

## 研究課題別事後評価結果

1. 研究課題名：光合成初期反応のナノ空間光機能制御

2. 研究代表者名及び主たる研究参加者名(研究機関名・職名は研究参加期間終了時点):

研究代表者

橋本 秀樹(大阪市立大学・複合先端研究機構 教授)

主たる共同研究者

南後 守(名古屋工業大学大学院工学研究科 教授)(~平成 22 年 3 月)

吉澤 雅幸(東北大学大学院理学研究科 教授)

3. 研究実施概要

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った。そして、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。以下の①~⑤に関しては研究代表者グループ(橋本・南後)で、⑥に関しては東北大学グループ(吉澤)との共同で行った。

①光合成色素やアポ蛋白質の構造を改変した人工の LH1 アンテナ色素蛋白複合体の調製方法を確立し、太陽光輻射分布をカバーする七色の人工 LH1 複合体を創成した。これら人工 LH1 複合体の光機能の解析を行い、カロテノイドの構造と励起エネルギー移動効率に関して考察した。

②高分解能原子間力顕微鏡装置(AFM)の性能最適化を実施し、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。また光合成色素蛋白複合体の空間配列を解析するためのソフトウェア開発を行い、規則構造および不規則構造の同定を行った。

③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。この現象を定量的に説明するために、カロテノイドの光学許容準位(S2 準位)と禁制準位(Sx 準位)とのコヒーレントカップリングが重要であることを見出した。この結果は、Sx 準位は実在するものの、分光学的に S2 準位と区別することが困難であることを示唆しており、カロテノイドの禁制準位に関する国際的ディベートに一石を投じることとなった。

④イタリア、ミラノ工科大学の研究グループと共同で時間分解顕微分光計測装置の開発を行い、空間分解能 600 nm、時間分解能 200 fs の性能を持つ装置を完成した。本装置を用いて、人工光合成膜の空間時間分解吸収測定に始めて成功した。

⑤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 および LH1 複合体を自在配列させた試料調製に成功し、高分解能 AFM を用いた空間配列の決定および光電流特性評価を達成した。この結果を発展させ、光合成色素蛋白複合体を用いた色素増感型太陽電池開発に向けた応用研究を展開した。

⑥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時間分解吸収・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移動経路の発見やカロ

テノイドの光学禁制準位(S\*準位)の同定を完遂する等の顕著な成果を輩出した。その結果、光合成細菌由来の光捕集アンテナ系におけるカロテノイドとバクテリオクロフィル間の励起エネルギー移動機構の全貌を解明できた。また、海洋藻類由来の新規なアンテナ系色素蛋白複合体の開発と機能解明を行った。

#### 4. 事後評価結果

##### 4-1. 研究の達成状況及び得られた研究成果(論文・口頭発表等の外部発表、特許の取得状況等を含む)

本研究は、人工的に光合成膜を作製し、新たな分光法を駆使して、励起エネルギーの移動を伴う光合成の初期過程を解明し、デバイスとしての利用指針を確定することを目的に実施された。この結果、人工の光捕集アンテナ系色素タンパク質複合体の調製法を確立、人工光合成膜の高分解能AFM(原子力間顕微鏡)画像の取得に成功、フェムト秒コヒーレント分光法を用いて電子と分子振動のダイナミクスを統合的に解明、これによって光合成の初期過程において重要な役割を担うカロテノイドとバクテリオクロフィル間の励起エネルギー移動機構の全容を解明した。また、光合成色素の構造と機能解明に極めて有効な電場変調吸収(EA)分光法について、統一的な理論を確立した。

このように、光合成初期反応の動作機構解明に関して、実験・理論の両面から緻密な検討を積み重ね、この分野で世界をリードする数々の研究成果を上げたことは大いに評価できる。研究成果は、世界トップレベルのジャーナルに数多くの論文が掲載されており、国際会議、国内会議を含めて、積極的に外部発表を行っている。また、国際会議における招待講演も多く、研究代表者のグループが、この分野を世界的に先導していると判断される。

##### 4-2. 研究成果の科学技術や社会へのインパクト、戦略目標への貢献

光合成アンテナ系における人工色素タンパク質複合体の機能解明とデザイン合成技術は、自然界の機能を理解するにとどまらず、自然界の限界を突破するスーパー光合成やデバイス技術を応用した色素増感型太陽電池、さらに直接燃料発生など、科学・技術的価値の高い成果を生みだしており、それらが実用化されれば、疑いもなく、社会的影響も大きなものとなる。

##### 4-3. 総合的評価

構造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、さらには、広い周波数領域でのフォノン物性の測定を行うことによって、総括的な励起エネルギー移動メカニズムの解明ならびにデバイスとしての利用指針の確定に資する多くの新知見を蓄積し、また、自然界よりはるかに高効率なスーパー光合成の実現に向けた研究に展開するなど、研究領域の趣旨にてらして、十分な成果が得られている。

さらに、本CREST研究をベースに、大阪市大で平成 25 年春に人工光合成研究センターが発足、産学連携による次世代エネルギー(Solar fuels)開発が実稼動することは特筆すべきである。