

2017年度 博士研究員研究成果報告書

氏名 (所属研究室) 浦上千藍紗 (理工学部橋本研究室)

研究課題

新規コヒーレント光源の構築とそれを用いた人工光合成アンテナのコヒーレント分光計測

研究期間 2017年9月1日～2018年3月31日

研究成果概要

地球上に豊富に降り注いでいる太陽光エネルギーをもっとも効率良く利用しているバイオデバイスのひとつとして光合成器官があげられる。その高いエネルギー伝達・変換効率を実現する、自然界のもつ構造・機能の叡智を解明することによって、人工的に太陽光エネルギーを高効率に利用できるデバイス開発につなげようと、近年様々な研究がなされている。

本研究においては、紅色細菌由来の光捕集タンパク質を基礎とした革新的プラットフォームを開発し、これを用いて、光合成色素のカロテノイドクロフィル間の励起エネルギー移動の実時間計測・コヒーレント分光計測を行うことにより、高効率人工光合成光捕集アンテナ系を創製するための鍵を握る、分子内電化移動(ICT)励起状態の発現機構および、電子・振動構造を解明することを目的として取り組んでいる。

高いエネルギー変換効率をもつ光合成器官の中でも、特に褐藻類は極性カロテノイドにより ICT 励起状態が発現し、高いエネルギー伝達効率を実現している。この ICT 状態をうまくマネージすることこそが超高効率アンテナの創出の鍵を握っているとして、紅色細菌に褐藻類由来の極性カロテノイド、フコキサンチンを導入した人工光合成アンテナの創製に橋本研究室は着手・成功しており、そのエネルギー変換効率についても研究を進めている。私は更なる機能解明のために必要な、可視二次元分光計測システムおよび、サブ 20 フェムト秒ポンプ縮退四波混合分光計測システムの構築を行う。どちらのシステムについても橋本研究室が現有しているサブ 20 フェムト秒非同軸光パラメトリック増幅器を用いて構築する。これらのシステム性能評価には橋本教授が通常のフェムト秒ポンプ・プローブ分光計測の経験を持つ、オキナワモズク由来のフコキサンチンおよびフコキサンチンクロフィル *a/c* 色素タンパク質複合体を用いて行う。前者のシステムにおいてはフコキサンチンの S_1 状態と ICT 状態の区別およびカップリング度合いを二次元マップの非対角信号を用いて検証し、後者のシステムでの計測においては S_1 および ICT 状態の分子振動に関する情報を得る。

半年間本研究に対して精力的に取り組んできたが、半年間で行えたことはサブ 20 フェムト秒ポンプ縮退四波混合分光計測システム(以後本システムと記述する)の構築である。本システムは橋本研究室の独自の測定系であるが、構築してからの数年経っているためいくつかの不具合が発生していた。一つ目はパルスレーザーからの位置取りである。システムの配置が、パルスレーザーからの距離が遠かった(約 3m)ため、レーザー光の光軸が安定せず毎回大きな調整をする必要が生じていた。このことは継続利用するにあたって非常に無駄な調整と言わざるを得ない。従ってまず光学定盤上の位置取りの変更を行った。この変更を行うことは光学系の全般的なやり直しを意味するが、将来的なこのシステムの有用性を考えて実行し、装置全体の光軸の調整を行った。二つ目は非同軸パラメトリック増幅器(NOPA)の内部光学系のオーバーフローである。本システムはパラメトリック増幅器(OPA)、NOPA とポンプ縮退四波混合(Pump-DFWM)の三つの部分から構成されており、NOPA ではレーザー光の波長変換を行う。NOPA では二つ

の非線形光学結晶を用いて波長変換を行っているのだが、この二つとも経年劣化が進んでおり、波長の変換効率が非常に落ちていた。そのため、結晶の新規購入を行うこととした。その際に多くの結晶と光学系に関する知識の充足を行った。前述の二つの改変のため、本システムのもう一つの構成要素、Pump-DFWMの光軸調整が必要となった。この系は導入するレーザー光は1つであるが、この光を3つに分けてサンプルに導入する測定系であり、3つの光を同時に調整する必要があるため、調整は難解であった。同時に系の構成についての深い理解が必要であったので、こちらについても知識の充足を行った。これらの改変を経て、現在はOPAからの4つ目の光のポンプ光の導入とパルス圧縮を行っている最中であり、この点は2か月ほどでできる予定である。その点まで到達することができれば、サブ20フェムト秒ポンプ縮退四波混合分光計測システムは測定が可能な系になる。

前述のシステムの構築と並行して、新規インコヒーレント光源の構築のための光子相関測定装置の構築を行った。本研究において新規インコヒーレント光源は疑似太陽光のことを指す。当研究室において実験に通常用いているレーザー光はコヒーレントな光であり、空間的にも時間的にも光子が一定の距離、時間で発生している。しかしながら、太陽光は光子同士に相関があり、均一のタイミングでは飛来していない。このことが光合成器官の機能においてどのように作用するのか、高効率なエネルギー変換効率に影響しているのかといったことを研究するために疑似太陽光の創生が必要となる。創生した疑似太陽光の評価に光子相関測定装置を用いる。

本装置も現在構築の最中であり、こちらあと2か月程度で完成する予定である。完成後は性能評価として、レーザー光の光子相関測定を行う。その後現在新規インコヒーレント光として有力と我々が予測する色素レーザー光の二次の光子相関を測定する予定にしている。

本研究課題を達成することはできなかったが、幸いにも次年度も引き続き本研究を行うことができるので、2つのシステムの完成に向けて鋭意尽力していき、次年度中には2次元マップの測定まで達成したいと考えている。

[論文]

1. Understanding/Unraveling Carotenoid Excited Singlet States, Hashimoto Hideki, Uragami Chiasa, Yukihiro Nao, Gardiner Alastair, Cogdell Richard, Journal of Royal Society Interface, *in press*.
2. Unified Analysis of Optical Absorption Spectra of Carotenoids Based on a Stochastic Model, Chiasa Uragami, Keisuke Saito, Masayuki Yoshizawa, Péter Molnár Hideki Hashimoto, Archives of Biochemistry and Biophysics, submitted.
3. Study of Carotenoid-Solvent Interaction by Simulating the Optical Absorption Spectra, Chiasa Uragami, Keisuke Saito, Péter Molnár, Hideki Hashimoto, Carotenoid Science, *in press*.

[ポスター発表]

周辺環境に依存して構造変化したフィコビリタンパク質の Fluorescence Line Narrowing (FLN) 測定, 浦上千藍紗, Ravi Raghavbhai Sonani, Manuel J. Llansola-Portoles, Andrew A. Pascal, Datta Madamwar, Bruno Robert, 光合成分子機構の学理解明と時空間制御による革新的光—物質変換系の創製 第1回公開シンポジウム、1月16日、東京工業大学 大岡山キャンパス