

光合成系の励起エネルギー移動と「時間とエネルギーの不確定性関係」

前田 展希¹, 矢吹 哲夫², 飛田 豊³, 石川 健三^{4,5}

¹北海道大学 総合 IR 室, ²北星学園大学, ³北海道科学大学,

⁴北海道大学 理学部物理学科, ⁵慶應義塾大学 自然科学研究教育センター

概要

近距離にある二つの分子間で電磁相互作用により起きる励起エネルギー移動は、光合成系をはじめとする自然現象や科学技術の広い分野で現れる量子力学現象である。この現象には二つの時間スケールが存在する。一つは有名なフェルミの黄金律で計算される遷移時間であり、もう一つは電子と光子の波動が重なり合い相互作用が働く時間である。これらの二つの時間スケールに対応して「不確定性関係」を満たす二つのエネルギースケールが現れ、新規な効果（黄金律に対する補正）を生み出す。我々はこの効果を理想化された原子と光子のモデルで解析し、光合成系の高いエネルギー移動効率との関係を示す。

1. はじめに

近距離にある二つの原子や分子（ドナーとアクセプター）が、ある時刻にドナーが励起状態、アクセプターが基底状態であった場合、その後の時刻では、電磁気相互作用のために種々の異なる状態が発現する。その中には、「基底状態のドナーとアクセプターと光子」、「基底状態のドナーと励起状態のアクセプター」が含まれる。後者では、励起状態の移行すなわち、励起エネルギーが移動したことになる。この励起エネルギー移動は、光合成をはじめとする自然現象や科学技術の広い分野で現れる量子力学現象である。光を媒介にしている点で、昔のアインシュタインによる量子論への疑義とボーアの返答からなる「光子箱」論争や「時間とエネルギーの不確定性関係」と無関係ではない¹⁻⁴。アインシュタインとボーアの論争の後に蓄積された多くの研究成果は、量子論が揺るぎないことを示す。状態の時間発展を記述するシュレーディンガー方程式は、現象の“時間スケール”と“対応するエネルギースケール”の相関を導き、多様な自然現象の理解に必須である。励起エネルギー移動では、量子力学の多様で豊富な効果が発現し、その理解は光合成の高い効率の解明に必要である。

光合成は、高い効率を実現する高度なエネルギー変換反応であり、生物のエネルギー源である。吸収された光が、多くの原子からなる複雑な分子を励起し、それに引き続く諸物理・化学反応を誘起し、水や二酸化炭素の酸化還元、光エネルギーから化学エネルギーへの変換を実現させている。これらは、極めて大きな分子が示す沢山の過程の集まりからなるマクロな反応である。しかし、素過程のミクロなダイナミクスは、量子力学の基本原則に基づき、量子状態はシュレーディンガー方程式に従う波動関数で表される。シュレーディンガー方程式は運動エネルギーと相互作用（ポテンシャル）エネルギーで表され、現象は波動関数で決まる確率に則って発現する。

光合成における遷移過程の一つは、アンテナ色素複合体で捕獲した太陽光エネルギーが内部のドナーからアクセプターまで運ばれる励起エネルギー移動である。この遷移過程は、複数の電子や光子による同種粒子の多体量子効果で生じる。光合成の励起エネルギー移動に量子力学を適用する試みは、オープンハイマーに始まる^{5,6}。原子間の静的クーロン相互作用による複数原子（分子）の遷移確率が、“フェ

ルミの黄金律”で求められ、励起エネルギー移動が示された。さらに詳細な計算法がフェルスターにより確立され、フェルスター機構と呼ばれる⁷⁾。

初期の実験では、光合成を行う細菌である紅色細菌が主に使われた。この細菌の光捕集複合体2(Light-Harvesting Complex 2: LH2)は1990年代にX線構造解析により結晶構造が解明され^{8,9)}、LH2のバクテリオクロフィルB800(ドナー)からB850(アクセプター)への励起エネルギー移動は、種々に改良されたフェルスター機構による解析が行われてきた¹⁰⁻¹⁷⁾。その中で、理論値の5分の1程度の非常に短い移動時間(1 ps 以下)が測定され¹⁴⁾ 注目を集めた。このような短い移動時間を説明するために、フェルスター機構の拡張^{15,16)}やエキシトンの量子コヒーレンス効果¹⁷⁻¹⁹⁾、カロテノイド等の別の色素の寄与^{10,13,19)}などについて多くの研究がされてきたが未だ議論が続いている。さらに、高等植物の光合成系における励起エネルギー移動には多くの未解決の問題が残されている。フェルスター機構だけでは、移動の効率や速度について、その後の実験を説明できないことは、“隠れている何か”があることを示唆する。

原子から放射される光の線スペクトルは、ボーアによる前期量子論では、離散的なエネルギー準位とエネルギー保存則が仮定され、エネルギー E_1 の励起状態から E_0 の基底状態への遷移で、 $E_1 - E_0$ の光子が放出されるとして説明された。前期量子論から移行した量子力学の計算が、ディラックによってなされ、遷移確率はボーアの仮説を再現し、その後標準公式となった。現在、「フェルミの黄金律」と呼ばれ、広く使われている。しかし、ディラックの計算²⁰⁾には、重なった波動の相互作用エネルギーに起因する項が落とされている。これが、見落としなのか、意識的に落とされたのか、今となっては不明である。この項を忠実に取り入れた計算では“黄金律の補正項”が導かれ、質量0(光子)や質量0に近い粒子(ニュートリノ)の物理で近年注目を集めている²¹⁾。本稿では、この効果を光合成の問題に適用し、励起エネルギー移動の高い効率を“遷移確率の基本問題”の観点から解析する²²⁾。

図1のように、電荷間には静的なクーロン力と仮想光子の交換による動的な力(相互作用)^{23,24)}が働いている。前者による“黄金律項”は光子のエネルギーが分子間のエネルギー差に一致する遷移(共鳴励起エネルギー移動)をあたえる。後者による“補正項”は、電子と光子の波動関数の重なりによって生じるため、波動関数のサイズに応じた「量子論的有限サイズ効果」として、共鳴エネルギー領域外に生じる²²⁾。電子と光子の波動関数の重なりは、図1のように、ドナーとアクセプターが十分離れたフェルスター機構²⁵⁾が無視できる状況でも存在する。

補正項より生じた効果を初めに簡単にまとめておこう。電子と光子の波動は図1のように、ドナーが励起された時刻から Δt (0.01fsのオーダー)の短時間重なる。その結果、図2のように Δt で急激に増大しその後一定の値 $P^{(d)}$ となる寄与が遷移確率に生じる。また、図3に示したように励起エネルギー E_D のドナーから E_A のアクセプターへの遷移確率密度には、共鳴エネルギー領域外($E_D < E_A$)の広いエネルギー領域(数10eV, $1\text{eV}=8470\text{cm}^{-1}$)に値を持つbumpが現れる。この共鳴領域外の遷移は、今まで考

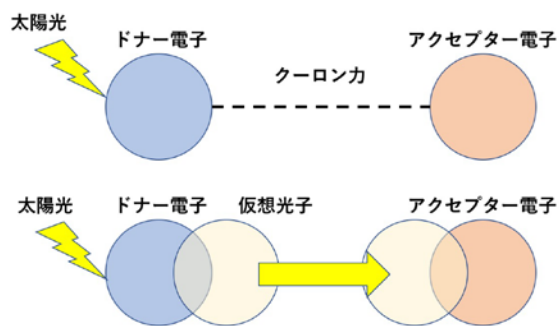


図1. クーロン力による共鳴励起エネルギー移動(上図)と仮想光子の交換による励起エネルギー移動(下図)。太陽光を受けたドナー電子から離れた場所のアクセプター電子へエネルギーが移動する。下図では電子と光子の有限な大きさを持つ波動関数の重なり合いにより量子論的有限サイズ効果が生じる。

慮されてこなかった。

以下では、 \hbar は換算プランク定数、 c は光速を表す。

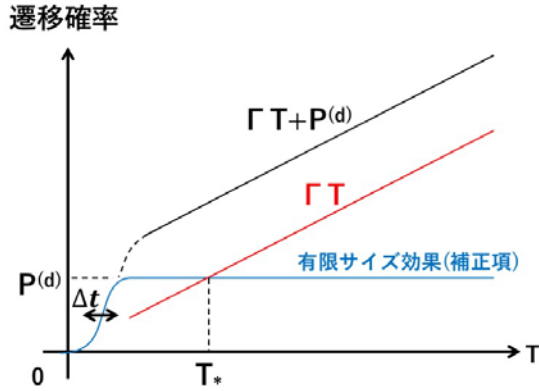


図 2. 遷移確率の時間依存性。遷移確率（黒）は黄金律の成分（赤）と有限サイズ効果の成分（青）の和で表される。有限サイズ効果は短時間で急激に増大し、その後は一定となる。有効時間は $T^*=P^{(d)}/\Gamma$ で与えられる。

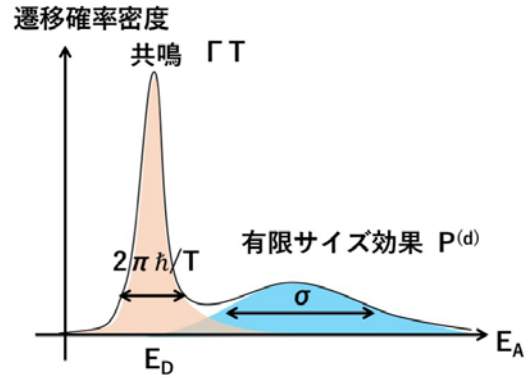


図 3. 遷移確率密度の模式図。共鳴エネルギー領域外に有限サイズ効果による bump が生じる。 E_D と E_A はそれぞれドナーとアクセプターの励起エネルギーを表す。

2. 電子・光子系のモデル

光合成分子の複雑な構造は無視して、理想化された原子と光子で解析する²²⁾。このモデルは、ドナー（アクセプター）の中心からの距離に比例する力で束縛されたドナー電子（アクセプター電子）と、電子間で交換される質量ゼロのスカラー粒子（光子に対応する粒子）を構成要素とする。電子の束縛状態はガウス型の波動関数で与えられる。全ハミルトニアンを $H = H_0 + H_{int}$ とし、 H_0 はドナー電子とアクセプター電子の束縛ポテンシャルを含む自由ハミルトニアン $H_0^D + H_0^A$ とスカラー粒子の自由ハミルトニアン H_0^S の和、 H_{int} は電子とスカラー粒子の相互作用ハミルトニアンとする。すなわち、

$$H_0^D + H_0^A = \frac{p_D^2}{2m} + V(\mathbf{r}_D) + \frac{p_A^2}{2m} + V(\mathbf{r}_A), \quad H_0^S = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \hbar c k a_{\mathbf{k}}^\dagger a_{\mathbf{k}} \quad (1)$$

$$H_{int} = g\phi(\mathbf{r}_D) + g\phi(\mathbf{r}_A) \quad (2)$$

ここで、 m は電子の質量、 V は束縛ポテンシャル、 g は結合定数、 $a_{\mathbf{k}}^\dagger$ と $a_{\mathbf{k}}$ は生成消滅演算子であり、 $[a_{\mathbf{k}}, a_{\mathbf{k}'}^\dagger] = (2\pi)^3 \delta(\mathbf{k}' - \mathbf{k})$ を満たす。 $\phi(\mathbf{r})$ は質量ゼロのスカラー場であり

$$\phi(\mathbf{r}) = \int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \frac{\hbar c}{\sqrt{2k}} (a_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + a_{\mathbf{k}}^\dagger e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}) \quad (3)$$

で与えられる。量子状態の時間発展はシュレーディンガー方程式

$$i\hbar \frac{d}{dt} |\Psi(t)\rangle = H |\Psi(t)\rangle \quad (4)$$

で決定される。我々は g についての摂動法を用いて時間発展を計算する。

時刻 $t=0$ でドナーが励起しアクセプターが基底状態にある始状態に対するシュレーディンガー方程式の解は、時間発展して光子を含む状態と含まない状態の重ね合わせとなる。時刻 $t=T$ における終状態はドナーが基底状態にありアクセプターが励起してエネルギーが移動した状態を含んでいる。電子と光子の波動関数が重なり合う時間間隔 $\Delta t = \Delta x/c$ (Δx は電子の波動関数の大きさ) では、相互作用エネルギーの値が有限で 0 にはならない。全エネルギーは相互作用がないとした時のエネルギー（以後運動エネル

ギーと呼ぶ) と相互作用エネルギーの和なので、時間間隔 Δt では運動エネルギーは全エネルギーとは一致せず、その結果運動エネルギー単独でのエネルギー保存は成り立たない。(有限時間の遷移で運動エネルギーが保存しないのは、相互作用エネルギーの変化する系では、古典論と量子論で普遍的な事柄である。古典論の落下する物体の運動エネルギーが変化すると、量子論のミクロな遷移現象で運動エネルギーが変化するのは、等価なことである。) 今の場合、運動エネルギー保存に対応した共鳴エネルギー領域の外側の広い領域で、図3のように遷移確率密度への寄与が生じる。この有限サイズ効果のエネルギー幅 σ は電子と光子が重なり合う時間間隔 Δt と $\sigma \Delta t \approx \hbar$ の関係にあることがわかる。これは「時間とエネルギーの不確定性関係」とみなせる。 $\Delta x / \Delta t = c$ なので、 $\Delta x = \hbar c / \sigma$ の関係が得られる。例えば、 $\Delta x = 3\text{nm}$ では $\Delta t = 0.01\text{fs}$ 、 $\sigma = 66\text{eV}$ となる。

時刻 $t=T$ における遷移確率 $P(T)$ は遷移確率密度の積分で与えられる。図3の共鳴領域からの寄与は T に比例し、その比例係数 Γ はフェルミの黄金律で与えられる。一方、共鳴領域外の広いエネルギー領域からの寄与は、波動関数が重なり合う時間間隔 $\Delta t = \Delta x / c = \hbar / \sigma$ の間に急激に増加し、その後は T によらず一定となる有限サイズ効果を生じる。よって図2のように、 $P(T)$ は $1/\Gamma \gtrsim T \gtrsim \Delta t$ で

$$P(T) = \Gamma T + P^{(d)} \quad (5)$$

で与えられる。ここで ΓT は黄金律による成分、 $P^{(d)}$ は量子論的有限サイズ効果から来る波動成分である。遷移確率は(5)式のように二成分を持つ。今までの理論や実験の解析は、黄金律による成分 ΓT に基づいてなされたが、自然現象には両成分が寄与する。それぞれの成分における時間スケールとエネルギースケールの関係は下表のようにまとめられる。

遷移確率の成分	時間スケール	エネルギースケール
フェルミの黄金律 ΓT	$1/\Gamma$	狭いピーク幅 $\hbar \Gamma$
有限サイズ効果 $P^{(d)}$	$\Delta t = \Delta x / c$	広い bump 幅 $\sigma \approx \hbar / \Delta t$

遷移確率が(5)式のように変更された結果、実質的な遷移時間が変更を受ける。通常、遷移時間は遷移率の逆数 $1/\Gamma$ で定義されるが、有限サイズ効果がある場合には $P(T)=1$ となる全遷移時間は $1/\Gamma - P^{(d)}/\Gamma$ となり、 $1/\Gamma$ より有効時間 $T_* = P^{(d)}/\Gamma$ だけ短くなる。図2に示したように、 T_* は黄金律の成分と有限サイズ効果が同じ大きさになる時刻で与えられる。この効果が、実際の光合成系における高速のエネルギー移動現象を引き起こしていると考えられる。

以下では、自発放射(蛍光)と励起エネルギー移動の遷移確率について解析し、 $P^{(d)}$ や T_* の大きさを見積もる。

3. 自発放射(蛍光)への有限サイズ効果

まず、励起したドナー電子(D^*)が基底状態(D)に遷移して光子(スカラー粒子)を放出する現象を調べる。この自発放射(蛍光)の遷移振幅は、電子と光子の結合定数について一次の時間に依存する摂動法により、シュレーディンガー方程式から決定される。フェルミの黄金律を用いた計算では、電子は遷移電気双極子モーメントを持つ点粒子として近似できる。我々はこのような近似はせずに、波動関数を用いて遷移確率を解析的に計算した。図4にドナー電子が光子を放出する一次摂動の時空ダイアグラムの模式図を示した。左図のように電子が点粒子として時空を伝播するフェルミの黄金律の寄与に対して、有限サイズを持つ波動は右図のように重なり合い、波動成分を生じる。

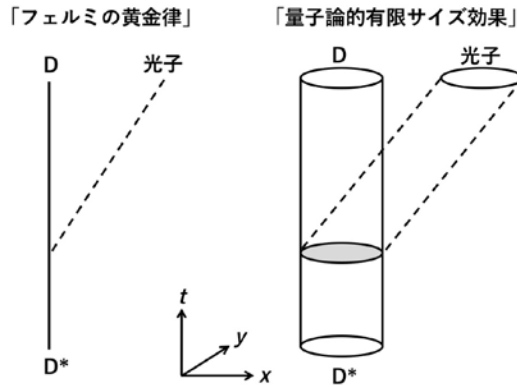


図 4. 自発放射 (蛍光) の量子論的有限サイズ効果。縦方向は時間方向、横方向は空間方向を表す。右図の光子が放出される所で電子と光子の波動関数が重なり合い有限サイズ効果が生じる。

放出される光子の波数を k 、ドナー電子の励起エネルギーを E_D 、時間間隔を $T=20 \hbar/E_D$ とした時 ($E_D=2\pi\hbar c/800\text{nm}$ で $T=8.5\text{fs}$) に、波数の全方向について積分して得られた自発放射スペクトルを図 5 に示した。 $\hbar ck=E_D$ のピークが共鳴エネルギー遷移を表し、 T と共に増大することが分かった。一方、 $\hbar ck>E_D$ の領域に広がるスペクトルの bump は有限サイズ効果であり、短時間で急激に増加した後は T にほとんど依存しない。よって、遷移確率に対して(5)式が成り立つ。

自発放射スペクトルを光子の波数で積分することにより、遷移確率が求められる。共鳴エネルギー領域の遷移の寄与はフェルミの黄金律の結果と一致し ΓT となる。 Γ は遷移双極子モーメントの二乗に比例するアインシュタイン A 係数と一致する。また、 Γ は Δx にほとんど依存しないのに対して、有限サイズ効果は Δx の減少に対して増加する傾向がある。有限サイズ効果の寄与は波動関数の大きさ $\Delta x = \hbar c/15E_D$ の場合、数値解析により $P^{(d)}=86.3 \hbar\Gamma/E_D$ が得られた。おおよその値を見積もるために LH2 の B800 のエネルギースケール $E_D=2\pi\hbar c/800\text{nm}$ を用いると $\Delta x=8.5\text{nm}$ 、 $T_*=37\text{fs}$ となる²²⁾。例えば、 $1/\Gamma=1\text{ns}$ とすると $P^{(d)}=T_*\Gamma=3.7\times 10^{-5}$ となる。今の場合、自発放射では有限サイズ効果は非常に小さいが、将来の精密測定による検証が期待される。次節では、同様の効果が励起エネルギー移動ではどのくらいの大きさになるか考察する。

4. 励起エネルギー移動への有限サイズ効果

自発放射とは異なり、ドナーが放出した光子を離れた場所のアクセプターが吸収し外部に放射されない場合がある。この際、ドナーが励起状態から基底状態に遷移し ($D^*\rightarrow D$)、アクセプターが基底状態から励起状態に遷移する ($A\rightarrow A^*$) ことによりエネルギーが移動する。この遷移振幅は、電子と光子の結合定数について二次の時間に依存する摂動法により、シュレーディンガー方程式から決定される。前節の自発放射の計算と同様に、点粒子近似はせずに波動関数を用いて計算した。図 6 に二次摂動の計算を表す時空ダイアグラムの模式図を示した。左図のような点粒子間のクーロン力を用いる従来のフェルスター機構に対して、右図のような仮想光子の放出・吸収における電子と光子の波動関数の重なり合いが有限サイズ効果を生じさせる。これは、前節で明らかになった共鳴エネルギー領域外の成分を持つ光子の放出の場合と同様の性質を持つ。

励起エネルギー移動の遷移確率密度を図 7 に示した。ドナーの励起エネルギーを E_D 、アクセプターの

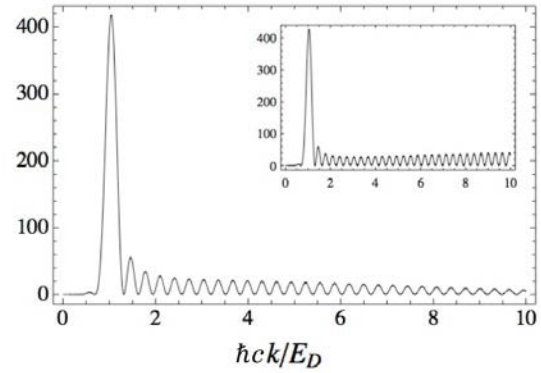


図 5. 自発放射 (蛍光) スペクトル。波動関数の大きさ $\Delta x = \hbar c/5E_D$ (挿入図は $\Delta x = \hbar c/15E_D$)、時間間隔 $T=20 \hbar/E_D$ 、縦軸は任意単位。文献²²⁾より一部改変して引用。

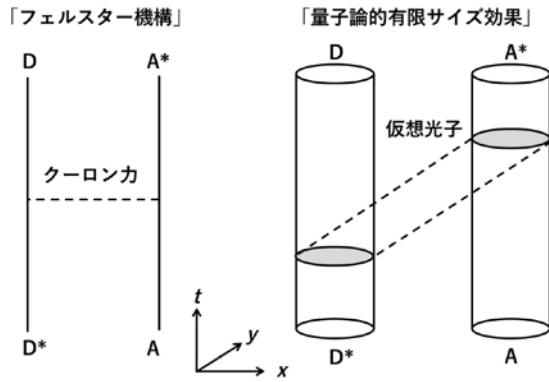


図 6. 励起エネルギー移動の量子論的有限サイズ効果。縦方向は時間方向、横方向は空間方向を表す。右図の仮想光子が放出・吸収されるところで電子と光子の波動関数が重なり合い有限サイズ効果が生じる。

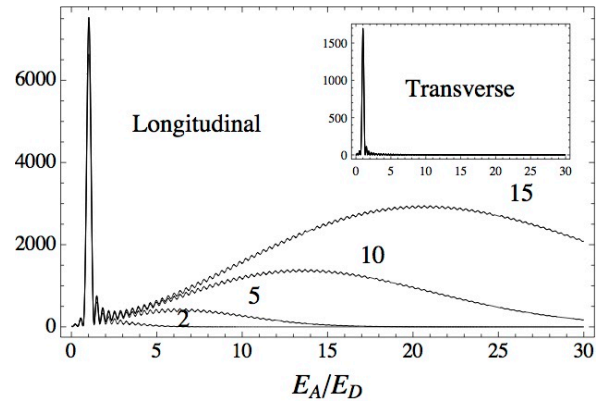


図 7. 励起エネルギー移動の遷移確率密度。遷移双極子モーメントとドナーからアクセプターへのベクトルが平行な場合の計算（挿入図は垂直な場合）。分子間距離 $R=2.0 \hbar c / E_D$ 、波動関数の大きさ $\Delta x = \hbar c / 2E_D, \hbar c / 5E_D, \hbar c / 10E_D, \hbar c / 15E_D$ 、時間間隔 $T=20 \hbar / E_D$ 、縦軸は任意単位。文献²²⁾より引用。

励起エネルギーを E_A とし、ドナーとアクセプター間の距離を R とする。前節で得られた自発放射の場合と同様に、 $E_A=E_D$ のピークが共鳴エネルギー移動を表し、数値解析により T と共に増大することが分かった。一方、 $E_A>E_D$ の領域に広がるスペクトルの bump は波動関数の重なり合いから来る量子論的有限サイズ効果であり、短時間に急激に増加した後は T にはほとんど依存しない。よって、遷移確率に対して(5)式が成り立つ。また、共鳴ピークとは異なり、有限サイズ効果は波動関数の大きさ Δx に反比例して大きくなる（ここで Δx は、ドナー電子とアクセプター電子の波動関数の大きさをそれぞれ Δx_D 、 Δx_A とすると、 $\Delta x = \sqrt{\Delta x_D^2 + \Delta x_A^2}$ で与えられる）。遷移双極子モーメントとドナーからアクセプターへのベクトルとが平行な場合（Longitudinal）に大きな有限サイズ効果が得られ、垂直な場合（Transverse）には有限サイズ効果は小さいことが分かった。ただし、ドナーとアクセプターの遷移双極子モーメントは平行とした。

励起エネルギー移動の遷移確率は遷移確率密度を光子の波数とアクセプター電子の状態で積分することにより求められる。通常の計算では実験から得られた共鳴エネルギー領域近傍の状態密度を用いるが、ここでは現象論的パラメータに依存せずに広いエネルギー領域の寄与のおおよその大きさを見積もるために状態密度を一定と仮定する。

共鳴ピークからの寄与はフェルミの黄金律から得られる結果と一致し、遷移確率は ΓT となる。 Γ は点粒子極限と短距離極限で、ドナーとアクセプターの遷移双極子モーメントのそれぞれの 2 乗に比例し、分子間距離 R の 6 乗に反比例するフェルスター機構の結果と一致する。

有限サイズ効果の寄与は $R=1.0 \hbar c / E_D$ 、波動関数の大きさ $\Delta x = \hbar c / 15E_D$ の場合、数値解析により $P^{(d)}=162 \hbar \Gamma / E_D$ が得られた。おおよその値を見積もるために LH2 の B800 のエネルギースケール $E_D=2\pi\hbar c/800\text{nm}$ を用いると、 $\Delta x=8.5\text{nm}$ 、 $R=127\text{nm}$ （モデルや数値解析の制約により実際の B800 と B850 の分子サイズや分子間距離より大きい値で計算した）、 $T_s=69\text{fs}$ となる²²⁾。 $1/\Gamma < 1\text{ps}$ の場合 $P^{(d)} = T_s \Gamma > 0.069$ となり、1ps 以下程度の励起エネルギー移動に対して、量子論的有限サイズ効果は全遷移時間を約 7% 以上短縮することが示された。また、有限サイズ効果は R の増加、または $\Delta x = \hbar c / \sigma$ の減少に対して増加する傾向があることが分かった。このことから、実際の B800 と B850 の分子サイズや分子間距離の場合にも、同様の有限サイズ効果が存在することが予想される。（例えば、実験で観測された B850

の Instantaneous bleaching 現象¹⁴⁾と有限サイズ効果が関係する可能性がある。)

5. 終わりに

量子力学の基本原則に基づいて導かれる、“フェルミの黄金律の補正”から励起エネルギー移動に新たな寄与があることを示した。これは、光子と電子の波動関数の重なり合いによって生じ、広いエネルギー領域の短時間で急激に増加しその後は一定となる遷移確率として寄与する。短い時間で生じるため、環境によるデコヒーレンスの影響を受けず、励起エネルギー移動時間を短縮する。黄金律による共鳴ピークとは時間的にもエネルギー的にも異なるため、理論的にも実験的にも考慮に入れられてこなかった効果である。その検証は、非常に広いスペクトルと超高速遷移の直接測定、エネルギーの絶対値測定等で可能であり、慎重で詳細な検討が求められる。これらは測定技術の進歩により可能になりつつあるチャレンジングな問題である。

本稿で論じた物理系は「光子箱論争」や数年後のアインシュタイン=ポドルスキー=ローゼン論文 (EPR 論文²⁶⁾) と共通する点がある。しかし、「論争」で仮定された人為的な時計や秤はないので、前提“限りなく良い精度の時間や質量の測定が可能である”場合の、“観測者と被観測系の間の一見矛盾する関係”は関与しない。単純に、現象の発現に関する“確率原理：測定事象や自然現象の発現確率は、波動関数の内積で決まる”、に基づいて、矛盾や困難に触れずに首尾一貫した論理が展開された。結果は、EPR 論文の重要な指摘、長距離相関 (EPR 相関) と関連する遷移確率 $P^{(d)}$ を示した。“フェルミの黄金律の補正項 $P^{(d)}$ ” は、「短い時間スケールと広いエネルギースケールの不確定性関係」を満たし、“励起エネルギー移動への隠れていた寄与”となることを明らかにした。このエネルギー移動機構は、ミクロな系だけでなくマクロな系でも生じると考えられる。特に、空気中のような希薄な空間にあるときの始・終状態の原子・分子や光は、大きな拡がりを持ちマクロな距離を自由に動ける波束である。ある瞬間に、距離 L 、相対速度 v で離れつつある二粒子の波動関数は、 T 遡った時刻では距離 $L-vT$ の関数である²⁷⁾。ミクロなダイナミクスを起源とする時、 $L-vT$ はミクロな値であるが大きな T では大きな L で同じ関数値となる。つまりこれは、マクロ領域の量子現象を発現させる。EPR 相関はその代表であり、希薄な物質中の大きな $P^{(d)}$ は、その一つである。EPR 相関はベルの不等式との対比でその後実験的に検証されたが、 $P^{(d)}$ 現象の検証はこれからである。EPR 相関、entanglement、量子情報等との関連は別論文に譲る。

謝辞

本原稿に関して貴重なご助言を頂いた北海道大学低温科学研究所の田中歩教授に深く感謝いたします。本研究の一部は科研費(グラント番号 24340043, 15K00524, JP15H05885)の支援を受けています。

参考文献

1. 谷村省吾「時間とエネルギーの不確定性関係---腑に落ちない関係」素粒子論研究電子版 Vol.16 (2014) No.3.
2. 堀田昌寛「素粒子論研究 Vol.16 「時間とエネルギーの不確定性関係- 腑に落ちない関係」に対するコメント」素粒子論研究電子版 Vol.16 (2014) No.5.
3. 谷村省吾「時間とエネルギーの不確定性関係 II. --- 非可換性の視点から」素粒子論研究電子版 Vol.17 (2014) No.2.
4. 堀田昌寛「素粒子論研究 Vol.17 「時間とエネルギーの不確定性関係 II.- 非可換性の視点から」対

するコメント」素粒子論研究電子版 Vol.17 (2014) No.3.

5. Oppenheimer, J.R. (1941) Internal Conversion in Photosynthesis. *Phys. Rev.* 60, 158.
6. Arnold, W. and Oppenheimer, J.R. (1950) Internal Conversion in the Photosynthetic Mechanism of Blue-Green Algae. *J. Gen. Physiol.* 33, 423-435.
7. Förster, T. (1948) Zwischenmolekulare Energiewanderung und Fluoreszenz. *Ann. Phys. (Berlin)* 437, 55-75.
8. McDermott, G., Prince, S.M., Freer, A.A., Hawthornthwalte-Lawless, A.M., Papiz, M.Z., Cogdell, R.J. and Isaacs, N.W. (1995) Crystal structure of an integral membrane light-harvesting complex from photosynthetic bacteria. *Nature* 374, 517-521.
9. Koepke, J., Hu, X., Muenke, C., Schulten, K. and Michel, H. (1996) The crystal structure of the light-harvesting complex II (B800-850) from *Rhodospirillum rubrum*. *Structure* 15, 581-597.
10. Hu, X., Ritz, T., Damjanović, A. and Schulten, K. (1997) Pigment Organization and Transfer of Electronic Excitation in the Photosynthetic Unit of Purple Bacteria. *J. Phys. Chem. B* 101, 3854-3871.
11. Sundström, V., Pullerits, T. and van Grondelle, R. (1999) Photosynthetic Light-Harvesting: Reconciling Dynamics and Structure of Purple Bacterial LH2 Reveals Function of Photosynthetic Unit. *J. Phys. Chem. B* 103, 2327-2346.
12. Mukai, K., Abe, S. and Sumi, H. (1999) Theory of Rapid Excitation-Energy Transfer from B800 to Optically-Forbidden Exciton State of B850 in the Antenna System LH2 of Photosynthetic Purple Bacteria. *J. Phys. Chem. B* 103, 6096-6102.
13. Scholes, G.D. and Fleming, G.R. (2000) On the Mechanism of Light Harvesting in Photosynthetic Purple Bacteria: B800 to B850 Energy Transfer. *J. Phys. Chem. B* 104, 1854-1868.
14. Herek, J.L., Fraser, N.J., Pullerits, T., Martinsson, P., Polívka, T., Scheer, H., Cogdell, R.J. and Sundström, V. (2000) B800→B850 energy transfer mechanism in bacterial LH2 complexes investigated by B800 pigment exchange. *Biophys. J.* 78, 2590-2596.
15. Kimura, A. and Kakitani, T. (2003) Theoretical Analysis of the Energy Gap Dependence of the Reconstituted B800→B850 Excitation Energy Transfer Rate in Bacterial LH2 Complexes. *J. Phys. Chem. B* 107, 7932-7939.
16. Jang, S., Newton, M.D. and Silbey, R.J. (2004) Multichromophoric Förster Resonance Energy Transfer. *Phys. Rev. Lett.* 92, 218301 (4pages).
17. Cheng, Y.C. and Silbey R.J. (2006) Coherence in the B800 Ring of Purple Bacteria LH2. *Phys. Rev. Lett.* 96, 028103 (4 pages).
18. Ishizaki, A. and Fleming, G.R. (2009) Unified treatment of quantum coherent and incoherent hopping dynamics in electronic energy transfer: Reduced hierarchy equation approach. *J. Chem. Phys.* 130, 234111 (10 pages).
19. Strümpfer, J., Şener, M. and Schulten, K. (2012) How Quantum Coherence Assists Photosynthetic Light-Harvesting. *J. Phys. Chem. Lett.* 3, 536-542.
20. Dirac, P.A.M. (1958) *The Principles of Quantum Mechanics* (4th edition, Oxford University Press) 178-181.
21. Ishikawa, K. and Tobita, Y. (2013) Finite-size corrections to Fermi's golden rule: I. Decay rates. *Prog. Theor. Exp. Phys.* 2013, 073B02 (54 pages); Ishikawa, K. and Tobita, Y. (2014) Matter-enhanced transition probabilities in quantum field theory. *Ann. Phys.* 344, 118-178; Ishikawa, K., Tajima, T. and Tobita, Y. (2015)

- Anomalous radiative transitions, *Prog. Theor. Exp. Phys.* 2015, 013B02 (33 pages).
22. Maeda, N., Yabuki, T., Tobita, Y. and Ishikawa, K. (2017) Finite-size corrections to the excitation energy transfer in a massless scalar interaction model. *Prog. Theor. Exp. Phys.* 2017, 053J01 (19 pages).
 23. Craig, D.P. and Thirunamachandran, T. (1998) *Molecular Quantum Electrodynamics* (Dover Publications, New York).
 24. Andrews, D.L. and Bradshaw, D.S. (2014) The role of virtual photons in nanoscale photonics. *Ann. Phys. (Berlin)* 526, 173-186.
 25. Dexter, L. (1953) A Theory of Sensitized Luminescence in Solids. *J. Chem. Phys.* 21, 836-850.
 26. Einstein, A., Podolsky, B. and Rosen, N. (1935) Can Quantum-Mechanical Description of Physical Reality Be Considered Complete? *Phys. Rev.* 47, 777-780.
 27. Ishikawa, K. and Shimomura, T. (2005) Generalized S-Matrix in Mixed Representation. *Prog. Theor. Phys.* 114, 1201-1234.