

学位論文

励起移動における変分マスター方程式理論の改良

名古屋大学大学院理学研究科

物質理学専攻 (物理系)

藤橋裕太

2013 年度

概要

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も含む場合がある。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 の値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に、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、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をいくつ

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の記述にそれぞれ 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 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。

目次

第 1 章	理論的背景	13
1.1	励起子	14
1.2	Förster 理論	23
1.3	量子マスター方程式	26
1.4	Redfield 理論	30
1.5	ポーロン描像の量子マスター方程式	33
1.6	変分マスター方程式の理論	38
第 2 章	変分マスター方程式理論の改良	45
2.1	理論	45
2.2	数値計算	47
2.3	考察	49
2.4	結論	51
第 3 章	光化学系 II の励起子状態の解析	53
3.1	手法	54
3.2	結果・考察	56
3.3	結論	61
第 4 章	まとめと今後の展望	63
付録 A	2 章付録	65
A.1	式 (1.88) の導出	65
A.2	ポーロン描像の理論における $\mathcal{R}(t)$ 、 $\mathcal{I}(t)$ の詳細	66
A.3	変分マスター方程式における $\mathcal{R}(t)$ 、 $\mathcal{I}(t)$ の詳細	69
付録 B	3 章付録	75
B.1	$\mathcal{P}_i(\omega)$ ($i = 1, 2, 3, 4$) の詳細	75

参考文献

77

序

励起移動反応は分子間で励起エネルギーが移動する現象である [1, 2]。化学式で表せば次のようになる。



ここで、* は励起状態を表し、D はドナー分子、A はアクセプター分子を表す。励起移動開始前はドナーは光の照射によって励起した状態にあり、アクセプターは基底状態にあるとする。2つの分子の電子間の Coulomb 相互作用によってドナーの電子が励起状態から基底状態へ脱励起し、それと同時にアクセプターの電子が基底状態から励起状態へ励起する反応を引き起こされる。その結果、励起エネルギーはドナーからアクセプターへ移動する。

一般的に、分子間の励起移動機構は分子間の励起移動相互作用の大きさ V 、励起子-フォノン相互作用 (色素の励起状態と環境の揺らぎの間の相互作用) の大きさ λ に依存している [3]。 V が λ より十分大きい極限では、系の励起子状態は系内の分子全体に非局在化して、励起子状態間の緩和過程は Redfield 理論 (励起子-フォノン相互作用を摂動とする理論) で記述できる [4]。逆の極限では、分子の励起状態は局在化して、励起状態間の励起移動は Förster 理論 (V を摂動とする理論) で記述できる [5]。ドナーとアクセプター間の距離がそれぞれの分子サイズに比べて十分大きい場合、 V は近似的に分子間距離と分子の配向によって特徴付けられる。Förster 理論による励起移動の速度定数は分子間距離の 6 乗に反比例する。Förster 理論における分子間距離と励起移動の速度定数の関係性はタンパク質にドナー分子とアクセプター分子を連結することでタンパク質のフォールディング構造の変化を検出する実験方法に 응용されている [6]。有機 EL デバイスでは、励起移動を利用して発光色を調節している [7]。生体内では、光合成反応の初期過程において光エネルギーの捕獲後の伝達反応として励起移動は利用されている。励起移動反応は様々な系で利用されており、生命現象の解明、優れたデバイスを開発するために、励起移動機構の研究は非常に重要である。

本研究は光合成反応の初期過程における励起移動反応に関する研究であるので、光合成反応の全体について簡単に説明する。光合成反応は光エネルギーを化学エネルギーに変換

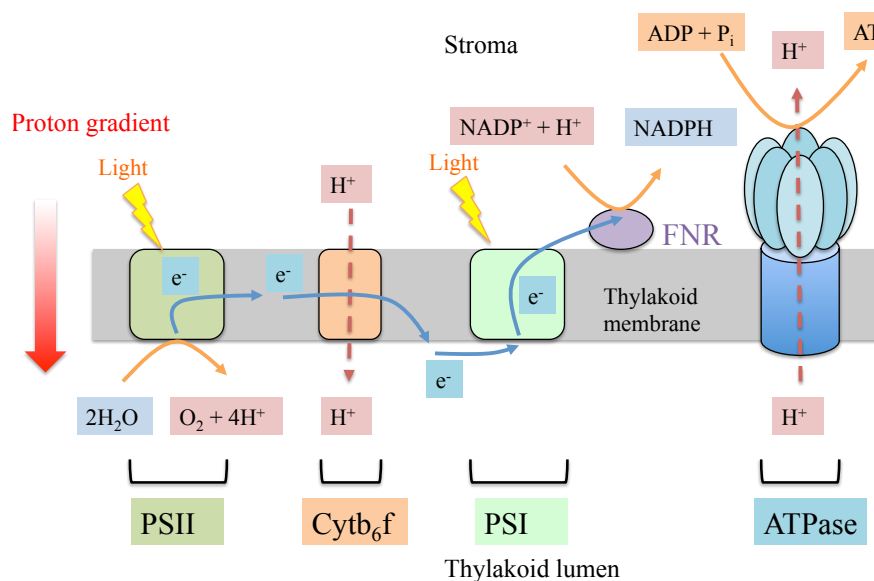


図1 葉緑体中のチラコイド膜上で起こる光化学反応の概略図。光化学系 II(PSII) は光エネルギーを吸収し、そのエネルギーを使って、光化学系 II 内の反応中心で電荷分離反応を起こして水を分解し、プロトン、酸素分子を生成する。電荷分離反応で生成した電子はプラストキノンを通じて、PSII からシトクロム b_6/f 複合体に伝達される。電子はシトクロム b_6/f 複合体からプラストシアニンを通じて光化学系 I(PSI) に伝達される。伝達された電子は PSI が吸収した光エネルギーによって励起され、酸化還元電位の低いフェレドキシンに伝達される。PSII、シトクロム b_6/f 複合体内の電子移動反応によってチラコイド内腔側に生じるプロトンのため、チラコイド膜を隔てたプロトン濃度勾配が形成される。プロトン濃度勾配を利用して ATP 合成酵素によって ADP から ATP が生成する。(文献 [11])

する生化学反応である [8]。光合成反応は光エネルギーを用いる光化学反応 (明反応。図1参照。) と光を用いない Calvin 回路 (暗反応) の2つの段階に大別される。光エネルギーを使って電荷分離反応を引き起こして水を分解し、プロトン、酸素分子を生成する。また、分離した電子が電子移動反応を起こして $NADP^+$ から NADPH へと還元される。この反応過程と共役してプロトン移動が起こり、その結果チラコイド膜内外のプロトン濃度勾配を利用して ATP 合成酵素によって ADP から ATP が合成される。この一連の反応が明反応である。次に、暗反応では、明反応で作られた ATP と NADPH を使って二酸化炭素と水から糖が合成される。

特に、明反応の初期過程は光エネルギーを吸収する光合成アンテナ系と、アンテナ系から受け取る光エネルギーによって電荷分離反応を起こす反応中心というタンパク質複合体 (図2) で行われる [9,10]。アンテナ系は多数のクロロフィル分子 (図3) を含んでいる。そ

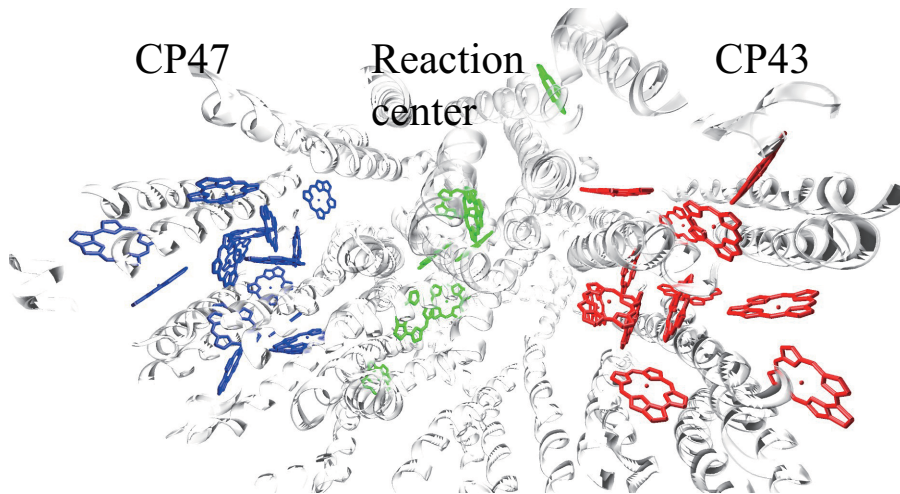


図2 cyanobacterium *T. elongatus* 由来 PSII の結晶構造 [12]。赤色、青色で塗られている色素分子はそれぞれ CP43、CP47 に結合したクロロフィル a である。緑色で塗られている色素分子は反応中心に結合したクロロフィル a、フェオフィチン a である。クロロフィル a、フェオフィチン a はポルフィリン環のみを表した。タンパク質は α ヘリックスの構造のみ銀色で表した。(原子の表示には VMD を用いた [13]。)

れらの中のあるクロロフィルが光エネルギーを吸収すると、クロロフィル中の電子が基底状態から励起状態に遷移する。励起状態にあるクロロフィルは励起移動によってアンテナ系内にある別のエネルギーの低いクロロフィルへと励起エネルギーを渡す。このようにアンテナ系内のクロロフィルで次々と励起エネルギーが受け渡されて、最終的に反応中心に伝えられる。この際に、クロロフィルの励起状態は数ナノ秒の寿命で、吸収した光エネルギーを放出して基底状態に戻る。励起エネルギーを反応中心に伝える効率が下がるのを防ぐため、アンテナ系では最近接クロロフィル間の励起移動はサブピコ秒からピコ秒のオーダーで起こる。このことから、アンテナ系内の励起エネルギーは高速で反応中心へ移動するため、非常に高い量子収率^{*1}で電荷分離反応を引き起こすことができる。一方、強光下では、励起エネルギーが過剰に生成され、クロロフィルは 1 重項励起状態から 3 重項状態へ遷移する。3 重項状態となったクロロフィルは酸素と反応すると、活性酸素の一種である 1 重項酸素を生じる。1 重項酸素は基底状態の酸素分子 (3 重項酸素) に比べて反応性が高く、アンテナ系を損傷させる可能性がある。これを防ぐために、アンテナ系はクロロフィル周辺に配置されているカロテノイドによって 3 重項クロロフィルを消去する調整機構を備えている。

このように外界の環境状況に合わせて柔軟に適応しながら非常に高い量子収率を実現するメカニズムを解明するため、多くの研究者がアンテナ系内の励起移動の研究を理論

^{*1} ここで述べている量子収率の定義は吸収した 1 個の光子と、電荷分離反応が起こった回数の比である。

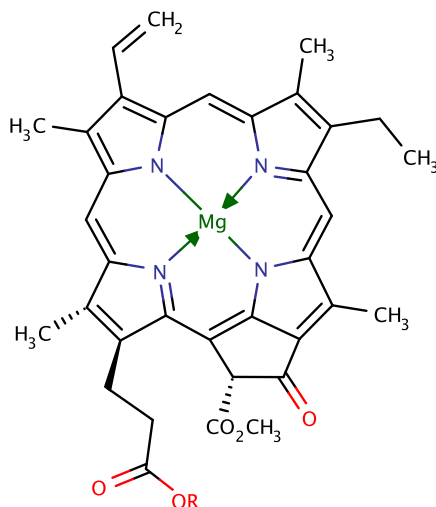


図3 クロロフィル a の構造式。

的かつ実験的に行ってきた [9, 14]。アンテナ系の励起移動の理論的研究に関する難問はアンテナ系は V と λ の値が拮抗するパラメーター領域であることである [15]。近年、2次元電子スペクトルの研究によってアンテナ系で長時間コヒーレンスが観測されているが [16–19]、この観測結果は Förster 理論、Redfield 理論では説明できない。 V と λ の値が拮抗する中間結合領域における励起移動理論の構築が多くの研究者によって行われてきた [20–31]。特に、石崎と Fleming [31] は経路積分法を用いた階層型方程式 [32–35] によって幅広いパラメーター領域について励起移動ダイナミクスを数値的に記述した。彼らはクロロフィルを7個含んでいるアンテナ系である Fenna-Matthews-Olson (FMO) タンパク質 (図4) の励起移動の記述に適用して、実験で観測された長時間コヒーレンスを再現している [37]。

励起移動における量子コヒーレンスの役割を調べるために、ポーラロン描像の量子マスター方程式の理論が構築された [23, 25–27]。これらの理論では、全ハミルトニアンはポーラロン変換と呼ばれるユニタリー変換によって励起子-フォノン相互作用の影響を励起移動相互作用に繰り込んだポーラロン描像を表す基底に変換する。フォノンのスペクトル関数に super-Ohmic 型を用いた場合では、この理論は Redfield 極限と Förster 極限を統一的に記述できるが、Ohmic 型のスペクトル関数の場合では、ポーラロン描像の量子マスター方程式は量子コヒーレンスを記述できず、また Ohmic 型でない場合においてもスペクトル関数における振動数のカットオフ値が V の値より小さいパラメーター領域では適切に励起移動のダイナミクスを記述できてない [38]。

最近、Nazir と McCutcheon は変分マスター方程式の理論を構築している [29, 38] (以下この理論を MN 理論と呼ぶ)。この理論では、ポーラロン変換の代わりに変分パラメー

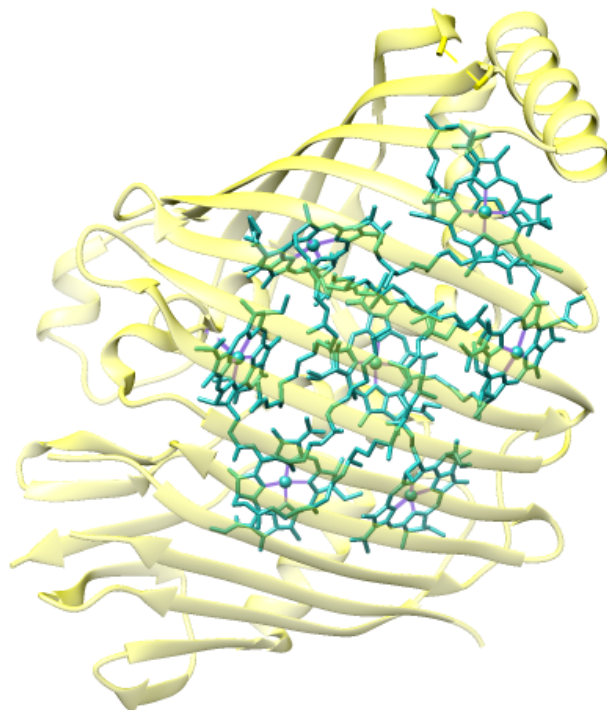


図4 緑色硫黄細菌 *C. tepidum* 由来 FMO の結晶構造 [36]。FMO に結合したバクテリオクロロフィル a はシアン色で塗られている。タンパク質は黄色で表した。

ターを含んだユニタリー変換を用いることによって、変分パラメーターを含んだ摂動項を導入し、その変分パラメーターは Bogoliubov 不等式に基づく自由エネルギーの上限の値を最小化することによって決められる。その結果、 V と λ の値について幅広いパラメーター領域で妥当な摂動項が決められる。MN 理論によって決められる摂動項は V が λ の値に対して十分大きい場合と、その逆の場合でそれぞれ Redfield 理論、Förster 理論の摂動項に一致する。しかし、 V と λ の値が拮抗するパラメーター領域では、この理論を基にした励起移動の速度定数が階層型方程式によって得られる値からずれている。

我々は V と λ の値が拮抗する場合の励起移動のダイナミクスをより適切に記述するため、Decoster によって導出された second Bogoliubov 不等式を用いて MN 理論の改良を行った。second Bogoliubov 不等式の自由エネルギーの上限はオリジナルの Bogoliubov 不等式における上限よりも真の自由エネルギーの値に近い値になる。そのため、我々は second Bogoliubov 不等式に基づく自由エネルギー最小化によってより妥当な変分パラメーターを決めることができると考えた。我々の理論と MN 理論を比較するために、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を求めた。 V と λ が拮

抗する場合、MN 理論の摂動項は Förster 理論と同じ値を与える。一方、我々の理論の摂動項は MN 理論では現れない補正量を含んでいることが明らかになった。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。結果として、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値に近い λ 依存性を示した。

次に、構築した理論を基にして、光化学系 II(PSII) の励起移動機構に関する解析を行った。PSII(図 2) は植物やシアノバクテリア等に存在するアンテナ系と反応中心を含むタンパク質である。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 機構と Förster 機構のどちらになっているかを決める判定法を考案した。彼らはその判定法によって PSII 内の全クロロフィルをいくつかのドメインに分割した。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 理論によって記述し、CP43、CP47 の時間分解スペクトルを定性的に再現した。この判定法は V と λ の大小関係だけで、Redfield 機構と Förster 機構に分類している。我々は彼らが決めたドメインを基にして PSII 単量体間の励起移動を解析した [39]。我々が求めたある単量体内のドメインから別の単量体内のドメインへの励起移動速度は分光実験により得られる時定数(速度定数の逆数)を再現した。しかし、単量体間の励起移動に関わるドメインの励起子状態について、我々の解析は実験結果と一致しない。これに対し、我々は V と λ 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励起移動機構の判定法を考案した。我々の判定法を基にして 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になった。

本論文では、第 1 章で励起状態を量子力学的に記述する励起子について概説した後、上記の励起移動の理論について概説する。第 2 章では本論文の主題である MN 理論の改良について述べる。第 3 章では我々の理論を基にした PSII の励起移動機構の解析について述べる。最後に、第 4 章で我々の得た結果についてのまとめを述べる。

第 1 章

理論的背景

Frenkel は分子性結晶^{*1}内の励起状態を量子力学的に記述する方法として励起子の概念を考案した [40]。結晶内の電子間の Coulomb 相互作用によって生じる分子間の励起移動を引き起こす相互作用 V により、結晶内の励起子状態は分子内の電子を局所励起した量子状態の重ね合わせによって表される。励起子と分子性結晶中の原子の揺らぎであるフォノンとの相互作用によって、結晶内の励起子状態のエネルギーはシフトする。分子間相互作用 V と励起子-フォノン相互作用の 2 種類の相互作用の大小関係により、励起移動機構は大きな影響を受ける。

V が励起子-フォノン相互作用の大きさに比べて十分小さい場合、励起子状態はフォノンとの強い相互作用により、結晶内の 1 分子に局在化する。分子間の励起移動反応速度は Fermi の黄金則を基にして Förster によって導出された [5]。この速度式は 2 分子の吸収スペクトル、蛍光スペクトルとその分子間の相互作用によって表される。一方、 V が励起子-フォノン相互作用の大きさに比べて十分大きい場合、励起子状態はいくつかの分子にわたって非局在化する。励起子はフォノンとの相互作用によりコヒーレンスを失いながら、定常状態に緩和する。この緩和過程は Redfield 理論によって記述できる [4]。

現在までにこれらの励起移動理論を一般化する試みは多くの研究者によって続けられており、本論文の研究内容はこの試みの流れに沿うものである。

本章では、はじめに励起子について概略し、Förster 理論の導出を説明する。次に、縮約密度行列を記述する量子マスター方程式を導出して、それを基にして Redfield 理論の導出を概略する。その後、ポーラロン描像による量子マスター方程式の理論を概略し、変分マスター方程式の理論 (MN 理論) の詳細を述べる。

^{*1} 分子間の Van der Waals 力によって形成される結晶

1.1 励起子

結晶はアボガドロ数のオーダーの原子で構成されている。これらの原子が互いに力を及ぼしている場合、結晶中の原子の運動を厳密に求めるためには結晶を構成する全原子の Schrödinger 方程式を解かなければならないので、非常に困難である。また、この問題を解くことができて、多粒子系の運動は非常に複雑になることが考えられ、直感的な理解を得ることができないだろう。

そこで、多粒子系の問題を取り扱うのに素励起の概念が有効な役割を果たす場合がある。素励起は巨視的物体の特定のタイプの励起状態を粒子として取り扱う概念である。この粒子は原子や分子と異なり、物体の外に取り出すことはできない。例えば、結晶を構成している原子はそれぞれ振動している。結晶中では、隣り合った原子間で互いに力を及ぼすために、固体結晶内での振動は音波として結晶中を伝わる。その波動性を量子化することにより粒子性が生まれる。このときの粒子がフォノンである。

励起移動の理論的研究においてフォノン以外に重要な素励起として励起子がある。絶縁体結晶に電場をかけると、結晶内の電子が基底状態から励起することで、電子雲が原子核からずれて原子全体で分極する。このとき電場を素早く取り去ると、分極は振動する。隣り合う原子間で電子による原子間相互作用が働くときには、分極の振動が結晶中の原子を波として伝播する。この分極の波を量子化したものが励起子である。励起子は原子内の励起エネルギーが結晶格子内を次々と伝播してゆくものという見方以外に、励起状態にある電子と基底状態にある正孔 (励起することにより価電子帯の電子が不足した状態) の対が Coulomb 相互作用によって束縛されている状態とみることができる。

Coulomb 相互作用による束縛の大きさによって、励起子は2つの極限的なモデルを考えることができる。励起した電子と正孔間の Coulomb 引力が十分強く、電子と正孔間の運動の軌道半径が結晶の格子定数と同程度以下の場合、電子と正孔は同一原子内にあるとしてよいだろう。この場合、励起した電子はもとと同じ原子にとどまり、原子間相互作用により励起エネルギーのみが伝播する。この励起子を Frenkel 励起子といい、分子性結晶で特に形成される。一方、電子と正孔対の Coulomb 相互作用が十分弱く、電子と正孔間の運動の軌道半径が格子定数に比べて十分大きい場合に形成される励起子は Wannier 励起子と呼ばれ、主に半導体中において形成される。本論文で取り扱う系は光合成アンテナ系のクロロフィルの電子励起状態を対象としているため、電子の励起子状態は Frenkel 励起子を前提とする。

1.1.1 Frenkel 励起子

一次元上に分子が等間隔に配置された結晶である一次元分子結晶を考える。一次元分子結晶において系のハミルトニアン H は

$$H = T_{el} + V_{el-nuc} + V_{el-el} + T_{nuc} + V_{nuc-nuc} \quad (1.1)$$

によって表される。 T_{el} は電子の運動エネルギー、 T_{nuc} は核の運動エネルギーで、それぞれ

$$T_{el} = \sum_n \frac{\mathbf{p}_n^2}{2m} \quad (1.2)$$

$$T_{nuc} = \sum_i \sum_n \frac{\mathbf{P}_{i,n}^2}{2M_{i,n}} \quad (1.3)$$

によって与えられる。ここで \mathbf{p}_n 、 \mathbf{P}_i はそれぞれ n 番目の分子内の電子、 i 番目の原子核の運動量である。 m は電子の質量で、 $M_{i,n}$ は n 番目の分子内の i 番目の原子の核の質量である。 V_{el-el} は電子間の Coulomb 相互作用、 $V_{nuc-nuc}$ は核間の Coulomb 相互作用で、それぞれ

$$V_{el-el} = -\frac{1}{2} \sum_{n,m(n \neq m)} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m|} \quad (1.4)$$

$$V_{nuc-nuc} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \sum_{n,m} \frac{N_{i,n} N_{j,m} e^2}{|\mathbf{R}_{i,n} - \mathbf{R}_{j,m}|} \quad (1.5)$$

によって与えられる。 V_{el-nuc} は電子と核間の Coulomb 相互作用で、

$$V_{el-nuc} = \sum_i \sum_{n,m} \frac{N_{i,n} e^2}{|\mathbf{R}_{i,n} - \mathbf{r}_m|} \quad (1.6)$$

によって与えられる。 $N_{i,n}$ は n 番目の分子内の i 番目の原子核の原子番号である。 \mathbf{r}_n 、 $\mathbf{R}_{i,n}$ はそれぞれ n 番目の分子内の電子、 i 番目の原子核の位置座標である。

このハミルトニアン (1.1) による Schrödinger 方程式を

$$H\Psi(r, R) = E\Psi(r, R) \quad (1.7)$$

と表す。 R 、 r はそれぞれ $\{\mathbf{R}_{1,1}, \mathbf{R}_{2,1}, \dots, \mathbf{R}_{N_{nuc}, N}\}$ 、 $\{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\}$ を表す略記号である。この略表記は運動量にも用いた。式 (1.7) を簡単に解くために、核の質量 $M_{i,n}$ は電子の質量 m_n に比べて 1000 倍以上大きいので、核の運動は電子の運動に比べて非常に遅く、核は静止しているとみなす Born-Oppenheimer 近似を適用する。すなわち、核

の座標をパラメーターとして考え、系の波動関数 $\Psi(r, R)$ を電子の波動関数 $\Phi(r, R)$ と核の波動関数 $X(R)$ の直積 $\Phi(r, R)X(R)$ で表す。このとき、Schrödinger 方程式 (1.7) は

$$\begin{aligned} & H\Phi(r, R)X(R) \\ & \approx \Phi(r, R)(T_{nuc} + V_{nuc-nuc})X(R) \\ & \quad + X(R)(T_{el} + V_{el-nuc} + V_{el-el})\Phi(r, R) \\ & \equiv E\Phi(r, R)X(R) \end{aligned} \quad (1.8)$$

となる。ここで、電子波動関数 $\Phi(r, R)$ の R は電子にとってはパラメーターとして固定しても良いので、 P の作用による $\Phi(r, R)$ の R に対する変化は無視した。結果として、Schrödinger 方程式 (1.8) は電子の波動関数の方程式

$$H_{el} = \left[\sum_n h_n + \frac{1}{2} \sum_{n,m(n \neq m)} v_{nm} \right] \Phi(r, R) = W(R)\Phi(r, R) \quad (1.9)$$

と核の波動関数の方程式

$$[T_{nuc} + V_{nuc-nuc} + W(R)] X(R) = EX(R) \quad (1.10)$$

に分離できる。ここで、各原子内の電子のハミルトニアンと原子間相互作用をそれぞれ

$$h_n = \frac{\mathbf{p}_n^2}{2m} + \sum_j \sum_m \frac{N_{j,m} e^2}{|\mathbf{R}_{j,m} - \mathbf{r}_n|} \quad (1.11)$$

$$v_{nm} = -\frac{e^2}{|\mathbf{r}_n - \mathbf{r}_m|} \quad (1.12)$$

とおいた。異なる原子内にある電子の波動関数の重なりが十分無視できるほどに原子間の距離が離れていることを仮定する。その場合、Pauli の排他原理を考慮した波動関数の反対称性を満たす必要がなくなり、各原子内の電子が基底状態の波動関数を $|\phi_{gn}\rangle$ とすると、全電子系の波動関数の基底状態は

$$|g\rangle = \prod_n |\phi_{gn}\rangle \quad (1.13)$$

のように各原子内にある基底状態の電子の波動関数の直積によって表す。ただし、スピン状態は考慮していない。したがって、基底状態のエネルギーは式 (1.9) を用いて

$$\begin{aligned} W_g &= \sum_n \langle g | H_{el} | g \rangle \\ &= \sum_n \langle \phi_{gn} | h_n | \phi_{gn} \rangle + \frac{1}{2} \sum_{m,n(m \neq n)} \langle \phi_{gn} \phi_{gm} | v_{nm} | \phi_{gn} \phi_{gm} \rangle \\ &\equiv \sum_n w_n^0 + \frac{1}{2} \sum_{m,n(m \neq n)} J_{nm} \end{aligned} \quad (1.14)$$

となる。ここで、 w_n^0 は n 番目の原子の基底状態のエネルギーで、 J_{nm} は n 番目の原子内にある基底状態の電子と m 番目内の原子内にある基底状態の電子間の相互作用エネルギーである。

次に、 n 番目の分子内の電子だけを励起した状態を

$$|n\rangle = |\phi_{en}\rangle \prod_{m(\neq n)} |\phi_{gm}\rangle \quad (1.15)$$

と表す。以下、この表示をサイト表示と呼ぶ。この場合、 $|\phi_{en}\rangle$ と $|\phi_{gn}\rangle$ の直交性により、

$$\langle m|n\rangle = \delta_{mn} \quad (1.16)$$

を満たす。サイト表示でのハミルトニアンの特角成分は

$$\begin{aligned} W_n &\equiv \langle n| H_{el} |n\rangle \\ &= w'_n - w_n^0 + W_G + \sum_{m(\neq n)} J'_{mn} - \sum_{m(\neq n)} J_{mn} \end{aligned} \quad (1.17)$$

となる。ここで、 $w'_n = \langle \phi_{en} | h_n | \phi_{en} \rangle$ 、 $J'_{mn} = \langle \phi_{en} \phi_{gm} | v_{nm} | \phi_{en} \phi_{gm} \rangle$ とした。第 1 項は n 番目の原子内にある励起状態の電子のエネルギー、第 4 項は n 番目の原子内にある励起状態の電子と m 番目の原子内にある基底状態の電子との間の相互作用エネルギーである。ハミルトニアンの特角成分は

$$\begin{aligned} V_{mn} &\equiv \langle m| H_{el} |n\rangle \\ &= \langle \phi_{em} \phi_{gn} | v_{mn} | \phi_{en} \phi_{gm} \rangle \end{aligned} \quad (1.18)$$

となる。これは式 (1.12) の演算子 v_{mn} の右側の状態 $|\phi_{en} \phi_{gm}\rangle$ から n 番目の電子を基底状態に戻し m 番目の電子を励起状態に遷移させる相互作用エネルギーである。すなわち、この相互作用により n 番目の原子から m 番目の原子へと励起エネルギーが移動する。これは擬 Coulomb 相互作用と呼ばれる。波動関数 $|\phi_{em}\rangle$ 、 $|\phi_{gn}\rangle$ の空間的広がり比べて原子 m 、 n 間の距離 R_{mn} が十分離れているとすると、擬 Coulomb 相互作用は

$$V_{mn} = \frac{\boldsymbol{\mu}_m \cdot \boldsymbol{\mu}_n}{R_{mn}^3} - \frac{3(\boldsymbol{\mu}_m \cdot \mathbf{R}_{mn})(\boldsymbol{\mu}_n \cdot \mathbf{R}_{mn})}{R_{mn}^5} \quad (1.19)$$

のように遷移双極子-遷移双極子相互作用として近似できる。ここで、 $\boldsymbol{\mu}_n$ は遷移双極子モーメントベクトルで、次式で定義される。

$$\boldsymbol{\mu}_n = \int d\mathbf{r}_n \phi_{en}(\mathbf{r}_n, \mathbf{R}_n) (-e\mathbf{r}_n) \phi_{gn}(\mathbf{r}_n, \mathbf{R}_n) \quad (1.20)$$

原子の励起状態のエネルギーが全原子で同じ値 W を持ち、最近接原子間の擬 Coulomb 相互作用のみを考えると、電子のハミルトニアンは

$$H_{el} = \sum_n [W |n\rangle \langle n| + V(|n\rangle \langle n+1| + |n+1\rangle \langle n|)] \quad (1.21)$$

となる。結晶内の原子配置の周期性のため、系全体の励起子状態 $|\alpha\rangle$ は局所励起の波動関数の進行波的 1 次結合

$$|\alpha\rangle = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N e^{i\alpha n} |n\rangle \quad (1.22)$$

で表せる。

1.1.2 励起子-フォノン相互作用

これまで、電子状態に関する波動方程式 (1.9) を基にして、励起子を記述してきた。核の位置が固定された状況では、励起子は局所励起状態の波動関数の重ね合わせ状態によって、励起エネルギーは結晶内の原子から原子へ一定の波数で伝わる波として取り扱った。

それでは、核の運動を考慮することにより励起子状態やそのエネルギーはどのような変化を受けるのだろうか。この小節以下では、核の運動はそのポテンシャルの平衡点付近で緩やかに微小振動をしていると仮定する。全ハミルトニアン (1.1) は次のように表す。

$$H = \sum_n (T_{nuc} + U_n(R)) |n\rangle\langle n| + \sum_{n(\neq m)} V_{mn} |m\rangle\langle n| \quad (1.23)$$

厳密には、 V_{mn} は核の座標 R に依存している。しかし、 V_{mn} の核座標に依存しないとして、核による影響を無視をする Condon 近似を適用した。 $U_n(R)$ は n 番目の分子内の電子が励起した状態におけるポテンシャルエネルギー関数で、

$$U_n(R) = U_0(R) + W_n(R) - W_G(R) \quad (1.24)$$

と定義した。 $U_0(R)$ は基底状態のポテンシャルエネルギー面で、

$$U_0(R) = W_G(R) + V_{nuc-nuc} \quad (1.25)$$

と定義した。

次に、核の運動が平衡点付近で微小振動しているという仮定から、核の運動を調和振動子型で近似する。核の振動に関して基準振動モード q_k を導入することにより、基底状態のポテンシャルエネルギー面は

$$U_0(R) = U_0(R_0) + \sum_k \frac{1}{2} \omega_k^2 q_k^2 \quad (1.26)$$

となり、核の運動エネルギー T_{nuc} は

$$T_{nuc} = \frac{1}{2} \sum_k p_k^2 \quad (1.27)$$

となる。 $U_0(R_0)$ は電子基底状態における核の平衡状態の座標 R_0 にあるポテンシャルエネルギーの値である。 p_k は q_k の共役運動量である。核の振動を (フォノンとして) 量子化するために、 q_k 、 p_k それぞれに対し次の交換関係

$$[q_k, p_{k'}] = q_k p_{k'} - p_{k'} q_k = i\delta_{kk'} \quad (1.28)$$

を要請する。ただし、Planck 定数 \hbar は $\hbar = 1$ とした。さらに、互いに Hermite 共役な演算子を導入する。

$$b_k = \frac{1}{\sqrt{2\omega_k}}(\omega_k q_k + ip_k) \quad (1.29)$$

$$b_k^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2\omega_k}}(\omega_k q_k - ip_k) \quad (1.30)$$

q_k 、 p_k の交換関係 (1.28) から、振動モード k に関する生成消滅演算子についての交換関係が得られる。

$$[b_k, b_{k'}^\dagger] = \delta_{kk'} \quad (1.31)$$

$$[b_k, b_{k'}] = [b_k^\dagger, b_{k'}^\dagger] = 0 \quad (1.32)$$

この演算子を用いて核振動のハミルトニアンは

$$T_{nuc} + U_0(R) = \sum_k \omega_k b_k^\dagger b_k \quad (1.33)$$

となる。ただし、 $U_0(R_0)$ は式 (1.26) における $U_0(R_0)$ と振動の零点エネルギーの和を 0 にするように繰り込んだ。 $N_k = b_k^\dagger b_k$ は振動モードが k であるフォノンの数演算子であるから、 N_k に対する固有値方程式

$$N_k |n_k\rangle = n_k |n_k\rangle \quad (1.34)$$

を満たすので、 $T_{nuc} + U_0(R)$ の固有エネルギーは

$$(T_{nuc} + U_0(R)) \prod_k |n_k\rangle = \left(\sum_k \omega_k n_k \right) \prod_{k'} |n_{k'}\rangle \quad (1.35)$$

により、 $\sum_k \omega_k n_k$ である。ただし $n_k = 0, 1, 2, \dots$ である。 ω_k は k 番目の状態であるフォノンのエネルギーである。

電子励起状態でのポテンシャルエネルギー面上の核振動は基底状態の核振動と同じ基準振動モードによって記述できると仮定する。このとき、励起状態のポテンシャルエネルギー面は

$$U_n(R(q)) = W_n(R(q)) - W_G(R(q)) + \sum_k \frac{1}{2} \omega_k^2 q_k^2 \quad (1.36)$$

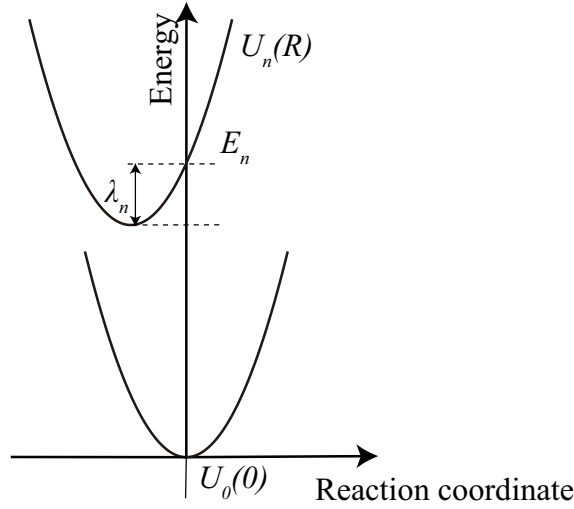


図 1.1 基準座標 q_k による電子基底状態、励起状態のポテンシャルエネルギー関数。

で表される。励起エネルギー $W_n(R(q)) - W_G(R(q))$ を q_k について 1 次まで展開すると

$$\begin{aligned}
 W_n(R(q)) - W_G(R(q)) &\approx W_n(R_0) - W_G(R_0) \\
 &+ \sum_k \left(\frac{\partial(W_n(q) - W_G(q))}{\partial q_k} \right)_{q_k=0} q_k \\
 &\equiv E_n + \sum_k g_{n,k} (b_k + b_k^\dagger)
 \end{aligned} \tag{1.37}$$

となる。ここで、エネルギーの次元をもつ相互作用定数、つまり励起子-フォノン相互作用強度

$$g_{n,k} = \sum_k \left(\frac{\partial(W_n(q) - W_G(q))}{\partial q_k} \right)_{q_k=0} \frac{1}{\sqrt{2\omega_k}} \tag{1.38}$$

を導入した。 $g_{n,k}$ は電子基底状態での核振動の平衡点からのずれに対応する。したがって、励起状態での核のハミルトニアン $T_{nuc} + U_n(R)$ は

$$T_{nuc} + U_n(R) = E_n + \sum_k g_{n,k} (b_k + b_k^\dagger) + \sum_k \omega_k b_k^\dagger b_k \tag{1.39}$$

となる。ところで、 $U_n(R)$ は

$$U_n(R) = E_n - \lambda + \sum_k \frac{\omega_k}{4} \left(q_k + \frac{2g_{n,k}}{\omega_k} \right)^2 \tag{1.40}$$

とまとめられる。図 1.1 はポテンシャルエネルギー関数 $U_0(R)$ と $U_n(R)$ の概形を示して

いる。ここで、 λ_n は再配置エネルギーで、

$$\lambda_n = \sum_k \frac{g_{n,k}^2}{\omega_k} \quad (1.41)$$

である。この量は図 1.1 からわかるように、基底状態にある電子が励起した直後から核が励起状態のポテンシャルエネルギー面上の最小状態に緩和するまでに要するエネルギーを意味している。以上をまとめると、系全体のハミルトニアンは

$$H = H_s + H_b + H_{sb} \quad (1.42)$$

によって 3 項で表すことができる。これらの項はそれぞれ励起子のハミルトニアン

$$H_s = \sum_n E_n |n\rangle\langle n| + \sum_{m, n(m \neq n)} V_{mn} |m\rangle\langle n| \quad (1.43)$$

フォノンのハミルトニアン

$$H_b = \sum_k \omega_k b_k^\dagger b_k \quad (1.44)$$

(ただし 1 電子励起状態の完全性 $\sum_n |n\rangle\langle n| = 1$ を用いた)、そして励起子-フォノン相互作用

$$H_{sb} = \sum_n |n\rangle\langle n| \sum_k g_{n,k} (b_k + b_k^\dagger) \quad (1.45)$$

を表した。

1.1.3 二量体のハミルトニアン

ここで、前小節の N 分子系からなる一般的な系から二分子系で構成される単純な系を考える。二分子の一方をドナー、もう一方をアクセプターとする。ドナー (アクセプター) が励起状態にありかつアクセプター (ドナー) が基底状態にある電子状態を $|1\rangle$ ($|2\rangle$) と表記する。全系のハミルトニアンは

$$H = H_s + H_{sb} + H_b \quad (1.42 \text{ 再掲})$$

として表される。全系のハミルトニアンを構成する各項は以下のように記述される。式 (1.42) の第 1 項は励起子のハミルトニアンで

$$H_s = H_s^p + H_s^c \quad (1.46)$$

と表す。ただし、第 1 項 H_s^p は

$$H_s^p = E_1 |1\rangle\langle 1| + E_2 |2\rangle\langle 2| \quad (1.47)$$

とした。 $E_1(E_2)$ はドナー (アクセプター) の励起エネルギーである。ドナーとアクセプター間の励起エネルギー差 (エネルギーギャップ) を $\epsilon = E_1 - E_2$ と定義すると、 H_s^p は

$$H_s^p = \frac{\epsilon}{2}\sigma_z \quad (1.48)$$

のように書き直すことができる。 σ_i ($i = x, y, z$) は Pauli 行列である。3 つの Pauli 行列は次の式で定義される。

$$\sigma_x = |1\rangle\langle 2| + |2\rangle\langle 1| \quad \sigma_y = i(|2\rangle\langle 1| - |1\rangle\langle 2|), \quad \sigma_z = |1\rangle\langle 1| - |2\rangle\langle 2| \quad (1.49)$$

第2項 H_s^c は

$$H_s^c = V(|1\rangle\langle 2| + |2\rangle\langle 1|) \quad (1.50)$$

で与えられる。 V は $|1\rangle$ と $|2\rangle$ 間の励起移動相互作用である。また、Pauli 行列 (1.49) を用いることで

$$H_s^c = V\sigma_x \quad (1.51)$$

のように書き直すことができる。第3項 H_{sb} は励起子-フォノン相互作用を表し、

$$H_{sb} = \sum_{j=1,2} |j\rangle\langle j| \sum_k g_k (b_{k,j}^\dagger + b_{k,j}) \quad (1.52)$$

と表される。 $b_{k,j}^\dagger$ ($b_{k,j}$) は $|j\rangle$ 付近にある k 番目のモードのフォノンの生成 (消滅) 演算子 (1.29) ((1.30)) である。 g_k は $|j\rangle$ ($j = 1, 2$) と k 番目のフォノンモード間の相互作用の強度である。ただし、フォノンモードと励起子状態間の相互作用の強度 (1.38) は $|1\rangle$ と $|2\rangle$ 両方で同じ値であることを仮定した。第4項 H_b はフォノン (熱浴) のハミルトニアンで

$$H_b = \sum_{j=1,2} \sum_k \omega_k b_{k,j}^\dagger b_{k,j} \quad (1.53)$$

によって与えられる。

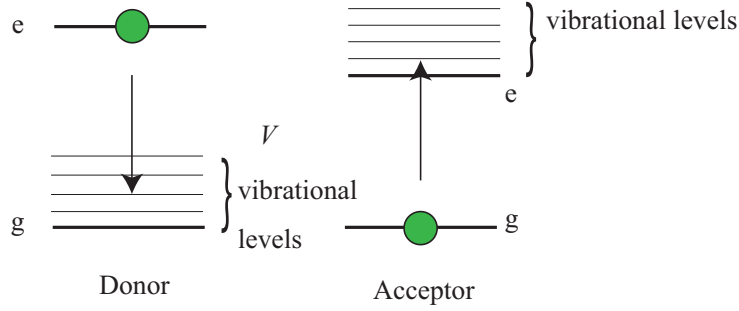


図 1.2 Förster 機構では、励起エネルギーは擬 Coulomb 相互作用が働く二分子間で移動が起こる。g、e はそれぞれ電子基底状態、励起状態を表し、緑色の円は電子を表す。

1.2 Förster 理論

ドナー分子とアクセプター分子がそれぞれの分子サイズに比べて十分離れている場合、遷移双極子相互作用 (1.19) の大きさは距離の 6 乗に反比例するので、距離の増大とともに小さくなる。 V が励起子-フォノン相互作用に比べて十分小さい ($|V| \ll |g_k|$) 場合、フォノンとの相互作用により局所的励起状態の電子状態に関する量子力学的な重ね合わせ状態は非常に短い時間で崩壊する。その場合、励起移動はドナーに局在化した励起状態からアクセプターに局在化した励起状態へ相互作用 V により遷移することで起こるこの励起移動の速度式は Förster によって導出された [5]。

V を摂動として取り扱えるため、全系のハミルトニアン H を

$$H = H_0 + H_I \quad (1.54)$$

のように、非摂動項 H_0 と摂動項 H_I に分割して、それぞれ

$$H_0 = H_s^p + H_{sb} + H_b \quad (1.55)$$

$$H_I = H_s^c \quad (1.56)$$

とする。核の振動エネルギーを含んだドナーの基底状態

ドナーが励起状態にありアクセプターが基底状態にある波動関数を

$$|\Phi_{D,kl}\rangle = |\phi_D'\rangle |\phi_A\rangle |\chi_{D,k}'\rangle |\chi_{A,l}\rangle \quad (1.57)$$

とする。逆に、アクセプターが励起状態にありドナーが基底状態にある波動関数を

$$|\Phi_{A,kl}\rangle = |\phi_A'\rangle |\phi_D\rangle |\chi_{A,k}'\rangle |\chi_{D,l}\rangle \quad (1.58)$$

$|\phi'_D\rangle(|\phi'_A\rangle)$ はドナー (アクセプター) の電子が励起状態にある波動関数を表し、 $|\phi_D\rangle(|\phi_A\rangle)$ はドナー (アクセプター) の電子が基底状態にある波動関数を表す。 $|\chi'_{D,k}\rangle(|\chi'_{A,k}\rangle)$ は電子が励起状態にあるドナー (アクセプター) の核の波動関数を表す。 $|\chi_{D,k}\rangle(|\chi_{A,k}\rangle)$ は電子が基底状態にあるドナー (アクセプター) の核の波動関数を表す。Förster の理論では、 V の大きさが十分小さい場合を考えるため、励起状態にあるドナーの周りの核が振動緩和してから励起移動が起こると考えて良いだろう。そのため、励起移動が開始される前の初期条件として、ドナーが励起状態であり、かつアクセプターが基底状態である熱平衡状態を仮定する。

始状態 $|\Phi_{D,kl}\rangle$ から終状態 $|\Phi_{A,mn}\rangle$ への遷移速度は Fermi の黄金則から

$$k_{Dkl \rightarrow Amn} = 2\pi |\langle \Phi_{D,kl} | H_s^c | \Phi_{A,mn} \rangle|^2 \times \delta(E_I - E_F) \quad (1.59)$$

のように得られる。ここで、 E_I 、 E_F はそれぞれ非摂動項 H_0 下での始状態、終状態の固有エネルギーで、

$$E_I = E'_{D,k} + E_{A,l} \quad (1.60)$$

$$E_F = E'_{A,m} + E_{D,n} \quad (1.61)$$

である。 $E'_{D,k}$ 、 $E_{D,n}$ はそれぞれ励起状態、基底状態にあるドナーの固有エネルギーである。 $E'_{A,m}$ 、 $E_{A,l}$ はそれぞれ励起状態、基底状態にあるアクセプターの固有エネルギーである。この遷移速度 (1.59) の振動状態について和を取ることでドナーからアクセプターへの励起移動における移動速度となる。励起移動が起こる前にドナーの周りの核が振動緩和していることを仮定するため、励起移動前のドナー、アクセプターの振動状態について熱平衡状態で統計平均する。そのため、ドナーからアクセプターへの励起移動の速度定数は式 (1.59) から

$$k_{DA} = 2\pi \sum_{k,l} \sum_{m,n} \frac{e^{-\beta(E'_{D,k} + E_{A,l})}}{Z} \times |\langle \Phi_{D,kl} | H_s^c | \Phi_{A,mn} \rangle|^2 \delta(E_I - E_F) \quad (1.62)$$

のように表すことができる。 Z は全分配関数で

$$Z = \sum_{k,l} e^{-\beta(E'_{D,k} + E_{A,l})} = Z'_D Z_A \quad (1.63)$$

と表される。ここで、 Z'_D 、 Z_A はそれぞれ励起状態にあるドナー、基底状態にあるアクセプターの分配関数で

$$Z'_D = \sum_k e^{-\beta E'_{D,k}} \quad (1.64)$$

$$Z_A = \sum_l e^{-\beta + E_{A,l}} \quad (1.65)$$

で定義される。式 (1.63)、(1.60)、(1.61) から、式 (1.62) は

$$\begin{aligned} k_{DA} = 2\pi \sum_{k,l} \sum_{m,n} f_D(E'_{D,k}) f_A(E_{A,l}) \\ \times |\langle \Phi_{D,kl} | H_s^c | \Phi_{A,mn} \rangle|^2 \\ \times \delta(E'_{D,k} + E_{A,l} - E'_{A,m} - E_{D,n}) \end{aligned} \quad (1.66)$$

と表される。 $f_D(E_{D,k})$ 、 $f_A(E_{A,l})$ はそれぞれ始状態のドナーの核振動、アクセプターの核振動における Boltzmann 因子であり、それらは

$$f_D(E'_{D,k}) = \frac{e^{-\beta E'_{D,k}}}{Z'_D} \quad (1.67)$$

$$f_A(E_{A,l}) = \frac{e^{-\beta E_{A,l}}}{Z_A} \quad (1.68)$$

と表される。Condon 近似を適用できる場合、

$$\begin{aligned} \langle \Phi_{D,kl} | H_s^c | \Phi_{A,mn} \rangle \\ = V \langle \chi'_{D,k} | \chi_{D,n} \rangle \langle \chi_{A,l} | \chi'_{A,m} \rangle \end{aligned} \quad (1.69)$$

となる。核の振動の波動関数に関する重なり積分 $\langle \chi'_{D,k} | \chi_{D,n} \rangle$ は Franck Condon 因子とよばれ、吸収スペクトル、蛍光スペクトルの形状を決める。次に、デルタ関数を次のように書き替える。

$$\begin{aligned} \delta(E'_{D,k} + E_{A,l} - E'_{A,m} - E_{D,n}) \\ = \int d\omega \delta(E'_{D,k} - E_{D,n} - \omega) \delta(\omega + E_{A,l} - E'_{A,m}) \end{aligned} \quad (1.70)$$

ドナーの蛍光スペクトルの形状を決める状態密度を

$$L_D(\omega) = \sum_{k,n} f_D(E'_{D,k}) |\langle \chi'_{D,k} | \chi_{D,n} \rangle|^2 \delta(E'_{D,k} - E_{D,n} - \omega) \quad (1.71)$$

と定義し、アクセプターの吸収スペクトルの形状を決める状態密度を

$$I_A(\omega) = \sum_{l,m} f_A(E_{A,l}) |\langle \chi_{A,l} | \chi'_{A,m} \rangle|^2 \delta(\omega + E_{A,l} - E'_{A,m}) \quad (1.72)$$

と定義する。これらはそれぞれ

$$\int d\omega L_D(\omega) = 1 \quad (1.73)$$

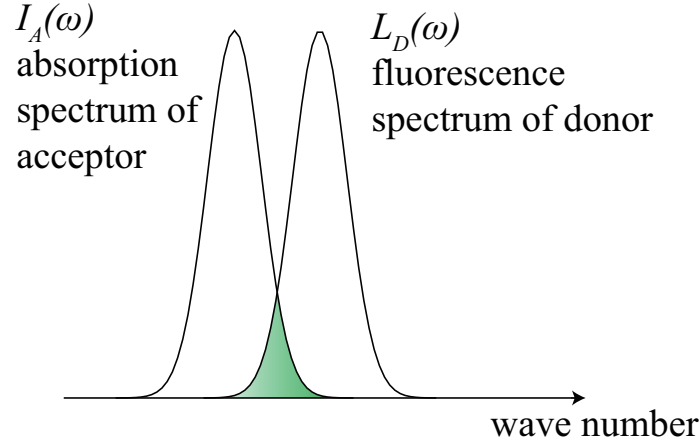


図 1.3 ドナーの蛍光スペクトル $L_D(\omega)$ とアクセプターの吸収スペクトル $I_A(\omega)$ との重なり積分。Förster 理論による励起移動の速度定数はこの値に比例する。

$$\int d\omega I_A(\omega) = 1 \quad (1.74)$$

と規格化してある。式 (1.70) から (1.72) を用いることで、励起移動の速度式は

$$k_{DA} = 2\pi V^2 \int_0^\infty d\omega L_D(\omega) I_A(\omega) \quad (1.75)$$

となる。明らかに、速度定数はドナーの蛍光スペクトル $L_D(\omega)$ とアクセプターの吸収スペクトル $I_A(\omega)$ の重なり積分に比例する (図 1.3)。

2 分子間の距離が十分離れている場合、 V は遷移双極子-遷移双極子相互作用として近似できる。その場合、速度定数は分子間の距離の 6 乗に反比例する。

1.3 量子マスター方程式

Förster 理論は励起移動相互作用が励起子-フォノン相互作用に比べて十分小さい場合、励起移動の速度を定量的に見積もることができる。しかし、励起移動相互作用が励起子-フォノン相互作用に比べて十分小さいといえないパラメーター領域では、励起状態が量子力学的に重ね合わされた状態である励起子を考える必要がある。熱浴のフォノンとの相互作用により励起子がコヒーレンスを失いながらエネルギーが高い励起子状態から低い状態へ緩和する過程は Redfield 理論によって記述できる。本節ではまず非平衡な量子系のダイナミクスを記述する量子マスター方程式の導出を行う [41]。量子マスター方程式にいくつか近似を施すことにより、Redfield 理論 [4] が導出できることをその後に概観する。

1.3.1 密度行列

量子散逸系のダイナミクスを記述するには、全系の中で対象とする部分系のみに着目した運動方程式を構築する必要がある。このことは光合成アンテナ系内の励起移動にも当てはまる。そのような物理系を記述する一般的手法として、系全体の密度演算子

$$\chi(t) = \sum_n p_n |\psi_n(t)\rangle\langle\psi_n(t)| \quad (1.76)$$

から出発する。ここで、 $p_n \geq 0$ 、 $\sum_n p_n = 1$ である。 p_n は物理系が純粋状態 $|\psi_n(t)\rangle$ をとる確率である。上の密度行列は複数の純粋状態が混ざった状態、すなわち混合状態を表している。

Schrödinger 方程式は純粋状態である状態ベクトルまたは波動関数の時間発展を記述する。一方、密度行列は純粋状態だけでなく混合状態も記述することができる。状態のアンサンブルを混合状態とみなすことで、密度行列によってカノニカル分布などの熱平衡状態を簡潔に記述することができる。このことが波動関数の代わりに密度行列を導入する理由である。

状態ベクトル $|\psi_n(t)\rangle$ は時間に依存する Schrödinger 方程式

$$i \frac{\partial}{\partial t} |\psi_n(t)\rangle = H |\psi_n(t)\rangle \quad (1.77)$$

に従う。したがって、密度行列 $\chi(t)$ の時間発展は

$$\frac{\partial}{\partial t} \chi(t) = -i [H, \chi(t)] \equiv -i \mathcal{L} \chi(t) \quad (1.78)$$

と表される。ここで \mathcal{L} は Liouville 演算子である。この演算子は通常の演算子が状態ベクトルに作用するのとは異なり、演算子に作用するので、超演算子と呼ばれる。この方程式を Liouville-von Neumann 方程式という。

全系のハミルトニアン H を

$$H = H_0 + H_I \quad (1.79)$$

のように非摂動項 H_0 と摂動項 H_I に分離する。相互作用描像における密度行列を

$$\chi_I(t) = e^{iH_0 t} \chi(t) e^{-iH_0 t} \quad (1.80)$$

と定義し、式 (1.80) を t で微分し、式 (1.78) を用いると

$$\frac{\partial}{\partial t} \chi_I(t) = -i [H_I(t), \chi_I(t)] = -i \mathcal{L}_I(t) \chi_I(t) \quad (1.81)$$

を得る。式 (1.81) は相互作用描像における Liouville-von Neumann 方程式である。

1.3.2 射影演算子法

密度行列 $\chi(t)$ は電子状態と核の振動状態に関する全情報を含んでいる。熱浴の変数に関するトレースをとることで、 $\chi(t)$ から熱浴に関する変数を消去する。

$$\rho(t) = \text{Tr}_b \{ \chi(t) \} \quad (1.82)$$

$\rho(t)$ は縮約密度行列と呼ばれる。初期条件として $\chi(0) = \rho(0)\rho_b$ を仮定する。 ρ_b は熱浴の密度行列で、

$$\rho_b = \frac{e^{-\beta H_b}}{Z} \quad (1.83)$$

と定義した。ここで、 $Z = \text{Tr}_b \{ e^{-\beta H_b} \}$ である。

$\rho(t)$ の時間発展を記述する方程式を導出するためには、任意の演算子 A に対して

$$\mathcal{P}(A) = \text{Tr}_b \{ A \} \rho_b \quad (1.84)$$

という射影演算子を導入すると便利である [42]。また、 $\mathcal{Q} \equiv 1 - \mathcal{P}$ を導入する。全系の時間発展を記述する方程式 (1.81) から部分系だけの情報を得るために、式 (1.81) に \mathcal{P} または \mathcal{Q} を左側から作用させると

$$\mathcal{P} \frac{\partial}{\partial t} \chi_I(t) = -i\mathcal{P}\mathcal{L}_I(t)\mathcal{P}\chi_I(t) - i\mathcal{P}\mathcal{L}_I(t)\mathcal{Q}\chi_I(t) \quad (1.85)$$

$$\mathcal{Q} \frac{\partial}{\partial t} \chi_I(t) = -i\mathcal{Q}\mathcal{L}_I(t)\mathcal{P}\chi_I(t) - i\mathcal{Q}\mathcal{L}_I(t)\mathcal{Q}\chi_I(t) \quad (1.86)$$

となる。ここで、右辺に $\mathcal{P} + \mathcal{Q} = 1$ を用いた。 $\mathcal{P}\mathcal{L}_I(t)\mathcal{P} = 0$ という関係が成立する場合^{*2}、式 (1.85) は

$$\mathcal{P} \frac{\partial}{\partial t} \chi_I(t) = -i\mathcal{P}\mathcal{L}_I(t)\mathcal{Q}\chi_I(t) \quad (1.87)$$

となる。 $\mathcal{P}\rho_I(t)$ のみで閉じた方程式を求めるには式 (1.87) の右辺の $\mathcal{Q}\rho_I(t)$ を消去する必要がある。 $\mathcal{Q}\rho_I(t)$ は式 (1.86) を解くことで (付録 A.1 を参照)

$$\begin{aligned} \mathcal{Q}\chi_I(t) = & \mathcal{T}_+ e^{-i \int_0^t dt' \mathcal{Q}\mathcal{L}_I(t')} \mathcal{Q}\chi_I(0) \\ & + \int_0^t dt' \mathcal{T}_+ e^{-i \int_{t'}^t dt'' \mathcal{Q}\mathcal{L}_I(t'')} \left(-i\mathcal{L}_I(t') \right) \mathcal{P}\chi_I(t') \end{aligned} \quad (1.88)$$

^{*2} この関係は Redfield 理論、ポーラロン描像の理論、変分マスター方程式の理論のいずれにおいても成り立つことを後に示す。

となる。式 (1.88) を式 (1.87) に代入すると

$$\begin{aligned} \mathcal{P} \frac{\partial}{\partial t} \chi_I(t) = & -i \mathcal{P} \mathcal{L}_I(t) T_+ e^{-i \int_0^t dt' \mathcal{Q} \mathcal{L}_I(t')} \mathcal{Q} \chi_I(0) \\ & + \int_0^t dt' (-i \mathcal{P} \mathcal{L}_I(t)) T_+ e^{-i \int_{t'}^t dt'' \mathcal{Q} \mathcal{L}_I(t'')} (-i \mathcal{L}_I(t')) \mathcal{P} \chi_I(t') \end{aligned} \quad (1.89)$$

が得られる。式 (1.89) に基づく射影演算子 \mathcal{P} を上式で作用させることで

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_I(t) = & -i \text{Tr}_b \left\{ \mathcal{L}_I(t) T_+ e^{-i \int_0^t dt' \mathcal{Q} \mathcal{L}_I(t')} \mathcal{Q} \chi_I(0) \right\} \\ & - \int_0^t dt' \text{Tr}_b \left\{ \mathcal{L}_I(t) T_+ e^{-i \int_{t'}^t dt'' \mathcal{Q} \mathcal{L}_I(t'')} \mathcal{L}_I(t') \rho_b \right\} \rho_I(t') \end{aligned} \quad (1.90)$$

となる。この式は時間畳込み型の量子マスター方程式と呼ばれる。式 (1.90) の右辺第 2 項から明らかなように、現在の時刻における相互作用描像による縮約密度行列 $\rho_I(t)$ の時間変化は初期時刻から現在の時刻までの過去の時刻の情報に基づいて決められることがわかる。

1.3.3 2 次の量子マスター方程式

式 (1.90) は実際の問題を取り扱う際には厳密に解くことができないため、摂動論による近似式を導出する必要がある。本論文で説明する理論及び我々の理論の量子マスター方程式はいずれも摂動 2 次の近似を前提としているので、ここでは摂動 2 次の公式のみを導出する*3。 $T_+ e^{-i \int_{t'}^t dt'' \mathcal{Q} \mathcal{L}_I(t'')}$ を Taylor 展開し、0 次項の単位演算子のみを考慮に入れると

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_I(t) = & -i \text{Tr}_b \left\{ \mathcal{L}_I(t) \mathcal{Q} \chi_I(0) \right\} - \int_0^t dt' \text{Tr}_b \left\{ \mathcal{L}_I(t) \mathcal{L}_I(t') \mathcal{Q} \chi_I(0) \right\} \\ & - \int_0^t dt' \text{Tr}_b \left\{ \mathcal{L}_I(t) \mathcal{L}_I(t') \rho_b \right\} \rho_I(t') \end{aligned} \quad (1.91)$$

となる。この式は時間畳込み型の 2 次の量子マスター方程式と呼ばれる。この 2 次の時間畳込み型の方程式を基に 1 分子系の吸収スペクトルを求めると、再配置エネルギーがフォノンの振動数のカットオフよりも大きい場合では異常なピークが現れることが報告されている [32]。そのため、この時間畳込み型の方程式からそのような異常なピークが現れない時間非畳込み型の方程式を導出するためには積分内の $\rho_I(t')$ を $\rho_I(t)$ を取り替えれば

*3 摂動 4 次の展開公式の導出は例えば文献 [43] に記載されている。

良いことがわかっている [43]。そのため、次の時間非畳込み型量子マスター方程式

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_I(t) = & -i \text{Tr}_b \{ \mathcal{L}_I(t) \mathcal{Q} \chi_I(0) \} - \int_0^t dt' \text{Tr}_b \{ \mathcal{L}_I(t) \mathcal{L}_I(t') \mathcal{Q} \chi_I(0) \} \\ & - \int_0^t dt' \text{Tr}_b \{ \mathcal{L}_I(t) \mathcal{L}_I(t') \rho_b \} \rho_I(t) \end{aligned} \quad (1.92)$$

が導かれる。

系がフォトンを吸収した直後では、電子状態のみが基底状態か励起状態に遷移し、核の振動状態は基底状態のあったままである。これは電子に比べて核の質量が大きいため速度が非常に遅いからである。本論文では、ドナーの色素を励起した直後を初期状態とし、そこから核の緩和過程を含めた励起移動を取り扱う。全系の密度行列に関する初期状態は上記の理由から $\chi_I(0) = |1\rangle\langle 1| \rho_b$ とする。初期条件から $\mathcal{Q} \chi_I(0) = 0$ となるから、式 (1.92) は

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_I(t) = - \int_0^t dt' \text{Tr}_b \{ \mathcal{L}_I(t) \mathcal{L}_I(t') \rho_b \} \rho_I(t) \quad (1.93)$$

となる。

1.4 Redfield 理論

式 (1.42) の内、摂動項 H_I を励起子-フォノン相互作用 (1.52) として、残りのハミルトニアンを非摂動項 H_0 とする。相互作用表示の摂動項は

$$H_I(t) = e^{iH_0 t} \sum_j \sum_k g_k (b_{k,j}^\dagger + b_{k,j}) |j\rangle\langle j| e^{-iH_0 t} \quad (1.94)$$

である。この場合、 $\text{Tr}_b \{ H_I(t) \rho_b \} = 0$ であるから、 $\mathcal{P} \mathcal{L}_I(t) \mathcal{P} = 0$ となることがわかる。よって、式 (1.93) の量子マスター方程式は

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_I(t) = & - \sum_{j,j'} \int_0^t dt' \{ \text{Tr}_b \{ \mathcal{B}_j(t) \mathcal{B}_{j'}(t') \rho_b \} [\mathcal{S}_j(t), \mathcal{S}_{j'}(t') \rho_I(t)] \\ & - \text{Tr}_b \{ \mathcal{B}_{j'}(t') \mathcal{B}_j(t) \rho_b \} [\mathcal{S}_j(t), \rho_I(t) \mathcal{S}_{j'}(t')] \} \end{aligned} \quad (1.95)$$

となる。ここで、 $\mathcal{S}_j(t) = e^{iH_e t} |j\rangle\langle j| e^{-iH_e t}$ 、 $\mathcal{B}_j(t) = e^{iH_b t} \sum_k g_k (b_{k,j}^\dagger + b_{k,j}) e^{-iH_b t}$ とした。 $\text{Tr}_b \{ \mathcal{B}_1(t) \mathcal{B}_2(t') \rho_b \} = \text{Tr}_b \{ \mathcal{B}_2(t) \mathcal{B}_1(t') \rho_b \} = 0$ であるから^{*4}

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho_I(t) = & - \sum_j \int_0^t dt' \{ C(t-t') [\mathcal{S}_j(t), \mathcal{S}_j(t') \rho_I(t)] \\ & - C(t'-t) [\mathcal{S}_j(t), \rho_I(t) \mathcal{S}_j(t')] \} \end{aligned} \quad (1.96)$$

^{*4} これは本論文ではある色素と別の色素の間で共通したフォノンの振動モードを考慮していないことによる。

となる。ただし、相関関数は

$$C(t) = \sum_k g_k^2 \{ \cos(\omega_k t) \coth(\beta \omega_k / 2) - i \sin(\omega_k t) \} \quad (1.97)$$

とおいた。ここで、熱浴のダイナミクスを特徴付けるフォノンのスペクトル関数

$$J(\omega) = \sum_k g_k^2 \delta(\omega - \omega_k) \quad (1.98)$$

を導入する。スペクトル関数を用いることで、式 (1.97) は

$$C(t) = \int_0^\infty d\omega J(\omega) \{ \cos(\omega t) \coth(\beta \omega / 2) - i \sin(\omega t) \} \quad (1.99)$$

のようにエネルギー ω の積分で書き直すことができる。

励起移動の問題を取り扱う場合、縮約密度行列はしばしば 2 種類の表現が用いられる。1 つは式 (1.15) に対応するサイト表示と呼ばれるものである。この表示では、 n 番目の色素分子のみ励起した状態を表す状態ベクトル $|n\rangle$ を基底として、縮約密度行列は $\rho_{mn} = \langle m | \rho | n \rangle$ と与えられる。Förster 理論では、ある色素から他の色素への励起状態の移動を記述するため、サイト表示による記述は有用である。一方、Redfield 理論ではサイト表示の縮約密度行列の非対角成分に対応するコヒーレンスを含んだ記述をすることができる。量子マスター方程式の各項がどのような遷移過程を表しているかを理解しやすくするために、もう 1 つの表現方法である系全体の電子状態に関する固有状態表示が用いられる。固有状態表示では、例えば、(1.22) の様に、励起子の固有状態 $|\mu\rangle$ を基底として、縮約密度行列は $\rho_{\mu\nu} = \langle \mu | \rho | \nu \rangle$ と与えられる。以下、特に断りがなければ、ローマ字の添字をもつ縮約密度行列はサイト表示を表し、ギリシャ文字の添字をもつ縮約密度行列は固有状態表示を表すことにする。

励起子の固有状態ベクトルと固有エネルギーを決めるために、励起子のハミルトニアン H_e をユニタリ行列 U によって $U^{-1} H_e U$ のように対角化する。 μ 番目の固有状態のエネルギー E_μ は対角化した励起子のハミルトニアンの μ 番目の対角成分から得られる。励起子の固有状態 $|\mu\rangle$ は

$$|\mu\rangle = \sum_n (U^{-1})_{\mu n} |n\rangle = \sum_n U_{n\mu} |n\rangle \quad (1.100)$$

のように展開される。

量子マスター方程式を固有状態表示に書き替えることを考える。 $\mathcal{S}_j(t)$ を固有状態ベクトルを基底とすると

$$\mathcal{S}_j(t) = \sum_{\mu, \nu} e^{i\epsilon_{\mu\nu} t} U_{j\mu}^* U_{j\nu} |\mu\rangle \langle \nu| \quad (1.101)$$

と表される。 $\epsilon_{\mu\nu} \equiv \epsilon_\mu - \epsilon_\nu$ と置いた。固有状態を基底とした縮約密度行列の行列成分は

$$\rho_I(t) = \sum_{\mu,\nu} \rho_{I,\mu\nu}(t) |\mu\rangle\langle\nu| \quad (1.102)$$

と表す。従って、式 (1.96) を用いると、固有状態を基底とした量子マスター方程式の行列成分は次のようになる:

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{I,\mu\nu}(t) = \sum_{\mu\nu} \mathcal{R}_{\mu\nu,\mu'\nu'}(t) e^{i(\epsilon_{\mu\nu} - \epsilon_{\mu'\nu'})t} \rho_{I,\mu'\nu'}(t) \quad (1.103)$$

この方程式は時間依存 Redfield 方程式と呼ばれる。 $\mathcal{R}_{\mu\nu,\mu'\nu'}(t)$ は Redfield テンソルと呼ばれ、時刻 t で $\rho_{I,\mu\nu}(t)$ から $\rho_{I,\mu'\nu'}(t)$ への遷移速度であり、

$$\begin{aligned} \mathcal{R}_{\mu\nu,\mu'\nu'}(t) = & \Gamma_{\nu'\nu,\mu\mu'}(t) + \Gamma_{\mu'\mu,\nu\nu'}^*(t) - \delta_{\nu\nu'} \sum_{\xi} \Gamma_{\mu\xi,\xi\mu'}(t) \\ & - \delta_{\mu\mu'} \sum_{\xi} \Gamma_{\nu\xi,\xi\nu'}(t) \end{aligned} \quad (1.104)$$

と表される。ただし、 $\Gamma_{\mu\nu,\mu'\nu'}(t)$ は

$$\Gamma_{\mu\nu,\mu'\nu'}(t) = \sum_j U_{j\mu}^* U_{j\nu} U_{j\mu'}^* U_{j\nu'} \int_0^t dt' e^{i\epsilon_{\nu'\mu'}(t-t')} C(t-t') \quad (1.105)$$

と定義した。式 (1.105) の相関関数 $C(t)$ は系の状態に関する過去の情報を含んでおり、記憶関数とも呼ばれる。相互作用描像の縮約密度行列と Schrödinger 描像の縮約密度行列との間の関係は

$$\begin{aligned} \rho_{I,\mu\nu}(t) &= \langle\mu| \text{Tr}_b \{ e^{iH_0 t} \chi(t) e^{-iH_0 t} \} |\nu\rangle \\ &= e^{i\epsilon_{\mu\nu} t} \rho_{\mu\nu}(t) \end{aligned} \quad (1.106)$$

であるから、Schrödinger 描像の時間依存 Redfield 方程式は

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{\mu\nu}(t) = -i\epsilon_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu}(t) + \sum_{\mu\nu} \mathcal{R}_{\mu\nu,\mu'\nu'}(t) \rho_{\mu'\nu'}(t) \quad (1.107)$$

となる。

記憶関数の寿命に比べて十分長い時間領域の励起移動を調べる場合、記憶関数の過去の情報について粗視化を適用する。記憶関数の過去の情報を含んでいる $\Gamma_{\mu\nu,\mu'\nu'}(t)$ の部分を

$$e^{i\epsilon_{\nu'\mu'}(t-t')} C(t-t') \rightarrow \int_0^\infty ds e^{i\epsilon_{\nu'\mu'} s} C(s) \delta(t-t') \quad (1.108)$$

のように記憶関数を時間積分し、過去の時刻 s の情報に依存しないようにデルタ関数をかける Markov 近似を適用する。この式を式 (1.105) に代入すると、Redfield 方程式

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho_{\mu\nu}(t) = -i\epsilon_{\mu\nu} \rho_{\mu\nu}(t) + \sum_{\mu\nu} \mathcal{R}_{\mu\nu, \mu'\nu'} \rho_{\mu'\nu'}(t) \quad (1.109)$$

を得る。Redfield テンソル $\mathcal{R}_{\mu\nu, \mu'\nu'}$ は

$$\begin{aligned} \mathcal{R}_{\mu\nu, \mu'\nu'} = & \Gamma_{\nu'\nu, \mu\mu'} + \Gamma_{\mu'\mu, \nu\nu'}^* - \delta_{\nu\nu'} \sum_{\xi} \Gamma_{\mu\xi, \xi\mu'} \\ & - \delta_{\mu\mu'} \sum_{\xi} \Gamma_{\nu\xi, \xi\nu'} \end{aligned} \quad (1.110)$$

となり、 $\Gamma_{\mu\nu, \mu'\nu'}$ は

$$\Gamma_{\mu\nu, \mu'\nu'} = \sum_j U_{j\mu}^* U_{j\nu} U_{j\mu'}^* U_{j\nu'} \int_0^\infty ds e^{i\epsilon_{\nu'\mu'} s} C(s) \quad (1.111)$$

となる。 $\mathcal{R}_{\mu\mu, \nu\nu}$ は状態 ν から状態 μ への遷移過程、 $\mathcal{R}_{\mu\nu, \mu'\nu'}$ は状態 μ' と ν' 間のコヒーレンスから状態 μ と ν 間のコヒーレンスへの遷移過程、 $\mathcal{R}_{\mu\mu, \mu'\nu'}$ は状態 μ' と ν' 間のコヒーレンスから状態 μ への遷移過程を記述する。

1.5 ポーラロン描像の量子マスター方程式

Redfield 理論は熱浴と接した環境下の励起子がコヒーレンスを失いながら、励起子状態が熱平衡状態へ緩和する過程を記述できる。Redfield 理論では励起子-フォノン相互作用を摂動として取り扱ったが、光合成アンテナ系では、励起子-フォノン相互作用の大きさは励起移動相互作用の大きさに比べて十分小さいわけではない。例えば、FMO タンパク質では励起移動相互作用の大きさの範囲は $1 \sim 100 \text{cm}^{-1}$ と幅が広い [15]。そのため、Redfield 理論はアンテナ系内の励起移動を定性的にでさえ記述することは難しい。Zhang らによって構築された改良 Redfield 理論 [44] は固有状態表示の励起子-フォノン相互作用の対角成分を非摂動的に取り扱い、非対角成分を摂動として取り扱った理論である。この理論によって求められる励起移動の速度定数はそれぞれ極限的な場合で Förster 理論、Redfield 理論の値に一致することが Yang と Fleming によって示されている [21]。しかし、この理論は縮約密度行列の対角成分のみを記述するような射影演算子を導入しているため、ポピュレーションの時間発展しか記述できない。そのため、量子コヒーレンスを理論的に調べることができない。

Jang らによって構築されたポーラロン描像の量子マスター方程式の理論は励起移動相互作用が励起子-フォノン相互作用より十分大きい極限で Redfield 理論に、逆の極限で

Förster 理論を再現しつつ、量子コヒーレンスを記述することができる理論である [23]。この理論は Jang ら、Kolli らの両研究グループによって多量体系の励起移動に適用できるように拡張されている [25, 26]。

本節では二量体におけるポーラロン描像の量子マスター方程式の導出を紹介する。その後、数値計算によりこの理論によって求められるドナーのポピュレーションがそれぞれの極限で Redfield 理論、Förster 理論のポピュレーションを再現することを示す。最後に、MN 理論へと発展した経緯を述べる。

1.5.1 ポーラロン変換

Redfield 理論の適用可能なパラメーター領域を超えた場合にハミルトニアン内の他の項と比べて小さい相互作用の項を導出する方法としてポーラロン変換と呼ばれるユニタリー変換がよく用いられている。このようにして決められた相互作用の項について有限のオーダーで打ち切った量子マスター方程式は中間的な励起子-フォノン相互作用の大きさである場合、また強結合の極限の場合でさえ適切に記述できる近似的な方程式となりうる。

$G = \sum_{j=1,2} |j\rangle\langle j| \sum_k \frac{g_k}{\omega_k} (b_{k,j}^\dagger - b_{k,j})$ とするポーラロン変換 [45] $H_T = e^G H e^{-G}$ を式 (1.42) に適用することによって、変換後の全系のハミルトニアン H_T は $H_T = \tilde{H}_s^p + \tilde{H}_s^c + H_b$ となる。変換後のハミルトニアンの第1項は

$$\tilde{H}_s^p = \left(\frac{\epsilon}{2} - \sum_k \frac{g_k^2}{\omega_k}\right) |1\rangle\langle 1| + \left(-\frac{\epsilon}{2} - \sum_k \frac{g_k^2}{\omega_k}\right) |2\rangle\langle 2| \quad (1.112)$$

のように表される。変換後のハミルトニアンの第2項は

$$\tilde{H}_s^c = V(B_{+,1}B_{-,2}|1\rangle\langle 2| + B_{+,2}B_{-,1}|2\rangle\langle 1|) \quad (1.113)$$

のように表される。 $B_{\pm,j}$ は $B_{\pm,j} = \exp\left[\pm \sum_k \frac{g_k}{\omega_k} (b_{k,j}^\dagger - b_{k,j})\right]$ ($j = 1, 2$) と定義した。各色素のサイトエネルギー E_1 、 E_2 は再配置エネルギー

$$\lambda = \sum_k \frac{g_k^2}{\omega_k} \quad (1.114)$$

だけ小さい方にシフトしている。

摂動項を定義するために、ユニタリー変換された全系のハミルトニアンを $H_T = H_0 + H_I$ のように非摂動項 H_0 と摂動項 H_I に

$$H_0 = \tilde{H}_s^p + \langle \tilde{H}_s^p \rangle + H_b = \tilde{H}_{0,s} + H_b \quad (1.115)$$

$$H_I = \tilde{H}_s^c - \langle \tilde{H}_s^c \rangle \quad (1.116)$$

それぞれ分割する。 $\langle \cdots \rangle$ は $\text{Tr}_b \{ \cdots \rho_b \}$ を表している。 ρ_b は式 (1.83) で定義されている。 $H_{0,s}$ の詳細は

$$\tilde{H}_{0,s} = \left(\frac{\epsilon}{2} - \sum_k \frac{g_k^2}{\omega_k} \right) |1\rangle\langle 1| + \left(-\frac{\epsilon}{2} - \sum_k \frac{g_k^2}{\omega_k} \right) |2\rangle\langle 2| + V_R \sigma_x \quad (1.117)$$

となる。また、 V_R は $V_R = VB$ として定義しており、励起子-フォノンの相互作用を繰り返した励起移動相互作用の大きさを意味する。 B は

$$\begin{aligned} B &= \text{Tr}_b \{ B_{+,1} B_{-,2} \rho_b \} = \text{Tr}_b \{ B_{+,2} B_{-,1} \rho_b \} \\ &= \exp \left[- \sum_k g_k^2 \omega_k^{-2} \coth(\beta \omega_k / 2) \right] \end{aligned} \quad (1.118)$$

と定義される。 H_I の詳細は

$$H_I = V \{ (B_{+,1} B_{-,2} - B) |1\rangle\langle 2| + (B_{+,2} B_{-,1} - B) |2\rangle\langle 1| \} \quad (1.119)$$

と表される。 H_I の定義から、明らかに $\langle H_I \rangle = 0$ であることがわかる。

1.5.2 量子マスター方程式

ポーラロン変換した描像において、相互作用描像の量子マスター方程式を導出する。まず H_I の相互作用描像は $H_I(t) = e^{i\mathcal{L}_0 t} H_I = e^{iH_0 t} H_I e^{-iH_0 t}$ となり

$$H_I(t) = \mathcal{B}(t) \mathcal{S}(t) + \mathcal{B}^\dagger(t) \mathcal{S}^\dagger(t) \quad (1.120)$$

と定義される。 $\mathcal{B}(t)$ は $\mathcal{B}(t) = e^{iH_b t} V (B_{+,1} B_{-,2} - B) e^{-iH_b t}$ 、 $\mathcal{S}(t)$ は $\mathcal{S}(t) = e^{i\tilde{H}_{0,s} t} |1\rangle\langle 2| e^{-i\tilde{H}_{0,s} t}$ と定義した。ポーラロン変換後の初期時間 $t = 0$ の $\tilde{\chi}(0)$ は

$$\begin{aligned} \tilde{\chi}(0) &= e^G \rho(0) \rho_b e^{-G} \\ &= B_{+,1} \rho_b B_{-,1} |1\rangle\langle 1| \end{aligned} \quad (1.121)$$

となるので、 $\mathcal{Q}\tilde{\chi}(0)$ は

$$\mathcal{Q}\tilde{\chi}(0) = (B_{+,1} \rho_b B_{-,1} - \rho_b) |1\rangle\langle 1| \equiv \delta \rho_b |1\rangle\langle 1| \quad (1.122)$$

となる。つまり $\mathcal{Q}\tilde{\chi}(0)$ は 0 にはならない。よって、式 (1.92) から、ポーラロン描像における縮約密度行列を求めるための 2 次摂動量子マスター方程式を

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{\rho}_I(t) = -\mathcal{R}(t) \tilde{\rho}_I(t) + \mathcal{I}(t) \quad (1.123)$$

と表すと、 $\mathcal{R}(t)$ は

$$\mathcal{R}(t) = \int_0^t dt' \text{Tr}_b \{ \mathcal{L}_I(t) \mathcal{L}_I(t') \rho_b \} \quad (1.124)$$

と表され、 $\mathcal{I}(t)$ は

$$\begin{aligned} \mathcal{I}(t) = & -i\text{Tr}_b\{\mathcal{L}_I(t)\mathcal{Q}\tilde{\chi}(0)\} \\ & - \int_0^t dt' \text{Tr}_b\{\mathcal{L}_I(t)\mathcal{L}_I(t')\mathcal{Q}\tilde{\chi}(0)\} \end{aligned} \quad (1.125)$$

と表される。 $\mathcal{I}(t)$ はポーラロン変換を行ったことにより現れる項であり、 $\mathcal{Q}\tilde{\chi}(0)$ の依存性をとおして縮約密度行列 $\tilde{\rho}_I(t)$ は初期時刻の密度行列 $\chi(0)$ に依存している。初期条件が量子力学的に重ね合わされた励起状態の場合でもこの理論は適用することができ、その場合の $\mathcal{I}(t)$ は文献 [27] で導出されている。式 (1.124) および式 (1.125) の詳細は付録 A.2 に載せた。

1.5.3 数値計算

ポーラロン描像の理論によって求められるドナーのポピュレーションがそれぞれ極限的なパラメーターの場合で、Redfield 理論、Förster 理論と一致することを数値計算によって示す。フォノンのスペクトル関数は super Ohmic 型の関数

$$J(\omega) = \frac{\lambda}{2\omega_c^3} \omega^3 e^{-\omega/\omega_c} \quad (1.126)$$

を用いている。

図 1.4(a) は $V \gg \lambda$ の関係にあるので、Redfield 理論を再現している。ポーラロン描像の理論によるポピュレーションは Redfield 理論のものと一致しており、減衰振動をしている。

逆に、図 1.4(b) は $V \ll \lambda$ に相当する。図 1.4(a) とは逆に、Förster 理論で適切に記述できる。ポーラロン描像の理論によるポピュレーションは単調減衰し、Förster 理論のポピュレーションと一致する。一方、Redfield 理論は他の 2 つの理論と異なる振る舞いを示す。つまり、ポーラロン描像の理論は Förster 極限、Redfield 極限に相当するパラメーターの場合のどちらでも、記述することができることがわかる。

この節の数値計算では、フォノンのスペクトル関数は super-Ohmic 型の関数を用いた。しかし、分布関数として Ohmic 型もしくは sub-Ohmic 型の関数を用いる場合、式 (1.118) B 内の指数関数の指数に含まれる ω の積分が解析的に発散する。そのため、Ohmic 型もしくは sub-Ohmic 型のスペクトル関数を用いる場合、任意のパラメーター領域で B は 0 となり、Redfield 極限においてもドナーのポピュレーションは振動しないため、Redfield 理論と一致しない (図 1.5(a)、(b) を参照)。ポーラロン描像の理論におけるこの問題点を次節にてポーラロン変換を改良することにより、改善されることがわかる。

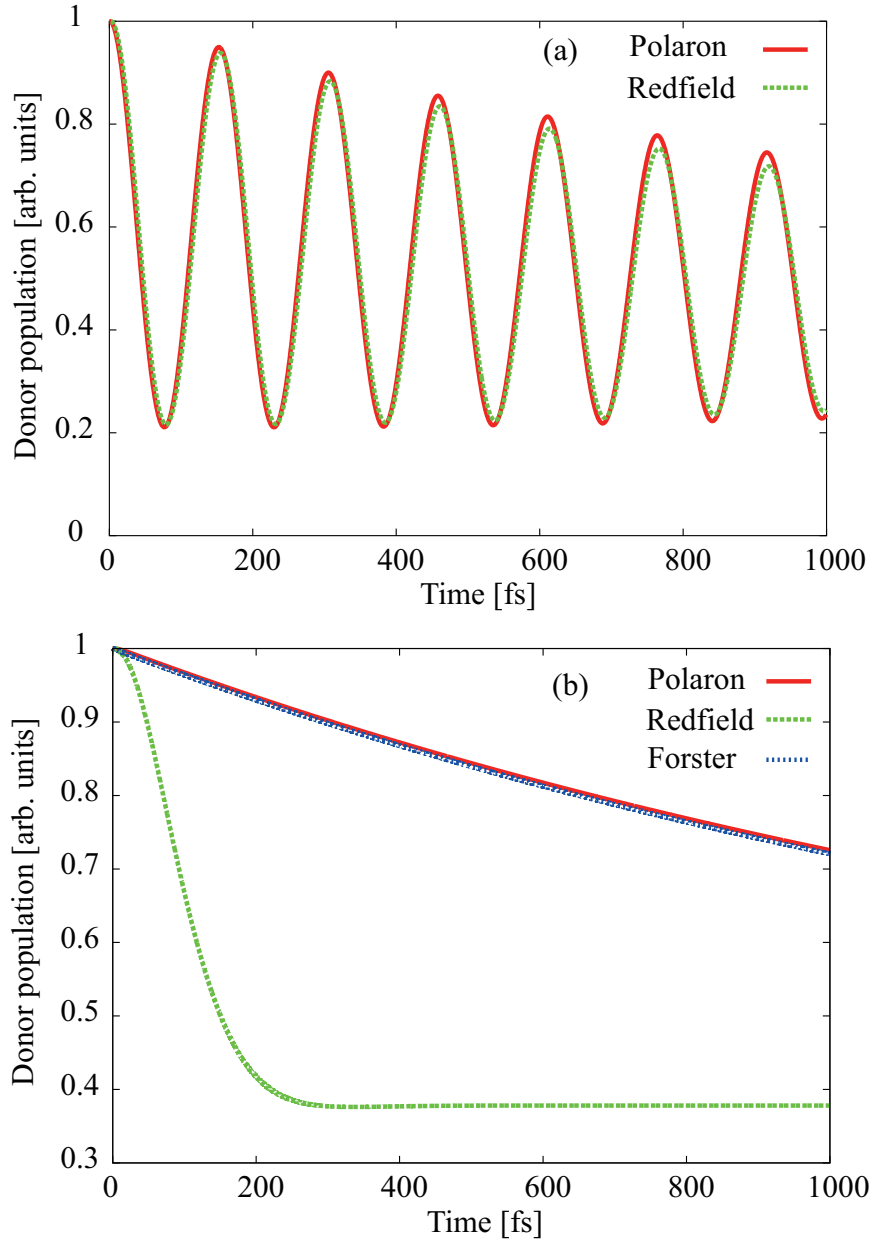


図 1.4 super-Ohmic 型のスペクトル関数 (1.126) を基にして求められたドナーのポピュレーションの時間発展。ポーラロン描像の理論 (赤線) と Redfield 理論 (緑線)、Förster 理論 (青線) のポピュレーションを示した。ただし、ポーラロン描像の理論では $\mathcal{I}(t)$ を含めずに計算した。(a) $V \gg \lambda$ に相当するパラメーター領域の場合。パラメーターの値は $V = 100 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\epsilon = 100 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\omega_c = 400 \text{ cm}^{-1}$ 、 $T = 300 \text{ K}$ 、 $\lambda = 20 \text{ cm}^{-1}$ とした。(b) $V \ll \lambda$ に相当するパラメーター領域の場合。パラメーターの値は $V = 20 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\epsilon = 100 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\omega_c = 53 \text{ cm}^{-1}$ 、 $T = 300 \text{ K}$ 、 $\lambda = 200 \text{ cm}^{-1}$ とした。

1.6 変分マスター方程式の理論

前節の最後に述べたように、ポーラロン描像の理論では Ohmic 型のスペクトル関数を用いると縮約密度行列を適切に求めることができない場合があることを示した。この問題を克服するために、McCutcheon と Nazir はポーラロン変換の代わりに、変分原理によって最適化したユニタリー変換を用いて最適な摂動項を決定する変分マスター方程式の理論 (MN 理論) を構築した [29]。MN 理論では、ユニタリー変換を行うことで変分パラメーターを含ませている。そして、変分パラメーターは Bogoliubov 不等式による自由エネルギーの上限を最小化する変分原理を要請することによって決められる。

この節では、変分変換されたハミルトニアン の導出から始め、変分マスター方程式を導出する。次に、変分マスター方程式、ポーラロン描像の理論、Redfield 理論によってポピュレーション、励起移動の速度定数を様々なパラメーターで数値的に計算し、比較する。

1.6.1 変分変換

ポーラロン変換の代わりに、 $G = \sum_{j=1,2} |j\rangle\langle j| \sum_k \frac{f_k}{\omega_k} (b_{k,j}^\dagger - b_{k,j})$ と定義した変分変換 [46] $H_T = e^G H e^{-G}$ を式 (1.42) に適用することによって、変換後の全系のハミルトニアンは

$$H_T = \tilde{H}_s^p + \tilde{H}_s^c + \tilde{H}_{sb} + H_b \quad (1.127)$$

と表される。 f_k が変分パラメーターである。変換後のハミルトニアン H_T (1.127) の第 1 項 \tilde{H}_s^p は

$$\tilde{H}_s^p = \left\{ \frac{\epsilon}{2} + \sum_k \frac{f_k}{\omega_k} (f_k - 2g_k) \right\} |1\rangle\langle 1| + \left\{ -\frac{\epsilon}{2} + \sum_k \frac{f_k}{\omega_k} (f_k - 2g_k) \right\} |2\rangle\langle 2| \quad (1.128)$$

のように表される。各色素のサイトエネルギーは $\sum_k \frac{f_k}{\omega_k} (f_k - 2g_k)$ だけ変動する。変分パラメーターが $f_k = g_k$ の場合、変分変換はポーラロン変換になる。変換後のハミルトニアン (1.127) の第 2 項 \tilde{H}_s^c は

$$\tilde{H}_s^c = V(B_{+,1}B_{-,2} |1\rangle\langle 2| + B_{+,2}B_{-,1} |2\rangle\langle 1|) \quad (1.129)$$

のように表される。ポーラロン描像の理論と異なり、 $B_{\pm,j}$ ($j = 1, 2$) は

$$B_{\pm,j} = \exp \left[\pm \sum_k \frac{f_k}{\omega_k} (b_{k,j}^\dagger - b_{k,j}) \right] \quad (1.130)$$

のように変分パラメーター f_k を含む。変換後のハミルトニアン (1.127) の第 3 項 \tilde{H}_{sb} は

$$\tilde{H}_{sb} = \sum_{j=1,2} |j\rangle\langle j| \sum_k (g_k - f_k) (b_{k,j}^\dagger + b_{k,j}) \quad (1.131)$$

のようになる。

ポーラロン変換と同様に、摂動項を決定するために、変換された全系のハミルトニアン (1.127) を $H_T = H_0 + H_I$ として非摂動項 H_0 と摂動項 H_I に分割する。それらの項はそれぞれ、

$$H_0 = \tilde{H}_s^p + \langle \tilde{H}_s^c \rangle + H_b = \tilde{H}_{0,s} + H_b \quad (1.132)$$

$$H_I = \tilde{H}_s^c - \langle \tilde{H}_s^c \rangle + \tilde{H}_{sb} \quad (1.133)$$

である。 $\tilde{H}_{0,s}$ の詳細は

$$\begin{aligned} \tilde{H}_{0,s} = & \left\{ \frac{\epsilon}{2} + \sum_k \frac{f_k}{\omega_k} (f_k - 2g_k) \right\} |1\rangle\langle 1| \\ & + \left\{ -\frac{\epsilon}{2} + \sum_k \frac{f_k}{\omega_k} (f_k - 2g_k) \right\} |2\rangle\langle 2| + V_R \sigma_x \end{aligned} \quad (1.134)$$

となる。 V_R は $V_R = VB$ と定義しており、 B は

$$B = \text{Tr}_b \{ B_{\pm} \rho_b \} = \exp \left[- \sum_k f_k^2 \omega_k^{-2} \coth(\beta \omega_k / 2) \right] \quad (1.135)$$

と定義した。

相互作用ハミルトニアン H_I は2つの項 H_L と H_D の和で、 $H_I = H_L + H_D$ と書ける。最初の項は Redfield 理論の摂動項と同じ演算子形式をもっており、

$$H_L = \tilde{H}_{sb} = \sum_{j=1,2} |j\rangle\langle j| \sum_k (g_k - f_k) (b_{k,j}^\dagger + b_{k,j}) \quad (1.136)$$

である。第二項は

$$H_D = \tilde{H}_s^c - \langle \tilde{H}_s^c \rangle = V \{ (B_{+,1} B_{-,2} - B) |1\rangle\langle 2| + (B_{+,2} B_{-,1} - B) |2\rangle\langle 1| \} \quad (1.137)$$

である。この項はポーラロン描像の量子マスター方程式の摂動項と同じ関数形をしている。すべての核振動のモード k について f_k が g_k である場合、変分変換はポーラロン変換となり、摂動項 H_I は H_D と等しくなる。一方、 f_k が0の場合、 $G = 0$ となるため、 H_I は H_L と等しくなり、Redfield 理論と同じ摂動項になる。

1.6.2 変分法

幅広いパラメーター領域にわたって適切な摂動項を決めるために、自由エネルギー最小の変分原理を適用することによって変分パラメーター f_k を決定する。MN 理論では、自由エネルギーの最小化は Bogoliubov 不等式

$$A \leq A_B = -\frac{1}{\beta} \ln(\text{Tr} \{ e^{-\beta H_0} \}) + \langle H_I \rangle_{H_0} \quad (1.138)$$

に基づいて行う。左辺 $A = -(1/\beta) \ln(\text{Tr}\{e^{-\beta H}\})$ は全ハミルトニアン H に基づいた Helmholtz の自由エネルギーである。右辺 A_B の第1項は非摂動項 H_0 に関する自由エネルギーである。第2項は上で述べた摂動項の定義から0になることがわかり、 A_B は非摂動ハミルトニアン H_0 に関する自由エネルギーである。摂動項 H_I をできるだけ小さくするために、 H_0 の自由エネルギー A_B が H の自由エネルギー A の値にできるだけ一致するような最適な変分パラメーター f_k を要請する。すなわち、 f_k に関して A_B が最小となる f_k を求めることになる。 A_B 内の H_0 に式 (1.132)、(1.134) を代入することで

$$A_B = \sum_k \frac{f_k}{\omega_k} (f_k - 2g_k) - \frac{1}{\beta} \ln\{2 \cosh(\beta\eta/2)\} \quad (1.139)$$

となる。 f_k に関する A_B の極小条件は $f_k = g_k F(\omega_k)$ として

$$F(\omega_k) = \left[1 + \frac{2V_R^2}{\eta\omega_k} \tanh(\beta\eta/2) \coth(\beta\omega_k/2) \right]^{-1} \quad (1.140)$$

になる。

フォノンのスペクトル関数 $J(\omega)$ を用いることで、 B の定義式 (1.135) は

$$B = \exp \left[- \int_0^\infty d\omega \frac{J(\omega)}{\omega^2} F(\omega)^2 \coth(\beta\omega/2) \right] \quad (1.141)$$

のようにフォノンのエネルギーに関する積分に書き換えることができる。 $F(\omega)$ は $V_R = VB$ の関数で、 B は $F(\omega)$ の関数であるから、 B は自己無撞着的に解く必要がある。

ポーラロン変換 (すなわち $F(\omega) = 1$) でかつ、 $J(\omega)$ が Ohmic 型の場合、 B の積分は発散し、結果として B の値は0になる。したがって、この場合では2次摂動量子マスター方程式はインコヒーレントな励起移動を記述する。変分変換の場合では、ポーラロン極限以外の $F(\omega)$ の値はすべての k について0と1の間の値をとるため、 B の積分は発散しにくくなる。したがって、変分変換を基にした2次摂動の量子マスター方程式は系の励起子状態におけるコヒーレンスの程度に関わらず励起移動のダイナミクスを記述できる可能性を持つ。

ポーラロン描像の理論と同様に、 $\mathcal{R}(t)$ 、 $\mathcal{I}(t)$ をまとめることで、部分的なポーラロン描像における縮約密度行列を求めるための2次摂動量子マスター方程式は

$$\frac{\partial}{\partial t} \tilde{\rho}_I(t) = -\mathcal{R}(t) \tilde{\rho}_I(t) + \mathcal{I}(t) \quad (1.142)$$

によって与えられる。 $\mathcal{R}(t)$ は

$$\mathcal{R}(t) \tilde{\rho}_I(t) = \int_0^t dt' \sum_{j=1, j'=1}^4 \text{Tr}_b \{ \mathcal{B}_j(t) \mathcal{B}'_{j'}(t') \rho_b \} [\mathcal{S}_j(t), \mathcal{S}'_{j'}(t') \tilde{\rho}_I(t)] \quad (1.143)$$

のように求められる。式 (1.142)、(1.143) 中の記号に関する詳細は付録 A.3 で示す。

1.6.3 数値計算

MN 理論、Redfield 理論、ポーラロン描像の理論でドナーのポピュレーションの λ 依存性を数値計算によって求め、それを比較している結果が図 1.5 である。ただし、フォノンのスペクトル関数は次の Ohmic 型のスペクトル関数

$$J(\omega) = \frac{2}{\pi} \frac{\lambda \omega_c \omega}{\omega^2 + \omega_c^2} \quad (1.144)$$

を用いた。パラメーターの値は $V = 100 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\epsilon = 100 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\omega_c = 53 \text{ cm}^{-1}$ 、 $T = 300 \text{ K}$ とした。

ポーラロン描像の理論によるポピュレーション (図 1.5(b)) は $V \gg \lambda$ の場合に相当する $\lambda = 1.0 \text{ cm}^{-1}$ で Redfield 理論の結果と異なる振る舞いを示す。一方、MN 理論によるポピュレーション (図 1.5(c)) は $\lambda = 1 \text{ cm}^{-1}$ で Redfield 理論のポピュレーション (図 1.5(a)) に一致している。逆に、 $V \ll \lambda$ の場合に相当する $\lambda = 500 \text{ cm}^{-1}$ 、 1000 cm^{-1} で、MN 理論のポピュレーションはポーラロン描像に一致している。この結果から、Ohmic 型のスペクトル関数の場合で、ポーラロン描像の理論が $V \gg \lambda$ のときに Redfield 理論を再現できていない一方、MN 理論は $V \gg \lambda$ と $V \ll \lambda$ の両方を記述できていることがわかる。

次に、MN 理論、Redfield 理論、Förster 理論、階層型方程式で励起移動の速度定数の λ 依存性を数値計算によって求め、それを比較した。その結果が図 1.6 である。 $V = 20 \text{ cm}^{-1}$ とし、他のパラメーターは図 1.5 の計算で用いた値と同じである。 V の値が小さいために、ポピュレーションの時間変化は長時間領域で指数関数的に減衰する。そのために、ドナーのポピュレーションの時間変化 $\rho_D(t)$ をマスター方程式 $\dot{\rho}_D(t) = -\kappa_+ \rho_D(t) + \kappa_- (1 - \rho_D(t))$ の解にフィッティングすることによって、ドナーからアクセプターへの励起移動の速度定数 κ_+ とアクセプターからドナーへの励起移動の速度定数 κ_- を得る。 $V \ll \lambda$ では、MN 理論による速度定数は Förster 理論に一致する。逆に、 $V \gg \lambda$ では、MN 理論による速度定数は Redfield 理論に一致する。しかし、 V と λ の値が拮抗するパラメーター領域では、MN 理論による速度定数は階層型方程式の値からずれている。また、 $\lambda = 3.1 \text{ cm}^{-1}$ で MN 理論の速度定数は不連続に変化する。この不連続性は B の値が λ の値を増加したときに $\lambda = 3.1 \text{ cm}^{-1}$ で有限の値から 0 に不連続に変化することによる。 $\lambda = 3.1 \text{ cm}^{-1}$ を超えると、変分パラメーターはすべての ω_k について突然 $F(\omega_k) = 1$ になり、変分マスター方程式はポーラロン描像の量子マスター方程式と同じになることを意味する。

また、図 1.7 は摂動項の 2 乗の大きさ $\langle H_I^2 \rangle_{H_0}$ の λ 依存性を計算した結果である。 V と λ の値が拮抗するパラメーター領域であるけれども、MN 理論による摂動項の大きさ

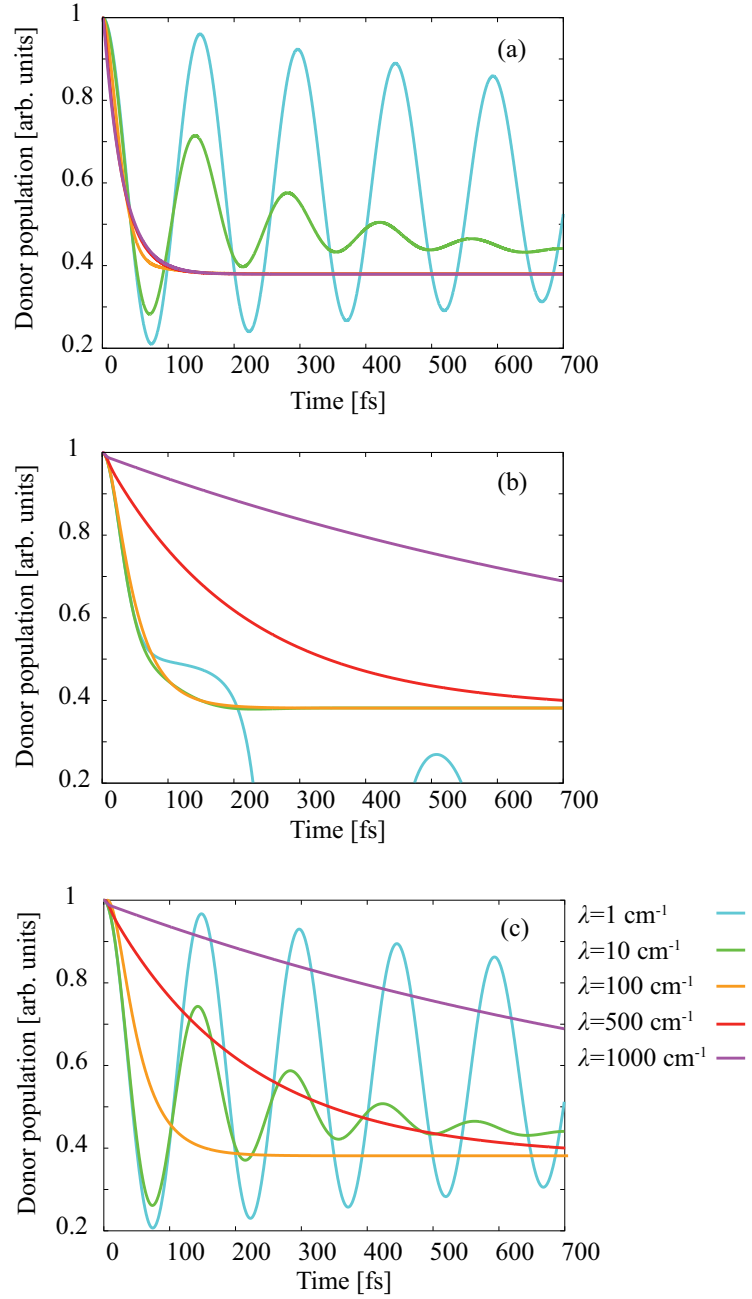


図 1.5 Ohmic 型のスペクトル関数 (1.144) を基にして求められたドナーのポピュレーションの時間発展の再配置エネルギー λ 依存性。(a)、(b)、(c) はそれぞれ Redfield 理論、ポーラロン描像の理論、MN 理論によるポピュレーションである。パラメーターの値は $V = 100 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\epsilon = 100 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\omega_c = 53 \text{ cm}^{-1}$ 、 $T = 300 \text{ K}$ とした。

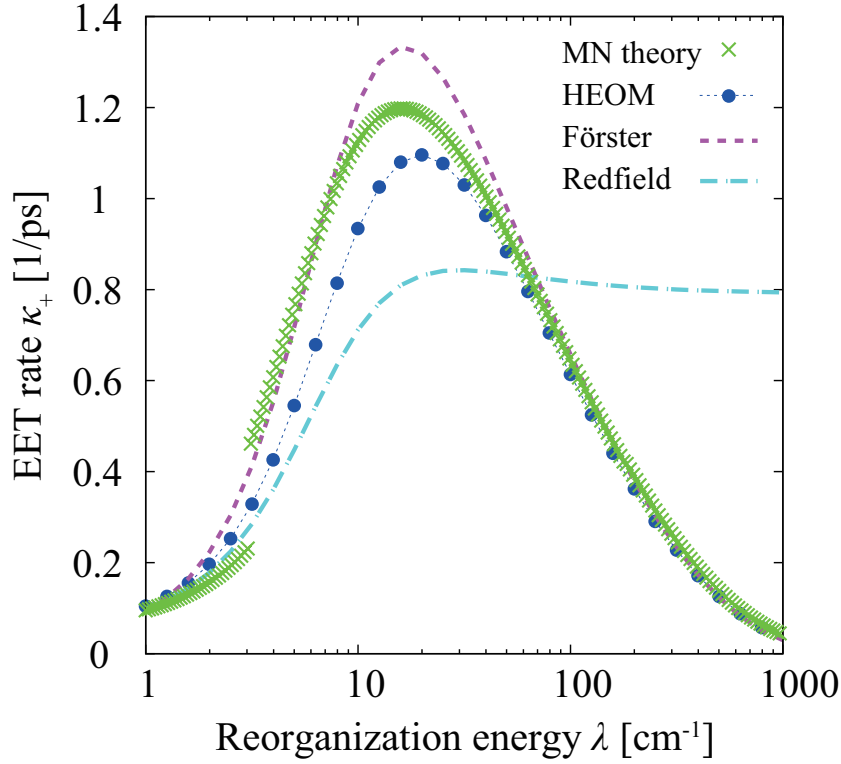


図 1.6 ドナーからアクセプターへの励起移動速度定数の再配置エネルギー λ 依存性。緑色のクロス、青色の丸、紫色の破線、水色の破線はそれぞれ MN 理論、階層型方程式、Förster 理論、Redfield 理論によって計算された速度定数である。文献 [29] を基に再計算した。パラメーターの値は $V = 20 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\epsilon = 100 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\omega_c = 53 \text{ cm}^{-1}$ 、 $T = 300 \text{ K}$ とした。

は Förster 理論による摂動に一致している。すなわち、MN 理論は極限的な場合でそれぞれ Förster 理論、Redfield 理論を統一的に記述できるが、 V と λ の値が拮抗するパラメーター領域では励起移動の速度定数を定性的に記述できていない可能性がある。これは MN 理論ではこのパラメーター領域では適切な変分パラメーター f_k を決定できていない可能性が考えられる。次章では、この問題点を解決するための試みとして本論文の主題である変分マスター方程式理論の改良について述べる。

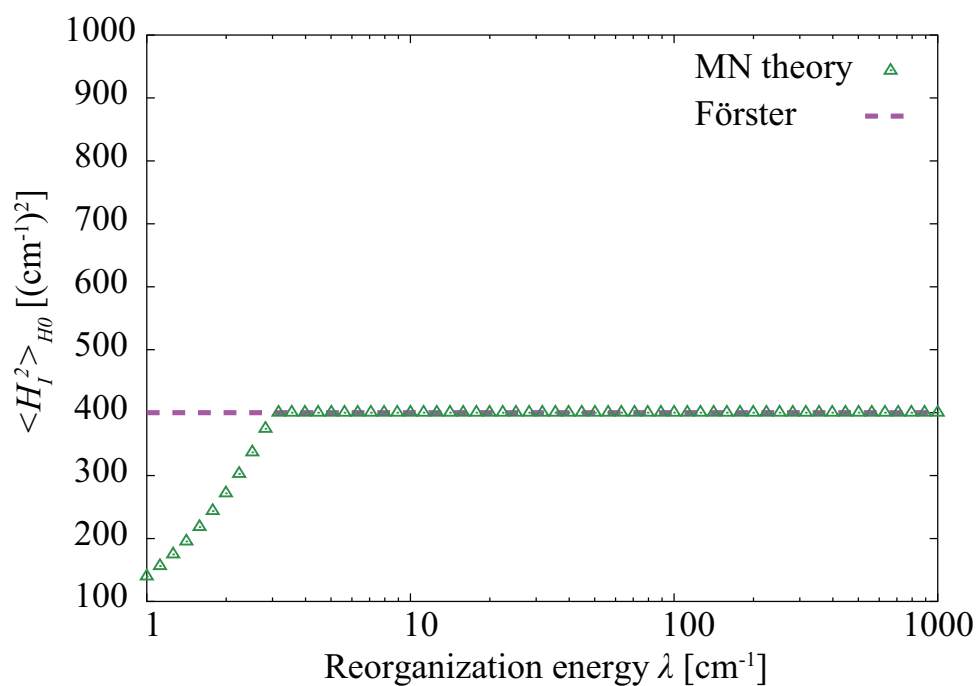


図 1.7 摂動項の 2 乗の大きさ $\langle H_I^2 \rangle_{H_0}$ の λ 依存性。緑色の三角形、紫色の線はそれぞれ MN 理論、Förster 理論によって計算した相互作用ハミルトニアンの 2 乗の大きさである。パラメーターの値は $V = 20 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\epsilon = 100 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\omega_c = 53 \text{ cm}^{-1}$ 、 $T = 300 \text{ K}$ とした。

第 2 章

変分マスター方程式理論の改良

McCutcheon と Nazir によって導出された MN 理論の変分マスター方程式はポーラロン変換を用いた量子マスター方程式では扱うことができないフォノンのスペクトル関数や、 $V \gg \omega_c$ に相当するパラメーター領域での励起移動のダイナミクスを取り扱うことに成功した。しかし、 V と λ が拮抗する場合には、変分マスター方程式の縮約密度行列から得られる励起移動の速度定数は階層型方程式を基にした数値結果によるものからずれている。このことから、速度定数のずれが生じるパラメーター領域では MN 理論が適切な摂動項を選ぶことができていない可能性が考えられる。MN 理論では摂動項は Bogoliubov 不等式を基にした自由エネルギー最小化によって決められていた。Bogoliubov 不等式による変分法の代わりに別の変分法を基にしたとき、MN 理論と比較して摂動項および速度定数の性質がどのように変化するかを調べることは興味深い問題である。我々は 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。second Bogoliubov 不等式は 2 次、3 次の摂動項に相当する項を含んでおり、この不等式の上限は Bogoliubov 不等式の上限よりも真の自由エネルギーに近い値を与えてくれる [47]。

本章では、変分パラメーターを決定する方法を改良することで、 V と λ が拮抗する場合で MN 理論による速度定数よりも定性的に良い傾向を示すことができるいくつかの数値計算の結果を示す [48]。

2.1 理論

2.1.1 変分パラメーターの導出

MN 理論では、変分パラメーター f_k を決めるために、自由エネルギーの最小化は式 (1.138) の Bogoliubov 不等式に基づいて行われる。本研究では、変分パラメーターを決

定するために、我々はこの不等式の代わりに second Bogoliubov 不等式を用いた。

Decoster によって導出された second Bogoliubov 不等式 [47] は

$$A \leq A_{2B} = A_B - \frac{1}{\beta} \ln \left(1 + \frac{\beta^2 v_2}{2} e^{-\beta v_3/3v_2} \right) \quad (2.1)$$

である。 v_2 、 v_3 はそれぞれ $v_2 = \langle H_I^2 \rangle_{H_0}$ 、 $v_3 = \langle H_I^3 + H_I[H_0, H_I] \rangle_{H_0}$ のように定義されている。 v_2 と v_3 に H_I の具体的な関数形 (1.136),(1.137) を代入することで、 v_2 と v_3 は

$$v_2 = R_1 + V^2 - B^2(V^2 - 4R_2T') \quad (2.2)$$

$$\begin{aligned} v_3 = & 2V^2R_2 + R_3 - \epsilon^2T' \\ & - 2[\{v_2 - \epsilon^2/2 + V^2(1 - B^2) - 2R_4\}T' \\ & + \{3(V^2 - T'R_2) - 4T'^2B^2\}R_2]B^2 \end{aligned} \quad (2.3)$$

$$R_1 = 2 \sum_k (g_k - f_k)^2 (n_B(\omega_k) + 1/2) \quad (2.4)$$

$$R_2 = \sum_k f_k (g_k - f_k) / \omega_k \quad (2.5)$$

$$R_3 = \sum_k [(g_k - f_k)^2 \omega_k + 2V^2 f_k^2 / \omega_k] \quad (2.6)$$

$$R_4 = 2 \sum_k f_k (g_k - f_k) (n_B(\omega_k) + 1/2) \quad (2.7)$$

のようになる。 T' 、 η 、 $n_B(\omega)$ 、 $n_F(\eta)$ はそれぞれ $T' \equiv \frac{2V^2}{\eta} (n_F(\eta) - 1/2)$ 、 $\eta \equiv \sqrt{\epsilon^2 + 4V^2B^2}$ 、Bose 分布関数、Fermi 分布関数である。

f_k に関して A_{2B} を最小化するための条件は $\frac{\partial A_{2B}}{\partial f_k} = 0$ であり、この条件式を解くことによって、 f_k の関数形を導出できる。すなわち、

$$\begin{aligned} F(\omega) = & \left[\omega + \frac{\beta}{4} \left\{ \left(1 + \frac{\beta v_3}{3v_2} \right) \mathcal{P}_1(\omega) - \frac{\beta}{3} \mathcal{P}_3(\omega) \right\} e^{-\beta(v_3/3v_2 - (A_{2B} - A_B))} \right] \\ & \times \left[\omega - B^2(2n_B(\omega) + 1)T' + \frac{\beta}{4} \left\{ \left(1 + \frac{\beta v_3}{3v_2} \right) \mathcal{P}_2(\omega) - \frac{\beta}{3} \mathcal{P}_4(\omega) \right\} e^{-\beta(v_3/3v_2 - (A_{2B} - A_B))} \right]^{-1} \end{aligned} \quad (2.8)$$

という自己無撞着方程式を解けば良い。ただし、 $F(\omega)$ は $f_k = g_k F(\omega_k)$ として定義した。また、

$$\omega_k^2 \frac{dv_2}{df_k} = g_k \mathcal{P}_1(\omega_k) - f_k \mathcal{P}_2(\omega_k) \quad (2.9)$$

$$\omega_k^2 \frac{dv_3}{df_k} = g_k \mathcal{P}_3(\omega_k) - f_k \mathcal{P}_4(\omega_k) \quad (2.10)$$

と定義した。 $\mathcal{P}_i(\omega)$ の詳細は付録 B.1 で示した。

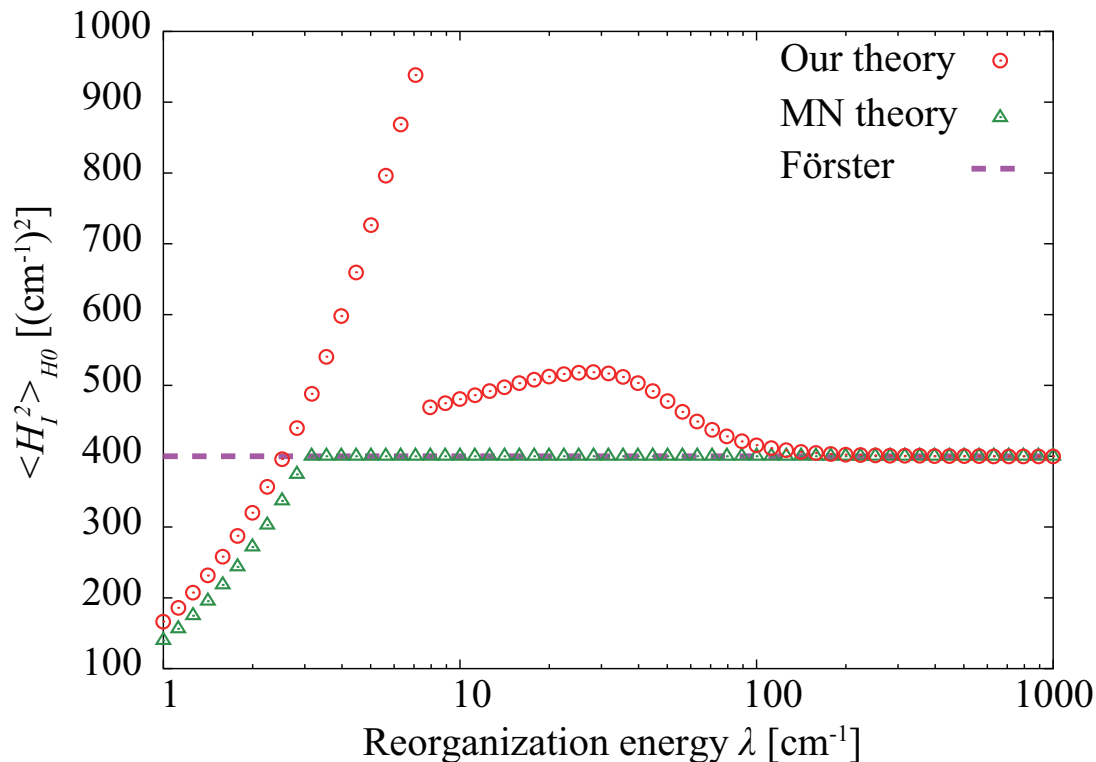


図 2.1 相互作用ハミルトニアンの 2 乗の強度の λ 依存性。赤色の丸、緑色の三角形、紫色の線はそれぞれ我々の理論、MN 理論、Förster 理論によって計算した相互作用ハミルトニアンの 2 乗の大きさである。パラメーターの値は $V = 20 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\epsilon = 100 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\omega_c = 53 \text{ cm}^{-1}$ 、 $T = 300 \text{ K}$ とした。

2.2 数値計算

2.2.1 相互作用ハミルトニアンの λ 依存性

我々の理論の H_I の振る舞いを評価するため、 $v_2 = \langle H_I^2 \rangle_{H_0}$ 、すなわち式 (2.2) の数値計算を行った。パラメーター等の条件は前節の MN 理論と同じである。図 2.1 では、我々の理論 (赤色の丸)、MN 理論 (緑色の三角形)、Förster 理論 (紫色の線) で計算した v_2 を比較した。 λ の値を大きくしていき、 3.1 cm^{-1} を超えたとき、MN 理論による v_2 の値は不連続に変化し、MN 理論と Förster 理論で同じ値を与える。我々の理論では、 $\lambda = 7.6 \text{ cm}^{-1}$ を超えると、不連続な変化が現れるが、 v_2 は V^2 に収束しない。我々の理論の v_2 は λ に依存する補正項を含んでいる。この補正項は λ が増加するにつれて 0 に近づくため、 $V \ll \lambda$ の極限で我々の理論の v_2 は Förster 理論の値に一致するようになる。逆の極限で、我々の理論と MN 理論の v_2 は Redfield 理論の値に一致する。

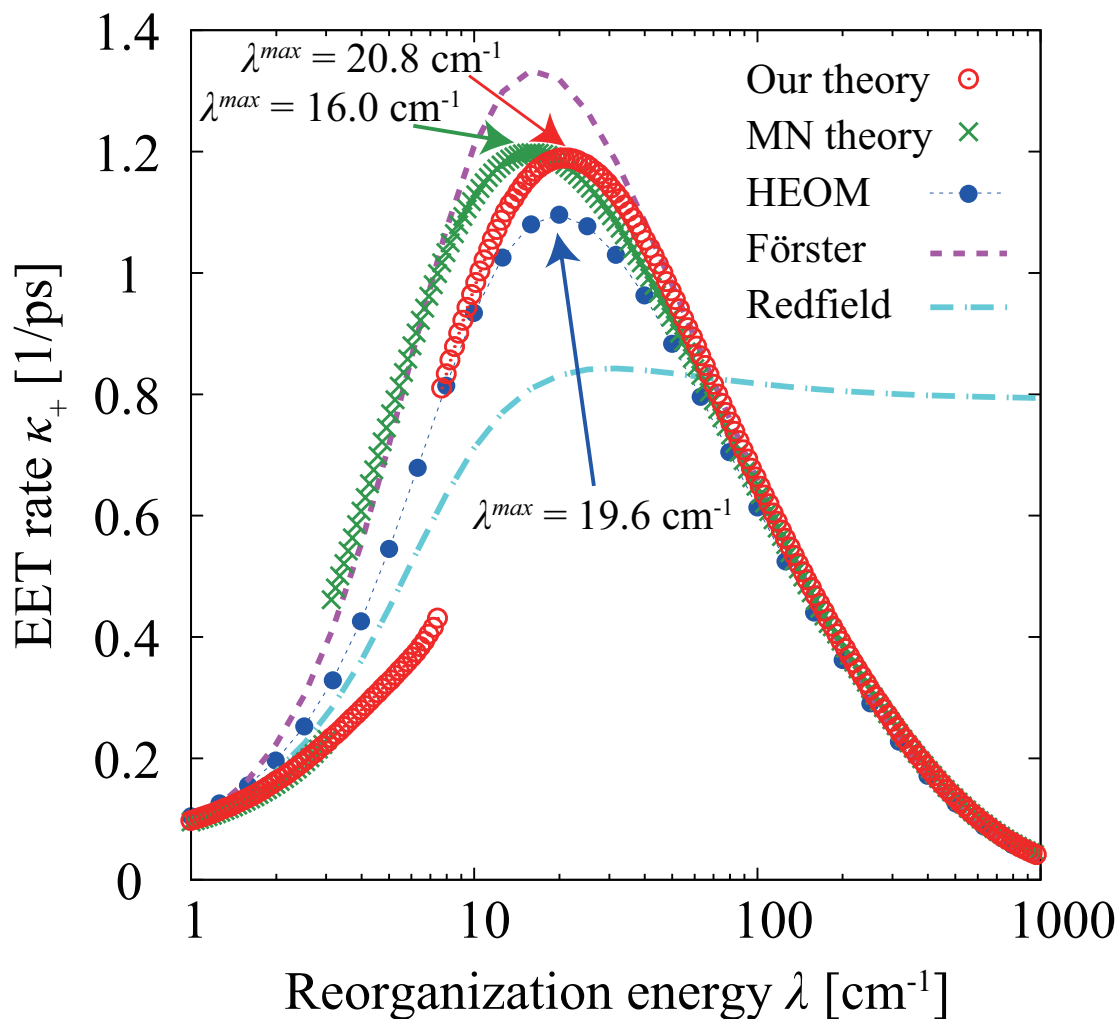


図 2.2 ドナーからアクセプターへの励起移動速度定数の再配置エネルギー λ 依存性。赤色の丸、緑色のクロス、青色の丸、紫色の破線、水色の破線はそれぞれ我々の理論、MN 理論、階層型方程式、Förster 理論、Redfield 理論によって計算された速度定数である。階層型方程式の数値計算は <http://theochem.kuchem.kyoto-u.ac.jp/members/tanimuraj.htm>(京都大学・量子化学研究室) から入手したプログラムを用いた。パラメーターの値は $V = 20 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\epsilon = 100 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\omega_c = 53 \text{ cm}^{-1}$ 、 $T = 300 \text{ K}$ とした。

2.2.2 励起移動の速度定数の λ 依存性

ドナーからアクセプターへの励起移動の速度定数の λ 依存性を計算した。 λ 以外のパラメーターは v_2 を計算したときと同じ値を用いた。

図 2.2 は我々の理論、MN 理論、階層型方程式、Förster 理論、Redfield 理論による励起移動の速度定数を示している。 $\lambda \gg V$ のパラメーター領域では、我々の理論と MN 理

表 2.1 MN 理論と我々の理論による B と $F(0)$ の λ 依存性。

λ (cm ⁻¹)	MN theory		Our theory	
	B^{MN}	F^{MN}	B^{new}	F^{new}
1.0	0.93	0.0	0.98	0.0
3.1	—	—	0.92	0.0
5.0	0	1.0	0.84	0.0
7.6	0	1.0	—	—
10.0	0	1.0	0	0.78
16.0	0	1.0	0	0.81
19.6	0	1.0	0	0.82
20.8	0	1.0	0	0.83
50.0	0	1.0	0	0.92

論による励起移動の λ 依存性は Förster 理論に一致する。逆の極限では、我々の理論と MN 理論の値は Redfield 理論の値に一致する。 λ の値を大きくしていき $\lambda = 3.1$ cm⁻¹ を超えると H_I が式 (1.137) になるために、MN 理論によって計算された励起移動の速度定数はポーラロン理論による速度定数と一致する [29, 49]。この振る舞いは摂動項 H_I の不連続な変化に起因するものである。同じ方法で、我々の理論によって計算された励起移動の速度定数は $\lambda = 7.6$ cm⁻¹ で不連続な変化を示す。これらの性質は相互作用ハミルトニアン H の λ 依存性で見られた性質と一致する。励起移動の速度定数が最大となる再配置エネルギーの値 (我々の理論: $\lambda_{2B}^{max} = 20.8$ cm⁻¹、階層型方程式: $\lambda_{\text{HEOM}}^{max} = 19.6$ cm⁻¹ [31]、MN 理論: $\lambda_{\text{MN}}^{max} = 16.0$ cm⁻¹) について、我々の理論は MN 理論に比べて階層型方程式によって得られる値に近い励起移動の速度定数を与えている。この結果は表 2.1 でまとめた。

2.3 考察

図 2.1 で示しているように、我々の理論による v_2 は MN 理論での摂動項に影響を与える補正項を含んでいる。我々の理論と MN 理論の両方で現れる v_2 の不連続な変化は λ が大きくなると B の値が 0 以外の有限値から 0 に変化することによる。MN 理論では、 λ が 3.1 cm⁻¹ より大きくなると、 $f_k = F(\omega_k)g_k$ がすべての k について $F(\omega_k) = 1$ になることを示している (図 2.3)。この場合、 H_L は 0 になり、 v_2 は V^2 に等しくなる。一方で、 λ の値が 7.6 cm⁻¹ を超えたときに、低振動数の領域 ($\omega \simeq 0$) でも我々の理論による

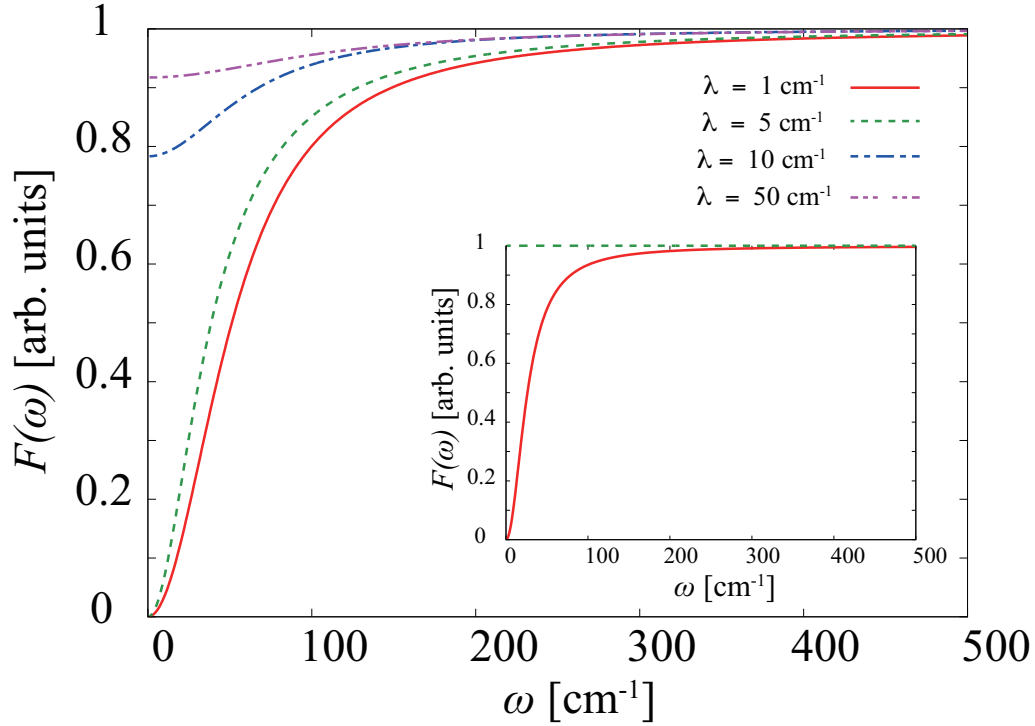


図 2.3 変分パラメーター $F(\omega_k)g_k$ の再配置エネルギー λ 依存性。赤線、緑線、青線、紫線はそれぞれ $\lambda = 1 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\lambda = 5 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\lambda = 10 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\lambda = 50 \text{ cm}^{-1}$ のときの我々の理論による変分パラメーターである。(Inset) 赤線、緑線はそれぞれ $\lambda = 1 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\lambda = 5 \text{ cm}^{-1}$ のときの MN 理論による変分パラメーターである。

$F(\omega)$ は MN 理論と異なり有限の値をとる (表 2.1 と 図 2.3 を参照)。 $B = 0$ になる λ の領域では補正量は式 (2.4) の R_1 のみで表される。上記の場合では、 R_1 は変分変換によって誘起される部分的に束縛された励起状態内で起こっている励起子緩和過程を意味する。 λ の増加とともに、低振動数領域の $F(\omega)$ は 1 に近づき、 R_1 は徐々に減少して 0 になる。 v_2 内の R_1 が有限の値を持つことが MN 理論の摂動項を改善し、結果として階層型方程式によって得られる励起移動の速度定数の λ 依存性に近い振る舞いを示すことになったと考えられる。

一方、図 2.2 で、 V と λ が拮抗する場合で階層型方程式の値からのずれが依然として存在する。最近、Wu と Cao は V について 4 次摂動まで考慮して励起移動のダイナミクスを調べた報告をしている [50]。図 2.2 の計算と同じパラメーターでは、彼らの理論による速度定数の λ 依存性は階層型方程式による結果と定量的に一致している。我々の理論、MN 理論はそれぞれ $\lambda = 3.1 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\lambda = 7.6 \text{ cm}^{-1}$ より大きい λ の値のとき、摂動項の大きさは励起移動相互作用 V の大きさによって大きく占められる。したがって、 $V = 20 \text{ cm}^{-1}$ では、我々の理論、MN 理論について摂動項について 4 次摂動まで考慮すれば、現

在の結果よりも速度定数の λ 依存性が階層型方程式による結果に近づく可能性がある。

second Bogoliubov 不等式を変分理論に適用することで自由エネルギーの上限の精度を改善した。 v_2 内の R_1 の項はドナーまたはアクセプターの励起状態の励起子-フォノン相互作用に起因する。系の初期条件は一般的に非平衡状態であるにも関わらず、変分パラメーターを決めるために量子マスター方程式を解くときのあらゆる時間領域で自由エネルギー最小化を要請してきた。しかし、現在の理論では、励起移動が起こる直前の過渡的な励起状態のダイナミクスを定量的に求めることは難しいと考えられ、Bogoliubov 不等式を基にした理論は H_I の影響を考慮していない自由エネルギー最小化のためそのような時間スケールでの自由エネルギー最小状態の解析にとって適している可能性がある。また、MN 理論と我々の理論には、励起移動の速度定数の λ 依存性の不連続な変化がある。我々の解析では、 $\lambda = 5.4 \text{ cm}^{-1}$ 辺りのパラメーター領域で自由エネルギー極小状態が 2 個存在していることがわかっている。不連続性が現れるのは 2 個の自由エネルギー極小状態のうち最小状態を選ぶように人為的な制限を設けているためである。我々の理論と厳密解の不一致は V と λ の値が拮抗する中間結合領域で時間依存性を考慮せずに自由エネルギーの変分原理を量子マスター方程式に適用したためであると考えられる。したがって、過渡的な励起移動で中間状態に依存する一般的な変分パラメーターを含めるために、現在の理論の形式を改良する必要があるだろう。

2.4 結論

V と λ が拮抗する場合の励起移動を適切に記述するために、我々は MN 理論の改良を行った。変分パラメーターを決めるために second Bogoliubov 不等式を用いた。我々の理論がより適切な摂動項を与えていることを示すために、相互作用ハミルトニアンのおおきさと励起移動速度定数の λ 依存性を解析した。 V と λ の値が拮抗するパラメーター領域において、MN 理論による相互作用項のおおきさは Förster 理論と同じであるのに対し、我々の理論は相互作用ハミルトニアンのおおきさに補正量が含まれることがわかった。さらに、 V と λ が拮抗しているパラメーター領域で、我々の理論は MN 理論より励起移動速度定数のより定性的に正しい値を与えることを示した。これらの結果から、 V と λ が拮抗しているパラメーター領域で、我々の理論は MN 理論よりも定性的に良く励起移動を記述できることがわかった。したがって、我々の理論はアンテナ系の励起移動の研究において有用であると考えられる。

第 3 章

光化学系 II の励起子状態の解析

光化学系 II(PSII) は植物やシアノバクテリアに存在する光捕集系・反応中心タンパク質複合体である。PSII は 1 個の反応中心、CP43、CP47 と呼ばれる 2 個の光捕集系を含んでいて、クロロフィル a を 35 個とフェオフィチン a を 2 個含んでいる [12, 51](図 2)。PSII は多くの Chl を含んでいるため、厳密な計算手法によって励起子状態のダイナミクスを求めることは難しい。Raszewski と Renger は計算コストを減らすために、PSII 内に含まれる全クロロフィル a、フェオフィチン a を図 3.1 のようにいくつかのドメインに分割した [53]。この手法は combined generalized Förster/Redfield approach と呼ばれている。多数のクロロフィルを含んだ光合成アンテナ系内の励起移動のダイナミクスを解析する際に、いくつかの研究グループはこの手法を用いている [52–57]。この手法では、以下で述べる判定法を基にしてアンテナ系内の全クロロフィルをいくつかのドメインに分割している。同じドメイン内のクロロフィルによる励起子状態は非局在化していると仮定し、励起子状態の緩和過程は Redfield 理論を用いる。異なるドメインの励起子状態間の励起移動は一般化 Förster 理論 [58] によって記述する。任意のクロロフィルペアがドメインを形成するかどうかの判定は閾値である再配置エネルギーと励起移動相互作用 V の大小関係を基に決めている。 λ より大きい V をもつクロロフィルペアは同じドメイン内に含まれ、逆の場合はそのペアのクロロフィルは異なるドメインに属するとしている。

分割したドメインのモデルを基にして、Raszewski らは PSII 内のクロロフィル a とフェオフィチン a のサイトエネルギーを PSII 内のコアアンテナタンパク質 (CP43、CP47) の定常光スペクトルにフィッティングするように決定した。それらを基にして得られたパラメーターセット、および一般化 Förster 理論、Redfield 理論を使って、彼らは CP43、CP47 の時間分解スペクトルを定性的に説明した。

PSII は結晶構造からホモ二量体を形成していると考えられている。励起エネルギーの伝達に関して PSII が二量体を形成することによる利点はよくわかっていない。西らは cyanobacteria 由来の PSII 二量体で 77 K における時間分解蛍光スペクトルを測定し、そ

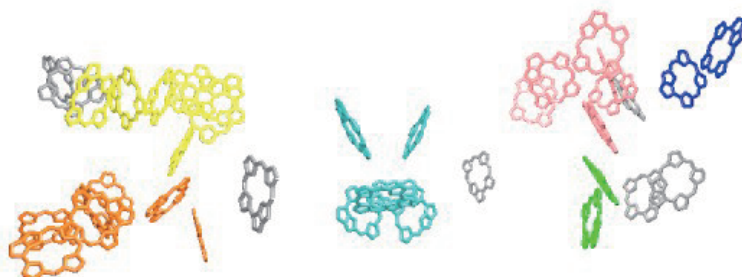


図 3.1 Raszewski らの判定法を基にした PSII のドメインへの分割。灰色以外の色について、同じ色で塗ったクロロフィルは同じドメインに属している。灰色で塗ったクロロフィルは他のどのクロロフィルともドメインを形成していないことを表している。

の測定結果の解析から、PSII 単量体間で励起移動が 87 ps の時定数で起こっていると提唱した [59]。その単量体間の励起移動は PSII 二量体内の一方の単量体に含まれる CP43 の 685 nm の状態からもう一方の単量体に含まれる CP47 の 693 nm の状態への励起移動と考えられている。我々は Raszewski らによるモデルと理論的手法を基にして PSII 単量体間の励起移動速度を求め、西らの実験結果を再現するか調べた [39]。その結果、我々は実験で観測された単量体間の励起移動速度を定性的に再現するドメイン間の励起移動経路をいくつか見つけたが、いずれの経路もドナー、アクセプターの励起状態が実験で観測されている蛍光成分とずれた結果となっている (図 3.2)。この原因の 1 つはドメインの分け方に問題があると結論づけた。そこで、Raszewski らによるドメインの判定法は V と λ の大小関係のみで決めており、エネルギーギャップ ϵ 、温度 T を考慮していない点に着目した。

この章では、我々は前章での式 (1.141) で定義した B の性質を用いることで、エネルギーギャップ ϵ 、温度 T を考慮したドメインの判定法を第一に提案する。第二に、我々が考案した判定法を基に励起移動機構の相図を描く。最後にその相図を PSII に適用して、Raszewski らの結果と比較することにより温度、エネルギーギャップによる影響を調べた。

3.1 手法

second Bogoliubov 不等式、Bogoliubov 不等式による B と非摂動項 H_0 の定義から、系の励起子状態の非局在化の程度を表す指標として B の値を利用する。表 2.1 と図 3.3 からわかるように、 λ が増加するにつれて B の値が 0 となり、これは系の励起子状態が非局在化した励起子から局在化した励起子へ変化していることに対応している。エネルギー

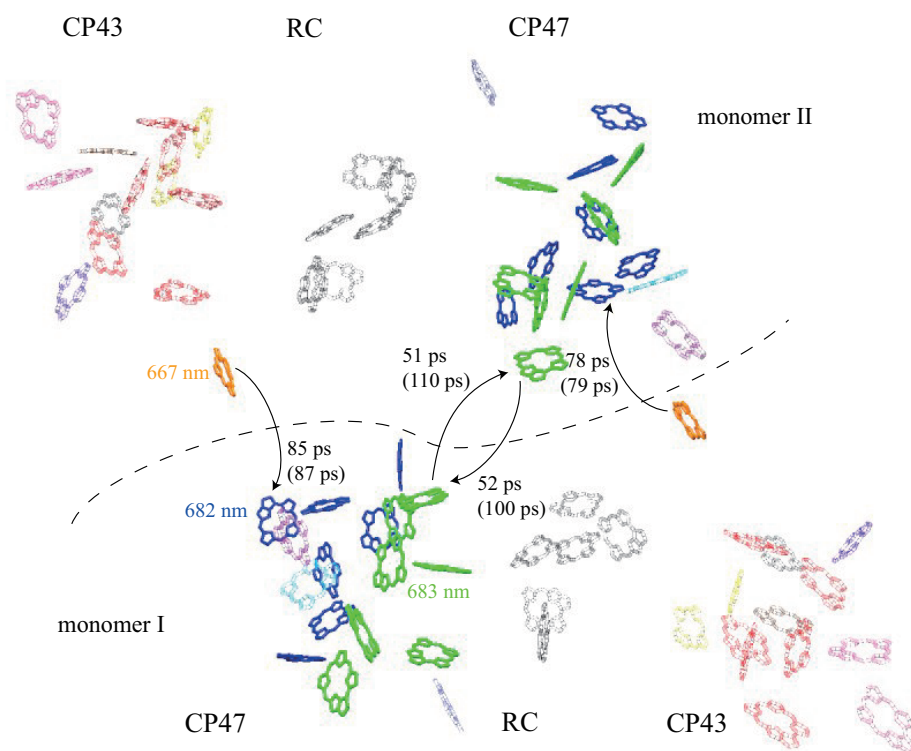


図 3.2 PSII の二単量体で、300 K、77 K における一方の単量体内のドメインから別の単量体内のドメインへの励起移動の時定数 (速度定数の逆数)。括弧内の数は 77 K の時定数、括弧外の場合は 300 K の時定数である。単量体間の励起移動経路のうち、1 番目、2 番目に速い時定数の経路を示している。サイトエネルギー、励起移動相互作用等のパラメータは Raszewski らが決定した値 [53] を用いた。ドメインと同じ色で書かれている数はドメイン内の最低励起状態のエネルギー値を表している。

ギャップ ϵ と V を変数として扱った場合でも、 B の値は λ を変数として扱った場合と同じ性質を示す、つまり ϵ または V の値を変化していくとある値で突然 B の値が有限の値から 0 になる。そこで、 λ 、 ϵ 、 V を変数としたときの B の曲面に関する勾配の不連続点を求めて、それらの点をつなげることで、我々は任意の 2 色素間の励起移動機構に関する相曲線を描くことができる。このとき、相曲線をまたいで B の値が大きい側の相は励起移動機構を Redfield 機構であるとする。一方、反対側の相は励起移動機構を Förster 機構であるとする。

図 3.4 は V と ϵ を変数とした B の値である。ただし、パラメータの値、フォノンのスペクトル関数は文献 [53] の PSII の励起移動を記述する際に用いた値を用いた。フォノ

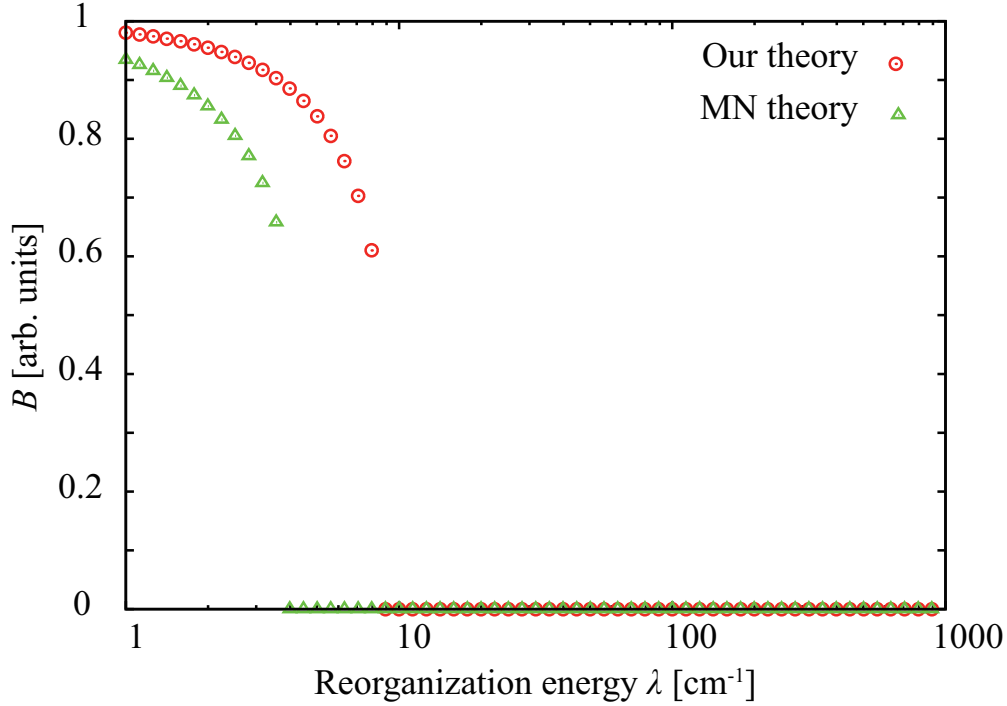


図 3.3 B の再配置エネルギー λ 依存性。赤色の円、緑色の三角形はそれぞれ second Bogoliubov 不等式、Bogoliubov 不等式による B の値である。フォノンのスペクトル関数は式 (1.144) を用いた。パラメーターの値は $V = 20 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\epsilon = 100 \text{ cm}^{-1}$ 、 $\omega_c = 53 \text{ cm}^{-1}$ 、 $T = 300 \text{ K}$ とした。

ンのスペクトル関数は

$$J(\omega) = \frac{S}{s_1 + s_2} \sum_{i=1,2} \frac{s_i \omega^5}{7! 2 \omega_i^4} e^{-(\omega/\omega_i)^{1/2}} \quad (3.1)$$

と表され、 $s_1 = 0.8$ 、 $s_2 = 0.5$ 、 $\omega_1 = 0.069 \text{ meV}$ 、 $\omega_2 = 0.24 \text{ meV}$ 、 $S = 0.5$ である。 ω の指数は 5 なので (super Ohmic 型のスペクトル関数)、 B は有限の値をもつ。 $T = 300 \text{ K}$ では、 B の勾配の値は不連続に変化する。一方、 $T = 77 \text{ K}$ では、連続的に変化する。この場合では、不連続点が存在しないため、 V を変数とした B の曲線に関する変曲点を求める。

3.2 結果・考察

前小節の手法を基に、図 3.5 のように励起移動機構の相図を求めた。赤色の直線は Raszewski らの判定法による相曲線で、判定法の閾値は文献 [53] で用いられた 36 cm^{-1} を用いた。ピンク色、水色の曲線はそれぞれ second Bogoliubov 不等式を基にした判定法による 300 K 、 77 K の相曲線である。緑色、青色の曲線はそれぞれ Bogoliubov 不等

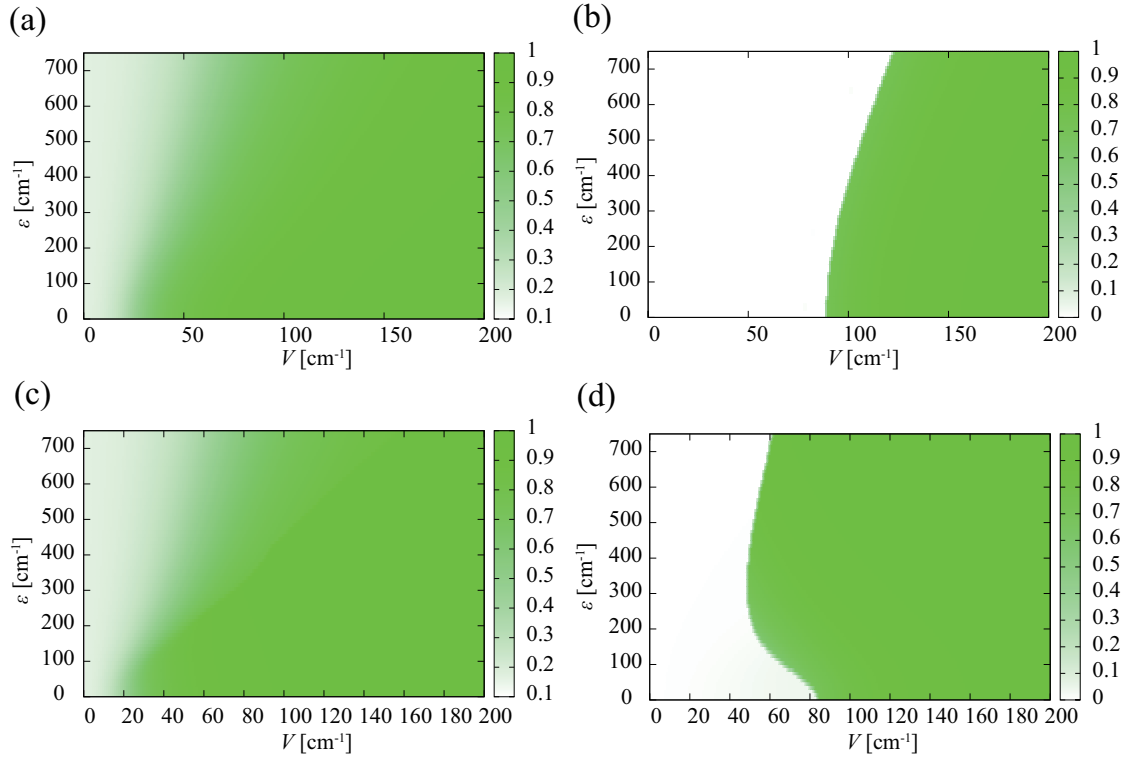


図 3.4 V 、 ϵ を変数とした B の曲面。図 (a)、(b) はそれぞれ $T = 77$ K、 $T = 300$ K における Bogoliubov 不等式による B の曲面である。図 (c)、(d) はそれぞれ $T = 77$ K、 $T = 300$ K における second Bogoliubov 不等式による B の曲面である。

式を基にした我々の判定法による 300 K、77 K の相曲線である。オレンジ色の円は PSII 内に含まれる全クロロフィルペアの V と ϵ の値を示している。例えば、Raszewski らの判定法の場合では、 $V = 36 \text{ cm}^{-1}$ の相曲線より V が大きい相に含まれているクロロフィルペアは励起移動機構が Redfield 機構であるとし、そのペアのクロロフィルは同じドメインに含む。反対の相に含まれているクロロフィルペアは励起移動機構が Förster 機構であるとし、そのペアのクロロフィルは異なるドメインに含む。

明らかに、我々が考案した判定法は Bogoliubov 不等式、second Bogoliubov 不等式のどちらも、 ϵ 、 T に依存した曲線となっている。Bogoliubov 不等式を基にした我々の判定法の 77 K における相曲線は ϵ 依存性をもっているが、Raszewski らの判定法による相曲線に近い V 依存性を示している。そのため、77 K では Bogoliubov 不等式による判定法と Raszewski らの判定法の両方でドメインを形成するクロロフィルペアの数はほとんど一致している。一方、300 K での Bogoliubov 不等式を基にした相曲線は 77 K の場合と比較するとドメインを形成するクロロフィルペアの数は 3 ペアと大きく減少する。これは温度が高くなると量子力学的重ね合わせ状態が形成されにくくなるという実験結果に一致している [19]。Bogoliubov 不等式を基にした判定法は 300 K、77 K のどちらの場合で

もクロロフィルペアのエネルギーギャップ ϵ が大きくなると、励起移動機構が Redfield 機構から Förster 機構へ変化する傾向がある。つまり、クロロフィルペアがドメインを形成しにくくなる。これは式 (1.63) の励起子ハミルトニアンのみを考えると V に比べて ϵ が十分大きい場合に励起子状態が局在化しやすくなる性質に一致している。77 K において、second Bogoliubov 不等式を基にした判定法は Bogoliubov 不等式を基にした場合と同様、 ϵ を大きくすると、励起移動機構が Redfield 機構から Förster 機構へ変化する傾向がある。一方、300 K の場合、 ϵ を大きくすると、励起移動機構が Förster 機構から Redfield 機構へ変化する。これは励起子ハミルトニアンのみを考えた場合の ϵ 依存性と異なる異常な傾向を示している。

Raszewski らと同様に、この相図を基にして PSII 内のクロロフィルをドメインに分割した。図 3.6(a)、(b) から、77 K において、Bogoliubov 不等式と second Bogoliubov 不等式を基にして PSII をドメインに分割した場合、ドメインに含まれる色素の平均数はそれぞれ 3.1 個、2.3 個である (表 3.1)。色素の平均数は PSII 内の全色素分子をドメインの数と局在化した色素の数の和で割った値として定義した。Raszewski らのドメインのモデルの場合 (図 3.1)、クロロフィルの平均数は 2.8 個で、よく一致している。

一方、300 K で、Bogoliubov 不等式を基にした場合 (図 3.6(c))、PSII の 31 個のクロロフィルの励起状態は局在化する。Raszewski らのドメインのモデルは励起状態が局在化しているクロロフィルは 7 個であり、Bogoliubov 不等式を基にした場合と大きく異なっている。second Bogoliubov 不等式を基にした場合、PSII 内のドメイン内のクロロフィルの平均数は 1.6 個で、Raszewski らのモデルの 2.8 個と Bogoliubov 不等式を基にした場合の 1.1 個に対して中間の大きさとなっている。局在化するクロロフィルの数も 16 個と他の 2 つの場合の中間の数である。Bogoliubov 不等式の場合と同様で second Bogoliubov 不等式を基にした相図が 77 K から 300 K になると、Redfield 機構と判定されるクロロフィルペアが減少するにもかかわらず、second Bogoliubov 不等式によるモデルのドメイン数は Bogoliubov 不等式の場合と比べてあまり減少しない。それはドメイン形成の定義から 2 個のクロロフィルが Förster 機構と判定された場合でも他のクロロフィルがその 2 個のクロロフィル間の励起移動機構が Redfield 機構と判定された場合、3 個のクロロフィルでドメインを形成することによる。

77 K で、3 つの判定法でほとんど同じドメインの大きさであったことから、これらの結果は Raszewski らの判定法は 77 K において適用可能であることを示唆していると考えられる。300 K では、3 つの判定法で異なるドメインの大きさになっているため、Raszewski らの判定法は 300 K での適用できない可能性がある。3 つの判定法の中でどれが適切なドメインを決めることができるかを調べるために、Raszewski らが以前計算した時間分解スペクトルのシミュレーションを Bogoliubov 不等式、second Bogoliubov 不等式による判定法の場合で求めて、実験の観測結果と比較する必要がある。しかし、Bogoliubov 不等

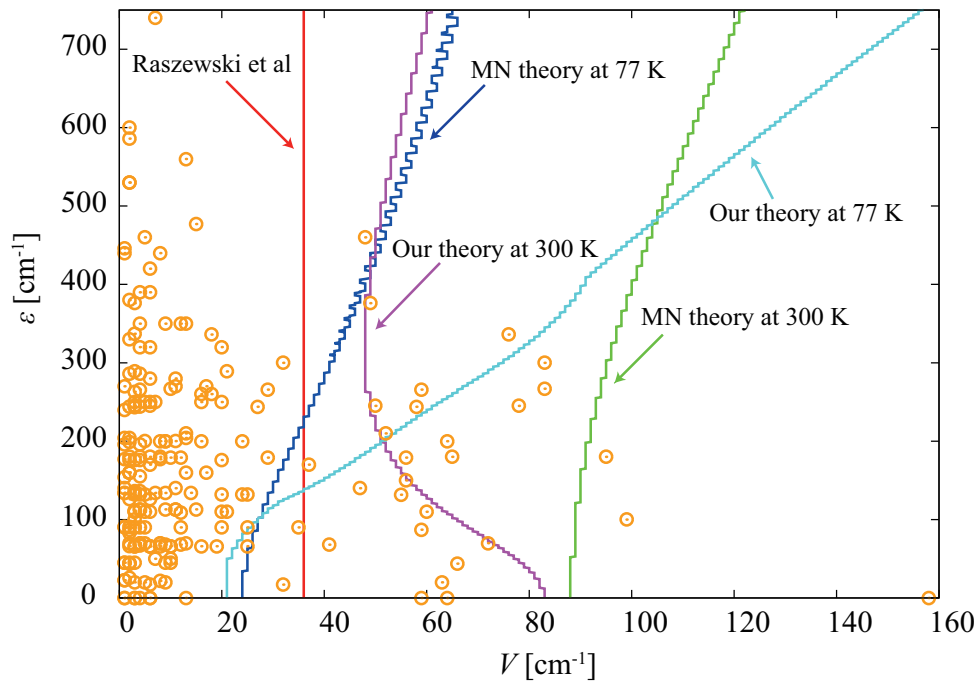


図 3.5 励起移動機構の相図。紫色、水色の曲線はそれぞれ second Bogoliubov 不等式を基にした判定法による 300 K、77 K の相図曲線。緑色、青色の曲線はそれぞれ Bogoliubov 不等式を基にした我々の判定法による 300K、77K の相図曲線。赤色の直線は Raszewski らの判定法による相図で、判定法の閾値は文献 [53] で用いられた 36cm^{-1} を用いた。オレンジ色の円は PSII 内に含まれる全クロロフィルペアの V と ϵ 値を示している。クロロフィルの V と ϵ の値は文献 [53] の PSII の励起移動を記述する際に用いた値を用いた。フォノンのスペクトル関数は式 (3.1) を用いた。

表 3.1 1 個のドメインに含まれる色素の平均数 $N_{avg.}$ 、PSII 内の励起状態が局在化した色素の数 N_l を載せた。 $N_{avg.}$ は PSII 内の全色素分子をドメインの数と局在化した色素の数の和で割った値として定義した。

Raszewski et al.	Bogoliubov		second Bogoliubov	
	77 K	300 K	77 K	300 K
$N_{avg.} = 2.8$	3.1	1.1	2.3	1.6
$N_l = 7$	7	31	8	16

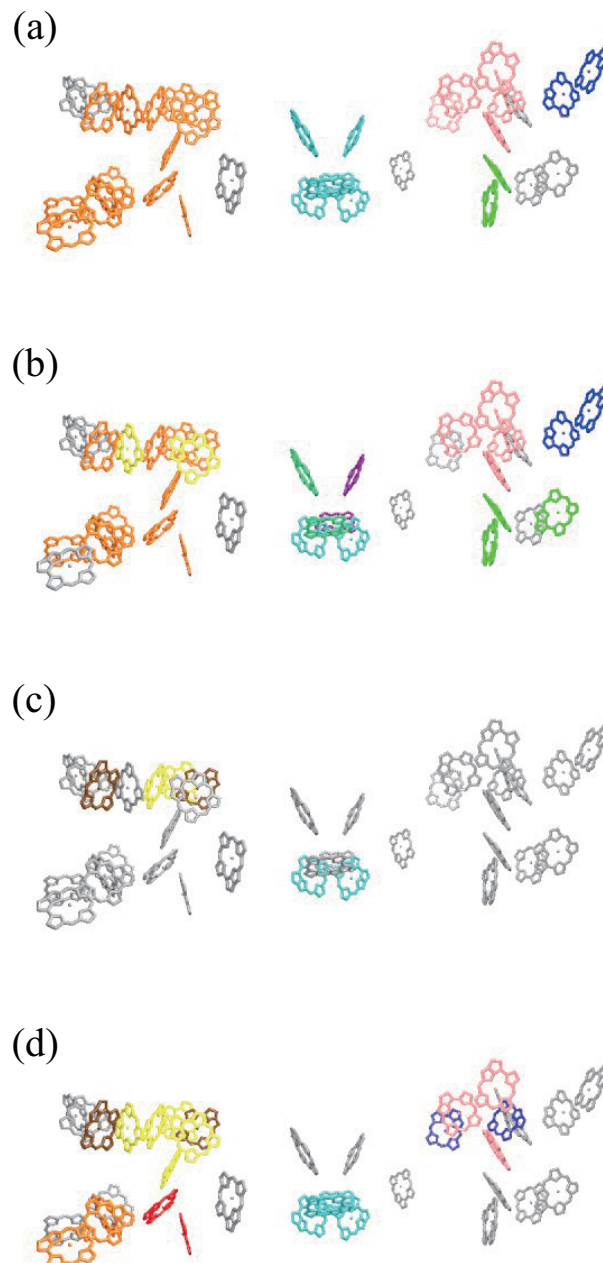


図 3.6 我々の判定法を基にした PSII 内のクロロフィルのドメインへの分割。(a)、(b) はそれぞれ 77 K における Bogoliubov 不等式、second Bogoliubov 不等式を基にした判定法を適用した結果である。(c)、(d) はそれぞれ 300 K における Bogoliubov 不等式、second Bogoliubov 不等式を基にした判定法を適用した結果である。

式または second Bogoliubov 不等式による我々の判定法を PSII に適用すると、300 K では Raszewski らによるドメインの大きさと異なるドメインになる。その結果、Raszewski らが実験の吸収スペクトル等のフィッティングによって決めたサイトエネルギーを用いると、我々の判定法によって決めたドメインを基にして求められる吸収スペクトル等は実験のスペクトルからずれる可能性がある。そのため、我々が決めたドメインを基にした定常光スペクトルを実験のスペクトルにフィッティングすることで色素のサイトエネルギー E_n を再決定する必要がある。ただし、Raszewski らの判定法と異なり、我々の判定法はサイトエネルギーに依存してドメインの大きさが変動しうる。そのため、決定されたサイトエネルギーによって変動したドメインを基にして再度スペクトルのフィッティングをして、サイトエネルギーを決定し直す。そして、上記の操作を自己無撞着的に行うことによってサイトエネルギーを決定できる。しかし、PSII 内の色素は 37 個存在するため、上記の問題を解決するためには、大規模な計算コストがかかることが予想される。そのため、我々の判定法とそれを基にしたサイトエネルギーの決定を FMO タンパク質に適用し、我々の判定法が有用であるかを調べるべきであると考えられる。FMO タンパク質の色素数は 7 個であり、PSII の場合に比べて計算コストが減らすことができる。FMO の時間分解スペクトルを計算し、それを実験のスペクトルと比較することにより、ドメインに分けた後の励起移動ダイナミクスの記述が定性的に良いか調べることができる。

また、300 K における second Bogoliubov 不等式の判定法による励起移動機構の相図は ϵ 依存性について異常な傾向が現れる。この異常な傾向は Raszewski らが用いたフォノンのスペクトル関数以外に、Ohmic 型のスペクトル関数 (1.144) においても同様の傾向が現れることが分かっている。式 (1.144) を用いる場合、階層型方程式による解析が可能である。我々の理論と階層型方程式による速度定数の ϵ 依存性を比較することで、これまでに知られていない励起移動の性質を示しているのかを調べることができると考えている。

3.3 結論

Renger らによる PSII のドメインへの分割は V と λ の大小関係によって決められており、温度とクロロフィル間のエネルギーギャップ ϵ を考慮していなかった。我々は MN 理論と我々の理論の摂動項の性質を決める量である B を基にして、 ϵ と温度にも依存した判定法を考案した。その判定法を基にして PSII のクロロフィルをドメインに分割した。その結果、77K では、Bogoliubov 不等式、second Bogoliubov 不等式を基にした判定法は Raszewski らによる PSII のドメインに含まれるクロロフィルの平均数がよく一致していることが明らかになった。一方、300 K では、3つの判定法でドメイン内のクロロフィルの平均数は大きく異なることが明らかになった。これらの結果は少なくとも 77 K では、Raszewski らの判定法は PSII をドメインに分割する方法として適用可能であることを示

しているといえる。

第 4 章

まとめと今後の展望

我々は色素間の励起移動相互作用の大きさ V と励起子-フォノン相互作用の大きさに相当する量の大きさ λ が拮抗するパラメーター領域の励起移動のダイナミクスを定性的に良く記述するため、McCutcheon と Nazir らが構築した変分マスター方程式理論 (MN 理論) の改良を行った。MN 理論では摂動項に含まれる変分パラメーターは Bogoliubov 不等式に基づく自由エネルギー最小化によって決定されているが、我々は Decoster によって導出された second Bogoliubov 不等式を用いて決定した。MN 理論と我々の理論を比較するため、励起移動の速度定数と摂動項の λ 依存性について数值的に解析した。MN 理論の摂動項は V と λ が拮抗するパラメーター領域において Förster 理論の値と一致しているが、我々の理論による摂動項は MN 理論の摂動項に加えて補正量を含んでいることがわかった。我々の理論による励起移動の速度定数の λ 依存性が MN 理論による結果に比べて階層型方程式の結果に近い傾向をもつことが明らかになった。これらの結果から、 V と λ が拮抗するパラメーター領域において、我々の理論は MN 理論よりも定性的に良く励起移動を記述できていることが明らかになった。

次に、我々の理論を PSII の励起移動機構の解析に適用した。Raszewski らによる励起移動機構の判定法は V と λ の大小関係で色素間の励起移動機構が Förster 機構か Redfield 機構かを定める。これに対し、second Bogoliubov 不等式、Bogoliubov 不等式を基にして、温度やクロロフィル間のエネルギーギャップ ϵ に依存する判定法を考えた。その判定法を基にして PSII のクロロフィルをドメインに分割し、Raszewski らの判定法で決められるドメインと比較した。77 K では、Bogoliubov 不等式、second Bogoliubov 不等式を基にした判定法は Raszewski らによる PSII のドメインの大きさとほとんど一致していることが明らかになった。一方、300 K では、3 つの判定法で異なるドメインのサイズとなることが明らかになった。これらの結果は少なくとも 77 K では、Raszewski らの判定法は PSII をドメインに分割する方法として適用可能であることを示しているといえる。

今後の課題として次のようなことが挙げられる。 λ と V が拮抗するパラメーター領域

では、我々の理論による励起移動の速度定数は依然として階層型方程式による速度定数からのずれが存在する。この問題点を解決するのに有効と考えられる1つの方法は2つの時間領域においてそれぞれ Bogoliubov 不等式と second Bogoliubov 不等式を使い分けることができるように、変分パラメーターの時間依存性を含めることである。

PSII の励起移動機構の解析では、300 K においては3つの判定法で異なるドメインの分け方になった。我々の判定法によるドメインの分け方が適切かどうか調べるために、Raszewski らが行ったように、時間分解スペクトルを求めて、実験データと比較する必要がある。そのため、我々の判定法を用いて決めたドメインを基にして、定常光スペクトルを求めてサイトエネルギーを再決定する必要がある。しかし、サイトエネルギーの再決定は膨大な計算コストがかかると考えられるので、まず色素数の少ない FMO において上記の計算を行い、我々の判定法が適切なドメインを決定できるか調べるべきだろう。

Raszewski らによるドメインを基にした 77K における PSII 単量体間の励起移動速度の解析は蛍光成分について実験結果と一致しないことがわかっている。Raszewski らの解析から PSII では半値半幅 180 cm^{-1} の静的揺らぎがあるため、 ϵ 依存性を考慮している我々の判定法を基にした場合ドメインの大きさは変動するはずである。そのため、PSII 単量体間の励起移動の実験結果を再現するかを調べることは興味深い問題である。

謝辞

木村明洋先生には博士前期課程以来、数々の御指導、支援を頂きまして誠にありがとうございました。岡本祐幸先生、倭剛久先生にも研究に関わる御支援、助言を頂きました。秋山良先生、伊藤繁先生、後藤振一郎博士、柴田穰先生、西岡宏任博士、吉森明先生には研究を進めるに当たって数々の有益な助言を頂きました。榮慶丈博士を始め TB 研の現メンバー、OB の方々とは有益な議論をすることができました。また、文部科学省博士課程教育リーディングプログラム「グリーン自然科学国際教育研究プログラム」には数々の支援を頂きました。ここに御礼申し上げます。

付録 A

2 章付録

A.1 式 (1.88) の導出

式 (1.86) は一階線形非斉次微分方程式になっているので、定数変化法によって解くことができる。そのため、まず

$$\mathcal{Q} \frac{\partial}{\partial t} \chi_I(t) = -i \mathcal{Q} \mathcal{L}_I(t) \mathcal{Q} \chi_I(t) \quad (\text{A.1})$$

を解く。この式を t で積分して

$$\mathcal{Q} \chi_I(t) = \mathcal{Q} \chi_I(0) - i \int_0^t dt' \mathcal{Q} \mathcal{L}_I(t') \mathcal{Q} \chi_I(t') \quad (\text{A.2})$$

この式の積分内の $\mathcal{Q} \chi_I(t')$ に再び式 (A.2) を代入すると

$$\begin{aligned} \mathcal{Q} \chi_I(t) = & \mathcal{Q} \chi_I(0) - i \int_0^t dt' \mathcal{Q} \mathcal{L}_I(t') \mathcal{Q} \chi_I(0) \\ & - \int_0^t dt' \int_0^{t'} dt'' \mathcal{Q} \mathcal{L}_I(t') \mathcal{Q} \mathcal{L}_I(t'') \mathcal{Q} \chi_I(t'') \end{aligned} \quad (\text{A.3})$$

となり、以下同様の手続きを繰り返すと

$$\begin{aligned} \mathcal{Q} \chi_I(t) = & \left\{ 1 + \int_0^t dt_1 (-i \mathcal{Q} \mathcal{L}_I(t_1)) + \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 (-i \mathcal{Q} \mathcal{L}_I(t_1)) (-i \mathcal{Q} \mathcal{L}_I(t_2)) + \cdots \right. \\ & + \int_0^t dt_1 \int_0^{t_1} dt_2 \int_0^{t_2} dt_3 \cdots \\ & \left. \times \int_0^{t_{n-1}} dt_n (-i \mathcal{Q} \mathcal{L}_I(t_1)) (-i \mathcal{Q} \mathcal{L}_I(t_2)) (-i \mathcal{Q} \mathcal{L}_I(t_1)) \cdots (-i \mathcal{Q} \mathcal{L}_I(t_n)) \right\} \mathcal{Q} \chi_I(0) \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

となる。ここで時間には

$$t \geq t_1 \geq t_2 \geq \cdots \geq t_n \quad (\text{A.5})$$

という順序が付いている。これは時間順序演算子 T を導入することで

$$\mathcal{Q}\chi_I(t) = T_+ e^{-i \int_0^t dt' \mathcal{Q}\mathcal{L}_I(t')} \mathcal{Q}\chi_I(0) \quad (\text{A.6})$$

と表すことができる。ここで

$$\mathcal{Q}\chi_I(t) = T_+ e^{-i \int_0^t dt' \mathcal{Q}\mathcal{L}_I(t')} Y(t) \quad (\text{A.7})$$

と置いて式 (1.86) に代入して、 $Y(t)$ を求めると

$$Y(t) = \mathcal{Q}\chi_I(0) + \int_0^t dt' T_+ e^{i \int_0^{t'} dt'' \mathcal{Q}\mathcal{L}_I(t'')} \left(-i \mathcal{L}_I(t') \right) \mathcal{P}\chi_I(t') \quad (\text{A.8})$$

この式を式 (A.7) に代入すると、式 (1.88) が得られる。

A.2 ポーラロン描像の理論における $\mathcal{R}(t)$ 、 $\mathcal{I}(t)$ の詳細

$\mathcal{L}_I(t)$ に $\mathcal{B}(t)$ と $\mathcal{S}(t)$ を代入することで、式 (1.124) の $\mathcal{R}(t)$ は

$$\begin{aligned} \mathcal{R}(t) \tilde{\rho}_I(t) = & V^2 e^{-\mathcal{K}(0)} \int_0^t dt' \{ (e^{-\mathcal{K}(t-t')} - 1) [\mathcal{S}(t), \mathcal{S}(t') \tilde{\rho}_I(t)] \\ & + (e^{\mathcal{K}(t-t')} - 1) [\mathcal{S}^\dagger(t), \mathcal{S}(t') \tilde{\rho}_I(t)] \\ & + (e^{\mathcal{K}(t-t')} - 1) [\mathcal{S}(t), \mathcal{S}^\dagger(t') \tilde{\rho}_I(t)] \\ & + (e^{-\mathcal{K}(t-t')} - 1) [\mathcal{S}^\dagger(t), \mathcal{S}^\dagger(t') \tilde{\rho}_I(t)] \} + \text{H.c.} \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

のように求められる。H.c. は前に書かれているすべての項のエルミート共役を意味する。 $\mathcal{K}(t)$ は

$$\mathcal{K}(t) = 2 \sum_k \frac{g_k^2}{\omega_k^2} \left\{ \coth \left(\frac{\beta \omega_k}{2} \right) \cos(\omega_k t) - i \sin(\omega_k t) \right\} \quad (\text{A.10})$$

である。

$\mathcal{I}(t)$ の第 1 項は

$$-i \text{Tr}_b \{ \mathcal{L}_I(t) \mathcal{Q} \tilde{\chi}(0) \} = -i \mathcal{C}_1(t) [\mathcal{S}(t), \tilde{\rho}(0)] + \text{H.c.} \quad (\text{A.11})$$

のように求められる。 $\mathcal{C}_1(t)$ は

$$\mathcal{C}_1(t) = V B(f(t) - 1) \quad (\text{A.12})$$

とおいた。 $f(t)$ は

$$f(t) = e^{2i \sum_k \frac{g_k^2}{\omega_k^2} \sin(\omega_k t)} \quad (\text{A.13})$$

とおいた。 $\mathcal{I}(t)$ の第 2 項は

$$\begin{aligned}
& - \int_0^t dt' \text{Tr}_b \{ \mathcal{L}_I(t) \mathcal{L}_I(t') \mathcal{Q} \tilde{\chi}(0) \} \\
& = - \int_0^t dt' \{ F_{(1)}(t, t') [\mathcal{S}(t), \mathcal{S}(t') \tilde{\rho}(0)] \\
& \quad + F_{(2)}(t, t') [\mathcal{S}^\dagger(t), \mathcal{S}(t') \tilde{\rho}(0)] \\
& \quad + F_{(3)}(t, t') [\mathcal{S}(t), \mathcal{S}^\dagger(t') \tilde{\rho}(0)] \\
& \quad + F_{(4)}(t, t') [\mathcal{S}^\dagger(t), \mathcal{S}^\dagger(t') \tilde{\rho}(0)] \} + \text{H.c.}
\end{aligned} \tag{A.14}$$

$F_{(i)}(t, t')$ ($i = 1, 2, 3, 4$) は

$$\begin{aligned}
F_{(1)}(t, t') &= \text{Tr}_b \{ \mathcal{B}(t) \mathcal{B}(t') \delta \rho_b \} \\
&= V^2 B^2 \{ (f(t) f(t') - 1) e^{-\mathcal{K}(t-t')} - f(t) - f(t') + 2 \}
\end{aligned} \tag{A.15}$$

$$\begin{aligned}
F_{(2)}(t, t') &= \text{Tr}_b \{ \mathcal{B}(t) \mathcal{B}(t') \delta \rho_b \} \\
&= V^2 B^2 \{ (f(-t) f(t') - 1) e^{\mathcal{K}(t-t')} - f(-t) - f(t') + 2 \}
\end{aligned} \tag{A.16}$$

$$\begin{aligned}
F_{(3)}(t, t') &= \text{Tr}_b \{ \mathcal{B}(t) \mathcal{B}(t') \delta \rho_b \} \\
&= V^2 B^2 \{ (f(t) f(-t') - 1) e^{\mathcal{K}(t-t')} - f(t) - f(-t') + 2 \}
\end{aligned} \tag{A.17}$$

$$\begin{aligned}
F_{(4)}(t, t') &= \text{Tr}_b \{ \mathcal{B}(t) \mathcal{B}(t') \delta \rho_b \} \\
&= V^2 B^2 \{ (f(-t) f(-t') - 1) e^{-\mathcal{K}(t-t')} - f(-t) - f(-t') + 2 \}
\end{aligned} \tag{A.18}$$

である。

サイト表示から $\tilde{H}_{0,s}$ の固有状態表示に変換する。色素の数が 2 個の場合、固有状態と固有エネルギーは解析的に表すことができる。励起子のハミルトニアンを

$$\tilde{H}_{0,s} = \epsilon_\alpha |\alpha\rangle \langle \alpha| + \epsilon_\beta |\beta\rangle \langle \beta| \tag{A.19}$$

のように表現したとき、固有エネルギー ϵ_α 、 ϵ_β は

$$\epsilon_{\alpha,\beta} = - \sum_k \frac{g_k^2}{\omega_k} \pm \frac{\epsilon}{2} \sec(2\theta) \tag{A.20}$$

$$\theta = -\frac{1}{2} \tan^{-1} \left(\frac{2VB}{\epsilon} \right) \tag{A.21}$$

となる。固有状態は

$$|\alpha\rangle = U_{1\alpha} |1\rangle + U_{2\alpha} |2\rangle \tag{A.22}$$

$$|\beta\rangle = U_{1\beta} |1\rangle + U_{2\beta} |2\rangle \tag{A.23}$$

のように得られる。 $U_{1\alpha} = U_{2\beta} = \cos \theta$ 、 $-U_{2\alpha} = U_{1\beta} = \sin \theta$ である。式 (1.101)、(1.102) を用いると、固有状態表示の量子マスター方程式は

$$\frac{d}{dt}\rho_{I,\mu\mu'}(t) = - \sum_{\nu,\nu'=1}^2 \mathcal{R}_{\mu\mu'}^{\nu\nu'}(t)\rho_{I,\nu\nu'}(t) + \mathcal{I}_{\mu\mu'}(t) \quad (\text{A.24})$$

となる。 $\mathcal{R}_{\mu\mu'}^{\nu\nu'}(t)$ は

$$\begin{aligned} \mathcal{R}_{\mu\mu'}^{\nu\nu'}(t) = & \delta_{\nu'\mu'} \sum_{\xi=1,2} \{ (\mathcal{A}_{\mu\mu'\nu\xi}^{(1)} + \mathcal{A}_{\mu\mu'\nu\xi}^{(4)}) \mathcal{W}_{\nu\xi}^{(-)}(t) \\ & + (\mathcal{A}_{\mu\mu'\nu\xi}^{(2)} + \mathcal{A}_{\mu\mu'\nu\xi}^{(3)}) \mathcal{W}_{\nu\xi}^{(+)}(t) \} e^{i\epsilon_{\mu\nu}t} \\ & - \{ (\mathcal{B}_{\mu\mu'\nu\nu'}^{(1)} + \mathcal{B}_{\mu\mu'\nu\nu'}^{(4)}) \mathcal{W}_{\nu\mu}^{(-)}(t) \\ & + (\mathcal{B}_{\mu\mu'\nu\nu'}^{(2)} + \mathcal{B}_{\mu\mu'\nu\nu'}^{(3)}) \mathcal{W}_{\nu\mu}^{(+)}(t) \} e^{i(\epsilon_{\mu\mu'} + \epsilon_{\nu\nu'})t} \\ & + [c.c., \mu \leftrightarrow \mu', \nu \leftrightarrow \nu'] \end{aligned} \quad (\text{A.25})$$

である。ここで、 $[\dots]$ は式 (A.25) の右辺内でこの記号より前にある全項について複素共役を取り、括弧内に示したように添字を置換した項を表している。 $\mathcal{W}_{\mu\mu'}^{(\pm)}(t)$ は

$$\mathcal{W}_{\mu\mu'}^{(\pm)}(t) = V^2 e^{-\mathcal{K}(0)} \int_0^t dt' (e^{\pm\mathcal{K}(t')} - 1) e^{i\epsilon_{\mu\mu'}t'} \quad (\text{A.26})$$

である。 $\mathcal{A}_{\mu\mu'\nu\nu'}^{(n)}$ 、 $\mathcal{B}_{\mu\mu'\nu\nu'}^{(n)}$ ($n = 1, 2, 3, 4$) はそれぞれ

$$\begin{aligned} \mathcal{A}_{\mu\mu'\nu\nu'}^{(1)} &= U_{1\mu} U_{2\nu} U_{1\nu'} U_{2\nu'} \\ \mathcal{A}_{\mu\mu'\nu\nu'}^{(2)} &= U_{2\mu} U_{2\nu} U_{1\nu'} U_{1\nu'} \\ \mathcal{A}_{\mu\mu'\nu\nu'}^{(3)} &= U_{1\mu} U_{1\nu} U_{2\nu'} U_{2\nu'} \\ \mathcal{A}_{\mu\mu'\nu\nu'}^{(4)} &= U_{2\mu} U_{1\nu} U_{1\nu'} U_{2\nu'} \end{aligned} \quad (\text{A.27})$$

$$\begin{aligned} \mathcal{B}_{\mu\mu'\nu\nu'}^{(1)} &= U_{1\mu} U_{2\nu} U_{2\nu} U_{1\nu'} \\ \mathcal{B}_{\mu\mu'\nu\nu'}^{(2)} &= U_{1\mu} U_{1\nu} U_{2\nu} U_{2\nu'} \\ \mathcal{B}_{\mu\mu'\nu\nu'}^{(3)} &= U_{2\mu} U_{2\nu} U_{1\nu} U_{1\nu'} \\ \mathcal{B}_{\mu\mu'\nu\nu'}^{(4)} &= U_{2\mu} U_{1\nu} U_{1\nu} U_{2\nu'} \end{aligned} \quad (\text{A.28})$$

のように定義した。

$\mathcal{I}_{\mu\mu'}(t)$ は

$$\begin{aligned}\mathcal{I}_{\mu\mu'}(t) = & -i \sum_{\nu=1}^2 \mathcal{C}_1(t) (U_{1\mu} U_{2\nu} e^{i\epsilon_{\mu\nu}t} \rho_{\nu\mu'}(0) \\ & - U_{2\mu'} U_{1\nu} e^{i\epsilon_{\nu\mu'}t} \rho_{\mu\nu}(0)) \\ & - \sum_{\nu,\nu'=1}^2 \sum_{n=1}^4 \{ \mathcal{A}_{\mu\mu'\nu\nu'}^{(n)} \mathcal{F}_{(n)}^{\nu\nu'}(t) e^{i\epsilon_{\mu\nu}t} S_{\nu\mu'}(0) \\ & - \mathcal{B}_{\mu\mu'\nu\nu'}^{(n)} \mathcal{F}_{(n)}^{\nu\mu}(t) e^{i(\epsilon_{\mu\mu'} + \epsilon_{\nu'\nu})t} S_{\nu\nu'}(0) \} \\ & + [c.c., \mu \leftrightarrow \mu', \nu \leftrightarrow \nu']\end{aligned}\quad (\text{A.29})$$

である。 $[\dots]$ は式 (A.25) と同じ意味の略記号である。 $\mathcal{F}_{(n)}^{\mu\mu'}(t)$ は

$$\mathcal{F}_{(n)}^{\mu\mu'}(t) = \int_0^t dt' e^{i\epsilon_{\mu\mu'}(t-t')} F_{(n)}(t, t') \quad (\text{A.30})$$

である。

A.3 変分マスター方程式における $\mathcal{R}(t)$ 、 $\mathcal{I}(t)$ の詳細

式 (1.136)、(1.137) から、相互作用描像の摂動項 $H_I(t) = H_L(t) + H_D(t)$ 内の $H_L(t)$ は

$$H_L(t) = \mathcal{B}_1(t) \mathcal{S}_1(t) + \mathcal{B}_2(t) \mathcal{S}_2(t) \quad (\text{A.31})$$

として、 $\mathcal{B}_j(t)$ 、 $\mathcal{S}_j(t)$ ($j = 1, 2$) はそれぞれ

$$\mathcal{B}_j(t) = e^{iH_b t} \sum_k (g_k - f_k) (b_{k,j}^\dagger + b_{k,j}) e^{-iH_b t} \quad (\text{A.32})$$

$$\mathcal{S}_j(t) = e^{i\tilde{H}_{0,s} t} |j\rangle \langle j| e^{-i\tilde{H}_{0,s} t} \quad (\text{A.33})$$

となる。 $H_D(t)$ は

$$H_D(t) = \mathcal{B}_3(t) \mathcal{S}_3(t) + \mathcal{B}_4(t) \mathcal{S}_4(t) \quad (\text{A.34})$$

として、 $\mathcal{B}_3(t)$ 、 $\mathcal{B}_4(t)$ 、 $\mathcal{S}_3(t)$ 、 $\mathcal{S}_4(t)$ はそれぞれ

$$\mathcal{B}_3(t) = e^{iH_b t} V \{ (B_{+,1} B_{-,2} - B) e^{-iH_b t} \} \quad (\text{A.35})$$

$$\mathcal{B}_4(t) = e^{iH_b t} V \{ (B_{+,2} B_{-,1} - B) e^{-iH_b t} \} \quad (\text{A.36})$$

$$\mathcal{S}_3(t) = e^{i\tilde{H}_{0,s} t} |1\rangle \langle 2| e^{-i\tilde{H}_{0,s} t} \quad (\text{A.37})$$

$$\mathcal{S}_4(t) = e^{i\tilde{H}_{0,s} t} |2\rangle \langle 1| e^{-i\tilde{H}_{0,s} t} \quad (\text{A.38})$$

となる。

$j, j' = 1, 2$ の場合の $\text{Tr}_b\{\mathcal{B}_j(t)\mathcal{B}'_j(t')\rho_b\}$ はそれぞれ

$$\text{Tr}_b\{\mathcal{B}_1(t)\mathcal{B}_1(t')\rho_b\} = C(t - t') \quad (\text{A.39})$$

$$\text{Tr}_b\{\mathcal{B}_1(t)\mathcal{B}_2(t')\rho_b\} = 0 \quad (\text{A.40})$$

$$\text{Tr}_b\{\mathcal{B}_2(t)\mathcal{B}_1(t')\rho_b\} = 0 \quad (\text{A.41})$$

$$\text{Tr}_b\{\mathcal{B}_2(t)\mathcal{B}_2(t')\rho_b\} = C(t - t') \quad (\text{A.42})$$

である。 $C(t)$ は

$$C(t) = \int_0^\infty d\omega J(\omega)(1 - F(\omega))^2 \{\cos(\omega t) \coth(\beta\omega/2) - i \sin(\omega t)\} \quad (\text{A.43})$$

とした。この式は Redfield 理論で現れるフォノンの相関関数 (1.99) と同じ形をしている。

$j, j' = 3, 4$ の場合の $\text{Tr}_b\{\mathcal{B}_j(t)\mathcal{B}'_j(t')\rho_b\}$ はそれぞれ

$$\text{Tr}_b\{\mathcal{B}_3(t)\mathcal{B}_3(t')\rho_b\} = e^{-\mathcal{K}(t-t')} - 1 \quad (\text{A.44})$$

$$\text{Tr}_b\{\mathcal{B}_3(t)\mathcal{B}_4(t')\rho_b\} = e^{\mathcal{K}(t-t')} - 1 \quad (\text{A.45})$$

$$\text{Tr}_b\{\mathcal{B}_4(t)\mathcal{B}_3(t')\rho_b\} = e^{\mathcal{K}(t-t')} - 1 \quad (\text{A.46})$$

$$\text{Tr}_b\{\mathcal{B}_4(t)\mathcal{B}_4(t')\rho_b\} = e^{-\mathcal{K}(t-t')} - 1 \quad (\text{A.47})$$

$$(\text{A.48})$$

であり、 $\mathcal{K}(t)$ は

$$\mathcal{K}(t) = 2 \int_0^\infty \frac{J(\omega)}{\omega^2} F(\omega)^2 \left\{ \coth\left(\frac{\beta\omega}{2}\right) \cos(\omega t) - i \sin(\omega t) \right\} \quad (\text{A.49})$$

とした。この式はポーラロン描像の理論で現れるフォノンの相関関数 (A.10) と同じ形をしている。

残りの j, j' の組み合わせの場合における $\text{Tr}_b\{\mathcal{B}_j(t)\mathcal{B}'_j(t')\rho_b\}$ はそれぞれ

$$\text{Tr}_b\{\mathcal{B}_1(t)\mathcal{B}_3(t')\rho_b\} = -i\Lambda_c(t - t') \quad (\text{A.50})$$

$$\text{Tr}_b\{\mathcal{B}_1(t)\mathcal{B}_4(t')\rho_b\} = i\Lambda_c(t - t') \quad (\text{A.51})$$

$$\text{Tr}_b\{\mathcal{B}_2(t)\mathcal{B}_3(t')\rho_b\} = i\Lambda_c(t - t') \quad (\text{A.52})$$

$$\text{Tr}_b\{\mathcal{B}_2(t)\mathcal{B}_4(t')\rho_b\} = -i\Lambda_c(t - t') \quad (\text{A.53})$$

$$\text{Tr}_b\{\mathcal{B}_3(t)\mathcal{B}_1(t')\rho_b\} = i\Lambda_c(t - t') \quad (\text{A.54})$$

$$\text{Tr}_b\{\mathcal{B}_3(t)\mathcal{B}_2(t')\rho_b\} = -i\Lambda_c(t - t') \quad (\text{A.55})$$

$$\text{Tr}_b\{\mathcal{B}_4(t)\mathcal{B}_1(t')\rho_b\} = -i\Lambda_c(t - t') \quad (\text{A.56})$$

$$\text{Tr}_b\{\mathcal{B}_4(t)\mathcal{B}_2(t')\rho_b\} = i\Lambda_c(t - t') \quad (\text{A.57})$$

である。 $\Lambda_c(t)$ は

$$\Lambda_c(t) = V_R \int_0^\infty d\omega \frac{J(\omega)}{\omega} F(\omega)(1 - F(\omega)) \left\{ \sin(\omega t) \coth\left(\frac{\beta\omega}{2}\right) + i \cos(\omega t) \right\} \quad (\text{A.58})$$

とした。これらの相関関数は V と λ が拮抗する領域で大きな値を持ち、 $F(\omega) = 1$ 、 $F(\omega) = 0$ の場合では 0 となる。

変分変換後の初期時間 $t = 0$ の $\tilde{\chi}(0)$ は

$$\begin{aligned}\tilde{\chi}(0) &= e^G \rho(0) \rho_b e^{-G} \\ &= B_{+,1} \rho_b B_{-,1} |1\rangle\langle 1|\end{aligned}\tag{A.59}$$

となるので、 $\mathcal{Q}\tilde{\chi}(0)$ は

$$\mathcal{Q}\tilde{\chi}(0) = (B_{+,1} \rho_b B_{-,1} - \rho_b) |1\rangle\langle 1| \equiv \delta\rho_b |1\rangle\langle 1|\tag{A.60}$$

となる。式 (1.142) の量子マスター方程式における $\mathcal{I}(t)$ の第 1 項は

$$-\text{Tr}_b\{\mathcal{L}_I(t)\mathcal{Q}\tilde{\chi}(0)\} = -i \sum_j^4 \mathcal{C}_j(t) [\mathcal{S}_j(t), \tilde{\rho}(0)]\tag{A.61}$$

である。 $\mathcal{C}_j(t)$ ($j = 1, 2, 3, 4$) は

$$\mathcal{C}_j(t) = \text{Tr}_b\{\mathcal{B}_j(t)\delta\rho_b\}\tag{A.62}$$

とした。これらはそれぞれ

$$\mathcal{C}_1(t) = 2 \sum_k \frac{f_k}{\omega_k} (g_k - f_k) \cos(\omega_k t)\tag{A.63}$$

$$\mathcal{C}_2(t) = 0\tag{A.64}$$

$$\mathcal{C}_3(t) = V_R(f(t) - 1)\tag{A.65}$$

$$\mathcal{C}_4(t) = V_R(f(-t) - 1)\tag{A.66}$$

のように求められる。 $f(t)$ は

$$f(t) = e^{2i \sum_k \frac{f_k^2}{\omega_k} \sin(\omega_k t)}\tag{A.67}$$

とおいた。 $\mathcal{I}(t)$ の第 2 項は

$$\begin{aligned}& - \int_0^t dt' \text{Tr}_b\{\mathcal{L}_I(t)\mathcal{L}_I(t')\mathcal{Q}\tilde{\chi}(0)\} \\ &= - \sum_{j,j'}^4 \int_0^t dt' \{\Lambda_{jj'}^D(t, t') [\mathcal{S}_j(t), \mathcal{S}_{j'}(t') \tilde{\rho}(0)] - \Lambda_{jj'}^D(t, t') [\mathcal{S}_j(t), \tilde{\rho}(0) \mathcal{S}_{j'}(t')]\}\end{aligned}\tag{A.68}$$

である。 $\Lambda_{jj'}^D(t, t')$ ($j, j' = 1, 2, 3, 4$) は

$$\Lambda_{jj'}^D(t, t') = \text{Tr}_b\{\mathcal{B}_j(t)\mathcal{B}_{j'}(t')\delta\rho_b\}\tag{A.69}$$

とした。これらはそれぞれ

$$\Lambda_{11}^D(t, t') = \mathcal{C}_1(t)\mathcal{C}_1(t') \quad (\text{A.70})$$

$$\Lambda_{12}^D(t, t') = 0 \quad (\text{A.71})$$

$$\Lambda_{21}^D(t, t') = 0 \quad (\text{A.72})$$

$$\Lambda_{22}^D(t, t') = 0 \quad (\text{A.73})$$

$$\Lambda_{33}^D(t, t') = V_R^2 \{f(t)f(t') - 1\}e^{-\mathcal{K}(t-t')} - f(t) - f(t') + 2 \quad (\text{A.74})$$

$$\Lambda_{44}^D(t, t') = V_R^2 \{f(-t)f(-t') - 1\}e^{-\mathcal{K}(t-t')} - f(-t) - f(-t') + 2 \quad (\text{A.75})$$

$$\Lambda_{34}^D(t, t') = V_R^2 \{f(t)f(-t') - 1\}e^{\mathcal{K}(t-t')} - f(t) - f(-t') + 2 \quad (\text{A.76})$$

$$\Lambda_{43}^D(t, t') = V_R^2 \{f(-t)f(t') - 1\}e^{\mathcal{K}(t-t')} - f(-t) - f(t') + 2 \quad (\text{A.77})$$

$$\Lambda_{13}^D(t, t') = -i\Lambda_c(t-t')(f(t') - 1) + \mathcal{C}_1(t)\mathcal{C}_3(t') \quad (\text{A.78})$$

$$\Lambda_{23}^D(t, t') = i\Lambda_c(t-t')(f(t') - 1) \quad (\text{A.79})$$

$$\Lambda_{31}^D(t, t') = i\Lambda_c(t-t')(f(t) - 1) + \mathcal{C}_3(t)\mathcal{C}_1(t') \quad (\text{A.80})$$

$$\Lambda_{32}^D(t, t') = -i\Lambda_c(t-t')(f(t) - 1) \quad (\text{A.81})$$

$$\Lambda_{14}^D(t, t') = i\Lambda_c(t-t')(f(-t') - 1) + \mathcal{C}_1(t)\mathcal{C}_4(t') \quad (\text{A.82})$$

$$\Lambda_{24}^D(t, t') = -i\Lambda_c(t-t')(f(-t') - 1) \quad (\text{A.83})$$

$$\Lambda_{41}^D(t, t') = -i\Lambda_c(t-t')(f(-t) - 1) + \mathcal{C}_4(t)\mathcal{C}_1(t') \quad (\text{A.84})$$

$$\Lambda_{42}^D(t, t') = i\Lambda_c(t-t')(f(-t) - 1) \quad (\text{A.85})$$

のように求められる。

固有表示の $\mathcal{S}_j(t)$ ($j = 1, 2, 3, 4$) は

$$\mathcal{S}_1(t) = \sum_{\mu\mu'} U_{1\mu}U_{1\mu'}e^{i\epsilon_{\mu\mu'}t} |j\rangle\langle j'| \quad (\text{A.86})$$

$$\mathcal{S}_2(t) = \sum_{\mu\mu'} U_{2\mu}U_{2\mu'}e^{i\epsilon_{\mu\mu'}t} |j\rangle\langle j'| \quad (\text{A.87})$$

$$\mathcal{S}_3(t) = \sum_{\mu\mu'} U_{1\mu}U_{2\mu'}e^{i\epsilon_{\mu\mu'}t} |j\rangle\langle j'| \quad (\text{A.88})$$

$$\mathcal{S}_4(t) = \sum_{\mu\mu'} U_{2\mu}U_{1\mu'}e^{i\epsilon_{\mu\mu'}t} |j\rangle\langle j'| \quad (\text{A.89})$$

となり、固有状態表示の量子マスター方程式は式 (A.24) と同じ式で表すことができ、

$\mathcal{R}_{\mu\mu'}^{\nu\nu'}(t)$ は

$$\begin{aligned} \mathcal{R}_{\mu\mu'}^{\nu\nu'}(t) = & \sum_{j=1, j'=1}^4 \{ \delta_{\nu'\mu'} \sum_{\xi=1,2} \mathcal{A}_{\mu\xi\xi\nu}^{jj'} \mathcal{W}_{\nu\xi}^{jj'}(t) e^{-i\epsilon_{\mu\nu}t} \\ & - \mathcal{A}_{\mu\nu\mu'}^{j'j} \mathcal{W}_{\nu\mu}^{jj'}(t) e^{i(\epsilon_{\mu\mu'} + \epsilon_{\nu'\nu})t} + \delta_{\nu\mu} \sum_{\xi=1,2} \mathcal{A}_{\nu'\xi\xi\mu'}^{j'j} \mathcal{W}_{\nu'\xi}^{jj'}(t) e^{-i\epsilon_{\mu'\nu'}t} \} \end{aligned} \quad (\text{A.90})$$

となる。 $\mathcal{W}_{\nu\nu'}^{jj'}(t)$ は

$$\mathcal{W}_{\nu\nu'}^{jj'}(t) = \int_0^t dt' e^{i\epsilon_{\nu\nu'}t'} \text{Tr}_b \{ \mathcal{B}_j(t') \mathcal{B}_{j'}(0) \rho_b \} \quad (\text{A.91})$$

とした。

$\mathcal{I}_{\mu\mu'}(t)$ の行列要素は

$$\begin{aligned} \mathcal{I}_{\mu\mu'}(t) = & -i \sum_{j=1}^4 \sum_{\nu=1}^2 \mathcal{C}_j(t) \{ \mathcal{B}_{j\mu\nu} e^{i\epsilon_{\mu\nu}t} \rho_{\nu\mu'}(0) - \mathcal{B}_{j\mu'\nu} e^{i\epsilon_{\nu\mu'}t} \rho_{\mu\nu}(0) \} \\ & - \sum_{j,j'=1}^4 \sum_{\mu,\mu'=1}^2 \{ \mathcal{A}_{\mu\nu\nu'\mu'}^{jj'} \tilde{\mathcal{F}}_{\nu\nu'}^{jj'}(t) e^{i\epsilon_{\mu\nu}t} \rho_{\nu\mu'}(0) - \mathcal{A}_{\mu\nu\nu'\mu'}^{j'j} \tilde{\mathcal{F}}_{\nu\mu}^{jj'}(t) e^{i(\epsilon_{\mu\mu'} + \epsilon_{\nu'\nu})t} \rho_{\nu\nu'}(0) \\ & + \mathcal{A}_{\mu'\nu\nu\nu'}^{j'j} \tilde{\mathcal{F}}_{\nu'\nu}^{jj'*}(t) e^{-i\epsilon_{\mu'\nu'}t} \rho_{\nu'\mu}^*(0) - \mathcal{A}_{\mu'\nu\nu\mu}^{jj'} \tilde{\mathcal{F}}_{\nu'\mu'}^{j'j*}(t) e^{-i(\epsilon_{\mu'\mu} + \epsilon_{\nu\nu'})t} \rho_{\nu'\nu}^*(0) \} \end{aligned} \quad (\text{A.92})$$

となる。 $\tilde{\mathcal{F}}_{\mu\mu'}^{jj'}(t)$ は

$$\tilde{\mathcal{F}}_{\mu\mu'}^{jj'}(t) = \int_0^t dt' e^{i\epsilon_{\mu\mu'}(t-t')} \Lambda_{jj'}^D(t, t') \quad (\text{A.93})$$

とした。 $\mathcal{A}_{\nu'\xi\xi\mu'}^{j'j}$ ($j, j' = 1, 2, 3, 4$) は

$$\mathcal{A}_{\mu\mu'\nu\nu'}^{11} = U_{1\mu} U_{1\mu'} U_{1\nu} U_{1\nu'} \quad (\text{A.94})$$

$$\mathcal{A}_{\mu\mu'\nu\nu'}^{12} = U_{1\mu} U_{1\mu'} U_{2\nu} U_{2\nu'} \quad (\text{A.95})$$

$$\mathcal{A}_{\mu\mu'\nu\nu'}^{13} = U_{1\mu} U_{1\mu'} U_{1\nu} U_{2\nu'} \quad (\text{A.96})$$

$$\mathcal{A}_{\mu\mu'\nu\nu'}^{14} = U_{1\mu} U_{1\mu'} U_{2\nu} U_{1\nu'} \quad (\text{A.97})$$

$$\mathcal{A}_{\mu\mu'\nu\nu'}^{21} = U_{2\mu} U_{2\mu'} U_{1\nu} U_{1\nu'} \quad (\text{A.98})$$

$$\mathcal{A}_{\mu\mu'\nu\nu'}^{22} = U_{2\mu} U_{2\mu'} U_{2\nu} U_{2\nu'} \quad (\text{A.99})$$

$$\mathcal{A}_{\mu\mu'\nu\nu'}^{23} = U_{2\mu} U_{2\mu'} U_{1\nu} U_{2\nu'} \quad (\text{A.100})$$

$$\mathcal{A}_{\mu\mu'\nu\nu'}^{24} = U_{2\mu} U_{2\mu'} U_{2\nu} U_{1\nu'} \quad (\text{A.101})$$

$$\mathcal{A}_{\mu\mu'\nu\nu'}^{31} = U_{1\mu}U_{2\mu'}U_{1\nu}U_{1\nu'} \quad (\text{A.102})$$

$$\mathcal{A}_{\mu\mu'\nu\nu'}^{32} = U_{1\mu}U_{2\mu'}U_{2\nu}U_{2\nu'} \quad (\text{A.103})$$

$$\mathcal{A}_{\mu\mu'\nu\nu'}^{33} = U_{1\mu}U_{2\mu'}U_{1\nu}U_{2\nu'} \quad (\text{A.104})$$

$$\mathcal{A}_{\mu\mu'\nu\nu'}^{34} = U_{1\mu}U_{2\mu'}U_{2\nu}U_{1\nu'} \quad (\text{A.105})$$

$$\mathcal{A}_{\mu\mu'\nu\nu'}^{41} = U_{2\mu}U_{1\mu'}U_{1\nu}U_{1\nu'} \quad (\text{A.106})$$

$$\mathcal{A}_{\mu\mu'\nu\nu'}^{42} = U_{2\mu}U_{1\mu'}U_{2\nu}U_{2\nu'} \quad (\text{A.107})$$

$$\mathcal{A}_{\mu\mu'\nu\nu'}^{43} = U_{2\mu}U_{1\mu'}U_{1\nu}U_{2\nu'} \quad (\text{A.108})$$

$$\mathcal{A}_{\mu\mu'\nu\nu'}^{44} = U_{2\mu}U_{1\mu'}U_{2\nu}U_{1\nu'} \quad (\text{A.109})$$

とした。 $\mathcal{B}_{j\mu\mu'}$ は

$$\mathcal{B}_{1\mu\mu'} = U_{1\mu}U_{1\mu'} \quad (\text{A.110})$$

$$\mathcal{B}_{2\mu\mu'} = U_{2\mu}U_{2\mu'} \quad (\text{A.111})$$

$$\mathcal{B}_{3\mu\mu'} = U_{1\mu}U_{2\mu'} \quad (\text{A.112})$$

$$\mathcal{B}_{4\mu\mu'} = U_{2\mu}U_{1\mu'} \quad (\text{A.113})$$

とした。

付録 B

3 章付録

B.1 $\mathcal{P}_i(\omega)$ ($i = 1, 2, 3, 4$) の詳細

式 (2.9) と式 (2.10) で現れる関数 $\mathcal{P}_i(\omega)$ は次のように与えられる:

$$\mathcal{P}_1(\omega) = -2\omega\{\omega(2n_B(\omega) + 1) - 2B^2T'\} \quad (\text{B.1})$$

$$\mathcal{P}_2(\omega) = \mathcal{P}_1(\omega) + 4\omega B^2T' - 4B^2(2n_B(\omega) + 1)\{V^2 - 2\frac{R_2}{\eta^2}((\eta^2 + \epsilon^2)T' - 2\beta B^2(V^4 - \eta^2T'^2))\} \quad (\text{B.2})$$

$$\mathcal{P}_3(\omega) = 2\omega[V^2(1 - 3B^2) - \omega^2 + 2B^2\{3R_2 + 2\omega(2n_B(\omega) + 1)\}T'] \quad (\text{B.3})$$

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_4(\omega) = & -2\omega[\omega^2 + 6B^2(V^2 - 2R_2T')] - 24V^2B^2(2n_B(\omega) + 1)R_2 \\ & + \frac{4B^2}{\eta^2}(2n_B(\omega) + 1)\{(2(1 - B^2)\epsilon^2V^2 + (3\omega^2 + \eta^2)\eta^2)T' + \beta\epsilon^2(1 - B^2)(V^4 - \eta^2T'^2) \\ & + [(\epsilon^2 + \eta^2)T' - 2\beta B^2(V^4 - \eta^2T'^2)] [3R_2^2 - R_1 + 2R_4 - 2V^2(1 - B^2)]\} \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

参考文献

- [1] 垣谷俊昭: 光・物質・生命と反応 (上・下), (丸善, 1997).
- [2] V. May and O. Kühn: *Charge and Energy Transfer Dynamics in Molecular Systems* (WILEY-VCH, Germany, 2011).
- [3] T. Kakitani, A. Kimura, and H. Sumi: *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 3720.
- [4] A. G. Redfield: *Adv. Magn. Reson.* **1** (1965) 1.
- [5] Th. Förster: *Ann. Phys.* **2** (1948) 55.
- [6] B. Schuler and W. A. Eaton: *Curr. Opin. Struct. Biol.* **18** (2008) 16.
- [7] F. Laquai, Y. S. Park, J. J. Kim and T. Basché: *Macromol. Rapid. Commun.* **30** (2009) 1203.
- [8] B. Alberts, A. Johnson, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts and P. Walter: *Molecular Biology of the Cell Fifth edition* (Garland Science/Taylor and Francis Group, USA, 2007).
- [9] H. van Amerongen, L. Valkunas, and R. van Grondelle: *Photosynthetic Excitons* (World Scientific, Singapore, 2000).
- [10] R. J. Cogdell, A. Gall, J. Köhler: *Q. Rev. Biophys.* **39** (2006) 227.
- [11] N. Nelson and A. Ben-Shem: *Nat. Rev. Mol. Cell. Biol.* **5** (2004) 971.
- [12] A. Guskov, J. Kern, A. Gabdulkhakov, M. Broser, A. Zoouni, and W. Saenger: *Nat. Struct. Mol. Biol.* **16** (2009), 334.
- [13] W. F. Humphrey, A. Dalke and K. Schulten: *J. Mol. Graphics* **14** (1996) 33.
- [14] G. D. Scholes, G. R. Fleming, A. Olaya-Castro and R. van Grondelle: *Nature Chem.* **3** (2011) 763.
- [15] J. Adolphs and T. Renger: *Biophys. J.* **91** (2006) 2778.
- [16] G. S. Engel, T. R. Calhoun, E. L. Read, T.-K. Ahn, T. Mančal, Y.-C. Cheng, R. E. Blankenship and G. R. Fleming: *Nature* **446** (2007) 782.
- [17] T. R. Calhoun, N. S. Ginsberg, G. S. Schlau-Cohen, Y.-C. Cheng, M. Ballottari, R. Bassi and G. R. Fleming: *J. Phys. Chem. B* **113** (2009) 16291.

- [18] E. Collini, C. Y. Wong, K. E. Wilk, P. M. G. Curmi, P. Brumer, and G. D. Scholes: *Nature* **463** (2010) 644.
- [19] G. Panitchayangkoon, D. Hayes, K. A. Fransted, J. R. Caram, E. Harel, J. Wen, R. E. Blankenship and G. S. Engel: *Proc. Natl. Acad. Sci.* **107** (2010) 12766.
- [20] A. Kimura, T. Kakitani and T. Yamato: *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 9276.
- [21] M. Yang and G. R. Fleming: *Chem. Phys.* **282** (2002) 163.
- [22] A. Kimura and T. Kakitani: *J. Phys. Chem. A* **111** (2007) 12042.
- [23] S. Jang, Y.-C. Cheng, D. R. Reichman and J. D. Eaves: *J. Chem. Phys.* **129** (2008) 101104.
- [24] A. Kimura: *J. Chem. Phys.* **130** (2009) 154103.
- [25] S. Jang: *J. Chem. Phys.* **135** (2011) 034105.
- [26] A. Kolli, A. Nazir and A. Olaya-Castro: *J. Chem. Phys.* **135** (2011) 154112.
- [27] S. Jang: *J. Chem. Phys.* **131** (2009) 164101.
- [28] H. Hossein-Nejad, A. Olaya-Castro, and G. D. Scholes: *J. Chem. Phys.* **136** (2012) 024112.
- [29] D. P. S. McCutcheon and A. Nazir: *J. Chem. Phys.* **135** (2011) 114501.
- [30] A. Nazir: *Phys. Rev. Lett.* **103** (2009) 146404.
- [31] A. Ishizaki and G. R. Fleming: *J. Chem. Phys.* **130** (2009) 234111.
- [32] A. Ishizaki, T. R. Calhoun, G. S. Schlau-Cohen, and G. R. Fleming: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** (2010) 7319.
- [33] Y. Tanimura and R. Kubo: *J. Phys. Soc. Jpn.* **58** (1989) 101.
- [34] A. Ishizaki and Y. Tanimura: *J. Phys. Soc. Jpn.* **74** (2005) 3131.
- [35] Y. Tanimura: *J. Phys. Soc. Jpn.* **75** (2006) 082001-1.
- [36] D. E. Tronrud, J. Wen, L. Gay and R. E. Blankenship: *Photosynth. Res.* **100** (2009) 79.
- [37] A. Ishizaki and G. R. Fleming: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **106** (2009) 17259.
- [38] D. P. S. McCutcheon, N. S. Dattani, E. M. Gauger, B. W. Lovett and A. Nazir: *Phys. Rev. B* **84** (2011) 081305(R).
- [39] 藤橋裕太：光化学系 II 二量体における励起移動の理論的解析, 名古屋大学修士論文, (2011).
- [40] J. Frenkel *J. Phys. Rev.* **37** (1931) 17.
- [41] 柴田文明, 有光敏彦, 番雅司, 北島佐知子: 量子と非平衡系の物理, (東京大学出版会, 2009).
- [42] R. Zwanzig: *Physica* **30** (1964) 1109.
- [43] S. Jang, J. Cao and R. J. Silbey: *J. Chem. Phys.* **116** (2002) 2705.

-
- [44] W. M. Zhang, T. Meier, V. Chernyak, and S. Mukamel: *J. Chem. Phys.* **108** (1998) 7763.
- [45] M. Grover and R. Silbey: *J. Chem. Phys.* **54** (1971) 4843.
- [46] R. Silbey and R. A. Harris: *J. Chem. Phys.* **80** (1984) 2615.
- [47] A. Decoster: *J. Phys. A: Math. Gen.* **37** (2004) 9051.
- [48] Y. Fujihashi, A. Kimura: *J. Phys. Soc. Jpn.* **83** (2014) 014801.
- [49] E. N. Zimanyi and R. J. Silbey: *Phil. Trans. Roy. Soc. A* **370** (2012) 3620.
- [50] J. Wu and J. Cao: *J. Chem. Phys.* **139** (2013) 044102.
- [51] Y. Umena, K. Kawakami, J. R. Shen and N. Kamiya: *Nature* **473** (2011) 55.
- [52] J. Adolphs, F. Müh, M. E.-A. Madjet, M. Schmidt am Busch and T. Renger: *J. Am. Chem. Soc.* **132** (2010) 3331.
- [53] G. Raszewski and T. Renger: *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008) 4431.
- [54] Y. Shibata, S. Nishi, K. Kawakami, J. -R. Shen and T. Renger: *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 6903.
- [55] F. Müh, M. E.-A. Madjet and T. Renger: *J. Phys. Chem. B* **114** (2010) 13517.
- [56] T. Renger, M. E.-A. Madjet, A. Knorr and F. Müh: *J. Plant. Physiol.* **168**, (2011) 1497.
- [57] V. Novoderezhkin, A. Marin and R. van Grondelle: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** (2011) 17093.
- [58] H. Sumi: *J. Phys. Chem. B* **103** (1999) 252.
- [59] 西俊輔: 極低温時間分解蛍光法による光化学系 II クロロフィル間の励起エネルギー移動経路の解明, 名古屋大学修士論文, (2010).