

光合成アンテナ系分子集合体内における  
励起エネルギー移動の速度に関する理論的研究  
(慶大院理工) 山本 拓磨、藪下 聡

[序] 分子間における励起エネルギー移動(EET)の描像は、分子間相互作用  $V$  の大きさに応じて大きく3つに分けられる。 $V$  が大きい極限では電子状態に関してコヒーレントな EET が実現し、分子間相互作用が小さい極限では、電子状態が核の振動にかき乱されることからインコヒーレントな EET が起こるとされる。これらの機構はそれぞれ exciton 機構、Förster 機構として理論が確立されている。しかし、 $V$  が中間的な大きさの場合(以下、中間結合機構と記す)は複雑で、定式化も困難であった。木村らによって確立された「中間結合励起移動の理論」<sup>1</sup>はそのような場合における EET を解析的に考察した理論であるが、時間発展演算子を二時間相関関数の汎関数であるとして近似し、その二時間相関関数をモデル関数で置き換えている。本研究は、木村らの理論を参考に EET 速度を解析的に求める方法を確立し、光合成アンテナ系分子集合体部分構造 LH2 内における B800 B850 の EET 速度算出へと応用することを目的とする。

[理論] 本研究では、中間結合励起移動の理論に基づき、無数にある系を統計的に取り扱うことのできる(1)式に示す Liouville 方程式を基盤にして EET 速度の定式化を行った。

$$i\hbar \frac{\partial \rho(t)}{\partial t} = [H(t), \rho(t)] \rightarrow \rho(t) = \exp_+ \left[ -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' H(t') \right] \rho(0) \exp_- \left[ -\frac{i}{\hbar} \int_0^t dt' H(t') \right] \quad (1)$$

ただし、 $H(t) \equiv H_0 + V(t)$  は全系のハミルトニアンであり、 $H_0, V(t)$  はそれぞれ非摂動系ハミルトニアン、摂動ハミルトニアンである。本研究では、EET を促進させる摂動ハミルトニアンとして 2 状態間相互作用

$$V(t) \equiv \sum_{k>l} V_{kl} (|k\rangle\langle l| + |l\rangle\langle k|) \quad V_{kl} \equiv \langle k|V_i|l\rangle = \langle l|V_i|k\rangle \quad (2)$$

を採用している(ただし、 $V_i$  は系間相互作用演算子、 $|k\rangle$  は  $H_0$  の固有状態である)。EET 速度を観測する巨視的な時間スケールで見れば  $V_i$  のゆらぎは平均として 0 であり、 $V_i$  は時間に依存しない演算子とみなすことができる。よって、状態  $k$  の時刻  $t$  における存在確率は(1)式より

$$P_k(t) \equiv \langle k|\rho(t)|k\rangle = \sum_{jj'} [\rho(0)]_{jj'} \langle j'|\exp\left[\frac{i}{\hbar}(H_0+V)t\right]|k\rangle\langle k|\exp\left[-\frac{i}{\hbar}(H_0+V)t\right]|j\rangle \quad (3)$$

となる。通常(3)式に含まれる時間発展演算子は、相互作用表示に変形し、摂動展開することによって具体的な近似式を得るが、摂動  $V$  が時間発展しないものと見なしていることから、時間発展演算子は解析的に書き下すことができる。行列  $M$ 、及び  $Q$  を

$$[M]_{kl} \equiv \langle k|H_0+V|l\rangle \quad Q^{-1}MQ = \Lambda \quad Q^{-1} = Q^t \quad (4)$$

の条件を満たすように定義することによって、(3)式は

$$P_k(t) = \sum_{jj',ll'} [\rho(0)]_{jj'} (Q_{jl}Q_{lk}^t)(Q_{j'l'}Q_{l'k}^t) \exp\left[\frac{i}{\hbar}(\lambda_{l'} - \lambda_l)t\right] \quad (5)$$

となる。この表式は、(3)式を解析的に書き下したものであり、無限次の項まで取り入れた摂動展開に相当する。この表式から明らかなように、摂動展開を無限次まで含めるとコヒーレントな

EET、即ち exciton 機構を再現することになる。よって、中間結合機構の場合の EET 速度を定式化するには、摂動項の取り扱い方に細心の注意を払う必要がある。時間依存の摂動を 1 次まで含めた Förster の理論は、熱浴によるインコヒーレント性を考慮した最も単純な EET 機構のモデルであると考えられる。

本研究では、(5)式を用いて EET 速度を算出した。(5)式には、インコヒーレントな EET を実現させる熱浴の効果が含まれていないので非可逆的な EET の描像は得られないが、donor が励起状態、acceptor が基底状態となっているような状態  $|d\rangle \equiv |\phi_e^D \phi_g^A \chi_e^D \chi_g^A\rangle$  ( $\phi, \chi$  はそれぞれ電子状態、振動状態) に関する  $P_d(t)$  を図示し、励起エネルギーの拡散の影響が殆ど無いと考えられる初期における  $P_d(t)$  の減衰の程度から近似的に  $P_d(t) \approx e^{-\alpha t}$  を満たす  $\alpha$  を決定し、 $P_d(t) = e^{-t}$  を満たす非負最小値  $t_v$  を時定数換算の EET 速度定数として定義することにする。実験的には  $P_d(t)$  の観測によって  $P_d(t) = e^{-t}$  を満たす  $t$  を時定数換算の速度定数としている<sup>2</sup>ため、実験的な観測状況により近い描像で EET 速度を解析的に得ることができる。

[計算方法、結果] アンテナ系 LH2 内における B800 B850 の EET 速度を算出した。本研究は、(5)式の妥当性を示すことを目的としているので B800 と B850 の励起エネルギーをそれぞれ 800 nm (= 12500 cm<sup>-1</sup>), 850 nm (= 11765 cm<sup>-1</sup>) とした。Gaussian03 プログラムを用いて B800, B850 を構成する BChla 分子の側鎖を取り払った擬 BChla 分子 (Fig.1) 1 分子について MP2/6-31G\*\* で構造最適化計算を行った後、その情報を用いて B800, B850 について CIS/6-31G\*\* 計算を行い、近似的に遷移双極子モーメントの情報を得た。B800 と B850 の分子集合体間の距離は約 35 程度なので、分子集合体間の相互作用の大きさ(2)式の  $V_{kl}$ )は、遷移双極子モーメント  $\mu^X$  ( $X=B800, B850$ ) 間の相互作用の大きさで近似することができると考えられ

$$\langle \phi_e^D \phi_g^A | V_i | \phi_g^D \phi_e^A \rangle \approx \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{\mu^D \cdot \mu^A - 3(\mu^D \cdot \mathbf{e}^R)(\mu^A \cdot \mathbf{e}^R)}{R^3} \quad (D=B800, A=B850) \quad (6)$$

から 20 cm<sup>-1</sup> を得た。初期状態は  $|d\rangle$  1 準位のみを考慮し、終状態は振動準位のみを変えた 25 準位  $|\phi_g^D \phi_e^A \chi_{e(k)}^D \chi_{g(k)}^A\rangle$  ( $k=1\sim 25$ ) を考慮した。全ての FC 因子を 1 として(5)式の計算を行ったところ Fig.2 のようになり、EET 速度は 0.19 ps 程度と算出された。実験値 (0.7ps) と比較して非常に速い値として算出されたが、FC 因子を 1 に近似していることなどに由来すると考えられ、(5)式を用いて実験値を再現できる可能性は十分にある。しかし、(5)式からもわかるように、閉じた系では非可逆的な EET を再現することができないため、インコヒーレントな EET の描像を与える熱浴の効果を含めた議論が必要である。また、Fig.2,3 の比較から  $P_d(t)$  の初期の情報から EET 速度を算出する場合は、摂動論で議論が十分可能である。

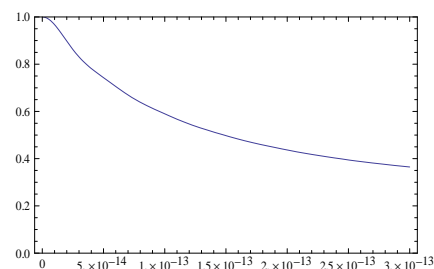
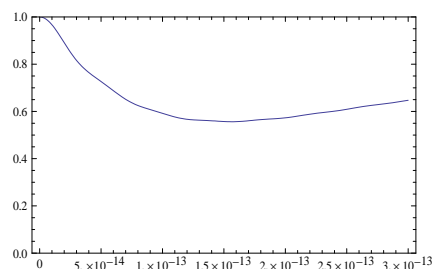


Fig.1 擬 BChla 分子

Fig.2  $P_d(t)$  の時間発展

Fig.3 1 次の摂動論を用いた場合の  $P_d(t)$

[参考文献] [1] A.Kimura et al, *J.Phys.Chem.B*, **2000**, *104*, 9276

[2] A.P.Shreve et al, *Biochim.Biophys.Acta*, **1991**, *1058*, 280