光合成光捕集系における電子エネルギー移動と量子コヒーレンス

石崎 章仁

自然科学研究機構 分子科学研究所 (〒444-8585 愛知県岡崎市明大寺町西郷中38番地)

Electronic Energy Transfer and Quantum Coherence in Photosynthetic Light Harvesting

Akihito ISHIZAKI

Institute for Molecular Science, National Institutes of Natural Sciences, 38 Nishigo-Naka, Myodaiji, Okazaki, Aichi 444-8585

(Received May 8, 2013)

Recent two-dimensional electronic spectroscopic experiments revealed that electronic energy transfer in photosynthetic light harvesting involves long-lived quantum coherence among electronic excitations of pigments. These findings have led to the suggestion that quantum coherence might play a role in achieving the remarkable quantum efficiency of photosynthetic light harvesting. Further, this speculation has led to much effort being devoted to elucidation of the quantum mechanisms of the photosynthetic excitation energy transfer. In this review, we provide an overview of recent experimental and theoretical investigations of photosynthetic electronic energy transfer, specifically addressing the observed long-lived coherence. We close with some thoughts on directions for future developments in this area.

Key Words: Photosynthetic light harvesting systems, Electronic excitation, Four-wave mixing, Two-dimensional electronic spectroscopy, Quantum coherence

1. はじめに

光合成は太陽光の物理エネルギーを細胞が利用可能な化学エネルギーに変換する分子過程であり、糖の生成を通して地球上のほぼ全ての生命活動を維持している。近年は再生可能エネルギーの観点からも注目されエネルギー資源問題に應える緊急課題として光合成機構の仕組みを取り入れた分子素子の研究開発が進められている。また、近年の系外惑星探査や生命居住可能惑星の議論と相まって光合成システムに注目が集まっている。

光合成は多くの素過程から構成される複雑な反応系であり、特にその初期過程は

- 1) chlorophyllやbacteriochlorophyllなど色素分子による光の吸収と電子励起
- 2) 光捕集系を構成する色素分子間での電子励起エネルギー移動
- 3) 反応中心タンパク質に内包される色素分子による電子励起エネルギーの捕集と所謂special pairと呼ばれる2個の(bacterio)chlorophyll間での電荷分離反応

から成る¹⁾。興味深いことに、反応中心タンパク質に内包された色素分子の数や空間配置は緑色植物や種々の光合成細菌の間で類似している。一方、光捕集アンテナを構成するタンパク質や内包される色素分子の数・空間配置は生物種により異なりバラエティに富み^{1,2)}(具体的な

光捕集アンテナは、文献1, 2を参照されたい)、光エネルギーを捕集するだけで電荷分離反応を起こさない。したがって、色素分子間での電子励起エネルギー移動過程が光合成の効率を決める重要な要素といえる。実際、太陽光の強度が弱い場合には、色素分子の光吸収によって生じる電子励起エネルギーが反応中心において電荷分離反応に用いられる量子収率はほぼ100%である。少なくとも10個、多い場合には100個以上の分子を経由する化学反応過程としては極めて効率が良く、その分子機構・物理化学原理を理解することは未だチャレンジングな問題として我々の前に立ちはだかっている。

電子励起エネルギー移動の物理化学的研究の題材として多く用いられてきた光合成生物として緑色硫黄細菌がある。緑色植物や藍色細菌とは異なり、緑色硫黄細菌は水分解による酸素を発生させず、硫化水素を電子供与体として利用し硫黄粒を生じさせる。緑色硫黄細菌はクロロソームと呼ばれる巨大な光捕集アンテナを持ち、クロロソームと反応中心タンパク質の間にFenna-Matthews-Olson(FMO)タンパク質と呼ばれる「エネルギー移動のワイヤー」が存在する。このFMOタンパク質は、三量体として存在し各単量体には7個のbacteriochlorophyll *a* (BChl*a*)分子が内包されている。その比較的小さな構造ゆえに実験研究および理論研究の格好の対象として取り上げられてきた²⁾。

2005年、米国カリフォルニア大学バークレー校のFleming率いるグループのBrixnerらは二次元電子分光法と呼ばれる三次の非線形レーザー分光法を用いてFMOタンパク質における電子励起エネルギーの流れを解析し、(1)FMOタンパク質には電子励起エネルギーの経路が2本存在すること、(2)電子励起エネルギーは固有状態のエネルギー準位の梯子を単純にカスケードするのではなく量子力学的非局在化状態の空間的性質に依存していること、の2点を明らかにした³⁾。2007年、同グループEngelらは同じく二次元電子分光法を用いてFMOタンパク質中のBChla分子の電子励起状態の固有状態間の量子力学的重ね合わせ・量子コヒーレンスに由来すると考えられる量子ビートを観測した⁴⁾。観測された量子ビートは少なくとも660フェムト秒もの寿命を持ち、凝縮相中では電子固有状態間の量子コヒーレンスは10–100フェムト秒程度で減衰すると考えられていたことから、寿命の長さは驚きと懐疑をもって受け止められた。同様の長寿命量子コヒーレンスは紅色細菌の反応中心^{5,6)}やクリプト藻⁷⁾などでも観測され、また、緑色植物で太陽光エネルギーを捕集するタンパク質Light-Harvesting Complex II (LHCII)からも観測された^{8,9)}。相次いで見出されたこれら電子励起由来の長寿命量子コヒーレンスが光合成光捕集の高い効率に何らかの役割を果たしているのではないかという希望的観測が研究者の好奇心を刺激し欧米を中心に大きな注目を集めた。

本稿では、光合成光捕集系研究の最近の展開、とくに二次元電子分光法によって明らかにされた電子励起エネルギー移動の様相について紹介したい。

2. 光合成光捕集系

2.1 色素分子のモデリング

光合成光捕集アンテナを構成する色素分子は多くの場合、酸素非発生型の光合成細菌ではバクテリアクロロフィル (bacteriochlorophyll *a*, BChla) であり、酸素発生型の藍色細菌や緑色植物ではクロロフィル*a* (chlorophyll *a*, Chla) またはクロロフィル*b* (chlorophyll *b*, Chlb) である。クロロフィル、バクテリアクロロフィルともに、大環状 π 電子系を骨格として有しているため電子遷移に伴う吸収帯が可視領域から近赤外領域にあり(青色から近紫外領域を吸収するSoretバンド、赤色から近赤外領域を吸収する Q_x バンド・ Q_y バンド)太陽光を都合良く吸収することが可能となる¹⁾。通常はHOMOからLUMOへの遷移に相当する Q_y バンドだけに着目し(バクテリア)クロロフィルは二準位系としてモデル化される。たとえば番号*m*でラベルされたクロロフィル*a* (Chla *m*) を電子基底状態 $|\varphi_{mg}\rangle$ と電子励起状態 $|\varphi_{me}\rangle$ の二準位系と考える。

(バクテリア)クロロフィルは中性分子であるため基底状態にある間はお互いに相互作用しないが、いったんある(バクテリア)クロロフィル*m*が電子励起されるとその電子状態の変化が近隣の基底状態にある(バクテリア)クロロフィル*n*の電子との相互作用を誘起する。この相互作用は(バクテリア)クロロフィル*m*と*n*の遷移双極子 $\vec{\mu}_{mn}$

と $\vec{\mu}_n$ の相互作用として近似的に表すことができる：

$$\hbar J_{mn} \approx \frac{\vec{\mu}_m \cdot \vec{\mu}_n}{|\vec{R}_{mn}|^3} - 3 \frac{(\vec{\mu}_m \cdot \vec{R}_{mn})(\vec{\mu}_n \cdot \vec{R}_{mn})}{|\vec{R}_{mn}|^5} \quad (2.1)$$

ここで、 $\vec{R}_{mn}$ は(バクテリア)クロロフィル*m*と*n*の中心を繋ぐ幾何ベクトルであり、(2.1)式の相互作用により(バクテリア)クロロフィル*m*の電子励起が*n*に移動する。

2.2 色素タンパク質複合体のモデリング

Fig. 1に示すように、光合成光捕集系において(バクテリア)クロロフィルはタンパク質に内包され、色素タンパク質複合体(pigment-protein complex: PPC)を形成する。タンパク質に内包される色素分子の電子状態は周囲のアミノ酸残基との静電相互作用により変化し、またそれらの運動により色素分子の電子状態も時間的に揺らぐ。この変化・揺らぎの振幅は数十 cm^{-1} から数百 cm^{-1} と小さく、電子・原子核の運動から現象を適切に再現するのは容易ではない。したがって、揺らぎを誘起する自由度が多数あることに注意した現象論的モデルが用いられることが多い。(バクテリア)クロロフィル*m*の電子状態 $|\varphi_{ma}\rangle$ ($a = g, e$)の揺らぎを誘起するタンパク質環境の自由度の座標をまとめて*X*と表し、電子状態 $|\varphi_{ma}\rangle$ のエネルギーを $E_{ma}(X)$ とする。(バクテリア)クロロフィル*m*の電子状態の揺らぎはcollective energy gap coordinate,^{10,11)}

$$\hbar \Delta \omega_m(X) = E_{me}(X) - E_{mg}(X) - \hbar \Omega_m \quad (2.2)$$

で特徴付けられる。ここで $\hbar \Omega_m$ は(バクテリア)クロロフィル*m*のタンパク質環境との相互作用のもとでの Q_y バンドのFranck-Condonエネルギーである。このとき、色素タンパク質複合体における電子励起エネルギー移動を記述するハミルトニアンは

$$H_{\text{PPC}} = \sum_{m=1}^N \sum_{a=g,e} |\varphi_{ma}\rangle E_{ma}(X) \langle \varphi_{ma}| + \sum_{m,n} |\varphi_{me}\rangle \langle \varphi_{ng}| \hbar J_{mn} \langle \varphi_{mg}| \langle \varphi_{ne}| \quad (2.3)$$

と表される¹¹⁾。タンパク質環境が誘起する色素の電子状

Fig. 1 The crystal structure of light-harvesting complex II (LHCII) isolated from spinach (PDB ID code 1RW7). The relative position of the chlorophylls (Chla in right gray and Chlb in dark gray) is drawn with the α -helices spanning the thylakoid membrane. The numbers (601–614) label individual chlorophylls.

態・空間配置の揺らぎの為に色素間の相互作用 J_{mn} も揺らいでいるはずであるが、通常は J_{mn} の揺らぎを無視する近似が用いられる。光捕集タンパク質に結合した(バクテリア)クロロフィルの励起状態の自然放出による寿命は一般に1ナノ秒程度であるので、フェムト秒-ピコ秒程度の時間スケールを議論する限りに色素タンパク質複合体内の励起の数は保存されると考えてよい。したがって、励起の数によってハミルトニアン(2.3)式を分解することができる。多くの場合、異なる(バクテリア)クロロフィルの電子状態波動関数の空間的重なりは小さく交換相互作用は無視してよいので積状態が導入できる。励起の数が0の場合の状態とハミルトニアンは

$$|0\rangle \equiv \prod_m |\varphi_{mg}\rangle, \quad H_{\text{PPC}}^{(0)} = E_0(X)|0\rangle\langle 0| \quad (2.4)$$

で与えられる。ここで、

$$E_0(X) = \sum_{m=1}^N E_{mg}(X) \quad (2.5)$$

を導入した。励起の数が1の状態：

$$|m\rangle \equiv |\varphi_{me}\rangle \prod_{k(\neq m)} |\varphi_{kg}\rangle \quad (2.6)$$

に対してハミルトニアンは

$$H_{\text{PPC}}^{(1)} = \sum_{m=1}^N E_m(X)|m\rangle\langle m| + \sum_{m \neq n} \hbar J_{mn} |m\rangle\langle n| \quad (2.7)$$

となる。ただし、右辺第2項 $E_m(X)$ は

$$\begin{aligned} E_m(X) &= E_{me}(X) + \sum_{k(\neq m)} E_{kg}(X) \\ &= \hbar\Omega_m + \hbar\Delta\omega_m(X) + E_0(X) \end{aligned} \quad (2.8)$$

で与えられる。すなわち電子励起エネルギー移動は揺らぐエネルギー $E_m(X)$ のサイト $|m\rangle$ から揺らぐエネルギー $E_n(X)$ のサイト $|n\rangle$ へのホッピングとして理解される。晴天時に緑色植物内の色素分子が吸収する太陽光フォトン数は1秒間あたり約10個程度であるので¹⁾、天然の光合成光捕集現象を議論するうえでは励起の数が0または1の場合を考えれば十分であるが、複数のレーザーパルス照射する非線形分光実験ではexcited state absorption (ESA)により励起の数が2になり得る。この場合には、

$$|m, n\rangle \equiv |\varphi_{me}\rangle |\varphi_{ne}\rangle \prod_{k(\neq m, n)} |\varphi_{kg}\rangle \quad (m \neq n) \quad (2.9)$$

に対して(2.7)式と同様のハミルトニアンが得られる¹²⁾。

2.3 電子励起エネルギー移動とエキシトン

(2.7), (2.8)式において J_{mn} の絶対値が $\Omega_m - \Omega_n$ や $\Delta\omega_m(X)$ の大きさより小さい場合、電子励起エネルギーは各サイトに局在化しエネルギー移動はBrown運動のような古典的拡散となる。他方、 J_{mn} の絶対値が比較的大きい場合には電子励起は複数のサイト上に量子的に非局

在化し得る。この場合は(2.7), (2.8)式を

$$\begin{aligned} H_{\text{PPC}}^{(1)} &= \sum_{m=1}^N \hbar\Omega_m |m\rangle\langle m| + \sum_{m \neq n} \hbar J_{mn} |m\rangle\langle n| \\ &+ \sum_{m=1}^N \hbar\Delta\omega_m(X) |m\rangle\langle m| + E_0(X) \end{aligned} \quad (2.10)$$

の形に揺らぎを含まない部分(1行目)と含む部分(2行目)に分離し、揺らぎを含まない部分の対角化が行われる：

$$H_{\text{PPC}}^{(1)} = \sum_{\mu=1}^N E_{\mu} |e_{\mu}\rangle\langle e_{\mu}| + \sum_{\mu, \nu} u_{\mu\nu} |e_{\mu}\rangle\langle e_{\nu}| + E_0(X) \quad (2.11)$$

$|e_{\mu}\rangle$ はエネルギー固有値 E_{μ} に属する固有状態で複数のサイト $|m\rangle$ の量子力学的重ね合わせ

$$|e_{\mu}\rangle = \sum_{m=1}^N c_{\mu m} |m\rangle \quad (2.12)$$

で表される。光合成光捕集系研究の文脈では非局在エキシトン(delocalized exciton)と呼ばれることが多い。(2.11)式の右辺第2項はタンパク質環境との相互作用によって誘起されるエキシトン・エネルギーの揺らぎ($\mu = \nu$)またはエキシトン間の遷移($\mu \neq \nu$)を表す。

同様に、非線形分光実験で重要となる励起の数が2の場合にもハミルトニアンは対角化され、

$$|f_{\bar{\mu}}\rangle = \sum_{m, n} c_{\bar{\mu}(mn)} |m, n\rangle \quad (2.13)$$

が得られる。本稿では、 e は励起の数が1の場合のエキシトンに用い、 f と添字のバーは励起の数が2の場合に用いる。

2.4 電子励起の量子コヒーレンス

「コヒーレンス」という言葉は異なる分野の研究者が異なる意味で語ることが多く、ともすれば定義が曖昧になりがちである。議論の混乱がコヒーレンスの意味に起因することも少なくない。ここでは先ず凝縮相化学動力学の文脈で用いられる「コヒーレンス」の意味を明確にしておきたい。

超短レーザーパルスによる光励起では特定の電子エネルギー固有状態(エキシトン状態)だけでなく、複数の電子エネルギー固有状態を同時に励起し、それらの線形結合で表される非定常状態を生成することができる。例えばレーザーパルスによってエキシトン $|e_{\alpha}\rangle$ と $|e_{\beta}\rangle$ の線形結合で表される状態が生成されたとする：

$$|\Psi(t=0)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} |e_{\alpha}\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} |e_{\beta}\rangle \quad (2.14)$$

この状態はエネルギー固有状態ではないため、時間とともに変化する。ここでは簡単のため色素分子の電子励起とタンパク質環境との相互作用を無視し時間発展が(2.10)式1行目のハミルトニアンによるSchrödinger方程式で記述できると仮定すると、(1)式の時間発展は次のようになる：

$$|\Psi(t)\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} \exp(-E_\alpha t / \hbar) |e_\alpha\rangle + \frac{1}{\sqrt{2}} \exp(-E_\beta t / \hbar) |e_\beta\rangle \quad (2.15)$$

このように、状態ベクトルが互いに明確な位相関係をもつ複数の固有状態の量子力学重ね合わせとして表される場合を「固有状態間にコヒーレンスがある」と呼んでいる。(2.15)式を非線形光学応答の定式化で重要な役割を果たす密度行列を用いて表現すると

$$\begin{aligned} |\Psi(t)\rangle\langle\Psi(t)| &= \frac{1}{2} |e_\alpha\rangle\langle e_\alpha| + \frac{1}{2} |e_\beta\rangle\langle e_\beta| \\ &+ \frac{1}{2} \exp\{-i(E_\alpha - E_\beta)t / \hbar\} |e_\alpha\rangle\langle e_\beta| \quad (2.16) \\ &+ \frac{1}{2} \exp\{-i(E_\beta - E_\alpha)t / \hbar\} |e_\beta\rangle\langle e_\alpha| \end{aligned}$$

となり、コヒーレンスの存在はエネルギー固有値の差で振動する密度行列の非対角成分として現れる。

いま、二つの電子エネルギー固有状態が複数の色素の電子励起を共有しているとする。たとえば、Fig. 1に示したLHCIIの中には次の非局在化エキシトン状態がある⁹⁾：

$$\begin{aligned} |e_1\rangle &= 0.18|a602\rangle + 0.18|a610\rangle \\ &\quad + 0.45|a611\rangle - 0.65|a612\rangle \quad (2.17) \\ |e_6\rangle &= 0.84|a611\rangle + 0.53|a612\rangle \end{aligned}$$

これらを(2.15)式に代入することによりChla 611とChla 612に電子励起が存在する確率として

$$\begin{aligned} P_{a611}(t) &\approx 0.455 + 0.380 \cos[(E_6 - E_1)t / \hbar] \\ P_{a612}(t) &\approx 0.350 - 0.345 \cos[(E_6 - E_1)t / \hbar] \quad (2.18) \end{aligned}$$

が得られ、電子励起をChla 611またはChla 612に見いだす確率が交互に入れ替わるように振動することが分かる。つまり、振動固有状態間のコヒーレンスが核波束振動を意味するように^{13,14)}、非局在化エキシトン間のコヒーレンスの存在は色素電子励起の波束が空間を波打つように伝わる状態に対応する。このように位相をコヒーレントに保ちながら電子励起の波束がタンパク質内を移動する様は「コヒーレントなエネルギー移動(coherent energy transfer)」と呼ばれることもある。通常、このようなエネルギー移動はタンパク質内部などの凝縮相で起こり、(2.10)式2行目または(2.11)式右辺第2項で表される揺らぎ・散逸により量子力学的重ね合わせ・位相は乱されるので時間の経過に伴いコヒーレンスは消失する。一方で、従来のFörster理論で記述されるような揺らぎが支配的となる拡散的なエネルギー移動は「インコヒーレント・ホッピング(incoherent hopping)」と呼ばれる¹¹⁾。

3. 二次元電子分光法

高次非線形光学応答や二次元電子分光法の厳密な理論展開や実験技術の詳細は他に譲り^{10,12)}、本稿では要点を押さえるだけにとどめることにする。

3.1 三次の非線形光学応答

光合成光捕集系を構成する色素タンパク質複合体における電子励起エネルギー移動の解析に用いられた二次元電子分光法は、四光波混合に基づいた三次非線形分光法の一つである。四光波混合では、次の形で現れる3個のパルス電場をサンプルに照射する：

$$E(t) = \sum_{j=1}^3 \hat{E}_j A_j(t - \tau_j) \exp\{-i\omega_j(t - \tau_j) + i\mathbf{k}_j \cdot \mathbf{r}\} + c.c. \quad (3.1)$$

j 番目のパルス電場の偏光は単位ベクトル $\hat{E}_j$ で特徴付けられパルスの中心は時刻 τ_j ($\tau_1 \leq \tau_2 \leq \tau_3$) で表される。 $A_j(t)$ 、 $\mathbf{k}_j$ 、 ω_j は j 番目のパルス電場の波形、波数ベクトル、キャリア振動数である。このとき、サンプルには単位体積あたり

$$\begin{aligned} P^{(3)}(t) &= n_{\text{PPC}} \int_0^\infty dt_3 \int_0^\infty dt_2 \int_0^\infty dt_1 \tilde{\Phi}(t_3, t_2, t_1) \\ &\quad \times E(t - t_3) E(t - t_3 - t_2) E(t - t_3 - t_2 - t_1) \quad (3.2) \end{aligned}$$

で表される三次の分極が誘起され信号電場 $E_{\text{sig}}(t) = iP^{(3)}(t)$ が放射される。ここで n_{PPC} は測定対象の色素タンパク質複合体の数密度であり、 $\tilde{\Phi}(t_3, t_2, t_1)$ は三次の非線形応答関数を表す四階テンソルである。四光波混合ではヘテロダイン信号を得るためにlocal oscillator(LO)と呼ばれるレーザー電場 $E_{\text{LO}}(t)$ を加え、観測される信号は

$$S = \int_{-\infty}^\infty dt E_{\text{LO}}^*(t) \cdot iP^{(3)}(t) \quad (3.3)$$

と表される。通常のphoton echo測定に基づく二次元電子分光法では、(3.1)式の入射電場に対して位相整合の方向 $\mathbf{k}_1 = -\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3$ (rephasing) と $\mathbf{k}_{\text{II}} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3$ (non-rephasing)の信号を用いる。

3.2 二次元電子分光法による量子コヒーレンスの解析

電子励起の量子コヒーレンスの解析には $\mathbf{k}_{\text{II}} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 + \mathbf{k}_3$ の位相整合方向に放射されるnon-rephasing信号がより有用である。Non-rephasing信号は近似的に次のように記述される¹⁸⁾：

$$\begin{aligned} S_{\text{NR}}(t_3, t_2, t_1) &\approx \sum_{\alpha\beta} \mu_{0\beta} G_{\beta 0}(t_3) \mu_{\beta 0} G_{00 \leftarrow 00}(t_2) \mu_{0\alpha} G_{\alpha 0}(t_1) \mu_{\alpha 0} \rho_{00} \\ &\quad + \sum_{\alpha\beta\gamma\delta} \mu_{0\gamma} G_{\gamma 0}(t_3) \mu_{0\delta} G_{\gamma\delta \leftarrow \alpha\beta}(t_2) \mu_{\beta 0} G_{\alpha 0}(t_1) \mu_{\alpha 0} \rho_{00} \\ &\quad - \sum_{\alpha\beta\gamma\delta\epsilon} \mu_{\delta\epsilon} G_{\delta\epsilon}(t_3) \mu_{\epsilon\gamma} G_{\gamma\delta \leftarrow \alpha\beta}(t_2) \mu_{\beta 0} G_{\alpha 0}(t_1) \mu_{\alpha 0} \rho_{00} \quad (3.4) \end{aligned}$$

ここで、和は励起の数が1の場合のエキシトン(たとえば e_α)と励起の数が2の場合のエキシトン(たとえば f_ϵ)について取る。 $\mu_{\alpha\beta}$ はエネルギー固有状態 α (たとえば0, e_α , f_α)と β (たとえば0, e_β , f_β)の間の遷移双極子であり、 $G_{\delta\gamma \leftarrow \alpha\beta}(t)$ は密度演算子の時間発展(たとえば $|e_\delta\rangle\langle e_\gamma| \leftarrow |e_\alpha\rangle\langle e_\beta|$)を表す。ただし、 $G_{\alpha\beta \leftarrow \alpha\beta}(t)$ は $G_{\alpha\beta}(t)$ と略記し

Fig. 2 (a) A double-sided Feynman diagram, which represent optical responses giving rise to quantum beats of 2D electronic spectra. In a double-sided Feynman diagram, the time evolution of the density matrix describing electronic excitation is represented by two gray vertical lines labeled ket and bra, where time runs vertically from bottom to top, and aslant arrows represent system-field interactions. 0 and e_α represent the overall ground state and an exciton state in the one-excitation manifold, respectively. In this diagram, the electronic system is prepared in a coherence state, $|e_\alpha\rangle\langle e_\beta|$, during the waiting period t_2 . As shown in panel (b), this process is observed as the beating of a diagonal peak $(\omega_1, \omega_3) = (E_\alpha, E_\alpha)/\hbar$ in 2D non-rephasing spectrum with a frequency of $(E_\alpha - E_\beta)/\hbar$.

Fig. 3 (a) A double-sided Feynman diagram, which represent optical responses giving rise to quantum beats of 2D electronic spectra. In addition to 0 and e_α in Fig. 2, f_γ represents an exciton state in the two-excitation manifold, where the number of excitons is two. The electronic system is also prepared in a coherence state, $|e_\alpha\rangle\langle e_\beta|$, during the waiting period t_2 . As shown in panel (b), this process is observed as the beating of a peak $(\omega_1, \omega_3) = (E_\gamma - E_\alpha, E_\alpha)/\hbar$ around the diagonal in 2D non-rephasing spectrum with a frequency of $(E_\alpha - E_\beta)/\hbar$.

$$S_{\text{NR}}(\omega_3, t_2, \omega_1) = \int_0^\infty dt_3 \exp(i\omega_3 t_3) \int_0^\infty dt_1 \exp(i\omega_1 t_1) S_{\text{NR}}(t_3, t_2, t_1) \quad (3.7)$$

た。(3.4)式は一見煩雑であるので、double-sided Feynman diagramを用いるのが便利である。Fig. 2は(3.4)式2行目、右辺第3項に含まれる項

$$+\mu_{0\alpha} G_{\alpha 0}(t_3) \mu_{0\beta} G_{\alpha\beta \leftarrow \alpha\beta}(t_2) \mu_{\beta 0} G_{\alpha 0}(t_1) \mu_{\alpha 0} \rho_{00} \quad (3.5)$$

に対応するdouble-sided Feynman diagramである。解釈は次のようになされる。最初、色素タンパク質複合体の電子状態は基底状態にある： $\rho_{00} = |0\rangle\langle 0|$ 。1回目のレーザーとの相互作用がケット $|0\rangle$ に作用し $|e_\alpha\rangle$ が生成し2回目の相互作用までの時間 t_1 のあいだコヒーレントに時間発展する： $e^{-E_\alpha t_1/\hbar} |e_\alpha\rangle\langle 0|$ 。次に、2回目のレーザーとの相互作用がブラ $\langle 0|$ を $\langle e_\beta|$ に励起し3回目の相互作用までの時間 t_2 のあいだ $e^{-(E_\alpha - E_\beta)t_2/\hbar} |e_\alpha\rangle\langle e_\beta|$ の形で時間発展する。3回目のレーザーとの相互作用以降は同様に解釈される。(3.4)式2行目、右辺第3項に含まれる項

$$-\mu_{\beta\epsilon} G_{\epsilon\beta}(t_3) \mu_{\epsilon\alpha} G_{\alpha\beta \leftarrow \alpha\beta}(t_2) \mu_{\beta 0} G_{\alpha 0}(t_1) \mu_{\alpha 0} \rho_{00} \quad (3.6)$$

に対応するdouble-sided Feynman diagramもFig. 3に示した。3回目のレーザーとの相互作用によりエキシトン $|e_\alpha\rangle$ が更に励起され励起の数が2の場合のエキシトン $|f_\gamma\rangle$ が生成されている。また、double-sided Feynman diagramにおいてブラに作用するレーザーパルスが奇数回の場合、(3.4)式の項にマイナスの符号がつくことに注意されたい^{10,12)}。

一般に二次元電子分光シグナルは2次元周波数マップとして視覚化して議論される。通常は t_1 と t_3 に関するFourier変換がなされる。電子励起状態におけるダイナミクスを議論するために t_2 は時間のままで扱うのが良い：

二次元周波数空間では、(3.5)式またはFig. 2に示した過程は $(\omega_1, \omega_3) = (E_\alpha/\hbar, E_\alpha/\hbar)$ の位置にピークとして現れる。特に $\alpha \neq \beta$ はエキシトン間の量子力学的重ね合わせの生成を意味するが、その存在はFig. 2 (b)とFig. 3 (b)に示したように対角線上に位置するピーク $(\omega_1, \omega_3) = (E_\alpha/\hbar, E_\alpha/\hbar)$ または対角線近傍に位置するピーク $(\omega_1, \omega_3) = (E_\gamma - E_\beta/\hbar, E_\alpha/\hbar)$ のコヒーレントな振動として観測される。

Fig. 4に、Calhounらが温度77 KのLHCII (Fig. 1) に対して得た二次元non-rephasing電子スペクトル($t_2 = 250$ fs) (a)とその対角線に沿ったスペクトル(diagonal cut)の時間発展(b)を示す⁹⁾。 $\omega_1 = \omega_3 = 15,000 \text{ cm}^{-1}$ 付近の信号はChla由来であり、対して $\omega_1 = \omega_3 = 15,500 \text{ cm}^{-1}$ 付近の信号はChlbによるものである。 t_2 軸に沿って、二次元non-rephasing電子スペクトルの信号が少なくとも500フェムト秒は続いていることが分かる。第1節で述べた緑色硫黄細菌に存在するFenna-Mathews-Olsonタンパク質の結果同様、このような長寿命は驚きと懐疑をもって受け止められた。一方で、IshizakiとFlemingは光合成捕集タンパク質が電子状態に及ぼす揺らぎの時間スケールの有限性を適切に考慮すれば、それらを無視してきた従来の理論的枠組みよりも数倍長いコヒーレンスの寿命が得られる事を示し、天然の光合成光捕集系に対応するパラメータ領域では観測された量子コヒーレンスの寿命は実現し得ることを理論的に示した^{15,16)}。

二次元電子分光法を用いた光合成光捕集系における電子励起の量子コヒーレンスの実験観測は、初期の段階においてはサンプルの温度調整に関する技術的困難もあり

Fig. 4 (a) The real part of the 2D nonrephasing spectrum of light-harvesting complex II (LHCII) at the waiting time $t_2 = 250$ fs at 77 K⁽⁹⁾. (b) Time-evolution of the amplitude of the diagonal cut (black diagonal line in panel a) of the 2D nonrephasing spectra as a function of waiting time t_2 ⁽⁹⁾. Beating due to electronic coherence is evident in both Chla region ($\omega_1 = \omega_3 \sim 15,000$ cm⁻¹) and Chlb region ($\omega_1 = \omega_3 \sim 15,500$ cm⁻¹).

温度77 Kで行われた。しかし、天然の光合成光捕集は常温または生理的温度で行われている。IshizakiとFlemingは生理的温度では350フェムト秒程度の量子コヒーレンスの寿命が可能であることを理論的に予測した。ほぼ同時にシカゴ大学Engelのグループが緑色硫黄細菌のFenna-Matthews-Olson色素タンパク質複合体に対して⁽¹⁷⁾、またトロント大学のScholesのグループが海藻の一種であるクリプト藻の光捕集色素タンパク質複合体⁽⁷⁾に対して生理的温度における二次元電子分光実験に成功し、理論予測と整合する300フェムト秒程度の寿命を観測した。

4. まとめと展望

本稿では、光合成光捕集系研究の最近の展開、とくに二次元電子分光法によって明らかにされた電子励起エネルギー移動と量子コヒーレンスに関する研究の一部を紹介した。近年相次いで見出されている電子励起由来の長寿命量子コヒーレンスは、光合成光捕集の高い量子収率に量子効果が何らかの役割を果たしているのではないかと希望の観測を研究者に抱かせ欧米を中心に大きな注目を集めた。また、著名な量子情報物理の研究者が相次いで光合成エネルギー移動の研究に参入した。欧米の

一部ではquantum biologyという言葉が持ち入れられながら活発な研究領域に発展している。(1961年のLonguet-Higginsの講演をうけ⁽¹⁹⁾、日本では1965年には既にquantum biologyという言葉が用いられていたようである⁽²⁰⁾。)本最終節では国際的な研究動向・今後の発展性を述べなければならないのであるが、筆者単独で関連分野全体を隈無く公平に述べるのは望むべくもないので、ここでは筆者個人の展望を述べたい。

4.1 量子効果が重要なのか？

2007年にFlemingグループが緑色硫黄細菌の光合成で重要な役割を果たすFenna-Matthews-Olsonタンパク質内の色素電子励起由来の長寿命量子コヒーレンスを報告して以来、他の光合成光捕集タンパク質における長寿命量子コヒーレンスの存在が報告された。また数多くの理論研究がなされ、量子コヒーレンスと卓越した電子励起エネルギー移動効率との間に相関が見出された。しかし、そのような相関から「量子効果・量子コヒーレンスは重要である」と主張するのは些か乱暴な議論であるように思う。「色素の電子励起由来の量子コヒーレンスを長寿命たらしめるタンパク質環境の性質・様態が電子励起エネルギー移動の効率の高さをもたらす」という議論も可能なはずである。色素電子励起の長寿命量子コヒーレンスはタンパク質環境の様態に関する何らかの情報を示唆しているのでは無いだろうか。量子効果に関する派手やかな議論だけではなく、光捕獲系における電子励起を好ましい方向に効率よく進行させるには電子励起とそのダイナミクスそしてそれを取り巻く局所的なタンパク質環境がどうあるべきかという点について質実剛健な議論が求められる。

4.2 レーザーパルスと太陽光？

2007年の最初の報告以来、現在に至るまで最も強い批判の一つが、レーザーパルスと太陽光の違いに関するものである⁽²¹⁾。二次元電子分光法は数十フェムト秒程度のコヒーレントな超短パルス電場を用いることで、巨視的なサンプル中に含まれた色素タンパク質複合体を一斉に励起した結果として、量子コヒーレンスを観測した。一方、天然の条件下での色素タンパク質複合体の励起はインコヒーレントな太陽光または他の色素タンパク質複合体からのインコヒーレントなエネルギー移動によるものである。(2.2節で述べたように、晴天時に緑色植物内の色素分子が吸収する太陽光フォトン数は1秒間あたり約10個程度である⁽¹⁾。)常々批判されるように、そのような条件では我々の目に見える量子ビートを観測する事は難しいだろう。量子ビート・量子コヒーレンスのものが光合成光捕集系における卓越した量子収率を生み出すと考える場合、この「レーザーパルスvs太陽光」の問題は困難な問題である。しかし、前節で述べたように色素の電子励起由来の量子コヒーレンスを長寿命たらしめるタンパク質環境の性質・様態が電子励起エネルギー移動の効率の高さをもたらすと考える場合はどうであろうか。

しかし、この「レーザーパルスvs太陽光」の疑問・批判

は、「分子アンサンブルの振る舞いvs単一分子の振る舞い」という概念的にも実験技術的にも興味深い問いを我々に突きつける²²⁾。光合成系における電子励起移動の実験研究に限らず超高速分子分光実験は巨視的な分子アンサンブルにレーザーパルス照射することによって、巨視的なサンプル中に含まれた色素タンパク質複合体を一斉に励起することで量子コヒーレンスを創り出す。さらに、サンプルに含まれるそれぞれの色素タンパク質複合体内の量子ビートそれぞれが局所的な揺らぎによって乱された結果として量子ビート間のdistractive interferenceが観測で得られる量子コヒーレンスの観測可能な寿命を与える。それでは、各々の色素タンパク質複合体内における量子コヒーレンスはどのように振る舞っているのだろうか？天然の光合成光捕獲では一つの色素タンパク質複合体が一つの太陽光フォトンを取り込むことで電子励起エネルギー移動が誘起される。スペインICFOのvan Hulstのグループが、phase-locked spontaneous light emissionに基づいて単一分子における振動コヒーレンスや電子コヒーレンスの実験観測の取り組みを始めている^{23,24)}。光合成光捕集系における高効率エネルギー移動の理解に本質でないかもしれないが、デコヒーレンスの理解に関係する量子力学の基本問題としても興味深い方向であるように思う。また、従来の分子アンサンブルの振る舞いに基づくトップダウン的アプローチと分子描像に基づいた微視的立場から統計的振る舞いの再現を試みるボトムアップ的アプローチを橋渡しする概念や方法論の確立が求められる。

4.3 光合成光捕集は常に効率が良いのか？

「生物系における量子効果」のサブジェクトとして光合成光捕集系が取り上げられる場合、おおよそエネルギー移動・変換の効率の良さに話が限定される。しかし、色素分子の光吸収によって生じる電子励起エネルギーが反応中心において電荷分離反応に用いられる量子収率がほぼ100%という状況は、太陽光が比較的弱い場合にのみ言えることである。強光下に曝された場合には、長寿命のカチオンまたは一重項酸素の生成などによるタンパク質の損傷を防御するために、過剰に生じた電子励起エネルギーは熱として捨てられる。このような自己防衛のための調整機構にとって量子効果は無関係かもしれない。しかし、太陽光強度の強弱に応じて自律的に発現する「卓越した効率で起こる電子励起エネルギー移動」と「励起エネルギーを熱放出させる調整機構」という一見相反する二つのダイナミックな過程のスイッチング機構がどのような分子過程がトリガーとなりどのような分子過程を経て引き起こされるのかという分子世界の階層性を跨い

だ因果関係を理解したい。レーザー分光実験と理論物理化学研究の更なる協奏的研究が望まれる。

謝 辞

I was a fellow at Wissenschaftskolleg zu Berlin (WIKO) while the manuscript was prepared. I would like to acknowledge WIKO for the hospitality.

参考文献

- 1) R. E. Blankenship: *Molecular Mechanisms of Photosynthesis* (World Scientific, London, 2002).
- 2) H. van Amerongen, L. Valkunas, and R. van Grondelle: *Photosynthetic Excitons* (World Scientific, Singapore, 2000).
- 3) T. Brixner, J. Stenger, H. M. Vaswani, M. Cho, R. E. Blankenship, and G. R. Fleming: *Nature* **434** (2005) 625.
- 4) 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.
- 5) H. Lee, Y. C. Cheng, and G. R. Fleming: *Science* **316** (2007) 1462.
- 6) S. Westenhoff, D. Paleček, P. Edlund, P. Smith, and D. Zigmantas: *J. Am. Chem. Soc.* **134** (2012) 16484.
- 7) E. Collini, C. Y. Wong, K. E. Wilk, P. M. G. Curmi, P. Brumer, and G. D. Scholes: *Nature* **463** (2010) 644.
- 8) T. R. Calhoun, N. S. Ginsberg, G. S. Schlau-Cohen, Y.-C. Cheng, M. Ballottari, R. Bassi, and G. R. Fleming: *J. Phys. Chem.* **113** (2009) 16291.
- 9) G. S. Schlau-Cohen, A. Ishizaki, T. R. Calhoun, N. S. Ginsberg, M. Ballottari, R. Bassi, and G. R. Fleming: *Nat. Chem.* **4** (2012) 389.
- 10) S. Mukamel: *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy* (Oxford University Press, 1995).
- 11) A. Ishizaki, T. R. Calhoun, G. S. Schlau-Cohen, G. R. Fleming: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** (2010) 7319.
- 12) G. S. Schlau-Cohen, A. Ishizaki, and G. R. Fleming: *Chem. Phys.* **386** (2011) 1.
- 13) 田原 太平：レーザー研究 **32** (2004) 687.
- 14) 竹内 佐年, 田原 太平：レーザー研究 **40** (2012) 759.
- 15) A. Ishizaki and G. R. Fleming: *J. Chem. Phys.* **130** (2009) 234111.
- 16) A. Ishizaki and G. R. Fleming: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **106** (2009) 17255.
- 17) 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. USA* **107** (2010) 12766.
- 18) A. Ishizaki and G. R. Fleming: *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **3** (2012) 333.
- 19) H. C. Longuet-Higgins: *Biophys. J.* **2** (1962) 207.
- 20) 寺本 英, 福留 秀雄, 右衛門佐 重雄, 大沢 文夫：物性研究 **4** (1965) 376.
- 21) P. Brumer and M. Shapiro: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **109** (2012) 19575.
- 22) A. Ishizaki and G. R. Fleming: *J. Phys. Chem. B* **115** (2011) 6227.
- 23) D. Brinks, F. D. Stefani, F. Kulzer, R. Hildner, T. H. Taminiau, Y. Avlasevich, K. Mullen, and N. F. van Hulst: *Nature* **465** (2010) 905.
- 24) R. Hildner, D. Brinks, and N. F. van Hulst: *Nature Phys.* **7** (2011) 172.