

## 光合成アンテナ複合体の光吸収に見られる Fano プロファイルについて

(東工大院・理工) 加藤 太郎、藤芳 暁, 松下 道雄

光合成細菌のアンテナ複合体に含まれるバクテリオクロロフィル *a* のうち幾つかは分子間距離が短く Frenkel 励起子を形成している。励起子帯への光吸収は、タンパク質の準安定構造が無数に存在することによる不均一広がりが支配的で線形の詳細は分からなかった。近年一個の複合体の発光励起スペクトルが測定できるようになり、個々の複合体の吸収スペクトルの形が明らかになった。

図 1 は 1.5 K で測定した一個の LH1 複合体の発光励起スペクトルで[1]、吸収スペクトルに相当する。幅の広い  $k = \pm 1$  状態の低エネルギー側に鋭い  $k = 0$  状態の吸収が見える。 $k = \pm 1$  の励起子状態は、フォノンとの相互作用によって励起子帯の一番底の  $k = 0$  状態へ数十 fs で緩和する。 $k = 0$  状態の寿命は基底状態への輻射失活で決まり ns のオーダーであるため、測定中のタンパク質構造の揺らぎによる励起子エネルギーの変動が線幅を決めており、その値は数  $\text{cm}^{-1}$  である。

$k = \pm 1$  の励起子状態の吸収スペクトルは、その速い緩和に対応して  $100 \text{ cm}^{-1}$  程度の広がりを持つが、注目すべきは Lorentz 曲線ではなく  $k = 0$  のところで突然途切れていることである。同様のスペクトルは LH2 においても見られ、幅の広い  $k = \pm 1$  の吸収が低エネルギー側で  $k = 0$  のところで途切れる現象は一次元の Frenkel 励起子が C 型か円環状かには因らない。

この線形は、系に離散状態と連続状態があるとき、両者の干渉で遷移強度が非対称な線形になる Fano 効果に似ている。しかしここではほぼ連続と見なせるフォノンを通してエネルギーを失っているので、量子力学的な干渉ではなく、緩和の理論の枠組の中で説明することを試みた。

注目する系の密度行列を  $\sigma(t)$  とすると、その時間変化の方程式は

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sigma(t) = (L_0 + L_V + i\hbar R) \sigma(t) \quad (1)$$

と書ける。ここで  $L_0$  と  $L_V$  はそれぞれ系の Hamiltonian と、輻射場との相互作用との交換関係を取る超演算子である。 $R$  が緩和を表す超演算子で、その行列要素  $R_{\alpha\beta,\gamma\delta}$  は密度行列の要素  $\sigma_{\alpha\beta}$  の時間変化に及ぼす  $\sigma_{\gamma\delta}$  の影響を表すが、通常  $E_\alpha - E_\beta = E_\gamma - E_\delta$  を満たさない限りゼロと置いている。永年近似と呼ばれるこの扱いにより、準位  $\alpha$  と  $\beta$  の間の遷移双極子を表す  $\sigma_{\alpha\beta}$  の時間変化はゼロでない唯一の行列要素  $R_{\alpha\beta,\alpha\beta}$  によって自分自身に比例し、指数関数的に減衰する。異なる遷移の遷移双極子はそれぞれ独立に減衰することになるので、線形も独立な Lorentz 曲線の和になる。ところが今の場合吸収線形は明らかに Lorentz 曲線の和からずれていて、永年近似が破れている。そもそも緩和による  $k = \pm 1$  の吸収線の線幅が  $k = \pm 1$  と  $k = 0$  の遷移の間隔と同程度でスペクトルが重なり合い、独立ではなくなっている。このように緩和による線幅でスペクトルが隣の遷移まで広がっている場合、密度行列の時間変化の式

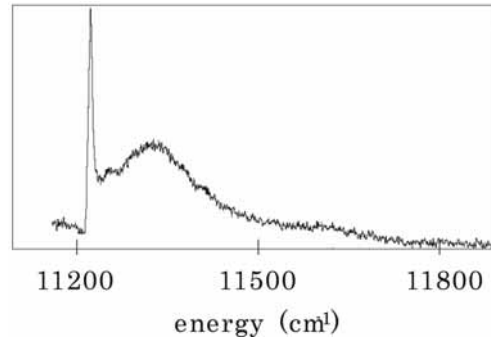


図 1. 1.5 K における一個の LH1 複合体の発光励起スペクトル[1]



図 2. LH1 と LH2 において Frenkel 励起子を構成している BChl *a* 分子の遷移双極子の配列。

を相互作用表示で書いてみると、一般には永年近似が成り立たないことが理解できる。

非対称な吸収線形は永年近似の破れによることが分かったので、最も簡単なモデルである色素二量体について緩和行列を計算し、吸収線形を調べてみた。緩和行列の計算にあたり、励起子とフォノンの相互作用 $H_1$ はフォノンの座標 $Q_k = b_k + b_{-k}^\dagger$ の一次に比例すると仮定した。

$$H_1 = \sum_m a_m^\dagger a_m \Phi_m, \quad \Phi_m = \sum_k \hbar \omega_k G_m^k Q_k \quad (2)$$

ここで $a_m$ は励起子を構成する $m$ 番目の色素分子の光励起の消滅演算子である。全系の密度行列 $\rho$ の時間変化が全ハミルトニアン $H$ との交換関係で決まるというLiouville方程式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \rho = [H, \rho] = L\rho \text{ から、注目している励起子に関する時間変化の方程式を導くには、全体から注目する系だけを取り出す射影演算子} P \text{ を用いる。}$$

全系についてのLiouville方程式と等価であるNakajima-Zwanzigの恒等式

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \sigma(t) = (L_0 + \langle L_1 \rangle_B) \sigma(t) + \text{Tr}_B L_1 (1-P) \int_0^t d\tau e^{i\hbar(L_0+L_B)\tau} \frac{1}{i\hbar} L_1 \rho_B^{eq} \sigma(t-\tau) \quad (3)$$

の積分の部分から摂動 $H_1$ の二次の項までとることで緩和行列を求めた。このとき現れる摂動 $H_1$ の熱浴部分 $\Phi_m$ の相関関数のFourier変換はスペクトル関数 $J(\omega)$ と呼ばれる。

$$J(\omega) = \frac{1}{2\hbar^2} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle \Phi(0)\Phi(-t) \rangle \quad (4)$$

$J(\omega)$ は、光合成アンテナ系のスペクトルをよく再現するとされる関数 $j(\omega)$ で表現した。

$$J(\omega) = (1+n(\omega))(j(\omega) - j(-\omega)), \quad j(\omega) = \pi \Theta(\omega) \frac{\omega^2}{2\omega_c^3} |G_\omega|^2 e^{-\frac{\omega}{\omega_c}} \quad (5)$$

ここで $n(\omega) = [\exp(\beta\omega) - 1]^{-1}$ はBose-Einstein分布関数、 $\Theta(\omega)$ はHeavisideの階段関数である。用いるパラメータは実験に合うとされているものを踏襲し、cutoff 周波数 $\omega_c = 50 \text{ cm}^{-1}$ 、結合定数 $|G_\omega| = 100 \text{ cm}^{-1}$ とした。

結果を図3に示す。永年近似で無視していた項を取り入れた計算では、特に $k=0$ の線形が非対称に歪むことによって、 $k=0$ の低エネルギー側で吸収がほぼなくなることを再現している。

[1] Ketelaars et al. *Biophys. J.* **83** (2002) 1701.

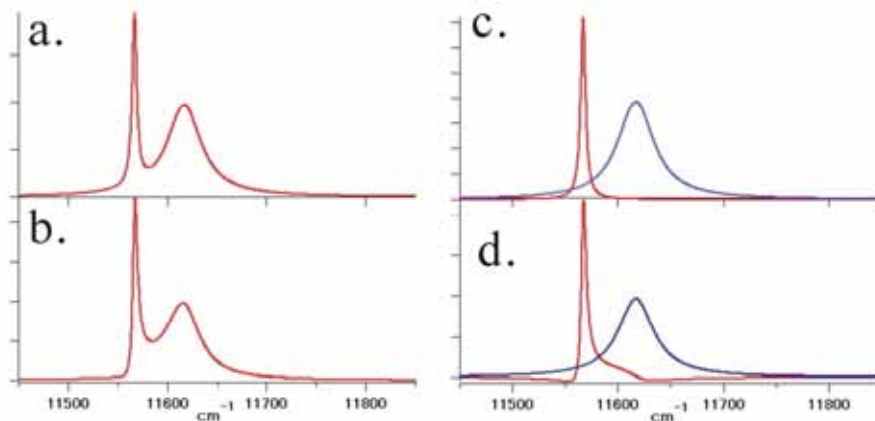


図3 色素二量体の吸収線形の計算。 a. 永年近似による計算。 b. 永年近似で無視していた項を取り入れた計算。 c. a.の計算における二本の遷移の線形。それぞれ Lorentz 曲線。 d. b.の計算における二本の遷移の線形。もはや二本が独立ではないために非対称に歪んでいる。