



光合作用中量子相干效应及其量子模拟

张娜娜^{1,2†}, 何宛亭^{2†*}, 孙宗浩^{2†}, 邓汝琼², 王洋洋^{3,4}, 艾清^{2*}

1. 重庆邮电大学光电工程学院, 重庆 400065;

2. 北京师范大学物理学系, 应用光学北京市重点实验室, 北京 100875;

3. 陕西省可控中子源工程技术研究中心, 西京学院电子信息学院, 西安 710123;

4. 陕西省可控中子源应用技术国际联合研究中心, 西京学院电子信息学院, 西安 710123

*联系人, 何宛亭, E-mail: wantinghe@mail.bnu.edu.cn; 艾清, E-mail: aiqing@bnu.edu.cn

†同等贡献

收稿日期: 2021-12-28; 接受日期: 2022-03-28; 网络出版日期: 2022-06-13

重庆邮电大学博士启动基金(编号: A2021-263)、北京市自然科学基金(编号: 1202017)和国家自然科学基金(编号: 11674033, 11505007, 11474026)资助项目

摘要 以鸟类导航和光合作用为代表的生物现象展现了丰富的量子相干效应. 鸟类利用微弱的地磁场和依赖于自旋的化学反应识别方向. 光合作用作为地球上最重要的能量来源之一, 一直以来都是科学研究的热点. 目前, 已经在光合作用复合物中发现了量子相干效应, 并且证明了光合作用复合物中能量传输的量子效率接近100%. 这些重要的发现促使很多不同学科领域的专家去探索光合作用系统中能量传输背后的物理机制以及量子相干效应在光合系统中起到的作用. 除此之外, 一些研究尝试利用量子相干效应来提高激子能量传输的效率, 并已取得了一定的进展. 对于光合作用系统这样的量子开放系统, 目前已有多种理论方法被提出, 并用于分析其量子动力学过程. 这些理论方法根据其建立的理论假设, 具有各自不同的适用情形. 近年来, 随着研究深入, 多个课题组提出了一些基于不同物理系统的量子模拟方法, 并以此来分析光合作用系统中的现象. 这些量子模拟方法与传统的理论计算方法相比, 具有较高的计算效率以及较低的计算复杂度. 本文对光合作用中量子相干效应的研究进展以及相关的理论研究方法和量子模拟方法进行综合性评述.

关键词 光合作用, 鸟类导航, 量子相干效应, 量子模拟

PACS: 42.50.-p, 42.52.Kb, 82.20.-w, 82.20.Hf, 82.90.+j

1 引言

长久以来, 人们发现很多生物现象中存在量子相干效应并尝试用物理机制去解释^[1-3], 如鸟类迁徙和光合作用. 为了解释鸟类迁徙中的物理机制, 人们提出了自由基对假说^[4], 即依赖于自旋的化学反应对地

磁场的大小和方向非常敏感, 从而利用地磁场进行导航. 很多生物学和化学实验支持这一假说. 例如, 人们发现在自然界中确实存在这样一类化学反应^[5], 其化学反应产物的产额依赖于地磁场的方向, 这样的化学反应可以采用推广的Holstein模型^[6]或量子芝诺效应^[7-12]来描述. 对鸟类施加微波脉冲可以抵消地磁场

引用格式: 张娜娜, 何宛亭, 孙宗浩, 等. 光合作用中量子相干效应及其量子模拟. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2022, 52: 270011
Zhang N-N, He W-T, Sun Z-H, et al. Quantum coherent effects in photosynthesis and their quantum simulation (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2022, 52: 270011, doi: [10.1360/SSPMA-2021-0364](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2021-0364)

对化学反应的影响,从而让它们失去导航的能力^[13].人们破坏了鸟类大脑皮层处理相应视觉信号的区域后,会损害其导航功能.受鸟类导航的自由基对假说启发,我们提出,当环境自旋存在量子临界现象时,可以增强导航的灵敏度^[14,15].

生物中量子相干效应的另一个典型案例是光合作用.光合作用主要包含了绿色植物或细菌等生物如何将太阳能转化为生物化学能的过程^[16].光合作用作为一种重要的能量来源,直接或间接地供养了地球上的几乎所有生物.该过程主要包含四个步骤:原初反应、电子转移、光合磷酸化和二氧化碳固定^[17].根据是否有光参与,可将前三步归为光反应阶段,而将最后一步归于暗反应阶段.在原初反应过程中起作用的主要是捕光天线色素分子,这些色素分子扮演着“能量搬运工”的角色,色素分子在吸收太阳能之后以激发态的形式将能量传递到化学反应中心.能量到达化学反应中心之后会引起随后的电荷分离^[16].经过电荷分离,电子被转移并产生电位差来驱动之后的生化反应.经过生化反应会合成一些能量丰富的分子,如三磷酸腺苷等,因此可以为其他有机体提供能量.

虽然光合作用会经历四个过程,但是研究已经证明,原初反应过程中的能量以及电子转移都超快,转移的时间尺度在皮秒量级.在原初反应中,能量传输的量子效率接近100%^[16,18].正是由于接近完美的量子效率,促使广大科学工作者对能量传输背后的物理机制展开了深入的研究,以期望为更高效的人工光合捕光系统的制备提供理论支持.此外,一些研究工作者利用二维电子光谱和单分子泵浦-探测光谱技术在光合作用复合物中观察到了长时间的量子相干现象^[19-22].而众所周知,量子纠缠、相干以及压缩等效应^[23-29]在环境噪声的影响下会被抑制.因此,在接近真实的环境条件下,仍然能够在光合作用复合物中发现长时间的振荡信号,无疑是一项重要的发现.这一发现也激励很多科学工作者去探索量子相干效应在光合作用中所扮演的角色.为了探索光合作用系统中能量传输背后的物理机制以及量子相干效应的作用,需要从微观角度入手,以光合系统中的色素分子为研究对象进行分析.目前,被普遍所接受的是,所有由原子和分子组成的物质的微观性质都受量子力学定律支配.截至目前,已有多种用于描述捕光天线色素分子之间的能量传输的物理机制被提出^[19,30-40],主要可以概括为共振传能与

相干传能两类.共振传能最初由Förster^[30]提出,该理论认为^[41],一个天线色素分子吸收光子能后会跃迁到激发态,随后经过无辐射跃迁回到基态,并将能量传递到相邻的跃迁能较低的受体色素分子,受体色素分子重复这样的过程,将能量传递到下一个受体色素分子,直到最终将能量传递到化学反应中心.共振传能机制描述的是一种能量从高到低并在色素分子之间随机游走的传能方式,这样的传能方式会带来两个问题,一是能量传递到化学反应中心需要很长时间,二是在传递过程中会伴随着能量的损耗.除此之外,该传能机制仅适用于色素分子之间耦合较小、分子之间间距较大的情况.然而,在实际的光合作用系统中,色素分子之间的耦合较强,Förster传能机制不能准确地描述能量传输.2007年,Engel等人^[19]在光合作用复合物中观察到量子相干效应之后,提出了采用相干传能的方式来描述捕光天线系统中的能量传输.Engel等人提出的相干传能是指,在强耦合的色素分子体系中,当任何一个色素分子吸收光子能量被激发时,其电子的激发态会发生非局域化.由于电子激发态的非局域化,会形成色素分子激发态的相干叠加态.这种经相干叠加态传能的方式即为相干传能^[31,32].研究发现,色素分子之间的量子相干性可以保持在皮秒量级^[21].针对能量传输过程中的量子相干现象,有研究进一步提出,该现象来源于电子相干和原子核的振动^[33-36].目前,也有一种新的观点认为,电子态与原子核振动耦合所形成的电子振动耦合辅助着能量的传输^[37-40].除了对光合作用复合物中能量传输背后的物理机制进行研究之外,很多科学工作者也对量子相干效应在能量传输过程中所扮演的角色展开了研究^[42-47].目前研究已经证明,量子效应在光合作用中的地位是非常重要的,并且很多研究者也针对量子效应在能量传输中发挥的具体作用发表了一些见解^[42,44,45,47].

目前已有多种研究光合作用系统中能量传输的理论方法被提出^[21,30,48-58].由于这些理论方法在建立的过程中采取了不同的近似,因此具有各自不同的适用范围以及局限性.除此之外,很多理论方法的计算效率都很低,计算复杂度也很高.这些理论方法的复杂性以及难以掌握性,在一定程度上也不利于对光合作用系统中存在的量子现象的深入研究.众所周知,由于量子纠缠与量子相干性,量子计算具有经典计算无法比拟的优势.针对光合作用系统这样复杂的系统,如

果可以用量子计算方法来模拟其中的能量传输,那对于光合作用系统而言具有重要的价值^[59-67].目前有一些学者提出了一些基于不同的物理体系的量子模拟方法^[59-63,68],第4节具体介绍这些量子模拟方法.

2 光合作用中的量子相干效应

光合作用系统中的量子相干效应扮演着重要的角色.在知道量子相干效应的重要性之后,很多研究利用量子相干效应来提高光合作用系统中的激子能量传输效率^[69,70].这里的“相干”通常是指量子系统的密度矩阵中的非零非对角线元素.由于密度矩阵的矩阵元与基矢的选择有关,激子能量传递现象中的量子相干性也依赖于基矢^[46,69,71].光合作用系统本质上属于量子开放系统,量子开放系统由系统和环境两部分组成.一般在研究光合作用系统中的能量传输时,可以将光合作用系统中参与能量传输的色素分子作为系统,而将其他的蛋白质骨架等作为环境处理.针对光合作用系统这样的量子开放系统,很多研究尝试从系统的几何结构以及环境谱密度出发来优化系统中的激子能量传输^[60,69,72-74].

Strümpfer等人^[72]以紫细菌为研究对象,研究了量子相干效应如何提高能量传输效率及其对复合物的结构的影响.Yang等人^[73]证明了,在紫细菌的环状捕光复合物中,细菌叶绿素分子在二聚化之后会提高激子能量传输的效率,这主要是因为本征态的对称特性.Scholak等人^[75,76]利用具有各向同性相互作用和非相干跳跃率的模型研究了随机粒子网络的激子能量传输效率,以发现具有最优激子能量传输效率的网络的特性.Collini等人^[20,77]研究了海洋隐藻光合作用复合物中长距离色素对之间的有效激子能量传输机制.2013年,Ai等人^[69]以四个叶绿素分子组成的线性捕光模型为例,研究了系统的结构对能量传输的影响.在图1所示的模型中,分子1和2与分子3和4分别构成施主对与受主对,分子1与4之间的距离固定为 $R = 40 \text{ \AA}$.当取 $r = 13.4 \text{ \AA}$ 时,模型属于等间距的几何结构,通过减小距离 r 可以实现施主对以及受主对中色素分子之间的团簇化.Ai等人^[69]利用相干修正的Redfield理论结合非马尔可夫量子轨迹方法,分析了三种不同几何结构 $r = 13.4 \text{ \AA}$, $r = 11.4 \text{ \AA}$ 以及 $r = 8.0 \text{ \AA}$ 下的激子能量传输的情况,图2为计算得到的结果.如图2(b)所示,当距离

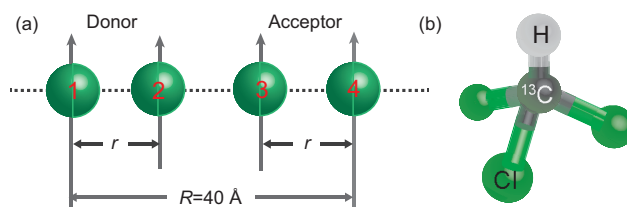


图1 (网络版彩图)光合作用四聚体模型以及用于核磁共振量子模拟的物理系统.(a)参与光合作用中激子能量传输的四个叶绿素分子组成的线性模型系统示意图.在模型中,分子1和2组成施主对,分子3和4组成受主对.第一个色素分子1与最后一个色素分子4之间的距离固定为 $R = 40 \text{ \AA}$.通过改变施主对与受主对中两个色素分子之间的距离 r ,来研究几何效应.(b) ^{13}C 标记的氯仿分子,其中H和 ^{13}C 作为两个比特用于量子模拟.该图引用自文献^[60].经文献^[60]许可复制, Copyright©2021, Higher Education Press

Figure 1 (Color online) The photosynthetic tetramer model and physical system for NMR simulation. (a) The linear geometry with four chromophores for photosynthetic EET. In the model, sites 1 and 2 form the donor pair, and sites 3 and 4 are the acceptor pair. The total distance between the two ends is fixed at $R = 40 \text{ \AA}$, while the intrapair distances (r) are varied to investigate geometrical effects. (b) The chemical structure of a ^{13}C -labeled chloroform molecule, where H and ^{13}C nuclear spins are chosen as the two qubits for quantum simulation. The figure is quoted from ref. [60]. Reproduced with the permission of ref. [60], Copyright©2021, Higher Education Press.

$r = 11.4 \text{ \AA}$ 时,四个色素分子之间的能量传输最快达到平衡,即能量传输最快,此时对应施主对以及受主对均处于团簇化的状态.进一步从图2(c)可以看出,继续减小距离 r 反而会使能量传输变慢,即过度团簇化的几何结构不利于能量的传输.因此,艾清研究组^[69]通过分析线性模型中的能量传输,证明了在施主对和受主对内具有强耦合的团簇化的几何结构表现出较高的能量传输效率,并认为,在团簇化的几何结构中,施主对中色素分子之间的快速能量弛豫与施主和受主之间的共振能量传输是构建高效率的捕光系统的一个基本特征,这个机制也适用于更大的系统.

除了系统的几何结构会影响能量传输之外,量子相干性和耗散环境驱动动力学之间的相互作用也被认为是光合色素蛋白复合物中有效能量传输的关键因素之一.一些唯象理论表明,色素分子之间相干的能量传输与随机环境之间存在一个最佳的关系,可以使色素蛋白复合物中的能量传输更快^[43,78,79].2013年,Plenio研究小组^[70]提出了一种设计原则——“声子天线”.这种设计原则表明,在典型的环境条件下,相干激子耦合可用于优化色素蛋白复合物中的能量传输.

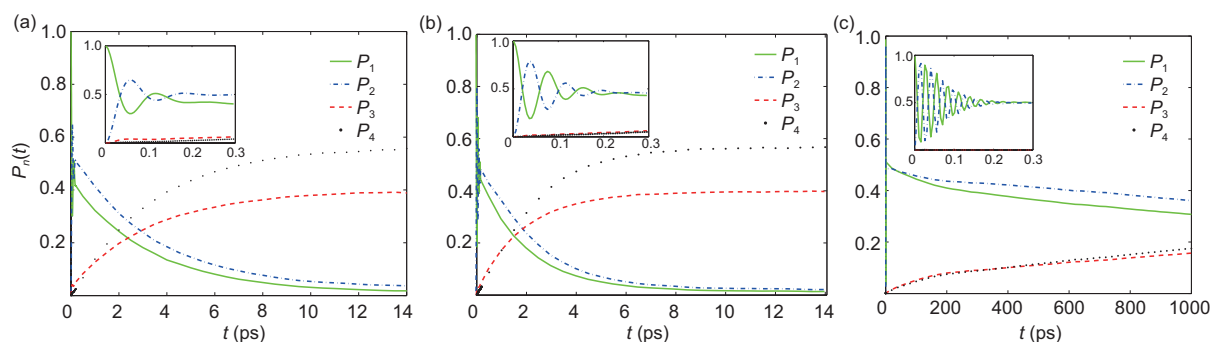


图 2 (网络版彩图)利用相干修正的Redfield理论(CMRT)结合非马尔可夫量子轨迹方法(Non-Markovian Quantum Trajectory, NMQT)计算得到的四聚体模型的激子能量传输动力学. 图中的曲线 P_1 , P_2 , P_3 和 P_4 分别表示系统中四个分子1, 2, 3, 4中的单激子态的布居数随时间的演化. (a) $r = 13.4 \text{ \AA}$, $\theta = 0$; (b) $r = 11.4 \text{ \AA}$, $\theta = 0$; (c) $r = 8.0 \text{ \AA}$, $\theta = 0$. 图中的插图表示短时范围内的相干演化. 经文献[69]许可复制, Copyright©2013, American Chemical Society

Figure 2 (Color online) The excitation energy transfer dynamics of the tetramer model calculated by the CMRT-NMQT method. The curves show populations of excitation on each of the four molecules in the system. Population dynamics for the geometry (a) $r = 13.4 \text{ \AA}$ and $\theta = 0$; (b) $r = 11.4 \text{ \AA}$ and $\theta = 0$; (c) $r = 8.0 \text{ \AA}$ and $\theta = 0$. The insets display the coherent evolutions at the short times. The figure is quoted from ref. [69]. Adapted with permission from ref. [69], Copyright©2013, American Chemical Society.

该设计原则的提出基于一种想法, 即相干耦合可以使色素分子网络在光谱上调谐到一种结构, 在这个结构下会出现新的能量传输路径, 该路径可以从环境中提取最大噪声强度, 从而使能量弛豫更快地进行. 如文献[70]中图1(a)所示, Plenio研究小组以三个分子组成的简单模型为例, 通过分析证明了在哈密顿量对角化之后, 本征态之间的能量差与环境谱密度函数的最大值保持一致时(如文献[70]中图1(b)和(c)所示), 对应的能量弛豫可以更快地进行. Plenio小组和我们利用不同的理论计算方法, 分别从环境谱密度以及系统的几何结构出发对光合复合物中的激子能量传输进行了优化.

最近, Zhang等人[60]同样以四聚体模型为例, 如图1(a)所示, 研究了其能量传输. 首先, 在相同的环境谱密度下分析了三种不同几何结构下的能量传输, 分别对应 $r = 13.4 \text{ \AA}$, $r = 11.3 \text{ \AA}$, $r = 8.0 \text{ \AA}$, 如图3(a1)–(c1)所示. 图中纵坐标表示四个单激子态的布居数(P_1, P_2, P_3, P_4), 横坐标表示演化时间, 可以根据布居数达到平衡的时间快慢来刻画能量传输的快慢. 从图3(b1)中可以看到, $r = 11.3 \text{ \AA}$ 时布居数分布 P_n 最快达到稳态, 即对应的能量传输最快. 因此, 通过分析不同的几何结构, 可以得到与文献[69]中相一致的结论, 即适度团簇化的几何结构更有利于能量的传输. 在最佳几何结构的基础上, 本文进一步分析环境谱密度对能量传输的影响, 如图3(a2)–(c2)所示. 取环境

谱密度为德拜-洛伦兹谱, 即 $J(\omega) = \frac{2\lambda\gamma\omega}{\omega^2 + \gamma^2}$, 其中 λ 和 γ 分别表示重整化能量和弛豫速率. 当取施主团簇中低能级分子与受主团簇中高能级分子之间的能级差与环境谱密度的峰值位置(γ)相匹配时, 如图3(b2), 对应的能量传输可以进一步被加快. 因此, 通过分析, Zhang等人[60]证明了同时优化系统的几何结构以及环境谱密度参数可以使能量传输更快地进行. 除此之外, Zhang等人还分析了四聚体模型在其他三种不同环境谱密度下的激子能量传输, 三种不同的环境谱密度分别为欧姆谱、欠欧姆谱以及超欧姆谱. 通过针对三种不同的环境谱密度进行分析, Zhang等人[60]同样得出了适度团簇化的几何结构更有助于能量传输的结论. Wang等人[59]和Zhang等人[60]主要利用了基于核磁共振的量子模拟方法来研究系统的能量传输, 通过与级联运动方程的计算结果进行对比, 证明了量子模拟方法的准确性. 第4节具体介绍该量子模拟方法.

3 理论研究方法

在研究光合作用系统中的能量传输时, 需要用到量子耗散动力学方法. 在研究的过程中, 一般把感兴趣的色素分子等结构作为系统处理, 除此之外的蛋白质骨架等其他结构作为环境进行处理. 目前, 已经有多种量子耗散动力学方法被提出[21, 30, 48–58]. 根据能否描述

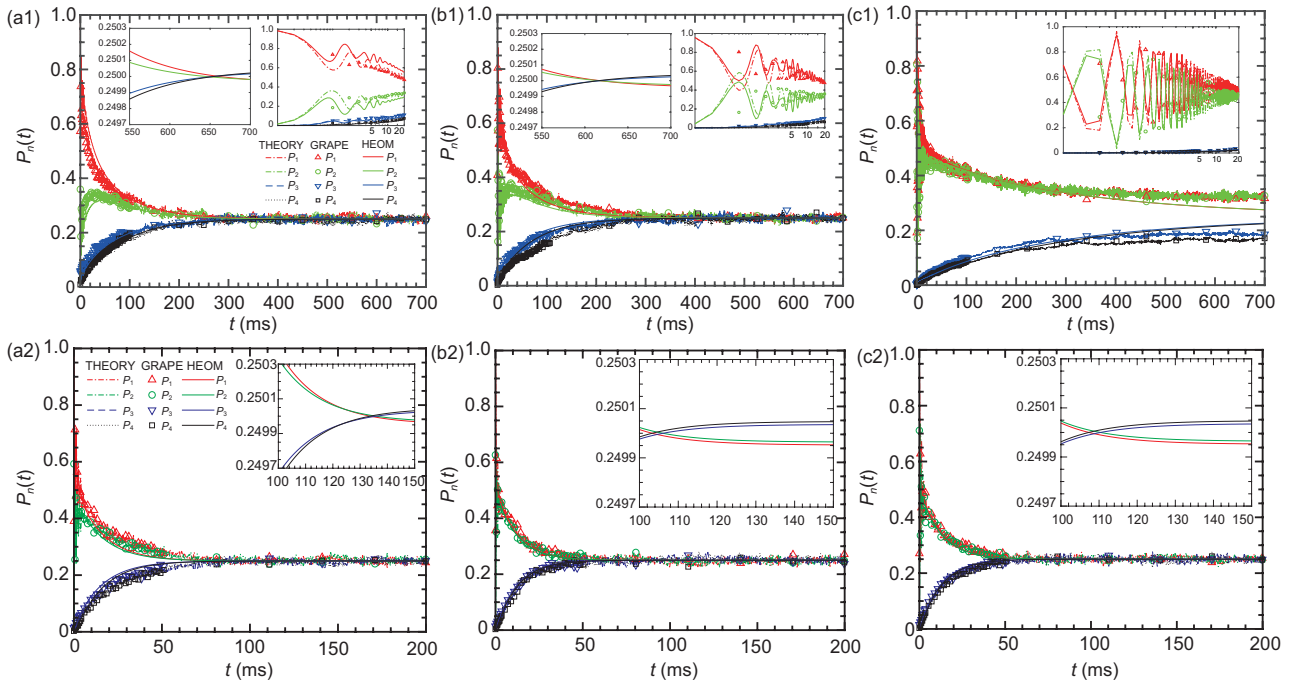


图 3 (网络版彩图)利用级联运动方程(实线)、GRAPE算法(符号)和量子模拟方法(虚线)计算得到的能量传输. (a1)–(c1)分别对应于 $r = 13.4 \text{ \AA}$, $r = 11.3 \text{ \AA}$, $r = 8.0 \text{ \AA}$. GRAPE和量子模拟中取系综样本数为500. 图中的插图表示在激子能量传输达到稳态时的短时范围内级联运动方程计算得到的结果以及在短时范围内的相干振荡现象. 在(a1)–(c1)所对应的计算中, 取 $\gamma_{\text{NMR}} = 2\pi \times 50 \text{ Hz}$, $\lambda_{\text{NMR}} = 2\pi \times 2 \text{ Hz}$. (a2)–(c2)均对应于几何结构 $r = 11.3 \text{ \AA}$. 在这三幅图的计算中, 取环境谱密度的重整化能量为 $\lambda_{\text{NMR}} = 2\pi \times 2 \text{ Hz}$, 取环境谱密度的峰值分别为 $\gamma_{\text{NMR}} = 2\pi \times 0.5 \text{ kHz}$, $\gamma_{\text{NMR}} = 2\pi \times 2.668 \text{ kHz}$, $\gamma_{\text{NMR}} = 2\pi \times 7 \text{ kHz}$. 其中, $\gamma_{\text{NMR}} = 2\pi \times 2.668 \text{ kHz}$ 与施主团簇中低能级分子和受主团簇中高能级分子之间的能量差相等. 三幅图中插图表示在激子能量传输达到稳态时的短时范围内级联运动方程计算得到的结果. 该图来自文献[60]. 经文献[60]许可复制, Copyright©2021, Higher Education Press

Figure 3 (Color online) Simulations of the energy transfer by the HEOM (curves), GRAPE (symbols) and quantum simulation (broken curves) with: (a1) $r = 13.4 \text{ \AA}$; (b1) $r = 11.3 \text{ \AA}$; (c1) $r = 8.0 \text{ \AA}$. The last two are averaged over 500 random realizations. The insets enlarge the simulations by the HEOM to show the EET times and the coherent oscillation in the short-time regime. In these three simulations, we take $\gamma_{\text{NMR}} = 2\pi \times 50 \text{ Hz}$ and $\lambda_{\text{NMR}} = 2\pi \times 2 \text{ Hz}$. (a2)–(c2) all correspond to the geometry of $r = 11.3 \text{ \AA}$. In the process of calculating (a2)–(c2), the reorganization energy of the environmental spectral density is taken as $\lambda_{\text{NMR}} = 2\pi \times 2 \text{ Hz}$. And we take the peaks of environmental spectral density as $\gamma_{\text{NMR}} = 2\pi \times 0.5 \text{ kHz}$, $\gamma_{\text{NMR}} = 2\pi \times 2.668 \text{ kHz}$ and $\gamma_{\text{NMR}} = 2\pi \times 7 \text{ kHz}$, respectively. Among them, $\gamma_{\text{NMR}} = 2\pi \times 2.668 \text{ kHz}$ is equal to the energy difference between low-level molecules in donor clusters and high-energy molecules in acceptor clusters. The insets enlarge the simulations by the HEOM to show the EET times in the short-time regime. The figure is quoted from ref. [60]. Reproduced with the permission of ref. [60], Copyright©2021, Higher Education Press.

系统密度矩阵的非对角项, 可以将这些理论分为相干理论与非相干理论两大类 [48]. 非相干理论只能描述系统密度矩阵的对角项, 一般情况下用来计算能量传输的效率. 相干理论可以描述系统的完整密度矩阵. 非相干理论除了包括前面提到的Förster理论之外, 还包括广义的Förster理论以及修正的Redfield理论(Modified Redfield Theory). 相干理论包括Redfield理论、相干修正的Redfield理论(Coherent Modified Redfield Theory, CMRT)、广义的Bloch-Redfield理论、小极化子量子主方程、量子路径积分以及级联运动方程等. Förster理

论和Redfield理论在建立的过程中采取了不同的近似. Förster理论假设系统内部的耦合远小于系统与环境之间的耦合, 因此将系统内部的耦合作为微扰处理. 与此相反, Redfield理论假设系统内部的耦合远大于系统与环境之间的耦合, 因此将系统与环境之间的耦合作为微扰处理. 对于Förster理论和广义的Förster理论而言, Förster理论只能描述单个色素分子之间的能量传输, 而广义的Förster理论可用于研究多色素分子体系. 与Redfield理论相比, 修正的Redfield理论只能用来描述系统的布居数, 因此属于非相干理论. 对于Redfield

理论与CMRT而言, Redfield理论在建立的过程中采取了马尔可夫近似, 而CMRT在建立的过程中没有采取马尔可夫近似. 除此之外, CMRT可以描述系统完整的密度矩阵. Förster理论适用于强耗散情况, Redfield理论适用于弱耗散的情况, 而级联运动方程适用于任意耗散强度, 该方法作为一种准确的量子耗散动力学方法已被广泛使用. 下面简要介绍如何利用级联运动方程描述光合作用系统中的激子能量传输动力学.

对于包含 N 个色素分子的光合复合物, 可以利用Frenkel激子哈密顿量来研究其激子能量传输动力学^[51,80], 即

$$H_t = H_s + H_b + H_{s-b}, \quad (1)$$

其中

$$H_s = \sum_{j=1}^N |j\rangle \varepsilon_j \langle j| + \sum_{j \neq k} |j\rangle J_{jk} \langle k|, \quad (2)$$

$$H_b = \sum_{j=1}^N H_j^b, \quad (3)$$

$$H_{s-b} = \sum_{j=1}^N H_j^{s-b} = \sum_{j=1}^N V_j u_j. \quad (4)$$

$|j\rangle$ 表示只有第 j 个色素分子处于激发态, 其他色素分子处于基态. $\varepsilon_j = \varepsilon_j^0 + \lambda_j$ 表示第 j 个色素分子的激发态能量, ε_j^0 为不存在声子的情况下第 j 个色素分子的激发态能量, λ_j 表示第 j 个色素分子的重组能. J_{jk} 表示第 j 与 k 个色素分子之间的相互作用. $H_j^b = \sum_{\xi} \omega_{\xi} (p_{\xi}^2 + q_{\xi}^2)/2$ 表示与第 j 个色素分子相互作用的环境声子的哈密顿量, q_{ξ} 和 p_{ξ} 分别表示第 ξ 个声子模式的无量纲坐标与动量. 方程(4)表示色素分子与热库声子模式之间的耦合哈密顿量, 其中, $V_j = |j\rangle \langle j|$ 为系统算符, $u_j = -\sum_{\xi} c_{j\xi} q_{\xi}$ 为热库算符, $c_{j\xi}$ 表示第 j 个色素分子与第 ξ 个环境声子模式之间的耦合常数. 系统色素分子与环境声子的耦合可以通过环境谱密度函数 $J(\omega)$ 进行描述, 该函数一般定义为以系统和热库的耦合强度平方做权重的态密度^[81].

系统的约化密度矩阵可表示为

$$\rho_s(t) = \text{Tr}_b\{\rho_T(t)\}, \quad (5)$$

其中 $\rho_T(t)$ 表示包含系统与环境的密度矩阵. 在相互作用绘景中, $\rho_T^I(t)$ 的时间演化满足刘维尔方程

$$\partial_t \rho_T^I(t) = -i\mathcal{L}_{s-b}(t)\rho_T^I(t), \quad (6)$$

其中 $\mathcal{L}_{s-b}(t)$ 为超算符, 满足关系 $\mathcal{L}_{s-b}(t)\rho_T^I = [H_{s-b}(t), \rho_T^I]$, $H_{s-b}(t) = V_j(t)u_j(t)$, $V_j(t) = \exp(iH_s t)V_j \exp(-iH_s t)$, $u_j(t) = \exp(iH_b t)u_j \exp(-iH_b t)$. 假设初始时刻系统和环境之间不相关^[82], 即 $\rho_T^I(0) = \rho_s^I(0)\rho_b^{\text{eq}}$, 其中 ρ_b^{eq} 表示环境处于热平衡态, 即 $\rho_b^{\text{eq}} = \exp(-\beta H_b)/\text{Tr}_b \exp(-\beta H_b)$, $\beta = 1/k_B T$. 将方程(6)对时间求积分, 可以得到系统的约化密度矩阵满足方程

$$\rho_s^I(t) = \text{Tr}_b \left\{ T_+ \exp \left[-i \int_0^t d\tau \mathcal{L}_{s-b}(\tau) \right] \rho_b^{\text{eq}} \right\} \rho_s^I(0), \quad (7)$$

其中 T_+ 表示向前的编时算符. 对热库算符 $u_j(t)$ 进行平均可以得到 $\text{Tr}_b\{u_j(t)\rho_b^{\text{eq}}\} = 0$, 以及 $\text{Tr}_b\{u_j(t)u_j(0)\rho_b^{\text{eq}}\} = C(t) = C_{\text{real}}(t) + iC_{\text{imag}}(t)$, 其中 $C_{\text{real}}(t)$ 和 $C_{\text{imag}}(t)$ 分别表示热库关联函数的实部和虚部. 方程(7)可以简化为

$$\rho_s^I(t) = U(t)\rho_s^I(0), \quad (8)$$

$U(t)$ 表示约化密度矩阵的时间演化算符, 满足

$$U(t) = T_+ \exp \left[- \int_0^t W(\tau) d\tau \right], \quad (9)$$

其中 $W(t) = \int_0^t d\tau [\mathcal{L}_z(t)C_{\text{real}}(t-\tau)\mathcal{L}_z(\tau) + i\mathcal{L}_z(t)C_{\text{imag}}(t-\tau)\mathcal{S}_z(\tau)]$, $\mathcal{L}_z(t) = [V_j(t), \dots]$, $\mathcal{S}_z(t) = [V_j(t), \dots]_+$. 重新变换到薛定谔绘景, 可以得到 $\rho_s(t) = U_s(t)\rho_s^I(t)U_s^\dagger(t) = \exp(-iH_s t)\rho_s^I(t)\exp(iH_s t)$. 将系统的约化密度矩阵对时间求导可以得到

$$\partial_t \rho_s(t) = -i\mathcal{L}_S \rho_s(t) - i\mathcal{L}_z \sigma_1(t), \quad (10)$$

其中 $\mathcal{L}_S = [H_s, \dots]$ 为系统哈密顿量的超算符. $\sigma_1(t)$ 为辅助的约化密度矩阵, 满足

$$\sigma_1(t) = T_+ \left\{ \int_0^t d\tau \left[-iC_{\text{real}}(t-\tau)\mathcal{L}_z(\tau) + C_{\text{imag}}(t-\tau)\mathcal{S}_z(\tau) \right] \cdot U_s(t)U(t) \right\} \rho_s(0). \quad (11)$$

为了进一步得到 h 阶的辅助密度矩阵算符, 将 $\sigma_1(t)$ 对时间求导. 当热库的关联函数满足 $C(t) \propto \exp(-\gamma t)$ 时, 其对时间的导数为 $\partial_t C(t) = -\gamma C(t)$. 在这种情况下, 可以得到 $h (\geq 1)$ 阶的辅助密度矩阵算符满足方程

$$\sigma_h(t) = \Gamma_+ \left\{ \left(\int_0^t d\tau \left[-iC_{\text{real}}(t-\tau)\mathcal{L}_z(\tau) \right] \right) \right.$$

$$+ C_{\text{imag}}(t - \tau) S_z(\tau) \Big] \Big\} U_s(t) U(t) \Big\} \rho_s(0).$$

根据完整的动力学基矢 $\sigma = \{\sigma_0(t) = \rho_s(t), \sigma_1(t), \dots\}$ 可以建立级联运动方程.

虽然级联运动方程可以精确描述各种耗散情况下的量子耗散动力学, 但是它需要很长的计算时间. 一般情况下, 当系统的维度很大或者环境谱密度很复杂时, 级联运动方程的计算复杂度可以近似为^[60] $\lim_{KN \rightarrow \infty} J \approx \sqrt{\frac{1}{2\pi N}} \left(1 + \frac{KN}{N}\right)^N e^{KN}$, 其中, K 表示环境关联函数的指数项数, N 表示系统的能级数, N 表示级联运动方程的截断层数. 因此, 级联运动方程的计算复杂度随着系统的能级数以及环境关联函数的指数项数的增加呈指数型增长.

4 量子模拟方法

1982年, Feynman^[68]首次提出了量子模拟的概念. 量子模拟是指用可控的量子系统来模拟实际中的量子现象. 如图4所示, 量子模拟主要包含三个步骤: 初态的制备、量子态随时间的演化以及对量子态的演化进行测量以提取感兴趣的物理信息. 一般情况下, 受控量子系统的时间演化被设计为与待模拟的系统的时间演化相匹配. 根据量子模拟中量子态随时间演化的不同设计可以将量子模拟分为两类, 分别为类比模拟和数字化模拟^[68]. 类比模拟主要是指通过直接研究人工量子系统中的内禀哈密顿量或者通过调控使有效模型成为目标哈密顿量. 数字化模拟主要是通过量子逻辑门来构造目标模型的哈密顿量或者么正演化矩阵, 从而达到模拟目标系统的目的. 在量子模拟当中, 通过设计适当的量子算法, 可以极大降低计算的复杂度^[59, 60, 83–85].

除了第3节介绍的理论计算方法之外, 也有一些量子模拟方法被用于研究光合作用系统中的能量传输^[59–63], 包括基于核磁共振系统的量子模拟^[59, 60]、基于超导量子电路的量子模拟^[61, 62]以及基于离子阱系统的量子模拟^[63]. 核磁共振系统、超导系统以及离子阱系统是目前常见的量子计算系统. 这些系统有各自的优点与不足, 核磁共振系统的相干时间长并且实验操作简单, 但只适合量子比特数较少的系统, 扩展性比较差; 超导系统目前实现的量子比特数最多, 但需要保持低温; 离子阱系统非常稳定, 保真度高, 但操作较缓慢. 2018年, Wang等人^[59]首次利用基于核磁共振的

量子模拟方法研究了光合作用系统中的能量传输. 同年, Potočník等人^[61]在超导系统中研究了通过环境优化的光合传能模型. Gorman等人^[63]在离子阱系统中验证了通过与欠阻尼谐振子模式耦合提高能量传输效率的机制. 2020年, 本课题组^[62]也提出了用超导量子电路研究通过光合作用复合物结构优化激子能量传输的理论方案. 2021年, 本课题组^[60]在Wang等人的基础上进一步利用基于核磁共振系统的量子模拟方法分析了系统的几何结构以及环境谱密度对能量传输的影响. 与上一节中介绍的理论方法相比, 量子模拟方法的计算复杂度较低, 相对于复杂的生物学实验更容易操控.

4.1 基于核磁共振系统的量子模拟

核磁共振系统的哈密顿量主要包含三项, 分别为

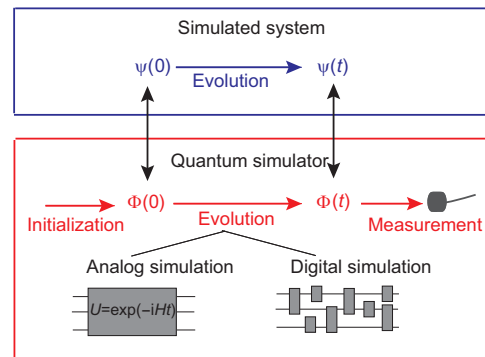


图4 (网络版彩图)量子模拟主要包含三个步骤, 分别为初态的制备、量子态随时间的演化以及量子态的测量. 根据量子态演化的不同设计, 可以将量子模拟分为类比模拟与数字化模拟. 在类比模拟中, 将量子模拟系统的时间演化设计的与被模拟系统中的相一致. 在数字模拟中, 描述系统动力学演化的传播子由一系列量子门构成. 图中水平线代表量子比特或整个量子系统的其他基本组成部分, 灰色方框表示作用于量子比特或系统其他组分的量子操作

Figure 4 (Color online) Principles of quantum simulation. The three main steps of a quantum simulator consist of preparing the input state, evolving it over a time t and carrying out measurements on the evolved state. As shown in the figure, quantum simulation can be divided into analog simulation and digital simulation according to different designs of quantum state evolution. In an analog simulator, the time evolution of the simulator is designed to match the time evolution of the simulated model. In a digital simulator, the propagator describing the dynamical evolution is constructed from a series of quantum gates. In the schematic, the horizontal lines represent qubits or other elementary constituents of the overall quantum system, and the grey boxes represent quantum operations that act on qubits or other components of the system.

系统内部哈密顿量、控制哈密顿量(射频哈密顿量)以及系统和环境相互作用项. 系统内部哈密顿量包括塞曼相互作用项、偶极-偶极直接相互作用项以及原子核通过核外电子云间接产生的相互作用项. 一般情况下对于液体样品而言, 偶极-偶极直接相互作用项可以忽略不计. 控制哈密顿量主要是为了实现更多的量子操作. 由于退相干时间长, 系统和环境相互作用项通常忽略不计. 基于核磁共振系统的量子计算, 一般需要三个步骤: 初态(赝纯态)的制备、系统在噪声作用下随时间的演化(演化算符 $U(t)$ 的实现)、末态的测量. 初态的制备方法包括空间平均法^[86-88]、时间平均法^[89]、逻辑标记法^[90]和猫态制备法^[91]等. 在核磁共振系统, 一般采取梯度上升脉冲工程算法(Gradient Ascent Pulse Engineering, GRAPE)来实现演化算符 $U(t)$ ^[84]. 系统的状态一般可以由密度算符 $\rho(t)$ 进行描述, 该密度算符满足方程^[92]

$$\dot{\rho}(t) = -i \left[H_0 + \sum_{k=1}^m u_k(t) H_k, \rho(t) \right], \quad (12)$$

其中, H_0 为系统内部哈密顿量, H_k 表示射频哈密顿量, $u(t) = (u_1(t), u_2(t), \dots, u_m(t))$ 表示射频场的脉冲振幅. GRAPE算法的目的是找到射频场的最佳脉冲振幅 $u_k(t)$, 使得系统初始密度矩阵 $\rho(0)$ 在经过 T 时间的演化之后得到的密度算符 $\rho(T)$ 与期望的目标算符 ρ 之间的保真度达到最大值. 核磁共振系统中末态的测量一般采用量子态重构的方法^[93].

光合作用系统的哈密顿量可以表示为

$$H = H_S + H_B + H_{SB}, \quad (13)$$

其中, H_S 表示系统哈密顿量, H_B 表示环境哈密顿量, H_{SB} 表示系统和环境相互作用项. 当利用核磁共振系统模拟光合作用系统的量子动力学演化时, 核磁共振系统的哈密顿量可以表示为

$$H = H_S + H_{\text{PDN}}, \quad H_{\text{PDN}} = \sum_m \beta_m(t) |m\rangle\langle m|, \quad (14)$$

其中, H_S 表示系统哈密顿量, H_{PDN} 表示噪声哈密顿量, $\beta_m(t)$ 表示随机噪声在时域上的分布. 一般情况下, 用噪声在频域上的分布(即噪声功率谱密度)来描述环境的影响^[59,60]. 关于噪声哈密顿量 H_{PDN} , 可以利用噪声注入技术来实现^[94-96]. 以横向弛豫噪声为例, 假设相位

的变化为^[94,96]

$$\beta_m(t) = \sum_{j=1}^{N_c} \alpha_z^{(m)} F(\omega_j) \omega_j \cos(\omega_j t + \phi_j^{(m)}), \quad (15)$$

其中, $\alpha_z^{(m)}$ 表示作用在 $|m\rangle$ 态上的噪声幅度, $\omega_j = j\omega_0$, ω_0 和 $N_c\omega_0$ 分别对应基频和截止频率, $F(\omega_j)$ 为调制函数. $\phi_j^{(m)}$ 表示随机数, 当不同的态 $|m\rangle$ 所对应的 $\phi_j^{(m)}$ 不同时, 对应于热库为独立热库; 当所有的态所对应的 $\phi_j^{(m)}$ 均相同时, 对应的热库为共同热库. 通过对 $\beta_m(t)$ 的二阶关联函数进行傅里叶变换, 可以得到噪声的功率谱密度为

$$\begin{aligned} S_m(\omega) &= \int_{-\infty}^{\infty} d\tau e^{-i\omega\tau} \langle \beta_m(t+\tau) \beta_m(t) \rangle \\ &= \frac{\pi(\alpha_z^{(m)})^2}{2} \sum_{j=1}^{N_c} [\omega_j F(\omega_j)]^2 [\delta(\omega - \omega_j) + \delta(\omega + \omega_j)]. \end{aligned} \quad (16)$$

一般情况下, 假设噪声的功率谱密度 $S_m(\omega)$ 与光合作用的谱密度函数形式相同, 然后可以求出其对应的调制函数 $F(\omega_j)$, 进而可以得出噪声在时域上的分布 $\beta_m(t)$. 得到 $\beta_m(t)$ 之后, 便可以得到噪声哈密顿量 H_{PDN} .

对于图1(a)中所示的线性四聚体模型而言, 其动力学演化过程主要包含4个单激子态, 分别可以表示为 $|1\rangle = |e_1g_2g_3g_4\rangle$, $|2\rangle = |g_1e_2g_3g_4\rangle$, $|3\rangle = |g_1g_2e_3g_4\rangle$ 和 $|4\rangle = |g_1g_2g_3e_4\rangle$, 其中 $|e_j\rangle$ 和 $|g_j\rangle$ 分别指第 j 个叶绿体处于激发态和基态. 通过简单的映射, $|1\rangle = |00\rangle$, $|2\rangle = |10\rangle$, $|3\rangle = |01\rangle$, $|4\rangle = |11\rangle$, 便可以利用两比特系统来模拟四聚体模型的量子动力学演化, 如图1(b)中所示, 分别选择H与 ^{13}C 作为两个量子比特. 在核磁共振系统中进行量子模拟时, 首先制备具有相同的初始状态的系综, 系综中的样本受不同的噪声哈密顿量的影响. 通过对系综求平均, 可以模拟量子开放系统的密度矩阵随时间的演化^[59,60]. 具体进行量子模拟时, 可以分为三个步骤: (1) 制备初态; (2) 利用GRAPE算法模拟某一个随机哈密顿量的幺正演化; (3) 进行量子测量, 并得到系综平均的结果. 在实验条件完美或者实验误差很小的情况下, 实验将会重现级联运动方程运算得到的结果^[41].

2018年, Wang等人^[59]利用量子模拟方法, 以线性四聚体模型为例(如图1(a)所示), 研究了其激子能量传输, 其中考虑环境谱密度为德拜-洛伦兹谱, 如图5所示

为实验测量得到的结果. 从图5(b)中可以看出, 短时间范围内实验测量结果与级联运动方程计算得到的结果符合得很好. 图5(a)中量子模拟与级联运动方程之间存在一定差别, 除了实验误差之外, 该差别还与系综数有很大的关系. 在光合作用系统中, 一般借助环境谱密度来描述环境的影响; 而在核磁共振系统中, 用噪声功率谱密度来描述噪声的作用. 当计算环境谱密度时, 会进行时间平均, 而计算噪声功率谱密度时会进行系综平均. 为了使光合作用系统以及核磁共振系统中对环境影响的描述具有等价性, 需要满足系综平均等于时间平均条件, 而这一假设只有当系综样本数趋于无穷时才成立. 图5(a)中所取系综样本数较小(150), 而较小的系综样本数也会导致实验测量结果与级联运动方程计算结果之间存在一定的差别. 当继续增大系综样本数时, 量子模拟的结果与级联运动方程计算的结果符合得越来越好, 如图6所示. 在实验误差较小的情况下, GRAPE算法得到的结果基本代表实验测量得到的

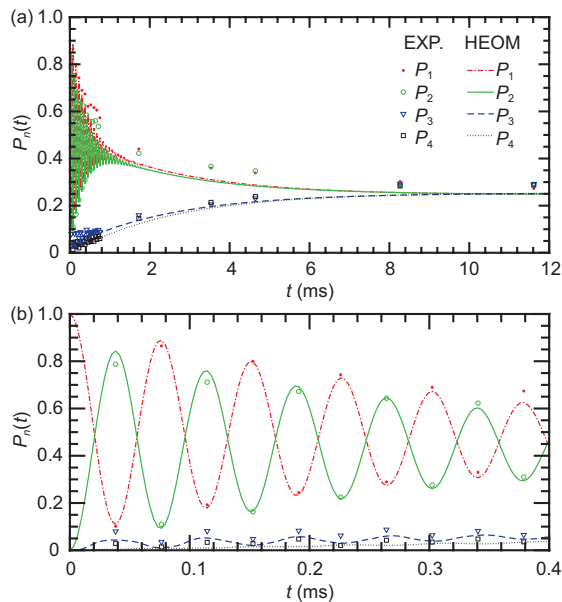


图 5 (网络版彩图) $H_S + H_{PDN}$ 控制下的能量传输的量子模拟, 取系综数为150. (a) 长时间范围内的量子动力学; (b) 短时间范围内的量子动力学. 符号表示实验测量数据, 曲线表示利用级联运动方程计算得到的结果. 该图引用自文献[59]

Figure 5 (Color online) Quantum simulation of the energy transfer governed by $H_S + H_{PDN}$ for $N = 150$ random realizations. (a) Long-time quantum dynamics; (b) short-time quantum dynamics. The symbols show the experimental data, and the curves are obtained from the numerical simulation using the HEOM. The figure is quoted from ref. [59].

结果. 三幅图中除了系综样本数不同之外, 其他的参数均保持一致. 通过对比三幅图可以发现, 系综样本数越大, 量子模拟的结果与级联运动方程的结果越接近.

前面已经提到, Zhang等人[60]最近在Wang等人研究的基础上, 进一步利用量子模拟方法研究了系统的几何结构以及环境谱密度对能量传输的影响, 如图3所示. 这里用GRAPE模拟的结果近似表示核磁共振实验操作得到的结果. 从图3中可以看到, 随机哈密顿量模拟以及GRAPE算法得到的结果均与级联运动方程得到的结果符合得很好, 由此证明了量子模拟方法的有效性. 由于核磁共振工作在微波频段, 而光合作用是可见光频段, 在我们基于核磁共振系统的量子模拟中, 所取能量参数的量级相较于光合作用系统缩小了 3×10^9 倍, 即时间变大了 3×10^9 倍. 在最近的工作中, 除了利用量子模拟方法分析了四聚体模型中的激

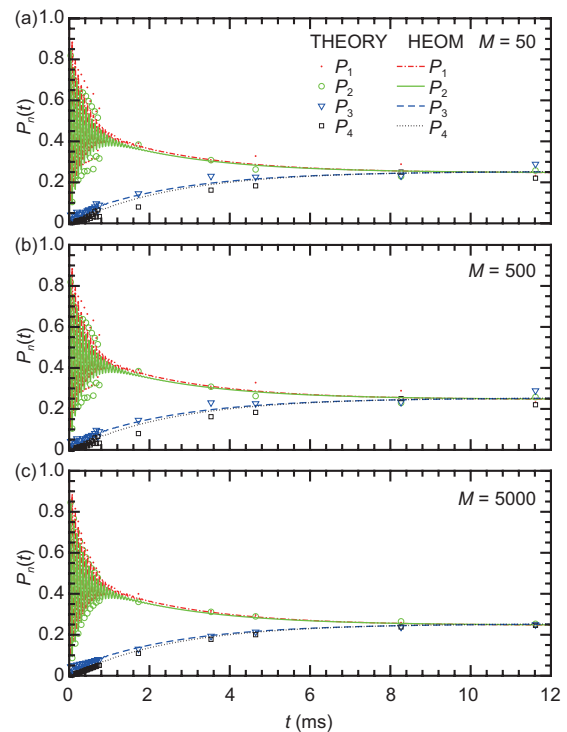


图 6 (网络版彩图)系综样本数对量子模拟结果的影响. 系综样本数(a) $M = 50$; (b) $M = 500$; (c) $M = 5000$. 符号表示利用量子模拟方法理论计算得到的结果, 曲线表示利用级联运动方程计算得到的结果. 该图引用自文献[59]

Figure 6 (Color online) Effect of the ensemble size on the simulations. The symbols show the theoretical results and the curves show the HEOM results. The numbers of realizations in each ensemble are $M = 50$ (a), $M = 500$ (b), and $M = 5000$ (c). The figure is quoted from ref. [59].

子能量传输之外, 进一步以文献[97]中所示的光系统 II 中的化学反应中心为模型(如图7所示), 分析其电荷转移过程. 从图7可以看到, 该模型包含8个能级. 通过映射, 可以利用三比特系统来模拟该8能级系统的量子动力学演化. 图8为我们的计算结果. 其中实线表示级联运动方程计算结果, 虚线为在随机哈密顿量作用下系综演化得到的结果, 符号表示GRAPE算法计算结果. 从图中可以看出, 量子模拟方法与级联运动方程计算结果符合得很好, 由此证明了我们使用的量子模拟方法适用于任意量子比特数的系统.

在基于核磁共振的量子模拟方法当中, 一个 N 能级的系统可以用 $\log_2 N$ 个量子比特进行量子模拟, 并且可以利用GRAPE量子调控算法的计算复杂度来表征该量子模拟方法的计算复杂度. 在利用GRAPE量子调控算法进行量子模拟时, 每一步的迭代中需要 $(4M \log_2 N + 1)N^2$ 次测量来估计保真度和保真度相对脉冲振幅的导数[98], M 表示GRAPE量子调控算法中要分割的脉冲序列的个数, 该迭代次数与能级数之间满足多项式关系[60,98], 即基于核磁共振的量子模拟方法的计算复杂度与系统的能级数呈多项式关系. 与级联运动方程相比, 该量子模拟方法的计算复杂度远低于级联运动方程的计算复杂度. 因此, 高效性是基于核磁共振系统的量子模拟方法的明显优势之一.

4.2 基于超导系统的量子模拟

超导量子电路是指由超导量子比特、读取腔以及各种操控线等共同构成的一种量子芯片, 其主要工作在低温环境下. 超导量子芯片中的超导量子比特是基于约瑟夫森结构造的人工二能级(或多能级)系统. 约瑟夫森结是一种非线性超导器件, 其由两层超导体中间夹一层绝缘体的三明治结构组成. 在超导量子电路

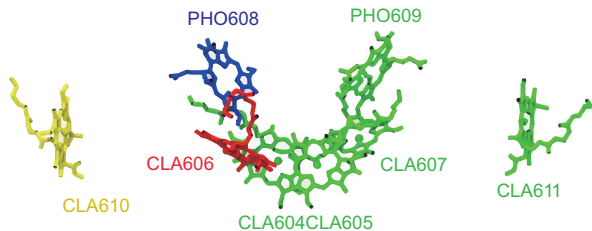


图7 (网络版彩图)光系统 II 的化学反应中心. 该图参考自文献[97]

Figure 7 (Color online) The photosystem II reaction center. This figure is from ref. [97].

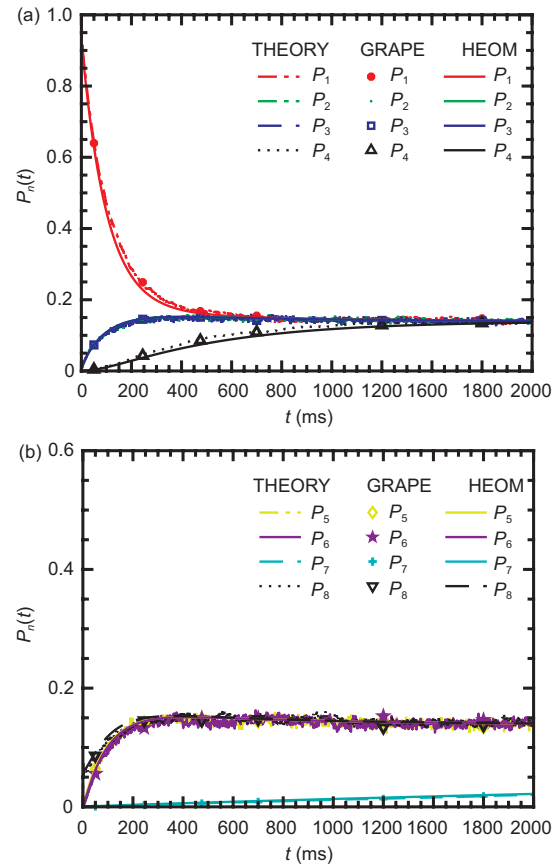


图8 (网络版彩图)用HEOM (实线)、GRAPE (符号)和随机哈密顿量系综演化(虚线)模拟八能级系统的电荷转移量子动力学. GRAPE算法与随机哈密顿量系综演化中的系综数均为600. (a) 对应于能级1-4; (b) 对应于能级5-8. 在所有模拟中, 取参数为 $\gamma_{\text{NMR}} = 2\pi \times 200$ Hz, $\lambda_{\text{NMR}} = 2\pi \times 0.5$ Hz. 该图来自文献[60]. 经文献[60]许可复制, Copyright©2021, Higher Education Press

Figure 8 (Color online) Simulations of the charge transfer quantum dynamics in a three-qubit system by the HEOM (curves), GRAPE (symbols) and random ensemble (broken curves). The last two are averaged over 600 random realizations. (a) Corresponding to energy levels 1-4; (b) corresponding to energy levels 5-8. In all simulations, we take $\gamma_{\text{NMR}} = 2\pi \times 200$ Hz and $\lambda_{\text{NMR}} = 2\pi \times 0.5$ Hz. This figure is from ref. [60]. Reproduced with the permission of ref. [60], Copyright©2021, Higher Education Press.

中, 通过将微波施加在各种操控线上可以实现对超导量子比特的调控, 而微波信号可以通过任意波形发生器进行编码. 另外, 在超导量子电路中, 一般通过谐振腔来读取量子比特的态, 该腔称为读取腔. 超导量子比特之间可以通过电容、电感以及谐振腔耦合起来. 通过人为设计电路, 可以将超导量子比特大规模集成在一块芯片上. 多超导量子比特还可以封装成不同的拓

扑结构^[99]. 因此, 超导量子电路具备拓展性好的优势. 除此之外, 超导量子电路的相干时间长、操控灵活且精度高^[100], 因此超导系统是执行量子多体模拟实验的良好平台之一.

2018年, Potočnik等人^[61]利用超导量子电路进行模拟, 进而分析了环境对光合作用复合物中能量传输的影响. 以简化的光合作用复合物为模型, Potočnik等人首先证明了, 当缺少环境噪声时, 不存在能量从捕光天线转移到化学反应中心, 如文献^[61]中图2(a)和(c)所示. 除此之外, 他们分析了输入噪声分别为白噪声和洛伦兹型环境噪声以及在相干激发和非相干激发条件下, 能量传输呈现出来的特征, 如文献^[61]中的图4所示. 首先, 通过施加白噪声, 他们证明了量子相干效应和经典退相位之间的相互作用可以提高激子传输. 如文献^[61]中图4(a)所示, 传输效率首先从0增加到最大值30%, 随后随着纯退相位速率的增加会出现缓慢减小, 这是噪声辅助能量传输中的典型特征. 传输效率在达到最大值后的减小主要是由于噪声诱导的布居局域化, 或称之为量子芝诺效应^[9-12, 101-103]. 通过施加具有洛伦兹型功率谱密度的环境噪声, 他们同样得到了噪声辅助能量传输中的典型特征, 如文献^[61]中图4(b)所示. 显然, 施加洛伦兹型环境噪声下得到的捕获功率 P_4 相当于施加白噪声情况下得到的捕获功率 P_4 的两倍, 因此得到的最大传输效率明显更大, 为58%. 此外, 在洛伦兹型环境噪声的作用下, 最大效率所对应的量子比特和环境之间的耦合常数与量子比特之间的耦合强度相匹配. 通过分析洛伦兹型环境噪声, Potočnik等人证明了, 当环境噪声结构匹配系统内部能量差时, 确实可以提高能量传输的效率. 对于非相干激发而言, Potočnik等人利用非相干微波辐射激发量子比特系统, 以此来模拟生物色素蛋白复合物在太阳光作用下的激发. 在实验中, 他们设计了较宽的非相干微波辐射, 该辐射范围覆盖了所有量子比特的跃迁频率. 如文献^[61]中图4(c)所示, 非相干激发下, 输入噪声为白噪声时测量得到的结果. 图中测量得到的最佳效率为38%, 与相干激发下且输入噪声为白噪声时测得的效率相当. 通过对非相干激发亮态的情况进行分析, Potočnik等人^[61]得出了结论, 由于展宽的亮态光谱和非相干辐射光谱之间的持续重叠, 非相干激发下光子的吸收不像相干激发那样受到环境退相位的强烈影响.

最近, 我们课题组^[62]也在超导量子电路中模拟了光合作用系统中的激子能量传输. 图9(b)为本文所研究的线性模型, 由四个叶绿素分子 S_1 与 S_2 以及 S_3 与 S_4 组成, 与图1(a)中的模型相同. S_1 与 S_2 形成施主对, S_3 与 S_4 形成受主对. 固定 S_1 与 S_4 之间的距离为 R , S_1 与 S_2 以及 S_3 与 S_4 之间的距离为 r , 通过改变 r 来优化几何结构. 图9(a)为模拟(b)图所使用的超导量子电路示意图. 超导量子电路中包含两个谐振腔 $R_{a,b}$ 以及四个超导电子比特 $Q_{1,2,3,4}$, 这四个电子比特对应图9(b)中的四个叶绿素分子. 两个谐振腔之间通过电容耦合, 电子比特 $Q_{1,2}$ 和 $Q_{3,4}$ 分别与谐振腔 R_a 和 R_b 通过电容耦合. 图9(c)为四个量子比特对应的能级图, 从图中可以看到, 之所以将 Q_1 与 Q_2 视作施主, 是因为它们的能量高于 Q_3 和 Q_4 . 尽管图9(a)中量子比特之间没有直接的相互作用, 但是它们通过同时耦合到谐振腔的共同模式来诱导有效耦合^[104, 105]. 在光合作用中, 色素分子之间的耦合依赖于它们之间的相对距离以及电偶极矩的方向, 所以量子比特之间的有效耦合大小可以反映光合作用复合物中的几何结构特征. 在超导量子电路中, 通过调节量子比特与谐振腔之间的耦合以及两个谐振腔之间的耦合, 可以改变量子比特之间的有效耦合强度, 进而可以分析几何结构对于系统中激子能量传输的影响. 在模拟中, 取谐振腔的频率与量子比特的频率满足大失谐条件, 目的是避免谐振腔的激发.

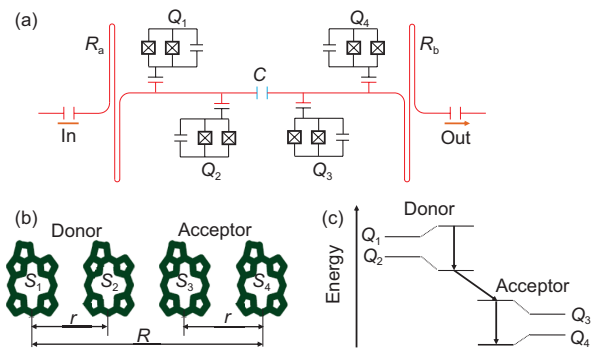


图9 (网络版彩图) (a)模拟光合作用能量传输的超导量子电路示意图; (b)线性光合作用系统模型; (c)四个超导量子比特对应的能级图. 经文献^[62]许可复制, Copyright©2020 John Wiley & Sons Ltd

Figure 9 (Color online) (a) Schematic diagram of the superconducting circuit for simulating photosynthetic energy transfer; (b) a linear photosynthetic system; (c) energy configuration of the four qubits for energy transfer. Adapted with permission from ref. ^[62], Copyright©2020 John Wiley & Sons Ltd.

如图10所示, 通过利用超导量子电路进行模拟, 本文得到四个量子比特的布居数随时间的演化. 其中, 图10(a)表示系统处于等间距几何结构, 图10(b)和(c)分别对应适度团簇化和过度团簇化的几何结构. 在计算中, 考虑初始时刻系统的状态为 $|1\rangle = |e\rangle_1|g\rangle_2|g\rangle_3|g\rangle_4|0_a0_b\rangle$, 即初始时刻只有量子比特 Q_1 处于激发态, $|n_a n_b\rangle$ 表示谐振腔 $R_{a,b}$ 的光子数态. 对比(a)–(c)三幅图可以发现, 当系统的几何结构为适度团簇化时能量传输得最快, 这一结论与文献[60, 69]中的结论一致.

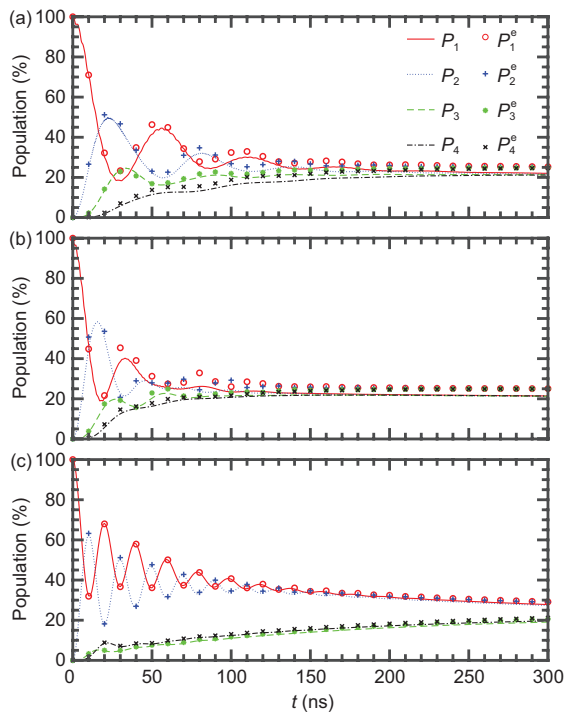


图 10 (网络版彩图) 曲线(符号)表示在三种不同的几何结构下, 四个量子比特的单激发态的布居数在哈密顿量 H_1 (H_{eff})的作用下随时间的变化. (a) 等间距结构, $J_{12} = J_{34} \approx J_{23}$, $r \approx R/3$; (b) 适度团簇化的结构, $J_{12} = J_{34} = 1.62J_{23}$, $r < R/3$; (c) 过度团簇化的结构, $J_{12} = J_{34} = 3.11J_{23}$, $r \ll R/3$. P_1 (P_1^e), P_2 (P_2^e), P_3 (P_3^e)和 P_4 (P_4^e)分别表示四个量子比特上激发态的布居数. 该图来自文献[62]. 经文献[62]许可复制, Copyright©2020 John Wiley & Sons Ltd

Figure 10 (Color online) The curves (symbol) show the propagation of the populations of excitation on each of the four qubits by H_1 (H_{eff}) for three different geometries. (a) Equally spaced geometry with $J_{12} = J_{34} \approx J_{23}$ and $r \approx R/3$; (b) moderately clustered geometry with $J_{12} = J_{34} = 1.62J_{23}$ and $r < R/3$; (c) overclustered geometry with $J_{12} = J_{34} = 3.11J_{23}$, $r \ll R/3$. P_1 (P_1^e), P_2 (P_2^e), P_3 (P_3^e) and P_4 (P_4^e) represent the populations of excitation on each of the four qubits, respectively. This figure is from ref. [62]. Adapted with permission from ref. [62], Copyright©2020 John Wiley & Sons Ltd.

超导量子电路除了可以模拟光合作用系统中的激子能量传输之外, 在其他方面也取得了很大的发展. 例如, 利用超导电路可以制备量子多体纠缠[106–108]、演示各种量子算法[109, 110]和模拟量子多体物理的量子动力学[111–113]等.

4.3 基于离子阱系统的量子模拟

由于离子阱系统具有易被精确操控和测量等优势, 常被用于进行量子模拟演示[63, 114–116]. 目前基于离子阱系统的类比模拟和数字化模拟均得到了实现[116–118]. 离子阱量子模拟器主要基于编码在离子中的量子比特, 通过激光脉冲或微波射频可以调控和设计量子比特之间的相互作用. 根据量子比特对外部场噪声的敏感性, 量子比特的相干性通常可以保持几毫秒到几秒. 利用窄带激光可以将量子比特与离子的空间运动进行耦合. 其物理基础是, 通过受激发射或吸收可以实现从光场到离子的动量转移. 离子的空间运动通过具有一定振动频率的谐振子进行描述. 在离子阱系统中, 所有的测量均通过荧光检测完成. 将量子比特其中一个能级耦合到一个短寿命态, 根据荧光观测结果完成对量子比特不同能级布居的测量. 离子振动状态可以通过使用边带跃迁将离子空间运动耦合到量子比特进行测量, 可以将有关离子运动的信息映射到随后读出的量子比特上.

目前已有实验结果表明, 光合捕光复合物中的能量传输效率在很大程度上依赖于环境谱密度函数的特性[63, 119, 120]. 在能量传输的过程中, 二维光谱中的相干振荡现象可能来源于电子自由度与色素分子、蛋白质环境的振动模式的耦合. 要理解环境对能量传输的影响, 需要处理很复杂的数学模型, 即使对于中等大小的系统, 也难以对其进行理论处理. 除了前面介绍的核磁共振以及超导量子电路系统, 科学工作者们也利用离子阱系统实现了对光合作用系统的模拟. 2018年, Gorman等人[63]利用离子阱量子模拟器分析了振动辅助的能量传输过程. Gorman等人采用了简单的模型, 如文献[63]中图1所示, 该模型包含单个施主与单个受主. 在这样一个简单的模型中, 环境由热振动组成, 它可以帮助施主与受主之间进行能量交换. Gorman等人首先分析了三种不同情况下激子传输的效率, 如文献[63]中图1(a)所示. 三种情况分别对应如下: 缺少环

境且能量失谐为0; 缺少环境且能量失谐不为0; 施主与环境之间存在耦合. 第二种情况下测量得到的传输效率相对于第一种情况会有明显的减小. 此外, 当施主与环境存在耦合时, 通过与环境声子交换能量, 激子会在施主和受主之间移动. 在量子模拟中, Gorman等人取水平方向的两个离子分别作为施主与受主, 如文献[63]中的图1(b)所示, 通过利用一束激光同时照射两个离子可以使离子之间产生强度为 J 的耦合, 再通过另一束局部的激光照射其中一个离子, 可以实现离子与环境之间的耦合, 该束局部的激光也用于控制能量失谐. Gorman等人利用文献[63]中图1(b)所示的离子阱系统分析了失谐、温度以及系统和环境之间的耦合强度对能量传输的影响, 发现当振动模式的频率与失谐匹配时激子传递到施主的概率更高.

离子阱系统不仅可作为量子系统模拟光合作用系统中能量传输, 而且还被广泛应用于模拟其他物理系统, 包括用于模拟量子自旋系统^[121]等. 除此之外, 基于离子阱系统的量子模拟并不局限于低能物理领域, 一些科学工作者提出了可以用离子阱系统模拟相对论量子粒子^[122]、霍金辐射^[123]和粒子产生^[124].

虽然一台大规模的通用量子计算机在短期内尚无法实现, 但是通过利用可控的量子系统模拟一些较复杂的系统, 进而分析该系统的动力学或系统的特性, 这对于学术界以及工业界都具有重要的价值. 量子模拟是量子计算在短期内的一个重要应用. 对于较复杂的系统, 用数值计算方法对其进行处理非常困难, 而量子模拟方法可以极大地降低计算的复杂性. 我们应当进一步推广量子模拟方法, 使其应用于更多的领域或者一些复杂的系统.

5 总结

在自然界光合作用过程中, 一般利用复杂的色素蛋白复合物构成的结构进行太阳能的捕获. 光合作用复合物中激发态能量的传输过程, 由于其在光合作用过程中的重要性, 引起了化学、物理学和材料学等领域专家的广泛研究兴趣. 目前已经证明, 光合作用复合物中激子能量传输的量子效率接近1^[16,18]. 因此, 了解光合作用复合物的高效激子能量传输的机制, 可以为高效人工太阳能捕获装置的设计以及性能改进等提供有价值的见解. 目前, 被我们普遍接受的认知是, 在宏观尺度上, 量子相干现象会受环境的影响从而被抑

制. 对于光合作用系统而言, 在接近真实环境的条件下, 能够在光合作用复合物中观察到长时间的量子相干现象^[19]. 这一重要的发现, 激励了很多科学工作者去进一步探索光合作用系统中的量子相干效应. 许多研究已经证明量子相干效应在高效的激子能量传输过程中发挥着重要的作用. 除此之外, 很多研究也尝试利用量子相干效应来提高激子能量传输效率. 例如, 通过适当地改变光合系统的几何结构或者环境谱密度的参数, 使参与能量传输的色素分子之间的相干振荡更加强烈, 从而可以使能量传输更快^[60,69,70].

光合作用系统本质上属于量子开放系统, 一般要用量子耗散动力学方法研究其系统的量子动力学. 目前, 已有多种量子耗散动力学方法被提出, 根据是否可以描述系统密度矩阵的非对角项, 可以将这些理论概括为两大类, 即相干理论与非相干理论. 这些理论具有各自不同的适用范围. 在这些理论中, 虽然有一些非微扰的理论方法可以精确描述系统的量子动力学, 如级联运动方程等, 但是这些理论方法具有较高的计算复杂度. 最近, 我们课题组^[59,60]理论提出并实验证明了一种量子模拟方法, 用于分析光合作用复合物中的激子能量传输, 目前该量子模拟方法仅在核磁共振系统中进行了实验演示, 但相关原理应该同样适用于其他物理系统, 如超导系统与离子阱系统. 本文的量子模拟方法与传统的级联运动方程等相比, 在计算时间以及效率上具有很大的优势. 最近, 我们课题组^[83,125]还提出, 可以把量子模拟方法应用于检验量子精密测量方案的有效性, 并可以应用于研究量子开放系统的非马尔可夫性. 对于级联运动方程而言, 其计算复杂度与系统的能级数以及环境关联函数中的指数项数呈指数级关系, 而本文的量子模拟方法与系统的能级数呈多项式关系, 并且计算复杂度不受环境的影响. 除了基于核磁共振的量子模拟方法之外, 也有研究提出了基于超导量子电路以及离子阱系统的量子模拟方法. 这些量子模拟方法可以处理一些理论计算方法无法处理的情况, 因此对于推动光合作用的研究进程具有重要的意义. 目前, 我们主要针对光合作用复合物中捕光色素分子之间的激子能量传输展开较为深入的研究. 对于光合作用系统这样复杂的系统而言, 仍存在很多方面值得进一步去展开研究, 如化学反应中心的电荷转移过程. 随着研究的深入, 目前被提出的量子模拟方法也有机会继续应用到后续的研究当中.

参考文献

- 1 Schrödinger E. What's Life. Cambridge: Cambridge University Press, 1944
- 2 Lambert N, Chen Y N, Cheng Y C, et al. Quantum biology. *Nat Phys*, 2013, 9: 10–18
- 3 Cao J, Cogdell R J, Coker D F, et al. Quantum biology revisited. *Sci Adv*, 2020, 6: eaaz4888
- 4 Ritz T, Adem S, Schulten K. A model for photoreceptor-based magnetoreception in birds. *Biophys J*, 2000, 78: 707–718
- 5 Maeda K, Henbest K B, Cintolesi F, et al. Chemical compass model of avian magnetoreception. *Nature*, 2008, 453: 387–390
- 6 Yang L P, Ai Q, Sun C P. Generalized Holstein model for spin-dependent electron-transfer reactions. *Phys Rev A*, 2012, 85: 032707
- 7 Kominis I K. Quantum Zeno effect explains magnetic-sensitive radical-ion-pair reactions. *Phys Rev E*, 2009, 80: 56115
- 8 Cai J, Plenio M B. Chemical compass model for avian magnetoreception as a quantum coherent device. *Phys Rev Lett*, 2013, 111: 230503
- 9 Ai Q, Li Y, Zheng H, et al. Quantum anti-Zeno effect without rotating wave approximation. *Phys Rev A*, 2010, 81: 042116
- 10 Ai Q, Xu D, Yi S, et al. Quantum anti-Zeno effect without wave function reduction. *Sci Rep*, 2013, 3: 1752
- 11 Harrington P M, Monroe J T, Murch K W. Quantum Zeno effects from measurement controlled qubit-bath interactions. *Phys Rev Lett*, 2017, 118: 240401
- 12 Zhang P, Ai Q, Li Y, et al. Dynamics of quantum Zeno and anti-Zeno effects in an open system. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2014, 57: 194–207
- 13 Ritz T, Thalau P, Phillips J B, et al. Resonance effects indicate a radical-pair mechanism for avian magnetic compass. *Nature*, 2004, 429: 177–180
- 14 Cai C Y, Ai Q, Quan H T, et al. Sensitive chemical compass assisted by quantum criticality. *Phys Rev A*, 2012, 85: 022315
- 15 Wu J Y, Hu X Y, Zhu H Y, et al. Multi-radical Lipkin-Meshkov-Glick model for avian navigation. arXiv: 2203.01805
- 16 Blankenship R E. Molecular Mechanism of Photosynthesis. Oxford-Malden: Blackwell Science, 2002
- 17 Fleming G R, van Grondelle R. The primary steps of photosynthesis. *Phys Today*, 1994, 47: 48–55
- 18 Blankenship R E, Tiede D M, Barber J, et al. Comparing photosynthetic and photovoltaic efficiencies and recognizing the potential for improvement. *Science*, 2011, 332: 805–809
- 19 Engel G S, Calhoun T R, Read E L, et al. Evidence for wavelike energy transfer through quantum coherence in photosynthetic systems. *Nature*, 2007, 446: 782–786
- 20 Collini E, Wong C Y, Wilk K E, et al. Coherently wired light-harvesting in photosynthetic marine algae at ambient temperature. *Nature*, 2010, 463: 644–647
- 21 Panitchayangkoon G, Hayes D, Fransted K A, et al. Long-lived quantum coherence in photosynthetic complexes at physiological temperature. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2010, 107: 12766–12770
- 22 Tao M J, Ai Q, Deng F G, et al. Proposal for probing energy transfer pathway by single-molecule pump-dump experiment. *Sci Rep*, 2016, 6: 27535
- 23 Zhang N N, Li S J, Yan H M, et al. The phase compensation of the generating polarization entangled photon pairs (in Chinese). *Acta Sin Quantum Opt*, 2017, 23: 222–227 [张娜娜, 李淑静, 闫红梅, 等. 偏振纠缠光子对产生中的相位补偿. *量子光学学报*, 2017, 23: 222–227]
- 24 Zhang N N, Li S J, Yan H M, et al. Effect of imperfect experimental condition on generation of Schrödinger cat state (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2018, 67: 234203 [张娜娜, 李淑静, 闫红梅, 等. 实验条件不完美对薛定谔猫态制备的影响. *物理学报*, 2018, 67: 234203]
- 25 Li S J, Zhang N N, Yan H M, et al. Generation and quantum state reconstruction of a squeezed vacuum light field resonant on the rubidium D1 line (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2018, 67: 094204 [李淑静, 张娜娜, 闫红梅, 等. 铷原子D1线真空压缩光场的产生及态重构. *物理学报*, 2018, 67: 094204]
- 26 Guo P L, Gao C Y, Li T, et al. Quantum error rejection for faithful quantum communication over noise channels. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2019, 62: 110301
- 27 Hu M-L, Fan H. Quantum coherence of multiqubit states in correlated noisy channels. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2020, 63: 230322
- 28 Zhang L M, Gao T, Yan F L. Transformations of multilevel coherent states under coherence-preserving operations. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2021, 64: 260312
- 29 Jin Z-X, Yang L-M, Fei S-M, et al. Maximum relative entropy of coherence for quantum channels. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2021, 64: 280311
- 30 Förster T. Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz. *Ann Phys*, 1948, 437: 55–75
- 31 Chenu A, Scholes G D. Coherence in energy transfer and photosynthesis. *Annu Rev Phys Chem*, 2015, 66: 69–96
- 32 Fassioli F, Dinshaw R, Arpin P C, et al. Photosynthetic light harvesting: Excitons and coherence. *J R Soc Interface*, 2014, 11: 20130901

- 33 Tiwari V, Peters W K, Jonas D M. Electronic resonance with anticorrelated pigment vibrations drives photosynthetic energy transfer outside the adiabatic framework. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2013, 110: 1203–1208
- 34 Butkus V, Zigmantas D, Abramavicius D, et al. Distinctive character of electronic and vibrational coherences in disordered molecular aggregates. *Chem Phys Lett*, 2013, 587: 93–98
- 35 Plenio M B, Almeida J, Huelga S F. Origin of long-lived oscillations in 2D-spectra of a quantum vibronic model: Electronic versus vibrational coherence. *J Chem Phys*, 2013, 139: 235102
- 36 de A. Camargo F V, Grimmelsmann L, Anderson H L, et al. Resolving vibrational from electronic coherences in two-dimensional electronic spectroscopy: The role of the laser spectrum. *Phys Rev Lett*, 2017, 118: 033001
- 37 Fuller F D, Pan J, Gelzinis A, et al. Vibronic coherence in oxygenic photosynthesis. *Nat Chem*, 2014, 6: 706–711
- 38 Halpin A, Johnson P J M, Tempelaar R, et al. Two-dimensional spectroscopy of a molecular dimer unveils the effects of vibronic coupling on exciton coherences. *Nat Chem*, 2014, 6: 196–201
- 39 Romero E, Augulis R, Novoderezhkin V I, et al. Quantum coherence in photosynthesis for efficient solar-energy conversion. *Nat Phys*, 2014, 10: 676–682
- 40 Dean J C, Mirkovic T, Toa Z S D, et al. Vibronic enhancement of algae light harvesting. *Chem*, 2016, 1: 858–872
- 41 Zhang N N. Quantum theory and quantum simulation method for describing energy transfer in photosynthetic systems (in Chinese). Dissertation for Doctoral Degree. Beijing: Beijing Normal University, 2021 [张娜娜. 描述光合作用系统中能量传输的量子理论及其量子模拟方法. 博士学位论文. 北京: 北京师范大学, 2021]
- 42 Ishizaki A, Fleming G R. Theoretical examination of quantum coherence in a photosynthetic system at physiological temperature. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2009, 106: 17255–17260
- 43 Mohseni M, Rebentrost P, Lloyd S, et al. Environment-assisted quantum walks in photosynthetic energy transfer. *J Chem Phys*, 2008, 129: 174106
- 44 Chin A W, Datta A, Caruso F, et al. Noise-assisted energy transfer in quantum networks and light-harvesting complexes. *New J Phys*, 2010, 12: 065002
- 45 Ishizaki A, Fleming G R. Quantum coherence in photosynthetic light harvesting. *Annu Rev Phys Chem*, 2012, 3: 333–361
- 46 Pachón L A, Brumer P. Computational methodologies and physical insights into electronic energy transfer in photosynthetic light-harvesting complexes. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 10094–10108
- 47 Cao J, Silbey R J. Optimization of exciton trapping in energy transfer processes. *J Phys Chem A*, 2009, 113: 13825–13838
- 48 Tao M J, Zhang N N, Wen P Y, et al. Coherent and incoherent theories for photosynthetic energy transfer. *Sci Bull*, 2020, 65: 318–328
- 49 Jang S, Newton M D, Silbey R J. Multichromophoric Förster resonance energy transfer. *Phys Rev Lett*, 2004, 92: 218301
- 50 Zhang W M, Meier T, Chernyak V, et al. Exciton-migration and three-pulse femtosecond optical spectroscopies of photosynthetic antenna complexes. *J Chem Phys*, 1998, 108: 7763–7774
- 51 Yang M, Fleming G R. Influence of phonons on exciton transfer dynamics: Comparison of the Redfield, Förster, and modified Redfield equations. *Chem Phys*, 2002, 275: 355–372
- 52 Hwang-Fu Y H, Chen W, Cheng Y C. A coherent modified Redfield theory for excitation energy transfer in molecular aggregates. *Chem Phys*, 2015, 447: 46–53
- 53 Chang Y, Cheng Y C. On the accuracy of coherent modified Redfield theory in simulating excitation energy transfer dynamics. *J Chem Phys*, 2015, 142: 034109
- 54 Ai Q, Fan Y J, Jin B Y, et al. An efficient quantum jump method for coherent energy transfer dynamics in photosynthetic systems under the influence of laser fields. *New J Phys*, 2014, 16: 053033
- 55 Herzfeld K F. The origin of the ultrasonic absorption in liquids. II. *J Chem Phys*, 1952, 20: 288–289
- 56 Bloch F. Nuclear induction. *Phys Rev*, 1946, 70: 460
- 57 Tang Z, Ouyang X, Gong Z, et al. Extended hierarchy equation of motion for the spin-boson model. *J Chem Phys*, 2015, 143: 224112
- 58 Liu H, Zhu L, Bai S, et al. Reduced quantum dynamics with arbitrary bath spectral densities: Hierarchical equations of motion based on several different bath decomposition schemes. *J Chem Phys*, 2014, 140: 134106
- 59 Wang B X, Tao M J, Ai Q, et al. Efficient quantum simulation of photosynthetic light harvesting. *npj Quantum Inf*, 2018, 4: 52
- 60 Zhang N N, Tao M J, He W T, et al. Efficient quantum simulation of open quantum dynamics at various Hamiltonians and spectral densities. *Front Phys*, 2021, 16: 51501
- 61 Potočník A, Bargerbos A, Schröder F A Y N, et al. Studying light-harvesting models with superconducting circuits. *Nat Commun*, 2018, 9: 904
- 62 Tao M J, Hua M, Zhang N N, et al. Quantum simulation of clustered photosynthetic light harvesting in a superconducting quantum circuit.

- Quantum Eng, 2020, 2: e53
- 63 Gorman D J, Hemmerling B, Megidish E, et al. Engineering vibrationally assisted energy transfer in a trapped-ion quantum simulator. *Phys Rev X*, 2018, 8: 011038
- 64 Mostame S, Rebentrost P, Eisfeld A, et al. Quantum simulator of an open quantum system using superconducting qubits: Exciton transport in photosynthetic complexes. *New J Phys*, 2012, 14: 105013
- 65 Mostame S, Huh J, Kreisbeck C, et al. Emulation of complex open quantum systems using superconducting qubits. *Quantum Inf Process*, 2017, 16: 44
- 66 Buluta I, Nori F. Quantum simulators. *Science*, 2009, 326: 108–111
- 67 Georgescu I M, Ashhab S, Nori F. Quantum simulation. *Rev Mod Phys*, 2014, 86: 153–185
- 68 Feynman R P. Simulating physics with computers. *Int J Theor Phys*, 1982, 21: 467–488
- 69 Ai Q, Yen T C, Jin B Y, et al. Clustered geometries exploiting quantum coherence effects for efficient energy transfer in light harvesting. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4: 2577–2584
- 70 Rey M D, Chin A W, Huelga S F, et al. Exploiting structured environments for efficient energy transfer: The phonon antenna mechanism. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4: 903–907
- 71 Cheng Y C, Fleming G R. Dynamics of light harvesting in photosynthesis. *Annu Rev Phys Chem*, 2009, 60: 241–262
- 72 Strümpfer J, Sener M, Schulten K. How quantum coherence assists photosynthetic light-harvesting. *J Phys Chem Lett*, 2012, 3: 536–542
- 73 Yang S, Xu D Z, Song Z, et al. Dimerization-assisted energy transport in light-harvesting complexes. *J Chem Phys*, 2010, 132: 234501
- 74 Xu L, Gong Z R, Tao M J, et al. Artificial light harvesting by dimerized Möbius ring. *Phys Rev E*, 2018, 97: 042124
- 75 Scholak T, Wellens T, Buchleitner A. Optimal networks for excitonic energy transport. *J Phys B-At Mol Opt Phys*, 2011, 44: 184012
- 76 Scholak T, de Melo F, Wellens T, et al. Efficient and coherent excitation transfer across disordered molecular networks. *Phys Rev E*, 2011, 83: 021912
- 77 Marin A, Doust A B, Scholes G D, et al. Flow of excitation energy in the cryptophyte light-harvesting antenna phycocyanin 645. *Biophys J*, 2011, 101: 1004–1013
- 78 Plenio M B, Huelga S F. Dephasing-assisted transport: Quantum networks and biomolecules. *New J Phys*, 2008, 10: 113019
- 79 Caruso F, Chin A W, Datta A, et al. Highly efficient energy excitation transfer in light-harvesting complexes: The fundamental role of noise-assisted transport. *J Chem Phys*, 2009, 131: 105106
- 80 Renger T, May V, Kühn O. Ultrafast excitation energy transfer dynamics in photosynthetic pigment-protein complexes. *Phys Rep*, 2001, 343: 137–254
- 81 Meier C, Tannor D J. Non-Markovian evolution of the density operator in the presence of strong laser fields. *J Chem Phys*, 1999, 111: 3365–3376
- 82 May V, Kühn O. Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems. 2nd ed. Berlin: Wiley-VCH Verlag, 2004
- 83 Chen X Y, Zhang N N, He W T, et al. Global correlation and local information flows in controllable non-Markovian open quantum dynamics. *npj Quantum Inf*, 2022, 8: 22
- 84 Khaneja N, Reiss T, Kehlet C, et al. Optimal control of coupled spin dynamics: Design of NMR pulse sequences by gradient ascent algorithms. *J Magn Reson*, 2005, 172: 296–305
- 85 Gao P, Li K, Wei S, et al. Quantum second-order optimization algorithm for general polynomials. *Sci China-Phys Mech Astron*, 2021, 64: 100311
- 86 Cory D G, Price M D, Havel T F. Nuclear magnetic resonance spectroscopy: An experimentally accessible paradigm for quantum computing. *Phys D-Nonlinear Phenomena*, 1998, 120: 82–101
- 87 Cory D G, Fahmy A F, Havel T F. Ensemble quantum computing by NMR spectroscopy. *Proc Natl Acad Sci USA*, 1997, 94: 1634–1639
- 88 Hou S Y, Sheng Y B, Feng G R, et al. Experimental optimal single qubit purification in an NMR quantum information processor. *Sci Rep*, 2014, 4: 6857
- 89 Knill E, Chuang I, Laflamme R. Effective pure states for bulk quantum computation. *Phys Rev A*, 1998, 57: 3348–3363
- 90 Vandersypen L M K, Yannoni C S, Sherwood M H, et al. Realization of logically labeled effective pure states for bulk quantum computation. *Phys Rev Lett*, 1999, 83: 3085–3088
- 91 Knill E, Laflamme R, Martinez R, et al. An algorithmic benchmark for quantum information processing. *Nature*, 2000, 404: 368–370
- 92 Ernst R R, Bodenhausen G, Wokaun A. Principles of Nuclear Magnetic Resonance in one and two Dimensions. Oxford: Clarendon Press, 1987
- 93 Lee J S. The quantum state tomography on an NMR system. *Phys Lett A*, 2002, 305: 349–353
- 94 Soare A, Ball H, Hayes D, et al. Experimental noise filtering by quantum control. *Nat Phys*, 2014, 10: 825–829
- 95 Soare A, Ball H, Hayes D, et al. Experimental bath engineering for quantitative studies of quantum control. *Phys Rev A*, 2014, 89: 042329

- 96 Zhen X L, Zhang F H, Feng G, et al. Optimal experimental dynamical decoupling of both longitudinal and transverse relaxations. *Phys Rev A*, 2016, 93: 022304
- 97 Zhang L, Silva D A, Zhang H, et al. Dynamic protein conformations preferentially drive energy transfer along the active chain of the photosystem II reaction centre. *Nat Commun*, 2014, 5: 4170
- 98 Li J, Yang X, Peng X, et al. Hybrid quantum-classical approach to quantum optimal control. *Phys Rev Lett*, 2017, 118: 150503
- 99 Arute F, Arya K, Babbush R, et al. Quantum supremacy using a programmable superconducting processor. *Nature*, 2019, 574: 505–510
- 100 Huang H L, Wu D, Fan D, et al. Superconducting quantum computing: A review. *Sci China Inf Sci*, 2020, 63: 180501
- 101 Zhang M, You L. Quantum Zeno subspace and entangled Bose-Einstein condensates. *Phys Rev Lett*, 2003, 91: 230404
- 102 Xu D Z, Ai Q, Sun C P. Dispersive-coupling-based quantum Zeno effect in a cavity-QED system. *Phys Rev A*, 2011, 83: 022107
- 103 Cao X, Ai Q, Sun C P, et al. The transition from quantum Zeno to anti-Zeno effects for a qubit in a cavity by varying the cavity frequency. *Phys Lett A*, 2012, 376: 349–357
- 104 Yang C P, Su Q P, Nori F. Entanglement generation and quantum information transfer between spatially-separated qubits in different cavities. *New J Phys*, 2013, 15: 115003
- 105 Yang C P, Su Q P, Zheng S B, et al. Entangling superconducting qubits in a multi-cavity system. *New J Phys*, 2016, 18: 013025
- 106 Barends R, Shabani A, Lamata L, et al. Digitized adiabatic quantum computing with a superconducting circuit. *Nature*, 2016, 534: 222–226
- 107 Song C, Xu K, Liu W, et al. 10-qubit entanglement and parallel logic operations with a superconducting circuit. *Phys Rev Lett*, 2017, 119: 180511
- 108 Song C, Xu K, Li H, et al. Generation of multicomponent atomic Schrödinger cat states of up to 20 qubits. *Science*, 2019, 365: 574–577
- 109 Lucero E, Barends R, Chen Y, et al. Computing prime factors with a Josephson phase qubit quantum processor. *Nat Phys*, 2012, 8: 719–723
- 110 Zheng Y, Song C, Chen M C, et al. Solving systems of linear equations with a superconducting quantum processor. *Phys Rev Lett*, 2017, 118: 210504
- 111 Yan Z, Zhang Y R, Gong M, et al. Strongly correlated quantum walks with a 12-qubit superconducting processor. *Science*, 2019, 364: 753–756
- 112 Ma R, Saxberg B, Owens C, et al. A dissipatively stabilized Mott insulator of photons. *Nature*, 2019, 566: 51–57
- 113 Ye Y, Ge Z Y, Wu Y, et al. Propagation and localization of collective excitations on a 24-qubit superconducting processor. *Phys Rev Lett*, 2019, 123: 050502
- 114 Cirac J I, Zoller P. Quantum computations with cold trapped ions. *Phys Rev Lett*, 1995, 74: 4091–4094
- 115 Häffner H, Roos C, Blatt R. Quantum computing with trapped ions. *Phys Rep*, 2008, 469: 155–203
- 116 Blatt R, Roos C F. Quantum simulations with trapped ions. *Nat Phys*, 2012, 8: 277–284
- 117 Johanning M, Varón A F, Wunderlich C. Quantum simulations with cold trapped ions. *J Phys B-At Mol Opt Phys*, 2009, 42: 154009
- 118 Lanyon B P, Hempel C, Nigg D, et al. Universal digital quantum simulation with trapped ions. *Science*, 2011, 334: 57–61
- 119 Chin A W, Prior J, Rosenbach R, et al. The role of non-equilibrium vibrational structures in electronic coherence and recoherence in pigment-protein complexes. *Nat Phys*, 2013, 9: 113–118
- 120 Irish E K, Gómez-Bombarelli R, Lovett B W. Vibration-assisted resonance in photosynthetic excitation-energy transfer. *Phys Rev A*, 2014, 90: 012510
- 121 Porras D, Cirac J I. Effective quantum spin systems with trapped ions. *Phys Rev Lett*, 2004, 92: 207901
- 122 Lamata L, León J, Schätz T, et al. Dirac equation and quantum relativistic effects in a single trapped ion. *Phys Rev Lett*, 2007, 98: 253005
- 123 Horstmann B, Reznik B, Fagnocchi S, et al. Hawking radiation from an acoustic black hole on an ion ring. *Phys Rev Lett*, 2010, 104: 250403
- 124 Schützhold R, Uhlmann M, Petersen L, et al. Analogue of cosmological particle creation in an ion trap. *Phys Rev Lett*, 2007, 99: 201301
- 125 He W T, Guang H Y, Li Z Y, et al. Quantum metrology with one auxiliary particle in a correlated bath and its quantum simulation. *Phys Rev A*, 2021, 104: 062429

Quantum coherent effects in photosynthesis and their quantum simulation

ZHANG Na-Na^{1,2†}, HE Wan-Ting^{2†*}, SUN Zong-Hao^{2†}, DENG Ru-Qiong²,
WANG Yang-Yang^{3,4} & AI Qing^{2*}

¹*School of Optoelectronic Engineering, Chongqing University of Posts and Telecommunications, Chongqing 400065, China;*

²*Department of Physics, Applied Optics Beijing Area Major Laboratory, Beijing Normal University, Beijing 100875, China;*

³*Shaanxi Engineering Research Center of Controllable Neutron Source, School of Electronic Information, Xijing University, Xi'an 710123, China;*

⁴*Shaanxi International Joint Research Center for Applied Technology of Controllable Neutron Source, School of Electronic Information, Xijing University, Xi'an 710123, China*

Many biological phenomena including avian navigation and photosynthesis manifest quantum coherent effects. In avian navigation, the weak geomagnetic field and spin-dependent chemical reactions are utilized for navigation. As one of the most important energy sources on earth, photosynthesis has always been a point of discussion for scientists. The study of energy transmission in photosynthetic systems can support the design or performance optimization of artificial light-harvesting devices. Currently, the quantum coherent effect has been observed in photosynthetic complexes, and the quantum efficiency of energy transmission in photosynthetic complexes is close to 100%. These important findings prompted many experts in different disciplines to use quantum physical methods to explore the physical mechanism behind the energy transmission in photosynthetic systems and the role of the quantum coherent effect in the exciton energy transmission in photosynthetic complexes. It has been proven that energy transfer in pigment-protein complexes is mainly in the form of coherent energy transfer. Moreover, the importance of the quantum coherent effect in energy transmission has been proven. Furthermore, several researchers have used the quantum coherent effect to improve energy transmission in photosynthetic systems and achieved some progress. For open quantum systems, such as photosynthetic systems, many theoretical methods have been proposed to analyze their quantum dynamics. These theoretical methods can be divided into two categories according to whether they can describe the diagonal term of the system density matrix, namely, coherent and incoherent theories. Moreover, the application conditions of these theoretical methods differ according to their established processes. Recently, with the progress in research, several groups have proposed several quantum simulation methods based on different quantum computing systems, including quantum simulation methods based on nuclear magnetic resonance systems, superconducting quantum circuit systems, and ion trap systems, to analyze the phenomena in photosynthetic systems. Compared with the traditional theoretical calculation methods, these quantum simulation methods have higher computational efficiency and lower computational complexity. This paper mainly reviews the progress in research on quantum coherent effects in photosynthesis and the related theoretical calculation and quantum simulation methods.

photosynthesis, avian navigation, quantum coherent effect, quantum simulation

PACS: 42.50.-p, 42.52.Kb, 82.20.-w, 82.20.Hf, 82.90.+j

doi: [10.1360/SSPMA-2021-0364](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2021-0364)