

「新機能創成に向けた光・光量子科学技術」

平成 19 年度採択研究代表者

橋本 秀樹

大阪市立大学大学院理学研究科 教授

光合成初期反応のナノ空間光機能制御

1. 研究実施の概要

構造を改変した光合成色素蛋白超分子複合体を、ナノ空間において自在に配列させた、人工光合成膜試料を作成し、超高速時間分解コヒーレント分光および時間分解顕微分光を用いた励起エネルギー移動の実時間計測と広い周波数領域でのフォノン物性の測定を行い、統括的な励起エネルギー移動メカニズムの解明及びデバイスとしての利用指針を確定することで、21世紀をリードするバイオナノテクノロジーの基盤技術形成を促進することを目的として研究を推進した。今年度は、光合成色素蛋白複合体の空間配列を決定する際の鍵となる、高分解能原子間力顕微鏡の機種選定と導入を行った。次年度以降に装置性能の最適化を図り、明瞭なイメージの取得を行って行く予定である。超高速コヒーレント分光計測に関しては、有機溶媒中での光合成色素（バクテリオクロフィルおよびカロテノイド）に関して、3パルスフォトンエコーピークシフトや過渡グレーティング測定と実験結果を解釈するための数値シミュレーションに成功し、顕著な研究成果の排出ができた。今後は、色素蛋白複合体に関して研究を展開して行く予定である。

2. 研究実施内容

（文中にある参照番号は 4. (1) に対応する）

(1) β -カロテン同族体の 3 次非線形光学特性

カロテノイド分子に存在するポリエン型 π 電子共役鎖は、一般的な有機非線形光学材料に見られる大きな非線形性の起源であり、強相関電子系に該当する複雑な電子構造を有している。また複数の電子状態のカップリングによって大きな非線形性が引き起こされる事も知られている。我々は、 β -カロテンの共役鎖長が異なる一連の誘導体の三次非線形感

受率を第三次高調波発生メーカーフリッジ法によって定量的に決定する事に成功した。これらの値は、既報の最大値にも匹敵するほどの大きさであった。時間依存摂動密度行列法による数値シミュレーションから明らかになった事は、これらの非線形性増大が、最低一光子許容励起状態への3光子共鳴によって引き起こされる事である。この事実は、これまでの非線形性増大へのストラテジーとはまったく異なるもので、あらたな非線形性増大の手段を提供するものである。研究成果の一部を学術論文にまとめ、Physical Review Letter に投稿する予定である[1].

(2) β - カロテンのフェムト秒二光子励起分光

光合成色素カロテノイドを直接光励起することにより生成する一重項励起状態は最低励起一重項状態ではなく、第二励起状態 (S_2 状態) であり、光励起後の緩和過程に基底状態からの一光子遷移に対して禁制な第一励起状態 (S_1 状態) が存在する。光合成系における超高速かつ高効率なカロテノイドからクロロフィルへの励起エネルギー移動の実現には、 S_1 および S_2 の両方の一重項励起状態が密接に関連している。本研究では、二光子励起法を用いることにより β - カロテンを S_1 状態に直接励起し、その緩和過程について励起エネルギー依存性を含め詳細に検討した。励起状態に結合した固有振動のダイナミクス (振動緩和) が、励起波長に依存して変化するという興味深い現象を検出した。研究成果の一部は学術雑誌への掲載が決定しており[5]、さらに詳細な解析を含めて論文にまとめて公表する予定である[2].

(3) β - カロテン同族体のサブ 20 フェムト秒コヒーレント分光

光合成系における超高速・高効率エネルギー伝達とコヒーレンスとの関係を解明するために、 β - カロテンの共役鎖長が異なる一連の同族体を合成し、非線形光学応答のポリエン型 π 電子共役鎖長依存性を調べた。分光方法としてはサブ 20 フェムと秒過渡回折縮退四光波混合法を用いた。その結果、基底状態にカップルする分子振動の位相緩和が熱浴からの摂動によって主に引き起こされる事を明らかにし、各分子振動モードの位相緩和寿命を決定した。共役鎖長の短いカロテノイド分子では、C=C 二重結合伸縮振動が主なエネルギー散逸のチャンネルとなっているのに対し、共役鎖長の長いカロテノイド分子では、C-C 単結合伸縮や C-Me 変角振動などの他の振動モードもエネルギー散逸チャンネルとして参与していることを明らかにした。研究成果の一部を学術論文として発表した他、最新の研究成果を学術論文にまとめ、Physical Review B に投稿した[3].

(4) LH1 アンテナ色素蛋白複合体の再構築と Stark 分光測定

異なる共役鎖長を持つ天然カロテノイドと、LH1 由来のバクテリオクロロフィル含有モノマー蛋白サブユニットを用いて、LH1 複合体を再構築した。再構成条件の最適化を行うことにより、天然由来の LH1 複合体と極めて近い分光特性を有する再構成 LH1 複合体の調製に成功した。得られた複合体に対して、Stark 分光測定を適用することにより、カロテノ

イドおよびバクテリオクロフィル周辺の静電環境を定量した。さらに、分子軌道計算を用いることで、カロテノイド分子が、既に結晶構造解析により構造が報告されている LH2 複合体に結合したカロテノイドと同様のらせん性を持ち LH1 蛋白に結合していることを示唆した。研究成果の一部は学術雑誌への掲載が決定しており[6]、詳細な解析を含めた研究成果を学術論文にまとめ、Journal of Physical Chemistry B に投稿した。まもなくアクセプトされる見通しである[4].

3. 研究実施体制

(1)「大阪市立大学」グループ

①研究分担グループ長:橋本 秀樹 (大阪市立大学大学院、教授)

②研究項目

- ・光合成初期反応の動作機構の解明と制御
- ・コヒーレント分光計測及び時間分解顕微分光計測
- ・光合成色素蛋白複合体試料の創成
- ・光合成膜のその場観察
- ・時間分解顕微分光計測
- ・金属電極の修飾
- ・光合成色素アナログの合成
- ・コヒーレント分光計測
- ・非線形分光計測
- ・原子間力顕微鏡を用いた複合体配列の決定

(2)「名古屋工業大学」グループ

①研究分担グループ長:南後 守 (名古屋工業大学大学院、教授)

②研究項目

- ・光合成細菌の反応中心およびアンテナ系タンパク質色素複合体の基板上での組織化と機能解析
- ・光合成色素蛋白複合体の組織化
- ・モデル蛋白の合成
- ・金属電極のパターン作成
- ・アミノ酸改変光合成色素蛋白の発現
- ・モデル蛋白の合成
- ・光合成色素蛋白複合体の再構成

(3)「東北大学」グループ

①研究分担グループ長: 吉澤 雅幸(東北大学、准教授)

②研究項目

- ・ 光合成色素蛋白ナノ組織体の構造およびフォノンがエネルギー移動に果たす役割の解明
- ・ 振動状態を測定するための現有フェムト秒ラマン分光装置の改良による高精度化
- ・ 波長可変ラマン励起光を発生させる光パラメトリック増幅器の設計
- ・ カロテノイドの超高速緩和過程およびエネルギー移動過程の研究

4. 研究成果の発表等

(1) 論文発表(原著論文)

1. M. Fujiwara, K. Yamauchi, M. Sugisakai, K. Yanagi, A. Gall, B. Robert, R.J. Cogdell, and H. Hashimoto, “Large Third-Order Optical Nonlinearity Realized in Symmetric Nonpolar Carotenoids”, submitted to *Phys. Rev. Lett.*
2. D. Kosumi, K. Abe, H. Karasawa, M. Fujiwara H. Hashimoto, and M. Yoshizawa, “Excitation energy dependence of the S₁ relaxation kinetics of all-*trans*-β-carotene explored by the two-photon excitation”, to be submitted.
3. M. Fujiwara, K. Yamauchi, M. Sugisaki, A. Gall, B. Robert, R.J. Cogdell, and H. Hashimoto, “Ultrafast dephasing processes in β-carotene homologues: the dependence of coherence dynamics on the π-conjugation length” *Phys. Rev. B* (2008) in press.
4. K. Nakagawa, S. Suzuki, R. Fujii, A.T. Gardiner, R.J. Cogdell, M. Nango, and H. Hashimoto, “Probing the Effect of the Binding Site on the Electrostatic Behaviour of a Series of Carotenoids Reconstituted into the Light-harvesting 1 Complex from Purple Photosynthetic Bacterium *Rhodospirillum rubrum* Detected by Stark Spectroscopy” *J. Phys. Chem. B* (2008) in press.
5. D. Kosumi, H. Hashimoto, and M. Yoshizawa, ”The S₁ relaxation kinetics of all-*trans*-β-carotene explored by two-photon excitation”, *Carotenoid Science* **12** (2008) in press.
6. K. Nakagawa, A. Mizuno, S. Suzuki, R. Fujii, T. Dewa, A. T. Gardiner, R. J. Cogdell, M. Nango, and H. Hashimoto “Characterization by Stark Spectroscopy of Reconstituted Light-harvesting 1 Complex of Purple Photosynthetic Bacterium *Rhodospirillum rubrum* with the Polypeptides, Bacteriochlorophyll *a*, and Carotenoids” *Carotenoid Science* **12** (2008) in press.