

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 27 日現在

機関番号：24403

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011 ～ 2012

課題番号：23654105

研究課題名（和文）光合成アンテナ系を基礎にした新しい光エネルギー捕集・変換スキームの提案

研究課題名（英文）Proposal of novel scheme for photon-energy harvesting and conversion based on the photosynthesis antenna systems

研究代表者

石原 一 (ISHIHARA HAJIME)

大阪府立大学・工学研究科・教授

研究者番号：60273611

研究成果の概要（和文）：光合成系の励起エネルギー移動において環状アンテナ分子複合体 LH2 の幾何学的構造の待つ役割を理論的に研究した。その結果、色素が単純にランダムに配置されている場合に比べ、これらが円環を構成している場合にエネルギー移動効率が增大することを示し、その機構を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：We have theoretically studied a role of the geometric structure of a ring-shaped antenna complex LH2 for the excitation energy transfer (EET) in photosynthesis. As a result, we have clarified that the randomly arranged ring-unit systems exhibit much higher EET efficiency than that of the randomly arranged single-unit systems. Underlying physics has also been revealed.

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

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

1. 研究開始当初の背景

エネルギー捕集の高効率化を実現するナノシステムは、太陽光を高品質エネルギーに変換するための将来技術の核になり得る。光合成を担うアンテナ系色素分子複合体の高効率な励起エネルギー移動（Excitation Energy Transfer: EET）の機構は、特に紅色光合成細菌中アンテナ分子の立体構造解明をきっかけにその研究が盛んになっている。また、最近では金属ナノギャップ等の局在プラズモンによる高効率分子励起の研究も注目され出した。本課題採択以前に申請者等は、1) 光合成アンテナ円環状分子 LH2 集合体上での EET を研究する過程で、同じ合計色素数の場合でも、単一色素が単にランダムに集合する場合に比べ、配置のランダム製を許しつつも色素分子が円環集合体を構成する場合の方が、数 10 nm の EET で 3 桁程度効率が低いことを見だしていた。また一方

で、アンテナと吸収体の結合条件を幾何学パラメーターにより制御することで、通常、高効率エネルギー捕集とトレードオフになるアンテナでの散逸、吸収、消光などが極端に抑えられ、超低散逸エネルギー捕集が可能になる「エネルギー透過」の現象も明らかになっていた。これらの結果は、エネルギーキャリアの単位構造とその配置における幾何学的構造の制御が、エネルギー捕集効率の劇的な向上に結びつく可能性を示唆しており、これを明らかにするために本課題を提案した。

2. 研究の目的

本課題では、次のことを目的とした。すなわち、1) 光合成アンテナ系の幾何学的特性が、如何にして光エネルギー捕集効率や輸送効率を圧倒的に高くしているかを解明し、現状の量子ドットやプラズモンアシスト型の系に比べ有利なる可能性を明らかにする。さら

に、2) 工学的応用として、a) 超高効率光触媒反応、b) アンテナ・分子 (ドット) 集合系による異常発光現象 (超蛍光等) 等に結びつく新奇なエネルギー変換ナノシステムの提案を行う。

3. 研究の方法

本研究においては、まず紅色細菌における光合成アンテナ系のエネルギー移動における計算では、LH2 のユニットとなるバクテリオクロフィル (BChl) を点双極子と近似し、これを単体、或いは円環 (B850ring) として多数配置するモデルを採用した。さらにこれらユニット間の双極子相互作用を全ての対に対して取り入れた。この系に対してユニット毎に緩和を導入したマルコフ型の量子マスター方程式と Maxwell 方程式を連立させることにより、外部光入射後の全てのユニットにおけるポピュレーションを計算することでエネルギー移動効率を見積もった。

一方、金属ナノギャップにおける局在プラズモンと分子結合系における光捕捉確率の計算においては、金属構造を含む空間を微細なセルに分割して Maxwell 方程式を離散化する離散双極子近似方を用い、分子を、その一つのセルに対してローレンティアン型の感受率を与えることによって扱った。また、これとは別に金属構造による光アンテナと分子の結合系を結合二準位系モデルとして計算することで系の非線形応答を求め、前述、離散双極子近似による結果とそうフォ的な知見を得た。

4. 研究成果

まず光合成アンテナ系の高効率なエネルギー移動における円環であることの役割が以下のように明らかになった。

一般的に単位キャリアの分布にランダム性を含む系では、1) 配向のランダム性、2) 配置のランダム性が EET を阻害し、B850ring の特徴的な円環構造はそれを巧妙に解消する効果があることを見出した。具体的には以下のことが明らかになっている。1) 色素単体がばらまかれている Single-unit system では、色素が異方的であるため、EET に不都合な色素ペアの存在が EET を抑制する。一方、色素が B850ring を形成してばらまかれている Ring-unit system では、仮想双極子は等方的であるため、異方性に起因する disorder shielding を受けない。2) 配置にランダム性がある場合、系にはキャリア密度の低い隙間が生じ、EET を阻害する。Single-unit system では、色素単体の占有面積が小さいので、このような隙間を埋めるには多くの色素が必要である。一方、Ring-unit system では、

円環の大きい占有面積により、Single-unit system より少ない色素数で隙間が埋められる。色素の数は生体系における資源であるので、単位キャリアの占有面積を大きくすることは、省資源で高い EET 効率を達成する有効な戦略であると考えられる。進化の過程で得られてきた生体システムの幾何学的構造には重要な意味が隠されていることが多いが、この結果は B850ring の円環構造が、高効率な EET や省資源化という光合成生物のアンテナ系がとるべき戦略に合致するものであることを導きだした。

さらに色素の遷移エネルギーに静的不規則性がある場合や、より短い位相緩和時間を仮定した場合でも上記の議論が成り立つかについて調べた。その結果、これらの場合では、Ring-unit system と Single-unit system の EET 効率の差は小さくなるが、依然として Ring-unit system の優位性は存在し、また、その原因についても同様なシナリオが描けることを確かめている。また異なる ring size をもつ円環型分子集合系の EET キャリアとしての特徴も調べた。最近、標準的な 18 個を超える色素から構成される円環型色素集合体もち、従来知られていたものより大きな ring size を有する LH2 が発見されている。これら実際に発見されている 2 種類の ring size (色素数: 18, 28) と 1 種類の仮想的な ring size (色素数: 10) をもつ 3 種類の円環型分子集合系を単位とする系における EET 効率を比較した結果、大きな ring size を構成することが、色素を節約しつつ、高い EET 効率を実現することに有利にはたらく可能性があることを見出している。また、大きな ring size をもつ ring 間でのエネルギー移動では、光学禁制準位の寄与が、小さな ring size のときより大きい可能性があることを見出している。

一方、本課題では金属アンテナと分子を量子力学的に結合させた系における光エネルギー捕集の性質と効率を評価し、赤外光により可視光域に発光帯を持つ分子を高効率に反転分布励起できる可能性を理論的に明らかにした。この成果はナノシステムにより太陽光などのインコヒーレント赤外光を可視光域でコヒーレント光に変換する技術の基礎を作ることに結びつく。具体的には金属アンテナ - 吸収体 (分子・量子ドット) 結合系において、実際に超蛍光等のコヒーレント光を発生させる反転分布を実現する、実験実施可能なパラメータを明らかにし、また、その予想に基づくコヒーレント光発生性能が有意なものであることを理論的に示すことを目的に以下の研究項目に取り組んだ。

1. 研究代表者が提案したエネルギー透過現象により散逸・散乱損失を押さえ、十分な量

子効率でエネルギー捕集できる具体的ナノシステムの設計・提案。

2. 赤外光で可視領域に発光帯のある分子の反転分布を作る系を構成する実際の物質パラメーターの抽出。

3. 上の条件で作られる反転分布が超蛍光等、コヒーレント光発生に繋がる試料の空間配置を明らかにすること。

4. 実際の試料を想定して性能予測し、実験を提案。

上記目的のため本研究ではリアルな物質構造とパラメーターを用いた線形応答解析を離散双極子近似法により行った。さらに、これによって抽出した物質パラメーターを結合振動子モデルに用いて非線形応答解析を行い、次の成果を得た。

[1] エネルギー透過により散逸・散乱損失を押さえ、十分な量子効率でエネルギー捕集できる具体的ナノシステムの構造例を明らかにした。

[2] クロフィルなど通常3準位系と見なせる色素を吸収体とすることで、有意に反転分布を起こせることが分かり、またその性能数値例が明らかになった。

[3] 上記反転分布系が超蛍光を起こす配列構造の例を示すことが出来た。

[4] 以上の知見を基に、実行可能な実験の提案を行った。

さらにこれら以外に (1)エネルギー透過が単一光子波束でも可能であること、(2)和周波発生的な上方変換がエネルギー透過現象で著しく増強することなど、非常に興味深い現象が見つかっている。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 11 件)

1. T. Kudo and H. Ishihara, Two-color laser manipulation of single organic molecules based on nonlinear optical response, *European Physical Journal B*, 有, 86, 2013, 98
2. T. Shoji, M. Shibata, N. Kitamura, F. Nagasawa, M. Takase, K. Murakoshi, A. Nobuhiro, Y. Mizumoto, H. Ishihara and Y. Tsuboi, Reversible photoinduced formation and manipulation of a two-dimensional closely packed assembly of polystyrene nanospheres on a metallic nanostructure, *The Journal of Physical Chemistry C*, 有, 117, 2013, 2500-2506
3. T. Shoji, Y. Mizumoto, H. Ishihara, N. Kitamura, M. Takase, K. Murakoshi and Y. Tsuboi, Plasmon-based optical trapping of polymer nano-spheres as explored by confocal fluorescence microspectroscopy: A possible mechanism of a resonant excitation effect, *Japanese Journal of Applied Physics*, 有, 51, 2012, 92001
4. M. Toshimitsu, Y. Matsumura, T. Shoji, N. Kitamura, M. Takase, K. Murakoshi, H. Yamauchi, S. Ito, H. Miyasaka, A. Nobuhiro, Y. Mizumoto, H. Ishihara and Y. Tsuboi, Metallic-nanostructure-enhanced optical trapping of flexible polymer chains in aqueous solution as revealed by confocal fluorescence microspectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry C*, 有, 116, 2012, 14610-14618
5. T. Kudo and H. Ishihara, Proposed nonlinear resonance laser technique for manipulating nanoparticles, *Physical Review Letters*, 有, 109, 2012, 78402
6. G. Tei, M. Nakatani and H. Ishihara, The relation of efficiency of excitation energy transfer and ring size of ring-shaped light harvesting complex, *International Journal of Hydrogen Energy*, 有, 37, 2012, 8875-8877
7. 石原一, 局在プラズモンと分子結合系の物理, *応用物理*, 有, 80, 2011, 779-784
8. T. Torimoto, H. Horibe, T. Kameyama, K. Okazaki, S. Ikeda, M. Matsumura, A. Ishikawa and H. Ishihara, Plasmon-Enhanced Photocatalytic Activity of Cadmium Sulfide Nanoparticle Immobilized on Silica-Coated Gold Particles, *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 有, 2, 2011, 2057-2062
9. H. Ishihara, A. Nobuhiro, M. Nakatani and Y. Mizumoto, Anomalous optical response of metal-molecule coupled system, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 有, 211, 2011, 148-153
10. G. Tei, M. Nakatani and H. Ishihara, The function of geometrical structure of B850 ring in bacterial photosynthetic antenna systems, *physica status solidi B*, 有, 248, 2011, 399-402
11. M. Nakatani, G. Tei and H. Ishihara, Mechanism of excitation energy transfer between ring-shaped aggregates of pigments, *physica status solidi B*, 有, 248, 2011, 448-451

〔学会発表〕(計 26 件)

1. 工藤哲弘、石原一、非線形光学応答に基づいた単一分子の2色光マニピュレーション, 第60回応用物理学関係連合講演会, 2013年03月27日, 神奈川大学(神奈川)
2. 畑遼介、余越伸彦、安食博志、石原一、結合モード周波数で外部駆動された共振器中二準位系の発光特性, 日本物理学会・2013年春季大会, 2013年03月29日, 広島大学(広島)
3. 石原一、物質共鳴とデザインされた光場で拓く次世代光マニピュレーション - レーザーピンセットを超えて - Optical manipulation in next generation pioneered by matter resonance and designed light - beyond conventional laser tweezers -, 第60回応用物理学関係連合講演会 シンポジウム講演会(招待講演), 2013年03月27日, 神奈川工科大学(神奈川)
4. 石原一、アンテナ-分子複合励起による光エネルギーマニピュレーション, 日本化学会第93春季年会(2013) 特別企画講演「複合励起が拓く高度光子利用分子プロセス」(招待講演), 2013年03月22日, 立命館大学(滋賀)
5. 大園勝也、延広篤志、工藤哲弘、水本義彦、石原一、金属ギャップ構造でのナノ粒子捕捉シミュレーションに向けた輻射力の空間分布計算, 第23回光物性研究会, 2012年12月07日, 大阪市立大学(大阪)
6. 大園勝也、延広篤志、工藤哲弘、水本義彦、石原一、金属ギャップ構造による輻射力を用いたナノ粒子捕捉の経路予測, 日本物理学会・2012年秋季大会, 2012年09月18日, 横浜国立大学(神奈川)
7. 工藤哲弘、石原一、共鳴光ピンセットにおける分子の運動シミュレーション, 日本物理学会・2012年秋季大会, 2012年09月18日, 横浜国立大学(神奈川)
8. T. Kudo and H. Ishihara, New types of laser manipulation utilizing nonlinear optical response, The 10th International Conference on Excitonic Processes in Condensed Matter, Nanostructured and Molecular Materials (EXCON' 12), 2012年07月05日, Groningen, the Netherlands
9. H. Ishihara, Linear and nonlinear optical responses of antenna-molecule coupled system, The 10th International Conference on Excitonic Processes in Condensed Matter, Nanostructured and Molecular Materials (EXCON' 12) (招待講演), 2012年07月03日, Groningen, the Netherlands
10. H. Ishihara, Novel scheme of photon energy conversion in antenna - molecule coupled system, -Yamada Conference LXVI- International Conference on the Nanostructure-Enhanced Photo-Energy Conversion (招待講演), 2012年06月03日, 日本科学未来館(Tokyo)
11. H. Ishihara, Challenge for resonant optical manipulation of nanostructures, Laser Bio/Nano Science Seminar (招待講演), 2012年04月06日, 台湾国立交通大学(台湾)
12. 逢坂良樹、余越伸彦、中谷正俊、石原一、ダイヤモンド型4準位系における2光子上方変換のアンテナ増強, 日本物理学会・2012年春季大会, 2012年03月24日, 関西学院大学西宮上ヶ原キャンパス(兵庫)
13. 石原一, Microscopic energy manipulation through quantum coupling between antenna and molecules, 理研メタマテリアルシンポジウム2011(招待講演), 2012年01月27日, 理化学研究所和光キャンパス研究交流棟W319(埼玉)
14. 矢野嵩格、中谷正俊、石原一、アンテナと二準位系の結合におけるエネルギー透過の全量子論, 第22回光物性研究会, 2011年12月09日, 熊本大学(熊本)
15. 逢坂良樹、余越伸彦、中谷正俊、石原一、光アンテナ-量子ドット結合系における2光子非線形過程の理論的解析, 第22回光物性研究会, 2011年12月09日, 熊本大学(熊本)
16. 逢坂良樹、余越伸彦、中谷正俊、石原一、光アンテナを利用した量子もつれ光子対のアップコンバージョンの理論的解析, 日本物理学会・2011年秋季大会, 2011年09月24日, 富山大学(富山)
17. 矢野嵩格、中谷正俊、石原一、アンテナ系と二準位系の結合によるエネルギー透過の全量子論, 日本物理学会・2011年秋季大会, 2011年09月23日, 富山大学(富山)
18. 鄭豪、中谷正俊、石原一、光合成アンテナ系をヒントにした人工光アンテナの提案, 日本物理学会・2011年秋季大会, 2011年09月24日, 富山大学(富山)
19. 中谷正俊、石原一、アンテナ系とのコヒレレント結合による二準位系の反転分布, 日本物理学会・2011年秋季大会, 2011年09月24日, 富山大学(富山)
20. G. Tei, M. Nakatani and H. Ishihara, An efficient light-harvesting system to excite optically - forbidden states of molecular, The 7th Congress of the International Society for Theoretical

- Chemical Physics, 2011年09月03日,
早稲田大学(東京)
21. Y. Osaka, N. Yokoshi, M. Nakatani and
H. Ishihara, Up-conversion dynamics of
entangled-photons with an optical
antenna, The 6th International School
and Conference on Spintronics
and Quantum Information Technology,
2011年08月05日, 福島県立産業交流会
館(島根)
22. G. Tei, M. Nakatani and H. Ishihara,
The relations between the efficiency of
excitation energy transfer and ring
size of ring-shaped light harvesting
complex, the International Meeting
"Photosynthesis Research for
Sustainability - 2011", 2011年07月25
日, Baku, Azerbaijan
23. T. Yano, M. Nakatani and H. Ishihara,
Full-quantum analysis of energy
transparency on an antenna-
molecule coupled system, 1ST
Korea-Japan Metamaterials Forum
2011, 2011年07月08日, ソウル 韓国
24. A. Nobuhiro, Y. Mizumoto, M. Nakatani
and H. Ishihara, Anomalous
energy-gathering by manipulating the
coupling of molecular system and
nanoscale antennas, The 5th
International Conference on Surface
Plasmon Photonics, 2011年05月17日,
釜山 韓国
25. H. Ishihara, M. Nakatani, A. Nobuhiro
and Y. Mizumoto, Unconventional optical
properties of an antenna-molecule
coupled system, 1st Korea-Japan
Metamaterials Forum 2011 (招待講演),
2011年07月08日, ソウル 韓国
26. 石原一, 局在光電場による非従来型単分
子光学応答, 第1回プラズモン化学シン
ポジウム(招待講演), 2011年06月01
日、東京

[図書] (計 1件)

著者名: 石原一
出版社: 近接場相互作用による分子励起制御
書名: レーザー学会誌「レーザー研究」Vol.
41, No. 3
総ページ数: 160-165
発行年: 2013年

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石原 一 (ISHIHARA HAJIME)
大阪府立大学・工学研究科・教授
研究者番号: 60273611

(2) 研究分担者
()

研究者番号:

(3) 連携研究者
()

研究者番号: