

## サブ 10 フェムト秒光パルスによる光合成アンテナにおける エネルギー伝達機構解明

(<sup>1</sup>大阪市大・複合先端研、<sup>2</sup>大阪市大・理、<sup>3</sup>グラスゴー大) 小澄大輔<sup>1</sup>、堀部智子<sup>1</sup>、  
杉崎満<sup>2</sup>、Richard J. Cogdell<sup>3</sup>、橋本秀樹<sup>1,2</sup>

### Energy transfer dynamics in photosynthetic antenna using sub-10 fs pulses

(<sup>1</sup>OCARINA, <sup>2</sup>Graduate School of Science, Osaka City Univ., <sup>3</sup>Univ. of Glasgow)  
Daisuke Kosumi<sup>1</sup>, Tomoko Horibe<sup>1</sup>, Mitsuru Sugisaki<sup>2</sup>, Richard J. Cogdell<sup>3</sup>,  
and Hideki Hashimoto<sup>1,2</sup>

【序論】 植物、藻類、細菌類の光合成では、アンテナ系が光を吸収し、そのエネルギーを反応中心で電気化学エネルギーに変換する。反応中心における機能・構造は、植物、藻類、細菌類等にかかわらず保存しているのに対し、アンテナ系は生息環境に依存し多様性に富んでいる<sup>1</sup>。例えば紅色光合成細菌の周辺アンテナ LH2 は、光合成色素の一種であるバクテリオクロロフィル *a* (Bchl *a*)分子がたんぱく質により自己会合し、2つのリング会合体 (B800, B850)を形成している (図 1(A))。この2つのリング会合体はそれぞれ異なる吸収帯を持ち (図 1(B))、エネルギー的に高い状態にある B800 を励起すると B850 への励起エネルギー移動が、1 ps 程度の時間スケールで起こることが知られている<sup>2</sup>。この LH2 における超高速エネルギー伝達は、理論的にも盛んに研究されているものの、どのような機構で記述できるかは未解決の問題となっている。一方、近年光合成系エネルギー伝達において、光励起により生じる色素分子間コヒーレンスがエネルギー伝達時間と同程度持続することが報告されているため、その役割が注目されている<sup>3</sup>。また、LH2 におけるエネルギー伝達は、B800-B850 間に働く電気双極子相互作用が  $30 \text{ cm}^{-1}$ 程度と非常に弱いため、弱結合下でのインコヒーレント過程であると考えられていたが<sup>2</sup>、最近 LH2 における2つのリング間のコヒーレンスが常温下で数百 fs 程度持続することが報告されている<sup>4,5</sup>。本研究では、LH2 における B800-B850 間のコヒーレンス過程を解明するため、極超短光パルスを用いた時間分解四光波混合分光を行った。

【実験】 LH2 は、紅色光合成細菌 *Rhodobacter sphaeroides* 2.4.1 から単離・精製を行った後、界面活性剤を混入した 20mM tris HCL バッファーに分散させた。四光波混合

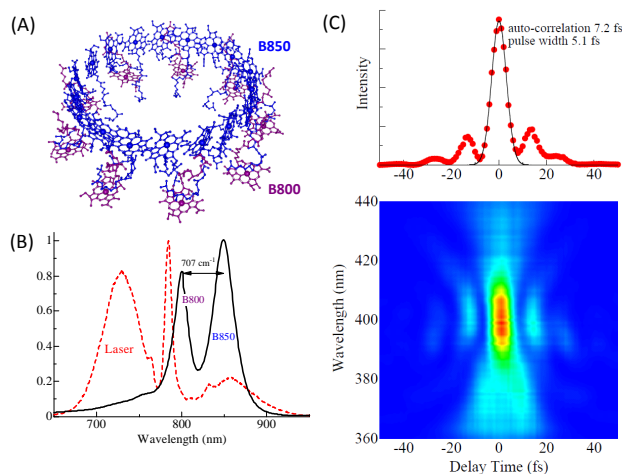


図 1: (A) 紅色細菌由来光合成アンテナ LH2 の色素配列。  
(B) LH2 の吸収スペクトル及びレーザーのスペクトル。  
(C) FROG 法によるパルス評価結果。

分光では、縮退光を用いたボックスカー配置による過渡回折測定を行った。光源は、チタンサファイア再生増幅器 (Legend-Elite USP, 30 fs, 4.5 W, 5 kHz)からの出力光を Ne ガスが充填された光路長 1.0 m の中空糸ファイバー中を伝搬させることで、スペクトルの広帯域化を行った (図 1(B))。ファイバーから出力された光パルスは、負分散を持ったブロードバンドチャープミラーにより分散補償を行った。図 1(C)に、Frequency-resolved optical gating (FROG)法による光パルスの自己相関を示す。スペクトル幅

から予測されるフーリエ変換限界パルス幅 4.8 fs に対し、5.1 fs の光パルスが得られた。試料からの過渡回折信号は、分光器を通した後、CCD を用いてマルチチャンネル検出を行った。

【結果と考察】 図 2(A)に、異なる 2 つの波長で観測した LH2 による過渡回折信号の遅延時間依存性を示す。過渡回折信号では、励起状態の分布生成を伴わないコヒーレント信号が時間原点付近に現れ、その後信号が指数関数的に減少する様子が観測された。また、比較的早い遅延時間領域 (<500 fs)では、実時間コヒーレント振動が観測された。このコヒーレント振動成分を明確にするため、ゆっくりと変化する成分を差し引いた時間波形を図 2(A)の内挿図に示す。主として観測されたコヒーレント振動は、~30 fs 程度の振動周期を持ち、超高速減衰を示した。図 2(B)に、過渡回折信号に観測されたコヒーレント振動成分の高速フーリエ変換 (FFT) スペクトルを示す。2 つの観測波長において、100~2500  $\text{cm}^{-1}$  の領域に 3 つのブロードなモードが観測された。これらのモードのスペクトル解析から、3 つの振動モードの減衰時間が 100 fs 以下であり、異なる時定数を持つことが明らかになった。これまで報告されている LH2 の定常ラマンスペクトルとの比較及び、30 fs パルスを用いた B800 又は B850 帯への選択励起による過渡回折信号測定の結果から、図 2(B)で観測されたブロードな振動モードが、Bchl *a* 分子に起因する基底状態及び励起状態の振動モードではなく、B800-B850

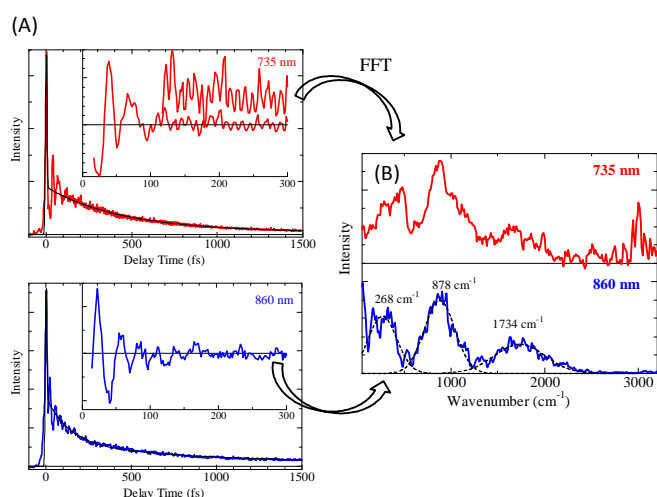


図 1: (A) LH2 における過渡回折信号の時間依存性。(B) 過渡回折信号に観測されたコヒーレント振動の FFT スペクトル。

間に作用する電子状態由来の量子ビートであると帰属される。

また、B850 では Bchl *a* 分子間に比較的強い双極子相互作用 (~300  $\text{cm}^{-1}$ )が働くため、その電子励起状態は励起子的に振舞い<sup>6</sup>、励起子サブバンド ( $k=0, \pm 1, \dots, \pm 8, 9$ ) を形成することが理論的に予測されている<sup>7</sup>。このサブバンドは、2500  $\text{cm}^{-1}$  程度の帯域に及ぶことから、本研究で観測された 3 つの量子ビートモードは、B800 と B850 の励起子サブバンドとの多準位的なコヒーレンスであると考えられる。

【まとめ】 本研究から、紅色細菌由来光合成アンテナ LH2 における電子状態に起因する量子ビートが観測された。その結果、B800-B850 間のコヒーレンスが多準位間で生成され、200 fs 程度持続することが明らかになった。

1. T. Polívka and H. A. Frank, *Acc. Chem. Res.* **43**, 1125 (2010).
2. V. Sundström, T. Pullerits and R. van Grondelle, *J. Phys. Chem. B* **103**, 2327 (1999).
3. G. S. Engel, T. R. Calhoun, E. L. Read, T. K. Ahn, T. Mancal, Y. C. Cheng, R. E. Blankenship and G. R. Fleming, *Nature* **446**, 782 (2007).
4. E. Harel and G. S. Engel, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **109**, 706 (2012).
5. R. Hildner, D. Brinks, J. B. Nieder, R. J. Cogdell and N. F. van Hulst, *Science* **340**, 1448 (2013).
6. A. M. van Oijen, M. Ketelaars, J. Kohler, T. J. Aartsma and J. Schmidt, *Science* **285**, 400 (1999).
7. H. Sumi, *J. Lumin.* **87-9**, 71 (2000).