

### 3C12

## フェルスター極限と励起子極限をつなぐ包括的理論により記述される 光合成における励起移動

(阪市大院理, JST/CREST)

○齊藤圭亮, 橋本秀樹

【序】 光合成アンテナ蛋白質においては, 捕捉された太陽光エネルギーを伝達するために, 色素の間で励起エネルギー移動(EET)が効率的に起こる(図1参照). この EET では, 色素間に広がる量子力学コヒーレンスが重要な役割を演じていることが示唆されている[1]. EET をコヒーレンスの影響も取り入れて理論的に考察するときには, 次の2つの相互作用の兼ね合いが重要である: 色素-色素相互作用  $J$  と色素-蛋白質相互作用  $W$  である. 前者は EET を引き起こし, 後者は色素の励起状態間のコヒーレンスを掻き乱す.  $J \ll W$  のときには, 励起が移動するよりも速くコヒーレンスは乱されるため, 励起はインコヒーレントに移動する. このときには EET に関する伝統的理論である Förster 理論が正当化される. 一方,  $J \gg W$  のときには, コヒーレンスが乱されるよりも速く色素の励起状態間に量子力学的結合が形成されるので, 励起はコヒーレントに移動する. この場合では, 励起状態は複数の色素に広がった「励起子」(色素の局在励起の線形結合)として記述される. 励起子を考慮に入れた EET の理論として, Redfield 理論, 改良 Redfield 理論, そして一般化 Förster 理論とに分類される理論がよく知られている[2].

このように, 現状の EET の理論は適用範囲が  $J \ll W$  (Förster 極限) または  $J \gg W$  (励起子極限) に限定されている. ところが,  $J$  と  $W$  に関する状況は蛋白質の構造に強く依存する. 実際の蛋白質の構造は多様であるため, 状況はこの限定された場合だけであるとは限らない. コヒーレンスを正しく考慮に入れて EET を記述するためには,  $J \ll W$  や  $J \gg W$  だけでなく  $J \sim W$  という場合を適用範囲に含む包括的理論が必要である.

【理論】我々は次の着眼点に基づいて包括的理論を開発した: 上で紹介した従来の理論はどれも, 次に述べる違いを除いて, 一般化マスター方程式という枠組みの中で共通に導出される. その違いとは, (1)ハミルトニアン摂動項と非摂動項とへの分け方と, (2)電子状態として用いる基底(局在か非局在か)である. 各理論における(1)と(2)の違いを表 1 にまとめた.

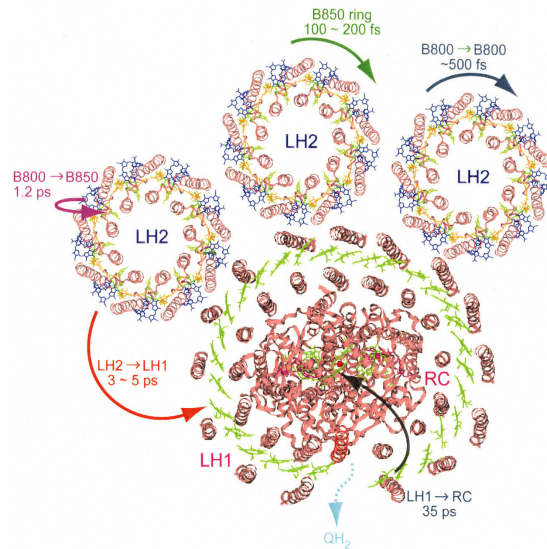


図 1: 紅色光合成細菌のアンテナ系(LH1 と LH2) と反応中心(RC). バクテリオクロロフィルが青と緑で示されている. 矢印は EET を表す.

表における点線の上が Förster 極限, 下が励起子極限に相当する. この表が示すように, Förster 極限においては色素-色素相互作用  $J$  を摂動として扱い, 励起子極限においては非摂動として取り扱っている. これに呼応して, Förster 極限においては, ハミルトニアンを対角化しない(色素に励起が局在した)基底を用いているのに対し, 励起子極限においては対角化する(複数の色素に励起が広がった)基底を用いている. そこで, 我々は  $J$  と  $W$  との大小関係に応じて, (1)  $J$  を摂動項と非摂動項に連続的に振り分けるようにし, (2) 基底としてハミルトニアンを”準”対角化する基底を用いるようにした(表1の最下行). ここにおいて, 一般化マスター方程式を適用することによって, コヒーレントとインコヒーレントの両極限をつなげる包括的理論を得た.

**【計算例】** この理論の最も簡単な応用例として, 講演ではホモダイマーにおける EET の例を示す. この例では, 2 つの同種色素の間を励起が移動する. ここには2つの極限がある. Förster 極限( $J \ll W$ )では, 励起のポピュレーションは, Förster 理論によって与えられる速度定数に従う指数関数で時間変化する. 励起子極限( $J \gg W$ )では励起は2つの色素を行き来し, いわゆる Rabi 振動が観測される. 本理論による計算例として,  $J$  と  $W$  との大小関係の変化につれ, EET のダイナミクスがこの2つの極限の間を連続的に移行していく様子を示す.

表 1 従来の各理論における摂動ハミルトニアンと基底系

理論	$H_0$ (非摂動)	$H'$ (摂動)	励起状態を記述する基底系	
Förster	$H_e, H_p, W_0$	$J$	対角化しない	Förster極限
一般化 Förster*	$H_e, H_p, W_0,$ $J$ (励起子内)	$J$ (D と A との間)	対角化しない (D と A) 対角化する (励起子内)	
Redfiled	$H_e, H_p, J$	$W$	対角化する	励起子極限
改良 Redfiled	$H_e, H_p, J, W_0$	$W_0$	対角化する	
今回の理論	$H_e, H_p, W_0, J_0$	$J'$	“準”対角化する	一般

$H_e$ : 電子ハミルトニアン;  $H_p$ : 蛋白質振動ハミルトニアン(フォノン);

$J$ : 電子-電子相互作用(電子間クーロン相互作用);

$W$ : 色素-蛋白質相互作用;  $W_0, W_0$ :  $W$  の, それぞれ, 対角および非対角要素;

$J_0, J'$ : 電子-電子相互作用  $J$  のうち, それぞれ, 非摂動および摂動分 ( $J = J_0 + J'$ ),

**\*注意**: 「一般化 Förster」理論は Förster 極限と励起子極限とが混在した場合を取り扱う:

ドナー D を構成する色素とアクセプター A を構成する色素との間では  $J \ll W$  であるが,

それぞれ, D および A を構成する色素内部では  $J \gg W$  であり励起子を形成する場合.

## 参考文献

[1] 例えば, H. Lee, Y-C. Cheng, G. R. Fleming, *Science*, **316**, 1462-1465 (2007).

[2] レビューとして, T. Renger, in: *Primary Process of Photosynthesis, Part 1 Principles and Apparatus*, G. Renger (ed), RSC Publishing, Cambridge, UK, pp. 39-97 (2007)