

平成 21 年 4 月 6 日現在

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2006～2010

課題番号：18340091

研究課題名（和文） 光合成色素蛋白超分子複合体のコヒーレント制御

研究課題名（英文） Coherent control of photosynthetic pigment-protein complexes

研究代表者

杉崎 満 (SUGISAKI MITSURU)

大阪市立大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：20360042

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：光物性, 超高速分光, 光合成, バイオテクノロジー

## 1. 研究計画の概要

本研究は、これまで申請者が行ってきた研究結果に基づき、光合成研究の分野で見落とされてきた電子系、及び分子系の持つ「コヒーレンス」に着目し、光合成細菌の光合成系において達成されている高効率エネルギーの起源を明らかにし、更にはエネルギー伝達効率を人為的に制御する技術の確立を目指すものである。そのために、以下4つの研究項目を計画段階で設定した。

- (1)  $\beta$ -カロテンホモログ体を測定対象とし、申請者自らが開発したサブ 20 フェムト秒極短光パルスシステムを用い、縮退四光波信号を中心としたコヒーレント信号を観測する。また、カロテノイドが捕獲した光エネルギーの伝達先であるクロロフィルに対しても、コヒーレント光応答を調べる。
- (2) 測定対象を、精密有機合成により作製した天然には存在しない共役鎖長の異なるカロテノイドに拡張し、同様の測定を繰り返し、コヒーレンスとカロテノイドの共役鎖長の関係を明らかにする。
- (3) 光合成細菌から単離精製した LH2、及び LH1-RC コア複合体、さらには光合成膜へと測定対象を段階的に拡張し、カロテノイドが持つ長い位相緩和時間を反映し、バクテリオクロロフィルへコヒーレントにエネルギーが高効率に伝播していく様子を観測する。
- (4) コヒーレント制御の手法により、カロテノイドの特定の分子振動モードのみを選択的に生成し、クロロフィルへのエネルギー伝達効率が人為的に制御可能であることを実証する。

## 2. 研究の進捗状況

H18年度は、アンテナ色素蛋白複合体において緑色領域の光捕集を行うカロテノイドに着目し、そのコヒーレント光学応答を実験、および理論の両面から研究を行った。試料としては、代表的カロテノイドである $\beta$ -カロテンを採用した。励起光源にはサブ 20 フェムト秒非同軸光パラメトリック増幅(NOPA)システムを用い、分子系のコヒーレント信号の観測に成功した。ラマン信号測定の結果を踏まえ、Brownian oscillator modelによりスペクトル密度を求め、そこから、線形吸収スペクトル、誘導フォトンエコー信号、及びトランジェントグレーティング信号を数値計算により求めた。実験と理論計算の一致は非常に良好であった。このことは、カロテノイドでこれまでよく知られた三準位系に二光子準位を加えた四準位系を採用することが、光合成の初期過程を正しく理解する上で大切であることを明らかにした(論文①)。このモデルは、共役鎖長の異なるホモログ体や、異なる種類のカロテノイドにも適用できることがその後の研究で明らかとなり、とくに分子系のコヒーレントの失活過程において、C=C伸縮振動モードが中心的役割をすることを解明した(論文②, ④, ⑤)。

H19年度は、カロテノイドが捕獲した光エネルギーの伝達先であるバクテリオクロロフィルに対しても、コヒーレント光応答信号の検出に成功した。バクテリオクロロフィル分子において、逆過渡回折格子信号が過渡回折格子信号と同程度の強度で見られることが見出された。溶媒効果を取り入れることにより、実験で得られた光学応答を計算により再現できることを示した(論文③)。

さらに、H19年度からH20年度にかけて、 $\beta$ -カロテンのコヒーレント光学応答に強い励起波長依存性があることを見出した。トロント大学ナノテクノロジー研究所との共同研究により、実験で得られた結果は、励起パルス形状を適切に評価することにより上手く再現できることを理論的に示した。また、興味深い点は、測定結果を説明するためには、一重項励起状態間に、新たな中間状態を導入する必要があることを明らかになったことである。これまで、カロテノイドの中間状態に関しては世界中で多くの議論がなされてきたが、明瞭な実験結果として現れた最初の例と言える(論文⑤)。

H20年度に得られた顕著な結果として、 $\beta$ -カロテン、および紅色光合成細菌 *Rba. sphaeroides* 2.4.1 から抽出したスフェロイデンの過渡的なコヒーレント信号(誘導フォトンエコー信号)に、断熱ポテンシャルに大きな非調和性があらわれることを見出したことを挙げるができる。これまでの常識を大きく修正する必要があるため、現在理論的側面を考慮し、慎重に解析を行っている。また今回実験に用いた手法は、光合成系のコヒーレント制御に直接繋がるものであり、現在さらに詳細な実験を行っている。

### 3. 現在までの達成度

②おおむね順調に進展している。

(理由)本研究は4年の期間内で実施することで採択された。研究計画の概要で述べた(1)~(4)は、概ね各年度に行う研究内容を表している。進捗状況で述べたように、H20年度までに研究概要(1)~(3)に述べた内容をほぼ完了することができ、研究成果の発表に至っている。また、研究概要(4)に述べた内容についても、その一部を学会発表するまでに至っている。

### 4. 今後の研究の推進方策

H21年度は最終年度にあたり、研究概要(4)に述べた内容を重点的に執り行う。進捗状況で述べたように、この内容についても既に結果が出始めている。しかし更に詳細なコヒーレントコントロールを行うために、装置の改良をH20年度末から開始している。本研究で用いる励起光源は、申請者自らの手で構築したものであり、さらに新しいアイデアを盛り込んで装置の改良を行うことにより、世界でも類を見ない独創的な研究を展開できると考えている。最近の国際会議や論文を見ると、我々の結果を引用した類似の研究が散見されるようになってきた。このようなグループを引き離すためにも、H21年度は最終年度となるが、裾野を広げる研究ではなく、挑戦的な内容の研究を引き続き行っていきたい。そのために、以下の2点を重点的に行

う予定である。

- (1) カロテノイドとクロロフィルを同時にコヒーレントコントロールする手法を確立する。そのために、パルスの波形整形を行えるように光源の改良を行う。
- (2) コヒーレントコントロールされた状態を正しく評価するために、二次元分光を行う。そのためには(1)で述べた手法の確立が不可欠となる。また、可視域における二次元分光は、まだほとんど報告がなされていないため、当該分野に大きなインパクトを与えることができる。

### 5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

- ① M. Sugisaki, K. Yanagi, R. J. Cogdell, and H. Hashimoto, “Unified explanation for linear and nonlinear optical responses in  $\beta$ -carotene: A sub-20-fs degenerate four-wave mixing spectroscopic study”, *Phys. Rev.* **B75** (2007) 155110/1-11 (査読有)。
- ② M. Sugisaki, M. Fujiwara, K. Yanagi, R. J. Cogdell, and H. Hashimoto, “Four-wave mixing signals from  $\beta$ -carotene and its  $n=15$  homologue”, *Photosynth. Res.*, **95** (2008) 299-308 (査読有)。
- ③ M. Sugisaki, R. Fujii, R. J. Cogdell, and H. Hashimoto, “Linear and nonlinear optical responses in bacteriochlorophyll *a*”, *Photosynth. Res.*, **95** (2008) 309-316 (査読有)。
- ④ M. Fujiwara, K. Yamauchi, M. Sugisaki, A. Gall, B. Robert, R. J. Cogdell, and H. Hashimoto, “Energy dissipation in the ground-state vibrational manifolds of  $\beta$ -carotene homologues: A sub-20-fs time-resolved transient grating spectroscopic study” *Phys. Rev.* **B77** (2008) 205118/1-10 (査読有)。
- ⑤ M. Sugisaki, M. Fujiwara, R. Fujii, K. Nakagawa, M. Nango, R. J. Cogdell, and H. Hashimoto, “Transient grating spectroscopy in photosynthetic purple bacteria *Rhodobacter sphaeroides* 2.4.1”, *J. Limn.*, (印刷中, 査読有)。

[雑誌論文] (計 10 件)

[学会発表] (計 9 件)

[図書] (計 3 件)