

別紙 4

報告番号	※	第	号
------	---	---	---

主 論 文 の 要 旨

論文題目 励起移動における変分マスター方程式理論の改良

氏 名 藤橋 裕太

論 文 内 容 の 要 旨

励起エネルギー移動(励起移動)機構はその反応を引き起こす分子間相互作用の大きさ V とタンパク質間の核振動によって引き起こされる色素の電子状態を揺らがせるエネルギー幅の大きさ λ に依存する。 V が λ に比べて十分小さい場合、励起状態は系内の色素分子の励起状態に局在化しやすい。ドナー分子に局在化した励起状態からアクセプター分子への励起移動反応は Förster 理論によって記述される。一方、逆の極限では、励起状態が系内にある複数の分子内で量子力学的に非局在化を起こしやすい。 λ の影響による励起子状態間の遷移過程は Redfield 理論によって記述できる。光合成アンテナ系では、 λ の大きさに対してクロロフィル間の V は幅広い値を持っており、 λ と V の値が拮抗するクロロフィルのペアを含む場合がある。McCutcheon らは V が λ に比べて十分大きな値の極限とその逆の極限で励起移動を再現できる変分マスター方程式の理論(MN 理論)を構築した。彼らは全系のハミルトニアンに変分パラメーターを含んだユニタリー変換を適用し、導入された変分パラメーターは Bogoliubov 不等式に基づく変分法によって決定し、摂動項を決定している。MN 理論は Förster 理論、Redfield 理論にそれぞれ極限的な場合で再現することに成功しているが、 V と λ が拮抗する場合での励起移動速度定数は階層型方程式によって得られる厳密な値からずれているのが現状である。

我々は V と λ が拮抗する場合の励起移動ダイナミクスを MN 理論に比べて定性的により良く記述するため、彼らの理論の改良を行った。我々は変分パラメーターを決定するための自由エネルギー最小化に着目し、Bogoliubov 不等式の代わりに Decoster によって導出された second Bogoliubov 不等式を適用した。この不等式の上限はオリジナルの Bogoliubov 不等式より真の自由エネルギーに近い値を与える。MN 理論を比較するために、我々はドナーからアクセプターへの励起移動の速度定数と摂動項の大きさの λ 依存性をそれぞれ調べた。その結果、 V と λ が拮抗するパラメーター領域において、MN 理論の摂動項は Förster 理論と同等であることが明らかになった。それに対し、我々の理論では MN 理論では現れない補正量を含んでいる。これらの結果から、 V と λ が拮抗する場合において我々の理論は MN 理論よりも励起移動を定性的に良く記述できている

と考えられる。その証拠として、我々の理論によって得られる速度定数は MN 理論の値より階層型方程式の結果に基づいた λ 依存性に近い依存性に近い傾向を示すことが明らかになった。

次に、構築した理論を基に、光アンテナ系としての機能をもつ光化学系 II (PSII) の励起移動機構に関する解析を行った。Raszewski と Renger は PSII 内の励起移動を記述する際に励起状態の非局在化の程度を考慮するため、PSII 内に含まれる任意のクロロフィル間の励起移動機構が Redfield 機構もしくは Förster 機構のどちらになっているかを定める簡単な判定法を考案した。彼らはその判定法を用いて PSII 内の全クロロフィルいくつかのドメインに分割して、ドメイン内、ドメイン間の励起移動をそれぞれ Redfield 理論、一般化 Förster 理論を用いた。この判定法は V と λ の大小関係を基にしている。我々はこれらに加えて温度とクロロフィル間の励起状態のエネルギー差も考慮した新しい励起移動機構の判定法を考案した。新しい判定法を基にして PSII 内のクロロフィルをドメインに分けた結果、77K では second Bogoliubov 不等式、Bogoliubov 不等式のどちらを基にした判定法の場合でも Raszewski らの判定法による結果とほぼ一致していることが明らかとなった。一方、300K では 3 つの判定法で PSII 内の励起移動機構は大きく異なることが明らかとなった。以上の結果から、Raszewski らの判定法は少なくとも 77K において適用可能であることを示している。