

氏名(本籍)	齋藤圭亮(群馬県)		
学位の種類	博士(工学)		
学位記番号	博甲第4590号		
学位授与年月日	平成20年3月25日		
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当		
審査研究科	数理物質科学研究科		
学位論文題目	中間分子により媒介される量子力学コヒーレンスの重要性；化学および生物物理学における例		
主査	筑波大学教授	理学博士	竹森直
副査	筑波大学名誉教授	理学博士	住斉
副査	筑波大学准教授	Ph.D	小泉裕康
副査	筑波大学准教授	理学博士	野口巧

### 論文の内容の要旨

電子移動と励起エネルギー移動は化学反応や生体反応における基本的な過程である。例えば、光合成においては太陽光から得た色素の励起エネルギーは励起移動により伝達され、電荷分離反応を駆動し、電子はさらにその先へと移動される。電子移動および励起移動に関する伝統的な理論として、Marcus 理論および Förster 理論が広く使われている。これらは量子力学における Fermi の黄金則を基礎とし、それぞれ電子移動および励起移動の速度定数を与える。これらの理論を用いることによって光合成における素過程は物理的によく理解されてきた。

Marcus 理論や Förster 理論は独立分子間の電子および励起移動を記述することに特徴がある。ここには、電子および励起の移動前と移動後の状態間における量子力学コヒーレンスは考慮されていない。一方、複数分子が関与する電子および励起移動においては、量子力学的コヒーレンスを無視できないことがある。このような場合には、これらの理論が適用できない。光合成反応における初期電荷分離や励起移動過程にもそのような場合があることが指摘されている。

本論文では、化学や生物物理学において量子力学的コヒーレンスを考慮に入れることが重要になる場合が他にも多くあることを、具体的な例を通じて示した。そしてそのような問題に対して、コヒーレンスを考慮に入れつつ理論的に研究する方法を具体的に示した。そこでは、エネルギーゆらぎとコヒーレンスに関する不確定性原理が有用である。

論文ではまず、この不確定性原理について説明した。2つの状態の間でコヒーレンスが消失するときの特徴的時間である位相緩和時間とその2状態間のエネルギー差ゆらぎには不確定性原理が働く。このことが、熱浴と相互作用した2つの電子状態間の遷移を考察することによって示された。

次に、複数分子の関与する励起移動を取り扱う具体例として、光合成光化学系Ⅱ反応中心における色素励起状態の性格付けについて述べた。光化学系Ⅱは緑色植物中に存在する膜貫通型蛋白質であり、光エネルギーを用いて水の酸化を行っている。近年この蛋白質の立体構造が解明された。その反応中心には、中心色素対とよばれる2つの色素と、そのまわりの4つの色素が近距離に位置している。この色素群の励起状態につい

て、孤立色素の励起が Förster 機構によって移動される励起モノマー描像が正しいのか、それとも、複数色素の間に量子力学的コヒーレンスが保たれている励起子描像が正しいのか議論されてきた。本論文では不確定性原理に立脚してこの問題を明らかにした。計算によって求められた励起移動相互作用と観測されたスペクトルに対するフィッティングによって求められたエネルギー差ゆらぎを比較することで、中心色素対は励起子でありその他の色素は励起モノマーであるとの結論が導かれた。

論文の中盤では、複数分子が関与した電子移動の取り扱う例として、中間分子媒介電子移動過程（媒介過程）の理論について述べられた。この過程は、電子供与体分子（ドナー）から電子受容体分子（アクセプター）への電子移動において、途中の中間分子の経由をあらわに考慮した過程である。この媒介過程においては、中間分子に電子が滞在している中間状態を実の状態として経る逐次機構と、（始状態との量子力学的コヒーレンスを保ったまま）虚の状態として経る超交換機構の2つの機構が極限として存在する。前者における典型的な場合には Marcus の理論の組み合わせによって記述することができるが、そうでない場合には、新たな取り扱いが必要になる。その一つである住・垣谷理論は、両極限を一貫した取り扱いによって媒介過程を記述する理論である。しかし、住・垣谷理論においては、重要になる4次 Green 関数の減衰項は予測によって導入されたにすぎず、理論は完全には導出されていない。そのことが原因で、理論の適用条件が曖昧になっている。この減衰項をきちんと定式化しようとした理論に木村・垣谷理論があるが、その定式化も不完全であり、住・垣谷理論における減衰項の表式と完全には一致していなかった。本論文では、木村・垣谷理論を拡張した方法によって、完全に一致した減衰項の表式が道理にかなって導出されることを示した。この導出から、住・垣谷理論の適用条件が明示され、それは不確定性原理と密接に関連していることが指摘された。

論文の後半では、この論文で完全に導出された住・垣谷理論の応用例が示された。まず、生物物理学への応用例として紅色光合成細菌における励起三重項生成に対する応用について述べられた。紅色光合成細菌の反応中心では、中心バクテリオクロフィル P の一重項励起状態は、P とバクテリオフィオフィチン H との間の電荷分離状態へ変換される。通常の場合には、この第一電荷分離状態はさらに次の第二電荷分離状態へと遷移していく。しかし、強光下では第一電荷分離状態は第二電荷分離状態へと遷移できず、電荷再結合によって電子は中心色素 P へ戻る。この際、一重項励起状態よりもエネルギーの低い三重項励起状態が P 上に生成される。この電荷再結合は H と P の間にあるアクセサリクロフィル B によって仲介される媒介過程である。この反応に住・垣谷理論を適用し、媒介の機構を明らかにした。その結果、生理温度においては、逐次機構とも超交換機構とも異なる熱い逐次機構により三重項状態が生成することが示された。この機構では、B にまで電子が移動した後に、周りの蛋白質が緩和する途中に三重項状態が作られる。

最後に住・垣谷理論の化学への応用例として、ステロイド化合物における電子移動実験についての理論的解釈が述べられた。Miller らは、媒介過程への興味から、ステロイド化合物における電子およびホール移動速度を測定した。この化合物は、ドナーとアクセプター間を不飽和結合で架橋したものである。架橋の不飽和結合の数が多いため、始状態と架橋の HOMO と LUMO のエネルギー差は近づくため、橋に電子またはホールが滞在する中間状態の自由エネルギーが下がる。理論計算と実験との比較によって、中間状態の自由エネルギーが下がると超交換機構から逐次機構へ電子移動機構が変わると彼らは結論づけた。しかし、彼らが計算に用いた方法は、媒介過程の観点は適当なものではなかった。そこで、本論文では Miller のこの実験結果を正しく解釈するために、住・垣谷理論を適用した。その結果、超交換機構から通常逐次機構への移行は両機構における速度定数が交差する点よりも 0.5eV 程度低いエネルギーで起こっていることが示された。

## 審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文は、電子移動、及び励起エネルギー移動に関し、これまで広く用いられてきた Marcus 理論および

Förster 理論を発展させて、より正確な理論を構築し、それを光合成反応などの系に応用することによって新たな知見を得ようとしたものである。まず、光合成光化学系Ⅱにおける色素群の励起移動について、不確定性原理に立脚して問題を取扱い、中心色素対は量子力学的コヒーレントが保たれている励起子であり、その他の色素は Förster 機構によって表わされる励起モノマーであることを示した。光化学系Ⅱの色素間の励起子結合についてはこれまでも多くの議論がなされており、それらの議論に明確な結論を与えたものと言える。次に、Marcus 理由を発展させた中間分子媒介電子移動過程に関する住・垣谷理論を、より完全な形に記述し、その適用条件を明確にした。ここで導かれた理論を、光合成細菌における電荷再結合による励起三重項生成過程に応用し、生理温度においては、熱い逐次機構により三重項状態が生成されることを示した。光合成反応中心における電荷再結合過程を Marcus 理論よりも高いレベルの理論でより正確に取り扱った例はこれまでほとんどなく、その意味で本研究結果は極めて重要である。さらに筆者は、より完全な住・垣谷理論を化学的な問題、すなわち、ステロイド化合物における電子移動反応に応用し、Miller らによって得られていた実験結果に新たな解釈を与えた。この結果は、様々な化合物で観測されている電子移動現象を、より正確な電子移動理論で取り扱う必要があることを示したものであり、今後の当分野における意味は大きい。以上のように、本論文は、電子移動・励起移動の理論に関し、極めて重要な結果を示しており、博士論文として十分な内容を持っていると考えられる。

よって、著者は博士（工学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。