

文章编号: 1005-5630(2025)06-0081-09

DOI: 10.3969/j.issn.1005-5630.202504250075

振动强耦合的量子生物调控机制与应用前沿

袁鸣¹, 王晓伟², 路薇薇³, 赵欣敏⁴

- 赤峰学院 化学与生命科学学院, 内蒙古 赤峰 024000;
- 山东国源人类遗传资源库管理有限公司, 山东 济南 250101;
- 上海交通大学医学院附属新华医院 全科医学科, 上海 200093;
- 上海理工大学 光电信息与计算机工程学院, 上海 200093)

摘要: 振动强耦合(vibrational strong coupling, VSC)涉及分子振动与电磁波或光学腔体之间的耦合。这种耦合会导致新态的形成, 即所谓的极化激元, 它们具有独特的性质, 可用于各种应用。在过去十年中, 利用 VSC 来控制化学反应取得了显著进展。简单来说, 将反应置于光学腔体中, 使腔体能级与分子的振动能级之间形成强耦合, 进而控制反应动力学。然而, 光学腔体在无外部激发(即黑暗)状态下的作用机制对于生物反应的影响仍然是一个谜。在生物化学领域, VSC 可用于研究蛋白质和核酸等生物分子在反应过程中的振动特性, 从能量方面为生物功能提供见解, 这在药物开发和其他生物医学应用方面具有潜在意义。本文概述了 VSC 的基本原理及其在生物化学领域的潜在应用, 包括近期的进展和未来的发展方向, 重点在于实验上的困难以及在控制生物反应中实现振动强耦合的可能性。

关键词: 振动强耦合; 法布里-珀罗腔; 酶催化; 拉比分裂; 激子态
中图分类号: O 437 **文献标志码:** A

Vibrational strong coupling: frontiers in quantum biological regulatory mechanisms and applications

YUAN Ming¹, WANG Xiaowei², LU Weiwei³, ZHAO Xinmin⁴

- College of Chemistry and Life Science, Chifeng University, Chifeng 024000, China;
- Shandong Guoyuan Human Genetic Resource Bank Management Co., Ltd., Jinan 250101, China;
- Department of General Practice, Xinhua Hospital Affiliated to Shanghai Jiao Tong University School of Medicine, Shanghai 200093, China;
- School of Optical-Electrical and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Vibrational strong coupling (VSC) involves the coupling of molecular vibrations with electromagnetic radiation in the mid-infrared or terahertz region. This coupling leads to the

收稿日期: 2025-04-25

基金项目: 国家自然科学基金(32271298)

第一作者: 袁鸣(1990—), 女, 讲师, 研究方向为生物光子学。E-mail: 1185220759@qq.com

通信作者: 路薇薇(1980—), 女, 副主任医师, 研究方向为全科、中西医结合及人工智能。

E-mail: luweiwei@xinhumed.com.cn;

赵欣敏(1976—), 女, 讲师, 研究方向为生物光子学。E-mail: xmzhao@usst.edu.cn

formation of new states, known as polaritons, which have unique properties that can be exploited for various applications. Over the past decade, significant progress has been made in manipulating chemical reactions using VSC. Placing biological reactions in an optical cavity allows for the hybridization of cavity modes with the energy of biological molecules, which can control biological reactions. However, the effect of the so-called "dark states", which refer to the absence of external energy interference, on biological reactions is still a mystery. In biochemistry, VSC can be used to study the vibrational properties of biomolecules such as proteins and nucleic acids, which can provide insights into their structures and functions. Additionally, VSC can be used to manipulate and control the chemical reactions of these biomolecules, which has potential implications for drug development and other biomedical applications. This article provides an overview of VSC and its potential applications in biochemistry, including recent advances and future directions, with a focus on the experimental difficulties and potential for development of strong vibrational coupling in controlling biological reactions.

Keywords: vibrational strong coupling; Fabry–Pérot cavity; enzymatic catalysis; Rabi splitting; polariton state;

量子电动力学 (quantum electrodynamics, QED) 揭示了自发辐射 (如荧光) 与电磁场零点能之间的联系^[1]。自发辐射既是分子发射光子的过程, 也是向电磁波的某一空间模式或状态跃迁的过程, 其发射概率与这些空间模式的密度成正比^[2]。尽管这一原理难以被直观理解, 但已通过简易实验得到验证: 将单个染料分子置于镜子前方, 其荧光寿命会发生改变^[3]。通过这种方式, 若将分子放置在具有明确模式的光腔中, 例如由两个平行镜子构成的光腔, 就可以通过调节腔模共振频率来调制其自发辐射概率。当光腔的品质因数足够高时, 分子发射的光子被限制在腔内, 并能被分子相干地重新吸收和再发射, 从而形成光与物质的混合态。这被称为强耦合, 类似于 17 世纪惠更斯发现的耦合摆现象。这种光与物质的混合态可以在耦合分子的透射光谱中被观测到^[4-8]。强耦合是由光腔模式的电磁涨落所介导的。因此, 在没有外部激发的情况下, 即在黑暗环境中, 也能发生^[9-11]。

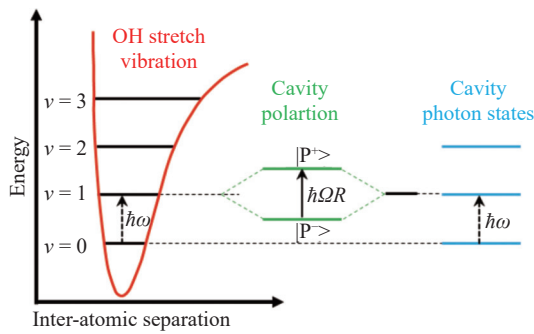
强耦合 (vibrational strong coupling, VSC) 是一种独特的现象, 由分子振动与光腔的相互作用引发, 会产生混合的极化子态^[1,12-20]。然而, 直到 2012 年, 当激子强耦合被证明可以改变螺吡喃-部花青光致异构化反应的化学态势时^[21], 强耦合这一现象才受到较多关注。它为分子和材料

的性质设计打开了一扇新的大门。在早期, 研究人员认为, 引入分子能级阶梯中的光与物质混合态或极化子态可以改变分子的性质, 进而影响它们的化学反应。然而, 对这种机理的理解仅适用于激子强耦合情况, 而在振动强耦合下的化学反应中, 许多研究人员否定了这一观点。与能量尺度可达几个电子伏特的激子强耦合不同, 分子内部的振动耦合源于原子间的振动模式和电子态, 大致在几十到几百毫电子伏特之间。由于在振动强耦合下能级的变化太小, 不足以影响化学反应的动力学, 因此到目前为止, 振动强耦合下化学反应的真正机理尚未被完全理解^[22-24]。一种理论认为, 分子与光腔之间的相互作用会导致分子振动与真空电磁场发生集体强耦合^[9]。然而, 许多研究人员支持基于非跃迁理论的动力学模型, 例如分子内振动能量再分配 (intramolecular vibrational energy redistribution, IVR)^[25-28]。

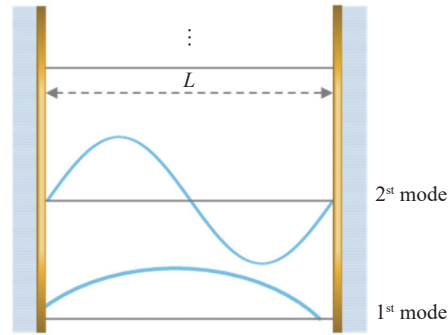
VSC 通常是指分子/材料的振动跃迁与光学腔的腔模式或特定频率的光之间的强耦合。这种耦合会导致混合态, 其既不同于纯振动模式, 也不同于纯光子 (或光学腔情况下的虚光子) 模式 (图 1(a))。即在一个共振光学腔 ($\hbar\omega_{\text{vibr}} = \hbar\omega_{\text{cavity}}$) 中, 振动的基态和第一激发态将与光学腔的模式态耦合, 产生两个新的极化激子态, P^+ 和 P^- , 从而产生拉比分裂 ($\hbar\Omega_R$) 现象。振动强

耦合还让人们在化学反应中所涉及的分子振动有了更深入的认识,并且它既能加快也能抑制化学反应活性^[4-5,7]。VSC的机制是基于光的电磁场与振动模式^[1,9,29]。当光的频率与光腔模式的频率完全匹配时(图1(b)),就会发生量子隧穿,并产生

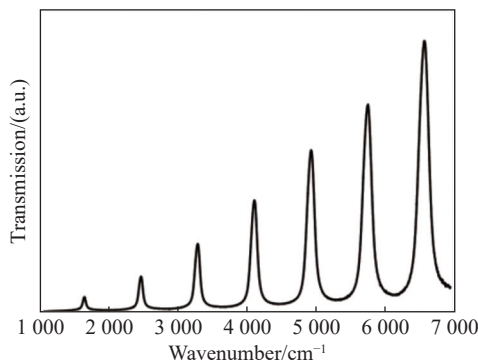
一系列光频梳(图1(c)),这是当电磁波的频率等于腔模基频的整数倍时,产生的特有现象。在光腔中,腔体电磁场仍然存在固有的波动性,即电磁涨落。电磁涨落可以提供额外的能量波动,有助于增加粒子隧穿的概率。



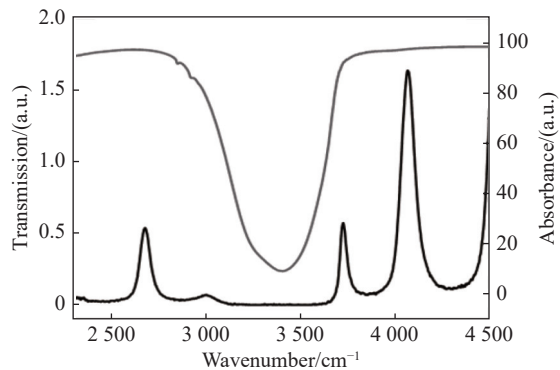
(a) 分子振动跃迁与光学腔强耦合示意图



(b) 法布里-帕罗 (FP) 腔内驻波示意图



(c) FP腔的典型 FTIR 透射谱



(d) H—O 伸缩振动在腔外的红外吸收光谱(上线)与 FP 谐振腔内的透射光谱(下线)

图 1 VSC 的原理

Fig. 1 Schematic of VSC

光与振动之间的耦合强度主要由 3 个因素决定:光的电磁场强度、振动模式的偶极矩以及分子与振动模式所在表面之间的距离。调整这些因素可实现对耦合强度的控制。在调整光腔之外,调整入射光的波长,也可以实现强耦合。实验中产生的光频梳可以通过傅里叶变换红外(Fourier transform infrared, FTIR)光谱仪测量光频梳(图1(c))。VSC所引发的分子振动对材料的性质会产生重要影响,特别是在与水分子耦合的生化系统背景下(图1(d)),VSC对分子振动的影响对材料性质具有重要意义。图1(c)和图1(d)的空腔长度均为 6.0 μm ,并采用了相同厚度的聚酯薄膜间隔,当光垂直入射时,H—O 伸缩振动在腔外的红外吸收光谱(上线)与 FP 谐振腔内的透射光谱(下线)重叠。这些效应在化学、生

物物理学与材料科学领域受到广泛研究,并在药物研发、蛋白质工程及新型材料设计等方面展现出重要的应用潜力。

经典摆交换机械能,形成了同相和反相两种新的运动模式。同样,光学谐振腔和分子跃迁可以通过实光子或虚光子交换能量,由光学模式的零点能量介导。这种耦合的强度是由拉比频率(Ω_R)决定的,当它比耗散速率慢时,系统处于弱耦合状态,此时物质的辐射特性被修改,称为 Purcell 效应^[30]。分子的自发发射特性显著依赖于其局域光学环境,这一现象最早由 Drexhage 在 1968 年通过金属-荧光分子间距实验直接证实^[3]。当能量交换比耗散通道快时,系统可以进入强耦合区,在那里形成混合光物质态。Jaynes-

Cummings 模型是描述强耦合^[31]最常用的理论。在这个模型中,物质被简化为一个与单一光学模式共振的两能级系统。分子激发态与腔模式态之间的耦合导致杂化态 P^+ 和 P^- 的形成(图 2(a))。

在 FP 腔的能量色散示意图,通过调整入射角,可使反交叉出现在法向入射($k_{//}=0$)。在不考虑耗散的情况下,单个分子的拉比分裂能由式(1)给出,耗散取决于如下几个因素

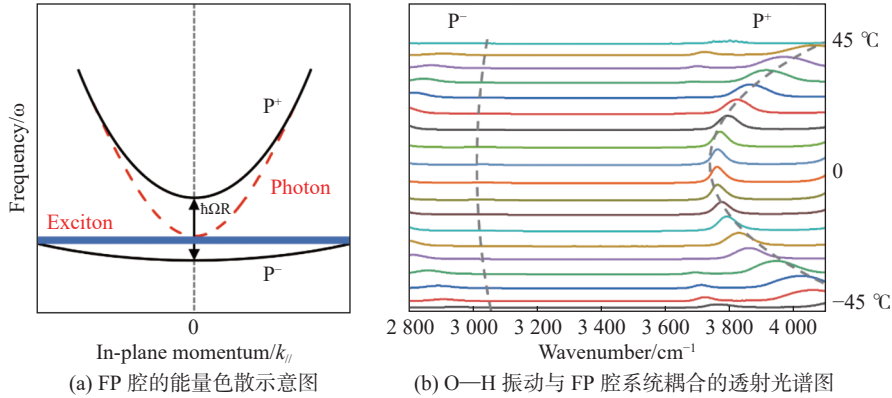


图 2 VSC 的色散示意图

Fig. 2 Energy dispersion of VSC

$$h\Omega_R = 2 \sqrt{\frac{\hbar\omega}{2\epsilon_0 V} d} \sqrt{n_{ph} + 1} \quad (1)$$

式中: $\hbar\omega, \epsilon_0, V, d, n_{ph}$ 是空腔共振或分子跃迁能、真空介电常数、模体积、分子跃迁偶极矩,以及参与耦合的光子数。

理论上, P^+ 和 P^- 之间的能量间隔为 $h\Omega_R$ (图 2(a)), 当该能量大于分子振动模式与腔模式各自的半最大值全宽度(full width at half maximum, FWHM)之和时,即可形成 VSC 态。实验表明, VSC 仅发生在法向入射时才能改变分子/材料的性质,即在色散曲线中,面内动量($k_{//}$)应等于零(图 2(a)),其原因尚不清楚^[1,14]。通过测量耦合腔系统的透射光谱(例如 O—H 振动与腔模的耦合)随红外光束入射角的变化,可以清晰地观测到拉比分裂现象(图 2(b))。图 2(b)中为 O—H 振动与 FP 腔系统耦合的透射光谱图,红外光的入射角(y 轴)与振动模式耦合后的腔模式色散现象,最小拉比分裂能量在 $\theta = 0$ 处。虚线显示极化子 P^+ 和 P^- 光谱透射峰的位置。基于耗散动力学的机制, P^- 态的寿命通常长于 P^+ 态。然而,截至目前,产生不同能级的寿命不同的机理,仍未完全阐明^[32-33]。此外,当拉比分裂能量进一步增大并接近或超过系统共振频率的一定比例时,系统可能进入超强耦合区域。协同耦合是另一种用于实现强耦合的方法。当目

标振动模式的振子强度较弱,或因活性分子在所选溶剂中的溶解度有限而难以直接达到强耦合条件时,可通过将反应物的振动模式与周围介质(如溶剂或基质)的强振动带重叠,实现间接耦合,即“协同耦合”。这一方法为调控分子的反应能级提供了新途径^[6,16-17]。在协同耦合体系中,活性溶质分子被溶解在具有强红外活性振动带的溶剂或固体基质中,这些介质的振动模式与溶质的振动发生相互作用并产生频谱重叠,从而增强整体耦合强度。

1 实验方法

FP 腔是一种光学谐振器,由两个相距几微米的平行高反射镜组成,可产生一系列谐振。FP 腔的质量通常用品质因子(Q)来表征,其定义为谐振频率与腔模 FWHM 之比,而频宽的大小直接反映了光场的约束能力及模式损耗率。为了在液相中进行 VSC 实验,通常需要制备一个液体池(见图 3):该结构通常与涂有金属反射镜的基片和间隔膜一起使用,以微调 FP 腔长。图 3 为实验室自制的 FP 腔体照片(左:侧、顶视图);侧视图示意图(中),以及相应的部件(右)。窗片的反射率约为 90%,窗片直径约为 3 cm。PMMA 的厚度约为 200 nm,金属层的厚

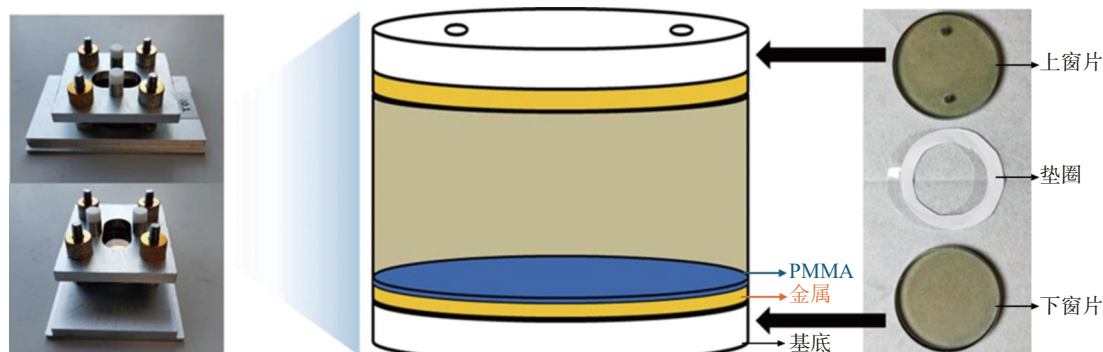


图 3 VSC 液体池结构设计

Fig. 3 FP cavity

度约为 10 nm, 基底的厚度约为 3~4 mm。垫圈厚度按照需要的波数对应调节, FP 腔的宽为 4 cm, 长为 7cm。在镜子上涂上保护层(如聚甲基丙烯酸甲酯, PMMA), 以封闭金属材料的化学反应性能。对于 VSC 实验, FP 腔的稳定性非常重要。四角的螺丝钉起重要作用, 其保证了两片基底的严格平行。但是由于腔长要保持在微米级长度, 环境温度变化或金属热膨胀引起的形变均可能显著影响腔长精度, 因此必须加以考虑。为此, 在常规实验过程中, 系统需经过至少 30 min 的平衡时间, 以确保腔体达到稳定状态。

对于化学反应研究, 使用 FTIR 光谱仪可获得分子的振动能级与 FP 腔的振动模式。实际操作时, 首先将反应液填充入 FP 腔内, 并通过调节腔长将 FP 腔调谐至目标频率/波数, 以确保腔模式与所关注的分子振动发生强耦合。这个调谐的过程可以用式(2), (3)进行测算。由于折射率是一个波长相关的函数, 故不同耦合频率的测算会受到折射率预先未知的影响而测算不准, 所以需要人工手动调整。需要注意的是, 即使在非强耦合的情况下, FP 的光频梳也会随角度变化而变化, 因此需使用自由光谱范围 F_{SR} 来校准耦合强度。

$$v_m = \frac{10^4 \times m}{2 \times n \times L} \quad (2)$$

$$L_1 = \frac{10^4}{2 \times n \times F_{SR}} \quad (3)$$

式中: L 、 m 、 n 和 v_m 分别为腔长、腔模阶数 ($m = 1, 2, 3, \dots$)、折射率和波数; F_{SR} 是指 $m = 1$ 时红外光谱中相邻两个峰之间的平均距离。 L_1

表示一阶模式的 FP 腔中两个金属表面之间的有效光学距离。当 $L = L_1$ 时, 达到了强振动耦合的最佳条件。

通常液体池的溶剂以水为主体, 水分子氢键网络在分子极化子学中展现出显著特性。二维红外光谱显示, O—H 伸缩振动呈现多峰 Rabi 分裂现象, 氢键给体与受体耦合强度存在约 20% 的不对称性。结构分析表明, 具有四面体构型水分子的能量传递效率比变形结构高出 35%, 且相干传递距离可延伸至约 2 nm (约 6 个分子间距)。这些特性与常规条件形成鲜明对比: 相干寿命从约 270 fs 提升至 800 fs (提升近 3 倍), 各向异性因子从 0.3 增至 0.8。温度依赖性实验进一步揭示, 在 294~312 K 范围内, 氢键网络重组导致活化熵从 $-171 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ 显著增至 $7.4 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ 。这些结果共同证实: 在强耦合条件下, 水分子氢键网络表现出增强的集体相干性和高效的能量传递能力^[23,26]。

2 在生物调控中的应用

酶促反应是生物化学体系的核心要素之一, 在振动强耦合条件下调控生物分子转化过程已成为当前研究的前沿热点。Thomas Ebbesen 课题组在该领域取得了突破性进展, 其开创性工作不断拓展着人们对生物体系中光-物质相互作用认知的疆界^[34-37]。

在小分子尺度上, 最近 Zhang 研究组发表了利用 VSC 操纵酶反应^[8,10,11,38,39] 和分子组装^[40] 的实验结果。例如, Gao 等^[39] 报道了极化化学

在 ATP 水解研究中的有趣应用。ATP 水解在生命过程中起着基础作用，这可以代表 VSC 对涉及水的生化反应的潜在影响(图 4(a))。图 4(a)描述了通过 FP 腔与 O-H 拉伸振动的振动强耦合，ATPase 活性位点^[39]。当与水拉伸振动发生强耦合时，表观水解速率产生了显著提高(图 4(b))，进一步证明了 VSC 作为精确调节生化反应的工具的潜力。图 4(b)中，黑色曲线代表水的透射光谱。直方图显示了 HPLC 监测的不同耦合强度下 FP 腔中 ATP 水解反应组分的百分比，颜色代表不同的组分^[39]。Bai 等^[8]在 BBRC 上发表的另一篇论文侧重于使用 FP 腔来监测折射率引起的位移，这是一种研究 VSC 对生化反应影响的有效方法(图 4(c))。图 4(c)表现了红外光谱分析蔗糖的水解动力学：通过随蔗糖水解时间的腔模式的频率迁移量来反映^[8]。但是，一

般要求反应物的浓度要达到摩尔每升的级别才会有明显的效应。蔗糖水解实验表明，当 VSC 被调谐至与 O-H 键伸缩振动共振时，反应速率发生明显改变^[8](图 4(d))。图 4(d)表现了在共振(黑色)和非共振(红色)耦合状态下，蔗糖水解反应随时间的变化^[8]。这些开创性研究充分证实了 VSC 技术在生命科学领域的巨大应用潜力，尤其为酶工程的革新发展提供了全新思路。值得注意的是，上述研究均采用水分子 O-H 伸缩振动模式的强耦合作为调控手段：1)通过构建光学微腔实现水振动模式的耦合；2)选择性调控水与酶活性位点的振动耦合；3)利用振动耦合作为探针研究酶反应机理。这种基于水分子振动调控的普适性方法，为开发新型酶催化技术提供了重要理论基础，并开辟了可行的技术路径。

在蛋白质尺度上，VSC 可显著调控酶促反

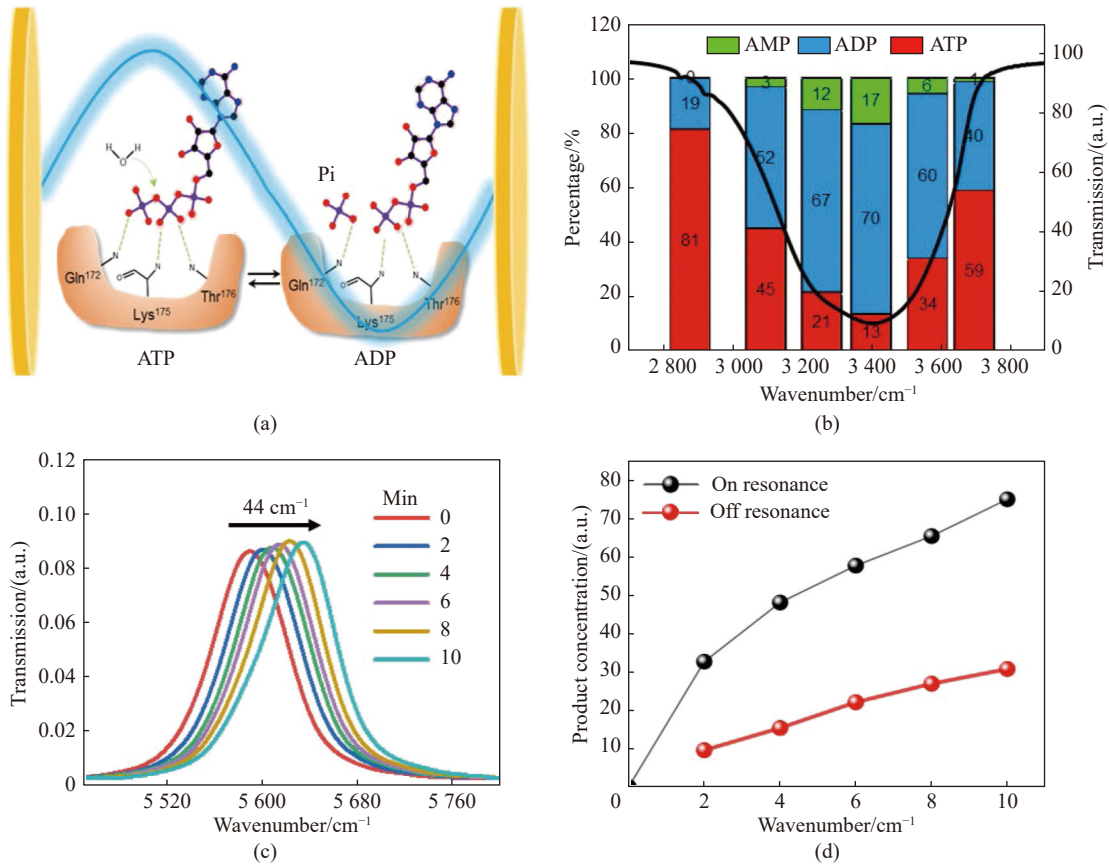


图 4 FP 腔内的典型生化反应 (a) 通过 FP 腔与 O-H 拉伸振动的振动强耦合，ATPase 活性位点^[39]；(b) 黑色曲线代表水的透射光谱。直方图显示了 HPLC 监测自不同耦合强度下 FP 腔中 ATP 水解反应组分的百分比。颜色代表不同的组分^[39]；(c) 红外光谱分析蔗糖的水解动力学：通过随蔗糖水解时间的腔模式的频率迁移量来反映^[8]；(d) 在共振(黑色)和非共振(红色)耦合状态下，蔗糖水解反应随时间的变化^[8]。

图 4 FP 腔内的典型生化反应
Fig. 4 Typical biochemical reactions in FP cavities

应动力学, 这一现象在胃蛋白酶体系中得到明确验证。如研究人员通过构建与水分子 O—H 伸缩振动或 H—O—H 弯曲振动模式共振的光学微腔, 实现了对胃蛋白酶催化活性的精准调控^[6]。他们的结果表明, 当耦合水拉伸振动时, 表观二阶速率常数($k_{\text{cat}}/k_{\text{m}}$)降低了约 4.5 倍, 而对于强耦合的弯曲振动则没有观察到影响。这种抑制效应可能源于两种机制的协同作用: 一是势能面的改变导致基态反应性发生变化, 二是分子间相互作用平衡的扰动引起酶-底物/产物结合能力的改变。George 研究团队的最新研究表明, 水分子与 α -凝乳胰蛋白酶在 VSC 条件下的协同作用可显著提升酶催化性能^[16]。该研究通过精确调控水分子的 O—H 伸缩振动与酶分子 O—H/N—H 伸缩振动的耦合强度, 成功将酶解酯类底物的催化效率提升逾 7 倍。动力学分析表明, 这一增强效应源于 VSC 对反应决速步骤——质子转移过程的协同调控机制。该工作创新性地将 VSC 技术发展为研究酶反应机理的新型光谱学手段, 充分展现了 VSC 在化学反应机制研究中的重要应用价值。

在核酸, DNA 组装过程中, Zhang 研究组中 Gu 等^[38]发现在等温酶促反应中, 通过调节水分子与 FP 腔模之间的共振耦合强度, 当腔模从 3100 cm^{-1} 变化到 3550 cm^{-1} 时, 可以调节 RPA 的效率。结果表明, 水中的 O—H 键在生物调控中起到关键作用, O—H 伸缩振动与光子结构的耦合可能是一种新的工具, 用来调节生命。此外 Zhong 等^[40]研究得到在无光条件下通过 VSC 与 FP 腔调节 DNA, 从而驱动 DNA 折纸共组装的方法。使得 DNA 折纸能够在比仅靠热条件低至少 $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的温度下精确地共组装。作为一种体外 DNA 复制方法, 这项工作可以从活化能势垒的角度阐明水在生命中的关键作用。

在细胞系统尺度上和 THz-PCR 体系中, 虽然直接将 VSC 应用于细胞层面的研究还在初步阶段, 但是基于上述发现, 可以推测 VSC 在未来可能会用于调控更复杂的细胞内过程, 比如基因表达、信号传导路径等, 甚至可能开发出新的治疗方法。不过, 具体到细胞层面的应用还需要解决许多挑战, 包括如何有效地将 VSC 效应传递到细胞内部而不干扰正常的细胞功能等。如 Li

等^[11]发现脱氧核糖核苷酸的羰基可以与 53 THz 中红外共振耦合, 可以高度透射水, 而不会对 DNA 分子造成电离损伤。据此预测: 通过太赫兹频段的振动耦合, 可能降低核酸杂交所需的能量势垒, 从而影响 DNA 复制过程。未来是否可通过设计光腔实现等效于太赫兹辐照的耦合效果, 进而实现对细胞功能的非侵入性调控, 值得深入探索。

3 挑战和展望

VSC 技术在生物体系中的应用面临多重挑战: 其一, 实验体系的高精度调控要求与体内环境复现的困难性。目前 VSC 研究需在严格控制的腔量子电动力学环境中进行, 而生物体内复杂介质对振动模式的干扰显著增加了实验难度。其二, 实验可重复性争议, 如近期两篇独立研究未能复现 VSC 改变化学反应速率的经典结论^[41-42], 提示需重新审视 VSC 作用机制的理论框架。其三, VSC 效应的多尺度解析难题——从量子尺度振动耦合到宏观生化表型间的跨尺度关联机制尚未明晰, 亟需发展融合量子力学与经典酶动力学的多物理场模型。此外, VSC 的生物安全性评估仍属空白, 其与生物大分子的长期相互作用可能引发不可预见的生物相容性伦理争议。

尽管存在挑战, VSC 在生命科学领域仍然展现出独特潜力。基础研究方面: 突破现有小分子、蛋白质、DNA 体系, 向 RNA 动态修饰、细胞膜脂质双分子层等复杂生物界面延伸, 探索振动耦合对跨膜信号转导等过程的调控机制。技术范式革新: 开发可整合显微成像的时-频分辨 VSC 探针, 实现亚细胞器尺度振动动力学的原位监测; 构建智能响应型光学腔, 实现酶活性动态调控与代谢通路的精准干预。转化医学应用: 基于 VSC 的光控药物靶向递送系统设计, 通过振动指纹识别实现病灶特异性药物激活; 发展无标记 VSC 生物传感技术, 为疾病早期诊断提供分子振动谱学新维度。

VSC 技术为揭示生物分子“暗态”能量传递机制提供了革命性工具, 其非侵入特性在药物理性设计与精准医疗领域展现出独特优势。然而, 该技术的全面应用需突破三大瓶颈: 建立标

准化实验体系以解决可重复性质疑, 发展多尺度理论模型以阐明作用机制, 完善生物安全评估框架以应对伦理挑战。未来通过交叉融合腔量子电动力学与合成生物学, 有望实现 VSC 从基础原理到生物制造的范式跃迁。

参考文献:

- [1] NAGARAJAN K, THOMAS A, EBBESEN T W. Chemistry under vibrational strong coupling[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143(41): 16877 – 16889.
- [2] DIRAC P A M. The quantum theory of the emission and absorption of radiation[J]. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1927, 114(767): 243 – 265.
- [3] DREXHAGE K H, KUHN H, SCHÄFER F P. Variation of the fluorescence decay time of a molecule in front of a mirror[J]. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 1968, 72(2): 329 – 329.
- [4] HIRAI K, TAKEDA R, HUTCHISON J A, et al. Modulation of Prins cyclization by vibrational strong coupling[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(13): 5332 – 5335.
- [5] HIRAI K, ISHIKAWA H, TAKAHASHI Y, et al. Autotuning of vibrational strong coupling for site-selective reactions[J]. *Chemistry – A European Journal*, 2022, 28(47): e202201260.
- [6] VERGAUWE R M A, THOMAS A, NAGARAJAN K, et al. Modification of enzyme activity by vibrational strong coupling of water[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(43): 15324 – 15328.
- [7] THOMAS A, LETHUILLIER-KARL L, NAGARAJAN K, et al. Tilting a ground-state reactivity landscape by vibrational strong coupling[J]. *Science*, 2019, 363(6427): 615 – 619.
- [8] BAI J Q, WANG Z X, ZHONG C J, et al. Vibrational coupling with O-H stretching increases catalytic efficiency of sucrase in Fabry-Pérot microcavity[J]. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 2023, 652: 31 – 34.
- [9] GARCIA-VIDAL F J, CIUTI C, EBBESEN T W. Manipulating matter by strong coupling to vacuum fields[J]. *Science*, 2021, 373(6551): eabd0336.
- [10] ZHANG X J, GUO J, ZHANG F. Mid-infrared photons enhance polymerase chain reaction efficiency by strong coupling with vibrational DNA molecules[J]. *ACS Photonics*, 2023, 10(3): 751 – 756.
- [11] LI N, ZHANG F. THz-PCR based on resonant coupling between middle infrared and DNA carbonyl vibrations[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(6): 8224 – 8231.
- [12] GEORGE J, SINGH J. Polaritonic chemistry: band-selective control of chemical reactions by vibrational strong coupling[J]. *ACS Catalysis*, 2023, 13(4): 2631 – 2636.
- [13] PANG Y T, THOMAS A, NAGARAJAN K, et al. On the role of symmetry in vibrational strong coupling: the case of charge-transfer complexation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(26): 10436 – 10440.
- [14] LI T E, NITZAN A, SUBOTNIK J E. Collective vibrational strong coupling effects on molecular vibrational relaxation and energy transfer: numerical insights via cavity molecular dynamics simulations[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(28): 15533 – 15540.
- [15] LATHER J, THABASSUM A N K, SINGH J, et al. Cavity catalysis: modifying linear free-energy relationship under cooperative vibrational strong coupling[J]. *Chemical Science*, 2021, 13(1): 195 – 202.
- [16] LATHER J, GEORGE J. Improving enzyme catalytic efficiency by co-operative vibrational strong coupling of water[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2021, 12(1): 379 – 384.
- [17] LATHER J, BHATT P, THOMAS A, et al. Cavity catalysis by cooperative vibrational strong coupling of reactant and solvent molecules[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(31): 10635 – 10638.
- [18] JOSEPH K, KUSHIDA S, SMARSLY E, et al. Supramolecular assembly of conjugated polymers under vibrational strong coupling[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(36): 19665 – 19670.
- [19] HIRAI K, ISHIKAWA H, CHERVY T, et al. Selective crystallization via vibrational strong coupling[J]. *Chemical Science*, 2021, 12(36): 11986 – 11994.
- [20] KÉNA-COHEN S, YUEN-ZHOU J. Polariton chemistry: action in the dark[J]. *ACS Central Science*, 2019, 5(3): 386 – 388.
- [21] HUTCHISON J A, SCHWARTZ T, GENET C, et al. Modifying chemical landscapes by coupling to vacuum fields[J]. *Angewandte Chemie International Edition*,

- 2012, 51(7): 1592 – 1596.
- [22] HIRAI K, HUTCHISON J A, UJI-I H. Recent progress in vibropolaritonic chemistry[J]. *ChemPlusChem*, 2020, 85(9): 1981 – 1988.
- [23] LI T E, CUI B Y, SUBOTNIK J E, et al. Molecular polaritonics: chemical dynamics under strong light-matter coupling[J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2022, 73: 43 – 71.
- [24] DUNKELBERGER A D, SIMPKINS B S, VURGAFTMAN I, et al. Vibration-cavity polariton chemistry and dynamics[J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2022, 73: 429 – 451.
- [25] KARMAKAR S, KESHAVAMURTHY S. Intramolecular vibrational energy redistribution and the quantum ergodicity transition: a phase space perspective[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, 22(20): 11139 – 11173.
- [26] WANG D S, YELIN S F. A roadmap toward the theory of vibrational polariton chemistry[J]. *ACS Photonics*, 2021, 8(10): 2818 – 2826.
- [27] SCHÄFER C, FLICK J, RONCA E, et al. Shining light on the microscopic resonant mechanism responsible for cavity-mediated chemical reactivity[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 7817.
- [28] SIMPKINS B S, DUNKELBERGER A D, VURGAFTMAN I. Control, modulation, and analytical descriptions of vibrational strong coupling[J]. *Chemical Reviews*, 2023, 123(8): 5020 – 5048.
- [29] EBBESEN T W. Hybrid light-matter states in a molecular and material science perspective[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2016, 49(11): 2403 – 2412.
- [30] KRASNOK A E, SLOBOZHANYUK A P, SIMOVSKI C R, et al. An antenna model for the Purcell effect[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 12956.
- [31] JAYNES E T, CUMMINGS F W. Comparison of quantum and semiclassical radiation theories with application to the beam maser[J]. *Proceedings of the IEEE*, 1963, 51(1): 89 – 109.
- [32] WANG S J, CHERVY T, GEORGE J, et al. Quantum yield of polariton emission from hybrid light-matter states[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2014, 5(8): 1433 – 1439.
- [33] CANAGUIER-DURAND A, GENET C, LAMBRECHT A, et al. Non-Markovian polariton dynamics in organic strong coupling[J]. *The European Physical Journal D*, 2015, 69(1): 24.
- [34] WU K J, QI C H, ZHU Z, et al. Terahertz wave accelerates DNA unwinding: a molecular dynamics simulation study[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2020, 11(17): 7002 – 7008.
- [35] ZHU Z, CHEN C, CHANG C, et al. Terahertz-light induced structural transition and superpermeation of confined monolayer water[J]. *Acs Photonics*, 2021, 8(3): 781 – 786.
- [36] ZHANG C, YUAN Y F, WU K J, et al. Driving DNA origami assembly with a terahertz wave[J]. *Nano Letters*, 2022, 22(1): 468 – 475.
- [37] LIU X, QIAO Z, CHAI Y M, et al. Nonthermal and reversible control of neuronal signaling and behavior by midinfrared stimulation[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2021, 118(10): e2015685118.
- [38] GU K H, SI Q K, LI N, et al. Regulation of recombinase polymerase amplification by vibrational strong coupling of water[J]. *ACS Photonics*, 2023, 10(5): 1633 – 1637.
- [39] GAO F, GUO J, SI Q K, et al. Modification of ATP hydrolysis by strong coupling with O–H stretching vibration[J]. *ChemPhotoChem*, 2023, 7(4): e20220 0330.
- [40] ZHONG C J, HOU S J, ZHAO X M, et al. Driving DNA origami coassembling by vibrational strong coupling in the dark[J]. *ACS Photonics*, 2023, 10(5): 1618 – 1623.
- [41] IMPERATORE M V, ASBURY J B, GIEBINK N C. Reproducibility of cavity-enhanced chemical reaction rates in the vibrational strong coupling regime[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2021, 154(19): 191103.
- [42] WIESEHAN G D, XIONG W. Negligible rate enhancement from reported cooperative vibrational strong coupling catalysis[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2021, 155(24): 241103.

(编辑: 张 磊)