arXiv:2302.01469v1 [quant-ph] 3 Feb 2023

生物结构中色氨酸巨型网络产生的紫外超辐射

N. S. Babcock,[1] G. Montes-Cabrera,[1,2] K. E. Oberhofer,[3]M. Chergui,[3] G. L. Celardo,[4] P. Kurian[1*]

[1]霍华德大学量子生物学实验室，美国华盛顿特区[2]墨西哥普埃布拉自治功勋大学物理研究所[3]洛桑超快科学中心，´洛桑联邦理工学院，瑞士[4]佛罗伦萨大学物理与天文学系、CSDC 和 INFN 佛罗伦萨分部，意大利

*通信作者；电子邮箱：pkurian@howard.edu .

色氨酸是一种荧光响应强烈的芳香族氨基酸，其网络广泛存在于生物系统中，在跨膜蛋白、细胞骨架丝、亚神经元结构、光感受器复合物、病毒粒子衣壳及其他细胞结构中形成多种不同的架构。我们分析了紫外（UV）激发若干具有生物学相关性的色氨酸巨型网络所引发的协同效应，从而深入了解细胞信号传导与调控的新机制。我们在单激发流形中进行的理论分析预测，由微管架构中多达超过 10^5 个经紫外激发的色氨酸跃迁偶极矩所构成的有序排列之间的集体相互作用，会形成强超辐射态；这将提高荧光量子产率，而我们的实验也证实了这一点。我们展示了这种超辐射行为对荧光量子产率造成的影响，这些影响出现在

具有层级组织结构的微管蛋白结构中；在热平衡下，这种提升会在不同的几何区间内逐渐增强，直至达到饱和——这凸显了该效应在存在无序时仍能持续。

引言

色氨酸是唯一含有吲哚基团的氨基酸，因此是多种参与生物信号传导的代谢物的理想前体，其中最重要的是犬尿氨酸和神经递质血清素（*1*）；它们都具有色氨酸那样高度芳香的特性。色氨酸天然存在于蛋白质中，具有强紫外吸收能力，且其吸收与发射之间显著的斯托克斯位移对蛋白质、溶剂及静电环境高度敏感，因此是监测生物分子动力学的理想荧光报告分子。事实上，近年来，色氨酸已被用作光活化蛋白质中斯塔克效应的报告分子（*2,3*）、监测蛋白质折叠动力学的探针（*4*）、紫外特异性光感受器复合物共振能量转移网络中的功能性发色团（*5,6*）、蛋白质中电荷转移态的报告分子（*7,8*），以及脂质-水和蛋白质-水界面溶剂化动力学的报告分子（*9,10*）；它还被用于追踪不同类别蛋白质中的局部静电变化（*11*），并作为探针研究溶液中蛋白质的构象系综（*12*），此外还有其他应用。

色氨酸残基常见于跨膜蛋白中，位于脂质-水界面。多色氨酸蛋白质已得到广泛研究，包括肌红蛋白、血红蛋白、细胞色素-*c* 氧化酶和细胞色素 *P*-450（*13*），以及光受体隐花色素（*14*）、细菌视紫红质（*2,3*）和 UVR8（*5,6*）。这些跨膜蛋白、受体和其他大分子聚集体中存在大型、有序的色氨酸网络，为生命系统提供了 essential 的结构和功能价值。

具体而言，微管（MT）是由微管蛋白构成的大分子聚集体，代表着由色氨酸残基形成的介观尺度网络。微管是螺旋圆柱状的微管蛋白聚集体，

它们能够自组装，从而实现细胞重组和重塑，以参与有丝分裂、分化、运输、栖息地探索和细胞凋亡（*15*）；研究还发现，紫外线照射会使其发生结构重组（*16,17*）。此外，其他进化上保守的结构也由微管结构组成，例如中心粒——一种通常由九组微管三联体“板条”构成的涡旋排列（见图 1）。已有多项研究（*18–21*）探讨了细胞对光刺激的定向反应。

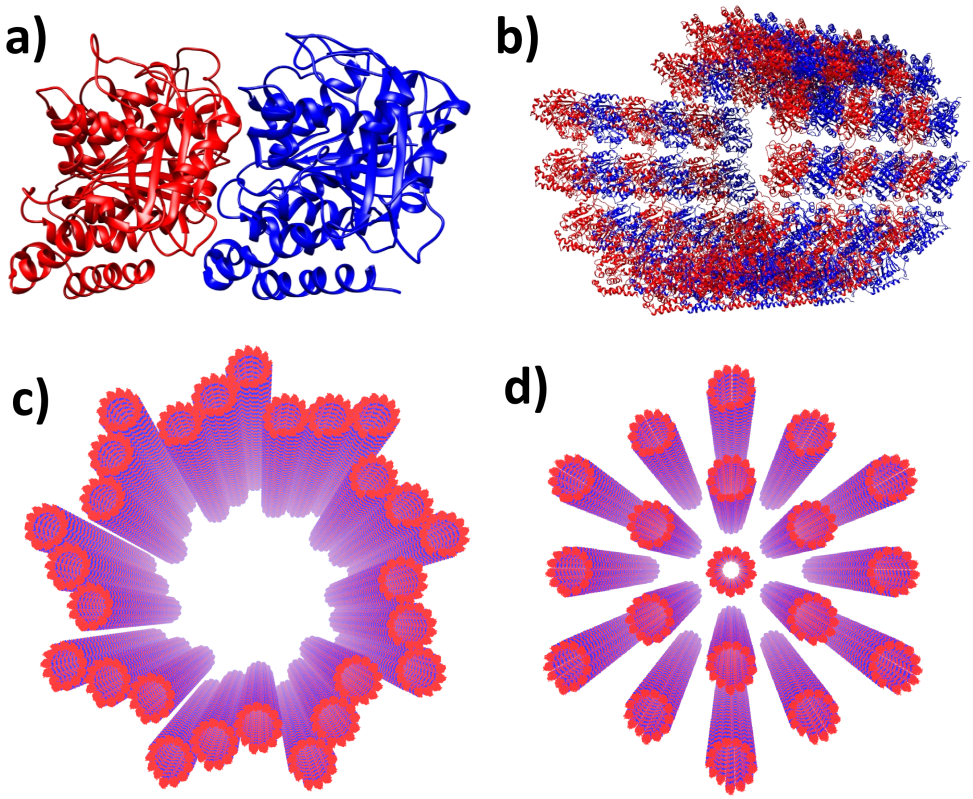

图 1：**具有生物学功能意义的蛋白质聚集体中，色氨酸形成的层级化超大型架构**。各面板展示了由 α 和 β 微管蛋白（分别以蓝色和红色表示）构成的微管蛋白结构层级：a）显示单个微管蛋白二聚体；b）显示由三个二聚体定义的螺旋构成的微管片段；c）显示由九组三联微管构成的中心粒几何结构；d）显示典型哺乳动物轴突中由 19 根微管组成的六边形束。面板 a）和 b）使用*Chimera*生成。面板 c）和 d）使用可视化分子动力学在阿贡领导力计算设施的主机上制作。

这些发现表明，光物理和光化学调控微管动力学具有潜力；微管动力学与活细胞中活性氧（ROS）的调节和分配有关（*22*）。在活性氧介导的氧化应激背景下，生物体内源性光学超弱光子发射（UPEs）已有充分记录（*23,24*）。细胞周期的指数生长期中，压力诱导的紫外超弱光子发射更为显著（*25,26*），这表明它们可能参与氧化代谢期间沿芳香族网络进行的生物光子信号传导（*27*）。然而，细胞代谢活性、超弱光子发射与色氨酸网络光学动力学之间的联系仍远未明晰，使我们的认知存在一项关键空白。

在此，我们探究光激发在多种生物结构中介观尺度色氨酸网络里的作用。我们表明，色氨酸巨型网络能够在紫外波段呈现集体光学响应。通过分析多种含有超过 10^5个色氨酸发色团的结构——从中心粒到神经元轴突中的微管束——我们预测，其光谱中往往存在强超辐射态（伴有亚辐射态）。结合数值结果与标度分析，我们确定了真实尺寸生物结构中集体响应的强度。通过纳入色氨酸激发能的涨落来考察生理性无序的影响，结果表明，即使在热平衡状态下，超辐射效应仍可能存在。我们的实验观察证实了这些预测：随着色氨酸网络规模增大，量子产率也随之提高。

1 模拟与量子产率测量

我们对色氨酸（Trp）发色团在生物学上真实的排列方式进行了建模，首先研究图1所示、并在“材料与方法”部分中描述的微管蛋白层级聚集体。随后，我们使用一种成熟的

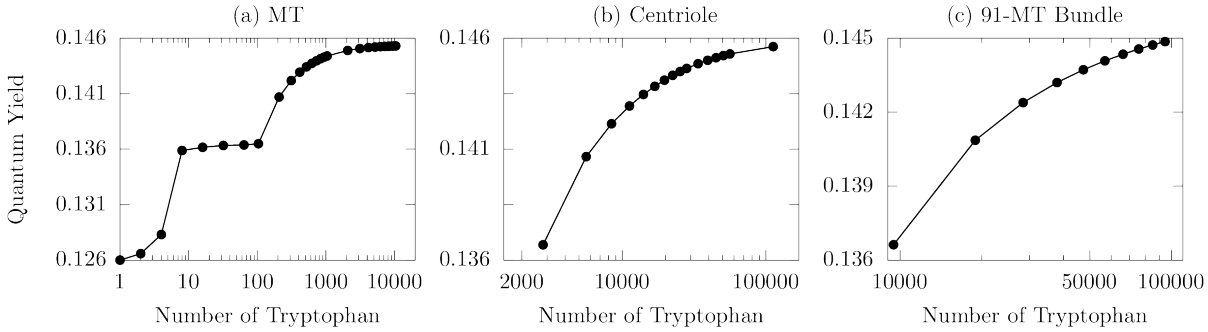

图2：**假设处于热平衡时，蛋白质结构中色氨酸网络的荧光量子产率预测**。量子产率（QY）以色氨酸（Trp）发色团的数量为函数绘制，其中面板 (a) 显示微管（MT）（见图1b）的量子产率，其最大长度为 ~ 800nm；面板 (b) 显示由 27 根微管组成的中心粒（见图1c）的量子产率，每根微管的最大长度为 ~ 320nm；面板 (c) 显示由 91 根微管组成的神经元束的量子产率，每根微管的最大长度为 ~ 80nm，这些微管按六边形蜂窝结构排列（类似于图1d）。

开放量子系统辐射性非厄米哈密顿量来模拟光发射衰减通道（更多细节参见补充信息和（*28,29*））。由此，我们表征了若干具有生物学意义的结构中存在的色氨酸巨型网络的集体光与物质相互作用，求得每种色氨酸网络几何构型的复本征值$E_j - \mathrm{i}\Gamma_j/2$，并确定网络本征模的辐射衰减率 Γ_j。将最大 Γ_j 与单个Trp发色团的辐射衰减率 γ 进行比较，我们确定了超辐射增强因子$\max(\Gamma_j)/\gamma$，从而以各结构中最明亮（即超辐射最强）的态表征其光谱。借助这一模型，我们得以探究量子光学模式是否可能参与细胞骨架及其他细胞结构的光子协调；这些结构的特征是具有由色氨酸构成的介观尺度网络。

发射态的辐射和非辐射衰减过程，在本例中为色氨酸的 $^1L_\mathrm{a}$ 态（关于其与 $^1L_\mathrm{b}$态的区别，详见补充信息），可用以下参数进行定量描述：

分别由其衰减率 Γ 和 Γ_{nr}描述（*30*）。图 S1 展示了色氨酸、微管蛋白和微管的吸收光谱与发射光谱。微管蛋白与微管（MTs）的吸收-发射斯托克斯位移几乎相同，且显著小于色氨酸的斯托克斯位移。这表明，对于蛋白质结构而言，在约 300 nm 处，吸收与发射之间存在重叠的共振区域，此处吸收跃迁偶极矩与发射跃迁偶极矩处于共振状态，在实验上无法区分。发射过程主要由观测到的荧光寿命和量子产率表征。量子产率（QY）定义为发射光子数与吸收光子数之比，或者等价地，

$$\mathrm{QY} = \frac{\Gamma}{\Gamma + \Gamma_{\mathrm{nr}}} \,. \tag{1}$$

我们通过计算有效哈密顿量（式6）的复本征值，分别求得辐射衰减率和非辐射衰减率的热平均值 $\langle\Gamma\rangle_{\mathrm{th}}$ 和 $\langle\Gamma_{\mathrm{nr}}\rangle_{\mathrm{th}}$，据此预测各种色氨酸网络的稳态量子产率变化趋势（详情见补充信息）。

分析色氨酸的各种生物结构后，我们发现，在接近最低激子态的位置出现了强超辐射态（见补充信息）。随着系统尺寸增大，超辐射增强也随之增强，直至系统尺寸达到激发波长的数倍左右；此后则趋于饱和。由于强超辐射态出现在接近最低能态的位置（见补充信息中的图S4、S5和S6），其量子产率预计会提高，因为这种超辐射态的热占据概率会增加，从而提升热平均辐射衰减率。

图2展示了不同长度的微管（图1b）、中心粒（图1c和S5）以及91根微管组成的微管束（图S6e）的量子产率预测值。量子产率以半对数图的形式计算并绘制于图2中，表示为网络中色氨酸发色团数量的函数。此处假设在 $k_B T \approx 207\mathrm{cm}^{-1}$处发生热化，其中玻尔兹曼常数为$k_B = 0.695\,\mathrm{cm}^{-1}\,\mathrm{K}^{-1}$，室温热浴为 $T = 298\mathrm{K}$。

图2a展示了微管的情况。从色氨酸量子产率的已知实验值（*31*）出发，微管的量子产率变化可分为三个阶段。第一阶段呈现快速但总体幅度不大的上升（$< 10\%$），对应于一个微管蛋白二聚体（TuD）的形成，其中总共含有八个色氨酸发色团。第二阶段基本保持恒定（变化仅为0.1%），对应于第一个微管螺旋层的形成。每个螺旋层含有13个TuD，共有104个色氨酸发色团（图1b）。正如先前研究所示（*32*），第一个微管螺旋层中量子产率近乎恒定，这可以解释为超辐射态并非接近第一圈螺旋的最低能态。量子产率的最后一个阶段（> 0.136）呈现熟悉的类S形上升，对应于逐层添加微管螺旋层形成微管，直至达到100层（~ 800nm），总计含有10 400个色氨酸发色团。当微管长度达到数个λ时，量子产率开始趋于饱和；入射光波长为280 nm，这是用于激发色氨酸发色团时的相关尺度。量子产率的这种饱和可由超辐射增强因子的行为解释：对于多种含有色氨酸巨型网络的结构，该因子也会在这一长度尺度上趋于饱和（参见补充信息中的图S4、S5和S6）。

图2b展示了中心粒的情况。我们考虑的最小长度是单个中心粒层，约为8 nm，其中包含2808个Trp发色团。当层数达到40层时，我们得到一个长度约为320 nm的中心粒，其中总共包含112 320个Trp发色团。只要中心粒体积中包含的Trp发色团数量介于3 000和20 000之间，就会观察到QY快速增长。对于更大的体积，QY的增长速度会减缓，但仍未完全达到饱和状态。图2c展示了91微管束的情况，该束包含10层，长度约为80 nm。该情况下的主要区别在于，束中的每一层包含9 464个Trp发色团。与中心粒的情况类似，随着发色团加入网络，QY单调增加，即使在达到 10^5 个Trp时也未实现饱和。

这三种 p 图 2 中的各面板一致表明，热化会显著与之竞争 -

集体效应对量子产率的提升，但并不会消除这些提升，因为这些巨型网络在无无序的情况下所表现出的超辐射，强度可达色氨酸自发辐射速率的数百倍至数千倍。例如，在面板 (c) 中，将发色团数量增加一个数量级，从 10^4 增至 10^5，，热量子产率仅增加 ~ 1 %。

综合这些结果可知，平衡热效应是减弱此类协同量子行为的主要原因，但并不会完全抹去相关现象。事实上，我们还通过为色氨酸发色团的激发能添加时间无关涨落，考察了结构无序对热量子产率的影响。这些涨落通常用于模拟吸收和发射光谱的非均匀展宽（*33*）。有趣的是，我们发现，当无序强度等于室温能量（$\sim$200 cm^{-1}）时，量子产率几乎不受影响；即使在 1000 cm^{-1} 的无序强度下，仍可观测到量子产率增强（见补充信息中的图 S7）。因此，图 2 所示的量子产率增强对热环境和结构无序都非常稳健。

为验证上述理论预测，我们进行了稳态荧光量子产率测量，并以水中色氨酸的量子产率（*31*）为标准。测定了两种激发条件下的量子产率：280 nm 激发时扣除其他残基的贡献；295 nm 激发时则只有色氨酸吸收（详见补充信息）。由于较大型组装体存在散射光和样品纯度方面的问题（补充信息中对此有说明），因此只能对微管蛋白和微管进行量子产率测量。图 S1 显示了色氨酸、微管蛋白二聚体（TuD）和微管的稳态吸收光谱及发射光谱。微管的吸收光谱受到散射背景影响，并按照补充信息中的说明进行了校正。表 1 显示，两种激发波长下的结果一致：量子产率先从色氨酸到 TuD 降低，随后在微管中出现统计学显著的升高，最高近 70%。色氨酸到 TuD 的降低

样品	色氨酸量子产率 @ 280 nm (%)	色氨酸量子产率 @ 295 nm (%)
微管（MT）	17.6* ± 2.1	14.7* ± 1.6
微管蛋白二聚体（TuD）	10.6 ± 0.6	10.9 ± 1.3
色氨酸（Trp）	12.4 ± 1.1	11.4 ± 1.1

表 1：**蛋白质结构中色氨酸网络的荧光量子产率**。通过对 BRB80 水性缓冲溶液中的色氨酸、微管蛋白二聚体和微管进行稳态光谱学测量获得的实验结果汇总（完整光谱见图 S1）。测定了在 280 nm 和 295 nm 激发下的荧光量子产率（QY）（有关实验步骤的详情见材料与方法）。请注意，从微管蛋白到微管的量子产率显著增加，这与图2a定性一致，也符合超辐射存在时的预期。 * 表示微管上限值与下限值的平均值，这些值已针对散射背景进行了校正。

幅度较小，但不可忽略，这表明蛋白质中的非辐射过程确实发挥作用。尽管如此，TuD 到微管的显著升高在定性上与我们在图2a中的预测一致；需要注意的是，我们的模型未考虑形成大型色氨酸集合体所带来的额外非辐射通道。值得注意的是，微管中量子产率的升高意味着非辐射衰减速率降低，但 TuD 中并非如此——情况恰恰相反。因此，这种情形不太可能出现在复杂得多的微管体系中，这表明这些蛋白质组装体中由超大型色氨酸集合体产生的集体辐射过程，是微管中观测到量子产率显著升高的主要原因。

2 讨论

多色氨酸蛋白质的荧光响应具有不同的寿命组分，通常根据局部环境的异质性将其与不同类别的色氨酸联系起来——

在考虑由生物结构形成的色氨酸残基巨型网络时，情况会变得更加复杂（*2, 3,13*）。在本研究中，我们模拟了蛋白质结构中这类极其庞大的色氨酸网络的集体光激子性质，研究对象从单个微管蛋白二聚体和微管片段，到中心粒和神经元束等微管超结构（图 1）。

尽管与室温能量（$\sim$ 200 cm^{-1}）相比，色氨酸跃迁偶极矩之间的耦合相对较弱（$\sim$ 60 cm^{-1}），但色氨酸发色团之间长程耦合的存在可大幅提升网络的鲁棒性（*32*）。此外，协同性带来的一个反直觉结果是，系统对无序的鲁棒性可能随系统规模增大而提高。这种效应在文献中称为协同鲁棒性，已在典范模型中得到理论研究（*34–36*）。在本研究中，我们证明，蛋白质结构中的色氨酸巨型网络可以表现出协同鲁棒性，如图 S5 下图所示。这种效应的起因可定性地解释为：极大的衰减宽度使系统与电磁场强烈耦合。这种强耦合能够保护系统免受无序影响；只有当无序的大小达到与耦合相当的程度时，超辐射才会受到抑制。

另一方面，我们的发现也揭示了在环境温度下存在静态和/或动态无序时，实现相干量子光学信息传输所面临的根本挑战。显著的无序可有效抑制集体超辐射效应，尽管我们对水性缓冲溶液中色氨酸、微管蛋白和微管进行的荧光量子产率测量表明，即使在热平衡状态下，这些效应仍然存在。当然，还需要更鲁棒的模型来描述蛋白质支架形变中的激子-声子耦合（*37*），以及非平衡结构组织和组装过程中机械模态的光泵浦（*38–40*）。.

微管　　蛋白质对于细胞骨架调控至关重要，并在神经元中形成复杂的束状结构 al

组织。我们对轴突微管束（图 1d、2c、S6 及补充信息）的研究可能对神经科学和量子光学研究都具有重要意义。已有研究提出，将超辐射光学模式限制在波导的一维空间内，可以将发射体相互作用扩展到极远距离（*41*），由此引发了一个令人振奋的设想：轴突或许能够充当大脑中巨型超辐射发射体之间的此类波导。轴突中的微管束，或与中心体复合物相关的微管束，可能满足展现这些超长程耦合所需的特定标准组合；目前，最先进的手性纳米纤维通信系统正利用这些特性（*41–43*）。

3 结论

尽管色氨酸作为代谢前体和荧光报告分子的作用已得到深入研究，但大型色氨酸架构对生物系统光物理调控的意义仍鲜有探索。研究已发现，Trp发色团在植物光受体 UVR8 的紫外光感知中发挥独特作用（*44*）。人们认为，这是已发现的首个利用色氨酸发色团网络作为漏斗来提高量子效率的紫外光感知系统（*5*）。利用内源性氨基酸网络进行光感知，与其他光受体截然不同；后者依赖独立的辅因子（例如隐花色素中的黄素腺嘌呤二核苷酸）或色素（例如光合作用中的叶绿素或视紫红质中的视黄醛）来实现光探测和捕获。近期观察到微管中的色氨酸网络能够捕获紫外光（*45*），且色氨酸网络可在隐花色素中充当光还原介质（*14*）；这些发现与一种新兴观点相符：延展的蛋白质支架可利用层级色氨酸网络的对称性，促进生物功能。

以往研究阐明了不同长度的单个微管几何结构中超辐射效应在物理上的可行性（*32*），而在本研究中，我们将这些发现拓展至

规模大幅扩展的色氨酸网络，揭示集体协同量子效应可能如何在细胞骨架网络及与多种细胞结构和细胞器相关的其他蛋白质聚集体中呈现。我们还分析了神经元轴突中微管束的集体量子光学响应；在此处，脑代谢活动产生的光子可能通过超辐射态被迅速吸收，从而实现超快速信息传递。

我们的研究揭示了蛋白质大型聚集体中的色氨酸发色团网络的关键特征，这些聚集体构成了中心粒（图 1c、2b、S5）、轴丝（图 S4）以及神经元中的微管束（图 1d、2c、S6）等生物分子超结构。具体而言，通过分析这些具有生物学意义的结构中色氨酸巨型网络与电磁场的耦合，我们发现了集体量子光学效应的出现，即超辐射和亚辐射本征模。鉴于超弱光子发射所处的生物环境，我们在单激发极限下采用辐射性哈密顿量（见补充信息中的方程 6）进行分析，这一做法是合理的。在如此广泛的生物复合体中存在集体超辐射本征模，且其表现为随着蛋白质层级增大，量子产率也随之提高，这表明这种集体紫外响应有望在体内加以利用。

这些生物复合体中异常明亮的超辐射态，可能有助于在强氧化环境中吸收紫外光激发并实现能量转移；在这种环境下，电子激发的分子物种会发射这一波长范围内的光量子。由此，促进大型生物结构量子产率提高的超辐射态，可能在阿尔茨海默病及相关痴呆症等病理状况下发挥光保护作用，因为量子产率提高意味着某些蛋白质聚集体吸收的光子能量中，有更大一部分会被重新发射，而不是被这些复合体吸收。这些用于光保护的集体协同机制尚未得到充分探索，

即使对于黑褐色色素真黑素也是如此；真黑素由两种吲哚单体的混合物组成，这些单体聚集后形成长度和几何构型各异的低聚物。一项近期关于真黑素的研究（*46,47*）表明，尽管样品在结构和化学组成上存在显著异质性，能量仍可在较长距离上超快传输；这引出了一个问题：由色氨酸和神经黑素构成的吲哚巨型网络，能否帮助大脑实现“内部”紫外能量下转换与汇集。同样，色氨酸巨型网络中的紫外超辐射响应也可能增强人工光捕获器件，使其吸收光谱带扩展至可见光范围之外并得到增强。

因此，我们的研究揭示了许多可能性：超辐射（及亚辐射）可促进细胞内及细胞间的代谢调控、通信与控制（见表 S3），还可作用于在细胞生长和复制的不同阶段与细胞骨架相互作用的外部因子（*48*）。结合对微管蛋白结构中荧光量子产率的实验测量，我们在本研究中呈现的模拟表明，色氨酸巨型网络中的集体协同紫外激发能够在蛋白质中形成稳健的量子态，即使在热平衡条件下也会产生可观测的效应。

4 材料与方法

蛋白质结构模型

我们利用从蛋白质数据库（PDB）下载的蛋白质原子坐标，构建了这些真实生物几何结构的计算机模型。我们从每个 PDB 文件中提取色氨酸坐标（位置和取向），并据此建立跃迁偶极矩坐标表，方法如文献（*32*）所述；同时选取众所周知的 $^{1}L_{\mathrm{a}}$ 峰值激发（280nm）作为我们关注的跃迁偶极矩（*2*）。

我们使用每种结构中获得的色氨酸跃迁偶极矩坐标，来定义式 5 中辐射哈密顿量的矩阵元（更多详情见补充信息和图 S8）。

补充信息中式 6 的复本征值包含单激发极限下发射光谱 $\{E_j\}$和线宽 $\{\Gamma_j\}$ 的信息（*32*）。我们通过对每种色氨酸排列的式 6 中的矩阵进行对角化，模拟了这些共振（见补充信息）。这些光谱使我们能够预测，在多种典型细胞结构、细胞器和附属结构中发现的色氨酸网络内，集体量子光学相互作用所带来的光学增强。

微管蛋白（图1a）采用 PDB条目1JFF 建模，并根据文献（*32*）附录A所述的流程，将微管蛋白二聚体组装成虚拟微管（图1b）：使（拟形成的）微管外表面与 y 轴对齐（在垂直于微管纵向 x 轴的yz 平面内旋转 -55.38° ），优化微管蛋白的取向（即，在 yz 平面内绕 β-微管蛋白 Trp346 $C_{\delta 2}$ 原子将每个二聚体旋转 11.7° ，然后沿 z 方向平移二聚体 0.3 nm），接着沿y 方向将每个二聚体平移 11.2 nm，并在 yz 平面内（以原点为中心绕 x 轴）依次旋转其 $-27.69°$ 的整数倍，同时沿 x方向依次将每个二聚体平移 0.9nm 的整数倍。

按照上述方法构建单根微管后，通过排列这些微管在虚拟环境中构建了更大型的微管结构。微管束（来自图 1d 和图 S6 所示的模型轴突）采用六角排列构建，相邻微管的中心间距为 50 nm，这反映了实验观测到的神经元轴突中由 tau 介导的相邻微管之间的平均间距（*49*）。如图 1c 和图 S5 所示的模型中心粒由一组三联微管构建而成，该组三联微管的中心位于沿 y 轴距原点 100 nm 处，其中微管中心在 x, y, z 坐标系中的位置分别为 (0, 87, -22.5167)、(0, 100, 0) 和 (0, 113, 22.5167) nm；随后，每组三联微管都绕原点在 yz 平面内以 $40°$ 为增量旋转。理想化的（1JFF）模型轴突由十对微管构成，每对微管的中心间距为 26 nm。一对微管位于原点，其余九对

均匀间隔（40°）排列，且中心距原点 98 nm，如图 S4 所示。

量子产率的预测

荧光量子产率（QY）是发射光子数（每单位时间和体积）与吸收光子数之比。等价地，QY 可以用辐射衰减率 Γ 和非辐射衰减率 Γ_{nr} 定义：QY$= \Gamma/(\Gamma + \Gamma_{\mathrm{nr}})$，其中 Γ_{nr} 代表发色团网络与周围蛋白质或溶剂之间相互作用所涉及的所有物理和化学过程。通常可以写成 $\Gamma_{\mathrm{nr}} = \Gamma_{\mathrm{IC}} + \Gamma_{\mathrm{ISC}} + \Gamma_{\mathrm{react}}$，其中 Γ_{IC} 是内转换速率常数；Γ_{ISC} 是系间窜越速率常数，而 Γ_{react} 是由猝灭或光化学反应导致的速率常数。

ˆ 补充信息中式 6 的有效哈密顿量 H_{eff} 是我们进行 QY 预测的起点。为考虑模型中非辐射过程的影响，我们用新的衰减率 $\gamma' = \gamma + \gamma_{\mathrm{nr}}$ 替换 H_{eff} 的对角 ˆ 部分。这里 γ_{nr} 表示单个色氨酸 Trp ˆ 由于非辐射过程导致的衰减率。于是，H_{eff} 的新本征值由 $\mathcal{E}'_j = E'_j - \mathrm{i}\,\Gamma'_j$ 给出，其中 $\Gamma'_j = \Gamma_j + \Gamma_{\mathrm{nr},j}$。QY 是一个取值范围为 0 到 1 的无量纲量。当 $\Gamma \gg \Gamma_{\mathrm{nr}}$ 时，QY $\to 1$；但如果激发态布居耗尽主要由猝灭过程、外转换或系间窜越导致，则 $\Gamma_{\mathrm{nr}} \gg \Gamma$，且 QY $\to 0$。

对于 Trp 发色团这一特例，辐射衰减率 $\gamma = 0.00273\mathrm{cm}^{-1}$ 对应的辐射寿命为 $\tau = 1.9$ ns（*32*）。在室温下，其在水中的量子产率估计为 QY ≈ 0.13 （*31*）；不过，在不同蛋白质中，观察到的 Trp 量子产率从约为该值的十分之一到近三倍不等（*7*）。将式 1 中的 $\Gamma \to \gamma$ 和 $\Gamma_{\mathrm{nr}} \to \gamma_{\mathrm{nr}}$ 分别替换后，即可计算出 Trp 在水中的非辐射衰减速率为 $\gamma_{\mathrm{nr}} \approx 0.0183\ \mathrm{cm}^{-1}$。

热平均。考虑 $P(t)$ 表示在时间 t 时，激发位于发色团网络中的概率，而 $1-P(t)$ 表示激发已离开该网络的概率。令 $P_k(t)$ 表示在时间 t 时，发色团系统处于本征态 $|\mathcal{E}_k\rangle$ 的概率。假设系统处于热平衡，则 $P_k(t) = P(t)\exp(-E_k/k_BT)/Z$。这里，$k_B = 0.695\ \mathrm{cm}^{-1}\ \mathrm{K}^{-1}$ 表示玻尔兹曼常数，T 表示温度，而$Z = \sum_{j=1}^{N}\exp(-E_j/k_BT)$ 为配分函数。

由于$\hat{H}_{\mathrm{eff}}$具有非厄米性质，热平衡下的概率 $P(t) = \sum_{k=1}^{N} P_k(t)$并不守恒（$P(t) \neq 0$）。相反，它满足以下主方程：$\dot{P}(t) = -\langle\Gamma\rangle_{\mathrm{th}}P(t)$，其中衰减率的热平均为 $\langle\Gamma\rangle_{\mathrm{th}} = \sum_{j=1}^{N}\Gamma_j\exp(-E_j/k_BT)/Z$。由于假设每个色氨酸的 γ_j 都相同，并且我们的模型忽略了随着色氨酸网络规模增大而形成额外非辐射通道的情况，因此我们考虑 $\langle\Gamma_{\mathrm{nr}}\rangle_{\mathrm{th}} \to \gamma_{\mathrm{nr}}$，并得出以下热平衡下量子产率的定义：

$$\langle \mathrm{QY}\rangle_{\mathrm{th}} = \frac{\langle\Gamma\rangle_{\mathrm{th}}}{\langle\Gamma\rangle_{\mathrm{th}} + \langle\Gamma_{\mathrm{nr}}\rangle_{\mathrm{th}}}\,. \tag{2}$$

量子产率的测量

使用岛津 RF-5301PC 荧光分光光度计进行稳态荧光光谱法测量。使用岛津 UV-3600 紫外-可见分光光度计测量常规吸收光谱。测量时使用光程为 1 cm 的紫外级玻璃比色皿。

样品。从猪脑中提取的微管蛋白（以 $\alpha-\beta$ 微管蛋白异二聚体形式存在）和预先制备的微管（经紫杉醇稳定并冻干）购自 Cytoskeleton, Inc. 微管的平均长度为 2 μm。配制微管蛋白和色氨酸（Sigma-Aldrich）溶液时，我们使用了自行配制的 BRB80缓冲液（80 mM 哌嗪-N,N′-双（2-乙磺酸），pH 6.9；2 mM $MgCl_2$, 和 0.5 mM 乙二醇双(2-氨基乙醚)四乙酸，pH 6.9）。向 BRB80缓冲液中加入 20 μM 紫杉醇（Cytoskeleton, Inc.），使微管在溶液中稳定。蛋白质以粉末形式装在

1 mg 瓶装（微管蛋白二聚体）和 0.5 mg 瓶装（微管）。不过，根据制造商的信息，每瓶实际所含的量分别略多于 1 mg 和 0.5 mg。此外，每瓶还添加了约 5 mg 蔗糖和 1 mg 聚蔗糖。因此，我们无法配制浓度精确的溶液。稳态光谱学测量中，我们使用了 $\sim$0.33 mg/ml 的微管蛋白和微管。酪氨酸在超纯水溶液中测量，半胱氨酸则在 1 mM 盐酸中测量。扣除了溶剂的吸收背景。

吸收和发射光谱。 图 S1 和图 S3 展示了生理性 BRB80 缓冲液中微管（MT）、微管蛋白（$\alpha-\beta$微管蛋白异二聚体，TuD）和色氨酸（Trp）的稳态吸收和发射光谱。三种体系均呈现出第一吸收带，最大值约为 280 nm。微管溶液具有很强的散射背景（图 S3d），因此需要将其扣除。假设散射为类瑞利散射（$\propto \lambda^{-4}$），我们对 307 至 800 nm 范围内的背景进行了拟合。将外推曲线在波长$\lambda < 307$ nm处的值从原始光谱中扣除。校正后的光谱在高于 $\sim$270 nm的波长范围内与 TuD 光谱定性吻合良好。微管量子产率的上限根据校正后的光谱确定（通过扣除拟合背景，使样品吸光度降低 a_s，见公式 3）；下限则根据未经校正的原始数据确定。

在 280 nm 激发下获得的归一化荧光光谱显示，色氨酸荧光在 355 nm 处达到最大值；而对于微管蛋白二聚体和微管，其吸收-发射斯托克斯位移显著小于色氨酸，且两者几乎相同（荧光最大值位于$\sim$327 nm）。我们认为，这是由于蛋白质环境减弱了发色团-溶剂相互作用。微管蛋白二聚体和微管的半峰全宽（FWHM）强度值在实验上相同（$\sim$5.5·10^3 cm^{-1}），且比色氨酸的数值（4.9·10^3 cm^{-1}）更宽。

微管蛋白二聚体由 8 个色氨酸、35 个酪氨酸（Tyr）以及 20 或 21 个半胱氨酸氨基酸组成，这些氨基酸最多可形成 10 个胱氨酸（半胱氨酸）残基，并通过二硫键两两连接，尽管其中大多数距离太远

而无法形成这种桥联。为粗略估算蛋白质在 ∼280 nm 处的摩尔吸收系数，我们通过叠加色氨酸（5.6·10^3 M^{-1} cm^{-1}，贡献率 49%）、酪氨酸（1.3·10^3 M^{-1} cm^{-1}，贡献率 50%）和半胱氨酸残基（125 M^{-1} cm^{-1}，贡献率 1%）的贡献，模拟了微管蛋白二聚体的吸收光谱；即将各类残基的数量分别乘以其在 ∼280 nm 处对应的摩尔吸收系数（*50*）。由此得到微管蛋白的摩尔吸收系数为 92·10^3 M^{-1} cm^{-1}。重建的光谱与实验光谱吻合良好，直至 270 nm（见图 S3c）。不过，实验光谱略有展宽，这可能是由非均匀贡献造成的。在此范围内，蛋白质骨架中的其他氨基酸对摩尔吸收系数的贡献可以忽略不计（≪1%）。低于 270 nm 时出现的偏差，推测是由于蛋白质骨架中其余 800 多个氨基酸的贡献所致，其中包括例如苯丙氨酸（43 个残基）或丙氨酸（80 个残基）。

在这些氨基酸中，色氨酸和酪氨酸的荧光量子产率最高（在 H_2O 中，色氨酸为 13%，酪氨酸为 14%（*30*））。微管蛋白二聚体的荧光峰值相较于色氨酸蓝移了 2.2·10^3 cm^{-1}，相较于酪氨酸红移了 2.9·10^3 cm^{-1}（见图 S3b）。因此，即使对权重进行优化，将两种组分的光谱相加来重构微管蛋白二聚体的荧光光谱仍然不可行。

荧光量子产率的测量。荧光量子产率（量子产率）按照标准参照公式（*30*）测定，

$$\mathrm{QY}_s = (F_s a_r n_s^2)/(F_r a_s n_r^2)\,\mathrm{QY}_r. \tag{3}$$

下标 s 和 r 分别表示所测样品和参照物。 F 为荧光积分面积， n 为相应溶液的折射率。吸收因子 a 由 $a = 1-10^{-A}$确定，其中 A 为吸收带吸收波长处的光密度。以 H_2O 中色氨酸的量子产率（∼13%）作为参照（*31,*

51）。我们调整了样品浓度，使不同样品在吸收峰处的光密度大致相同。为尽量减小统计误差，对每种样品新鲜配制的五份溶液的光谱取平均值。

BRB80缓冲液中 Trp 的量子产率（12.4 ± 1.1%）与其在 H_2O 中的数值相比没有显著偏差。微管蛋白的量子产率为 6.8 ± 0.4%，相较于 Trp 有所降低。这一方面表明其他发色团对吸收带有所贡献，另一方面也表明 Trp 荧光占主导地位。由于缺乏关于散射对 280 nm 处微管溶液光密度的确切贡献的了解，我们只能给出微管量子产率的范围或平均值。通过从原始数据中减去外推拟合值，我们估计微管量子产率的上限为 12.0 ± 1.0%。其下限则通过采用未经任何散射校正的微管吸收值得到，为 10.3 ± 0.8%。

为了确定 TuD 和微管中 Trp 残基产生的量子产率，我们按照 Trp 的贡献对吸收光谱进行加权；在 280 nm 处，该贡献为 49%。因此，TuD 的量子产率升至 10.6 ± 0.6 %；对于微管，其上限为 19.5 ± 2.8%，下限为 15.7 ± 1.3%（正文表 1 和表 S2）。TuD 相较于 Trp 仍表现出较低的量子产率，但微管中由 Trp 产生的量子产率明显增强。

为尽量减少其他残基的吸收重叠造成的误差，我们还测定了 295 nm 激发下的量子产率（而非 280 nm 吸收峰值处的量子产率）；在该波长下，色氨酸以外的氨基酸吸收可以忽略不计。这些数值也列于表 S2 中，并证实了 280 nm 激发下观察到的趋势。

参考文献与注释

1. I. Cervenka, L. Z. Agudelo, J. L. Ruas, 《科学》**357**, eaaf9794 (2017)。

2. S. Schenkl、F. van Mourik、G. van der Zwan、S. Haacke、M. Chergui, 《科学》**309**，917

（2005）。

3. J. Leonard，等，《美国国家科学院院刊》**106**，7718（2009）。4. J. R. Tusell，P. R. Callis，《物理化学杂志*B*》**116**，2586（2012）。5. X. Li，等，《自然通讯》**11**，4316（2020）。6. X. Li，等，《自然通讯》**13**，93（2022）。7. P. R. Callis，T. Liu，《物理化学杂志*B*》**108**，4248（2004）。8. C. Consani，G. Aub¨ock，F. v. Mourik，M. Chergui，《科学》**339**，1586（2013）。9. W. Lu，J. Kim，W. Qiu，D. Zhong，《化学物理快报》**388**，120（2004）。10. J. Xu，等，《物理化学杂志B》**119**，4230（2015）。

11. J. T. Vivian, P. R. Callis,《生物物理学杂志》**80**, 2093 (2001).

12. C.-P. Pan, P. L. Mui˜no, M. D. Barkley, P. R. Callis,《物理化学杂志*B*》**115**, 3245 (2011).

13. K. K. Khan,等，《欧洲生物化学杂志》**244**，361 (1997)。

14. C. Lin, D. Top, C. C. Manahan, M. W. Young, B. R. Crane,《美国国家科学院院刊》**115**, 3822 (2018).

15. G. Lee,等，《科学进展》**7**, eabe4334 (2021).

16. T. G. Zaremba, T. R. LeBon, D. B. Millar, R. M. Smejkal, R. J. Hawley,《生物化学》**23**, 1073 (1984).

17. Y. A. Krasylenko, A. I. Yemets, Y. B. Blume, 《植物信号与行为》**8**, e24031 (2013). 18. G. Albrecht-Buehler,《细胞》**12**, 333 (1977). 19. G. Albrecht-Buehler, 《美国国家科学院院刊》**89**, 8288 (1992). 20. G. Albrecht-Buehler,《细胞运动与细胞骨架》**27**, 262 (1994). 21. G. Albrecht-Buehler,《实验细胞研究》**236**, 43 (1997). 22. R. J. Usselman,等, 《科学报告》**6**, 38543 (2016). 23. M. Cifra, P. Pospíšil, 《光化学与光生物学杂志*B*：生物学》**139**, 2 (2014). 24. F. Zapata, 等, 《光化学与光生物学杂志*B*：生物学》**216**, 112141 (2021). 25. T. I. Quickenden, R. N. Tilbury, 《光化学与光生物学杂志*B*：生物学》**8**, 169 (1991). 26. R. N. Tilbury, T. I. Quickenden, 《发光》**7**, 245 (1992). 27. P. Kurian, T. Obisesan, T. J. Craddock, 《光化学与光生物学杂志*B*：生物学》**175**, 109 (2017). 28. F. C. Spano, S. Mukamel, 《化学物理学杂志》**91**, 683 (1989). 29. F. C. Spano, J. R. Kuklinski, S. Mukamel, 《化学物理学杂志》**94**, 7534 (1991). 30. J. R. Lakowicz,《荧光光谱学原理》(施普林格, 2006). 31. R. F. Chen,《分析快报》**1**, 35 (1967).

32. G. Celardo, M. Angeli, T. Craddock, P. Kurian, 《新物理学杂志》**21**，023005（2019）。33. F. C. Spano, S. Mukamel, 《化学物理学杂志》**91**，683（1989）。34. G. L. Celardo, G. G. Giusteri, F. Borgonovi, 《物理评论*B*》**90**，075113（2014）。35. G. L. Celardo, P. Poli, L. Lussardi, F. Borgonovi, 《物理评论*B*》**90**，085142（2014）。36. N. C. Ch´avez, F. Mattiotti, J. M´endez-Berm´udez, F. Borgonovi, G. L. Celardo, 《欧洲物理学杂志*B*》**92**，1（2019）。37. E. Faraji，等，*hal.archives-ouvertes.fr/hal-03679348*（2022）。38. I. Nardecchia，等，《物理评论*X*》**8**，031061（2018）。39. Z. Zhang, G. S. Agarwal, M. O. Scully, 《物理评论快报》**122**，158101（2019）。40. K. Azizi, M. Gori, U. Morzan, A. Hassanali, P. Kurian，*arXiv:2210.14912*（2022）。41. P. Solano, P. Barberis-Blostein, F. K. Fatemi, L. A. Orozco, S. L. Rolston, 《自然通讯》**8**，1（2017）。42. J.-H. Kim, S. Aghaeimeibodi, C. J. Richardson, R. P. Leavitt, E. Waks, 《纳米快报》**18**，4734（2018）。43. P. Solano，等，《原子、分子与光物理学进展》（爱思唯尔，2017），第66卷，第439–505页。44. D. Wu，等，《自然》**484**，214（2012）。45. A. P. Kalra，等，*arXiv:2208.10628*（2022）。46. A. Ilina，等，《美国国家科学院院刊》**119**，e2212343119（2022）。出版商：《美国国家科学院院刊》。

47. M. Chergui, 《美国国家科学院院刊》119，e2216527119（2022）。´48. M. A. Oliva，等，《国际分子科学杂志》23，3448（2022）。49. J. Chen, Y. Kanai, N. Cowan, N. Hirokawa，《自然》360，674（1992）。50. C. N. Pace, F. Vajdos, L. Fee, G. Grimsley, T. Gray，《蛋白质科学》4，2411（1995）。51. A. M. Brou wer，《纯粹与应用化学》83，2213（2011）。52. N. Moiseyev，《非厄米量子力学》（剑桥大学出版社，2011）。53. R. H. Dicke，《物理评论》93，99（1954年）。54. S. De Boer, D. A. Wiersma，《化学物理快报》165，45（1990）。55. H. Fidder, J. Knoester, D. A. Wiersma，《化学物理快报》171，529（1990）。56. M.O. Ara´ujo, I. Kreˇsi´c, R. Kaiser, W. Guerin，《物理评论快报》117，073002（2016）。57. C. Bradac，等，《自然通讯》8，1（2017）。58. T. Brandes，《物理学报告》408，315（2005）。59. M. Scheibner，等，《自然·物理》3，106（2007）。60. G. Rain`o，等，《自然》563，671（2018）。61. J. P. Philbin，等，arXiv:2104.06452（2021）。62. I. Cherniukh，等，《自然》593，535（2021）。63. G. Findik，等，《自然·光子学》15，676（2021）。64. M. O. Scully, A. A. Svidzinsky，《科学》325，1510（2009）。

65. M. Gull`ı, 等, 《新物理学杂志》**21**, 013019（2019）。66. E. Akkermans, A. Gero, R. Kaiser, 《物理评论快报》**101**, 103602（2008）。67. J. Grad, G. Hernandez, S. Mukamel, 《物理评论*A*辑》**37**, 3835（1988）。68. L. H. Fornander, B. Feng, T. Beke-Somfai, B. Nord´en, 《物理化学杂志*B*》**118**, 9247（2014）。69. B. Valeur, G. Weber, 《光化学与光生物学》**25**, 441（1977）。70. P. R. Callis, 《酶学方法》**278**, 113（1997）。71. J. R. Lombardi, 《物理化学杂志*A*辑》**103**, 6335（1999）。72. T. Renger, R. A. Marcus, 《化学物理学杂志》**116**, 9997（2002）。73. T. Ishikawa, 《冷泉港生物学展望》**9**, a028076（2017）。74. J. L¨owe, H. Li, K. Downing, E. Nogales, 《分子生物学杂志》**313**, 1045（2001）。75. M. Ma, 等, 《细胞》**179**, 909（2019）。76. E. A. Nigg, T. Stearns, 《自然细胞生物学》**13**, 1154（2011）。77. M. Winey, E. O'Toole, 《英国皇家学会哲学汇刊*B*辑：生物科学》**369**, 20130457（2014）。78. P. W. Baas, A. N. Rao, A. J. Matamoros, L. Leo, 细胞骨架**73**, 442（2016）。79. A. Prokop, 《细胞生物学杂志》**219** （2020）。

80. 本项目由盖伊基金会家庭信托资助。本研究使用了阿贡领导力计算设施的资源；该设施是美国能源部科学办公室旗下的用户设施

该设施根据合同 DE-AC02-06CH11357 获得支持。本研究使用了通过 *UCSFChimera*进行的分子图形绘制与分析。该软件由加州大学旧金山分校的生物计算、可视化与信息学资源中心开发，并得到 NIH P41-GM103311 的支持。我们还要感谢 Patrik Callis 提出的富有启发性的见解。

补充材料

S1 非厄米开放量子系统

表 S1：厄米 vs非厄米系统的演变

厄米情形	非厄米情形
• 薛定谔方程¨	
$\mathrm{i}\frac{d}{dt}\|\psi(t)\rangle = \hat{H}\|\psi(t)\rangle$ $(\hat{H}^\dagger = \hat{H})$	$\mathrm{i}\frac{d}{dt}\|\psi(t)\rangle = \hat{H}_{\mathrm{eff}}\|\psi(t)\rangle$ $(\hat{H}_{\mathrm{eff}}^\dagger \neq \hat{H}_{\mathrm{eff}})$ $\hat{H}_{\mathrm{eff}} = \hat{H}_0 - \mathrm{i}\hat{\Gamma}$ $(\hat{H}_0^\dagger = \hat{H}_0$ 和 $\hat{\Gamma}$ 是实对称矩阵)
• 演化算符	
$\|\psi(t)\rangle = \hat{U}(t)\|\psi(0)\rangle$ 与幺正 $\hat{U}(t) = \exp(-\mathrm{i}\hat{H}t)$ 即 $\hat{U}\hat{U}^\dagger = \hat{U}^\dagger\hat{U} = 1$	$\|\psi(t)\rangle = \hat{\mathcal{U}}(t)\|\psi(0)\rangle$ 与非幺正 $\hat{\mathcal{U}}(t) = \exp(-\mathrm{i}\hat{H}_{\mathrm{eff}}t)$ 即 $\hat{\mathcal{U}}\hat{\mathcal{U}}^\dagger = \hat{\mathcal{U}}^\dagger\hat{\mathcal{U}} = 1\mathrm{e}^{-\Gamma t}$
• 内积	
$\langle\psi(t)\|\psi(t)\rangle = 1$	$\langle\psi(t)\|\psi(t)\rangle = \sum_m C_{右m} C_{左m} e^{-\Gamma_m t}$
$\langle\psi(t)\| = \langle\psi(0)\| \hat{U}^\dagger = \langle\psi(0)\|\mathrm{e}^{\mathrm{i}\hat{H}t}$	$\langle\psi(t)\| = \langle\psi(0)\| \hat{\mathcal{U}}^\dagger(t)$ 其中 $C_{\mathrm{R}_m} = \langle\psi(0)\|\mathcal{E}_{\mathrm{R}_m}\rangle$ 和 $C_{\mathrm{L}m} = \langle\mathcal{E}_{\mathrm{L}_m}\|\psi(0)\rangle$
• 系综演化 $\hat{\varrho}$	
$\hat{\varrho}(t) = \hat{U}(t)\hat{\varrho}(0)\hat{U}^\dagger(t)$ 其中 $\hat{\varrho}(0) = \sum_\alpha w_\alpha \|\psi(0)\rangle\langle\psi(0)\|$ 和 $\sum_\alpha w_\alpha = 1$ 性质：$\forall t$，(i) $\mathrm{tr}(\hat{\varrho}) = 1$，(ii) $\hat{\varrho}^\dagger = \hat{\varrho}$ 和 (iii) $\hat{\varrho} > 0$	$\hat{\varrho}(t) = \hat{\mathcal{U}}(t)\hat{\varrho}(0)\hat{\mathcal{U}}^\dagger(t)$ 与 $\hat{\varrho}(0) = \sum_\alpha w_\alpha \|\psi(0)\rangle\langle\psi(0)\|$ 和 $\sum_\alpha w_\alpha = 1$ 性质：对于 $t \neq 0$，(i) $\mathrm{tr}(\hat{\varrho}) \neq 1$，(ii) $\hat{\varrho}^\dagger = \hat{\varrho}$ 和 (iii) $\hat{\varrho} > 0$
• 刘维尔方程	
$\frac{d}{dt}\hat{\varrho}(t) = -\mathrm{i}[\hat{H}, \hat{\varrho}]$	$\frac{d}{dt}\hat{\varrho}(t) = -\mathrm{i}[\hat{H}_0, \hat{\varrho}] - \frac{1}{2}(\hat{\Gamma}\hat{\varrho} + \hat{\varrho}\hat{\Gamma})$

发色团网络的动力学由含时薛定谔方程支配

$$\frac{d|\psi(t)\rangle}{dt} = -\frac{\mathrm{i}}{\hbar}\hat{H}_{\mathrm{eff}}\,|\psi(t)\rangle\,, \tag{4}$$

鉴于方程 6 的补充信息中哈密顿量 $\hat{H}_{\mathrm{eff}}$的非厄米性质，该演化是非幺正的。如果将 $\{|\mathcal{E}_{\mathrm{R}_j}\rangle\}$定义为 $\hat{H}_{\mathrm{eff}}$的右特征向量，则 $\hat{H}_{\mathrm{eff}}|\mathcal{E}_{\mathrm{R}j}\rangle = \mathcal{E}_j|\mathcal{E}_{\mathrm{R}_j}\rangle$对应复特征值 $\mathcal{E}_j = E_j - \mathrm{i}\,\Gamma_j/2$。由于右特征向量组构成希尔伯特空间的正交归一基，因此系统在 $t > 0$ 时的状态可以写成这些态的线性组合：$|\psi(t)\rangle = \sum_j C_{\mathrm{L}j}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\mathcal{E}_j t/\hbar}|\mathcal{E}_{\mathrm{R}_j}\rangle$，其中 $C_{\mathrm{L}j} = \langle\mathcal{E}_{\mathrm{L}_j}|\psi(0)\rangle$,

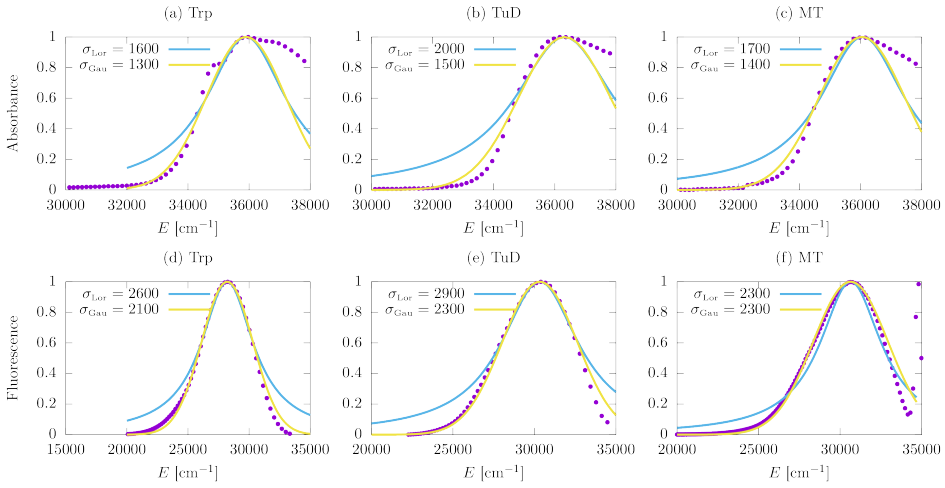

图 S1：**色氨酸（Trp）、微管蛋白二聚体（TuD）和微管（MT）在水溶液中的吸收和荧光光谱**。实验数据（紫色圆点）与数值估算（实线曲线）的比较。数值估算采用了两种线形：洛伦兹（蓝色）和高斯（黄色）。均匀展宽由参数 σ引入。

$|\psi(0)\rangle$是初始态，而 $\langle \mathcal{E}\mathrm{L}_j|$是与 $|\mathcal{E}\mathrm{R}_j\rangle$对应的左特征向量。由于哈密顿量具有对称性，左特征向量 $\langle \mathcal{E}\mathrm{L}_j|$ 定义为右特征向量 $|\mathcal{E}\mathrm{R}_j\rangle$的转置。

由于厄米系统中使用的标准内积在此并不适用——在该系统中，$\langle\psi(t)|$ 的定义恰好是相应 $|\psi(t)\rangle$的共轭转置——因此有必要引入另一种定义，通常称为欧几里得内积（有时也称为“c-积”*52*）。初始 $\langle\psi_0|$的时间演化由$\langle\psi(t)| = \sum_j \langle \mathcal{E}\mathrm{L}j\ |C_{\mathrm{R}_j}\ e^{\mathrm{i}\mathcal{E}_j^* t}$给出，其中 $C\mathrm{R}j\ = \langle\psi_0|\mathcal{E}_{\mathrm{R}_j}\rangle$满足 $\langle\psi(t)|\psi(t)\rangle = \sum_j C\mathrm{R}j\ C_{\mathrm{L}_j}\ e^{-\Gamma_j t}$。这一界定使我们能够计算所要研究的任意可观测量的时间平均值。在补充信息的表 S1 中，我们列出了厄米系统与非厄米系统之间的一些主要差异。

样品	abs max (nm)	fluo max (nm)	荧光半高全宽 @ 280 nm ($\times 10^3$ cm^{-1})	荧光半高全宽 @ 295 nm （$\times 10^3$ 厘米$^{-1}$）	色氨酸量子产率 @ 280 纳米 (%)	色氨酸量子产率 @ 295 纳米 (%)
微管（MT）	277±0.5	327±0.5	5.5 ± 0.1	5.4 ± 0.1	17.6* ± 2.1	14.7* ± 1.6
微管蛋白二聚体（TuD）	277±0.5	328±0.5	5.6 ± 0.1	5.6 ± 0.1	10.6 ± 0.6	10.9 ± 1.3
色氨酸（Trp）	278±0.5	355±0.5	4.9 ± 0.1	5.0 ± 0.1	12.4 ± 1.1	11.4 ± 1.1

表 S2：**蛋白质结构中色氨酸网络的稳态光谱学数据**。 对 BRB80 水性缓冲溶液中色氨酸、微管蛋白二聚体和微管进行稳态光谱学测量所得数据汇总（完整光谱见图 S1）。缩写：吸收峰值（abs 最大值）、荧光峰值（fluo 最大值）、280 nm 激发下色氨酸贡献的荧光量子产率（QY-Trp @ 280 nm）、295 nm 激发下的荧光量子产率（QY-Trp @ 295 nm），以及分别在 280 nm（FWHM fluo @ 280 nm）和 295 nm（FWHM fluo @ 295 nm）激发下荧光带的半高全宽。荧光量子产率通过以下激发方式测定：在 280 nm 激发时，扣除其他氨基酸的贡献；在 295 nm 激发时，只有色氨酸吸收，因此可忽略其他残基的贡献。请注意，微管的量子产率相较于微管蛋白显著增加，这与图2a的定性结果一致，也符合超辐射存在时的预期。 * 表示微管上下限值的平均值，这些值已针对散射背景进行校正。

S2 色氨酸量子光学网络的超辐射现象与模型

量子光学中众所周知，有序的量子二能级系统网络可表现出一种称为超辐射的现象，也称为超荧光。1954年，Dicke（*53*）预测了这一行为，其中由相同光发射体构成的集合会自发发射强烈的相干辐射。此后，人们已在多种物理系统中观测到超辐射，例如分子聚集体（*54,55*）、冷原子（*56*）、金刚石纳米晶体（*57*）、半导体量子点集合体（*58,59*），以及近来在纳米晶超晶格（*60–62*）和杂化钙钛矿薄膜（*63*）中也观察到了该现象。

通常，单个处于激发态的发色团发射光子的概率密度呈指数分布，其特征由衰减率 γ描述。若存在 N 个光发射体，且均处于激发态，超辐射理论预测其协同发射的峰值强度将是单个光发射体的 $\sim N^2$ 倍。若入射辐射极弱，以至于仅存在一个激发，则可能产生单激发超辐射（*64*）。这一协同量子效应的标志在于：单个激发在 N 个光发射体之间相干共享，其衰减率与 $N\gamma$成正比。

在单激发极限下，利用量子光学中广泛采用的辐射哈密顿量，可以有效分析色氨酸网络与电磁场的耦合；该方法能够处理尺寸远大于吸收波长的系统（*64*）。超辐射态能够在特定频率下促进光子吸收，并通过超传递过程增强向其他聚集体或沿其他聚集体进行的激发能传递（*32,65*）。此外，超辐射（寿命短、明亮）态总是伴随着亚辐射（寿命长、暗）态的存在，而后者可用于储存吸收的激发能。

我们考虑的色氨酸（Trp）网络被建模为由 N 个二能级系统组成的系综，每个系统均由一个跃迁偶极矩（$\vec{\mu}_n$）表征。二能级系统网络与电磁场的相互作用由有效哈密顿量描述（*28,29,66*）

$$\hat{H}_{\text{eff}} = \hat{H}_0 + \hat{\Delta} - \frac{\mathrm{i}}{2}\hat{\Gamma}\,, \tag{5}$$

ˆ ˆ其中， H_0 表示每个Trp发色团激发能之和，而 Δ 和ˆ–i $\Gamma/2$ 表示由与电磁场相互作用所诱导的发色团间耦合矩阵。项i $\Gamma/2$ 中的非厄米性源于光激发可能损失到电磁场中，从而导致非幺正演化（即自发辐射）。

式5中的有效哈密顿量已被广泛用于对单激发极限下的光与物质相互作用进行建模；鉴于生物环境中存在超弱光子发射，这一做法是合理的。我们考虑这些聚集体中所有成对Trp发色团之间集体相互作用对光谱的主要贡献（*32*），因此ˆthat H_{eff} 可展开为

$$\hat{H}_{\text{eff}} = \sum_{n=1}^{N}\left(\hbar\omega_0 - \mathrm{i}\frac{\gamma}{2}\right)|n\rangle\langle n| + \sum_{m,\,n=1;m\neq n}^{N}\left(\Omega_{mn} - \mathrm{i}\frac{\Upsilon_{mn}}{2}\right)|m\rangle\langle n|\,, \tag{6}$$

其中， $E_0 = \hbar\omega_0$ 是激发能， $\gamma = 4\mu^2 k_0^3/3$ 是Trp跃迁偶极矩 $\mu = |\vec{\mu}|$的自发辐射速率。角波数为 $k_0 = 2\pi/\lambda$，其中 λ 是将Trp发色团从基态激发至激发态所需的入射光波长。矩阵元Ω_{mn} 和 Υ_{mn} 表示网络中 N 个色氨酸跃迁偶极矩之间由其与电磁场相互作用所引起的耦合（*32,67*）：

$$\begin{aligned}\Omega_{m,n} \quad &= \tfrac{3\gamma}{4}\Big\{-\left[\hat{\mu}_m\cdot\hat{\mu}_n - (\hat{\mu}_m\cdot\hat{r}_{mn})(\hat{\mu}_n\cdot\hat{r}_{mn})\right]\tfrac{\cos(k_0 r_{mn})}{k_0 r_{mn}} + \\ &\left[\hat{\mu}_m\cdot\hat{\mu}_n \quad - 3(\hat{\mu}_m\cdot\hat{r}_{mn})(\hat{\mu}_n\cdot\hat{r}_{mn})\right]\left[\tfrac{\sin(k_0 r_{mn})}{(k_0 r_{mn})^2} + \tfrac{\cos(k_0 r_{mn})}{(k_0 r_{mn})^3}\right]\Big\}\end{aligned} \tag{7}$$

$$\Upsilon_{m,n} = \frac{3\gamma}{2}\Big\{[\hat{\mu}_m\cdot\hat{\mu}_n-(\hat{\mu}_m\cdot\hat{r}_{mn})(\hat{\mu}_n\cdot\hat{r}_{mn})]\,\frac{\sin(k_0r_{mn})}{k_0r_{mn}}+$$
$$[\hat{\mu}_m\cdot\hat{\mu}_n - 3(\hat{\mu}_m\cdot\hat{r}_{mn})(\hat{\mu}_n\cdot\hat{r}_{mn})]\left[\frac{\cos(k_0r_{mn})}{(k_0r_{mn})^2}-\frac{\sin(k_0r_{mn})}{(k_0r_{mn})^3}\right]\Big\}. \quad (8)$$

这里，$\hat{}\mu_m=\vec{\mu}_m/\mu_m$ 是第 m个Trp的单位偶极矩，而$\hat{}r_{mn}=(\vec{r}_n-\vec{r}_m)/r_{mn}$，其中 $r_{mn}=|\vec{r}_n-\vec{r}_m|$ 表示第 m个和第 n个Trp之间的距离。

式 6 中复对称矩阵的本征值可分解为实部和虚部，分别表示该矩阵所描述的荧光系综的激发能 $\{E_j\}$ 和衰减率 $\{\Gamma_j\}$。与用于表示束缚态系统的厄米算符不同，式 6 描述的是一组散射共振。本分析中采用的物理参数取值为（*32*）：

nm（$E_0=35714\,\mathrm{cm}^{-1}$），作为色氨酸峰值激发波长（能量），

A^{-1}，作为角波数，

- $\mu=6$ 德拜，作为基态与第一激发态之间跃迁偶极矩的强度，其中 $\mu^2\approx 181224$ $\mathrm{A}^3\mathrm{cm}^{-1}$（换算方法见（*32*）；有关跃迁偶极态的更多信息，见下文），以及

- $\gamma=4\mu^2k_0^3/3=2.73\times10^{-3}$厘米$^{-1}$，其中 $\gamma/\hbar$ 是单个色氨酸分子的辐射衰减率，对应的辐射寿命为 $\tau\approx1.9$纳秒（换算方法见（*32*））。

微管结构主要由微管蛋白二聚体组成（图 1），后者赋予其特有的螺旋圆柱形状。微管蛋白由一对分别记作α 和 β的亚基构成，含有多种发色团，例如色氨酸、酪氨酸和苯丙氨酸残基。这些发色团的内部结构，即其芳香基团，赋予它们量子光学性质，例如其已得到充分表征的跃迁偶极矩。因此，这些发色团可以视为小型的二能级或

三能级系统，能够吸收特定波长的光，并将其发射出来，通常发射光的波长与吸收光不同。

当这些发色团构成的有序网络与电磁场相互作用时，其跃迁偶极矩可能发生相干同步，从而产生超辐射。为了描述本文所述大型蛋白质系统中的这一行为，例如功能性轴丝（图 S4）、中心粒（图 S5）和神经元微管束（图 S6），必须对量子自由度进行适当简化。首先，我们的模型仅纳入每种蛋白质结构中的色氨酸（Trp）发色团，因为其主要电子跃迁偶极矩远大于所有其他氨基酸的相应偶极矩。其次，假设入射光强度足够弱，我们仅考虑单激发流形的极限。第三，出于下一节所述的原因，我们不考虑任何更高阶电子跃迁偶极矩，也不考虑 Trp 的振电子跃迁（0-1、0-2 等）。因此，我们可以通过式 6 中的非厄米有效哈密顿量来描述发色团网络与电磁场之间的相互作用；这与固体物理学以及光合捕光复合物研究中通常采用的紧束缚哈密顿量类似（*65*）。

S3 $^1L_\mathrm{a}$ 与 $^1L_\mathrm{b}$ 跃迁偶极矩之间的澄清

环状芳香族化合物的 $^1L_\mathrm{a}$ 和 $^1L_\mathrm{b}$ 跃迁偶极矩的命名，源自偶极矩相对于芳香平面的几何取向。表示跃迁的偶极矢量以平面为中心，其中 $^1L_\mathrm{a}$ 矢量与原子重合，而 $^1L_\mathrm{b}$ 矢量与键 重合（图 S2）。对于酪氨酸（Tyr）和苯丙氨酸（Phe）等更类似苯的芳香族化合物，这种对 $^1L_\mathrm{a}$ 和 $^1L_\mathrm{b}$ 的几何定义毫无歧义；但在色氨酸（Trp）等吲哚中，其含义则不甚明确，因为正交（垂直）的偶极矩 $^1L_\mathrm{a}$ 和 $^1L_\mathrm{b}$ 倾斜，因此两者都无法明确地

分别对应“原子”轴或“键”轴。

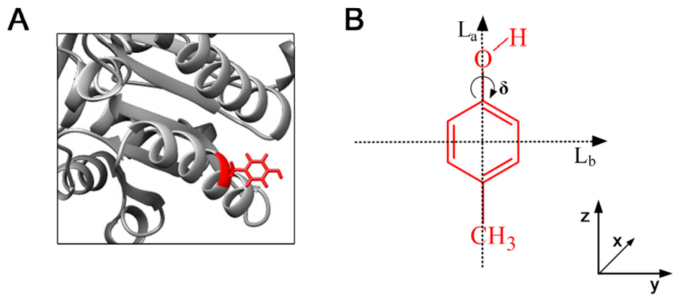

图 S2：面板**A** 显示蛋白质骨架和酪氨酸氨基酸残基，面板**B**则显示酪氨酸残基的化学结构式，以及 ^1L_a 和 ^1L_b 跃迁偶极矩的方向。转载自（*68*）。

为避免与上述 Trp 几何歧义相关的混淆，我们考虑色氨酸的两个正交激发态，其中较大的跃迁偶极矩强度约为相应较小者的两倍。为模拟吸收，我们关注 0–0（纯电子）跃迁，而非振动电子跃迁：较大跃迁偶极矩对应的 0–0 跃迁位于 ~ 300 nm 处（根据 Valeur 和 Weber （ *69* ）），较小者对应的 0–0 跃迁位于 ~ 290 nm 处。请注意，Valeur 和 Weber（*69*）在其图 6 中指出，^1L_b 峰的强度约为该波长（~ 290 nm）处 ^1L_a 值的一半，这表明 ^1L_b 跃迁偶极强度约为 ^1L_a 的一半（*70,71*）。

尽管色氨酸中下标的含义并不明确，文献中仍沿用术语 ^1L_a 和 ^1L_b 来描述这些跃迁。为澄清这一点，我们通常可以认为，在极性溶剂中，^1L_a 电子跃迁比 ^1L_b 跃迁展宽得更多，因为较大的 ^1L_a 跃迁偶极矩会使 ^1L_a 能量降低（*71*）。若将振电子跃迁（0–1、0–2、等等）纳入考虑，^1L_a 光谱的部分区域能量会低于或高于 ^1L_b 光谱，这是显著谱线展宽效应所致。

此外，有必要区分孤立吲哚的跃迁光谱与色氨酸残基本身的光谱。例如，Callis [在文献（*70*）的图 6 中] 验证了吲哚在极性溶剂基质中的 $^1L_\mathrm{a}$ 和 $^1L_\mathrm{b}$ 光谱计算结果，并将这些数据与 Valeur 和 Weber（*69*）的结果进行了比较——但这是在重新缩放并平移其计算值，以修正色氨酸与吲哚本身之间的光谱差异之后才做到的。因此，Valeur 和 Weber（*69*）的图 5 和图 6 实际呈现了色氨酸光谱；特别是，$^1L_\mathrm{a}$ 的 0–0 跃迁（而非峰值）相对于 $^1L_\mathrm{b}$发生了红移。

S4 吸收和发射光谱

吸收光谱表示网络中的发色团在一定能量或频率范围内吸收的入射电磁辐射量。根据 Renger 和 Marcus 的工作（*72*），我们可以将线性吸收光谱定义为偶极-偶极关联函数的傅里叶-拉普拉斯变换的实部，该光谱可表示为能量的函数：

$$\mathcal{A}(E) = A \sum_j \Gamma_j D_j(E) \tag{9}$$

ˆ 其中，Γ_j 是对应于 H_{eff}的第 j个本征态的衰减率，$D_j(E)$称为线形函数，而 A 是归一化因子。在马尔可夫行为的假设下，没有足够的时间激发振动量子，因此得到以 E_j 为中心的洛伦兹线型函数：

$$D_j(E) = \frac{\sigma}{(E - E_j)^2 + \sigma^2}\,. \tag{10}$$

On t另一方面，在强耦合区域，预期会出现高斯线型：

$$D_j(E) = \exp[-(E - E_j)^2/2\sigma^2]. \tag{11}$$

参数 σ 以 cm^{-1} 为单位测量，与位点发色团能量的均匀展宽有关。这些解析线型与实验结果进行了比较

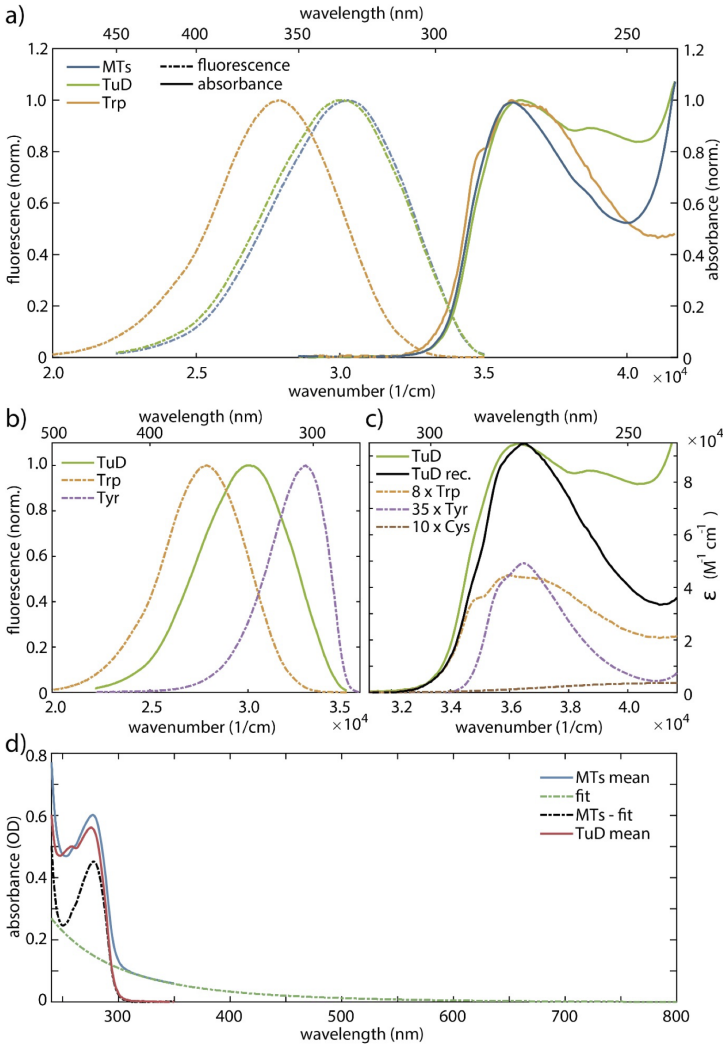

图 S3：**完整蛋白质的稳态吸收和荧光光谱，以及水溶液中由主要组成成分重构的光谱。** a) 微管（蓝色）、微管蛋白二聚体（绿色）和色氨酸（橙色）的归一化荧光光谱（点划线）。吸收光谱（实线）已按吸收峰最大值归一化。所有光谱均通过扣除溶剂吸收和散射造成的背景进行校正。b) 微管蛋白二聚体（绿色实线）及其主要荧光组成成分色氨酸（橙色点划线）和酪氨酸（紫色点划线）的归一化荧光光谱。c) 将色氨酸（8 个残基，橙色点划线）、酪氨酸（35 个残基，紫色点划线）和半胱氨酸（10 个残基，棕色点划线）的不同贡献相加，重构微管蛋白二聚体在 280 nm 处的摩尔吸收系数（黑色实线）。同时绘出 a) 中测得的微管蛋白二聚体吸收光谱（绿色实线）以供比较。d) 根据类瑞利模型拟合微管溶液的散射背景 $\propto \lambda^{-4}$（绿色虚线）。微管的平均光谱（蓝色）用于确定量子产率的下限；扣除背景后的光谱 MTs-fit（黑色虚线）用于确定量子产率的上限。另绘出平均微管蛋白光谱（红色）以供比较。

图 S1 展示了色氨酸、微管蛋白二聚体和微管的稳态吸收与荧光光谱。实验稳态光谱的更多细节列于表 S2 和图 S3 中。

相反，荧光光谱表示网络中发色团发出的电磁辐射量。荧光发射强度的表达式通过将每个线形乘以相应的玻尔兹曼因子得到

$$I(E) = A' \sum_j \frac{\mathrm{e}^{-E_j/k_B T}}{Z} \Gamma_j D_j(E), \tag{12}$$

其中，配分 函数 $Z = \sum_l \exp[-(E_l)/k_B T]$，而 A' 是一个独立的归一化因 r.

Her其中温度 T 以开尔文 (K) 为单位测量， k_B 是玻尔兹曼常数 .

表 S3：生物结构中色氨酸网络（大小为 N）的超辐射和亚辐射特征概要，其中 $\tau_j = (2\pi c \Gamma_j)^{-1}$ ， MT = 微管。（前两项采用了超辐射的解析拟合，因此没有亚辐射数据。）

蛋白质结构，长度（纳米）	$\frac{\text{最大值}(\Gamma_j)}{N\gamma}$	τ_{super} （皮秒）	$\min\left(\frac{\Gamma_j}{\gamma}\right)$	τ_{sub} （秒）
91 微管轴突，320（拟合）	0.012	0.428	N/A	N/A
61微管轴丝，320（拟合）	0.016	0.479	N/A	N/A
中心粒 , 400	0.028	0.495	4.6×10^{-8}	0.042
61微管轴丝, 224	0.020	0.547	3.6×10^{-10}	5.4
37微管轴丝, 320	0.026	0.602	2.3×10^{-10}	8.5
91 微管轴突, 152	0.017	0.636	2.6×10^{-10}	7.5
轴丝（1JFF）， 320	0.031	0.754	2.8×10^{-10}	6.9
19 微管轴突, 320	0.032	0.769	9.9×10^{-10}	2.0
7 微管轴突 , 640	0.039	0.856	1.4×10^{-10}	13.9
7 微管轴突 , 320	0.071	0.941	2.8×10^{-9}	0.69
轴丝（6U42）， 320	0.010	2.64	1.0×10^{-8}	0.19
1 根微管 , 320	0.119	3.93	7.8×10^{-8}	0.025

S5 轴丝超辐射模拟

《style id='1'》轴丝 《/style》是真核细胞的鞭毛或纤毛中以微管为基础的结构核心（《 style id='3'》73《/style》）。它通常包含九个围绕中央微管排列的微管双联体（图 S4）。

为进行比较，我们根据微管蛋白晶体结构（PDB条目1JFF）构建了一个由微管对组成的理想化阵列，以此模拟轴丝并求得其光谱（《style id='1'》74《/style》）。我们还考虑了一个更真实的轴丝模型，该模型基于通过冷冻电子显微镜获得的纤毛微管二联体（PDB 条目 6U42）（《style id='3'》75《/style》）。尽管轴丝的主要功能是运动和机械支撑，理想化轴丝和纤毛二联体的模拟都预测，最大值(Γ_j/γ)会显著超辐射增强，如图 S4 左图所示。图 S4 右图展示了 1JFF 轴丝的能量谱，其范围覆盖色氨酸峰值激发 E_0 附近的 $E_0 \pm 200\text{cm}^{-1}$。

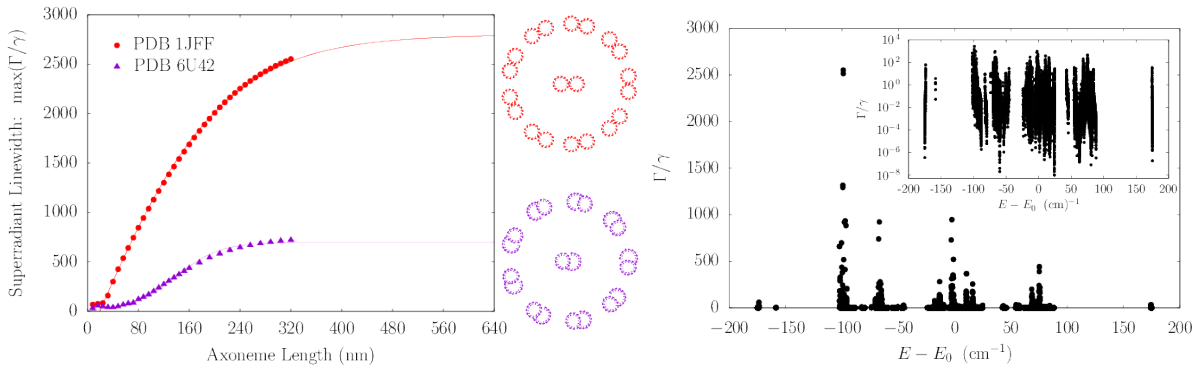

图 S4：**纤毛轴丝结构表现出超辐射，但其程度低于长度相近的中心粒和神经元微管束**。左图以红色显示模型轴丝（使用根据 PDB条目1JFF 建模的微管蛋白二聚体构建）的超辐射数据点 max(Γ/γ)，该数据点由式 6 中辐射哈密顿量的数值对角化计算得出，并由曲线 $f_{\text{axo1JFF}}(\ell) = \frac{\lambda n_{\text{D}}}{\ell_0}[(n_{\text{S}}-2)\tanh(\ell/2n_{\text{S}}\ell_0) - 1]$近似拟合，其中 ℓ 是沿纵轴的轴丝长度（单位：nm），$\ell_0 = 8\text{nm}$ 表示单个微管蛋白螺旋的纵向长度，$\lambda = 280\text{nm}$ 是激发波长，$n_{\text{D}} = 8$ 是每个微管蛋白二聚体中的色氨酸偶极子数量，$n_{\text{S}} = 13$是每个微管蛋白螺旋中的二聚体数量。同样，较真实轴丝（使用来自 PDB 条目 6U42 的纤毛二联体构建）的 max(Γ/γ) 数据点以紫罗兰色显示，并由曲线 $f^{\text{axo}}_{6\text{U42}}(\ell) = \frac{\lambda}{(n_{\text{S}}-3)\ell_0}[3\ell/2n_{\text{S}}\ell_0 - \text{U}\tanh(\ell/2n_{\text{S}}\ell_0) + 1]$拟合。两幅图之间显示的是轴丝横截面，其中以不同颜色的点偶极子阵列表示色氨酸跃迁（L_{a}）：红色表示 1JFF，紫罗兰色表示 6U42。右图显示长 320 nm、含有 83200 个色氨酸偶极子的模型 1JFF 轴丝的光谱（Γ/γ 与 $E-E_0$，其中 E_0 是色氨酸的激发最大值），并以线性和半对数（插图）刻度绘制。

S6 中心粒超辐射模拟

脊椎动物细胞中微管网络的动态组织由中心体协调*76*；在大多数真核生物中，中心体由两个相互垂直的中心粒组成*77*。中心粒（图 1c）是细胞中最大的（蛋白质基）结构之一，其微管呈轮辐状排列；在脊椎动物中，这种结构直径可达 250 nm，长度可达 500 nm*77*。它是一种呈风车状、桶状的细胞器，可协调细胞定向和分裂过程。

我们将一个长度逐渐增加的原型中心粒建模为由九个微管三联体组成的阵列，其中每条模拟微管均根据微管蛋白的 PDB条目1JFF 结构生成*74*，并遵循以往的研究*32*。我们通过数值方法求解每种中心粒色氨酸排列的光谱，以预测图 S5 上图所示的增强因子最大值（Γ_j/γ）。我们发现，随着长度增加，最大超辐射增强也随之提高，直至达到饱和，最大值为 $\Gamma_j/\gamma \approx 4000$；这一长度处于脊椎动物中心粒的实际长度范围内。如此大的超辐射增强对应于式 5 哈密顿量的激子本征态最低能带中的一个态。如图 S5 中图所示，对于一个 320 nm 的中心粒 Trp 架构，其能量变化范围约为 $E_0 \pm 100\text{cm}^{-1}$。

我们推导了每个中心粒中量子态最大值（即超辐射性最强）的解析近似，将其建模为一组 104 nm（13 螺旋）微管片段中超辐射性最强的量子态的加权叠加，表达式如下

$$|\phi_0^{\text{cent}}\rangle \propto \sum_{n}^{N}\sum_{m}^{M} c_{m,n}\,|\phi_{m,n}^{\text{seg}}\rangle\,, \tag{13}$$

其中，$|\phi_0^{\text{cent}}\rangle$ 是双正交归一化的（*52*）中心粒超辐射性最强量子态的估计值，$M = 27$ 是构成一个中心粒的微管数量，N 是构成中心粒长度的 104 nm 微管片段数量（例如，$N = 2$ 对于一个

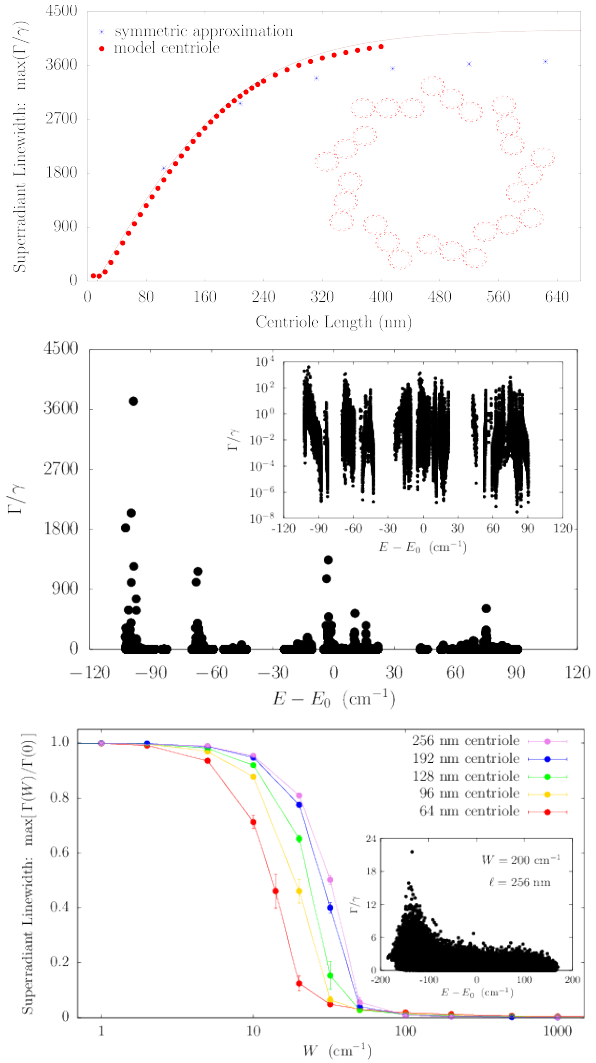

图 S5：**中心粒中超辐射态的预测，以及中心粒色氨酸结构中的超辐射对位点无序的鲁棒性**。上图显示红色超辐射数据点最大值(Γ_j/γ)，该值由中心粒色氨酸模型结构中辐射哈密顿量（式 6）的数值对角化计算得出，并由曲线$f_{\text{cent1JFF}}(\ell) = \frac{\lambda n_{\mathrm{D}}}{\ell_0}[2n_{\mathrm{D}}\tanh(\ell/2n_{\mathrm{S}}\ell_0) - 1]$近似表示，其中 ℓ 表示中心粒沿纵轴的长度（单位为 nm），$\ell_0 = 8$ nm 表示单条微管蛋白螺旋的纵向长度，$\lambda = 280$nm 为激发波长，$n_{\mathrm{D}} = 8$ 表示每个微管蛋白二聚体中的色氨酸跃迁偶极矩数（$^1L_{\mathrm{a}}$），$n_{\mathrm{S}} = 13$ 表示每条微管蛋白螺旋中的二聚体数。蓝色星号表示由式 13 给出的最亮态近似预测值。上图插图展示了中心粒横截面，其中点偶极子代表色氨酸跃迁态。中图展示了一个长 320 nm、含有 112320 个色氨酸偶极子的中心粒的光谱，分别以线性刻度和半对数刻度（插图）绘制。下图展示了不同长度 $\{\ell\}$的中心粒模型在存在静态无序时的超辐射数据点。下图插图展示了一个长 256 nm、含有 89856 个色氨酸偶极子的中心粒在 $W = 200\text{cm}^{-1}$ 时的光谱（即，与温度为 $T \approx 288$K 时的 $k_{\mathrm{B}}T$ 相符）。39

208 nm 长的中心粒）。索引 m, n 因此表示各片段态的位置$|\phi^{\mathrm{seg}}_{m,n}\rangle$，实际上定义了构成中心粒的 $27N$ 微管片段。实数系数定义为

$$c_{m,n} = \sin\left(\frac{\pi\, n}{N+1}\right) \sin\left(\frac{2\,\pi\,\lceil m/3\rceil}{9}\right), \tag{14}$$

其中 $\lceil x\rceil$ 表示向上取整函数（即，大于 x的最接近整数）。尽管这种方法并不精确，但它使我们能够通过估算近似超辐射态的复期望值来验证拟合，计算成本仅为 $\mathcal{O}(n^2)$次数值运算，而非对式 6 中的哈密顿量进行完整矩阵对角化通常所需的 $\mathcal{O}(n^3)$次运算。

为考虑结构无序的影响，我们进行了额外的中心粒模拟，通过改变色氨酸峰值激发能的取值，检验该系综对静态无序的鲁棒性（图 S5，右图）。我们考虑了每个色氨酸跃迁偶极矩的现场能无序，采用随机均匀分布，使能量落在每个发射体对应的范围 $E_0 \pm W/2$ 内，并引入 W 作为无序参数。图 S5 右图显示了归一化超辐射增强最大值 $[\Gamma(W)]/$ 最大值$[\Gamma(0)]$ 随位点无序 W的变化，其中 $\Gamma(W) = \{\Gamma_j(W)\}$。归一化因子 $1/$ 最大值$[\Gamma(0)]$ 用于直接比较不同长度中心粒的增强幅度 ℓ。从图 S5 下图可以看出，随着中心粒长度增加，要使超辐射增强降低相同幅度，所需的无序强度也更大。这表明，随着网络规模增加，色氨酸网络能够表现出对无序的协同鲁棒性。用于生成图 S5 右图插图的无序参数为 $W = 200\mathrm{cm}^{-1}$，对应于约 288 K 时的玻尔兹曼能量 $\mathrm{k_B}T$，这表明在生理温度下，数量级为最大值(Γ_j/γ)的增强是可能的。

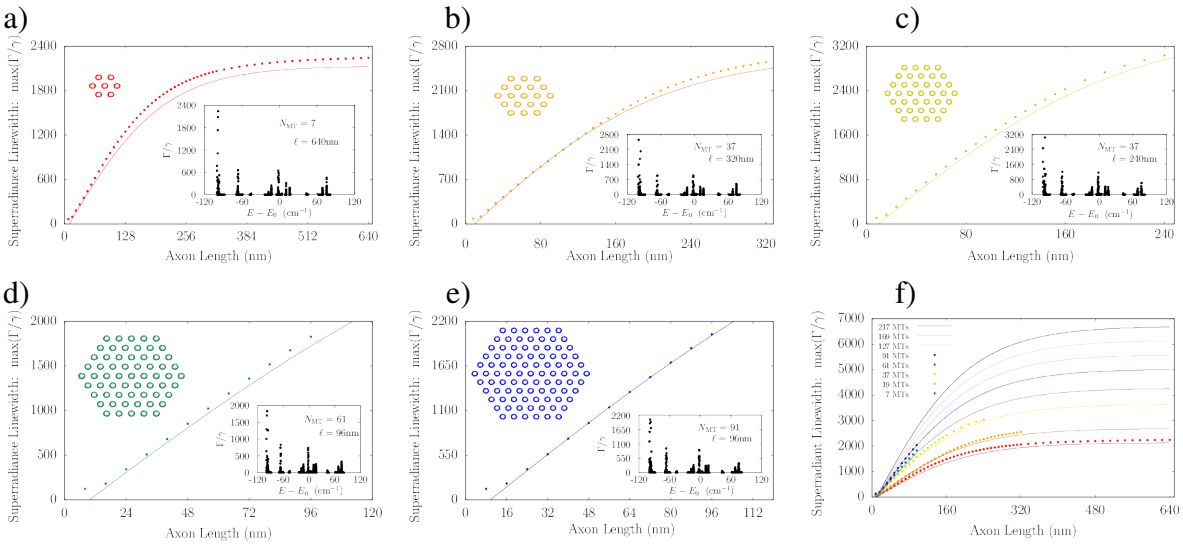

图 S6：**预计神经元微管束将呈现异常明亮的态；当其长度接近微米尺度时，超辐射标度趋于饱和**。面板 a)-e) 按顺序展示了长度递增、分别由 $N_{\mathrm{MT}} \in \{7,19,37,61,91\}$ 个微管组成的模型轴突（呈六边形蜂窝排列的微管束）的超辐射数据 $\max(\Gamma/\gamma)$ 的线性-线性刻度图。在每个面板 a)-e) 中，主图以彩色数据点显示精确的 $\max(\Gamma_j/\gamma)$，并以曲线 $f_{1\mathrm{JFF}}^{\mathrm{axon}}(\ell, N_{\mathrm{MT}}) = n_{\mathrm{D}}(N_{\mathrm{MT}}/N_0)^{1/d}[(\lambda n_{\mathrm{D}}/\ell_0)\tanh(\ell/2n_{\mathrm{S}}\ell_0) - n_{\mathrm{S}}]$ 进行近似，其中 ℓ 为轴突长度（单位：nm），N_{MT} 表示其包含的微管数量。$N_0 = 7$ 是最小六边形束中的微管数量，$\ell_0 = 8$ nm 是单个微管螺旋沿纵轴方向的长度，$\lambda = 280$ nm 是激发波长，$n_{\mathrm{D}} = 8$ 是图1a所示每个微管蛋白二聚体中的 Trp $^1L_{\mathrm{a}}$ 跃迁偶极矩数量，$n_{\mathrm{S}} = 13$ 是图1b所示每个微管螺旋中的微管蛋白二聚体数量，而 $d = 3$ 是空间维度。每个面板 a)-e) 的左上角插图显示轴突横截面，右下角显示最长的精确求解轴突 Trp 架构的复谱（Γ/γ *vs.* $E - E_0$）。面板 f) 汇总了超辐射数据 $\max(\Gamma_j/\gamma)$ 的图，并利用上述解析函数外推至更大的长度尺度。面板 f) 的图例反映了面板 a)-e) 中采用的配色方案。红色、橙色、黄色、绿色和蓝色实线分别表示对 $N_{\mathrm{MT}} = 7$、19、37、61 和 91 的拟合；而紫色、灰色和黑色曲线则分别预测含有 $N_{\mathrm{MT}} = 127$、169 和 217 个微管的轴突微管束数据。

S7 神经元轴突中微管束的模拟

轴突在神经元中可以延伸很远，其长度仅受生物体尺度的限制（*78*）；在哺乳动物中，长度从毫米到米甚至更长不等，直径则从数百纳米到数微米不等（*79*）。在轴突内部，微管壁与壁之间的间距最常见的范围为 20 nm 至 30 nm（*49*）。我们模拟了六边形微管束中的色氨酸网络，相邻微管中心间距为 50 nm（对应的微管壁间距为 ~ 25nm）；束直径范围从 $\sim 100\,$nm 到 $\sim 0.5\,\mu$m，包含 7、19、37、61 或 91 根微管（图 S6）。由此得到的超辐射数据 max(Γ_j/γ) data 可用一组仅取决于两个变量 N_{MT} 和 ℓ 的曲线很好地近似，其中 N_{MT} 是成束微管的数量，ℓ 是束长，且无需任何自由参数。这使我们能够将对 max(Γ_j/γ) 的预测外推至规模更大、长度更长的微管束（图 S6f），预计增强幅度接近 ~ 7000。与中心粒类似，这些束的光谱跨越约 $E_0 \pm 100\mathrm{cm}^{-1}$ 的范围；在无序缺失时，它们具有相似的能带结构。对于数值模拟，每种情况下的希尔伯特空间维度都受可用计算资源限制，因此从图 S6a 到图 S6e，最大轴突长度逐渐减小。总体而言，我们对各种分层 Trp 架构进行模拟所获得的结果，展现了在具有不同特征超辐射最大值和亚辐射最小值的生物介质中，形成集体协同紫外激子态的可能性（表 S3）。

S8 量子产率对无序的鲁棒性

本节分析正文中所述量子产率（QY）增强对静态无序的鲁棒性。我们在此考察色氨酸激发能的时间无关涨落如何影响QY对色氨酸网络规模的依赖关系。这类涨落通常被归因于与不同局部环

境的相互作用。为考虑结构无序的影响，我们针对每个色氨酸跃迁偶极矩的现场能量引入时间无关涨落：使用随机均匀分布，在 $E_0 \pm W/2$ 给定的范围内为每个发射体选取能量，并以 W 作为无序强度参数。我们计算每种无序实现下的量子产率，然后对每个色氨酸网络的十种实现取平均。另一种方法是对多个无序实现下的热平均辐射衰减率 $\langle\Gamma\rangle_{\mathrm{th}}$ 取平均，再使用正文「材料与方法」部分的式2，计算存在结构无序时的量子产率 W。我们检查了这两种方法，发现结果非常相似。

在图 S7 中，我们展示了单根微管（上图）和一个中心粒（下图）的情况。可以看出，量子产率增强对静态无序具有极强的鲁棒性。事实上，即使静态无序强度与室温能量（200cm^{-1}）处于同一量级，量子产率对微管和中心粒长度的依赖关系基本不受影响。

考虑到结构无序会强烈抑制超辐射增强因子，量子产率对结构无序的稳健性令人瞩目。例如，对于一个中心三联体，超辐射增强从无无序时的 ~ 3600 降至 $W = 200$ cm^{-1} 时的 ~ 20（见图 S5）。然而，$W = 0$cm^{-1} 和$W = 200$cm^{-1} 时的量子产率数值非常接近。这种稳健性的原因如下：存在静态无序时，超辐射偶极强度会分散到其他激子态中；但只要无序程度不过于显著，能量上接近超辐射态的状态仍会呈现大部分偶极强度。如果无无序时超辐射态接近最低激子态，而存在无序时其偶极强度分散在距其 k_BT 范围内的状态中，那么量子产率就不会受到显著影响。这意味着量子产率是衡量协同性的一个非常稳健的品质因数。这些结果进一步支持了我们的预测：即使在环境条件下，量子产率的提升仍会在

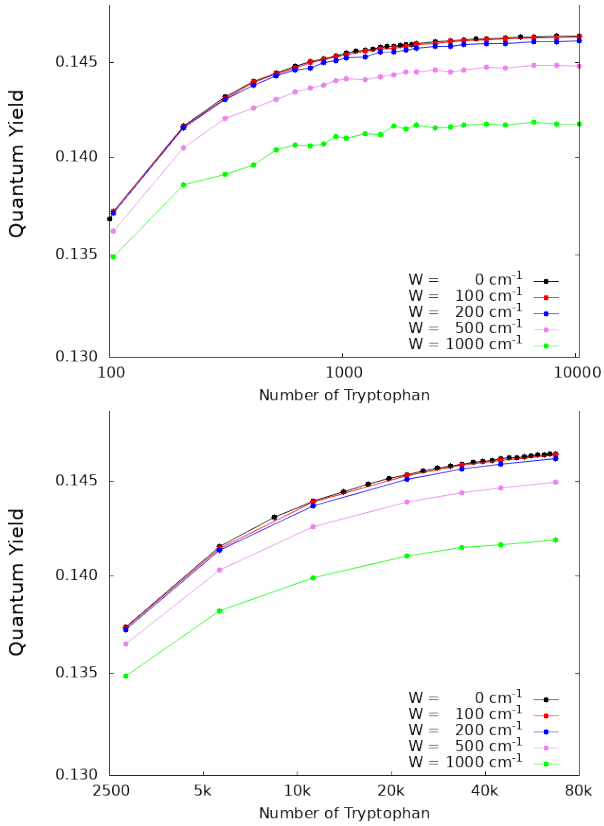

图 S7：**量子产率对静态无序的稳健性**。图中展示了量子产率平均值随微管（上图）和中心粒（下图）长度的变化，长度以各结构中的色氨酸数量表示；每种静态无序强度 W（见图例）下进行了十次实现。上图（下图）考虑的是一根最大长度为 ~ 800（~ 192）nm 的微管（中心粒）。

生物系统中持续存在。

S9 微管的哈密顿矩阵结构 s

我们绘制了式 6 的矩阵元 H_{ij} 所对应的色氨酸发色团间耦合的实部和虚部，并将现场能量 $\Re(H_{jj})$ 设为零。因此，图 S8 显示了 1、10 和 100 螺旋微管中 H 的 $\Re(H_{ij})$ 和 $\Im(H_{ij})$。

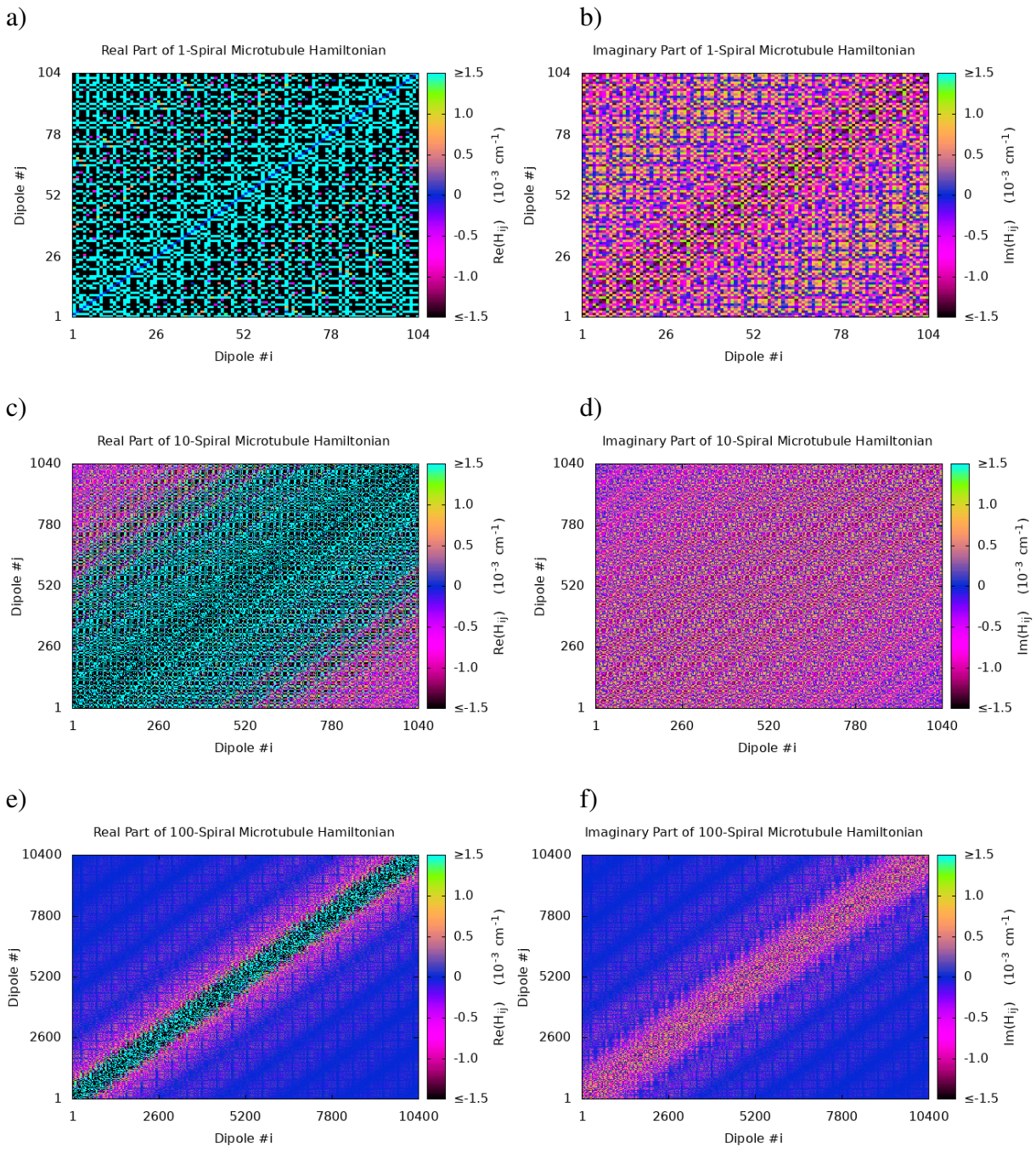

图 S8：各面板展示了不同长度微管（MT）色氨酸网络的哈密顿量矩阵实部和虚部：a) $\Re(H_{ij})$ 对应 1 螺旋微管，b) $\Im(H_{ij})$ 对应 1 螺旋微管，c) $\Re(H_{ij})$ 对应 10 螺旋微管，d) $\Im(H_{ij})$ 对应 10 螺旋微管，e) $\Re(H_{ij})$ 对应 100 螺旋微管，f) $\Im(H_{ij})$ 对应 100 螺旋微管。