供体-受体量子相干性与非马尔可夫浴对共振能量转移距离依赖性的影响

Seogjoo J.Jang*Department of Chemistry and Biochemistry, Queens College,City University of New York, 65-30 Kissena Boulevard, Queens,New York 11367* & PhD programs in Chemistry and Physics, and Initiative for the Theoretical Sciences, Graduate Center, City University of New York, 365 Fifth Avenue, New York, NY 10016†*

（D发表于： *Journal of Physical Chemistry C* **123**，5767-5775（2019年））

准确了解共振能量转移（RET）的距离依赖性，对于将其用作纳米尺度距离的光谱尺至关重要。就此而言，理解供体-受体量子相干性和非马尔可夫浴的影响具有重要意义，因为这些影响在短距离下会变得显著。本研究通过将相干RET（CRET）理论与非平衡版F¨orster的RET（FRET）理论进行比较，从理论上探讨了这一问题；两种理论均考虑了非马尔可夫浴效应。研究表明，即使在供体-受体电子耦合呈跃迁偶极相互作用形式的模型中，RET速率通常也会偏离距离的六次方反比关系，这与原始FRET理论的预测不同。研究还表明，供体-受体量子相干性会使距离依赖性比六次方关系更陡峭，不过增强的具体程度取决于参数的取值。另一方面，对于CRET和非平衡FRET，非马尔可夫浴效应会使距离依赖性比六次方关系更平缓，因为浴具有有限的时间尺度，导致速率低于原始FRET理论的预测。尽管这些效应在亚皮秒时间尺度的布居动力学中表现得十分明显，但它们对传统RET效率的影响相对较小。这表明，要通过传统RET效率测量实际检测到这些效应，需要采用高精密度测量，或使用激发自发衰减速率较快的供体。

arXiv:2601.00708v1 [quant-ph] 2 Jan 2026

I. 引言

F¨örster 共振能量转移（FRET）[1–3] 理论为一般的电子激发转移过程奠定了基本的量子力学基础，[4–10]它也因应用于纳米尺度距离测量而广为人知。[11–16] FRET 可用作光谱尺，原因在于其效率

$$E = \frac{1}{1 + (R/R_0)^6}, \tag{1}$$

对距离敏感 R 供体（D）与受体（A）之间在接近 F¨福斯特半径R_0的激发，通常范围为 $2 - 10$ 纳米（定义 R_0 及公式 1 的推导见附录 A）。如今，各种形式的福斯特共振能量转移效率测量已得到充分确立，采用 FRET 的应用领域也在不断扩大。[15, 17–30] 然而，尽管经过数十年的发展，FRET 作为具有可靠精密度的真正光谱尺的潜力至今尚未实现。FRET效率作为定量探针用于表征结构变化，尤其是在单分子水平上，[12, 15,16, 31–36] 已得到充分确立，但尽管付出了各种努力，获取足够准确的距离信息仍然具有挑战性。[16, 26,28,31, 37–41] 因此，提高 FRET，或更广义地说共振能量转移（RET），[42] 用于更精确的距离测定仍然是一个重要问题，[43,44] 这进而需要更深入地理解和控制 距离依赖性共振能量转移。

FRET 理论基于跃迁偶极相互作用和费米黄金定则（费米黄金规则）的假设。公式 1 是这些假设以及另一组关于动力学的假设的直接结果，详见附录 A。实际上，许多机制[7–10, 45–57] 会使此类近似和假设变得复杂。因此，真实系统中 RET 效率的距离依赖性偏离公式 1 并不令人意外。由逆向 FRET 反应导致的简单情况见附录 B。

尽管已有一些理论研究探讨了共振能量转移的距离依赖性，但其中大多数仍以公式 1 为出发点，并用涨落来解释实验观察结果[35,49,58–66] 或分布[30, 67–72] 的 R 或取向。虽然这种方法适用于许多情况，但如果潜在机制偏离了原始 FRET，那么它会错误地评估距离的涨落或分布。因此，在进行统计平均之前，在单个共振能量转移过程的层面确立 RET 效率正确的距离依赖性，对于定性上正确且定量上可靠地模拟实验数据至关重要。

在费米黄金规则的近似下，理解距离依赖性如何偏离原始 FRET 并不困难，这需要考虑

*邮寄地址

电子耦合[10, 45, 73–77] 即可。最广为人知的情形是， D 与 A 之间的电子耦合涉及高阶多极[45、73–75] 或交换[73] 相互作用。这些情形下的距离依赖性分别呈 $1/R$多项式或关于 R 的指数函数。近来得到阐明、但鲜为人知的机制包括多发色团[78]和非弹性[51,53,79] FRET。尽管研究背景略有不同，近期研究表明，非绝热效应[80–84] 也可能有显著贡献。对于这些机制，由于电子耦合与多个电子态／振动态之间存在相互作用，其距离依赖性不那么明显。通常，这些机制的有效电子耦合常数也会对温度敏感。[51,53]

如果 D 与 A 之间的电子耦合相较于其他能量参数较大，那么 费米黄金规则背后的假设便不再成立，因此有必要考虑 $D-A$ 量子相干以及非马尔可夫／非平衡浴效应。这些因素如何改变距离依赖性，迄今鲜少受到关注，也是本研究的主要焦点。 为此，有必要显式计算布居动力学，这与采用基于费米黄金规则的速率的情形不同。 第二节介绍本文所采用的模型和计算方法，第三节给出布居动力学的结果，并展示所得 RET 速率对距离的依赖性。第四节讨论这些结果对 RET效率测量的意义，第五节总结全文并提出未来有待进一步研究的问题。

II. 理论模型与计算方法

由于“相干”一词可用于许多不同语境，首先明确其定义很有必要。本文所讨论的 $D-A$ 量子相干采用尽可能宽泛的定义，涵盖所有无法用一阶含时微扰理论描述激发能量转移动力学的情形，而不论是否观察到实际的相干布居随时间演化。需要注意的是，是否存在或能否观察到 $D-A$ 量子相干，也取决于 D 和 A的初始条件及相对激发能。

一般而言， $D-A$ 量子相干的影响在短距离下较为显著，而在此距离范围内，其他导致偏离 FRET 的机制也可能同样发挥重要作用。因此，在实际系统中，有必要同时考虑所有这些重要因素。尽管如此，为了仅关注量子相干的影响，本文假设 $D-A$ 电子耦合在所有距离下均为纯粹的跃迁偶极相互作用形式。

因此，供体-受体耦合 J 被假设为

$$J = J_0 \left(\frac{R_0}{R} \right)^3 , \tag{2}$$

其中， J_0 是 $R = R_0$处的电子耦合值，即 F¨orster 半径，并假设其与时间无关。 J_0 与其他参数之间的各种关系详见附录 A。

这里采用一个最简模型。的激发能记为 E_D ，而 A 的激发能记为 E_A。因此，单激子空间中的电子部分哈密顿量为

$$H_e = E_D|D\rangle\langle D| + E_A|A\rangle\langle A| + J(|D\rangle\langle A| + |A\rangle\langle D|) , \tag{3}$$

其中 $|D\rangle$ 表示仅有 D 被激发的状态，而 $|A\rangle$ 表示仅有 A被激发的状态。这里未明确考虑电子基态及向该态的自发衰减。与两个电子激发态耦合的所有自由度统称为浴，并假设其由与 $|D\rangle$ 和$|A\rangle$线性耦合的谐振子建模。因此，总哈密顿量为 $H = H_e +$
$H_{eb} + H_b$ $H_{eb} = \sum_n \hbar\omega_n \; b_n + b_n^\dagger \;\; g_{nD}|D\rangle\langle D| +$,
$g_{nA}|A\rangle\langle A|$ $H_b = \sum_n \hbar\omega_n \; b_n^\dagger b_n + 1/2$

其中()() 以及 ( )。对于 D 或 A ，谱密度定义为

$$\mathcal{J}_{D/A}(\omega) = \pi\hbar \sum_n \delta(\omega - \omega_n)\omega_n^2 g_{n_{D/A}}^2 . \tag{4}$$

为简化起见，假设不存在同时与 D 和 A耦合的共同浴模[85,86] ，尽管它们在短距离下可能发挥重要作用。对于此处进行的所有模型计算，均假设采用以下超欧姆谱密度。

$$\mathcal{J}_{D/A}(\omega) = \pi\hbar \frac{\eta_{D/A}}{3!} \frac{\omega^3}{\omega_c^2} e^{-\omega/\omega_c} . \tag{5}$$

这是最常用的模型谱密度之一[10] ，用于表示分子振动和环境响应在电子激发下的综合响应。对于该谱密度，重组能为 $\hbar\eta\omega_c/3$ ，其最大值出现在 $\hbar\omega_c/3$。因此，选择 ω_c 来表示与激发耦合的主要分子振动模是合理的。

这里采用的计算方法是基于极化子变换量子主方程方法的二阶近似理论，用于描述相干共振能量转移（CRET）。[87] 虽然这并非精确方法，但这里采用的极化子变换能够以无穷阶计入部分激子-浴耦合，因此所得方程能够恰当地描述相干弱系统-浴耦合区和非相干跳跃区。此外，还进行了采用时变FRET速率的主方程计算，该速率包含非平衡效应，[87,88] 以供比较。

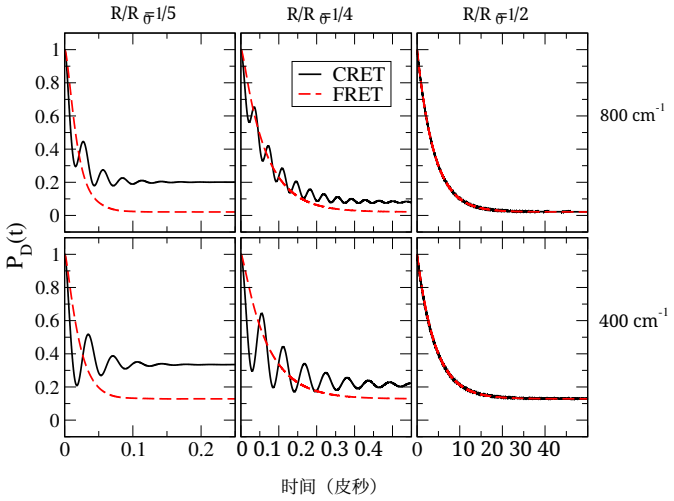


图1：激发态 D 布居在 $\eta_D = \eta_A = 2$， $\hbar\omega_c$ =1，000 cm^{-1} (情况I)在两种不同的 $E_D - E_A = 800$ 和 400 cm^{-1} 取值下（每行右侧所示），以及三种 R/R_0 J_0 =取值 5 $^{-1}$ $T = 300$ 下（顶部所示）。所有情况下，cm 和 K。黑色实线表示 CRET 的结果，红色虚线表示 FRET 的结果。

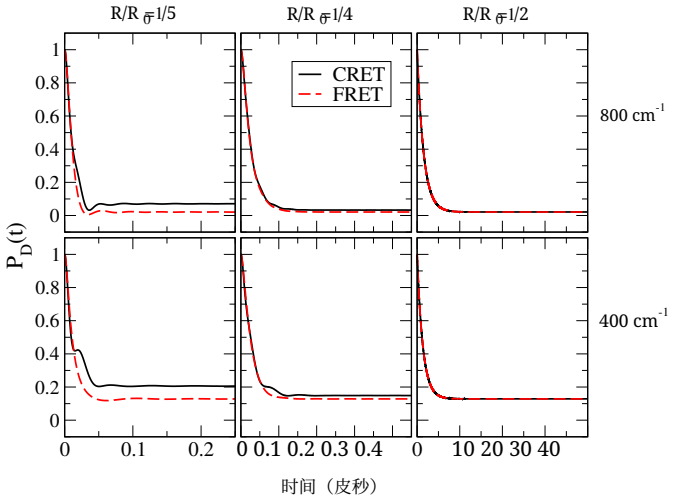


图1 2 D $\eta_D = \eta_A = 5$ $\hbar\omega_c$ =： 400 $^{-1}$ 和 cm 时的激发态布居(情况II)。其他参数和条件与图1相同。

III. 结果

对于 $J_0 = 5$ 厘米$^{-1}$ 且在 $T = 300$开尔文时，按照参考文献87中的详细方法，分别计算了CRET和非平衡FRET的布居数。我们测试了式（5）中谱密度的大范围参数，但此处仅展示两个具有不同浴时间尺度、重组能相同的代表性情况。这两种情况分别对应于 $\eta_D = \eta_A = 2$ 和 $\omega_c/(2\pi c) = 1,000$ 厘米$^{-1}$ （情况I），以及$\eta_D = \eta_A = 5$ 和 $\omega_c/(2\pi c) = 400$ 厘米$^{-1}$ （情况II）。

图1展示了情况I在两个不同$E_D - E_A = 800$ 和 400 cm^{-1}条件下的结果。对于 $R/R_0 = 1/5$，其中 $J = 625\mathrm{cm}^{-1}$，基于 CRET 得到的布居表现出强烈的相干行为，并趋近于与 FRET 显著不同的稳态值。这种偏差表明，在稳态极限下，激发在 D 和 A之间变得高度离域，这也应会改变激发态的振子强度和寿命。对于 $R/R_0 = 1/4$，其中 $J = 320$ cm^{-1}，CRET 的布居振荡幅度相近，但其平均值更接近 FRET。最后，对于 $R/R_0 = 1/2$，其中$J = 40$ cm^{-1}，相干性几乎消失，CRET 的布居与 FRET 的布居几乎一致。

图2展示了情况II的结果，其他参数和条件与图1相同。情况I和情况II具有相同的重组能，但后者的浴时间尺度要长得多。另一方面，由于情况II的 η 值较大，量子相干的影响不如图1所示的那么明显。即使在 $R/R_0 = 1/5$时，CRET 和 FRET 布居之间的差异也相对较小。不过，对于 CRET 和 FRET，在短距离下，布居动力学显然偏离了指数行为，这与实验观察一致。[22] 这是由浴的非马尔可夫效应和非平衡效应导致的；由于浴的时间尺度较慢（值较小 ω_c），这些效应在此情况下更为显著。换言之，浴的时间尺度越慢，实现谱重叠所预期的共振条件所需的时间就越长。

尽管布居动力学呈非指数形式，但定义如下的有效RET速率仍然很有用：

$$k_{eff} = \frac{P_A(\infty)}{\tau_{RET}}, \tag{6}$$

其中 τ_{RET} 是满足该条件的最短时间， $P_D\left(\tau_{RET}\right) - P_A\left(\tau_{RET}\right) P_D\left(\infty\right) / P_A\left(\infty\right) = 1/e$。这将 τ_{RET} 确定为激发态 D 布居变为其初始条件的 $1/e$倍的首次时间，这一点已在先前的研究中得到证明[89–91] ，并在附录 B 中作了详细说明。由公式 6 定义的速率是满足详细平衡条件的相应正向速率。图 3 将实际的时间依赖布居与对应于k_{eff}的指数形式布居进行了比较，结果表明，后者能够捕捉能量转移的主要时间尺度，并且还能再现正确的稳态极限。

通过执行显式 CRET 和 FRET 计算并使用式 6，在 1/5 和 1/2 的范围内选取 R/R_0 的 1,000 个取值，确定有效速率。图 4 给出了计算结果。上方各图以对数尺度显示速率，下方各图则显示同一组速率乘以 $(R/R_0)^6$，后的结果，从而更清楚地展现速率的距离依赖性。情况 I 的结果表明，相干——

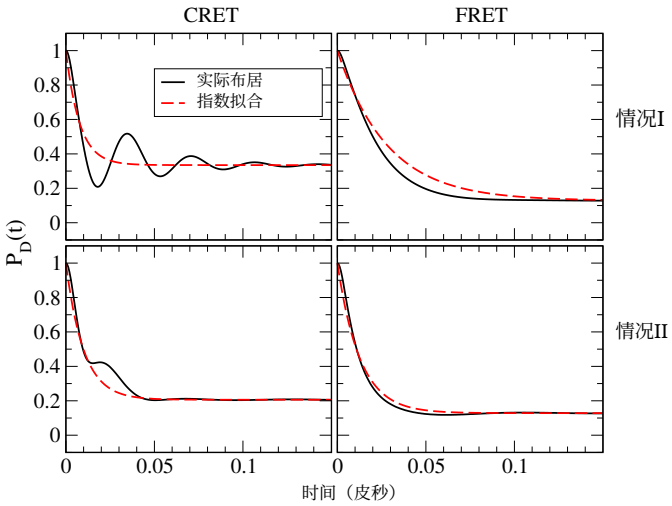


图3：基于 CRET 或 FRET 的实际布居动力学与对应于有效速率（方程6）的指数动力学的比较，适用于 $R/R_0 = 1/5$ 和 $E_D - E_A = 400$ cm^{-1}。

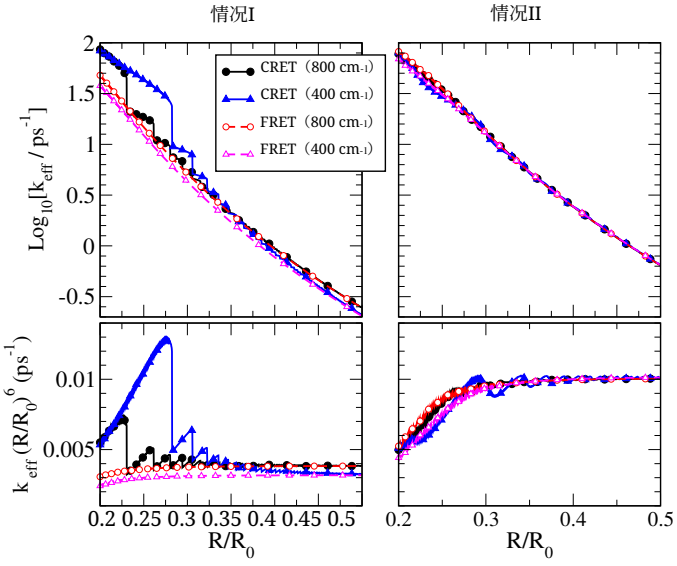


图4：上图：以对数尺度表示的有效速率（k_{eff}）与 R/R_0的关系。下图：有效速率乘以（R/R_0）^{6} 后与 R/R_0的关系。

的量子动力学与 FRET 相比，显著增强了能量转移。这里短距离下 k_{eff} 的阶梯式增长源于 τ_{RET}的特定定义。这是因为，只要振荡的局部最小值高于阈值，供体布居振荡速率的提高就不一定会使 τ_{RET} 发生显著变化， $1/e$ 因子取初始值。不过，在对涨落取平均并考虑有限脉冲宽度后，这种模式很可能会消失。

根据下图4，情况I中FRET速率随距离倒数的变化比 $1/R^6$ 在短距离时更为平缓。对于情况II，这一趋势更加明显。其物理原因是浴的非马尔可夫效应减缓了激发能量转移，而随着距离减小，这类效应所占的相对比例会增大。

总之，图4所示的结果阐明了两种相反的效应。首先，量子相干会使距离倒数的依赖关系比FRET的原始预测更加陡峭。这尚未包含振子强度变化所导致的效应，因此也未包含自发衰减速率的变化；当激发在供体与受体之间离域时，这种效应可能十分显著。其次，非平衡效应和非马尔可夫效应减弱了对距离倒数的依赖关系。 这是因为，随着电子耦合增大以及 $D - A$ 距离减小，浴的有限时间尺度所造成的延迟变得相对更加显著。这里还值得指出的是，非平衡效应的程度取决于非马尔可夫效应和激发态供体的初始条件。在这个意义上，非马尔可夫效应可以被视为在延迟共振能量转移动力学方面发挥着更为根本的作用。

IV. 讨论

鉴于所有FRET和CRET速率在 $R/R_0 = 1/2$处已经彼此非常吻合，因此可以利用该值处的有效速率推导出 $R = R_0$处的速率。换言之，根据 $R/R_0 = 1/2$处的有效速率值（记为 k^*_{eff}），可以推导出 $1/\tau_D = k^*_{eff}/2^6$。基于这一假设，对 D 寿命的估计如下：0.261 ns（情况I，$E_D - E_A = 800$ cm^{-1}）；0.315 ns（情况I，$E_D - E_A = 400$ cm^{-1}）；0.1 ns（情况II，$E_D - E_A$ =800 cm^{-1}）；0.099 ns（情况II，$E_D - E_A = 400$ cm^{-1}）。图5展示了采用这些估计值并由公式 A17计算得到的效率。为使不同值之间的差异更加明显，仅展示 $0.2 < R/R_0 < 0.4$的区域，其中效率非常接近于1。基于原始FRET的公式 1所得的理想值也作为参考一并给出。所有这些结果都证实了图4所预期的趋势。量子相干有助于增强较短距离处的效率，而非马尔可夫浴效应则会导致较短距离处的效率适度降低。

尽管图 5 中的趋势具有重要意义，但同样需要注意的是，其中所示的差异太小，在典型噪声和实验不确定性的影响下无法被检测到。除非进行精密度极高的测量，否则需要更大的 J_0 ，供体-受体量子相干与非马尔可夫浴效应才会导致效率发生显著变化。这是可以理解的，因为效率变化最陡峭的部分源于时间尺度与自发衰减寿命相当的动力学过程。对于所选择的

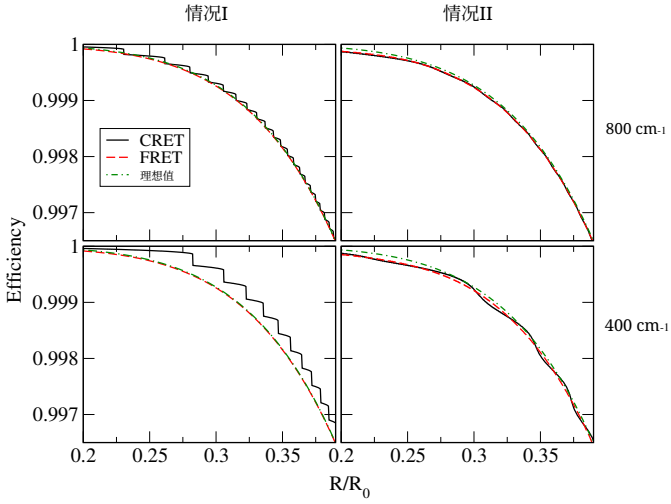


图 5：基于 CRET 和 FRET，利用公式 A17 计算得到的效率。同时还将基于 FRET 的效率理想值（公式 1）作为参考。

而言 $J_0 = 5$ 厘米$^{-1}$ 以及所测试的模型参数，估算得到的寿命为 $\sim 0.1 - 0.3$ 纳秒。尽管这些寿命短于染料分子的典型寿命，但仍远长于量子相干与非马尔可夫浴效应的常规时间尺度。对于具有快速自发衰减速率的供体而言，无论是由于额外的暗过程，还是由于具有巨大的振子强度，使其寿命达到数百飞秒的时间尺度，检测图 5 所示类型的差异都是可行的。

V. 结论

虽然已有许多研究探讨了量子相干和非马尔可夫浴对共振能量转移过程的影响，[8–10, 92–97] 但系统研究它们对共振能量转移距离依赖性影响的工作仍然鲜见。这部分是因为距离依赖性是一个复杂问题，涉及许多不同因素的共同作用。此外，传统的FRET效率测量通常采用时间分辨率较低的光谱学，因此不适合探测涉及量子相干和非马尔可夫效应的动力学。鉴于超快激光光谱技术和计算能力的近期进展，如今似乎有可能克服这些限制。本研究的结果对此具有重要意义，因为即使在简单且定义明确的条件下，也能发现共振能量转移过程引人注目的距离依赖性。

为了理解本文所考虑因素的相对重要性，有必要研究其他可能影响短距离共振能量转移动力学的机制。这些机制包括高阶或更高阶的跃迁多极相互作用项或交换相互作用项、共有浴模或相关浴模、[98] 距离和扭转角的量子振动、[99] 以及局域场效应，[47,55,100] 所有这些因素都预期具有不可忽略的距离依赖性。能够处理这些问题的量子动力学方法已在一定程度上建立起来，但仍需持续努力以提高其准确度或适用性。另一方面，目前看来，构建适用于此类量子动力学计算的可靠哈密顿量形式更具挑战性，因为这需要开展包含环境效应的大规模电子结构计算。此外，为了定量模拟光谱数据，还需要纳入更符合实际的初始条件[22,69,101]，以对应有限持续时间的泵浦脉冲激发以及激发能的不确定性。这些将成为未来理论研究的课题。

致谢

本研究主要由美国国家科学基金会（CHE-1362926）资助，部分由美国能源部基础能源科学办公室（DE-SC0001393）资助。

附录 A：FRET效率与半径

众所周知，FRET速率的标准表达式如下：

$$k_F = \frac{1}{\tau_D}\left(\frac{R_0}{R}\right)^6, \tag{A1}$$

其中，τ_D 是激发态供体自发衰变的寿命，R_0 是F¨örster半径，其定义为

$$R_0 = \left(\frac{9000(\ln 10)\kappa^2}{128\pi^5 N_A n_r^4}\int d\tilde{\nu}\frac{f_D(\tilde{\nu})\epsilon_A(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}}\right)^{1/6}. \tag{A2}$$

在上述表达式中，$f_D(\tilde{\nu})$是激发态供体的归一化发射光谱，$\epsilon_A(\tilde{\nu})$是受体的摩尔消光系数，n_r 是折射率，N_A 是阿伏伽德罗常数，κ 是取向因子。对于供体和受体的跃迁偶极矩定义为

$$\boldsymbol{\mu}_D = \mu_D(\sin\theta_D\cos\phi_D, \sin\theta_D\sin\phi_D, \cos\theta_D), \tag{A3}$$
$$\boldsymbol{\mu}_A = \mu_A(\sin\theta_A\cos\phi_A, \sin\theta_A\sin\phi_A, \cos\theta_A), \tag{A4}$$

取向因子的表达式如下：

$$\kappa = \sin\theta_D\sin\theta_A\cos(\phi_D - \phi_A) - 2\cos\theta_D\cos\theta_A. \tag{A5}$$

在真实的溶液相分子体系中，κ 几乎不会保持恒定。因此，在公式 A2 中使用平均值 $\langle\kappa^2\rangle$ 是一种常见做法。然而，

使用这种表达式时应谨慎，因为原始的 FRET 理论并非针对 κ 发生涨落或受到量子力学调制的情况推导而来。

方程 A1 和 A2 一直广受欢迎，因为它们能够主要依据实验数据确定速率的主要参数。然而，这些表达式与现代光谱学和计算工具结合使用时有些繁琐；若将非辐射衰减过程的贡献 τ_D纳入考虑，甚至可能引入额外误差。简单应用费米黄金规则即可直接得出

$$k_F = \frac{J^2}{2\pi\hbar^2}\int d\omega L_D(\omega) I_A(\omega), \tag{A6}$$

其中 $L_D(\omega)$ 和 $I_A(\omega)$ 分别是 D 发射和 A 吸收的线形函数，它们以角频率 ω为基准定义。转换为波数 $\tilde{\nu} = \omega/(2\pi c)$ 后，式 A6 也可表示为

$$k_F = 4\pi c^2 \tilde{J}^2 \int d\nu \tilde{L}_D(\tilde{\nu}) \tilde{I}_A(\tilde{\nu}), \tag{A7}$$

其中 $\tilde{J} = J/(2\pi c\hbar)$、$\tilde{L}_D(\tilde{\nu}) = cL_D(2\pi c\tilde{\nu})$，以及$\tilde{I}_A(\tilde{\nu}) = cI_A(2\pi c\tilde{\nu})$。代入表达式 $J = \mu_D\mu_A\kappa^2/(n_r^2R^3)$后，式 A6 可表示为

$$k_F = \frac{\mu_D^2\mu_A^2\kappa^2}{\pi\hbar^2 n_r^4 R^6}\int d\tilde{\nu}\tilde{L}_D(\tilde{\nu})\tilde{I}_A(\tilde{\nu}). \tag{A8}$$

将式 A1 与式 A8 进行比较，可得出 R_0 的以下另一种表达式:

$$R_0 = \left(\frac{\tau_D\mu_D^2\mu_A^2\kappa^2}{\pi\hbar^2 n_r^4}\int d\tilde{\nu}\tilde{L}_D(\tilde{\nu})\tilde{I}_A(\tilde{\nu})\right)^{1/6}. \tag{A9}$$

如果寿命 τ_D 完全由辐射自发衰减决定,

$$\frac{1}{\tau_D} = \frac{2n_r'\mu_D^2(2\pi c)^4}{3\hbar c^4}\int d\tilde{\nu}\tilde{\nu}^3\tilde{L}_D(\tilde{\nu}) \tag{A10}$$

其中，n_r' 是包含局域场效应的发射有效折射率，它可能不同于 n_r。将式 A10 代入式 A9，可得以下表达式:

$$R_0 = \left(\frac{3\mu_A^2\kappa^2}{128\pi^5\hbar n_r^4 n_r'}\frac{\int d\tilde{\nu}\tilde{L}_D(\tilde{\nu})\tilde{I}_A(\tilde{\nu})}{\int d\tilde{\nu}\tilde{\nu}^3\tilde{L}_D(\tilde{\nu})}\right)^{1/6}. \tag{A11}$$

在 R_0 处的电子耦合值（如公式 2 所定义）也可以表示如下:

$$\begin{aligned} J_0 &= \frac{\mu_D\mu_A\kappa}{n_r^2R_0^3} \\ &= \mu_D\mu_A\left(\frac{128\pi^5 N_A}{9000(\ln 10)\int d\tilde{\nu} f_D(\tilde{\nu})\epsilon_A(\tilde{\nu})/\tilde{\nu}}\right)^{1/2} \\ &= \mu_D\left(\frac{128\pi^5\hbar n_r^4 n_r'}{3}\frac{\int d\tilde{\nu}\tilde{\nu}^3\tilde{L}_D(\tilde{\nu})}{\int d\tilde{\nu}\tilde{L}_D(\tilde{\nu})\tilde{I}_A(\tilde{\nu})}\right)^{1/2}. \end{aligned} \tag{A12}$$

推导公式 1 所给出的 FRET效率的最简单方法之一如下。考虑一组受到稳态照射的供体，该照射选择性地激发 D。在不存在 FRET 时，激发态供体的浓度记为 $[D^*]_0(t)$。那么，其时间导数由下式确定:

$$\frac{d}{dt}[D^*]_0(t) = I_r[D] - \frac{1}{\tau_D}[D^*]_0(t), \tag{A13}$$

其中 I_r 是引起激发的入射光子速率，而 $[D]$ 是 D（基态供体）的浓度。 I_r 被假定足够小，从而可以近似认为 $[D]$ 为常数。FRET 存在时激发态供体的浓度记为 $[D^*]$。接着，假设可以忽略受激受体发生的反向过程,

$$\frac{d}{dt}[D^*](t) = I_r[D] - \left(\frac{1}{\tau_D} + k_F\right)[D^*](t). \tag{A14}$$

假设处于稳态极限，即激发态供体的浓度变化速率几乎为零，则可由式 A13 和 A14 得到相应的稳态浓度，如下所示:

$$[D^*]_{0,s} = \frac{I_r[D]}{1/\tau_D}, \tag{A15}$$

$$[D^*]_s = \frac{I_r[D]}{k_F + 1/\tau_D}. \tag{A16}$$

FRET效率可定义为

$$E = 1 - \frac{[D^*]_s}{[D^*]_{0,s}} = \frac{k_F}{k_F + 1/\tau_D}. \tag{A17}$$

将式 A1 的表达式代入上述表达式，可以很容易地证明

$$E = \frac{(R_0/R)^6}{1 + (R_0/R)^6} = \frac{1}{1 + (R/R_0)^6}. \tag{A18}$$

式 A17 中 E 的第二个表达式使我们能够根据有无 FRET 时的寿命测量来确定效率。我们将存在 FRET 时激发态供体的寿命定义为 $\tau_{D,F}$，其表达式为

$$\frac{1}{\tau_{D,F}} = \frac{1}{\tau_D} + k_F. \tag{A19}$$

那么，效率也可以表示为

$$E = 1 - \frac{\tau_{D,F}}{\tau_D}. \tag{A20}$$

本节推导的效率表达式基于以下假设：存在 FRET 时，激发态供体的自发寿命保持不变。因此，如果 FRET 的新环境引入了新的非辐射过程或局域场修正，使用这些表达式时应谨慎。

附录 B：存在逆反应时的 FRET效率

如果来自受激受体的反向转移不可忽略，则需要修改 FRET 效率的推导，此时

$$\frac{d}{dt}[D^*](t) = I_r[D] - \left(\frac{1}{\tau_{_D}} + k_F\right)[D^*](t) + k_F^r[A^*](t), \tag{B1}$$

$$\frac{d}{dt}[A^*](t) = k_F[D^*](t) - \left(\frac{1}{\tau_{_A}} + k_F^r\right)[A^*](t), \tag{B2}$$

其中， k_F^r 是从A 到 D的逆过程FRET速率。再次假设处于稳态且为弱辐照，

$$[A^*]_s = \frac{k_F[D^*]_s}{k_F^r + 1/\tau_{_A}}, \tag{B3}$$

$$[D^*]_s = \frac{I_r[D]}{1/\tau_{_D} + k_F/(k_F^r\tau_{_A} + 1)}. \tag{B4}$$

在这种情况下，效率由以下表达式给出：

$$E = \frac{k_F\tau_D}{k_F\tau_D + k_F^r\tau_A + 1}. \tag{B5}$$

假设逆反应过程也遵循相同的 FRET 过程，但 FRET半径 R_0^r不同，则这种情况下的效率表示为

$$E = \frac{1}{1 + (R_0^r/R_0)^6 + (R/R_0)^6}. \tag{B6}$$

这与公式 1类似，但相当于具有不同的有效 F¨orster 半径， $R_0(1 + (R_0^r/R_0)^6)^{1/6}$。效率的最大值也小于 1。另一方面，考虑另一种激发过程：一个短激发脉冲产生 $[D^*](0)$（其中 $[A^*](0) = 0$），时间为 $t = 0$。激发脉冲失效后， D^* 和 A^*的时变浓度由以下方程控制：

$$\frac{d}{dt}\begin{pmatrix}[\mathrm{D^*](t)}\\ [\mathrm{A^*](t)}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}-\frac{1}{\tau_{_D}} - k_F & k_F^r\\ k_F & -\frac{1}{\tau_{_A}} - k_F^r\end{pmatrix}\begin{pmatrix}[\mathrm{D^*](t)}\\ [\mathrm{A^*](t)}\end{pmatrix}. \tag{B7}$$

上述矩阵方程的两个特征值如下：

$$\lambda_\pm = k_F\left\{-\frac{1}{2}\left(1 + \frac{k_F^r}{k_F} + \frac{\tau_{_D} + \tau_{_A}}{k_F\tau_{_D}\tau_{_A}}\right) \pm \left[\frac{1}{4}\left(1 - \frac{k_F^r}{k_F} + \frac{\tau_{_A} - \tau_{_D}}{k_F\tau_D\tau_A}\right)^2 + \frac{k_F^r}{k_F}\right]^{1/2}\right\}. \tag{B8}$$

相应的时变浓度如下：

$$[D^*](t) = \frac{[D^*](0)}{2B}\left[(-A + B)\,e^{\lambda_+ t} + (A + B)\,e^{\lambda_- t}\right], \tag{B9}$$

$$[A^*](t) = \frac{[D^*](0)}{2B}\left[e^{\lambda_+ t} - e^{\lambda_- t}\right], \tag{B10}$$

其中

$$A = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{k_F^r}{k_F} + \frac{\tau_{_A} - \tau_{_D}}{k_F\tau_{_D}\tau_{_A}}\right), \tag{B11}$$

$$B = \sqrt{A^2 + \frac{k_F^r}{k_F}}. \tag{B12}$$

对于 $\tau_{_D} = \tau_{_A} = \tau$ 的情况，两个特征值和 A 以及 B 变为

$$\lambda_+ = -\frac{1}{\tau}, \tag{B13}$$

$$\lambda_- = -k_F - k_F^r - \frac{1}{\tau}, \tag{B14}$$

$$A = \frac{1}{2}\left(1 - \frac{k_F^r}{k_F}\right), \tag{B15}$$

$$B = \frac{1}{2}\left(1 + \frac{k_F^r}{k_F}\right). \tag{B16}$$

对于 k_F、 $k_F^r >> 1/\tau_D$、 $1/\tau_A$ 的情况，可以采用以下近似。

$$\lambda_+ \approx -\frac{k_F\tau_D + k_F^r\tau_A}{(k_F + k_F^r)\tau_D\tau_A}, \tag{B17}$$

$$\lambda_- \approx -k_F - k_F^r - \frac{k_F\tau_A + k_F^r\tau_D}{(k_F + k_F^r)\tau_D\tau_A}, \tag{B18}$$

$$B \approx \frac{1}{2}\left(1 + \frac{k_F^r}{k_F}\right) + \frac{(k_F - k_F^r)}{2(k_F + k_F^r)}\frac{(\tau_A - \tau_D)}{k_F\tau_A\tau_D}. \tag{B19}$$

另一方面， A 的表达式（式 B11）无需进一步近似。上述表达式提供了存在共振能量转移时双指数衰减速率及其极限行为的详细信息。对于激发显著离域的情况，可以采用类似的动力学方程，其中使用在 D 和 A 之间离域的激子态。

上述两个极限表达式可用于直接从激发态供体和受体布居的双指数拟合中提取 FRET速率。在 τ_D、$\tau_A \to \infty$ 的极限下，两者均趋于以下表达式，可通过相应的动力学方程直接求解：

$$\lambda_+ = 0, \tag{B20}$$

$$\lambda_= - k_F - k_F^r. \tag{B21}$$

其中 A 和 B 由方程 B15 和 B16 给出。激发态供体的时变浓度以及

此情况下的受体如下：

$$[D^*](t) = \frac{[D^*](0)}{(1+k_F^r/k_F)}\left[\frac{k_F^r}{k_F} + e^{-(k_F+k_F^r)t}\right], \quad \text{(B22)}$$

$$[A^*](t) = \frac{[D^*](0)}{(1+k_F^r/k_F)}\left[1 - e^{-(k_F+k_F^r)t}\right]. \quad \text{(B23)}$$

它们满足详细平衡条件，即$[D^*(\infty)]/[A^*(\infty)] = k_F^r/k_F$。对于这种情况，方程 6 中定义的 τ_{RET}变为 $\tau_{RET} = 1/(k_F + k_F^r)$，并且以下此关系也成立。

$$P_D(\tau_{RET}) - P_A(\tau_{RET})\frac{P_D(\infty)}{P_A(\infty)} = \frac{[D^*(\tau_{RET})]}{[D^*(0)]} - \frac{[A^*(\tau_{RET})]}{[D^*(0)]}\frac{k_F^r}{k_F} = \frac{1}{e}. \quad \text{(B24)}$$

结合 $P_A(\infty) = [A^*](\infty)/[A^*](0) = k_F/(k_F + k_F^r)$ 这一事实，上述恒等式可作为式 6 的推导依据。

---

† 电子邮箱：SJANG@QC.CUNY.EDU

[1] F¨orster，T. 分子间能量迁移与荧光。 *Ann. Phys. (Berlin)* **1948**，437，55。[2] T. F¨orster，电子激发转移机制。*Discuss. Faraday Soc.* **1959**，27，7。[3] F¨orster，T. 现代量子化学，第三部分。纽约，1965。[4] Silbey，R. 分子晶体中的电子能量转移。 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1976**，27，203。[5] D. L. Andrews 和 A. A. Demidov，编，*Resonance Energy Transfer* 1999 ；John Wiley & Sons：奇切斯特，。[6] Nitzan，A. *Chemical Dynamics in Condensed Phases*；牛津大学出版社：牛津，2006。[7] Scholes，G. D. 分子体系中的长程共振能量转移。 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2003**，54，57。[8] Olaya-Castro，A.；Scholes，G. D. 从 Förster-Dexter 理论到量子相干光捕获的能量转移。 *Int. Rev. Phys. Chem.* **2011**，30，49。[9] Jang，S.；Cheng，Y.-C. 生物和大分子系统中相干离域激子的共振能量流动力学：近期理论进展与未决问题。 *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2013**，3，84–104。[10] Jang，S. J.；Mennucci，B. 天然光捕获复合物中的离域激子。 *Rev. Mod. Phys.* **2018**，90，035003。[11] Stryer，L.；Haugland，R. P. 能量转移：一种光谱尺。 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1967**，58，719。[12] Roy，R.；Hohng，S.；Ha，T. 单分子 FRET 实用指南。 *Nat. Methods* **2008**，5，507–516。[13] Selvin，P. R. 荧光共振能量转移的复兴。 *Nature Struct. Biol.* **2000**，7，730。[14] Sahoo，H. F¨orster 共振能量转移——一种光谱纳米尺：原理与应用。 *J. Photochem. Photobio. C: Photochem. Rev.* **2006** *128* 20 30 [15] Heyduk，T. 通过 FRET/LRET 测量蛋白质构象变化。 *Curr. Opin. Biotech.* **2002**，13，292。[16] Schuler，B.；Eaton，W. 通过单分子 FRET 研究蛋白质折叠。 *Curr. Opin. Struct. Biol.* **2008**，18，16–26。[17] Jares-Erijman，E. A.；Jovin，T. M. FRET 成像。 *Nat. Biotech.* **2003** *21* 1387 1395 [18] Zhang，C. L.；Yuan，Y. X.；Zhang，S. M.；Wang，Y. H.；Liu，Z. H. 基于上转换纳米晶体向氧化石墨烯进行荧光共振能量转移的生物传感平台。 *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**，50，6851 6854–。 [19] Berezin, M. Y.; Achilefu, S. 荧光寿命测量与生物成像。 *Chem. Rev.* **2010**, 110, 2641 2684–。 [20] Piston, D. W.; Kremers, G.-J. 荧光蛋白荧光共振能量转移：优点、缺点与不足。 *Trends Biochem. Sci.* **2007** *32* 407 414 [21] Zhang, X.; Marocico, C. A.; Lunz, M.; Gerard, V. A.; Gun'ko, Y. K.; Lesnyak, V.; Gaponik, N.; Susha, A. S.; Rogach, A. L.; Bradley, A. L. 向金纳米粒子平面的非辐射能量转移的波长、浓度和距离依赖性。 *ACS Nano* **2012**, 6, 9283 9290–。 [22] Das, A. K.; Mondal, T.; Sasmal, D. K.; Bhattacharyya, K. 阳离子囊泡中超快荧光共振能量转移的飞秒研究。 *J. Chem. Phys.* **2011** *135* 074507 [23] Preus, S.; Wilhelmsson, L. M. 用于研究核酸的定量荧光共振能量转移方法进展。 *ChemBioChem* **2012** *13* 1990 2001 [24] Roda, A.; Guardigli, M.; Michelini, E.; Mirasoli, M. 纳米生物分析发光：F¨orster型能量转移方法。 *Anal. Bioanal. Chem.* **2009**, 393, 109– 123。[25] Hillisch, A.; Lorenz, M.; Diekmann, S. FRET的最新进展：蛋白质-DNA复合物中的距离测定。 *Curr. Opin. Struct. Biol.* **2001**, 11, 201–207。[26] Ha, T.; Tinnefeld, P. 用于单分子生物物理学和超分辨成像的荧光探针光物理学。 *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2012**, 63, 591–617。[27] Lee, S.; Jang, Y.; Lee, S. J.; Hohng, S. 用于研究生物分子结构动力学的单分子多色荧光共振能量转移检测。 *Methods. Enzymol.* **2016**, 581, 461– 486。[28] Dimura, M.; Peulen, T. O.; Hanke, C. A.; Prakash, A.; Gohlke, H.; Seidel, C. A. M. 定量FRET研究与整合建模揭示生物分子系统的结构和动力学。 *Curr. Opin. Struct. Biol.* **2016**, 40, 163 185 [29] Dagher, M.; Kleinman, M.; Ng, A.; Juncker, D. 集合多色荧光共振能量转移模型实现极高荧光共振能量转移水平下的条形码编码。 *Nat. Nanotech.* **2018**, 13, 925–932。[30] Melle, S.; Calder´on, O. G.; Laurenti, M.; Mendez-Gonzalez, D.; Egatz-G´omez, A.; L´opez-Cabarcos, E.; Cabrera-Granado, E.; D´iaz, E.; Rubio-Retama, J. 上转换纳米粒子向量子点的Förster共振能量转移距离依赖性。 *J. Phys. Chem. C* **2018** *122* 18751 18758 [31] Ha, T.; Enderle, T.; Ogletree, D. F.; Chemla, D. S.;

Selvin, P. R.; Weiss, S. 探测两个单分子之间的相互作用：单个供体与单个受体之间的荧光共振能量转移。 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **1996**, 93, 6264。[32] Weiss, S. 单个生物分子的荧光光谱学。 *Science* **1999**, 283, 1676。[33] Guo, Q.; He, Y. F.; Lu, H. P. 通过单分子FRET-磁镊显微术操控并探测酶构象涨落及酶-底物相互作用。

Phys. Chem. , , –

Chem. Phys. **2014** *16* 13052 13058

。[34] Basak, S.; Chattopadhyay, K. 利用单分子荧光光谱学研究蛋白质折叠与动力学。 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, 16, 11139– 11149。[35] Chung, H. S.; Gopich, I. V. 快速单分子FRET光谱学：理论与实验。

Phys. Chem. , , –

Chem. Phys. **2014** *16* 18644 18657

。[36] Stockmar, F.; Kobitski, A. Y.; Nienhaus, G. U. 利用单分子FRET测量RNase H中间态的快速折叠动力学。

J. Phys. Chem. B **2016**, 120 641 649, – 。[37] Lipman, E. A.; Schuler, B.; Bakajin, O.; Eaton, W. A. 单分子测量蛋白质折叠动力学。*Science* **2003**, 301, 1233。[38] Schuler, B.; Lipman, E. A.; Steinbach, P. J.; Kumke, M.; Eaton, W. 通过单分子荧光重新审视聚脯氨酸和光谱尺。

Proc. Natl. , , ,

Acad. Sci. USA **2005** *102* 2754

。[39] Nir, E.; Michalet, X.; Hamadani, K. M.; Laurence, T. A.; Neuhauser, D.; Kovchegov, Y.; Weiss, S. 散粒噪声极限下的单分子FRET直方图：理论与实验的比较。

J. Phys. Chem. B **2006**, 110 22103, 。[40] Watkins, L. P.; Chang, H.; Yang, H. 定量单分子构象分布：聚-L-脯氨酸案例研究。 *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 5191。[41] Gansen, A.; Felekyan, S.; K¨uhnemuth, R.; Lehmann, K.; T´oth, K.; Seidel, C. A. M.; Langowski, J. 高精度FRET研究揭示核小体在微秒至分钟时间尺度上的可逆转变。 *Nat. Commun.*2018年, 9, 4628。[42] Bates, M.; Blosser, T. R.; Zhuang, X. 基于单分子光开关的短程光谱尺。*Phys. Rev. Lett.* **2005**, 94, 108101。[43] Kalinin, S.; Peulen, T.; Sindbert, S.; Rothwell, P. J.; Berger, S.; Restle, T.; Goody, R. S.; Gohlke, H.; Seidel, C. A. M. 用于FRET约束高精度结构建模的工具包和基准研究。 *Nat. Methods* **2012**, 9, 1218–U129。[44] Hellenkamp, B. 等。单分子FRET测量的精密度与准确度——多实验室基准研究。 *Nat. Methods* **2018**, 15, 669–676。[45] Khan, Y. R.; Dykstra, T. E.; Scholes, G. D. 探索小型FRET对中的Förster极限。 , 461, – 。[46] Munoz-Losa, A.; Curutchet, C.; Krueger, B. P.; Hartsell, L. R.; Mennucci, B. FRET令人担忧：理想偶极近似的失效。 *Biophys. J.* **2009**, 96, 4779 4788– 。[47] Scholes, G. D.; Curutchet, C.; Mennucci, B.; Cammi, R.; Tomasi, J. 溶剂如何控制电子能量转移与光捕获。 *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111 6978 6982, – 。

[48] Swathi, R. S.; Sebastian, K. L. 染料分子向石墨烯的长程共振能量转移具有（距离）$^{-4}$ 依赖性。 *J. Chem. Phys.* **2009**, 130, 086101。[49] Ortiz, W.; Krueger, B. P.; Kleiman, V. D.; Krause, J. L.; Roitberg, A. E. 纳米星中的能量转移：库仑耦合与动力学的作用。

J. Phys. , , –。

Chem. B **2005** *109* 11512 11519

[50] F¨uckel, B.; K¨ohn, A.; Harding, M. E.; Diezemann, G.; Hinze, G.; Basch´e, T.; Gauss, J. 双发色团组装体中电子激发能量转移的理论研究。 *J. Chem. Phys.* **2008**, 128, 074505。[51] Langhals, H.; Esterbauer, A. J.; Walter, A.; Riedle, E.; Pugliesi, I. 正交排列发色团中的F¨orster共振能量转移。 *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 132 16777 16782, –。[52] M´etivier, R.; Nolde, F.; M¨ullen, K.; Basch´e, T. 聚合物主体中两个单分子之间的电子激发能量转移。 *Phys. Rev. Lett.* **2007**, 98, 047802。[53]Nalbach, P.; Pugliesi, I.; Langhals, H.; Thorwart, M. 光激发分子中正交偶极子之间由噪声诱导的F¨orster共振能量转移。*Phys. Rev. Lett.* **2012**, 108, 218302。[54] Dung, H. T.; Kn¨oll, L.; Welsch, D.-G. 在色散和吸收环境中发生的共振偶极-偶极相互作用。 *Phys. Rev. A* **2002**, 66, 063810。[55] Wubs, M; Vos, W L. 具有弱色散的任意介电纳米光子介质中的F¨orster共振能量转移速率。 *New J. Phys.* **053037**, 18, 053037。[56] Hsu, L.-Y.; Ding, W.; Schatz, G. C. 等离激元耦合共振能量转移。 *J. Phys. Chem. Lett.* **2017**, 8 2357 2367, –。[57] Du, M.; Martinex-Martinez, L. A.; Ribero, R. F.; Hu, Z.; Menon, V. M.; Yuen-Zhou, J. 极化激元辅助远程能量转移理论。 *Chem. Sci.* **2018**, 9, 6659 6669–。[58] Makarov, D. E. 变性蛋白质中的时空相关性：荧光共振能量转移（FRET）衍生的蛋白质重构时间对FRET探针位置的依赖性。 *J. Chem.Phys.* **2010**, 132, 035104。[59] Dolghih, E.; Roitberg, A.; Krause, J. L. 染料标记DNA中的荧光共振能量转移。

J. Pho- , , 。

tochem. Photobiol. A: Chemistry **2007** *190* 321

[60] Badali, D.; Gradinaru, C. C. 荧光探针布朗运动对通过F¨orster共振能量转移测量纳米尺度距离的影响。 *J. Chem. Phys.* **2011** *134* 225102

, , 。[61] Yang, S.; Cao, J. 荧光寿命测量的理论分析与计算机模拟：I. 动力学区域和实验时间尺度。

J. Chem. Phys. , , 。

2004 *121* 562

[62] Platkov, M.; Grebele, M. 蛋白质折叠动力学的周期性和随机热调制。 *J. Chem. Phys.* , **2014** 035103 141, 。[63] Hummer, G.; Szabo, A. 荧光共振能量转移中取向因子的动力学。

J. , –。

Phys. Chem. B **2017** *121* 3331 3339

[64] Andryushchenko, V. A.; Chekmarev, S. F. 多色单分子F¨orster共振能量转移实验的建模。 *J. Phys. Chem. B* **2018**, 122, 10678 10685–。[65] Gopich, I.; Szabo, A. 单大分子荧光

共振能量转移与自由能剖面。

J. , , 。 *Phys. Chem. B* **2003** *107* 5058

[66] Gopich, I.; Szabo, A. 单分子FRET中能量转移效率和荧光寿命分布的理论。 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2012**, 109, 7747 7752–。[67] Tanaka, F. 双发色团体系中能量转移作用下时间分辨荧光的理论：能量供体和受体内旋转的影响。 *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 1084–1092。[68] Wang, D.; Geva, E. 通过单分子荧光共振能量转移研究蛋白质结构与动力学。*J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 1626。[69] Ahn, T.-S.; Wright, N.; Bardeen, C. J. 取向无序和能量无序对一维晶格上F *Chem. Phys. Lett.* **2007** 43 48

orster能量迁移的影响。[70] , 446, –。 10 ˚Sahoo, H.; Roccatano, D.; Zacharias, M.; Nau, W. M. 通过荧光共振能量转移恢复的短多肽距离分布，位于 *J. Am. Chem. Soc.* **2006** A结构域。[71] , 128, 8118–8119。¨Allen, L.; Paci, E. 蛋白质上连接的染料分子在F *J. Chem. Phys.* **2009**orster共振能量转移测量中的取向平均：来自模拟研究的见解。[72] , 131, 065101。 *J. Chem. Phys.* **2009**Hilczer, M.; Tachiya, M. 被随机分布猝灭剂包围的单个激发探针衰减速率常数的分布。[73] , 130 184502。 *J. Chem. Phys.* **1953**Dexter, D. L. 固体中敏化发光理论。[74] , 21, 836–850。 *J. Chem. Phys.* **1970** Kuhn, H. 分子体系中能量转移的经典观点。[75] , 53, 101–108。*J. Chem. Phys.* **2008**Baer, R.; Rabani, E. 涉及纳米晶体的共振能量转移理论：高阶多极矩的作用。[76] , 128, 184710。 *Acc. Chem. Res.* **2009**Hsu, C.-P. 电子转移和激发能量转移中的电子耦合。[77] , 42 509 518, –。

J. Phys. Chem. C **2010**Vura-Weis, J.; Newton, M. D.; Wasielewski, M. R.; Subotnik, J. E. 通过分解定域态耦合表征电子激发转移中定域态的局域性。[78] , 114, 20449。

¨ *Phys. Rev. Lett.* **2004** *92* 218301

Jang, S.; Newton, M. D.; Silbey, R. J. 多发色团F[79] orster共振能量转移。, , 。¨Jang, S. 量子力学调制供体-受体耦合的F *J. Chem. Phys.*orster共振能量转移理论推广。[80] , 2007年, 127 174710, 。

Nature Phys. **2013** *9* 113 118

Chin, A. W.; Prior, J.; Rosenbach, R.; Caycedo-Soler, F.; Huelga, S. F.; Plenio, M. B. 非平衡振动结构在色素-蛋白质复合物电子相干与再相干中的作用。[81] , –。

Proc. Natl. Acad. Sci. USA **2013**Tiwari, V.; Peters, W. K.; Jonas, D. M. 反相关色素振动引起的电子共振驱动绝热框架之外的光合作用能量转移。[82] , 110, 1203。

J. Chem. Phys. **2017**Tiwari, V.; Peters, W. K.; Jonas, D. M. 通过非绝热振动-电子共振进行电子能量转移。I. 二聚体理论。[83] , 147 154308。Peters, W. K.; Tiwari, V.; Jonas, D. M. 无节点振动势振幅与伪 Jahn-Teller 分子或同型二聚体嵌套漏斗中的量子非绝热动力学。 *J. Chem. Phys.* **2017**, 147, 194306。[84] Hestand, N. J.; Spano, F. C. H 型和 J 型分子聚集体的扩展理论：振电耦合与分子间电荷转移的影响。 *Chem. Revs.* **2018**, 118 7069 7163, – 。[85] Beljonne, D.; Curutchet, C.; Scholes, G. D.; Silbey, R. J. 超越 F¨orster 生物与纳米尺度系统中的共振能量转移。 *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113, 6583。[86] Hennebicq, E.; Beljonne, D.; Curutchet, C.; Sc- holes, G. D.; Silbey, R. J. 弱耦合区间中的共享模式共振能量转移。

J. Chem. Phys. , , 。 **2009** *130* 214505

[87] Jang, S. 相干初始条件下相干共振能量转移的理论。 *J. Chem. Phys.* **2009**, 131, 164101。[88] Jang, S.; Jung, Y. J.; Silbey, R. J. 激发能转移 F¨orster-Dexter 理论的非平衡推广。 *Chem. Phys.* **2002**, 275, 319–332。[89] Jang, S.; Hoyer, S.; Fleming, G. R.; Whaley, K. B. 用于模块化激子密度的非马尔可夫多色团 F¨orster 共振能量转移广义主方程。 *Phys. Rev. Lett.* **2014**, 113, 188102。[90] Jang, S.; Rivera, E.; Montemayor, D. 光合 LH2 复合体最佳尺寸背后的分子层面设计原则：通过氢键与量子离域的协同作用驯服无序。

J. Phys. , , – 。 *Chem. Lett.* **2015** *6* 928 934

[91] Jang, S. J. LH2 复合体间离域激子转移动力学中的稳健与脆弱量子效应。 *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, 9, 6576–6583。[92] Yang, M.; Fleming, G. R. 声子对激发转移动力学的影响：Redfield、F

¨ *Chem. Phys.* **2002** *275* 355

orster 和修正 Redfield 方程的比较。, , 。[93] Ishizaki, A.; Fleming, G. R. 电子能量转移中量子相干与非相干跃迁动力学的统一处理：约化层级方程方法。 *J. Chem. Phys.* **2009**, 130, 234111。[94] Yang, L.; Caprasecca, S.; Mennucci, B.; Jang, S. 柔性分子中分子内相干共振能量转移机制与动力学的理论研究：二硫杂蒽环蕃案例研究。

J. , , – 。 *Am. Chem. Soc.* **2010** *132* 16911 16921

[95] Jang, S.; Berkelbach, T.; Reichman, D. R. 给体-桥-受体非绝热过程中的相干量子动力学：超越跃迁与超交换机制。 *New J. Phys.* **2013**, 15, 105020。[96] Kassal, I.; Yuen-Zhou, J.; Rahimi-Keshari, S. 相干性会增强光合作用中的输运吗？

J. Phys. , 4, 。 *Chem. Lett.* **2013** 362

[97] Pach´on, L. A.; Brumer, P. 光合捕光复合体中电子能量转移的计算方法与物理见解。

Phys. Chem. , , – 。 *Chem. Phys.* **2012** *14* 10094 10108

[98] Nazir, A. 共振能量转移动力学中依赖于关联的相干到非相干转变。 *Phys.* , , *Rev. Lett.* **2009** *103* 146404 。[99] Yang, L.; Devi, M.; Jang, S. 柔性系统中非弹性与相干共振能量转移的极化子量子主方程理论。 *J. Chem. Phys.* **2012**, 137 024101, .

[100] Knox, R. S.; van Amerongen, H. 折射率对 F¨orster 共振激发能转移速率的依赖关系。*J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 5289–5293。[101] Matro, A.; Cina, J. A. 时间的理论研究——耦合发色团对分辨出的荧光各向异性。 *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 2568。