

分子の振動運動を考慮した光合成アンテナ系内における
励起エネルギー移動速度の第一原理計算

(慶大院理工) ○山本 拓磨、藪下 聡

[序] 木村、垣谷らによって確立された中間結合励起移動の理論¹は、分子間相互作用の大きさが中間的な大きさの場合における励起エネルギー移動(EET)を理論的に考察した理論である。本研究では、この理論を参考に EET 速度を第一原理的に求める方法を確立し、光合成アンテナ系における B800→B850 の EET 速度算出への応用を目的とする。

[理論] 本研究では、(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。

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

ただし、 $H(t) \equiv H_0 + V(t)$ は全系、 $H_0, V(t)$ は非摂動系、摂動系のハミルトニアンである。 $V(t)$ が時間に非依存な演算子と見なせる場合、行列 $H_{jk} \equiv \langle j | H_0 + V | k \rangle$ を定義し、その固有値解析を行うことで(2)式で定義されるような、時刻 t における特定の量子状態 $|l\rangle$ の存在確率 $P_l(t)$ を図示化することができるので、具体的に EET 速度を評価することができる。

$$P_l(t) \equiv \langle l | \rho(t) | l \rangle = \sum_{jj',kk'} [\rho(0)]_{jj'} (Q_{jk} {}^t Q_{kl}) (Q_{j'k'} {}^t Q_{k'l}) \exp \left[\frac{i}{\hbar} (\Lambda_{kk'} - \Lambda_{kk}) t \right] \quad (2)$$

ここで、 \mathbf{Q} は ${}^t \mathbf{Q} \mathbf{H} \mathbf{Q} = \mathbf{\Lambda}$ (対角行列) を満たす行列である。(2)式は無限次の摂動まで取り入れた表式であるためコヒーレントな EET を表現するような表式となっており、光合成アンテナ系のようにインコヒーレントな EET の振る舞いを含むような物理描像を再現できる表式とはなっていない。よって、量子論的マスター方程式などの理論を応用することによってインコヒーレントな描像を取り入れた表式へ改良する必要があるが、今回の発表では(2)式を用いて EET 速度を評価することを予定している。

(2)式を用いて具体的に EET 速度を評価する際には核波動関数の重なり積分、即ち FC 因子を求める必要がある。Gaussian03 プログラム等によって電子状態解析が完了していることを前提とし、全原子核に関するハミルトニアン H が調和振動子近似を採用して

$$H \approx \sum_{j=1}^{3N} \left(-\frac{\hbar^2}{2M_j} \right) \frac{\partial^2}{\partial \Delta \xi_j^2} + V_0 + \frac{1}{2} \sum_{j,k} \Delta \xi_j \Delta \xi_k \frac{\partial^2 V}{\partial \Delta \xi_j \partial \Delta \xi_k} \Bigg|_{\Delta \xi=0} = -\frac{\hbar^2}{2} {}^t \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} \frac{\partial}{\partial \mathbf{q}} + V_0 + \frac{1}{2} {}^t \mathbf{q} \mathbf{E} \mathbf{q} \quad (3)$$

のように記述できるものと仮定する。ただし、光合成アンテナ系は蛋白質中に埋め込まれた系であるため、分子回転の効果は考慮していない。このとき、基準座標と変換前の座標との関係が明確に導かれるため、各々の電子状態(基底、励起)に対応する基準座標の間に成立する関係を

$$\mathbf{q}^g = \mathbf{S} \mathbf{q}^e + \mathbf{D} \quad (\text{もしくは } \mathbf{q}^e = \mathbf{S}' \mathbf{q}^g + \mathbf{D}') \quad (4)$$

の形で記述することができる²。ただし、 \mathbf{S} は Duschinsky 行列である。

それぞれの電子状態において全振動準位が基底状態にある場合、FC 因子は解析的に導出することができる。電子状態 s における、振動エネルギーを記述する対角行列 $[\omega^s]_{jk} \equiv \delta_{jk} \omega_j^s$ を定義し、行列 $\omega^e + {}^t \mathbf{S} \omega^g \mathbf{S}$ の固有値解析を行って

$${}^t \mathbf{U}(\boldsymbol{\omega}^e + {}^t \mathbf{S} \boldsymbol{\omega}^g \mathbf{S}) \mathbf{U} = \boldsymbol{\Omega} = \text{diag}(\Omega_1, \Omega_2, \Omega_3, \dots, \Omega_{3N-6}) \quad (5)$$

の関係を得ることができれば、振動基底状態間の FC 因子を(6-A)式で評価することができる^{3,4}。

$$\text{FC}_{\{0,0,\dots,0\}_g - \{0,0,\dots,0\}_e} \equiv \prod_{j=1}^{3N-6} (\omega_j^g \omega_j^e)^{\frac{1}{4}} \cdot \prod_{j=1}^{3N-6} \left(\frac{\Omega_j}{2} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \exp \left[-\frac{1}{2\hbar} {}^t \mathbf{D} \left(\boldsymbol{\omega}^g - \boldsymbol{\omega}^g \mathbf{S} \frac{1}{\boldsymbol{\omega}^e + {}^t \mathbf{S} \boldsymbol{\omega}^g \mathbf{S}} {}^t \mathbf{S} \boldsymbol{\omega}^g \right) \mathbf{D} \right] \quad (6-A)$$

(6-A)式が計算できれば、その値を利用して低次の振動励起状態間の FC 因子も以下のような表式で得ることができる。

$$\frac{\text{FC}_{\{0,0,\dots,1_j,\dots,0\}_g - \{0,0,\dots,0_j,\dots,0\}_e}}{\text{FC}_{\{0,0,\dots,0\}_g - \{0,0,\dots,0\}_e}} = \left(-\sqrt{\frac{2\omega_j^g}{\hbar}} \right) \left(\sum_{m=1}^{3N-6} [\mathbf{SU}]_{jm} \frac{C_m}{\Omega_m} - D_j \right) \quad (6-B)$$

$$\frac{\text{FC}_{\{0,0,\dots,0_j,\dots,0\}_g - \{0,0,\dots,1_j,\dots,0\}_e}}{\text{FC}_{\{0,0,\dots,0\}_g - \{0,0,\dots,0\}_e}} = \left(-\sqrt{\frac{2\omega_j^e}{\hbar}} \right) \left(\sum_{m=1}^{3N-6} U_{jm} \frac{C_m}{\Omega_m} \right) \quad (6-C)$$

[計算結果・考察] 図1は、B800が電子励起状態となっている存在確率の時間変化を、(2)式を用いて具体的に視覚化したものである。B800とB850の間の相互作用の大きさは第一原理計算により得られた2.5264 meV、励起エネルギー差は800nm,850nmの波長から得られる 735 cm^{-1} を用いており、振動準位はモデルとして50準位を配列している。図1ではFC因子を考慮せずに計算をしているため、EET速度が約0.16ps(観測値0.7ps)と非常に早い値として算出されているが、(6)式によって計算されるFC因子(図2参照、横軸は電子基底・励起状態の振動エネルギー差 ΔE で、Försterの理論では $\Delta E = 735 \text{ cm}^{-1}$ となる振動準位がEETに関与する)を導入することにより、アンテナ系内でのEET速度を再現することができる可能性があると考えられる。第一原理計算によってEET速度を評価するためには、FC因子を厳密に評価する必要があり、また考えられる全ての振電準位を考慮しなければならないため、これらの困難を回避するための方法を考案しなければならない、本研究における今後の課題となる。

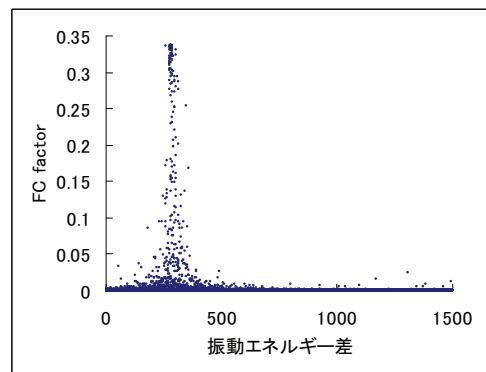
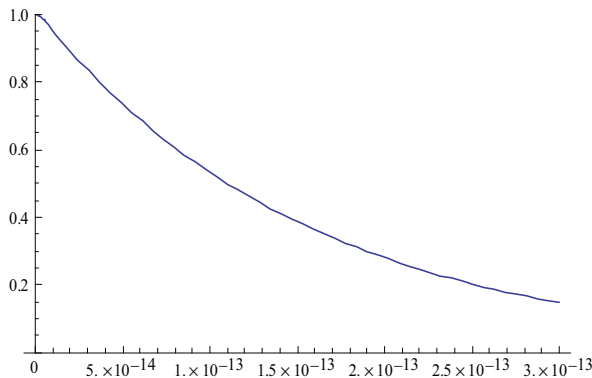


図1 存在確率の時間発展 (縦: 確率、横: 時間 s) 図2 FC因子 (縦: FC^2 、横: $\Delta E \text{ cm}^{-1}$)

より詳細な情報や、(2),(6)式を用いた実際計算への応用等は発表当日に紹介する予定である。

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

[2] F. Duschinsky, *Acta Physicochim. URSS*, **1937**, *7*, 551

[3] R. Islampour, M. Dehestani and S. H. Lin, *J. Mol. Spectrosc.*, **1999**, *194*, 179

[4] Jun Liang et al., *Mol. Phys.*, **2007**, *105*, 1903