

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、高分解能原子間力顕微鏡装置 (AFM) の性能最適化を貫徹し、最適なカンチレバーの網羅的探索を行い、現状での最適性能を追求した。その結果、マイカ基板上に固定した一枚の人工光合成膜の高分解能 AFM 画像の取得に成功した。超高速コヒーレント分光計測に関しては、溶液中のフリーなカロテノイド色素と LH2 アンテナ色素蛋白複合体に結合したカロテノイド色素の縮退4光波混合信号の測定方法と実験結果を解釈するための数値シミュレーションの方法を確立した。その結果、LH2 複合体に結合したカロテノイドがバクテリオクロロフィルへ高効率エネルギー移動を達成している様相が、分子振動をも時間分解できる程度の超高速な時間スケールで解釈できるようになった。また、超極短光パルスによるコヒーレント分子振動の制御に関する興味深い実験結果を得た。金属基板上への光合成色素蛋白の組織化と光電流特性の評価に関しては、パターンニングを施した金属およびガラス基板上に LH2 複合体を自在配列させた試料調製に成功した。天然及び再構成アンテナ系色素蛋白複合体のフェムト秒吸収・ラマン分光に関しては、レーザー装置を改良し、広い波長範囲での測定が可能となった。アンテナ色素蛋白複合体に結合したカロテノイドの励起エネルギー移動過程に関する実験データが蓄積できた他、新たな励起エネルギー経路の発見 (*Angew. Chem. Int. Ed.*に論文採択) 等の顕著な成果を輩出した。

## §2. 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理学研究科, 教授)

#### ② 研究項目

- ・光合成色素蛋白複合体の超高分解能画像を取得するために原子間力顕微鏡装置のさらなる性能最適化
- ・原子間力顕微鏡と定常顕微分光計測との融合を実現
- ・様々なポリエン共役鎖長を持つカロテノイドを再構築した人工の LH1 アンテナ色素蛋白複合体の調製と, Stark 分光, フェムト秒時間分解吸収分光を用いた分光計測
- ・光合成色素カロテノイド, バクテリオクロロフィルとアンテナ系色素蛋白複合体のコヒーレント分光計測と時間分解レーザー分光計測, データ解析と学術論文投稿
- ・光電変換機能を持つ光合成蛋白質/色素ナノ構造の構築とその機能解析

### (2)「東北大学」グループ

① 研究分担グループ長:吉澤 雅幸 (東北大学理学研究科, 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

### §3. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(4-1)に対応する)

(橋本グループ関連)

#### 1. 高分解能原子間力顕微鏡を用いた色素タンパク複合体配列の局所構造の観察

紅色光合成細菌 *Ble. viridis* から LH1-RC コア複合体を, *Rps. acidophila* から LH2 複合体を単離し, これら色素タンパク複合体を脂質二重層膜に任意の割合で組み込んだ人工光合成膜を構築した。人工光合成膜中の色素タンパク複合体の配列を原子間力顕微鏡を用いて観察したところ, ノンコンタクトモード, 大気中観察において,

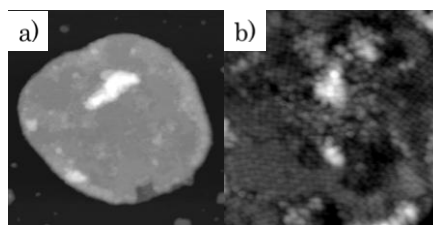


図 1

図 1a のような 1000 nm 程の大きな膜が観察できた。また, 膜内部の高分解画像イメージ(図 1b)より, 色素タンパク複合体がぎっしり詰まり, ところどころ格子をなしていることがわかった。人工光合成膜は, コア複合体と LH2 複合体の比率を変化させたものを作製し, それぞれに関して AFM 観察し, 色素タンパク複合体の配列構造を明らかにした。

#### 2. AFM 測定データの解析および可視化に関するソフトウェア開発

AFM(原子間力顕微鏡)は, 絶縁体表面でも高解像度で表面形状を可視化することができる。しかし, 蛋白質に対しては, それが柔らかく壊れやすいため, 無機結晶の場合のような高解像度は得られない。したがって, AFM による測定結果から蛋白質形状を可視化するためには, 得られた AFM データだけでは不十分で, 既知の蛋白質構造情報と組み合わせる必要がある。このための統合解析ソフトウェアを開発した。このソフトウェアでは, ①AFM の高さ情報を 2 次元画像として表示し, ②高さ情報を 3 次元モデルに変換して可視化し, ③画像処理(LOG フィルタ, フーリエ変換など)により規則性を抽出し, ④Protein Data Bank に

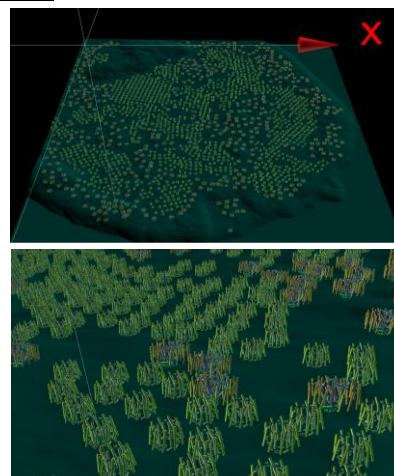


図 2

登録されている立体構造を基にした蛋白質 3 次元モデルを高さ情報に整合するように空間配置し, ⑤得られた 3 次元モデルをアニメーション動画として出力する(図 2 参照), という一連の解析を統合環境で行うことを可能にした。

#### 3. 電場変調吸収分光理論の基礎付け<sup>27)</sup>

電場変調吸収 (EA) 分光は, 電子的構造を実験的に調べるための有用な方法であり, 光合成蛋白を含むさまざまな物質に対して用いられている。EA 分光の解析には, 異なる 2 つの理論が使われている: Liptay 理論と状態和理論である。前者は EA 分光によるス

ペクトルを簡単な関係で巨視的物性量と結びつけるが、後者は同じスペクトルをより微視的な電子的構造と詳細に関係づける。両者の理論は、一見異なるように見え、その関係は明らかになっておらず、しばしば混乱を招いていた。我々は今回、理論的に両者の関係を明らかにすることに成功した。そこでは、光許容励起状態(明状態)と他の光禁制励起状態(暗状態)との間に縮退がない場合には、Liptay 理論と状態和理論は近似的に一致することが示された。縮退がある場合には Liptay 理論は破綻するが、Liptay 理論を拡張することで、この場合にも同じ解析を可能にする新しい表式を得た。さらに、この新しい表式を使えば、縮退した状態間の遷移双極子に関する情報を実験から得ることが可能であることを示した。そのこと具体例として、この表式を用いて、共役鎖長が 9 のβ-カロテン同族体では明状態と暗状態との間の遷移双極子相互作用の大きさが 5 Debye であることを明らかにした。

#### 4. 光合成アンテナ系色素蛋白複合体に結合したカロテノイドのコヒーレント分光計測<sup>1)</sup>

光合成色素と周辺蛋白の相互作用の大きさにより、励起エネルギー失活過程が大きく異なることが予想される。紅色光合成細菌 *Rba. sphaeroides* 2.4.1 光合成膜, LH2 アンテナ色素蛋白複合体, および主成分カロテノイドである spheroidene のサブ 20 フェムト秒 TG 信号測定を行った。コヒーレント分子振動の減衰時間は、溶媒中のそれに比べ、色素蛋白複合体では約 3 割速くなることを見出した。また、理論モデル計算を行ったところ、実験結果をよく再現することも分かり、電子状態と振動状態について総合的な理解をすることができた。得られた結果を学術論文にまとめ公表した。

#### 5. 極超短光パルスを用いたカロテノイドのコヒーレント分子振動の制御<sup>12,13,18)</sup>

代表的な光合成色素であるβ-カロテンの誘導フォトンエコー(SPE)信号に、コヒーレント分子振動の結合モードが顕著に表れるという非常に興味深い現象を見出した。同様の現象は、紅色光合成細菌 *Rba. sphaeroides* 2.4.1 から抽出したスフェロイデンにおいても明瞭に観測されたため、この現象がカロテノイド一般に起こることが明らかになった。この興味深い現象の起源として、(1) 光励起に伴う構造変化, (2) 電子状態間のカップリングに伴う非線形な振電相互作用, の 2 つ

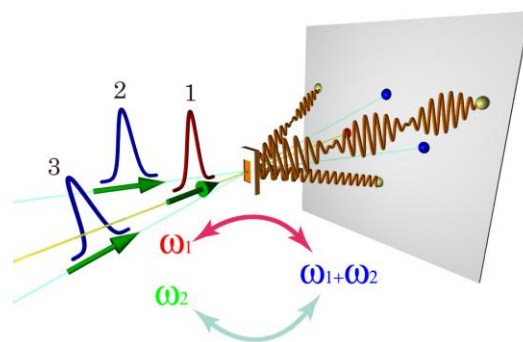


図 3

の可能性が考えられる。そのため、これらのモデルの妥当性を明らかにするために、*Rba. sphaeroides* 2.4.1 の光合成膜を用いて、SPE 信号測定を行った。その結果、光合成膜を用いて測定した SPE 信号においても、結合モードが非常に顕著に現れることが分かった。光合成膜中において、カロテノイドは周辺蛋白質に取り囲まれているために、構造変化を行うための自由度を持つことが殆ど不可能である。そのため、今回観測された現象は、電子状態間のカップリングに起因

するという結論に至った。得られた成果を学術論文にまとめ、*Physical Review Letters* に投稿した。

## 6. $\beta$ -カロテンにおける振動モードのカップリングに関する理論的研究

$\beta$ -カロテンに対する四光波混合分光の実験で興味深い結果が得られた。そこでは、 $\beta$ -カロテンが電子的励起状態にいる時間間隔(いわゆるコヒーレント時間)  $\tau$  を大きくするにつれ、分子振動の和周波や差周波の振動が、 $\tau$  が 0 の場合に比べて非常に強く観測された。この結果は従来の理論モデルでは再現できなかった。我々はこれまでに、実験で観測されたカップリングモードを再現するための新しいモデルを提案してきており、そこでは、いわゆる誘導フォトンエコーの領域で実験を再現することに成功していた。今回、光許容の励起状態  $S_2$  と光禁制の励起状態  $S_X$  との間で Rabi 振動が起こるという描像による新しい計算手法によって、いわゆる虚フォトンエコーの領域においても実験を再現することに成功した。このようにしてこの実験を完全に再現するひとつのモデルを提示することに成功した。

## 7. フェムト秒分光を用いた光合成色素の超高速励起状態ダイナミクスの研究

光合成のアンテナ系は、カロテノイドと(バクテリオ)クロロフィルの2種類の色素分子が重要な役割を果たす。我々が独自に開発した高感度検出分光装置を用いて、紅色光合成細菌におけるアンテナ色素蛋白複合体の励起状態ダイナミクスを詳細にわたり調べた。特に、異なる種における紅色光合成細菌のアンテナ色素蛋白複合体を調べることで、それぞれの種において、エネルギー伝達効率及びエネルギー伝達経路が異なることを明らかにした<sup>2,14,16,17,19)</sup>。

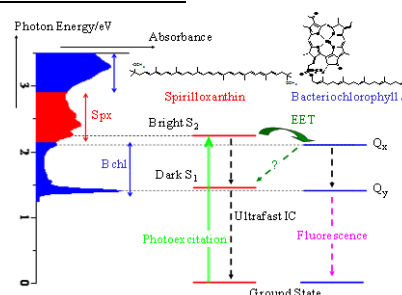


図 4

また、*Rhodospirillum rubrum* S1 由来の光合成コア複合体において、バクテリオクロロフィルからカロテノイドへ一重項間逆励起エネルギー移動が起こっていることを世界で初めて明らかにした(図 4 参照)。この結果は、高等植物で知られている非光化学的励起エネルギー消失(Non-Photochemical Quenching)に類似の光防御機構が光合成細菌の場合にも備わっていることを示唆している。得られた成果は、権威ある学術雑誌である、*Angew. Chem. Int. Ed.* に掲載された<sup>15)</sup>。

## 8. 光電変換機能を持つ光合成蛋白質/色素ナノ構造の構築とその機能解析

光合成細菌から単離精製した光合成蛋白質/色素複合体の LH2 および RC-LH1 をリポソーム膜中に導入し、その後、基板上に化学修飾した脂質二分子膜と膜融合を行い、基板上での脂質二分子膜中へ光合成色素複合体の組織化を行った。興味深いことに、脂質の組成の組み合わせによって、効率の良い光エネルギー移動を示す LH2 および RC-LH1 複合体の自己組織化単分子膜の形成が基板上で認められた。<sup>28,29)</sup>

また、RC と同様に、距離と配向を制御した光電変換機能をもつクロロフィル色素分子の組織化を行うために、光合成蛋白質を模倣した諸種のSH基をもつポリペプチドをデザインして合成し、金電極上でポルフィリン色素分子との蛋白質/色素複合体を形成させた。これらの色素複合体を金電極上に自己組織化して光電流を測定した結果、ポルフィリン分子と電極基板との距離と配向に依存した電流応答が認められ、その組織化の成功を確認した。<sup>9)</sup> 今後、諸種のポリペプチドをデザインして、高効率な光電変換機能をもつポルフィリン色素複合体の電極基板上での組織化を検討する予定である。

(吉澤グループ関連)

#### 1. 波長可変励起光による LH1 複合体中のエネルギー移動効率の評価<sup>22,24,25)</sup>

色素蛋白複合体中のエネルギー移動過程の評価法として、Car S<sub>2</sub>準位とBChl Q<sub>x</sub>準位を波長可変励起光により励起して比較する手法を開発した。この手法では、複合体中と溶液中という環境の異なる状態の動的過程を比較することなくエネルギー移動効率を決定できる利点がある。カロテノイドを再会合によりスフェロイデン(共役長  $n=10$ )とした複合体 LH1(Sph)と、さらに、バクテリオクロロフィルの中心金属を Mg から Zn とした複合体(LH1(ZnSph))の測定を行った。その結果、Car S<sub>2</sub>→BChl Q<sub>x</sub> および Car S<sub>1</sub>→BChl Q<sub>y</sub> の2種類のエネルギー移動がともに LH1(SphZn)で高効率となっていることが明らかにされた。これは、BChl 中の Zn 原子がエネルギー移動効率を高める何らかの役割を果たしていることを示唆している。

#### 2. マルチ励起光による再会合 LH1 複合体の光合成初期過程の制御<sup>23,26)</sup>

試料環境を光より変化させエネルギー移動過程を制御する目的で LH1(Spx), LH1(Sph)のマルチ励起分光を行った。BChl Q<sub>y</sub>状態を Prepump 光で励起した場合には、いずれの場合も Car S<sub>2</sub>信号の減衰が遅くなった。また、LH1(Spx)では、Prepump により Car S<sub>1</sub>信号が減少し Car S\*信号が増加する様子が観測された。これは、BChl Q<sub>y</sub>状態が Car の緩和過程に影響を与えていることを示している。この影響は Car から BChl へのエネルギー移動効率を減少させており、光障害保護作用に相当する効果を与えている。さらに、マルチ励起光による励起状態の振動制御も進めており、カロテノイド溶液での予備実験に成功している。

### 3. 共鳴フェムト秒誘導ラマン分光による励起状態の振動観測

フェムト秒誘導ラマン分光により LH1(Spx)の励起状態における振動状態を観測した。Car S<sub>2</sub>励起後に Car の S<sub>1</sub> および S\*に共鳴したラマン励起光を用いて測定した結果(図 5)では、明らかに異なる振動モードが観測されている。これにより、S\*と S<sub>1</sub>が構造の異なる励起状態であることが明らかにされた。また、S<sub>1</sub>の  $\nu_1$ モード(C=C伸縮)は、振動緩和により時定数 0.34ps で高振動数へシフトしており、BChl へのエネルギー移動効率を高めている hot S<sub>1</sub>の振動が  $\nu_1$ モードであることを示唆している。

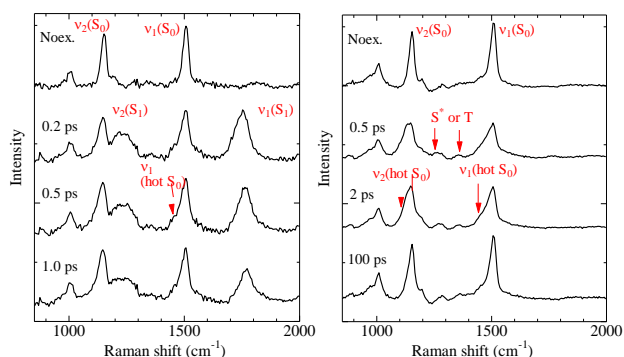


図 5 LH1(Spx)のフェムト秒誘導ラマン信号。  
左: Car S\*共鳴, 右: Car S<sub>1</sub>共鳴

## §4. 成果発表等

### (4-1) 原著論文発表

#### ●論文詳細情報

1. M. Sugisaki, M. Fujiwara, D. Kosumi, R. Fujii, M. Nango, R.J. Cogdell, and H. Hashimoto, "Comparison of transient grating signals from spheroidene in an organic solvent and in pigment-protein complexes from *Rba. sphaeroides* 2.4.1" *Phys. Rev. B* **81**, 245112 (2010). (DOI: 10.1103/PhysRevB.81.245112)
2. D. Kosumi, K. Abe, H. Karasawa, M. Fujiwara, R.J. Cogdell, H. Hashimoto, and M. Yoshizawa, "Ultrafast relaxation kinetics of the dark S<sub>1</sub> state in all-trans-β-carotene explored by one- and two-photon pump-probe spectroscopy", *Chem. Phys.*, **373**, 33-37 (2010). (DOI: 10.1016/j.chemphys.2009.12.013)
3. T. Kusumoto, T. Horibe, T. Kajikawa, S. Hasegawa, T. Iwashita, R.J. Cogdell, R.R. Birge, H.A. Frank, S. Katsumura, and H. Hashimoto, "Stark absorption spectroscopy of peridinin and allene-modified analogues", *Chem. Phys.* **373**, 71-79 (2010). (DOI: 10.1016/j.chemphys.2010.01.018)
4. K. Kanemoto, N. Mizutani, K. Muramatsu, H. Hashimoto, M. Baba, J. Yamauchi, "ESR Investigations on Doped Conjugated Polymers Diluted in a Solid Matrix", *Chem. Phys. Lett.*, **494**, 41-44 (2010). (DOI: 10.1016/j.cplett.2010.05.080)
5. K. Kanemoto, A. Ogata, N. Inoue, T. Kusumoto, H. Hashimoto, I. Akai, and T. Karasawa, "Direct optical probing of negative carriers from an operating [6,6]-phenyl C61 butyric acid methyl ester diode", *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 033307 (2010). (DOI: 10.1063/1.3467007)
6. A. Sumino, T. Takeuchi, M. Kondo, T. Dewa, H. Hashimoto, and M. Nango, "Lipid-Domain-Selective Assembly of Photosynthetic Membrane Protein in Solid-Supported Membranes Green and Technology", *Zero-Carbon Energy Kyoto 2009*, Springer, 123-128 (2010).
7. Y. Takeuchi, H. Li, S. Ito, M. Kondo, S. Ishigure, K. Kuzuya, M. Amano, T. Dewa, H. Hashimoto, and M. Nango, "Light-Induced Transmembrane Electron Transfer Catalyzed by Phospholipid-Linked Zn Chlorophyll Derivatives on Electrodes", *Green and Technology, Zero-Carbon Energy Kyoto 2009*, Springer, 129-134 (2010).
8. S. Ishigure, T. Joke, Y. Takeuchi, K. Kuzuya, T. Mitsui, S. Ito, Y. Kondo, S. Kawabe, M. Kondo, T. Dewa, K. Yamashita, H. Mino, S. Itoh, and M. Nango, "Peroxide Decoloration of CI Acid Orange 7 Catalyzed by Manganese Chlorophyll Derivatives at the Surfaces of Micelles and Lipid Bilayers", *Langmuir* **26**, 7774-7782 (2010). (DOI: 10.1021/la904574m)
9. T. Ochiai, M. Nagata, K. Shimoyama, M. Amano, M. Kondo, T. Dewa, H. Hashimoto, and M. Nango, "Immobilization of Porphyrin Derivatives with a Defined Distance and Orientation onto a Gold Electrode Using Synthetic Light-Harvesting α-Helix Hydrophobic Polypeptides", *Langmuir* **26**, 14419-14422 (2010). (DOI: 10.1021/la102869w)
10. K. Nakagawa, S. Sakai, M. Kondo, T. Dewa, T. Horibe, H. Hashimoto, M. Nango, "Structural Forming of Photosynthetic Polypeptide Supramolecular Complexes and Functional Analysis of Carotenoids in These Complexes" *Kobunshi Ronbunshu*, **67**, 574-583 (2010).
11. N. Kuwamura, R. Kato, K. Kitano, M. Hirotsu, T. Nishioka, H. Hashimoto, and I. Kinoshita, "Carbene-carbanion equilibrium for tris(2-pyridylthio)methanido Fe(II) complexes", *Dalton Trans.* **39**, 9988-9993 (2010). (DOI: 10.1039/C0DT00615G)
12. M. Sugisaki, D. Kosumi, K. Saito, R.J. Cogdell, and H. Hashimoto, "Strong coherent coupling of vibronic oscillations in spheroidene" *Physics Procedia*, **13**, 74-77 (2011).



- (DOI: 10.1016/j.phpro.2011.02.018).
13. M. Sugisaki, D. Kosumi, K. Saito, R.J. Cogdell, and H. Hashimoto, "Control of the coherent vibronic oscillations in carotenoids by ultrashort laser pulses", *Phys. Stat. Solidi (c)*, **8**, 151-154 (2011). (DOI: 10.1002/pssc.201000679).
  14. D. Kosumi, T. Kusumoto, R. Fujii, M. Sugisaki, Y. Iinuma, N. Oka, Y. Takaesu, T. Taira, M. Iha, H. A. Frank, and H. Hashimoto, "Ultrafast S<sub>1</sub> and ICT State Dynamics of a Marine Carotenoid Probed by Femtosecond One- and Two-Photon Pump-Probe Spectroscopy", *J. Lumin.*, **131**, 515-518(2011). (DOI:10.1016/j.jlumin.2010.09.018)
  15. D. Kosumi, S. Maruta, T. Horibe, R. Fujii, M. Sugisaki, R. J. Cogdell, and H. Hashimoto, "A Novel Ultrafast Energy Transfer Pathway in a Purple Bacterial Photosynthetic Core Antenna as Revealed by Femtosecond Time-resolved Spectroscopy", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 1097-1100, (2011). (DOI:10.1002/anie.201003771)
  16. D. Kosumi, S. Maruta, R. Fujii, M. Sugisaki, M. Iha, H.A. Frank, and H. Hashimoto, "Excitation Energy Dependence of the S<sub>1</sub> and ICT State Dynamics in Marine Carotenoid Studied by Femtosecond One- and Two-Photon Pump-Probe Spectroscopy", *Ultrafast Phenomena XVII*(ed. M. Chergui et al., Oxford University Press, Oxford, New York, Auckland, 2011) pp. 526-564.
  17. D. Kosumi, S. Maruta, R. Fujii, K. Kanemoto, M. Sugisaki, H. Hashimoto, "Ultrafast excited state dynamics of monomeric bacteriochlorophyll *a*", *Phys. Stat. Solidi (c)*, **8**, 92-95, (2011). (DOI:10.1002/pssc.201000684)
  18. M. Sugisaki, D. Kosumi, K. Saito, R. Fujii, R. J. Cogdell, and H. Hashimoto, "Strongly coupled vibronic modes investigated by means of four-wave mixing spectroscopy", *Ultrafast Phenomena XVII*, (ed. M. Chergui et al., Oxford University Press, Oxford, New York, Auckland, 2011) pp. 502-506.
  19. S. Maruta, D. Kosumi, T. Horibe, R. Fujii, M. Sugisaki, R.J. Cogdell, and H. Hashimoto, "The Dependence of Excitation Energy Transfer Pathway on Conjugation Length of Carotenoids in Purple Bacterial Photosynthetic Antennae" *Physica Status Solidi (b)*, **248**, 403-407, (2011). (DOI:10.1002/pssb.201000687)
  20. S. Maruta, D. Kosumi, T. Horibe, R. Fujii, M. Sugisaki, R.J. Cogdell, H. Hashimoto, "Unusual enhancement of triplet formation in pigment-protein complexes as revealed by femtosecond pump-probe spectroscopy", *Phys. Procedia*, **13**, 58-61, (2011). (DOI: 10.1016/j.phpro.2011.02.014)
  21. K. Kanemoto, M. Yasui, D. Kosumi, M. Sugisaki, T. Karasawa and H. Hashimoto, "Morphology dependent exciton formation in regioregular poly(3-alkyl)thiophenes" *Physica Status Solidi(c)*, **8**, 88-91 (2011). (DOI: 10.1002/pssc.201000681)
  22. Y. Iwabuchi, K. Abe, R. Nakamura, D. Kosumi, M. Fujiwara, R. Fujii, H. Hashimoto, and M. Yoshizawa, "Ultrafast relaxation kinetics in  $\beta$ -carotene homologs having different methyl side groups", *Carotenoid Science*, in press (2011).
  23. R. Nakamura, K. Nakagawa, K. Abe, H. Hashimoto, M. Nango, and M. Yoshizawa, "Energy Transfer Dynamics in the Reconstituted Light-Harvesting Complex Explored by Multi-Pulse Excitation", *Carotenoid Science*, in press (2011).
  24. T. Yoshioka, Y. Liu, K. Abe, R. Nakamura, R. Fujii, H. Hashimoto, and M. Yoshizawa, "Interactive Energy Transfer between Carotenoid and Bacteriochlorophyll in LH1 Complex from Photosynthetic Bacteria", *Carotenoid Science*, in press (2011).
  25. K. Abe, R. Nakamura, H. Hashimoto, and M. Yoshizawa, "Coherent Control of the Selected Excited State by Two-Color Multipulse Excitation", *Ultrafast Phenomena XVII*(ed. M. Chergui et al., Oxford University Press, Oxford, New York, Auckland, 2011) pp. 793-795.
  26. R. Nakamura, T. Yoshioka, K. Abe, S. Sakai, K. Nakagawa, M. Nango, H. Hashimoto, and M. Yoshizawa, "Energy Flow in the Light Harvesting Complex Manipulated by

- Pre-excitation of the Energy Acceptor”, *Phenomena XVII*(ed. M. Chergui et al., Oxford University Press, Oxford, New York, Auckland, 2011) pp.598-600.
27. K. Saito, M. Sugisaki, R.J. Cogdell and H. Hashimoto, “A comparison of the Liptay theory of electroabsorption spectroscopy with the sum-over-state model and its modification for the degenerate case”, *J. Chem. Phys.*, **134**, 044138 (2011). (DOI: 10.1063/1.3524339)
  28. A. Sumino, T. Takeuchi, M. Kondo, T. Dewa, N. Sasaki, N. Watanabe, T. Morii, H. Hashimoto, and M. Nango, “Reconstitution and AFM Observation of Photosynthetic Membrane Protein Assembly in Planar Lipid Bilayers”, *Surface Science and Nanotechnology*, **9**, 15-20(2011)(ISSN 1348-0391).
  29. A. Sumino, T. Dewa, M. Kondo, T. Morii, H. Hashimoto, A. Gardiner, R. Cogdell, and M. Nango, “Selective Assembly of Photosynthetic Antenna Proteins into a Domain-Structured Lipid Bilayer for the Construction of Artificial Photosynthetic Antenna Systems: Structural Analysis of the Assembly using Surface Plasmon Resonance and Atomic Force Microscopy”, *Langmuir*, **27**, 1092-11099 (2011). (DOI: 10.1021/la103281q)
  30. T. Kusumoto, D. Kosumi, C. Uragami, H. A. Frank, R. R. Birge, R. J. Cogdell, and H. Hashimoto, “Femtosecond Transient Absorption Spectroscopic Study of a 2-Carbonyl-Containing Carotenoid Analogue, 2-(all-trans-Retinylidene)-Indan-1,3-Dione”, *J. Phys. Chem. A*, **115**, 2110-2119 (2011). (DOI: 10.1021/jp111313f)
  31. K. Kanemoto, M. Yasui, T. Higuchi, D. Kosumi, I. Akai, T. Karasawa, and H. Hashimoto, “Spectroscopic investigation of excitons, photocarriers and bias-induced carriers in regioregular poly(3-alkylthiophene).” *Phys. Rev. B*, in press (2011).
  32. R. Nakamura, K. Nakagawa, M. Nango, H. Hashimoto, and M. Yoshizawa, “Dark Excited States of Carotenoids Regulated by Bacteriochlorophyll in Photosynthetic Light Harvesting”, *J. Phys. Chem. B*, **115**, 3233-3239 (2011). (DOI: 10.1021/jp111718k)
  33. D. Kosumi, T. Kusumoto, R. Fujii, M. Sugisaki, Y. Iinuma, N. Oka, Y. Takaesu, T. Taira, M. Iha, H.A. Frank, and H. Hashimoto, “Ultrafast Excited State Dynamics of Fucoxanthin: Excitation Energy Dependent Intramolecular Charge Transfer Dynamics” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, in press (2011). (DOI:10.1039/C0CP02568B)

#### (4-2) 知財出願

##### ① 平成22年度特許出願件数(国内 2件)

1. 特願 2010-204632, 提出日 H22 年 9 月 13 日, 「色素化合物の定量方法」, 橋本秀樹, 溝口律子, 伊波匡彦, 飯沼善朗.
2. 特願 2010-271456, 提出日 H22 年 12 月 6 日, 発明の名称「クロロフィル c および／またはキサントフィルを分離精製する方法」, 橋本秀樹, 溝口律子, 伊波匡彦, 飯沼善朗

##### ② CREST 研究期間累積件数(国内 3件)