, 空间上由近及远排列。彩色箭头指向为能量从低到高。参考Collini (2013)并略有改动。

然而在实际捕光系统中, 色素间的相互作用往往比较强, 耦合比较大。这时色素之间会共享分子轨道, 激发其中任何一个色素, 它的激发态都会发生离域, 形成这些色素分子激发态的叠加, 即相干叠加态, 称为激子。这种相干叠加态的传能, 称为相干传能(Chenu和Scholes 2015; Fassioli等2014)。于是, 当2个跃迁能相差比较大的色素分子强耦合在一起, 我们即使只激发了跃迁能低的那个色素分子, 仍然有一定的概率激发了跃迁能比较高的那个

色素分子。也就是说, 在相干传能的模式下, 激发态能量可以从低能色素分子越过高能态色素分子并最终为反应中心俘获。图1-B描述的是整个系统都处于相干传能的情形, 激发态离域到整个系统, 各个色素分子激发态处于相干叠加态。色素分子间传能可以越过能量壁垒, 激发态能量像波一样由近及远传递到反应中心。这是一种存在反应中心导向性、色素分子激发态能量直奔反应中心的传能形式, 我们称之为全离域相干传能。

虽然全离域的相干传能机制相比传统的 Förster 传能机制有很强的反应中心导向性, 发生在更快的能量传递时间尺度内, 而且也回避了 Förster 传能中每次跳跃的能量损耗问题。但是仍然不是非常符合实际情形, 因为相比 Förster 传能的弱耦合情形, 全离域相干传能是一种强耦合情形, 强耦合意味着色素间距离近, 也就是色素排列紧密, 在相同空间距离内需更多的色素分子。在高等植物光合捕光系统中, 更多的是几个色素分子耦合比较强形成相干区域, 而相干区域间的耦合则较弱。相干区域内是相干传能, 相干区域间是 Förster 传能。这种混合传能机制的好处是能继承全离域相干传能的优点还能减少色素使用量。图1-C描述的就是这种传能情形, 色素1、2、3之间耦合强形成相干区域, 色素3、4、5之间耦合强形成另一个相干区域, 两个区域间能量以跳跃式传递, 最终传递到反应中心。

对光合系统高效传能机理的认识离不开实验的推动, 而新的实验结果则离不开实验技术的进步。最近十年兴起的二维超快电子光谱技术已经广泛应用在生物捕光系统传能的研究中(Brixner等2005; Zigmantas等2006; Engel等2007; Schlau-Cohen等2009; Calhoun等2009; Schlau-Cohen等2012b; Collini等2010; Myers等2010; Panitchayangkoon等2010; Anna等2012; Lewis和Ogilvie 2012; Dostál等2012; Harel和Engel 2012; Kosumi等2015; Fuller等2014)。二维超快电子光谱技术比传统的一维泵浦-探测技术多出一个光谱维度, 实现了激发频率的分辨, 由激发频率轴和探测频率轴共同构成一个二维的光谱, 是一种宽谱激发的具有高的频率分辨和时间分辨的相干光谱技术(Jonas 2003; Mukamel 1999; Hamm和Zanni 2011; 翁羽翔和陈海龙 2013; Cho 2008; Yue等2015; Huang等2016)。利用二维超快电子光谱技术不仅可以清晰的探测到体现在交叉峰上的色素分子间相互耦合, 还可以通过交叉峰随延时时间的演化研究色素间能量传递的路径和时间甚至色素激发态间的相干效应(Schlau-Cohen等2011, 2012a; Anna等2014)。我们将结合最新的二维光谱实验结果以绿硫菌(*Chlorobium tepidum*)、紫细菌、高等植物光合捕光天线单元, 从生物多样性的角度揭示光合捕光系统演化及高效传能的机制。

1 光合捕光天线

高等植物、藻类和光合细菌生活在差异很大的不同环境中。图2中绿色表示高等植物、藻类和蓝细菌等放氧光合生物的生存条件, 光照充足, 环境含氧量高。而图2底部表示以紫细菌为代表的放氧光合生物的生存条件, 一般来说是光照度低, 氧气的含量也低(如水中)。放氧光合作用直接能够利用太阳光分解水而不需要从其他还原性物质获取电子, 属于自养型植物。在获得充足阳光的同时必须克服由于光辐照过度带来的光氧化问题。光氧化问题是由于过度光辐照产生的光生电荷无法有效的参与化学反应而导致电荷复合。电荷复合产生的叶绿素三重态能够将激发能有效地传给处于基态的三线态氧, 使得基态的氧变成激发态的单线态氧。单线态氧具有很高的化学活性, 通过对色素分子及蛋白的氧化反应破坏光合器官。因此放氧光合生物的光合系统必须进化出光保护的功能才能够使该类生物能够在高光照及高氧含量的环境下生存下来。光保护功能往往是通过非化学猝灭来实现的, 尽管非化学猝灭的机制十分复杂, 但基本上不外乎胡萝卜分子及蛋白质动态结构变化的调控。其中胡萝卜素分子一方面具有捕获可见光, 并将激发能传递给叶绿素分子的功能外, 还能够通过其三重态能级与叶绿素分子三重态能级匹配, 实现对叶绿素三重激发态的猝灭, 从而实现光保护功能。可见胡萝卜素分子对于放氧光合系统是必须的, 而且含量丰富。

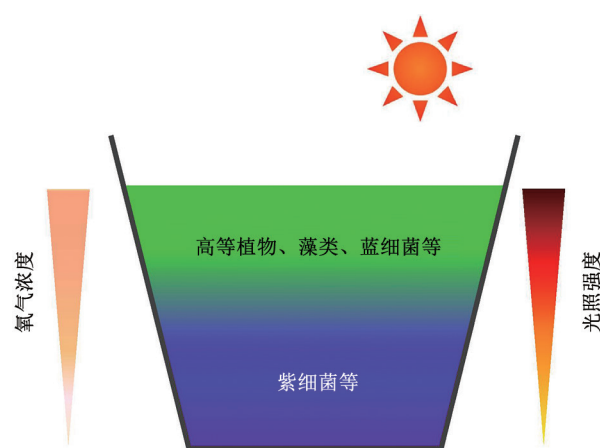


图2 高等植物、藻类和光合细菌生活条件示意图
Fig.2 Enviromental condition for higher plants, algae and photosynthetic bacteria

本文的讨论仅限于光合天线构造中的叶绿素分子,而对胡萝卜素分子及蛋白质结构暂不做讨论。

1.1 绿硫菌捕光天线

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,它们生活在例如印度尼西亚的Matano湖和黑海约80 m的深水中(Overmann等1992),捕光天线中每个捕光叶绿素分子一天也就能够捕获几个光子。更有甚者,在墨西哥海岸附近发现有一种绿硫菌,生活在水深2 500 m太平洋中的海底黑烟囱周围,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3为绿硫菌的构造

示意图。其光合天线系统包含以下3部分:绿小体(chlorosome)捕光天线、能量受体基盘(baseplate)和能量传递系统FMO蛋白色素复合体(Fenna-Matthews-Olson antenna protein)及光合反应中心(reaction center)。

捕光天线绿小体是已知生物体内最大的捕光天线结构存在于绿硫菌和一些丝状厌氧光合细菌中。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,这些片状结构或直接充斥在绿小体中或再卷成套筒结构和蛋卷结构的椭球(Pšenčík等2004; Oostergetel等2010)。如图3所示,绿小体是由一层生物膜包裹着多个色素分子自组装椭球,不同绿小体的大小也存在个体差异,其形貌结构一般为长100~200 nm、宽50~100 nm、高15~30 nm的椭球(Martinez-Planells等2002)。每一色素层中细菌叶绿素 c 分子

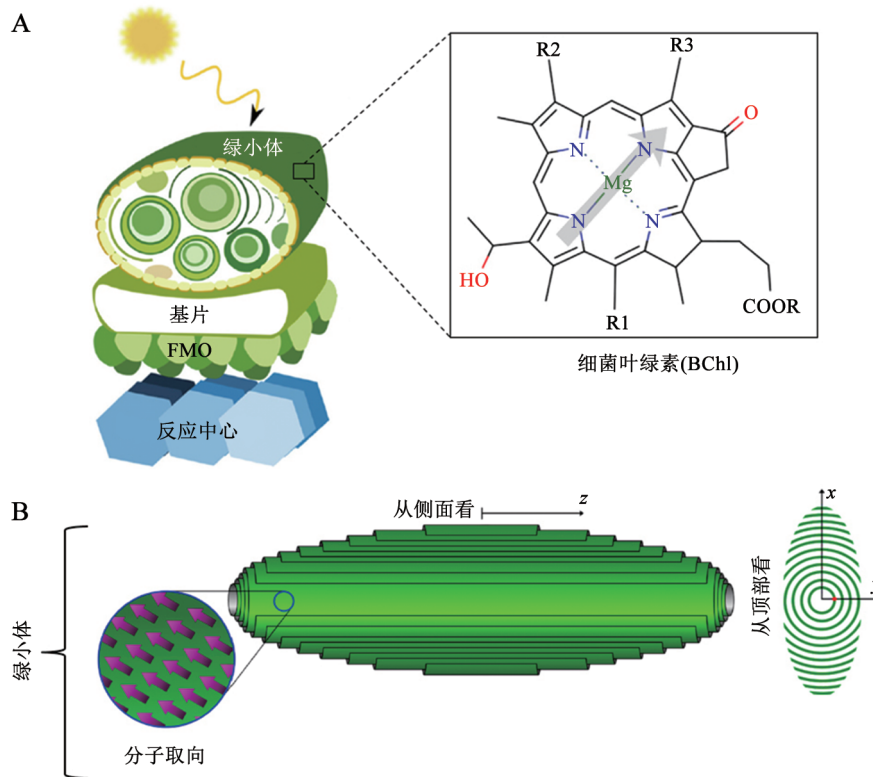


图3 绿硫菌光合捕光器件模型(A)和绿小体示意图(B)

Fig.3 Model of the photosynthetic apparatus in green sulfur bacteria (A) and schematic illustration of the chlorosome (B)

绿硫菌光合捕光器件模型主体单元是绿小体、基片、FMO捕光复合体和反应中心。参考Morseth (2015)并略有修改。

以头尾相连的形式自组装成二维晶格。绿小体中大约包含 10^5 个细菌叶绿素分子(Green和Parson 2003)。绿小体中的片状结构内的激发态能量传递时间约为几百个飞秒而片与片之间的能量传递时间约为几个皮秒(Prokhorenko等2000; Pšenčík等1998; Pšenčík等2003)。

Zigmantas团队于2012年首次测得绿小体的飞秒时间分辨二维电子光谱图(Dostál等2012), 他们排除各种光谱展宽机制后, 最终确定观测到约100 fs的超快能量传递, 然而他们并没有观测到代表相干传能的交叉峰振荡。这是一件非常奇怪的事情。绿小体中的片状结构是一种色素强耦合情形, 色素很容易发生离域, 色素间很容易形成相干叠加态。而他们的实验虽然观测到超快能量传递却没有观测到相干传能。原来这和他们实验选取的绿小体有很大关系, 他们实验中的绿小体中的片状结构不规则, 存在各种折叠和拉伸, 很大程度影响了片状结构色素分子间的耦合, 即片状结构中形成一个个小范围的相干区域。如图4-A所示, 他

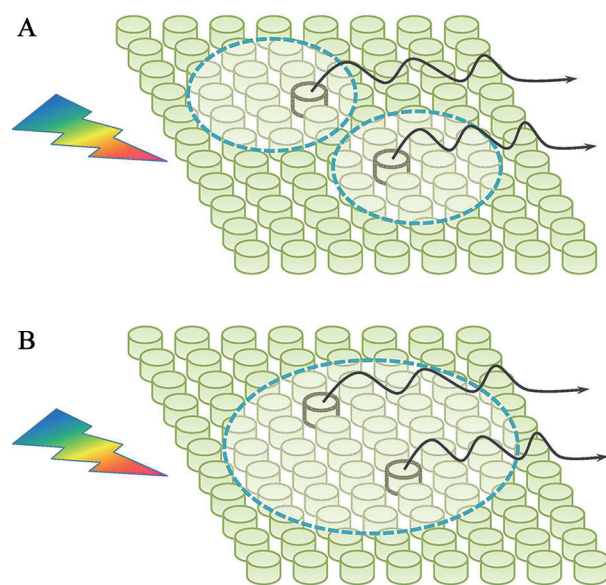


图4 飞秒时间分辨二维电子光谱实验揭示的绿小体光合天线相干传能示意图

Fig.4 Schematic diagram showing the detection of the coherent energy transfer in chlorosome with femtosecond time-resolved two-dimensional electronic spectroscopy

A: Zigmantas团队测得2个色素跃迁能属于不同的相干域, 没测得代表相干的振荡(Dostál等2012); B: Kim团队通过降温扩大了相干域, 测得的色素跃迁能属于一个相干域, 测到了相干电子态(Jun等2014)。

们所测得的色素跃迁能分属不同相干域, 这些相干区域间的传能是非相干的, 所以最终他们测得超快传能却没有测得相干现象。但是他们的实验结果完美地说明了前面所讨论的第三种传能模型——相干域传能机制。相比野生型绿小体中杂乱无章的片状结构, 人工培育的一种变异的绿小体具有组织良好的多层圆桶状结构(Oostergetel等2010, 2007)。可以预见, 相比较而言这种组织结构完好的绿小体将具有较大的相干域, 应该容易观测到相干传能现象, 但是目前还没有相关实验报道。还有另一个办法是扩展绿小体片状结构中的相干域面积, 其中的一种方法是通过降低温度来减弱环境的影响, 从而实现相干区域的扩大。如图4-B所示, 这时所测得色素跃迁能属于同一个相干域, 可以观测到相干传能过程。Kim团队就在低温下开展绿小体二维电子光谱的实验研究, 观测到频率为 620 cm^{-1} 的振荡, 认为是来自电子相干(Jun等2014)。这两组二维电子光谱实验很好地说明了相干域传能机制。

从绿小体捕光天线色素分子的数量和聚集方式可以看出, 由于其所处的环境光照度极低, 几乎不出现过度光辐照而产生的光氧化问题, 因此在大量的叶绿素c聚集体中几乎没有胡萝卜素分子。另一方面这种色素堆积方式是由单方向提高捕光效率所驱动的, 色素分子间的连接几乎不涉及蛋白质参与的调控, 而是依靠叶绿素c分子的化学自组装机制, 是一种“劳动力密集型”的捕光模式, 没有出现蛋白质参与的“智慧型”调控。

1.2 紫细菌捕光天线

光合紫细菌捕光天线是被深入研究过的能量传递系统(Sundström等1999; van Grondelle和Novoderezhkin 2006; Cogdell等2006), 它的主要捕光单元由外周捕光天线2 (light harvesting 2, LH2)和包含反应中心的内周捕光天线1 (RC-LH1)构成(McDermott等1995)。在捕光传能过程中LH2显得尤为特别, 如图5所示, LH2的色素排列具有高度的对称性(胡萝卜素分子没有标出), 它的基本单元是由一个蛋白异质二聚体($\alpha\beta$)绑定3个细菌叶绿素和一个胡萝卜素分子构成。LH2通常由9个基本单元构成同心环状结构, 内环的18个色素相互作用比较强, 室温吸收峰在850 nm处, 称为B850环, 而外环的9个色素相互作用很弱, 室温吸收峰在800 nm处,

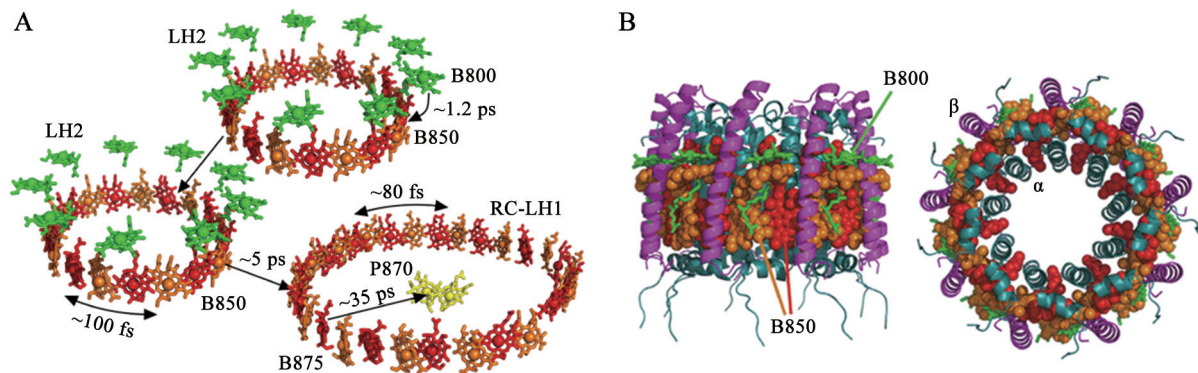


图5 紫细菌光合系统能量传输示意图(A)和LH2结构示意图(B)

Fig.5 Energy transfer in the purple bacterial photosystem (A) and schematic diagram of LH2 structure (B)

A: 绿色表示B800环上的细菌叶绿素, 红黄相间表示B850环和B875环上头头相接的细菌叶绿素, 金黄色表示反应中心, 箭头上的时间是能量传递时间; B: 蛋白骨架由9个 α 螺旋(内)和9个分别为蓝绿色和紫色的缎带的 β 多肽(外)构成, 形成同心圆筒, B850环和B800分别垂直和平行于膜平面; 参考Jones (2009)并略有改动。

称为B800环。B800环细菌叶绿素平面几乎垂直于B850环细菌叶绿素平面, B850环上色素平面平行于对称轴, 以 Q_y 跃迁偶极矩方向相对紧密排列, 空间距离约为0.89 nm, 色素尾部间距离为0.96 nm。B850环上色素与B800环上色素最近距离约为1.76 nm, 而B800环上相邻色素间距为2.11 nm。与反应中心结合的RC-LH1的主体结构是由类似B850环的B875环和用来接收最终激发态能量并进行电荷分离的色素二聚体P870构成。

由于B850环上的色素紧密排列和高度的对称性, 色素间形成了很强的耦合, 色素激发态离域到了整个B850环上, 色素间能量传递时间非常快约为100 fs, 如图5-A所示。B850环可以认为是一个相干域(Scholes 2010; Beljonne等2009; Chachivilis等1997)。很多研究都说明了环上量子相干的重要性, 但经常忽略了B850环与B800环之间的相干作用。Engel团队利用超快二维电子光谱技术在LH2传能研究上取得一系列的成果(Harel和Engel 2012; Fidler等2013, 2014; Dahlberg等2013; Singh等2015)。他们首先证实了B800环和B850环间仍存在长时间的电子相干(Harel和Engel 2012)。随后为了细致的区分LH2中传能的相干信号, 他们在实验中采用偏振激光对相干态进行选择, 指出相干信号主要存在于各个环上, 但是一个弱的信号始终存在并连接着两个环(Fidler等2013)。这一系列的实验表明, 强耦合产生的色素激发态离域是相干传能出现的物理机制。而色素间的耦合是由

蛋白调控, 在蛋白调控下, LH2色素形成圆环, 色素跃迁偶极矩形成垂直面, 最终形成强相干区和弱相干区, 这充分说明自然进化的巧妙。总体来说, 整个紫细菌捕光天线以B800、B850、B875、P870能量梯度为纽带将相干域联系起来, 形成反应中心导向的高效传能途径。这样的色素排列方式与绿硫菌的捕光天线相比大大减少了所用色素分子的数量, 同时又保持了较大的相干域。由于胡萝卜素分子的参与, 光合紫细菌捕光天线具有一定的抗光辐照作用。另一方面, 光合紫细菌还能够根据环境的光照强度高, 调节捕光天线和反应中心的相对含量, 低光照条件下, LH2含量高, 有利于提高捕光效率; 高光照条件下, 反应中心的比例提高, 有利于通过化学反应消耗更多的激发能, 也是一种光保护措施。

1.3 高等植物捕光天线

高等植物和绿藻含有两个不同的反应中心, 即光系统I和光系统II, 而捕光天线LHCII (light harvesting complex II, LHCII)可以在光合膜上迁移。取决于生理条件, LHCII可以和其中的一个反应中心结合, 低光照条件下以提高捕光性能, 而在过度辐照的条件从反应中心脱开, 这一过程也被称为“状态转换”, 是一种长时间进化出来实现光系统I和光系统II之间激发能平衡的调节机制。对于高等植物和藻类, 光保护功能是通过蛋白质构象变化及胡萝卜素分子实现的。胡萝卜素除了可以猝灭早已形成的叶绿素三重态之外, 还能够阻止叶

绿素三重态的形成。由于在高光照条件下光合反应中心的光化学处理能力有限, 无法处理捕光天线捕获并不断累积的光激发能, 为此植物和藻类的光合系统通过精巧的切换机制, 将光合器官从“高效捕光”状态转换到“多余能量耗散”状态, 在后面这种状态下, 叶绿素分子的单重态激发能在转换成叶绿素三重态之前就以热的形式被耗散掉了。这一为适应环境将叶绿素分子的激发能以热的形式耗散掉的过程被称为叶绿素激发态的非光化学猝灭过程。而胡萝卜素分子在非光化学猝灭切换机制中扮演如下重要角色: (1)促使LHCII蛋白质构象处于猝灭状态; 形成胡萝卜素-叶绿素电荷转移态猝灭叶绿素激发态; (2)通过将能量转移给寿命很短的胡萝卜素分子激发态, 从而打开了叶绿素激发态快速猝灭的通道(Mirkovic等2016)。另

外LHCII三聚体在高光照条件下发生聚集而导致叶绿素激发态猝灭, 实现非光化学猝灭过程。(Pascal等2005)

LHCII是高等植物中最主要和最丰富的捕光天线, 地球上超过50%的植物叶绿素都是这种组织形式存在(Blankenship 2013)。和光合紫细菌的捕光天线LH2不同, LHCII三聚体不再具备高对称的结构, 而是由3个色素蛋白复合物构成的三聚体。每个LHCII单体含有13~15个叶绿素 a/b 分子, 3~4个胡萝卜素分子不等, 依物种而定(Liu等2004), 如图6所示。以Fleming小组为主导, 人们利用二维电子光谱技术在LHCII的研究中取得一系列成果(Schlau-Cohen等2009; Calhoun等2009; Schlau-Cohen等2010, 2012c; Wells等2014; Enriquez等2015; Duan等2015)。如图7所示, 他们研究了LHCII中能量传输的路径(Schlau-Cohen等2009), 揭示出了3个能量传递时间尺度, 即小于100 fs的能量传递时间, 几百飞秒和皮秒级的能量传递时间, 其中小于100 fs的能量传递时间是之前文献没有报道的。在LHCII中, 几个色素间由强耦合形成相干域, 具备超快能量传递的特性。然后以色素能级梯度传递到复合物能量出口(图7)。和低等光合系统的捕光天线相比, 尽管色素分子含量减少, 其高效的传能特性如相干传能机制依然被保留下来。可见对于高等植物和藻类, 高效捕光并不是捕光天线进化过程的单一驱动力, 相反如何实现高光照条件下的光保护功能是必须面对的生存胁迫因素, 为此光合系统进化出各种实现非光化学猝灭的能量耗散机制, 实现高效传能和光保护的双向调节, 使得光合器官的构造更趋向“智能”化。

2 结论与展望

光合系统的构造是为适应其生存环境而进化出来的。对于捕光天线, 放氧光合系统和非放氧光合系统存在明显的差别。对于放氧光合生物, 其生长环境光照充足, 氧气含量高, 光合系统必须应对过度光辐照及光化学过程导致的单线态氧引起的氧化过程。为此光合天线降低了捕光色素的含量但保留了高效传能的色素空间排列构型; 同时进化出由胡萝卜素分子和蛋白质参与的光保护功能如非光化学猝灭过程。而对于非放氧的光合生物, 越是处于低光照和低氧量的生长环境, 捕光

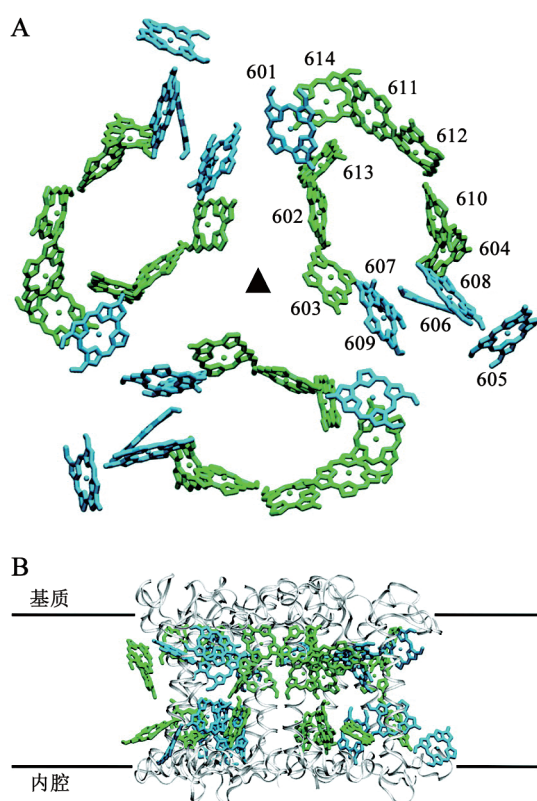


图6 LHCII三聚体叶绿素 a (绿色)和叶绿素 b (蓝色)排列示意图

Fig.6 Arrangement of Chl a (green) and Chl b (blue) in the LHCII trimer

A: 从基质侧看; B: 从膜平面看。其中蛋白骨架用灰色标识。根据Müh等(2010)并略有改动。

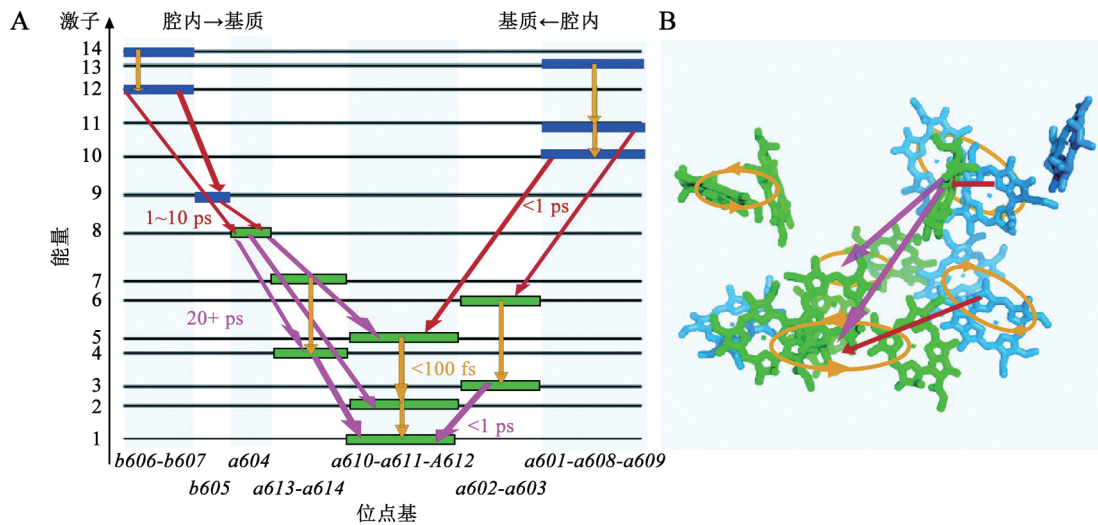


图7 色素的能量传递路径和基于晶体结构的能级分布(A)与强耦合色素间形成的相干域(B)
Fig.7 Summary of the pathways of energy flow and their locations as mapped onto the crystal structure (A)
and the coherence domain of the strong coupled pigments (B)

时间尺度是通过二维电子光谱交叉峰信号达到最大值近似来确定的。根据Schlau-Cohen等(2009)并略有改动。

天线系统越庞大, 包含的色素分子也越多, 而光保护功能很少或者没有, 视光合天线中胡萝卜分子的含量而定。尽管捕光天线结构不尽相同, 但都保留了高效量子相干态传能机制。

不同于传统的Förster传能机制, 量子相干态传能的基础是色素分子间存在强的相互作用和耦合, 导致色素分子间激发态的相干叠加, 形成离域的激子态, 突破了Förster传能机制中点对点传能的限制, 极大地提高了传能效率。实际捕光系统的耦合强度介于相干传能耦合和Förster传能耦合之间, 即少数几个强耦合色素间形成相干区域, 相干区域内遵循量子相干态传能机制; 而这些相干区域间则耦合较弱, 按照Förster传能机制进行能量传递。相干域上的传能是高效的, 对人造捕光天线的启示在于扩大捕光天线空间上的相干域。

参考文献

- Anna JM, Ostroumov EE, Maghlaoui, K, Barber, J, Scholes, GD (2012). Two-dimensional electronic spectroscopy reveals ultrafast downhill energy transfer in photosystem I trimers of the cyanobacterium *thermosynechococcus elongatus*. *J Phys Chem Lett*, 3 (24): 3677–3684
- Anna JM, Scholes GD, van Grondelle R (2014). A little coherence in photosynthetic light harvesting. *BioScience*, 64 (1): 14–25
- Beljonne D, Curutchet C, Scholes GD, Silbey RJ (2009). Beyond forster resonance energy transfer in biological and nanoscale systems. *J Phys Chem B*, 113 (19): 6583–6599
- Blankenship RE (2013). *Molecular Mechanisms of Photosynthesis*. New York: John Wiley & Sons
- Brixner T, Stenger J, Vaswani HM, Cho M, Blankenship RE, Fleming GR (2005). Two dimensional spectroscopy of electronic couplings in photosynthesis. *Nature*, 434 (7033): 625–628
- Calhoun TR, Ginsberg NS, Schlau-Cohen GS, Cheng YC, Ballottari M, Bassi R, Fleming GR (2009). Quantum coherence enabled determination of the energy landscape in light-harvesting complex II. *J Phys Chem B*, 113 (51): 16291–16295
- Chachisvilis M, Kühn O, Pullerits T, Sundström V (1997). Excitons in photosynthetic purple bacteria: wavelike motion or incoherent hopping? *J Phys Chem B*, 101 (37): 7275–7283
- Chenu A, Scholes GD (2015). Coherence in energy transfer and photosynthesis. *Annu Rev Phys Chem*, 66: 69–96
- Cho M (2008). Coherent two-dimensional optical spectroscopy. *Chem Rev*, 108 (4): 1331–1418
- Cogdell RJ, Gall A, Köhler J (2006). The architecture and function of the light-harvesting apparatus of purple bacteria: from single molecules to *in vivo* membranes. *Q Rev Biol*, 39 (03): 227–324
- Collini E (2013). Spectroscopic signatures of quantum-coherent energy transfer. *Chem Soc Rev*, 42 (12): 4932–4947
- Collini E, Wong CY, Wilk KE, Curmi PM, Brumer P, Scholes GD (2010). Coherently wired light-harvesting in photosynthetic marine algae at ambient temperature. *Nature*, 463 (7281): 644–647
- Dahlberg PD, Fidler AF, Caram JR, Long PD, Engel GS (2013). Energy transfer observed in live cells using two-dimensional electronic spectroscopy. *J Phys Chem Lett*, 4 (21): 3636–3640
- Dostál J, Mančal T, Augulis Rn, Vácha F, Pšenčík J, Zigmantas D (2012). Two dimensional electronic spectroscopy reveals ultrafast energy diffusion in chlorosomes. *J Am Chem Soc*, 134 (28): 11611–11617
- Duan HG, Stevens AL, Nalbach P, Thorwart M, Prokhorenko VI,

- Miller RD (2015). Two-dimensional electronic spectroscopy of light-harvesting complex ii at ambient temperature: a joint experimental and theoretical study. *J Phys Chem B*, 119 (36): 12017–12027
- Engel GS, Calhoun TR, Read EL, Ahn TK, Mančal T, Cheng YC, Blankenship RE, Fleming GR (2007). Evidence for wavelike energy transfer through quantum coherence in photosynthetic systems. *Nature*, 446 (7137): 782–786
- Enriquez MM, Akhtar P, Zhang C, Garab G, Lambrev PH, Tan HS (2015). Energy transfer dynamics in trimers and aggregates of light-harvesting complex II probed by 2d electronic spectroscopy. *J Chem Phys*, 142 (21): 212432
- Fassioli F, Dinshaw R, Arpin PC, Scholes GD (2014). Photosynthetic light harvesting: excitons and coherence. *J R Soc Interface*, 11 (92): 20130901.
- Fidler AF, Singh VP, Long PD, Dahlberg PD, Engel GS (2013). Time scales of coherent dynamics in the light-harvesting complex 2 (lh2) of rhodospirillum rubrum. *J Phys Chem Lett*, 4 (9): 1404–1409
- Fidler AF, Singh VP, Long PD, Dahlberg PD, Engel GS (2014). Dynamic localization of electronic excitation in photosynthetic complexes revealed with chiral two-dimensional spectroscopy. *Nat Commun*, 5 (2): 3286–3286
- Förster T (1948). Intermolecular energy migration and fluorescence. *Annalen der Physik*, 437: 55–75
- Fuller FD, Pan J, Gelzinis A, Butkus V, Senlik SS, Wilcox DE, Yocum CF, Valkunas L, Abramavicius D, Ogilvie JP (2014). Vibronic coherence in oxygenic photosynthesis. *Nature Chem*, 6 (8): 706–711
- Green B, Parson WW (2003). *Light-Harvesting Antennas in Photosynthesis*, Vol 13. New York: Springer Science & Business Media
- Hamm P, Zanni M (2011). *Concepts and Methods of 2D Infrared Spectroscopy*. Cambridge: Cambridge University Press
- Harel E, Engel GS (2012). Quantum coherence spectroscopy reveals complex dynamics in bacterial light-harvesting complex 2 (lh2). *Proc Natl Acad Sci USA*, 109 (3): 706–711
- Huang Z, Wang P, Shen X, Yan TM, Zhang Y, Liu J (2016). Compact design for two dimensional electronic spectroscopy. *Laser Physics*, 26 (3): 035403
- Jonas DM (2003). Two-dimensional femtosecond spectroscopy. *Annu Rev Phys Chem*, 54 (1): 425–463
- Jones M (2009). 2016-08-03. Bacterial photosynthesis. <http://photobiology.info/Jones.html>
- Jun S, Yang C, Isaji M, Tamiaki H, Kim J, Ihee H (2014). Coherent oscillations in chlorosome elucidated by two-dimensional electronic spectroscopy. *J Phys Chem Lett*, 5 (8): 1386–1392
- Kosumi D, Nishiguchi T, Sugisaki M, Hashimoto H (2015). Ultrafast coherent spectroscopic investigation on photosynthetic pigment chlorophyll a utilizing 20fs pulses. *J Photochem Photobiol A*, 313: 72–78
- Lewis KL, Ogilvie JP (2012). Probing photosynthetic energy and charge transfer with two dimensional electronic spectroscopy. *J Phys Chem Lett*, 3 (4): 503–510
- Liu Z, Yan H, Wang K, Kuang T, Zhang J, Gui L, An X, Chang W (2004). Crystal structure of spinach major light-harvesting complex at 2.72 Å resolution. *Nature*, 428 (6980): 287–292
- Martinez-Planells A, Arellano J B, Borrego C M, López-Iglesias C, Gich F, GarciaGil J (2002). Determination of the topography and biometry of chlorosomes by atomic force microscopy. *Photosynth Res*, 71 (1-2): 83–90
- McDermott G, Prince S, Freer A, Hawthornthwaite-Lawless A, Papiz M, Cogdell R, Isaacs N (1995). Crystal structure of an integral membrane light-harvesting complex from photosynthetic bacteria. *Nature*, 374 (6522): 517–521
- Mirkovic T, Ostroumov EE, Anna JM, van Grondelle R, Scholes GD (2016). Light absorption and energy transfer in the antenna complexes of photosynthetic organisms. *Chem Rev*, DOI: 10.1021/acs.chemrev.6b00002
- Morseth ZA (2015). 2016-08-03. Bringing bacteria's secrets to light. <http://www.energyfrontier.us/newsletter/201509/bringing-bacterias-secrets-light>
- Müh F, Madjet M EA, Renger T (2010). Structure-based identification of energy sinks in plant light-harvesting complex ii. *J Phys Chem B*, 114 (42): 13517–13535
- Mukamel S (1999). *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy*. Number 6. Oxford University Press on Demand
- Myers JA, Lewis KL, Fuller FD, Tekavec PF, Yocum CF, Ogilvie JP (2010). Two-dimensional electronic spectroscopy of the d1-d2-cyt b559 photosystem ii reaction center complex. *J Phys Chem Lett*, 1 (19): 2774–2780
- Oostergetel GT, Reus M, Gomez M, Chew A, Bryant DA, Boekema EJ, Holzwarth AR (2007). Long-range organization of bacteriochlorophyll in chlorosomes of chlorobium tepidum investigated by cryo-electron microscopy. *FEBS Lett*, 581 (28): 5435–5439
- Oostergetel GT, van Amerongen H, Boekema EJ (2010). The chlorosome: a prototype for efficient light harvesting in photosynthesis. *Photosynth Res*, 104 (2-3): 245–255
- Overmann J, Cypionka H, Pfennig N (1992). An extremely low-light adapted phototrophic sulfur bacterium from the black sea. *Limnol Oceanogr*, 37 (1): 150–155.
- Panitchayangkoon G, Hayes D, Fransted KA, Caram JR, Harel E, Wen J, Blankenship RE, Engel GS (2010). Long-lived quantum coherence in photosynthetic complexes at physiological temperature. *Proc Natl Acad Sci USA*, 107 (29): 12766–12770
- Pascal AA, Liu ZF, Broess K, van Oort B, van Amerongen H, Wang C, Horton P, Robert B, Chang WR, Ruban A (2005). Molecular basis of photoprotection and control of photosynthetic light-harvesting. *Nature*, 436 (7047): 134–137
- Prokhorenko V, Steensgaard D, Holzwarth A (2000). Exciton dynamics in the chlorosomal antennae of the green bacteria chloroflexus aurantiacus and chlorobium tepidum. *Biophys J*, 79 (4): 2105–2120
- Pšeničák J, Ikonen T, Laurinmäki P, Merckel M, Butcher S, Serimaa R, Tuma R (2004). Lamellar organization of pigments in chlorosomes, the light harvesting complexes of green photosynthetic bacteria. *Biophys J*, 87 (2): 1165–1172
- Pšeničák J, Ma YZ, Arellano JB, Hála J, Gillbro T (2003). Excitation

- energy transfer dynamics and excited-state structure in chlorosomes of chlorobium phaeobacteroides. *Biophys J*, 84 (2): 1161–1179
- Pšenčík J, Polívka T, Nemeč P, Dian J, Kudrna J, Malý P, Hála J (1998). Fast energy transfer and exciton dynamics in chlorosomes of the green sulfur bacterium chlorobium tepidum. *J Phys Chem A*, 102 (23): 4392–4398
- Schlau-Cohen GS, Calhoun TR, Ginsberg NS, Ballottari M, Bassi R, Fleming GR (2010). Spectroscopic elucidation of uncoupled transition energies in the major photosynthetic light-harvesting complex, lhci. *Proc Natl Acad Sci USA*, 107 (30): 13276–13281
- Schlau-Cohen GS, Calhoun TR, Ginsberg NS, Read EL, Ballottari M, Bassi R, van Grondelle R, Fleming GR (2009). Pathways of energy flow in lhci from two-dimensional electronic spectroscopy. *J Phys Chem B*, 113 (46): 15352–15363
- Schlau-Cohen GS, Dawlaty JM, Fleming GR (2012a). Ultrafast multidimensional spectroscopy: principles and applications to photosynthetic systems. *IEEE J Sel Top Quantum Electron*, 18 (1): 283–295
- Schlau-Cohen GS, De Re E, Cogdell RJ, Fleming GR (2012b). Determination of excited-state energies and dynamics in the b band of the bacterial reaction center with 2d electronic spectroscopy. *J Phys Chem Lett*, 3 (17): 2487–2492
- Schlau-Cohen GS, Ishizaki A, Calhoun TR, Ginsberg NS, Ballottari M, Bassi R, Fleming GR (2012c). Elucidation of the timescales and origins of quantum electronic coherence in lhci. *Nature Chem*, 4 (5): 389–395
- Schlau-Cohen GS, Ishizaki A, Fleming GR (2011). Two-dimensional electronic spectroscopy and photosynthesis: fundamentals and applications to photosynthetic light-harvesting. *Chem Phys*, 386 (1): 1–22
- Scholes GD (2003). Long-range resonance energy transfer in molecular systems. *Annu Rev Phys Chem*, 54 (1): 57–87
- Scholes GD (2010). Quantum-coherent electronic energy transfer: did nature think of it first? *J Phys Chem Lett*, 1 (1): 2–8
- Şener M, Strümpfer J, Hsin J, Chandler D, Scheuring S, Hunter CN, Schulten K (2011). Förster energy transfer theory as reflected in the structures of photosynthetic light-harvesting systems. *Chem Phys Chem*, 12 (3): 518–531
- Singh V, Westberg M, Wang C, Dahlberg P, Gellen T, Gardiner A, Cogdell R, Engel G (2015). Towards quantification of vibronic coupling in photosynthetic antenna complexes. *J Chem Phys*, 142 (21): 212446
- Sundström V, Pullerits T, van Grondelle R (1999). Photosynthetic light-harvesting: reconciling dynamics and structure of purple bacterial lh2 reveals function of photosynthetic unit. *J Phys Chem B*, 103 (13): 2327–2346
- Van Amerongen H, Valkunas L, Van Grondelle R (2000). Photosynthetic excitons. World Scientific
- Van Grondelle R, Dekker JP, Gillbro T, Sundstrom V (1994). Energy transfer and trapping in photosynthesis. *Biochim Biophys Acta*, 1187 (1): 1–65
- Van Grondelle R, Novoderezhkin VI (2006). Energy transfer in photosynthesis: experimental insights and quantitative models. *Phys Chem Chem Phys*, 8 (7): 793–807
- Wells KL, Lambrev PH, Zhang Z, Garab G, Tan HS (2014). Pathways of energy transfer in lhci revealed by room-temperature 2d electronic spectroscopy. *Phys Chem Chem Phys*, 16 (23): 11640–11646
- Weng YX, Chen HL (2013). *Ultrafast Spectroscopy—Principles and Techniques*. Beijing: Chemical Industry Press (in Chinese) [翁羽翔, 陈海龙(2013). *超快激光光谱原理与技术基础*. 北京: 化学工业出版社]
- Yue S, Wang Z, He XC, Zhu GB, Weng YX (2015). Construction of the apparatus for two dimensional electronic spectroscopy and characterization of the instrument. *Chin J Chem Phys*, 28 (4): 509–517
- Zigmantas D, Read EL, Mančal T, Brixner T, Gardiner AT, Cogdell RJ, Fleming GR (2006). Two-dimensional electronic spectroscopy of the b800–b820 light-harvesting complex. *Proc Natl Acad Sci USA*, 103 (34): 12672–12677

Evolution of photosynthetic light harvesting antenna systems and energy transfer efficiency

LENG Xuan^{1,2}, WANG Zhuan^{1,2}, WENG Yu-Xiang^{1,2,*}

¹Key Laboratory of Soft Matter Physics, Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; ²University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: In this review, we attempt to reveal the role of physical rules played in the evolution of the photosynthetic light harvesting antenna based on the structure and energy transfer efficiency of several typical light harvesting systems from bacteria to higher plants. In light of the fact that the evolution of the light harvesting antenna of the most primitive photosynthetic bacteria has been driven by a sole desire of increasing the efficiency of light collection and energy transfer, and those of the higher plants by double purposes of both energy transfer efficiency and the light protection, we try to elucidate the evolution strategies of light harvesting antenna adapted to the environment. Then with brief description of the Förster energy transfer model and coherence energy transfer model, we describe the function and energy transfer efficiency of the light harvesting antenna based on their structures. Furthermore, the importance of protein in switching between different functions of the antenna has also been addressed.

Key words: light harvesting antenna; evolution; Förster energy transfer; coherence energy transfer; coherence domain; two-dimensional electronic spectroscopy

Received 2016-08-03 Accepted 2016-10-07

This work was supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 21227003).

*Corresponding author (E-mail: yxweng@iphy.ac.cn).