室温下紫色光合细菌LH2和LH3复合物的激子-浴哈密顿量计算建模

Daniel Montemayor、Eva Rivera 和 Seogjoo J. Jang*纽约城市大学 *Queens College* 化学与生物化学系，纽约皇后区 *Kissena Boulevard 65-30* 号，纽约 *11367*† ；以及纽约城市大学研究生中心化学与物理学博士项目和理论科学倡议，纽约第五大道 *365* 号，纽约州 *10016*

（D载于：发表于*Journal of Physical Chemistry B***122**，3815-3825（2018））

捕光2（LH2）复合物是紫色细菌光合单位的主要组成部分，负责捕获并传递激子。LH2的电子吸收线形在800 nm和850 nm波长区域包含两个主要谱带。在弱光照条件下，某些紫色细菌会以LH3取代LH2；LH3是其变体形式，结构几乎与前者相同，但光谱特征明显不同。LH2和LH3吸收线形的主要差异在于，前者的850 nm谱带移至新的820 nm区域。这种差异的微观起源已受到一些理论和计算研究的探讨。然而，造成这种差异的真正分子层面来源仍未得到清楚理解。本研究对LH2和LH3复合物进行了全面的计算研究，以阐明二者在分子层面的不同特征，并构建具有共同形式的简单激子-浴模型。对LH2和LH3复合物进行的全原子分子动力学（MD）模拟，揭示了两个复合物中细菌叶绿素在分子层面的结构差异，特别是其氢键（HB）模式和乙酰基扭转角方面的差异。对从MD模拟中采样得到的结构进行含时密度泛函理论计算，以求得细菌叶绿素的激发能；结果表明，观察到的氢键和扭转角差异不足以完全解释实验观测到的LH3光谱位移。本文讨论了可能解释LH3实际光谱位移的潜在来源，并通过拟合实验线形评估其影响程度。这些结果表明，为LH2和LH3构建简单激子-浴模型是可行的，可将其用于聚集体中大规模激子的量子动力学研究。

arXiv:2601.00576v1 [physics.bio-ph] 2 Jan 2026

一、引言

紫色细菌演化出了高度特化的光捕获天线单元[1,2]，以高效地将激发能传递至反应中心（RC）。在正常条件下，它们由两类天线复合物组成，即光捕获复合物 1（LH1）和光捕获复合物 2（LH2）。二者都是圆柱形排列的跨膜色素-蛋白质复合物，主要色素为细菌叶绿素（BChl）分子。LH1 是两类复合物中较大的一种，负责向其内部的反应中心传递激子的倒数第二步；而吸收光子并将激子远距离传递，则是 LH2 复合物的主要功能。有趣的是，在弱光照条件下，某些紫色细菌菌株能够产生称为光捕获复合物 3（LH3）的 LH2 变体。它们的蛋白质序列不同，但结构与 LH2 相似。

构成 LH3复合体的蛋白质可能具有异质组成，例如 *Rhodopseudomonas (Rps.)palustris*, [3] 其中既包含 LH2 的原始多肽，也包含替代序列。它们也可能具有同质组成，例如 *Rhodoblastus*（*R.*）*aci-dophilus*（以前称为 *Rhodopseudomonas*（*Rps.*）*acidophila*），其组成完全是替代序列。随着系统所处的光照条件愈发严苛，LH3复合物的总体比例也随之增加。这表明，从 LH2 到 LH3 的变化是一种自然适应，与光捕获效率有关。因此，在分子层面深入理解光谱调谐机制，对于阐明自然界实现最佳光捕获功能的策略具有重要意义。

LH2 和 LH3 都有两种不同的细菌叶绿素分子聚集体，其名称分别取自细菌叶绿素 Q_y跃迁所产生的激子带的波长。两者共有的高能带位于 800 nm 波长处，称为 B800，由位于蛋白质外围、靠近水-膜界面的三分之一细菌叶绿素组成。另一方面，LH2 中位于 850 nm 区域的带称为 B850，由蛋白质疏水核心内形成 α 和 β两个同心环的三分之二细菌叶绿素组成；而在 LH3 中，该带移至约 820 nm 的区域，因此称为 B820。预计这种蓝移会提高激子从 B800

†邮寄地址

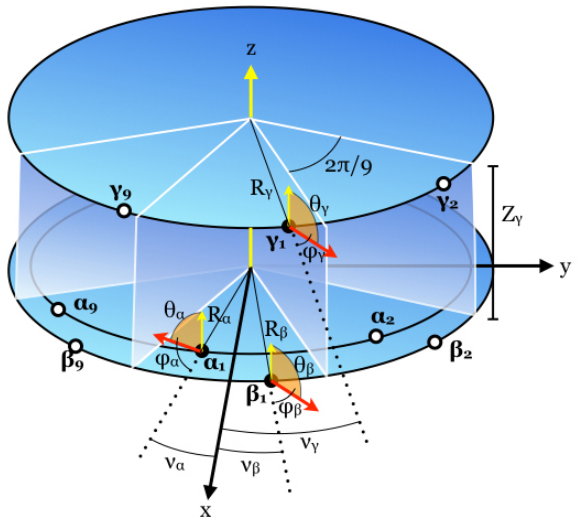

图 1：九重对称 LH2（LH3）复合体示意图。第一个原聚体（$n = 1$）及其相邻的两个原聚体（$n = 2$，9）以楔形展示，仿佛切入圆柱形复合体中。细菌叶绿素分子以实心圆（表示 $n = 1$）或空心圆（表示 n =2，9）标示，并用粗体标签 α_n、β_n 和 γ_n 表示各个位点。黄色箭头表示轴向 z方向。色素相对于 z 轴的径向距离以 R表示。红色箭头表示细菌叶绿素的跃迁偶极矩。以橙色标示的极角 θ，是跃迁偶极矩与 z轴之间的夹角。方位角 ν 是第一个原聚体的细菌叶绿素位置矢量与 x轴之间的夹角；方位角 ϕ 则是跃迁偶极矩在 xy 上的投影与指向 xy 平面上各个细菌叶绿素的径向矢量之间的夹角。 Z_γ 是 B800 细菌叶绿素所在平面与 B850（B820）细菌叶绿素所在平面之间的距离；后者定义为位于 $z = 0$ 平面上。

带转移的速率，但代价是吸收范围变窄。[4]这也可能降低激子从 LH1 反向转移的可能性，[5] 从而提高整体量子产率。

对于嗜酸红假单胞菌而言，本研究即以其为对象，LH2和LH3的X射线晶体学数据[6–8] 清楚地显示出相似的三级结构，二者均由9重圆形排列的 α-细菌叶绿素和β-细菌叶绿素结合多肽组成（见图 1）。然而，这些 α 和 β 多肽的序列在LH2和LH3中有所不同，其序列一致性分别为 α 和 β 的68%和74%。因此，尽管两种复合物中的细菌叶绿素总体排列相似，但细菌叶绿素的局部环境仍存在细微差异。这些差异似乎是导致850至820 nm吸收带位移的原因。阐明这些差异的影响一直是此前多项研究的主题，[9–13] 但目前尚无公认的解释。

LH2 或 LH3 中天然的细菌叶绿素结合口袋能够容纳四吡咯环外围官能团发生大幅度的色素原子核重排，而不会显著改变色素取向。事实上，可以将整个色素替换为外围官能团截然不同的另一种色素，同时保留原始色素分子的取向。[14]造成 LH2 和 LH3 局部环境差异的一个重要因素，是参与与细菌叶绿素形成氢键（HB）的关键蛋白质残基存在差异。深入研究这种替换的影响十分重要，有助于从更广泛的角度理解氢键的作用；数年来，氢键在不同研究背景下均备受关注。[2, 15–18]

在LH3中，LH2中负责氢键的两个蛋白质残基均发生了改变。这与Fowler及其同事开展的一项实验在实施方式上相似，[19] 在该实验中，两个B850氢键配对残基，即 α-多肽残基Trp45和Tyr44，被系统地从序列中突变掉，从而导致850 nm谱带发生蓝移。Trp45残基的单突变会使850 nm谱带移至约840 nm，而Trp45和Tyr44的双突变则会使其移至约830 nm。这种与LH3线形的定性相似性表明，缺乏氢键可能是提高细菌叶绿素激发能的主要机制。事实上，我们近期的计算研究[15] 显示，细菌叶绿素与Tyr或Trp残基形成的氢键会使细菌叶绿素激发能产生溶剂致变色红移，幅度为$\sim 500 \mathrm{cm}^{-1}$，这支持了Fowler等人[19]的实验结果。

在LH3中，很明显，B820谱带的 β-细菌叶绿素没有邻近的蛋白质残基可作为氢键搭档。然而，尽管如上所述，LH3中负责形成氢键的两个蛋白质残基发生了交替，晶体结构[8] 表明， α-细菌叶绿素仍能与附近的Tyr41形成交替氢键。因此，如果激发能位移仅由氢键引起，那么预计LH3线形会类似于Fowler的单突变光谱。[19] 然而，其线形更像双突变光谱。这强烈表明，LH3中 α-细菌叶绿素的蓝移必定还有另一种来源。一种可能性是，LH3中 α-细菌叶绿素的乙酰基旋转可能促成蓝移；这种旋转可在X射线晶体结构中观察到，并受到与Tyr41形成的氢键促进。

在 LH3,[8] 的晶体结构中，观察到 B820 单元内 α-细菌叶绿素的乙酰基相对于 B850 单元中的相应结构，额外旋转了 $30° - 40°$，偏离分子平面。这种旋转可有效地使细菌叶绿素环的共轭体系中少一个双键，从而导致激发能蓝移。气相ZINDO计算[20] 表明，细菌叶绿素激发能明显依赖于乙酰基旋转；当旋转达到最大时，蓝移超过 300 cm^{-1}。然而，这一

计算的定量可靠性值得怀疑，因为它是基于较早期溶液相实验数据的半经验计算；更不用说，膜环境中乙酰基的实际畸变可能不同于晶体结构数据所示。事实上，利用密度泛函理论（DFT）计算[21]，在 FMO复合物的细菌叶绿素色素中也发现了类似的乙酰基旋转变化；不过，对于相近的扭转角，能量差仅约为 100 cm^{-1} 。

如上所述，乙酰基的旋转可能是一种调节激发能的机制，但其在体内 的实际程度，以及由此导致的 LH3 中 α-细菌叶绿素激发能变化，尚未得到充分确定。研究这一问题的合理方法是：(i) 通过在生物条件下对膜结合复合物进行分子动力学（MD）模拟，采样细菌叶绿素的结构；(ii) 对采样得到的结构中的 B820细菌叶绿素和 B850细菌叶绿素的激发能进行比较从头 计算。

本研究对 LH2 和 LH3 复合物进行了全面研究，结合了在生物条件下对完整膜结合体系进行的全原子分子动力学（MD）模拟，以及对经密度泛函理论（DFT）计算与邻近蛋白质残基共同优化的细菌叶绿素的 Q_y 激发能所进行的时变（TD）密度泛函理论计算。对这些数据的汇总与分析揭示了可能导致 LH2 和 LH3 光谱性质差异的分子层面因素，并进一步得到了形式紧凑的激子-浴哈密顿量，可便于用于光谱数据建模和大尺度激子动力学模拟。

本文结构安排如下。第二节介绍在膜环境中对 LH2 和 LH3 进行的全原子分子动力学模拟。第三节提出一种可通用于 LH2 和 LH3 的粗粒化激子-浴模型，并根据模拟结果给出最佳参数集。第四节详细分析细菌叶绿素的激发能。第五节讨论计算数据的意义，并提出能够最佳解释 LH2 和 LH3 复合物系综吸收光谱的模型。第六节总结本研究的主要结果及其意义。

II. 全原子分子动力学模拟

在生物条件下，对嗜酸红假单胞菌的LH2和LH3复合物进行了分子动力学模拟，其PDB编号分别为1NKZ[7]和1IJD[8] 。模拟体系包括膜中的九重色素-蛋白质复合物及显式水溶剂，条件为

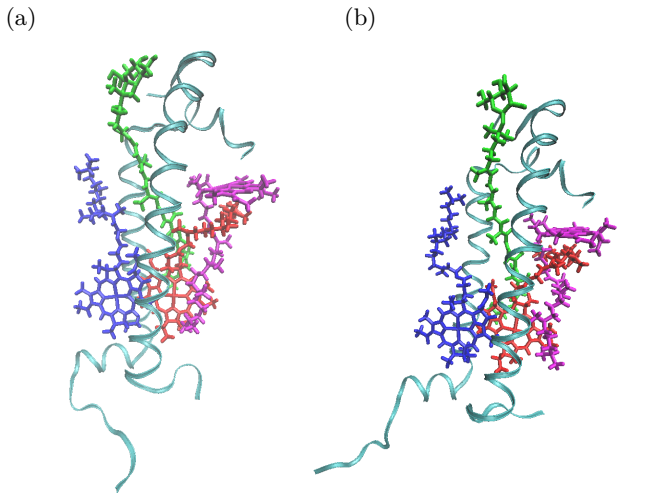

图 2：平衡态（a）LH2 和（b）LH3 复合物对称单元的快照。

标准温度和压力。计算模型通过以下多个步骤构建：1）对分子力学（MM）力场进行参数化；2）对PDB坐标应用晶体学变换，适当添加或删减原子，随后进行最小化；3）将最小化后的复合物插入预先平衡的膜结构中，随后进行电荷中和；4）对模型进行最后的最小化和平衡，为正式模拟做准备。

MM 力场参数根据现有且有充分文献记载的来源进行设定。所有标准残基均采用 CHARMM27 参数集[22] 。细菌叶绿素分子的参数取自 Schulten 及其同事的研究。[22] 所用细菌叶绿素分子的部分电荷已在其他文献中报告。[23] 类胡萝卜素分子——红菽草苷（LH2 中的 RG1）和红菽草苷（LH3 中的 RPA）——的参数和部分电荷，是根据 CGenFF 力场中相应的原子类型确定的。[24]这种参数化方法很常见，尤其适用于含有细菌叶绿素的光捕获复合物建模。[15,23,25,26]

最小化后复合物的所有原子坐标均取自 PDB 结构。由于第二组 RG1 分子是否存在仍有争议[27] ，且为了使 LH2 与 LH3 中类胡萝卜素的浓度保持一致，因此从 LH2 复合物的《结构》中移除了这组分子。随后，对 PDB 坐标应用适当的晶体学变换，生成完整的九重对称 LH2 和 LH3 结构。使用 VMD[28] 和 NAMD[29]补齐结构中缺失的原子，然后以 1 fs 的时间步长对复合物进行 500 步最小化。

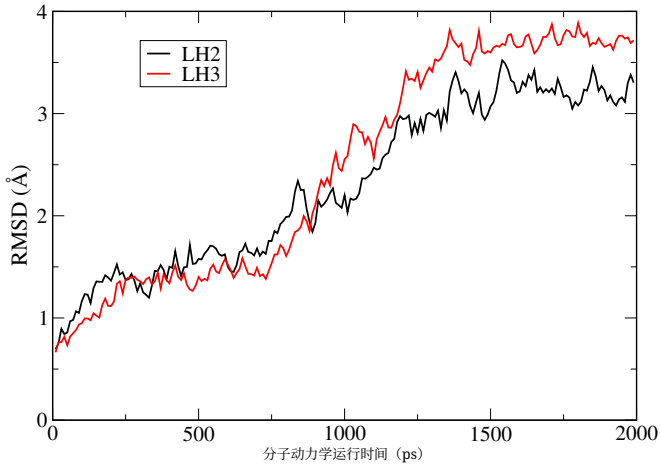

图 3：分子动力学模拟第二阶段中，LH2和LH3复合物蛋白质主链均方根位移（RMSD）随时间的变化。

最小化后，将复合物插入预先平衡的脂质双层[30,31]中。该双层由 75% POPE脂质、25% POPG脂质、一薄层 TIP3P[32] 水分子以及钠反离子组成。删除距离任一复合物原子 0.8 Å 以内发生重叠的脂质分子。随后调整钠离子数量，使体系达到电中性。接着，沿复合物轴向为体系添加一层 TIP3P 水分子以防止周期性映像之间发生相互作用。最终模型包含约 150,000 个原子，模拟盒尺寸约为 115 Å × 114 Å × 127 Å。

在正式模拟之前，随后对 LH2 和 LH3 系统进行了 150 步能量最小化，并在 NPT系综中以 300 K 的温度、1 fs 的时间步长平衡了 10 ns。采用周期性边界条件，并使用粒子网格埃瓦尔德（PME）[33] 方法处理长程静电作用。图 2 展示了平衡后 LH2和LH3复合物对称单元的快照。平衡阶段结束后，进行了两个模拟阶段以生成数据。第一阶段包括一次 60 ps 的正式模拟，每隔 5 fs 记录一次系统坐标。该阶段的模拟用于计算每个细菌叶绿素分子的浴谱密度，下一节将对此作更详细的说明。第二阶段是继续进行正式模拟，额外运行 2 纳秒，每隔 1 ps 记录一次坐标，以收集更多构型统计数据。图 3 显示了该阶段均方根位移（RMSD）的运行值。RMSD 趋于饱和，表明在 2 纳秒的时间间隔内已对构型进行了足够的采样。这些数据用于计算粗粒化激子模型中的几何参数。需要指出的是，图 3 所示的 2 纳秒采样开始之前，结构已经过平衡。这些模拟中 RMSD 缓慢趋近稳态值，表明即使经过平衡，采样得到具有代表性的结构仍需超过 1 ns。

III. 激子-浴模型

A. 结构

LH2和LH3中的细菌叶绿素聚集体均可用一种共同的几何模型表示，该模型是在此前模型的基础上扩展而来。[34–36] 二者都可视为属于 C_9 点群的圆柱形复合体，其中每个对称单元包含一个属于 B800带的细菌叶绿素，以及一对细菌叶绿素（α 和 β），构成LH2的B850带（LH3的B820带）。为简化记号，下文将构成B800带的细菌叶绿素标记为 γ。

γ-细菌叶绿素相对于位于 xy 平面上的 α-和 β-细菌叶绿素，沿轴向 z 方向偏移约16。 x轴定义为平分第一个对称单元中的 α-和 β-细菌叶绿素。此类对称单元也常称为原聚体，本文将交替使用这两个术语。由于 C_9 对称性，其他对称单元中细菌叶绿素的位置和取向可通过绕 z轴旋转 $2\pi n/9$得到，其中 $n = 1, \cdots, 8$。图 1 展示了该模型的示意图，其中柱坐标（R, ν, Z）表示细菌叶绿素的位置，该位置以其镁中心表示。图中的球坐标（μ, θ, ϕ）表示细菌叶绿素的 Q_y 跃迁偶极矩矢量。

在笛卡尔坐标中，色素位置和跃迁偶极矩分别为

$$\mathbf{R}_{s,n} = \begin{pmatrix} R_s \cos\left[2\pi(n-1)/9 + \nu_s\right] \\ R_s \sin\left[2\pi(n-1)/9 + \nu_s\right] \\ Z_s \end{pmatrix} \tag{1}$$

and

$$\boldsymbol{\mu}_{s,n} = \mu_s \begin{pmatrix} \sin\theta_s \cos[2\pi(n-1)/9 + \nu_s + \phi_s] \\ \sin\theta_s \sin[2\pi(n-1)/9 + \nu_s + \phi_s] \\ \cos\theta_s \end{pmatrix} \tag{2}$$

其中 $s = \alpha$, β, γ和 $n = 1, \cdots, 9$。

平衡后分子动力学模拟的第二阶段用于确定式 (1) 和 (2) 中的几何参数，方法是对模拟中细菌叶绿素的坐标及其跃迁偶极矩取平均。对于跃迁偶极矩，我们采用了 Renger 及其合作者开发并参数化的点跃迁电荷近似（TrEsp方法），[37–39] 该方法将原子跃迁电荷 q^T

表 I：图 1 中出现的几何参数。数值源自第二阶段分子动力学模拟，表示对采样时变坐标以及同类型 9 个色素取平均后的结果。跃迁偶极矩的单位为德拜。

	LH2	LH3	相对差异 %
R_α	26.0±0.1 Å	25.6±0.1 Å	1.54
R_β	27.5±0.1 Å	27.4±0.1 Å	0.36
R_γ	32.1±0.1 Å	31.2±0.1 Å	2.80
Z_γ	16.5±0.1 Å	16.4±0.1 Å	0.61
θ_α	96.5±0.7°	93.7±0.6°	2.90
θ_β	97.3±0.9°	98.9±0.9°	1.64
θ_γ	98.2±0.8°	99.0±0.8°	0.81
ν_α	-10.20±0.07°	-10.24±0.06°	0.39
ν_β	10.20±0.07°	10.24±0.06°	0.39
ν_γ	23.3±0.3°	23.8±0.2°	0.21
ϕ_α	-106.6±0.6°	-107.1±0.6°	0.47
ϕ_β	60.0±0.9°	55.4±1.0°	7.67
ϕ_γ	63.7±0.8°	60.8±0.7°	4.55
μ_α	6.41±0.02 D	6.34±0.02 D	1.09
μ_β	6.30±0.02 D	6.36±0.02 D	0.95
μ_γ	6.48±0.01 D	6.46±0.02 D	0.31

置于色素核坐标中心，以近似分子跃迁偶极矩 $\langle\psi_e|\hat{\mu}|\psi_g\rangle$。所得几何参数和跃迁偶极矩汇总于表 I。将这些数值与从X射线晶体结构数据中提取的数值进行比较 [35,40] ，可以发现差异相对较小且细微。

分子动力学模拟结果表明，LH2和LH3复合物具有几乎相同的三级结构和色素排列。对第二阶段分子动力学模拟的分析显示，这种几何相似性体现在图 1所示并汇总于表 I的模型参数上。在两种复合物中，这些色素坐标在 2 纳秒的模拟过程中都受到严格约束。两种复合物之间最显著的几何差异在于各自 B850 和 B820 细菌叶绿素的分子取向。两种复合物的方位角坐标 ϕ_β 相差约 5°，而两者的天顶角 θ_α和 θ_β在较小程度上相差 $2-3^\circ$。尽管这些变化对大多数电子耦合常数的影响并不显著，却使相邻原聚体中 α-和 β-细菌叶绿素之间的最近邻电子耦合 $J_{\alpha\beta}$(1)大幅降低，约减半（见表 II第二行）。

B. 激子-浴哈密顿量

LH2（LH3）的 B800 和 B850（B820）带是由细菌叶绿素的 Q_y 跃迁形成的单激子态，已知（预计）可由下述模型很好地描述：

弗伦克尔激子哈密顿量[41–44] 与线性耦合的谐振子浴。沿用此前采用的记号，[15,35,36,45,46] 这里引入如下总激子-浴哈密顿量：

$$H_T = \epsilon_g|g\rangle\langle g| + H_e^0 + \delta H_e + H_b + H_{eb} \ , \tag{3}$$

其中，$|g\rangle$ 是能量为ϵ_g的电子基态，H_e^0 是 2 3 具有完美 C_9 对称性的 LH（LH ）平均激子哈密顿量，而 δH_e 表示激子哈密顿量中的无序。 H_e^0 可表示如下：

$$\begin{aligned} H_e^0 \ = \ & \sum_{n=1}^{9} \{\epsilon_\alpha|\alpha_n\rangle\langle\alpha_n| + \epsilon_\beta|\beta_n\rangle\langle\beta_n| + \epsilon_\gamma|\gamma_n\rangle\langle\gamma_n| \\ & + J_{\alpha\beta}(0)(|\alpha_n\rangle\langle\beta_n| + |\beta_n\rangle\langle\alpha_n|) \\ & + J_{\alpha\gamma}(0)(|\alpha_n\rangle\langle\gamma_n| + |\gamma_n\rangle\langle\alpha_n|) \\ & + J_{\beta\gamma}(0)(|\beta_n\rangle\langle\gamma_n| + |\gamma_n\rangle\langle\beta_n|)\} \\ & + \sum_{n=1}^{9}\sum_{m\neq n}^{9}\sum_{s,s'=\alpha,\beta,\gamma} J_{ss'}(n-m)|s_n\rangle\langle s'_m| \ , \end{aligned} \tag{4}$$

其中，$|s_n\rangle$（ $s = \alpha$、 β或 γ）表示仅 s_n-细菌叶绿素被激发、能量为 ϵ_s的激发态； $J_{ss'}$（$n-m$）是 $|s_n\rangle$与 $|s'_m\rangle$之间的电子耦合。公式（3）中的 δH_e 项表示无序哈密顿量，可假设其在位点激发基下为对角形式，如下所示：

$$\delta H_e = \delta\epsilon_g|g\rangle\langle g| + \sum_{n=1}^{9}\sum_{s=\alpha,\beta,\gamma} \delta\epsilon_{s_n}|s_n\rangle\langle s_n| \ , \tag{5}$$

其中， $\delta\epsilon_g$ 是电子基态中的无序，表示所有细菌叶绿素处于电子基态时的能量总和偏离平均值的程度； $\delta\epsilon_{s_n}$ 是特定 s_n-细菌叶绿素激发态能量中的无序。因此，s_n-细菌叶绿素的激发能对应于

$$E_{s_n}^{ex} = \epsilon_s + \delta\epsilon_{s_n} - \epsilon_g - \delta\epsilon_g \ . \tag{6}$$

不失一般性，我们假设 $\epsilon_g = 0$。因此，ϵ_s 被假定等于 s-细菌叶绿素的平均激发能。式（5）背后的假设是，无序仅存在于细菌叶绿素的激发能中，而不存在于其电子耦合中。这一简化的合理性在于，与位点激发能中的无序相比，非对角分量（电子耦合）中的无序相对较小（见表 II）。

位点能量的无序可能源于许多不同因素。假设中心极限定理适用，位点激发能的无序可建模为服从高斯分布。LH2 的实验系综线形表明，高斯分布的标准差约为

B850 单元为 200 cm^{-1} 。LH3 的 B820 单元预计也有相近的数值。在对系综光谱数据进行建模时，一旦零阶哈密顿量 H_e^0 得到充分确立，就可以对无序的实际数值进行微调。

表 II：由第二阶段分子动力学模拟计算得到的电子耦合常数和重组能。所有数值的单位均为 cm^{-1}。

参数	LH2	LH3	相对差异 %
$J_{\alpha\beta}(0)$	244.74 ± 4.97	238.74 ± 5.11	2.45
$J_{\alpha\beta}(1)$	139.75 ± 10.22	74.13 ± 10.69	46.96
$J_{\alpha\alpha}(1)$	-59.07 ± 1.01	-61.21 ± 1.01	3.62
$J_{\beta\beta}(1)$	-29.27 ± 1.61	-21.54 ± 1.70	26.41
$J_{\beta\alpha}(1)$	13.83 ± 0.17	13.52 ± 0.18	2.24
$J_{\alpha\beta}(2)$	12.66 ± 0.35	10.83 ± 0.40	14.45
$J_{\gamma\gamma}(1)$	-24.46 ± 0.77	-23.45 ± 0.75	4.13
$J_{\alpha\gamma}(1)$	28.29 ± 0.59	26.58 ± 0.52	6.04
$J_{\beta\gamma}(1)$	2.63 ± 0.61	3.31 ± 0.54	25.86
$J_{\gamma\alpha}(0)$	-12.31 ± 0.42	-12.17 ± 0.37	1.14
$J_{\gamma\beta}(0)$	-2.68 ± 0.83	0.88 ± 0.77	67.16
λ_α	23.9	27.1	13.39
λ_β	28.4	26.4	7.04
λ_γ	73.3	72.4	1.23

原则上，构成 H_e^0（式（4））的所有项都可以通过从头算方法计算。[47–50] 对整个LH2和LH3复合体进行完整的量子力学处理或许是理想的，但此类计算的效率和准确性目前似乎仍不尽如人意。因此，现阶段唯一可行的方法似乎是，仅对细菌叶绿素或其邻近的蛋白质残基进行显式量子计算，而将其余部分用适当的溶剂化模型处理。[47,49]

在我们最近的研究中，[15] 我们采用含时密度泛函理论方法，计算了细菌叶绿素及其邻近蛋白质残基的激发能，考虑范围约为5个距离单位，未考虑周围蛋白质环境的其他溶剂化效应。这些计算旨在估算氢键对细菌叶绿素激发能的影响，而非重现激发能的精确值；要获得精确值，需要采用更高阶的计算方法并全面考虑溶剂化效应。本文采用了类似的方法。下一节将详细介绍含时密度泛函理论计算结果。

对于电子耦合的计算，式（4）中的 $J_{ss'}$（$n-m$）可以采用调用不同近似程度的多种方法[37,40,51,52] 。由于我们的目标是计算对MD轨迹取平均后的数值，因此需要一种高效的方法。为此，我们采用了Renger及其同事开发的TrEsp方法。[37–39] TrEsp方法将以色素核坐标为中心的原子跃迁电荷 q^T'进行赋值，以近似分子跃迁偶极矩，并通过仅假设存在库仑相互作用如下：

$$J_{ss'}(n-m) = \frac{f}{4\pi\epsilon_0} \sum_{l\in s_n, l'\in s'_m}^{L} \frac{q_l^T q_{l'}^T}{|\mathbf{R}_{l,l'}|}. \tag{7}$$

这里，l 和 l' 分别对色素 s_n 和s'_m 中的 L 个原子核进行索引，$|\mathbf{R}_{l,\ l'}|$ 是原子核 l和 l'之间的距离，可直接从分子动力学模拟数据中获得。 q_l^T的取值已在其他文献中报道，[37]而 f 是有效介电屏蔽因子。我们采用 $f = .55$ 的值，该值的选择旨在近似先前报道的、通过跃迁密度立方体方法计算得到的 LH2 位点间电子耦合。[40]该 f 值与类似环境中的先前计算结果一致，[25,53] 并再现了文献报道的[54–57] 数值，即通过计算得到的细菌叶绿素跃迁偶极矩的大小

$$\mu_{s,n}^2 = \frac{f}{4\pi\epsilon_0} \sum_{l,l'\in s_n,l}^{L} q_l^T q_{l'}^T \mathbf{R}_l \cdot \mathbf{R}_{l'}. \tag{8}$$

表 II 给出了上述方法计算并对分子动力学轨迹取平均后得到的所有主要电子耦合常数。文中还列出了基于分子动力学轨迹中不同构型所产生的标准差得出的误差估计。

这里值得一提的是表 II 数据中的几点重要内容。将 LH2 复合物的数值与其他已有数据进行比较，[35,40,47,49] 可以发现，对分子动力学模拟轨迹取平均得到的电子耦合通常小于基于固定的X射线晶体结构计算所得的数值。这与近期采用更高阶方法进行计算的结果一致。[47] 尽管我们的数值略小于 Cupellini 等人得到的数值，[47] 但只要为每种情况选取适当程度的无序，这预计不会对系综线形造成显著影响。

最后，公式（3）中的浴哈密顿量和激子-浴哈密顿量描述了细菌叶绿素电子激发的所有动态响应，其中包括分子内振动模式以及周围蛋白质环境的响应。我们采用通常的近似方法，将这种响应建模为一组线性耦合的谐振子，如下所示：

$$H_b = \sum_j \hbar\omega_j \left(b_j^\dagger b_j + \frac{1}{2} \right) , \tag{9}$$

$$H_{eb} = \sum_j \sum_{n=1}^{9} \sum_{s=\alpha}^{\gamma} \hbar\omega_j g_{sn,j} (b_j + b_j^\dagger) |s_n\rangle\langle s_n| . \tag{10}$$

在此模型中，每个 s_n-细菌叶绿素激发与浴的相互作用可由以下内容表征

谱密度：[58,59]

$$\mathcal{J}_{s_n}(\omega) = \pi\hbar \sum_j g_{sn,j}^2 \omega_j^2 \delta(\omega - \omega_j) \ . \qquad (11)$$

或者，在浴振子的坐标表示中，$\hbar\omega_j g_{sn,\ j}(b_j + b_j^\dagger) = c_{sn,\ j} Q_j$，其中 Q_j 是质量加权的第 j 个正则模坐标，而$c_{sn,\ j} = \sqrt{2\hbar}\omega_j^{3/2} g_{sn,\ j}$。因此，式（11）的谱密度也可以用 $c_{sn,\ j}$ 表示如下：[23] $\mathcal{J}_{s_n}(\omega) = (\pi/2)\sum_j (c_{sn,\ j}^2/\omega_j)\delta(\omega - \omega_j)$。对于该谱密度，浴对 s_n-细菌叶绿素激发的重组能定义为

$$\lambda_{s_n} = \frac{1}{\pi}\int_0^\infty d\omega \frac{\mathcal{J}_{s_n}(\omega)}{\omega} \ . \qquad (12)$$

鉴于线性位移谐振子浴模型能够真实地表示每个细菌叶绿素激发时的环境响应， s_n-细菌叶绿素在经典极限下的能隙关联函数可表示为

$$\begin{aligned} C_{E,s_n}^{cl}(t) &= \langle \Delta E_{s_n}(0)\Delta E_{s_n}(t)\rangle_{cl} \\ &= \sum_j c_{sn,j}^2 \langle Q_j(0)Q_j(t)\rangle_{cl} \\ &= \frac{2}{\beta\pi}\int_0^\infty d\omega \mathcal{J}_{s_n}(\omega)\frac{\cos(\omega t)}{\omega} \ , \end{aligned} \qquad (13)$$

其中， $\langle\cdots\rangle_{cl}$ 表示对平衡经典系综的平均。对上式进行余弦变换可得

$$\mathcal{J}_{s_n}(\omega) = \beta\omega \int_0^\infty dt\ C_{E,s_n}^{cl}(t)\cos(\omega t) \ . \qquad (14)$$

经典能隙关联函数 $C_{E,\ s_n}^{cl}(t)$ 可直接通过经典 MD 模拟确定。沿用此前采用的方法，[23] 我们在此计算源自采用TrEsp方法建模的库仑相互作用的能隙关联。[39,60]

选择基态和激发态的部分原子电荷，以近似表示各自的电子密度，其方式类似于对跃迁偶极矩的近似。 s_n-细菌叶绿素激发所伴随的能隙，近似为其基态和激发态部分原子电荷与 MM 力场中使用的蛋白质部分原子电荷之间静电相互作用的差值，具体如下：

$$\Delta E_{s_n}(t) = \frac{f}{4\pi\epsilon_0}\sum_{l\in s_n}\sum_k \frac{(q_l^e - q_l^g)q_k}{|\mathbf{r}_l(t) - \mathbf{R}_k(t)|} \ , \qquad (15)$$

其中， l 遍历 s_n-细菌叶绿素的原子核， k 遍历蛋白质环境中的原子核， q_l^g 和 q_l^e 分别是 Renger 及其合作者报告的细菌叶绿素基态和激发态的部分原子电荷，[37] q_k表示分子动力学力场计算中所用蛋白质环境的部分电荷，$|\mathbf{r}_l(t) - \mathbf{R}_k(t)|$ 表示色素与环境电荷之间的距离。

更不用说计算库仑相互作用时所采用的近似，上述评估浴谱密度的方法忽略了分子内.....的影响

分子振动以及细菌叶绿素与邻近蛋白质残基之间的范德华相互作用。因此，为了构建反映所有激子-浴耦合的完整谱密度，有必要进一步补充我们在此报告的谱密度。尽管如此，对比 LH2 和 LH3 中不同类型细菌叶绿素的谱密度，有助于理解不同局部蛋白质环境的影响。

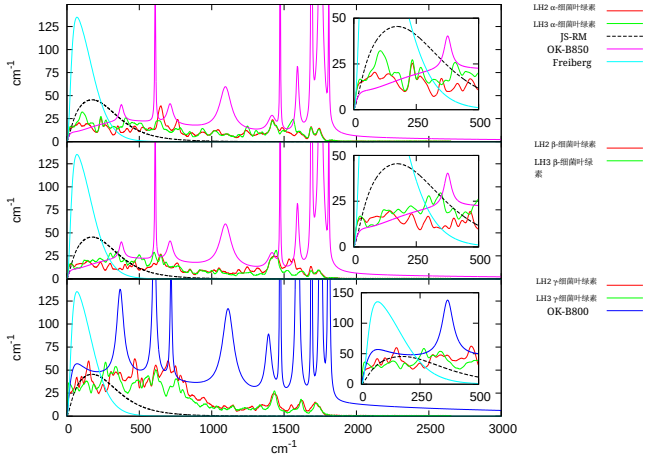

图 4：LH2（红色）和 LH3（绿色）中 BChl 激发的计算谱密度（除以 $\pi\hbar$），单位为 cm^{-1}，对 9 个位点取平均。上图对应 α，中图对应 β，下图对应 γ-细菌叶绿素。图中还比较了 Jang 等人[36] 基于 Renger 和 Marcus 的结果得到的谱密度、[61] Olbrich 和 Kleinekathöfer 的结果，[25] 以及 Freiberg 及其合作者近期提出的结果。[62] 插图展示了 500 cm^{-1} 以下区域的局部放大图。

图4展示了根据第一阶段分子动力学模拟计算得到的谱密度，并将其与已知的其他 LH2 复合物谱密度进行了比较。[25,36,62]总体而言，LH2 和 LH3 中相应色素类型的谱密度极为相似。γ-BChl（B800带）与 α、β-BChls（B850 或 B820谱带）所处环境在亲水性方面的差异显而易见。定性而言，与 LH2 和 LH3 中的 α-及β-BChls 相比，γ-BChl 的谱密度在低于 1000 cm^{-1} 的区域内明显更高。这是因为附近带电和极性残基的密度较高，其运动

增强了位点能量的波动。

正如表 II 中的重组能数据所反映的那样，我们的模拟表明，γ-细菌叶绿素的激发-浴耦合似乎显著大于 α-和 β-细菌叶绿素的激发-浴耦合。然而，这些估计建立在以下假设之上：γ-细菌叶绿素周围的局部介电常数与α-和 β-细菌叶绿素周围的相同。实际上，考虑到B800带周围的环境更加亲水，可以预期，进入 γ-细菌叶绿素库仑相互作用计算的有效介电常数大于α-和 β-细菌叶绿素对应的值，从而导致实际库仑相互作用减弱。在较早的研究中，[36] 采用了有效屏蔽因子来解释这一效应，并由此对B800带的谱线形实现了合理拟合。

LH2和LH3复合物中 α-和 β-细菌叶绿素的谱密度之间最显著的差异出现在500 cm^{-1}以下的区域。在LH3中，该区域内与浴的耦合比LH2中的相应耦合更为明显。LH2中相互作用更强的唯一一个区域是650 cm^{-1}附近的 α-细菌叶绿素，其来源目前尚未得到充分理解。尽管如上所述存在一些不同特征，我们发现，通过分子动力学模拟获得的LH2和LH3的谱密度总体上相似。因此，它们不太可能是导致LH2和LH3复合物出现不同光谱特征的原因。

IV. 细菌叶绿素的激发能

A. 氢键作用的影响

LH2的X射线晶体结构[7] 表明，α-和 β-细菌叶绿素均与蛋白质残基形成氢键。我们的分子动力学模拟也表明[15]，两种天然氢键均保持完整的这种形式确实最为普遍。另一方面，LH3复合体的晶体结构[8] 显示，β-细菌叶绿素没有氢键配偶，而 α-细菌叶绿素则有，不过它与 α-多肽中的另一个残基形成氢键。同样，本文报告的LH3复合体分子动力学模拟证实，仅 α-细菌叶绿素形成氢键的状态占主导地位。关于氢键状态及其出现频率的详细计算方法，请参阅我们此前的工作。[15]

考虑到 LH2 和 LH3 中分别出现双氢键和单氢键情况的概率很高，我们可以认为实际上这两种情况就是这些复合物中存在的全部情况。因此，根据我们先前的研究，[15] 我们预计 LH3 中的 β-细菌叶绿素激发能比 LH2 中的高约 500 cm^{-1}。此外，缺少氢键也会导致 β-细菌叶绿素的方位角明显变化，进而影响其最近邻的电子耦合——如表 II 所示，它与 α-细菌叶绿素的电子耦合。然而，目前尚不清楚基态电子结构中的这种变化在多大程度上会影响激发能的无序。

就氢键而言，预计LH3中的 α-细菌叶绿素与LH2中的对应者等效。不过，两者在细节上存在一些差异。LH3中 α-细菌叶绿素与Tyr41形成氢键。这使其分子间相对取向保持接近于LH2中与之类似、同样通过氢键结合的α-细菌叶绿素。然而，已知LH3中 α-细菌叶绿素的乙酰基扭转角与LH2中的不同，详见下文。

B. 乙酰基旋转的影响

乙酰基扭转角由细菌叶绿素中原子 C2、C3、$C3^1$，和 $O3^1$（IUPAC 命名法）形成的二面角表示（见图 5 (a)）。图 5 (b) 展示了从第二阶段分子动力学模拟中采样得到的 B850（LH2）和 B820（LH3）单元中细菌叶绿素的该角度分布。对于 β-细菌叶绿素，这些角度的平均值（包括根据标准差估算的误差范围）分别为：LH2 中 $179^\circ \pm 10.4^\circ$，LH3 中 $176^\circ \pm 10.7^\circ$。因此，尽管 LH2 和 LH3 的 β-细菌叶绿素具有不同的氢键特征，但两者的乙酰基扭转角平均值几乎没有差异。另一方面，α-细菌叶绿素则呈现出明显差异。LH2 中的扭转角为 $182^\circ \pm 8.9^\circ$，LH3 中则为 $171^\circ \pm 9.4^\circ$。然而，平均角度相差约 10°，仍远小于晶体结构数据所显示的差异。[8]

我们采用含时密度泛函理论方法，研究了 α-细菌叶绿素的 Q_y 激发能对乙酰基旋转的依赖性。对于B850单元中的 α-细菌叶绿素，采用了扭转角接近平均值的构型。然而，对于B820 单元中的 α-细菌叶绿素，我们采用了扭转角为156°的结构；该扭转角与LH2的平均值相差约 26°，达到分子动力学模拟所观测分布的极端上限。随后，在电子基态下，使用四种不同的泛函对所有结构进行了密度泛函理论优化：M06-2X、[63] LC ω-PBE、[64] CAM-B3LYP、[65] 和 ωBD-97XD。[66] 此次计算不仅包括细菌叶绿素，还包括作为氢键伙伴的蛋白质残基和配位组氨酸基团。表 III总结了采用含时密度泛函理论方法计算得到的 α-细菌叶绿素的 Q_y 激发能。所有计算均使用 Gaussian 09软件包，并采用6-31G(d,p) 基组完成，[67] 。

如表 III 所示，且正如我们先前的工作所报道的，[15] 细菌叶绿素的激发能会因所选泛函不同而有显著差异。另一方面，激发能的差异

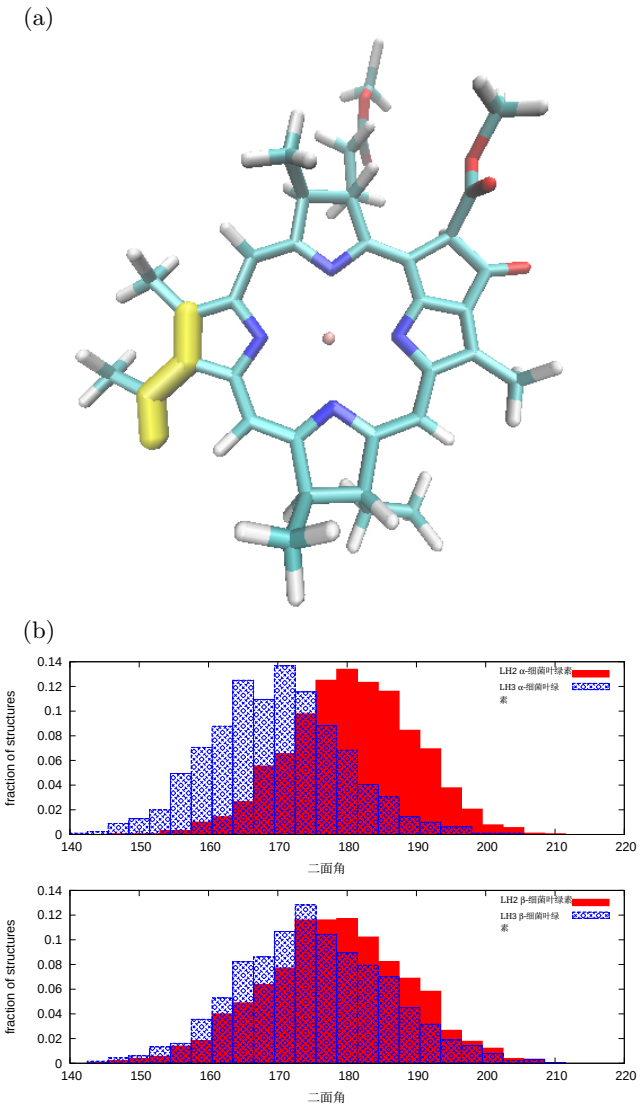

图 5：（a）去除植基链后的细菌叶绿素结构。定义二面角（扭转角）的原子 C2、C3、C3^1, 和 O3^1 以黄色突出显示。（b）LH2（红色）和 LH3（蓝色）中细菌叶绿素的乙酰基二面角分布。上图对应 α-细菌叶绿素，下图对应 β-细菌叶绿素。

LH2 和 LH3 中的 α-细菌叶绿素的激发能差异很小，且对泛函的选择相对不敏感。在测试的泛函中，LC ω-PBE 的最大差异约为 166 cm^{-1} 。其余三种泛函的差异均小于 15 cm^{-1}。这些结果表明，LH2 和 LH3 中的 α-细菌叶绿素的激发能不会因其扭转角的差异而受到显著影响。请注意，对于后者，这些数据对应的扭转角值相当极端（是分子动力学模拟中观测到的平均值的两倍以上）。对于分子动力学模拟中主要观测到的较小扭转角，在分子动力学模拟中，激发能的差异预计会更小。因此，我们的计算表明，乙酰基旋转不太可能导致 LH3 中 α-细菌叶绿素的激发能显著蓝移。

当然，我们的含时密度泛函理论计算所采用的理论层次未能考虑的电子相关效应，仍有可能是导致这种位移的原因。然而，考虑到不同泛函所得结果的一致性，我们认为这种可能性不大。另一方面，众所周知，含时密度泛函理论无法再现细菌叶绿素因其与整体蛋白质环境之间的相互作用存在细微差异而产生的激发能大范围变化，[18] 因此，其他细微的细菌叶绿素-蛋白质相互作用差异累积起来，造成显著蓝移的可能性仍然存在。不过，考虑到这些相互作用不具特异性，预计它们对 α-和 β-细菌叶绿素激发能的影响相似。下一节将进一步讨论并检验这一可能性。

表 III：采用含时密度泛函理论方法，计算基于基态密度泛函理论并使用相同泛函优化的结构中 Q_y 跃迁的α-细菌叶绿素激发能（单位：eV）。所有计算均使用 6-31G(d,p)基组。

	α-细菌叶绿素位于 LH2 中	α-细菌叶绿素位于 LH3 中 (cm^{-1})
M06-2X	14,532	14,545
LC ω-PBE	11,635	11,469
CAM-B3LYP	13,977	13,982
ω BD-97XD	13,521	13,507

五、讨论

本文报告了对室温和生理条件下 LH2 和 LH3 复合物进行的比较模拟与计算研究，并提供了构建这两种复合物激子-浴模型所需的一套全面数据。通过我们的计算/模拟获得的所有结构信息均可由方程（1）和（2）以及表 I 中列出的参数简明表示。单激子空间（无无序）中的所有能量信息均由方程（4）和表 II 表示。

我们的计算研究所揭示的意义可总结如下：

- 由于局部环境不同，体内LH2和LH3复合物中的 α-细菌叶绿素，其乙酰基的扭转角相差 $\sim 10^o$。根据MD模拟数据观察到的这一差异，远小于此前基于X射线晶体结构所假定的差异

数据。此外，根据含时密度泛函理论计算，观察到的扭转角变化对 Q_y 细菌叶绿素的激发能影响并不显著。

- 在我们对体内 LH3进行的分子动力学模拟中观察到的 β-细菌叶绿素缺少氢键，这证实了根据X射线晶体结构数据所做的预期。根据我们先前的计算研究，[15] 这表明，LH3中 β-细菌叶绿素的激发能比LH2中对应的激发能高约500 cm^{-1} 。

- LH3中细菌叶绿素之间的电子耦合与LH2中的相似，但有两种情况例外。一种是$J_{\alpha\beta}$(1)，即相邻原聚体中最近邻α 和 β-细菌叶绿素之间的耦合；另一种是 $J_{\beta\gamma}$ (0)，即同一原聚体内 β 和 γ-细菌叶绿素之间的耦合（见表 II）。然而，尽管这些变化约为50%或更大，但预计它们对系综光谱特征的影响相当小。这是因为这些耦合的绝对值仍显著小于细菌叶绿素能量无序的典型值，而后者会造成系综线形的非均匀性。

- 我们的分子动力学模拟结果表明，LH2 和 LH3 的浴的光谱密度几乎相同。

鉴于上文总结的 LH3 特征仅有这些独特之处，人们可能会预期，LH3 的线形与 Fowler等人研究的带有单突变的 LH2 类似，[19] 其中每个 B850 原聚体单元的两个氢键中只有一个被破坏。然而，LH3 中 B820 谱带的实际光谱位置与 Fowler等人[19]研究的带有双突变的 LH2 类似。

为了确认上述评估，我们使用由模拟/计算确定的参数以及通过拟合室温下实验线形得到的参数，计算了系综吸收线形。[9] 我们采用了一种简单的近似方法，只考虑激子哈密顿量基底中激子-浴耦合的对角项。尽管我们在此基于分子动力学模拟确定了新的谱密度，但仍需进一步完善，例如纳入分子内振动项并进一步检验收敛性。因此，在计算线形时，我们使用了此前建立的模型谱密度，[45] 因为它使用起来方便得多。在式（11）的定义中，它

表 IV：LH2 和 LH3 理论模型的能量参数。 ϵ_α、 ϵ_β和 ϵ_γ 分别为α、 β和 γ 细菌叶绿素的平均激发能。 σ_α、 σ_β、 σ_γ和 σ_g 分别为 α、 β和γ 细菌叶绿素激发能的高斯无序标准差，以及基态能量的标准差。

	ϵ_α	ϵ_β	ϵ_γ	σ_α	σ_β	σ_γ	σ_g	(厘米$^{-1}$)
模型 A	12160	12160	12520	270	270	65	70	
模型 B	12160	12660	12520	270	270	65	70	
模型 C	12480	12980	12580	260	240	65	70	

具有以下形式：

$$\mathcal{J}_{s_n}(\omega) = \pi\hbar\eta_s \left(\gamma_1 \omega e^{-\omega/\omega_{c,1}} + \gamma_2 \frac{\omega^2}{\omega_{c,2}} e^{-\omega/\omega_{c,2}} + \gamma_3 \frac{\omega^3}{\omega_{c,3}^2} e^{-\omega/\omega_{c,3}} \right), \quad (16)$$

其中 $\gamma_1 = 0.22$, $\gamma_2 = 0.78$, $\gamma_3 = 0.31$, $\hbar\omega_{c,1} = 170$ cm^{-1}, $\hbar\omega_{c\,2} = 34$ $\hbar\omega_{c\,3} = 69$,
cm^{-1}和,cm^{-1}。总强度 η_s 约为 1，并作为可调参数保留。虽然该谱密度缺少高频振动模，但预计它能合理地表征主要激子峰附近的情况，因此满足我们的目的。

在测试了各种尚未确定的参数取值后，我们确定了三个有代表性的模型。模型 A 对应于表 I 和表 II 中 LH2 的参数、表 IV 第一行所示的数据$\eta_\alpha = \eta_\beta = 1$以及 $\eta_\gamma = 1.1$。图 6 上图将模型 A 在 10,000 个无序实现上取平均得到的理论系综线形与 LH2 的实验线形[9] 进行了比较。蓝侧存在一些差异，这似乎部分是由于缺少高频分子内振动模，以及 B800 单元的模型谱密度不够准确所致，如图 4 所示。除此之外，理论线形与实验线形吻合良好，这表明模型 A 能够合理地表征 LH2。

模型 B 对应于表 I 和表 II 中 LH3 的参数、表 IV 第二行所示的数据、 $\eta_\alpha = \eta_\beta = 1$和 $\eta_\gamma = 1.1$。表 IV 中的参数值与模型 A 相同，唯独 β-细菌叶绿素的平均激发能不同。因此，模型 B 表示 β-细菌叶绿素的激发能蓝移 500 cm^{-1}，而 α-细菌叶绿素的激发能保持不变的情况。图 6 中间的面板显示了对 10,000 次无序实现取平均后计算得到的系综线形，并与 LH2 和 LH3 的实验线形[9] 进行比较

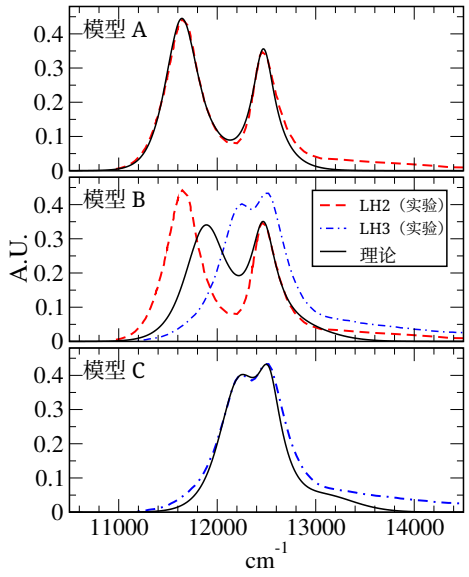

图 6：模型 A、B 和 C 的理论系综线形，每种模型均对 10,000 个无序实现取平均，并与 LH2 和 LH3 复合物的实验系综线形进行比较。[9]

复合物。LH3 的理论线形与实验线形之间存在明显差异，这表明有必要确定蓝移的另一个来源。

Chmeliov等人[9] 近期的一项研究表明，尽管仅在分子力学层面，详细考虑所有细菌叶绿素-蛋白质相互作用或许足以解释这一差异。这一点很有意思，因为它表明，与蛋白质环境之间的一系列非特异性相互作用可能会显著改变细菌叶绿素的激发能。基于这一观察并经过一系列测试计算，我们确定了模型 C，其参数对应于表 I 和表 II 中的 LH3 参数、表 IV 第三行的数据、$\eta_\alpha = \eta_\beta = 1$和 $\eta_\gamma = 1.2$。在该模型中，除了 β-细菌叶绿素的激发能相较于 α-细菌叶绿素蓝移 500 cm^{-1} 之外，α 和 β 细菌叶绿素的激发能也共同蓝移 320 cm^{-1}，这代表了与所有蛋白质残基之间的非特异性相互作用所产生的净贡献。我们还对其他参数作了微调，如表 IV 所示。图 6 下图将该模型的理论线形（同样对 10,000 个无序实现取了平均）与 LH3 的实验线形进行了比较。尽管红端和蓝端都存在一些差异，但这该模型相当好地再现了 LH3 实验线形的主要特征，这表明模型 C 的参数可合理地代表 LH3。采用更精确的线形理论和谱密度，或许还能进一步改进。

VI. 结论

本文确定的 LH2 和 LH3 复合物的激子-浴哈密顿量及其参数值（汇总于表 I 和表 II），可用于模拟紫色细菌光合单元中的大规模激子动力学。我们还仔细考察了这两种复合物在分子层面上的差异特征，以及这些特征与其光谱特征之间的关系。通过直接的 MD 模拟结果，我们确认 LH3 中只有 β-细菌叶绿素缺乏稳定的氢键。另一方面，LH3 中的 α-细菌叶绿素保持着稳定的氢键，尽管其乙酰基扭转角相较于 LH2 中的相应角度偏离平面更多。

根据含时密度泛函理论计算，我们估计，缺乏氢键会使激发能蓝移约 500 cm^{-1}，但观察到的 α-细菌叶绿素扭转角畸变不会导致激发能发生显著变化。仅凭这两个特征不足以解释 LH3 复合体的位移。然而，当我们进一步将 α-和 β-细菌叶绿素的激发能蓝移 320 cm^{-1} 时，发现所得理论线形与实验线形相当吻合。目前尚不清楚这种共同蓝移的来源，但它可能是 LH3 复合体中细菌叶绿素周围略有不同的蛋白质环境共同作用的结果。要进一步研究这一可能性，需要开展更大规模的 从头算计算，并明确纳入细菌叶绿素-蛋白质相互作用。

致谢

本研究主要由美国能源部基础能源科学办公室（DE- SC0001393）资助；此外，计算方法的开发部分由美国国家科学基金会（CHE-1362926）资助。SJ 还感谢卡米耶·德雷福斯教师学者奖在本研究早期阶段给予的支持。作者感谢纽约市立大学高性能计算中心、Queens College 科学计算基础设施中心以及布鲁克海文国家实验室功能纳米材料中心提供的计算支持。

* 电子邮箱: sjang@qc.cuny.edu

[1] Hu, X.; Ritz, T.; Damjanovic, A.; Autenrieth, F.; Schulten, K. 紫色细菌的光合装置. Quar. Rev. Biophys. 2002, 35, 1–62. [2] Cogdell, R. J.; Gali, A.; Köhler, J. 紫色细菌集光装置的结构与功能：从单分子到活体膜. Quart. Rev. Biophys. 2006, 39, 227. [3] Brotosudamo, T. H. P.; Kunz, R.; Böhm, P.; Gardiner, A. T.; Moulisová, V.; Cogdell, R. J.; Köhler, J. 单分子光谱学揭示了来自嗜盐红假单胞菌 2.1.6 的单个低光照 LH2 复合物具有异质的多肽组成. 《生物物理学杂志》2009, 97, 1491–1500. [4] Ma, Y.-Z.; Cogdell, R. J.; Gillbro, T. 光合紫色细菌嗜酸红假单胞菌（7750菌株）B800-820天线复合物中细菌叶绿素之间的飞秒能量转移动力学. 《物理化学B》1998, 102, 881–887. [5] Deinum, G.; Otte, S. C. M.; Gardiner, A. T.; Aartsma, T. J.; Cogdell, R. J.; Amesz, J. 嗜酸红假单胞菌的天线组织：激发迁移研究. 《生物化学与生物物理学报》-《生物能源学》1991, 1060, 125–131. [6] McDermott, G.; Prince, S. M.; Freer, A. A.; Hawthornthwaite-Lawless, A. M.; Papiz, M. Z.; Cogdell, R. J.; Issacs, N. W. 光合细菌整合膜集光复合物的晶体结构. 《自然》1995, 374, 517–521. [7] Papiz, M. Z.; Prince, S. M.; Howard, T.; Cogdell, R. J.; Isaacs, N. W. 来自嗜酸红假单胞菌的B800-850 LH2复合物在2.0分辨率和100 K下的结构与热运动：新的结构特征及功能相关运动. J. Mol. Biol. 2003, 326, 1523–1538. [8] McLuskey, K.; Prince, S. M.; Cogdell, R. J.; Isaacs, N. W. 来自紫色细菌嗜酸红假单胞菌7050菌株的B800-820 LH3集光复合物的晶体学结构. Biochemistry 2001, 40, 8783–8789. [9] Chmeliov, J.; Songaila, E.; Rancova, O.; Gall, A.; Robert, B.; Abramavicius, D.; Valkunas, L. 紫色细菌LH3复合物中的激子. 《物理化学B》2013, 117, 11058–11068. [10] Freiberg, A.; Timpmann, K.; Trinkunas, G. 激子耦合环状光合天线的光谱精细调谐. Chem. Phys. Lett. 2010, 500, 111–115. [11] de Ruijter, W. P. F.; Segura, J. M.; Cogdell, R. J.; Gardiner, A. T.; Oellerich, S.; Aartsma, T. J. 单个LH2和LH3复合物的荧光发射光谱学. Chem. Phys. 2007, 341, 320–325. [12] Zigmantas, D.; Read, E. L.; Mancal, T.; Brixner, T.; Gardiner, A. T.; Cogdell, R. J.; Fleming, G. R. B800-B820集光复合物的二维电子光谱学. Proc. Natl. Acad. Sci., USA 2006, 103, 12672–12677. [13] Ritz, T.; Park, S.; Schulten, K. 紫色细菌光合单位中的激发迁移与捕获动力学. 《物理化学B》2001, 105, 8259–8267. [14] Herek, J. L.; Fraser, N. J.; Pullerits, T.; Martinsson, P.; Polívka, T.; Scheer, H.; Cogdell, R. J.; Sundström, V. B 800 → 通过B800色素交换研究细菌LH2复合物中的B850能量转移机制。《生物物理学杂志》2000, 78, 2590–2596. [15] Jang, S.; Rivera, E.; Montemayor, D. 光合LH2复合物最优尺寸背后的分子层面设计原理：通过氢键与量子离域的协同作用驯服无序。《物理化学快报》2015, 6, 928–934. [16] Uyeda, G.; Williams, J. C.; Roman, M.; Mattioli, T. A.; Allen, J. P. 氢键对光合细菌捕光复合物电子结构的影响。《生物化学》2010, 49, 1146–1159. [17] Freiberg, A.; Kangur, L.; Olsen, J. D.; Hunter, C. N. 高压光谱学揭示膜蛋白中氢键能学的结构意义。《生物物理学杂志》2012, 103, 2352–2360. [18] Higashi, M.; Kosugi, T.; Hayashi, S.; Saito, S. 采用密度泛函评估研究溶液中细菌叶绿素a激发态的理论研究。《物理化学B》2014, 118, 10906–10918. [19] Fowler, G. J. S.; Visschers, R. W.; Grief, G. G.; van Gron- delle, R.; Hunter, C. N. 具有蓝移吸收带的基因改造光合天线复合物。《自然》1992, 355, 848–850. [20] Gudowska-Nowak, E.; Newton, M. D.; Fajer, J. 细菌叶绿素光学光谱的构象与环境效应：计算光谱与结构结果的相关性。《物理化学杂志》1990, 94, 5795–5801. [21] Müh, F.; Madjet, M. E.; Adolphs, J.; Abdurahman, A.; Rabenstein, B.; Ishikita, H.; Knapp, E.-W.; Renger, T.αα螺旋引导Fenna-Matthews-Olson蛋白中的激发能流。《美国国家科学院院刊》2007, 104, 16862–16867. [22] MacKerell, A. D.; Bashford, D.; Bellott, M.; Dun- brack, R. L.; Evanseck, J. D.; Field, M. J.; Fischer, S.; Gao, J.; Guo, H.; Ha, S. 等. 用于蛋白质分子建模和动力学研究的全原子经验势。《物理化学B》1998, 102, 3586–3616. [23] Rivera, E.; Montemayor, D.; Masia, M.; Coker, D. F. 位点依赖的色素-蛋白质相互作用对光合捕光中激发能转移的影响。《物理化学B》2013, 117, 5510–5521. [24] Vanommeslaeghe, K.; Hatcher, E.; Acharya, C.; Kundu, S.; Zhong, S.; Shim, J.; Darian, E.; Guvench, O.; Lopes, P.; Vorobyov, I. 等. CHARMM通用力场：一种与CHARMM全原子加性生物力场兼容的类药物分子力场。《计算化学杂志》2010, 31, 671–690. [25] Olbrich, C.; Kleinekathöfer, U. 捕光系统II电子弛豫的含时原子视角。《物理化学B》2010, 114, 12427–12437. [26] van der Vegte, C. P.; Prajapati, J. D.; Kleinekathoefer, U.; Knoester, J.; Jansen, T. L. C. 光捕获2复合物二维电子光谱与激发态动力学的原子级建模。《物理化学B》2015, 119, 1302–1313. [27] Gall, A.; Gardiner, A. T.; Cogdell, R. J.; Robert, B. LH2晶体中的类胡萝卜素化学计量：没有光谱

证据表明第二个分子存在于α/β-载脂蛋白二聚体中。《FEBS快报》2006, 580, 3841–3844. [28] Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K. VMD——可视化分子动力学。《分子图形学杂志》1996, 14.1, 33–38.[29] Philips, J. C.; Braun, R.; Wang, W.; Gumbart, J.; Tajkhor- shid, E.; Villa, E.; Chipot, C.; Skeel, R. D.; Kale, L.; Schulten, K. 使用NAMD实现可扩展分子动力学。《计算化学杂志》2005, 26, 1781–1802. [30] Zhao, W.; Rog, T.; Gurtovenko, A. A.; Vattulainen, I.; Karttunen, M. 含Na+ 抗衡离子的阴离子型棕榈酰油酰磷脂酰甘油脂质双层的原子尺度结构与静电学。《生物物理学杂志》2007, 92, 1114–1124.[31] Zhao, W.; Rog, T.; Gurtovenko, A. A.; Vattulainen, I.; Karttunen, M. 磷脂酰甘油在细菌膜稳定性中的作用。《生物化学》2008, 90, 930–938. [32] Jorgensen, W.; Chandrasekhar, J.; Madura, J.; Impey, R.; Klein, M. 用于模拟液态水的简单势函数比较。《化学物理学杂志》1983, 79, 926–935.[33] Darden, T.; Perea, L.; Li, L.; Pederson, L. 晶体学工具包为建模者提供的新方法：粒子网格埃瓦尔德算法及其在核酸模拟中的应用。《结构》1999, 7, R55–R60. [34] Jang, S.; Dempster, S. E.; Silbey, R. J. LH2的B850带中静态无序的表征。《物理化学B》2001, 105, 6655–6665. [35] Jang, S.; Silbey, R. J. LH2的B850带单复合体线形。《化学物理学杂志》2003, 118, 9324–9336. [36] Jang, S.; Newton, M. D.; Silbey, R. J. 捕光复合体2中从B800到B850的多色团福斯特共振能量转移：紫色细菌通过细微能量优化的证据。《物理化学B》2007, 111, 6807–6814. [37] Madjet, M. E.; Abdurahman, A.; Renger, T. 基于从头算静电势的分子间库仑耦合：在光合天线和反应中心中强耦合色素光学跃迁中的应用。《物理化学B》2006, 110, 17268–17281. [38] Adolphs, J.; Mueh, F.; Madjet, M. E.-A.; Renger, T. FMO蛋白中色素跃迁能的计算。《光合作用研究》2008, 95, 197–209. [39] Renger, T. 激发能转移理论：从结构到功能。《光合作用研究》2009, 102, 471–485. [40] Krueger, B. P.; Scholes, G. D.; Fleming, G. R. 用从头算跃迁密度立方体法计算LH2色素间的耦合与能量转移路径。《物理化学B》1998, 102, 5378–5386. [41] Frenkel, J. 光在固体中转化为热。I.《物理评论》1931, 37, 17–44. [42] Knox, R. S.《激子理论》；学术出版社：纽约，1963. [43] Davydov, A. S.《分子激子理论》；普莱努姆出版社：纽约-伦敦，1971. [44] Chernyak, V.; Mukamel, S. 分子聚集体能量转移与飞秒光谱中核谱密度的集体坐标。《化学物理学杂志》1996, 105, 4565–4583. [45] Jang, S.; Silbey, R. J.; Kunz, R.; Hofmann, C.; Köhler, J. 光捕获复合物中是否存在椭圆畸变

2 紫色细菌？《物理化学B》 2011, 115, 12947– 12953。[46] Kumar, P.; Jang, S. 紫色细菌中光捕获复合物2（LH2）的B850 带发射线形：二阶非局域时间量子主方程方法。《化学物理学杂志》 2013, 138, 135101。 [47] Cupellini, L.; J urinovich, S.; Campetella, M.; Caprasecca, S.; Guido, C. A.; Kelly, S. M.; Gar- diner, A. T.; Cogdell, R.; Mennucci, B. LH2 激子性质及其温度依赖性的从头算描述。《物理化学B》2016, 120, 11348 11359–。[48] Anda, A.; Hansen, T.; Vico, L. D. 光捕获系统2中细菌叶绿素 A 的多参考激发能 2016, 12, 1305 1313。《化学理论与计算杂志》–。[49] Segatta, F.; Cupellini, L.; Jurinovich, S.; Mukamel, S.; Da- por, M.; Taioli, S.; Garavelli, M.; Mennucci, B. 光捕获复合物二维电子光谱的量子化学解释。《美国化学会志》 2017, 139, 7558–7567。 [50] Sisto, A.; Stross, C.; van der Kamp, M. W.; Johnson, M. O. S. M.-S. G. T.; Hohenstein, E. G.; Manby, F. R.; Glowacki, D. R.; Martinez, T. J. 采用 GPU加速的从头算激子模型研究 LH2 复合物的原子级非绝热动力学。《物理化学与化学物理》 2017, 19, 14924 14936–。[51] Tretiak, S.; Middleton, C.; Chernyak, V.; Mukamel, S. 紫色细菌 LH2 天线复合物中细菌叶绿素系统的激子哈密顿量。《物理化学B》2000, 104, 4519–4528。 [52] Neugebauer, J. 生物分子及生物分子组装体的基于子系统的理论光谱学。《化学物理化学》2009, 10, 3148–3173。 [53] Scholes, G. D.; Curutchet, C.; Mennucci, B.; Cammi, R.; Tomasi, J. 溶剂如何控制电子能量转移和光捕获。《物理化学B》 2007, 111, 6978 6982–。[54] Alden, R.; Johnson, E.; Nagarajan, V.; Parson, W. W.; La w, C. J.; Cogdell, R. J. 嗜酸红假单胞菌 LH2 细菌叶绿素蛋白天线复合物光谱性质的计算。《物理化学B》 1997, 101, 4667–4680。 [55] Knox, R. S.; Spring, B. Q. 叶绿素的偶极强度。Photochem. Photbiol. 2003, 77, 497–501。 [56] Pullerits, T.; Hess, S.; Herek, J. L.; Sundström, V. 球形红细菌 LH2 中激发能转移的温度依赖性。《物理化学B》 1997, 101, 10560 10567–。[57] Scherz, A.; Parson, W. W. 细菌叶绿素和细菌脱镁叶绿素低聚物：其光谱性质与光合细菌中发现的性质相似。《生物化学与生物物理学报》 1984, 766, 666–678。 [58] Leggett, A. J.; Chakravarty, S.; Dorsey, A. T.; Fisher, M. P. A.; Garg, A.; Zwerger, W. 耗散二态系统的动力学。《现代物理评论》 1987, 59, 1– 85。[59] Weiss, U. 《现代凝聚态物理丛书》第2卷：量子耗散系统；世界科学出版社：新加坡，1993。[60] Renger, T.; Muh, F. 理解光合作用中的光捕获：一种自下而上的理论方法。《物理

《化学物理与化学物理》**2013年**，*15*，3348–3371。[61] Renger, T.; Marcus, R. A. 关于蛋白质动力学与色素-蛋白质复合物中激子弛豫的关系：谱密度估算及光学光谱计算理论。《化学物理学杂志》**2002年**，*116*，9997–10019。[62] Pajusalu, M.; Rätsep, M.; Trinkunas, G.; Freiberg, A. 细菌光捕获复合物中环状细菌叶绿素 a 纳米聚集体内激子的戴维多夫劈裂，温度范围为4**2011年**，*12*，634 5 263 644。和 K。《化学物理化学》–。[63] Zhao, Y.; Truhlar, D. G. 用于主族热化学、热化学动力学、非共价相互作用、激发态和过渡元素的 M06 密度泛函套件：两个新泛函，以及对四种 M06类泛函和另外12种泛函的系统测试。《理论化学文摘》**2008年**，*120*，215–241。[64] Vydrov, O. A.; Scuseria, G. E. 长程校正杂化泛函的评估。《化学物理学杂志》**2006**，*125*，234109。[65] Yanai, T.; Tew, D.; Handy, N. 采用库仑衰减方法（CAM-B3LYP）的新型杂化交换泛函。《化学物理快报》**2004**，*393*，51– 57。[66] Chai, J.-D.; Head-Gordon, M. 带阻尼原子间色散校正的长程校正杂化密度泛函。《物理化学与化学物理》**2008**，*10*，6615 6620– 。[67] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A. 等。Gaussian 09 修订版 D.01。Gaussian公司，沃灵福德，CT，2009年。