

溶液内や光合成反応中心の電子移動における 量子トンネル効果とコヒーレンス

筑波大学物質工学系* 安藤 耕司

1 はじめに

我々に身近な化学反応の多くは、溶液内や生体環境などの凝縮相中で起こる。多様な化学過程の中でも、電子移動反応は酸化還元をつかさどる最も基礎的な素過程の一つであり、生化学や環境化学を含む広範囲の化学現象に関与している。¹ とりわけ、光合成や酸素呼吸といった生命活動の根幹をなす過程において、電子移動反応は中心的な役割を演じている。

凝縮系の（局在中心間の）電子移動反応では、媒質分極との静電的結合が電子を局在中心に安定化する一方で、（例えばマークス理論などで強調されたように）この媒質分極の熱的ゆらぎが電子移動反応をひき起こす推進力となる。² 媒質との結合は、電子系への摩擦と考えることも出来る。この「分極摩擦」によって電子遷移のコヒーレンスがどのように失われ、それが反応の速度論にどのように影響を与えるかという問題は、いわゆる量子論の観測問題とも関連している。[†] すなわち、凝縮系の電子移動反応は、量子遷移に対する環境の影響という基礎的な問題を考える上でも、ひとつの典型となる具体例を与えている。

ところで、電子状態間のコヒーレンスについては、結合する原子核自由度（熱浴など）の数が増すにつれて速やかに“wash out”されてしまうことが示唆されている。³ また、水素よりも重い元素については、原子核運動の量子性を大幅に無視した半古典論⁴ でも、室温程度では十分に良い近似であるとも言われている。ただし、これらは熱平衡または定常状態における反応速度定数や生成物状態分布などに関してであって、後述の様な非平衡状態の関与する超高速過程については必ずしも十分には分かっていない。

原子核運動の量子性と非平衡効果の問題は、近年の超高速（フェムト秒）時間分解レーザー分光法の発展と普及に伴って、重要性をより強く認識されるようになった。フェムト秒の時間分解能では、分子の原子核振動やその緩和（を反映した信号）を実時間で観測できる。一方、不確定性原理により、フェムト秒オーダーの時間幅を持つ超短パルス光は、複数の振動準位をコヒーレントに励起できる（してしまう）だけのエネルギー幅を持つ。（例えば 10 フェムト秒の時間幅は約 1500 cm^{-1} のエネルギー幅に対応する。）この振動準位間のコヒーレンスに由来して観測量が時間的に振動する現象（量子ビート）とその過渡的

*〒305-8573 つくば市天王台1-1-1 E-mail: ando@ims.tsukuba.ac.jp

[†]例えば、化学反応の半古典理論や分子シミュレーションにおける量子系と古典系（熱浴など）との間の整合といった実際の・技術的な問題が、観測問題／波動関数の収縮／マクロ系の量子論などと接点を持つ。

減衰は、超高速分光において広く見られるようになった。これらは分子系の動力学について豊富な情報を含んでいるはずであり、多くの実験データが蓄積されつつあるが、それらを十分に説明し、さらには先導し得る様な、有用かつ現実的な微視的基礎理論は未だ確立していない。この領域においても、電子移動反応は（化学結合の組替えによる複雑さを伴わないこともあって）好適な研究対象となっている。

本稿では、筆者らの最近の研究から、次の二つの話題について紹介する。

第2節[†]では、水中の電子移動反応における溶媒のトンネル効果について議論する。水の誘電分極を記述する分子運動は、主に軽い水素原子の変位によるので、電子遷移のポテンシャル交差点近傍で、無視できない量子トンネル効果を示し得る。ここでは、一見合理的な理由によって従来無視されてきた水の分子内振動（水酸基の変角・伸縮振動）に、新たな焦点を当ててみる。⁵

第3節は、光合成系の電子移動反応における非平衡動力学効果について議論する。紅色細菌の光合成反応中心における初期電子移動は、光励起後約3ピコ秒で起こる超高速過程である。[§] この短時間スケールでは、電子を授受する色素分子を取り囲んでいるタンパク質環境の構造緩和は完全でない。したがって、従来理論の多くで適用される熱平衡仮定が妥当でなくなり、電子状態間遷移とタンパク質構造緩和との競合を考慮に入れる必要がある。我々は、この様な状況を記述する理論を構築し、光合成初期電子移動過程に応用した。⁶ その結果得られた幾つかの新しい描像と概念について要点を紹介する。

2 水中の電子移動反応における溶媒トンネル効果

2.1 序論

水は我々に最も身近で重要な溶媒である。水中の電子移動の物理化学的な面白さは、主に次の2点にあると筆者は考える。[¶] (i) 水は最も極性の強い溶媒の一つであり（誘電率約80）、その分極は局在中心間の電子移動過程と静電的に強く結合する。(ii) 水の分極は主に配向分極であり、動的には比較的速いねじれ振動（libration）と遅い配向回転で記述されるが、それらは軽い水素原子の変位なので、量子トンネル効果を示し得る。

電子移動過程と溶媒分極との結合の強さを表す（静的な）量として、再配置エネルギーと呼ばれるものがある。これは、電子移動の終状態の安定配置まで分極座標を変位させた時の、始状態のエネルギー変化である。^{||} 再配置エネルギーは、電子移動の速度と機構を規定する鍵となる因子の一つと考えられている。² 上で水の配向分極が主要であると書いたのは、それが再配置エネルギーに主に寄与するという意味である。

[†]第2節は、平成8年度発足文部省科学研究費（重点領域研究）領域番号271「多自由度系としての原子集団及び原子のトンネル現象」第2回理論研究会特集号 (TT News Letter No. 6) に掲載された原稿と多く重複することをお断りします。

[§]化学反応としてはこの時間スケールは超高速と言える。

[¶]この他、水に特有の水素結合ネットワーク構造とその動的性質が、電子移動過程とどの様に関連するかという問題も、未知の部分が大きい分、興味深い。

^{||}Huang-Rhys エネルギーと言った方が通じる分野もあるかも知れない。

ところで、水溶媒の分子内振動（水分子の OH 結合の伸縮・変角振動）の寄与については、従来ほとんど無視されて来た。その理由は、これらの分子内座標が電子移動に伴って大きく変位するとは考えにくいので、再配置エネルギーへの寄与は（配向分極に比べて）小さいと考えられたからである。この場合には、マーカス理論など² の様に溶媒を古典的に扱う限り、分子内振動は無視してよいことになる。

しかしながら、これらの分子内振動は（小さいながらも）分子の双極子モーメントを変化させるので、電子移動過程と静電的に結合し得る。さらに、これらの振動量子は比較的大きいので、量子効果を考えたときに無視できない因子として浮上してくる可能性がある。筆者は、これらの点に着目し、現実的な分子動力学 (MD) シミュレーションに基づく理論解析を行った⁵。

2.2 方法論

水中の電子移動過程では、長距離的な静電相互作用によって数多くの溶媒分子が関与する。そのような系の溶媒トンネル効果を、多次元トンネルの問題としてまともに扱うのは非常に困難である。そこで、次のような方法を採用する。

まず、電子移動速度定数として、次のフェルミの黄金則によるものを考える。

$$k_{ET} = \frac{2\pi}{\hbar} \Delta^2 \sum_{i,f} P_i |\langle i|f \rangle|^2 \delta(E_i - E_f). \quad (1)$$

Δ は電子供与体と受容体との間の電子的結合である。この式は良く知られたものなので詳細には立ち入らないが、 $|i\rangle$ と $|f\rangle$ は、それぞれ始状態と終状態の透熱ハミルトニアン (H_i, H_f とする) 上の原子核運動の固有関数であり、式中にあるこれらの重なり因子が、(ポテンシャル交差より低エネルギー側で) トンネル効果を表わすことのみ確認しておく。^{**} 上式のデルタ関数を時間積分に変換して少々式をいじると、次のようになる。(H_i と H_f は可換でないことに注意。)

$$k_{ET} = \frac{\Delta^2}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \langle e^{-iH_i t/\hbar} e^{iH_f t/\hbar} \rangle_i, \quad (2)$$

ここで、 $\langle \dots \rangle_i$ は H_i 上での熱平均を表す。上式を、 $\Delta V = H_i - H_f$ に関する時間順序付き指数関数で書き換えた後、二次のキュムラントまでとることによって、次のような時間相関関数 (TCF) 形式を得る。

$$k_{ET} = \frac{\Delta^2}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} dt \exp \left[-\frac{i}{\hbar} \langle \Delta V \rangle_i t + \left(\frac{i}{\hbar} \right)^2 \int_0^t d\tau (t - \tau) \langle \delta \Delta V(0) \delta \Delta V(\tau) \rangle_i \right]. \quad (3)$$

ここで、 $\Delta V(t) = e^{iH_i t/\hbar} \Delta V e^{-iH_i t/\hbar}$ 、 $\delta \Delta V(t) = \Delta V(t) - \langle \Delta V \rangle_i$ であり、異なる時刻の $\Delta V(t)$ は可換でない。

^{**}ポテンシャル交差より高エネルギー側では干渉により重なりは大部分消えてしまい（また熱分布も小さい）、低エネルギー側では重なりが急速に減衰するので、電子遷移には交差点近傍が主に寄与する。

この量子力学的 TCF $\langle \delta\Delta V(0)\delta\Delta V(\tau) \rangle_i$ を、古典的な MD シミュレーションから次のようにして計算する。まず、量子 TCF と古典 TCF の各々のフーリエ変換を $G^q(\omega)$, $G^cl(\omega)$ とする。これらに対し、次のような量子・古典対応を仮定する。

$$G^q(\omega) = \frac{\beta\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} G^cl(\omega), \quad (\beta \equiv 1/k_B T). \quad (4)$$

この式は、調和振動子系では厳密である。熱的な電子移動反応では、関与する振動モードの各々は強く励起されないという意味で、これは良い近似であると期待できる。調和近似が特に良くないのは、遅い「流体的」運動であるが、それらの量子効果は小さい。また、水溶媒の誘電緩和について、線形応答が良く成り立っていることも、MD シミュレーションによって示されている。^{7,8}

以上を用いて、古典的な MD シミュレーションから量子的な電子移動速度が計算できる。^{††} MD シミュレーションは、各々 Lennard-Jones 球モデル^{††} で表された電子供与体と受容体の周囲に 500 個の水 (Flexible TIP3P モデル¹⁴) を配置して、周期的境界条件を課して行った。式 (3) は強く振動する積分なので、鞍点法を用いて数値計算した。[†]

2.3 計算結果から

まず、古典的 TCF の計算結果を図 1 に示す。水の分極緩和に特徴的なのは、最初の約 20 フェムト秒で大きく減衰してしまい、その後、約 800 cm^{-1} の振動を伴った緩和が見られる点である。最初の速い減衰は、水溶媒の集団的で inertial な運動によると考えられている。^{8,16} 初期減衰に続く特徴的な振動は、水のねじれ振動 (libration) に起因する。これは、水素結合ネットワークで束縛された水の小振幅集団運動である。

図 2 は、TCF のフーリエ変換から得られたスペクトル密度関数である。他の文献¹⁷ との対応から、式 (4) ではなく $J(\omega) = (e^{\beta\hbar\omega} - 1)G^q(\omega)/8\hbar$ なる $J(\omega)$ を示してある。(再配置エネルギーに比例する積分 (式 (5)) で規格化してある。) 約 1000 cm^{-1} までの幅広いピークは、水の並進、回転、ねじれ振動からの寄与を含んでいる。これは、従来の (伸縮・変角振動を凍結した) 剛体水モデルのシミュレーションでも同様に見られるものである。 1700 cm^{-1} と 3700 cm^{-1} 付近のピークは、水の分子内変角振動と伸縮振動による。後者が二つに分裂しているのは、対称伸縮と反対称伸縮に対応する。これらの分子内振動の寄与は、図 1 の TCF にはごく微弱にしか見えていなかった。

^{††}このように、古典的 MD シミュレーションから量子的速度定数を計算する手法は、電子移動反応の文脈では Warshel らの dispersed polaron model⁹ が (おそらく) 最初である。ただし、摂動論の範囲では、電子移動速度の表式は吸収・発光スペクトル (1 次光学過程) と同型であり、後者の分野でも類似の方法¹⁰ が研究されてきた。また、dispersed polaron model は、調和振動子モデルをあらわに用いているのに対し、本文に示した筆者による拡張バージョン¹¹ は、それとは異なった項を含む。具体的には、後者では再配置エネルギーについて、静的なエネルギーシフトによるものと熱揺らぎに起因するものとを区別する。(しかし、水中の電子移動に関する今回の計算では、実際にはこの区別はあまり大きく効かない。これに対し、メタノール中の色素分子の吸収・発光スペクトルの計算¹¹ やメタノール中の電子移動に関する計算¹² では、この区別は有意であった。)

^{††}電子供与体と受容体について、現実的な分子モデルを用いた研究については、たとえば文献 13 参照。

[†]式 (3) または式 (2) の鞍点法による計算は、虚数時間相関関数、すなわち統計力学的な分配関数の計算と同型になり、これに関連して興味深い事項もあるのだが^{5,15}、本稿では割愛する。

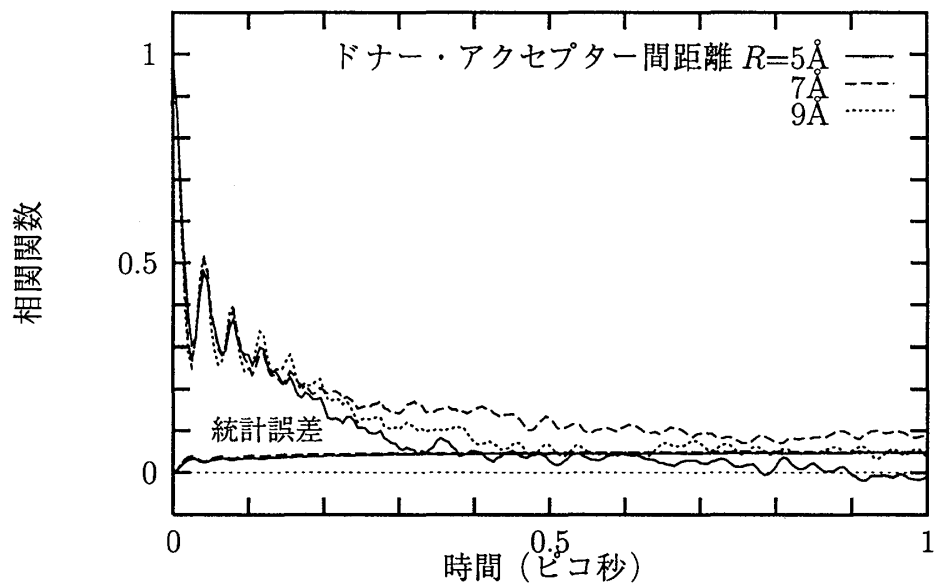


図 1: 水中の電子移動反応における溶媒座標の時間相関関数

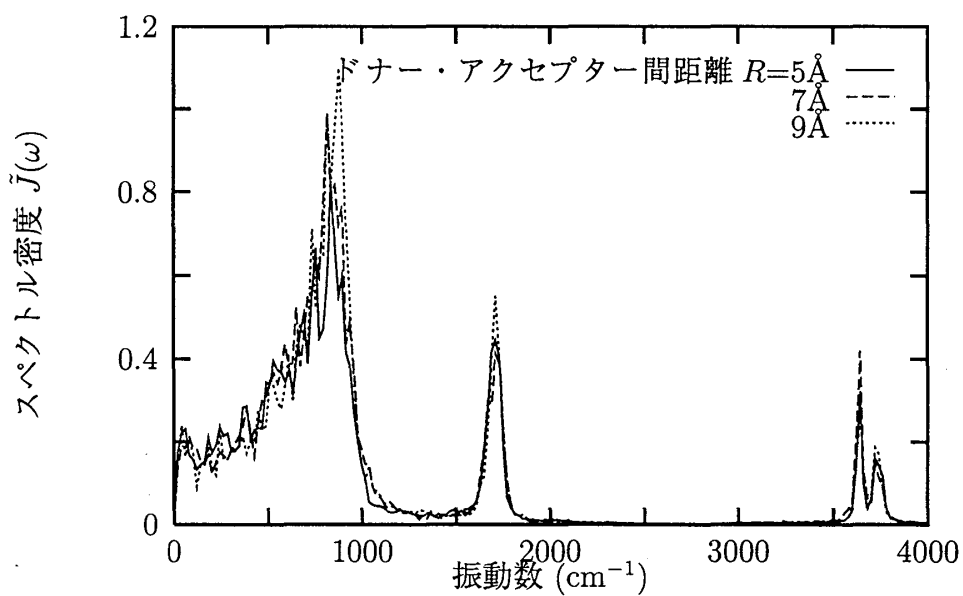


図 2: 水中の電子移動反応におけるスペクトル密度関数

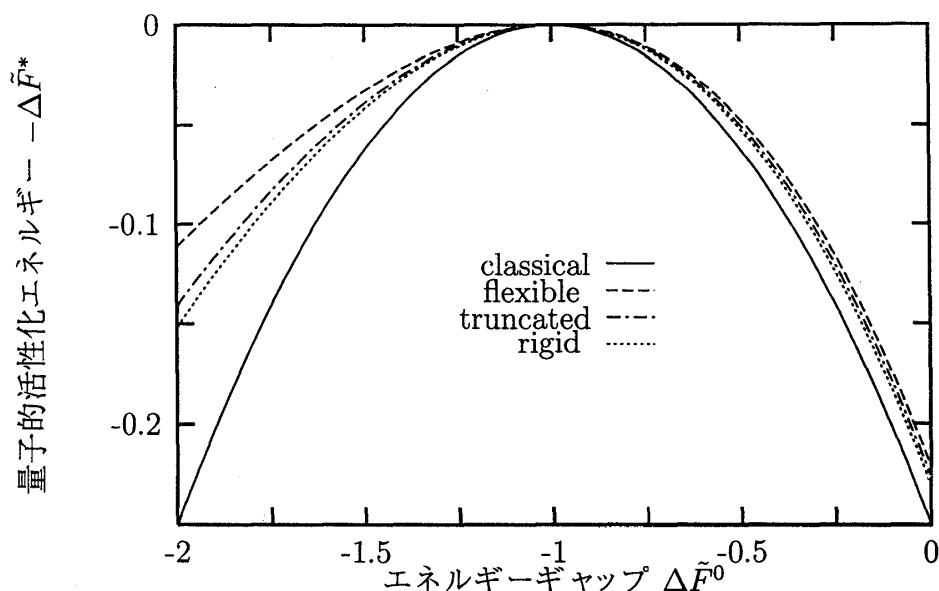


図 3: 水中の電子移動反応のエネルギーギャップ則

以上のシミュレーションデータを用いて、前節の方法により計算した電子移動速度の対数プロットが、図3の破線である。(正確には、図3の縦軸は、速度定数を頻度因子と指数関数項に分離して定義した“量子的活性化エネルギー”である。) 図の横軸は、反応の自由エネルギー変化であり、負の値が発熱反応に相当する。(実際には、図3は縦横両軸とも再配置エネルギーによって規格化してある。このスケールングによって、図3の量子的エネルギーギャップ則の電子供与体・受容体間距離への依存性がほぼ消える。)

図3の実線は古典的極限を表し、これは $\Delta\tilde{F}^0 = -1$ を軸に対称となる。これからの非対称なズレが、量子トンネリングによるものである。特に、いわゆる逆転領域 ($\Delta\tilde{F}^0 < -1$) でトンネル効果が顕著であることが見て取れる。これは定性的には、逆転領域ではポテンシャル障壁の幅が正常領域 ($\Delta\tilde{F}^0 > -1$) よりも小さいことによる。

比較の為に、従来用いられてきた様な剛体水モデルによる計算結果を図3の点線で示してある。また、(確認のために) 図2のスペクトル密度関数の 1300 cm^{-1} 以上の部分を捨てて計算したものが、図3の一点鎖線である。両者は確かに近い結果を与えている。これらと図3の破線との差が、分子内振動によるトンネル効果を表すことになる。明らかに、水の分子内振動は無視できない寄与を示していることが分かる。

ここで、従来の研究では水の剛体モデルがもっぱら用いられてきた理由について再考してみる。第2.1節でも指摘したように、水の分子内(伸縮、変角)座標が、電子移動の前後で大きく変位するとは通常は考えにくい。[†] 電子移動による溶質からの静電場の変化への溶媒分極の応答は、言わばほとんど配向分極によって吸収されてしまうと考えるのが、むしろ自然であろう。したがって、分子内振動の再配置エネルギーへの寄与、すなわち電子

[†]例外としては、 Fe^{2+} などの金属イオンに水分子が配位結合している場合が考えられる。しかし、ここでは通常の有機色素分子などを想定した Lennard-Jones 球半径を用いている。

移動過程への（静的な）結合は、配向分極に比べて無視できると考えられてきた。

実際に、MDシミュレーション結果から、再配置エネルギーへの寄与を解析することができる。スペクトル密度関数 $J(\omega)$ と再配置エネルギー λ との間には、次の総和則が成り立つ。

$$\lambda = \frac{4}{\pi} \int_0^\infty \frac{J(\omega)}{\omega} d\omega. \quad (5)$$

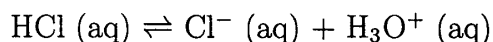
これに基づいて、再配置エネルギーを分子内振動とそれ以外（並進、拡散的回転、ねじれ振動を含む低振動数成分）の寄与に分割すると、分子内変角振動の寄与は全体の約3%、伸縮振動については対称・反対称伸縮合わせても1%程度のみであるという結果が得られた。

古典的なマーカス理論でよく知られているように、再配置エネルギーは電子移動速度を規定する主要な物理量である。その意味で、再配置エネルギーへの寄与の小さい水溶媒の分子内振動は無視して良いと考えられてきた。しかしながら、それらの量子トンネル効果を考えたときには、無視できない因子として浮上することが、本研究で明らかになった。

2.4 展望など

以上の様に、水中の電子移動では、溶媒の分子内振動のトンネリングが反応速度に大きく影響し得る。類似のことは、水酸基を持つアルコール類を溶媒とする電子移動反応においても予測される。¹² さらに、光合成反応中心における電子移動、チトクロムのような電子伝達タンパク質、酵素触媒反応などにおいても、水酸基を持つアミノ酸側鎖（セリン、トレオニン、チロシン）や活性中心に含まれる余剰水分子が反応過程に結合する場合には、同様にそれらの振動運動の量子性が重要となり得るであろう。

また、本研究の動機のひとつには、水中のプロトン移動過程における溶媒トンネリングの役割を調べるための準備段階とする意図もあった。たとえば、水中の塩酸の電離



におけるプロトン移動は、（室温程度では）トンネル機構よりもむしろ溶媒分極揺らぎにプロトン波束が断熱的に追従する「断熱機構」が有効であることを、筆者らはモンテカルロシミュレーションと量子化学計算を組み合わせた静的な理論解析により示した。¹⁸ しかしながら、低温ではトンネル機構が支配的となり得る。その場合には、移動するプロトンと水溶媒の両者について量子効果を考える必要がある。これは、水溶媒の内部振動との結合による摩擦の影響下でのプロトン移動、すなわち量子熱浴中の量子粒子の問題でもあり、一筋縄ではいかないことは周知だが、長期的な展望に立って取り組んでいる。本節で紹介した電子移動反応における溶媒トンネル効果の研究は、この課題に向けてのワンステップでもあった。

本節で用いたフェルミの黄金則は、電子移動の理論としては最も基本的なものである。これを超えた取り扱いとしては、電子的結合の高次の摂動項¹⁹ や、媒質ゆらぎの非平衡効果²⁰ などを取り入れることが考えられる。次節で紹介する理論は、これらの方向に沿った試みの一つである。

3 紅色細菌の光合成初期電子移動における振動的非平衡効果

3.1 はじめに

Rhodobacter Sphaeroides や *Rhodospseudomonas viridis* といった紅色細菌の光合成反応中心における初期電子移動²¹ は、バクテリオクロフィル (BChl) 二量体 P の光励起状態 P^* から、隣接するアクセサリー BChl (B_L) への電荷分離状態 $P^+B_L^-$ を実または虚の中間状態として、²² 次に隣接するバクテリオフェオフィチン (H_L) へ向かって起こる。この反応は室温で約 3 ピコ秒の速い時間スケールで起こるので、周囲のタンパク質（および色素列自身）の構造緩和と電子移動過程との競合が起こり得る。すなわち、多くの従来理論で用いられている熱平衡仮定が必ずしも妥当でなくなる。しかも、これらの系では低温で電子移動が加速する（10 K で約 1 ピコ秒）²³ ので、非平衡の状況はさらに顕著になる。実際、10 K の低温における P^* からの誘導光放出が、励起後約 2 ピコ秒まで約 450 フェムト秒周期の量子ビートを示す事が実験で観測された。²⁴ これは、P の光励起に結合する原子核振動が、電子移動の起こっている時間スケールでは完全には緩和していない事を実証している。これを代表とする一連の実験⁸ が契機となって、多くの理論研究が近年に出現した。ところが、それらの大部分は 1 次元の反応座標モデルに立脚するので、以下に述べる重要事項が考慮されていない。

3.2 理論モデル

反応中心の光励起・発光に結合する周囲の媒質の変位の方法は、それに続く電子移動に結合するそれとは、通常は同一でない。例えば、 $P \rightarrow P^*$ の光励起は主に P の周囲のタンパク質の歪みを伴うが、 P^* からの電子移動過程には P と電子を受取る B_L （または H_L ）の両者の環境が結合する。（また、局所的に見ても P^* と P^+ イオンとでは媒質との結合様式が異なるはずである。）一つの（仮想的な）極限として、光励起と電子移動に結合する媒質変位方向が互いに「直交」する場合には、前者について非平衡コヒーレンスが観測されたとしても、それは後者には影響しないことになる。一般には二つの変位方向は、個々の系や関与する電子状態に依存して、ある交角を持つ[¶]（定義出来る）。この観点は、特に光合成反応中心の様な“不均一な環境”中の超高速過程の記述には不可欠であると筆者らは考えている。

我々は、 $P \rightarrow P^*$ の光励起と $P^* \rightarrow P^+B_L^-$ の電子移動の各々の過程について、^{||} 任意のス

⁸他の生化学過程としては、光合成細菌の集光性複合体 (Light-harvesting antenna) における励起移動²⁵ や、ロドプシン中のレチナール色素の光励起後の過渡吸収²⁶ にも量子ビートが観測されている。

[¶]従来の 1 次元配位座標モデルやその類似理論では、この点を無視して同一方向とする（あるいは単一方向への射影のみを考える）。

^{||}ここでは、 $P^* \rightarrow P^+B_L^- \rightarrow P^+H_L^-$ について、いわゆる sequential 機構を仮定し、 $P^* \rightarrow P^+B_L^-$ のステップに着目する。すなわち、 $P^+B_L^-$ は「実の」中間状態であるとする。 $P^+B_L^-$ を「虚の」中間状態とする superexchange 機構と sequential 機構とは、（共鳴ラマンと同型な）より一般的な理論の二つの極限として現れる。²²（ただし、これは本節の様な非平衡状態からの時間に依存する理論ではなく、定常的な速度定数である。）この理論による計算や、最近の実験解析²⁷ によっても、紅色細菌の光合成初期電子移動は sequential 機構で良く記述される事が示されている。

ペクトル密度で結合した（無限次元の）調和熱浴モデルから出発し、両過程に関する二つの反応座標とそれらの交角を定義した。具体的には、P と B_L の各々の周囲のタンパク質歪みと揺らぎの透熱ポテンシャル（ $V_1 \sim V_3$ ）を、一連の熱浴モード $\{x_i\}$ 、 $\{y_j\}$ により記述する。^{**}

$$\begin{aligned}
 \text{PB}_L &: V_1 = \sum_i \frac{\hbar\omega_i}{2} \left(x_i - \frac{\xi_i}{\hbar\omega_i} \right)^2 + \sum_j \frac{\hbar\omega_j}{2} y_j^2 + \epsilon_1 \\
 \text{P}^*\text{B}_L &: V_2 = \sum_i \frac{\hbar\omega_i}{2} x_i^2 + \sum_j \frac{\hbar\omega_j}{2} y_j^2 \\
 \text{P}^+\text{B}_L^- &: V_3 = \sum_i \frac{\hbar\omega_i}{2} \left(x_i - \frac{\xi'_i}{\hbar\omega_i} \right)^2 + \sum_j \frac{\hbar\omega_j}{2} \left(y_j - \frac{\eta_j}{\hbar\omega_j} \right)^2 + \epsilon_3.
 \end{aligned} \tag{6}$$

P → P* の光励起には P の周囲の $\{x_i\}$ が係数 $\{\xi_i\}$ で結合し、P* → P⁺B_L[−] の電子移動には $\{x_i\}$ が $\{\xi'_i\}$ で、B_L の周囲の $\{y_j\}$ が $\{\eta_j\}$ で結合する。 ϵ_1 と ϵ_3 は透熱ポテンシャルの底のエネルギー差を表す。

このモデルに基づき、パルス光励起で生成された非平衡状態からの時間に依存する電子移動速度定数 $k_{ET}(t)$ の定式化を行った。詳細は省略し、最終式のみを示すと、

$$\begin{aligned}
 k_{ET}(t) &= F_Q(t) \cdot F_P(t), \\
 F_Q(t) &= \sqrt{\frac{1}{\pi\Lambda}} \exp \left[-\frac{(\bar{Q}_{2x}(t) - \Delta)^2}{\Lambda} \right], \\
 F_P(t) &= \sqrt{\frac{1}{\pi\Gamma}} \int_{-\infty}^{\infty} dP e^{-P^2/\Gamma} \kappa(\bar{Q}_{2x}(t) + P) |\dot{\bar{Q}}_{2x}(t) + P|,
 \end{aligned} \tag{7}$$

の様なものになる。ここで Δ は、P* → P⁺B_L[−] の電子移動過程の再配置エネルギー $\lambda'_x + \lambda_y$ によって、 $\Delta \equiv \lambda'_x + \lambda_y + \epsilon_3$ で定義される。 $\kappa(\dot{Q})$ は、ポテンシャル交差における非断熱遷移の透過係数であり、ここでは Landau-Zener 型の遷移確率を用いて表した。上式で、電子移動の電子的結合エネルギー（補遺の式 (17) の J ）に関する最初の摂動項を取り、さらに定常状態 ($t \rightarrow \infty$) の極限を考えると、よく知られた半古典論の式²に帰着する。^{††} 詳細は補遺と原論文に廻すことにして、²⁸ 以下では鍵となる主要概念に絞って概説する。

まず、上式において $k_{ET}(t)$ の時間依存性を代表する量、

$$\bar{Q}_{2x}(t) \equiv \sum_i \frac{\xi_i \xi'_i}{\hbar\omega_i} \cos \omega_i t, \tag{8}$$

は、 $t = 0$ でのパルス光励起により生成された非平衡分布の時間発展を、電子移動過程の反応座標方向に射影した平均運動を表す。これを差し引いた後に残る熱的な揺らぎの成分は、式 (7) では統計平均されており、その拡がり Λ と Γ で表される（補遺参照）。これらは熱浴運動の量子性を半古典的に含んでおり、例えば Λ の古典極限 $\beta\hbar\omega \rightarrow 0$ は、

$$\Lambda \rightarrow 4k_B T (\lambda'_x + \lambda_y), \tag{9}$$

^{**}ここでは、光合成系のモデルとして記述するが、本節の理論はパルス光励起で生成された非平衡状態からの超高速電子遷移過程に一般的に適用出来る。

^{††}さらに熱浴の古典極限 $\beta\hbar\omega \rightarrow 0$ で、いわゆるマーカスの速度式に帰着する。式 (9) も参照。

によって再配置エネルギーと温度に結びつく。

式(8)の様に、 $\overline{Q}_{2x}(t)$ は $\xi_i \xi'_i$ に比例する交差項の和で表される。これを光励起と電子移動の二つの過程に関する結合定数群のスカラー積と解釈して、両過程の反応座標のなす角の方向余弦を $\mathbf{v} \equiv \{\{\xi_i/\sqrt{2\hbar\omega_i}\}, 0\}$ と $\mathbf{u} \equiv \{\{\xi'_i/\sqrt{2\hbar\omega_i}\}, \{\eta_j/\sqrt{2\hbar\omega_j}\}\}$ によって、 $\cos\theta \equiv \mathbf{v} \cdot \mathbf{u}/|\mathbf{v}||\mathbf{u}|$ で定義する。さらに、この交差項に対応する「交差スペクトル密度」関数を

$$c(\omega) \equiv \sum_i \frac{\xi_i \xi'_i}{2\hbar} \delta(\omega - \omega_i), \quad (10)$$

で定義すると、 $\overline{Q}_{2x}(t)$ は

$$\overline{Q}_{2x}(t) = \int_0^\infty d\omega \frac{2c(\omega)}{\omega} \cos\omega t, \quad (11)$$

と書ける。 $c(\omega)$ のスペクトル拡がりの為に、 $\overline{Q}_{2x}(t)$ は減衰振動を示す。すなわち、(電子移動の反応座標方向に斜影した)非平衡動力学のコヒーレンス減衰は $c(\omega)$ によって記述される。個々の系の特性は $c(\omega)$ の形に反映され、分散が大きい程 $\overline{Q}_{2x}(t)$ の振動は抑えられ強く減衰する。

3.3 数値計算結果から

前節の理論に含まれる結合定数のスペクトル密度等は、第2節の様なMDシミュレーション解析から求める事も可能である。しかしここでは、溶液系のMD計算結果やフォノン系に関する考察に基づいて適当な関数形を仮定し、さらにタンパク質歪みを再配置エネルギーと特徴的な振動数で代表させる事によって、速度定数を少数のパラメータで表される形まで還元した。^{††}

まず $c(\omega)$ について次式の様に ω_c で切断され $\omega \sim 0$ で“super-ohmic”¹⁷な関数形を仮定する。

$$c(\omega) = A\omega^3 \sqrt{\omega_c^2 - \omega^2} \quad (0 \leq \omega \leq \omega_c). \quad (12)$$

A (および次式の λ_c)は再配置エネルギーと角度 θ から決まる定数である。これにより $\overline{Q}_{2x}(t)$ は解析的に

$$\overline{Q}_{2x}(t) = \frac{16\lambda_c}{(\omega_c t)^2} \{\omega_c t J_1(\omega_c t) - 3J_2(\omega_c t)\}, \quad (13)$$

と表せる。 $(J_n(x))$ は n 次のBessel関数。さらに、 Λ と Γ を熱浴の再配置エネルギーと特徴的な振動数で代表させることにより、必要なパラメータは全部で7個になる。 θ と電子的結合 J 以外は、主に*Rhodobacter Sphaeroides*に関する実験データを参照して決定した。

図4は計算による時間依存の電子速度定数 $k_{ET}(t)$ である。低温の場合と、「直線的な」配置($\cos\theta = -1$)の場合に、 $k_{ET}(t)$ の時間的振動が顕著に見られる。二つの反応座標が「直交」する場合($\cos\theta = 0$)には、 $k_{ET}(t)$ は時間に依らず一定である。すなわち、この場合には、光励起で生成された非平衡分布の動力学は、電子移動過程の速度に直接関与しない。注目すべきは、 $k_{ET}(t)$ の振動周期が、 $t \simeq 0.3$ ピコ秒を境にして約2倍に変化する点で

^{††}この簡略化された表式は、実験データの解析にも有用であると期待できる。

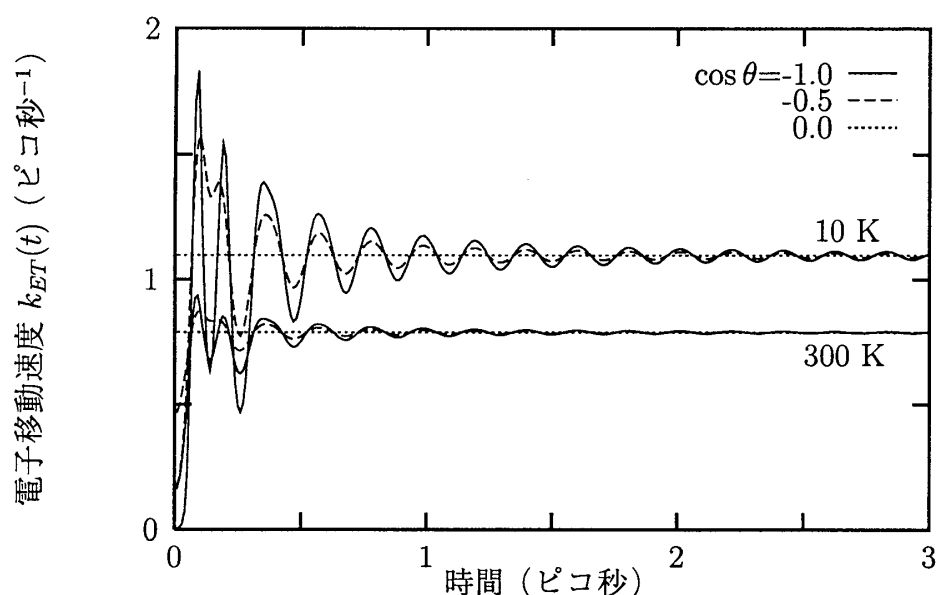


図 4: 紅色細菌の光合成反応中心のパルス光励起後の時間依存電子移動速度

ある。これは、 $\overline{Q}_{2x}(t)$ の振幅が大きい短時間領域では、 $\overline{Q}_{2x}(t)$ は 1 回の振動につき往復の 2 回ポテンシャル交差を通過するが、 $\overline{Q}_{2x}(t)$ の振動が減衰してくると、1 回の振動あたり 1 回ポテンシャル交差に接近するのみ[†] となるという様な振舞いの変化に起因する。また、上記の様な $k_{ET}(t)$ の周期の変化に加え、 $k_{ET}(t)$ の振動の「位相」も有用な情報を含んでいる。簡単に言うと、光励起により生成された分布が、その後ポテンシャル交差に近づく場合と離れていく場合とでは、 $k_{ET}(t)$ の振動の位相が逆になる。この様に、 $\overline{Q}_{2x}(t)$ のポテンシャル交差のダイナミクスが $k_{ET}(t)$ の振舞いを決定しているが、これは一方で、系の静的なエネルギー配置、すなわち光励起で生成される非平衡分布と電子移動のポテンシャル交差との位置関係、を直接反映している。したがって、例えば、反応分子の酸化還元電位で決まるエネルギーギャップのみが比較的大きく異なる様な一連の系について、 $k_{ET}(t)$ の振動位相を実験的に解析する事により、熱浴系の再配置エネルギーを見積もる事も可能になるであろう。

図 5 は、電子移動によって減衰する励起状態 P^*B_L の分布

$$N(t) = N(0) \exp \left(- \int_0^t d\tau k_{ET}(\tau) \right), \quad (14)$$

の時間変化である。まず気付くのは、 $k_{ET}(t)$ が図 4 の様に強く振動している場合でも、 $N(t)$ の振動はそれ程強く見られない事であろう。この理由としては、 $k_{ET}(t)$ の絶対値が大きくない事が挙げられる。実際、今回用いたパラメータでは、電子遷移の断熱性パラメータ

$$\gamma \equiv \frac{2\pi J^2}{\hbar v} \begin{cases} \gamma \ll 1 & \cdots \text{nonadiabatic} \\ \gamma \gg 1 & \cdots \text{adiabatic} \end{cases} \quad (15)$$

[†] 平均運動 $\overline{Q}_{2x}(t)$ のポテンシャル交差 $\overline{Q}_{2x}(t) - \Delta = 0$ が起こらなくても、熱揺らぎの成分によって $k_{ET}(t)$ は有限の値を持つ。

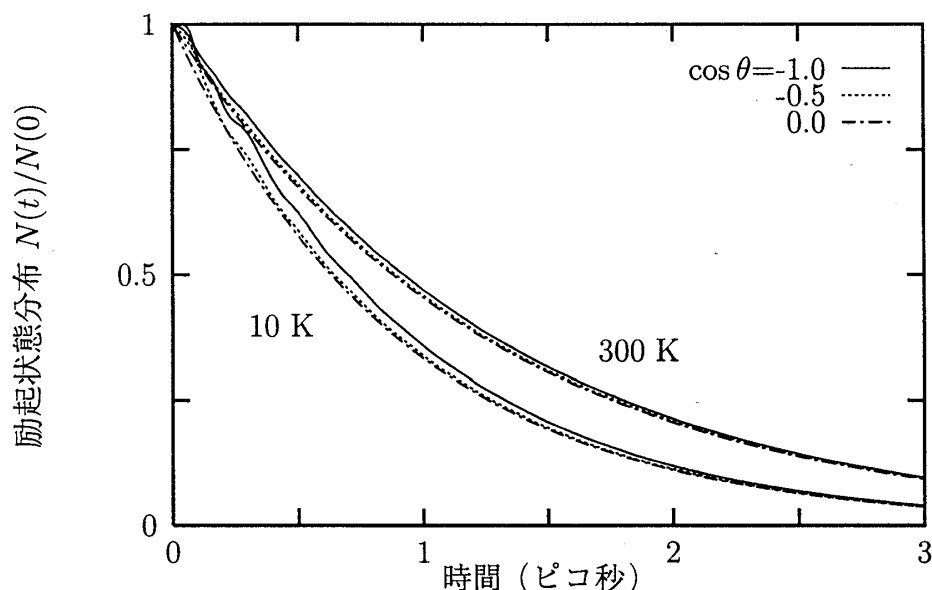


図 5: 反応中心バクテリオクロフィル二量体の励起状態の減衰

は、300 K で $\gamma \leq 0.13$ 、10 K でも $\gamma \leq 0.23$ と小さい。(v はポテンシャル交差の速度で、 $v(t)^2 \equiv \dot{Q}_{2x}(t)^2 + \Gamma/2$ で定義した。)

図 5 の $N(t)$ の減衰は、実験的に観測された異常な温度依存性（低温での加速）を半定量的に再現している。この温度異常性については、従来から多くの議論がなされてきた。我々の図 4、5 の結果からまず言えるのは、系の非平衡コヒーレンス、あるいはタンパク質構造緩和と電子移動との競合は、この温度依存性には殆ど関係していないという事である。温度依存性に関する他の有力な考え方は、電子移動過程がエネルギー的に無障壁であるという仮説であろう。この場合には、高温で分布が高エネルギー状態に傾くと、その分反応が抑制されると考える。[‡] 今回我々が用いたパラメータから計算されるエネルギー障壁は $14\text{cm}^{-1} \simeq 20\text{K}$ と小さいがゼロではない。このように障壁が有限の場合に、上の考え方を単純に用いるのが適当かどうかは自明でない。実際、もう少し詳しく解析してみると、エネルギー障壁の低さに基づく上の様な議論だけでは不十分であり、熱浴の量子（トンネル）効果も併せて考慮することが必要であることが明らかになった。具体的には、 Λ と Γ を古典的極限の式 (9) で置き換えた計算では、温度依存性を再現できないという結果が得られた。まとめると、実験的に（図 5 の計算でも）見られる低温での電子移動の（異常な）加速は、エネルギー障壁が低いという系の静的な性質と、熱浴の量子トンネル効果の両者を考慮することで、初めて理解されるという事が本研究の主要な結論のひとつである。

[‡]この議論では、系の非平衡動力学については無視して、熱平衡状態からの定常過程を考えている。

4 おわりに

以上、筆者らの仕事の要点を紹介しながら、凝縮系の電子移動反応における原子核運動の量子性と非平衡効果について述べてみた。これらの観点は、(1992年にノーベル化学賞を受賞した) マーカス理論などでは考慮されなかったものだが、第1節で触れた様に、近年のレーザー分光技術の発展と普及に伴って関心が高まっている。今後も実験技術が精密化され、種々の過程の詳細な分光データが蓄積されていくに違いない。それらから有意な分子的機構を抽出するためには、実験の解析に有用たり得る簡明な理論モデルを確立することが必要である。この際に、モデルを徒に複雑にすることなく(狙いの本質事項は漏らさず)簡明さを保持することは、我々の概念的理解を助ける上でも望ましい。

一方、生化学過程などでは、系の複雑さと結びついた個別性や特異性が表に顕われ、それらが生理的機能の理解においても不可欠である場合が少なくないと推測できる。この点で、量子化学計算や分子シミュレーションなどの大規模計算による微視的解析は、実験と相補的な情報を提供する有力な手段である。ただし、大きくて複雑な系の反応過程を完全にシミュレート(模倣)することは現実的でなく、[§]むしろ第2節に例示される様に、基本的な理論モデルの枠組みの中で必要な入力情報をシミュレーション等から決定するという方針が、今後も有効であり続けるだろうと筆者は考えている。第3節の基礎理論に沿って、光合成初期電子移動についてのより現実的な分子シミュレーション解析を行うことは、今後の重要(かつ有望)な課題である。

第2節は、研究の主要部分を理化学研究所基礎科学特別研究員として行った。自由度の高い研究環境をサポートして下さった、吉良爽、丑田公規両博士ならびに反応物理化学研究室の方々に感謝します。第3節は、住斉教授(筑波大学物質工学系)との共同研究である。本稿の研究に対し筆者は、文部省科学研究費特定研究(A)「多自由度トンネル」、同奨励研究(A)、筑波大学学内プロジェクトからの補助を受けている。

第3節の補遺

式(7)の Λ と Γ は、

$$\begin{aligned}\Lambda &= \sum_i \xi_i'^2 \coth\left(\frac{\beta \hbar \omega_i}{2}\right) + \sum_j \eta_j^2 \coth\left(\frac{\beta \hbar \omega_j}{2}\right), \\ \Gamma &= \sum_i \xi_i'^2 \omega_i^2 \coth\left(\frac{\beta \hbar \omega_i}{2}\right) + \sum_j \eta_j^2 \omega_j^2 \coth\left(\frac{\beta \hbar \omega_j}{2}\right).\end{aligned}\quad (16)$$

で与えられる。 $\kappa(\dot{Q})$ は、ポテンシャル交差における非断熱遷移の透過係数で、Landau-Zener型の遷移確率

$$P_{LZ}(|\dot{Q}|) = 1 - \exp\left(-\frac{2\pi J^2}{\hbar |\dot{Q}|}\right), \quad (17)$$

を用いて、

$$\kappa(\dot{Q}) \equiv P_{LZ}(|\dot{Q}|)\theta(\dot{Q}) + \frac{P_{LZ}(|\dot{Q}|)}{1 + P_{LZ}(|\dot{Q}|)}\theta(-\dot{Q}), \quad (18)$$

[§]つまり、生のシミュレーションを反応が起こるまでストレートに走らせて、それを有意な統計が得られるまで繰り返す様なことは現実的でない。

により定義した。(ここでの $\theta(x)$ は Heaviside 階段関数。) J は、電子移動の電子的結合エネルギーである。式 (18) の第2項は、 $P_{LZ}(1 - P_{LZ}) + P_{LZ}^3(1 - P_{LZ}) + \dots$ といった、多重交差を足し上げている。(ただし、交差の間の量子干渉は無視している。) 再配置エネルギー λ'_x, λ_y は、

$$\lambda'_x = \sum_i \frac{\xi_i'^2}{2\hbar\omega_i}, \quad \lambda_y = \sum_j \frac{\eta_j^2}{2\hbar\omega_j}. \quad (19)$$

で定義される。

文献

1. 例えば、*Electron and Proton Transfer Processes in Chemistry and Biology*, edited by A. Müller, H. Ratajczak, W. Junge and E. Diemann (Elsevier, Amsterdam, 1992). M. D. Newton and N. Sutin, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **35**, 437 (1984). R. A. Marcus and N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta.* **811**, 265 (1985).
2. R. A. Marcus, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **15**, 155 (1964); *Rev. Mod. Phys.* **65**, 599 (1993). J. Ulstrup, *Charge Transfer Processes in Condensed Media* (Springer-Verlag, Berlin, 1979).
3. 例えば、J. N. Onuchic and P. G. Wolynes, *J. Phys. Chem.* **92**, 6495 (1988).
4. 化学反応の半古典論に関するコンパクトな解説は、例えば、W. H. Miller, *Science* **233**, 171 (1986). 簡便なシミュレーション手法は、J. C. Tully, *J. Chem. Phys.* **93**, 1061 (1990).
5. K. Ando, *J. Chem. Phys.* **106**, 116 (1997).
6. K. Ando and H. Sumi, submitted for publication (May 1998).
7. M. Maroncelli and G. R. Fleming, *J. Chem. Phys.* **89**, 5044 (1988).
8. K. Ando and S. Kato, *J. Chem. Phys.* **95**, 5966 (1991).
9. A. Warshel and J. K. Hwang, *J. Chem. Phys.* **84**, 4938 (1986). A. Warshel, Z. T. Chu, and W. W. Parson, *Science* **246**, 112 (1989).
10. J. Borysow, M. Moraldi, and L. Frommhold, *Mol. Phys.* **56**, 913 (1985).
11. K. Ando, *J. Chem. Phys.* **107**, 4585 (1997).
12. K. Ando, to be submitted.
13. K. Ando, *J. Chem. Phys.* **101**, 2850 (1994).
14. W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. Madura, R. W. Impey, and M. L. Klein, *J. Chem. Phys.* **79**, 926 (1983). L. X. Dang and B. M. Pettitt, *J. Phys. Chem.* **91**, 3349 (1987).
15. P. G. Wolynes, *J. Chem. Phys.* **87**, 6559 (1987).
16. M. Maroncelli, *J. Mol. Liq.* **57**, 1 (1993).
17. 例えば、A. J. Leggett, S. Chakravarty, A. Dorsey, M. P. A. Fisher, A. Garg, and W. Zwerger, *Rev. Mod. Phys.* **59**, 1 (1987).

18. K. Ando and J. T. Hynes, *J. Phys. Chem. B* **101**, 10464 (1997); *Adv. Chem. Phys.* **110**, xxx (1998), in press. 日本語の解説は、安藤耕司、電気化学と工業物理化学 (DENKI KAGAKU) **65**, 342 (1997).
19. H. Sumi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **49**, 1701 (1980). M. Sparpagione and S. Mukamel, *J. Chem. Phys.* **88**, 3263 (1988).
20. L. D. Zusman, *Chem. Phys.* **49**, 295 (1980); *ibid.* **80**, 29 (1983). H. Sumi and R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.* **84**, 4894 (1985). A. Garg, J. N. Onuchic, and V. Ambegaokar, *ibid.* **83**, 4491 (1985).
21. N. W. Woodbury, M. Becker, D. Middendorf, and W. W. Parson, *Biochemistry* **24**, 7516 (1985). J. -L. Martin, J. Breton, A. J. Hoff, A. Migus, and A. Antonetti, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **83**, 957 (1986).
22. H. Sumi and T. Kakitani, *Chem. Phys. Lett.* **252**, 85 (1996). H. Sumi, *J. Electroanal. Chem.* **438**, 11 (1997).
23. G. R. Fleming, J. -L. Martin, and J. Breton, *Nature* **333**, 190 (1988).
24. M. H. Vos, F. Rappaport, J. -C. Lambry, J. Breton, and J. -L. Martin, *Nature (London)* **363**, 320 (1993). M. H. Vos, M. R. Jones, C. N. Hunter, J. Breton, J. -C. Lambry, and J. -L. Martin, *Biochemistry* **33**, 6750 (1994). R. J. Stanley and S. G. Boxer, *J. Phys. Chem.* **99**, 859 (1995).
25. S. E. Bradforth, R. Jaminez, F. van Mourik, R. van Grondelle, and G. R. Fleming, *J. Phys. Chem.* **99**, 16179 (1995). T. Joo, Y. Jia, Y. -Y Yu, D. M. Jonas, and G. R. Fleming, *J. Phys. Chem.* **100**, 2399 (1996).
26. Q. Wang, R. W. Schoenlein, L. A. Peteanu, R. A. Mathies, and C. V. Shank, *Science* **266**, 422 (1994).
27. S. Schmidt, T. Arlt, P. Hamm, H. Huber, T. Nägele, J. Wachtveitl, M. Meyer, H. Scheer, and W. Zinth, *Chem. Phys. Lett.* **223**, 116 (1994).
28. 以下も参照。H. Sumi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **51**, 1743 (1982); *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1709 (1983); *J. Phys. C* **17**, 6071 (1984).