

## 論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 号
------	---------

氏 名 藤橋 裕太

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

### 論文審査担当者

主 査	名古屋大学大学院理学研究科 教 授 理学博士	岡本 祐幸
委 員	名古屋大学大学院理学研究科 教 授 理学博士	野口 巧
委 員	名古屋大学大学院理学研究科 教 授 博士 (理学)	宮崎 州正
委 員	名古屋大学大学院理学研究科 教 授 博士 (工学)	寺崎 一郎

## 論文審査の結果の要旨

光合成初期過程の一つに励起移動反応がある。これは、光合成アンテナ系タンパク質内のクロロフィル(Chl)が光エネルギーを吸収し、反応中心へ励起エネルギーを移動させる反応である。アンテナ系内での励起移動基礎理論の開発及びその機構解明は重要な研究課題である。励起移動機構は Chl 間の相互作用の大きさ  $V$  と Chl-タンパク質間の相互作用の大きさ  $\lambda$  に依存する。 $V$  が  $\lambda$  に比べて十分小さい場合、励起状態は系内の一つの Chl に局在化し、その移動反応は Förster 理論によって記述される。逆の極限では、励起状態が系内の複数の Chl 内で量子力学的に非局在化し、その状態間の遷移過程は Redfield 理論によって記述できる。光合成アンテナ系内の  $V$  は幅広い値を持っており、理論的取り扱いが難しい。McCutcheon と Nazir は変分パラメーターを導入した量子マスター方程式の理論(MN 理論)を構築した。特に自由エネルギーについて変分法を適用し、摂動項を決定している。しかし、 $V$  と  $\lambda$  が拮抗する中間結合的な場合、MN 理論の励起移動速度定数はより厳密な結果を与える経路積分法を用いた階層型方程式の数値計算結果の値からずれている。

申請者は中間結合的な場合の励起移動ダイナミクスをより良く記述するために、MN 理論の改良を行った。申請者は変分パラメーターを決定づける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。申請者は励起移動の速度定数と摂動項の大きさの  $\lambda$  依存性について解析した。その結果、中間結合領域において、MN 理論の摂動項は Förster 理論と同等であるのに対し、新理論では補正量が含まれていることが明らかになった。速度定数による解析結果は、MN 理論より階層型方程式による結果に近い傾向を示すことが明らかとなった。以上の結果から、新理論は MN 理論よりも中間結合的な場合において励起移動を定性的に良く記述する事を示した。

次に、構築した理論を基に、光化学系 II (PSII) の励起移動機構に関する解析を行った。Raszewski らは PSII 内の励起移動を記述する際に励起子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 Chl 間の励起移動機構が Redfield 機構もしくは Förster 機構のどちらであるかを定める判定法を考案した。この判定法は  $V$  と  $\lambda$  の大小関係を基にしている。申請者はこれらに加えて温度と Chl 間の励起状態のエネルギー差も考慮した判定法を考案し PSII に適用した。その結果は、77 K では新判定法の結果は、Raszewski らの結果とほぼ一致するが、300 K では異なる結果が得られた。したがって、Raszewski らの判定法は少なくとも 77 K において適用可能であるが、300 K では新理論が必要である事を示した。

以上の知見は、光合成初期過程に限らず量子散逸系に関する物理現象の機構解明のための解析的な近似法に新たなアプローチを示した研究として高く評価される。よって、申請者は博士(理学)の学位を授与されるに相応しいと認められる。