

(財) 日産財団特別研究課題

「光合成活用発電システムの構築と機能解析」

最終研究成果報告書（要報）

研究従事期間：2008～2010 年度

2011 年 6 月 16 日

目 次

第1章 特別研究課題の概要	3
1.1 研究背景	3
1.2 研究目的	4
1.3 研究の社会的意義	4
1.4 研究概要	6
1.5 研究従事者と研究分担	7
1.6 目標値	8
第2章 研究成果の総括	9
2.1 研究全体の総括	9
2.2 研究の進捗状況と得られた成果	9
2.3 研究成果の位置づけ	15
2.4 今後の研究の進め方, および研究成果の見通し	16
2.5 成果発表等	17

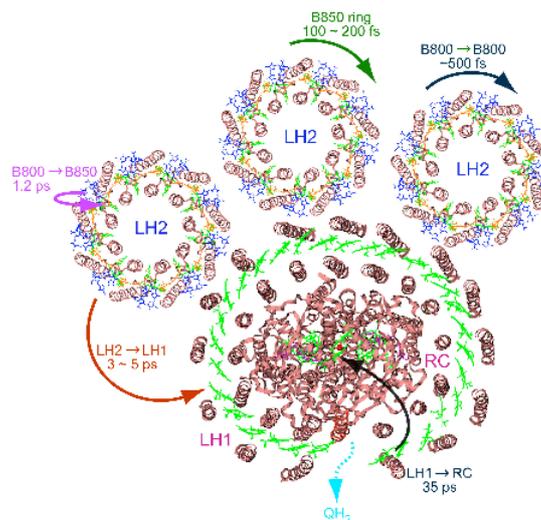
第1章 特別研究課題の概要

1.1 研究背景

光合成は、地球上に降り注ぐ太陽光エネルギーの実に 50% を有効利用する、自然が創造した最高の光エネルギー変換機関である。その初期過程を担うのは、光合成膜中に存在する直径 5~10 nm の色素蛋白複合体という、まさに天然のナノデバイスである。この機能発現には、近年世界中で注目されているナノテクノロジーの基盤要素技術のほぼ全てが含まれている。この超高速 (100 フェムト秒以下) かつ高効率 (~100%) な光エネルギー変換機構の解明は、太陽光エネルギーの有効利用という人類の存亡に関わる根源的な問題解決に向けての急務な研究課題と考えられる。

近年の構造生物学分野における研究の進展により、光合成細菌から高等植物に及ぶ、様々な階層の光合成生物の光合成初期過程に関与する色素蛋白複合体の単結晶 X 線構造解析が達成されている。光合成生物において、光エネルギーはアンテナと呼ばれる色素蛋白複合体に捕獲され、そのエネルギーは反応中心複合体 (RC) へと高効率に伝達される。興味深いことに、RC に結合した光合成色素は、光合成生物の種類に寄らず同様の組成と空間配列を持っている。これに対して、アンテナ色素蛋白複合体は生物種に応じた多様な構造を持っていることが明らかにされている。アンテナと RC の本質的な機能の違いは、前者は励起エネルギー移動を主たる役割としているのに対して、後者は電子移動を主たる役割としている点である。このことは、本来、絶縁体である光合成蛋白に電流を通すには何らかの工夫が必要であり、必然的に RC の構造は生物種によらず保存されていることを示している。これに対して、光エネルギーを有効に集めるアンテナ系のデザインは融通が利くこと、逆に言うと、必要条件に応じたデザインが可能であることを示している。この点が、本研究構想における中核をなしている。すなわち、**多様な構造および空間配列をもつ光合成アンテナ系の根本原理を理解することにより、人類の英知を傾注して人類が利用しやすい形のアンテナ系をデザインすることは原理的には可能であると考えられる。**

本研究の中心課題である紅色光合成細菌の光合成初期過程における機能発現には、LH2, LH1 と呼ばれる 2 種類のアンテナ色素蛋白複合体と光反応中心複合体 (RC) の合計 3 種類の色素蛋白複合体が関係している。RC を皮切りに、LH2, RC-LH1 複合体の 3 次元構造が、単結晶 X 線構造解析により原子分解能で明らかにされ、プログラムされた溶媒であるアポ蛋白質の形成する反応場の中で、光合成色素が空間的に規則正しく配置することこそが、光機能を発現するための必須要素であることが示されつつある。最近では、我々の研究グループによる成果の一環として、精密有機合成技術を駆使して人為的に構造を改変した光合成色素を組み込んだ人工の色素蛋白複合体についても、単結晶 X 線構造解析による原子分解能での構造決定が可能となってきた。更に、透過型電子顕微鏡 (TEM) 及び高分解能原子間力顕微鏡 (AFM) を用いた光合成膜のその場観察により、色素蛋白複合体が規則正しく二次元配列した、巨大な単一分子様の超分子会合体が観測されている。一方、10 フェムト秒を切る世界最速クラスの超高速時間分解レーザー分光計測の適用により、光合成反応の極初期過程の実時間計測が可能となりつつある。このように、**光合**



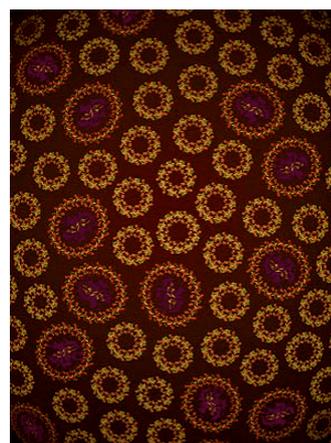
紅色光合成細菌の光合成初期過程に関与する色素蛋白複合体の構造と機能を示す模式図

成色素分子・周囲を囲むアポ蛋白質・二次元配列した蛋白質の超分子会合体の構造と、それらの示す光機能との関係を明らかにして初めて、光合成初期過程の本質的理解を達成することができる」と改めて強く意識されてきている。その為には、現在までは独立して行われてきた光合成色素分子の改変・アポ蛋白のサイト特異的改変・それらの人工光合成膜内への二次元配列化を全て融合した系における詳細な分光測定を行うことが唯一の手段であると結論付けられるが、これらを融合した例は未だ報告されていない。

光合成生物は、38億年の長きに渡る生命の歴史を通じて、「自然選択」と言う圧力の中で、自身の存否をかけて光合成系の改良に努めてきた。その結果、現状の我々の科学・技術からは想像もできない卓越したエネルギー変換機能を備えていることが、徐々に解明されつつある。本研究のねらいは、生命の青写真（自然の英知）に基づき、それを模倣・改変すると言う視点に立って、地球環境に適合した、従来概念では創出し得ない全く新しいバイオナノデバイス開発に繋がる基盤概念及び基盤技術の形成を達成することである。この事こそが、10年後に我が国が世界をリードしているために、絶対に備えていなければならない必要条件であると確信している。更には、欧米諸国の単なる模倣では無い、ナノ構造を制御するための全く新しい学問領域・工業技術の創出へと発展させたいと強く意識している。

1.2 研究目的

光合成細菌の光合成系は、自然が創造した超高速（100フェムト秒以下）かつ高効率（～100%）な光エネルギー変換機構を解明するための本質的なバイオナノデバイスであるばかりでなく、太陽光エネルギーの有効利用と言う観点から眺めた場合、人類の存亡に関わる根源的な問題解決に向けての急務な研究対象である。光合成初期過程の機能発現には、LH2、LH1と呼ばれる2種類のアンテナ色素蛋白複合体と光反応中心複合体（RC）の合計3種類の色素蛋白複合体が関係している。原子間力顕微鏡（AFM）を用いた光合成膜のその場観察により、右図に記したように、これら3つの色素蛋白複合体が自己組織化により集積した超分子配列が、機能発現に密接に関係している様相が明らかにされつつある。本研究では、天然由来の色素蛋白複合体及び精密有機合成と分子生物学の技術を駆使して色素および蛋白構造を改変した人工の色素蛋白複合体を脂質二重層膜に任意の比率で配列させた人工光合成膜を創成する。透過型電子顕微鏡（TEM）及び原子間力顕微鏡（AFM）により膜内での色素蛋白複合体の超分子配列の確認を行いながら、極限の時間分解能と安定性を有するコヒーレント分光計測と時間分解顕微分光計測を適用することにより、**光合成初期過程の真の実時間計測を達成し**、世界にさきがけて、個々の色素蛋白複合体間の位相緩和情報も含めたエネルギー伝達のメカニズムの本質的な理解を達成する。さらに、得られた知識を統合し、次世代型の太陽光発電システムを構築し、その機能解析を行う。

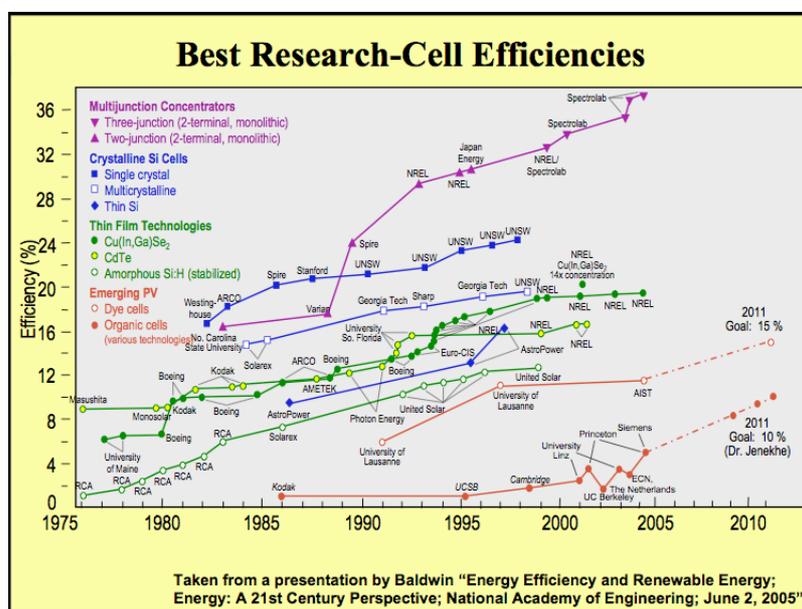


高分解能原子間力顕微鏡観察により明らかになった、光合成色素蛋白複合体の二次元配列

1.3 研究の社会的意義

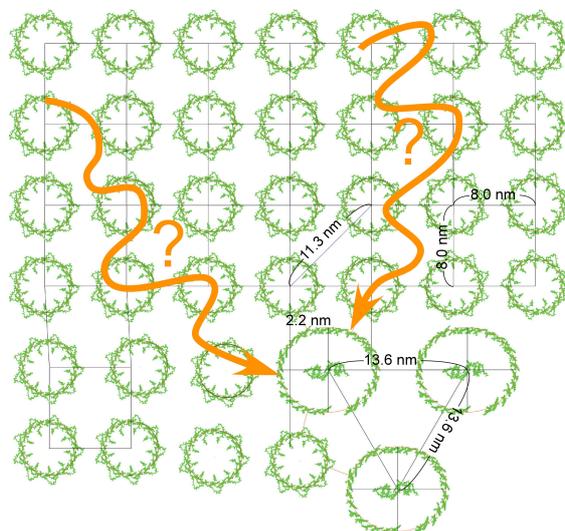
下図に示したのは、これまでに開発された太陽電池の効率をまとめたロードマップである。実験室レベルでは、微細加工を施したタンデム型の半導体太陽電池で36%を超える光電変換効率が達成されている。しかしながら、製造プロセスの煩雑さと生産コストの面から実用化は絶望的と考えられている。現在実用化されている太陽光発電パネルには、多結晶シリコンやアモルファスシリコンを用いた半導体太陽電池が採用されており、その光

電変換効率は 12~16%である。しかしながら、化石燃料との代替えを実現するためには、さらなる変換効率の上昇と製造コストの削減が要求されるが、現状の科学・技術レベルでは殆ど限界に達していると言うのが大方の見解である。また、半導体太陽電池の製造の際に消費するエネルギーとその発生源を考慮すると、CO₂排出量の削減（ゼロエミッションの実現）には、ほど遠いシステムと考えられる。これら半導体太陽電池に変わるものとして、近年注目を集めているのが、色素増感型と言われる第3世代の太陽電池である。色素増感型太陽電池を用いた太陽光発電では、現在のところ 10%程度の光電変換効率が達成されているが、実用化するためには更なる変換効率の改良が要求されている。これまでのロードマップの演繹から、2011年までに15%の変換効率を達成すること（第4世代の太陽電池の開発）が研究開発目標に掲げられている。そのために、太陽光を捕集するためのアンテナ系のデザインの改良やホール輸送層（電解質）の改良が喫緊の研究課題となっている。本研究提案に記載した、光合成アンテナ系の動作機構が解明できれば、この問題に正当に対処するための方策が提案できることが期待される。また、光合成初期反応そのものに注目すれば、そこでは既に100%のエネルギー変換量子効率が達成されている。したがって、光合成系で発生した電子を損なうことなく電極に届けることができるのであれば、原理的には色素増感型太陽電池の効率を凌駕する、20~30%の光電変換効率が達成できると期待される。このような光合成反応そのものを活用した太陽電池（第5世代の太陽電池）の開発は、その基礎研究が端についたばかりである。この系では、環境に優しい水系を利用して点か長所であり、競合技術と比較して大げさな装置を利用する必要が無く、低コストかつ取り扱いが容易と言う特徴がある。この特徴を活用し、用途開発を行えば、1~5%の光電変換効率で費用対効果を満足するとの試算がなされている。本研究で提案するような光合成色素蛋白複合体アレイ（最適配置の決定）と合わせて、新規なイオン性液体（電解質）を探索する必要があるが、燃料電池関連の技術が先行しているので、その動向が参考になると期待される。光合成反応を活用する、新しい太陽電池の製造は、本質的にゼロエミッションに合致することは明白である。



1.4 研究概要

光合成反応は地球上に降り注ぐ太陽光を有効利用する、自然が創造した最高の光エネルギー変換機構である。この初期過程を担うのは、光合成膜中に存在する直径 5~10 ナノメートルのリング構造を持つ、色素蛋白超分子複合体という天然のナノデバイスである。その機能発現には近年世界中で注目されているナノテクノロジーの基盤要素技術のほぼ全てが含まれており、その摂理を理解することこそが、新しい科学技術の展開へと繋がることを予見させる。我々はこれまでに、色素の構造を人為的に改変した人工の色素蛋白超分子複合体の創成と単結晶 X 線構造解析による原子スケールでの構造決定を達成してきた。更に 10 フェムト秒を切る世界最速クラス、且つ物性研究に耐えうるレベルの安定性を有する超高速時間分解レーザー分光計測の確立と適用により、色素蛋白超分子複体内における光合成反応の極初期過程の実時間計測を達成してきた。その結果、生命が 38 億年の進化の過程において獲得したバイオナノデバイスのみならず、それを二次元的に配列させることにより、光合成膜そのものを自在に操作し、光機能の実時間観測を行いながら、より有用な形に制御していく準備が整ったといえる。本研究課題では、従来の精密有機合成に加えて、分子生物学的手法をも融合して、様々に構造を改変した人工の色素蛋白超分子複合体を創成し、これらを人工脂質二重層膜及び基板上に自在に配列させた人工光合成膜（基板）を創成する。その膜内における色素蛋白超分子複合体の配列様式を電子顕微鏡及び高分解能原子間力顕微鏡によるその場観察で確認し、同時に超高速時間分解コヒーレント分光および超高速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を行い、統括的な光合成励起移動メカニズムの解明及びデバイスとしての利用指針の形成を目指す。そのことにより、21 世紀をリードするバイオナノサイエンス・テクノロジーの基盤概念・技術形成を促進する。得られた知識を統合し、実際に、光合成色素および色素蛋白複合体を用いた次世代型の太陽光発電システムの構築と機能解析を行う。



電子顕微鏡観察(実測データ)にもとづく、光合成色素蛋白複合体(LH2アンテナ及びRC-LH1コア複合体)の二次元配列を示す模式図。図の小さな真円が LH2 に、大きな楕円が RC-LH1 コア複合体に対応している。このように自在に二次元配列を制御した系で、図中の?マーク付きオレンジ色矢印で記した励起エネルギー移動のメカニズムを解明することが、本研究の目的である。

1.5 研究従事者と分担

研究代表者グループ

研究機関名	大阪市立大学 (研究実施場所：大学院理学研究科数物系専攻橋本研究室)		
当該研究機関からの研究参加者	氏名	役職	分担内容
(研究代表者→)	橋本 秀樹	教授	研究統括
	杉崎 満	准教授	超高速コヒーレント分光計測
	丸山 稔	准教授	光合成膜試料の電子顕微鏡観察
	藤井 律子	特任准教授	人工光合成膜試料の調製
	鐘本 勝一	准教授	時間分解顕微分光計測
	木下 勇	教授	太陽電池用基板材料の開発
	岡田 恵次	教授	光合成色素アナログの有機合成
	須貝祐子	特任助教	原子間力顕微鏡による光合成膜のその場観察

共同研究グループ

研究機関名	名古屋工業大学 (研究実施場所：大学院工学研究科物質工学専攻南後研究室)		
当該研究機関からの研究参加者	氏名	役職	分担内容
(主たる共同研究者→)	南後 守	教授	光電変換機能を持つ光合成色素蛋白質ナノ組織体の構築と機能解析
	青木 純	准教授	光合成アンテナ系モデルペプチドの有機合成
	出羽 毅久	准教授	分子生物学的手法を用いた光合成蛋白質のサイト選択的構造改変

海外研究協力者

Prof. Dr. Richard J. Cogdell, FRS (英国グラスゴー大学・生命科学研究所)
光合成色素蛋白複合体試料の調製に関する研究支援

Prof. Dr. C. Neil Hunter, FRS (英国シェフィールド大学・生化学教室)
光合成膜試料のその場観察に関する研究支援

1.6 目標値

各年度での研究達成目標を項目別にして以下に記す.

(第一年度)

- (1) 高分解能原子間力顕微鏡の性能最適化
- (2) 光合成色素蛋白複合体試料の超高速コヒーレント分光計測
- (3) 光合成細菌の反応中心およびアンテナ系タンパク質色素複合体 (LH-RC) の電極上での組織化と機能解析 (10%の変換効率を達成目標とする)

(第二年度)

- (1) 高分解能原子間力顕微鏡を用いた人工光合成膜内における色素蛋白複合体配列の決定
- (2) 時間分解顕微分光計測装置の性能最適化
- (3) モデルポリペプチドを用いた光合成色素複合体の電極基板上での組織化と機能解析 (15%の変換効率を目標とする)

(最終年度)

- (1) 原子間力顕微鏡を用いて色素蛋白複合体の空間配列を決定した試料に対する時間分解顕微分光計測の適用
- (2) 光合成色素蛋白複合体を用いた次世代型太陽電池の構築と機能解析 (20%の変換効率を目標とする)
- (3) 最終成果のとりまとめ

第2章 研究成果の総括

2.1 研究全体の総括

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い、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。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。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。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に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。④時間分解顕微分光計測装置の開発を開始し、空間分解能 2 μm 、時間分解能 100 fs の性能を持つプロトタイプ装置を試作した。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 複合体を自在配列させた試料調製に成功した。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経路の発見 (*Angew. Chem. Int. Ed.*に論文採択, 平成 23 年 5 月 9 日付け日本経済新聞朝刊(全国版)で記事紹介)等の顕著な成果を輩出した。⑦光合成色素蛋白複合体を用いた太陽光発電システムの性能を正確に定量評価するための測定系(電気化学測定装置, 光電流測定装置, 光量測定装置)を構築し、実際に光合成アンテナ系色素蛋白複合体を用いた光電流の測定を達成した。また、バイアス電位を変化する事により、光電流量が飛躍的に増大する事を見出した。

2.2 研究の進捗状況と得られた成果

2.2.1 人工光合成色素蛋白複合体の創成と配列制御

2.2.1.1 LH1 アンテナ色素蛋白複合体の再構築(人工 LH1 の創成)と Stark 分光測定

異なる共役鎖長を持つ天然カロテノイドと LH1 由来のバクテリオクロフィル含有モノマー蛋白サブユニットとを再会合することにより、人工の LH1 複合体を調製する方法を確立した。再会合条件の最適化を行うことにより、天然由来の LH1 複合体と極めて近い分光特性を有する高品質な人工 LH1 複合体の調製に成功した。得られた複合体に対して、Stark 分光測定を適用することにより、カロテノイドおよびバクテリオクロフィル周辺の静電環境を定量した。さらに、分子軌道計算を用いることで、カロテノイド分子が、既に結晶構造解析により構造が報告されている LH2 複合体に結合したカロテノイドと同様のらせん性を持ち LH1 蛋白に結合していることを示唆した。

2.2.1.2 再会合 LH1 複合体の電場変調吸収スペクトルの偏光角依存性

LH1 複合体に結合しているカロテノイドの構造に対する知見を得る目的で、LH1 由来のバクテリオクロフィル蛋白複合体及び対称性のあるカロテノイド(スピリロキサンチン)を用いて、LH1 複合体を再構築した。この人工 LH1 複合体の電場変調吸収(EA)分光測定を行った。入射光の偏光角を変えて測定することにより、色素の構造や静電環境に由来するパラメータを決

定した。対称性を持つカロテノイドが、LH1 に結合している場合には対称性が破れていることが明らかとなり、LH2 同様に LH1 においてもカロテノイドがねじれ構造をとって結合しているという示唆を裏付ける結果が得られた。

2.2.1.3 カロテノイドを含む LH1 アンテナタンパク質色素複合体の再構築とカロテノイドの構造特異性

光合成膜から、LH1 α および LH1 β タンパク質とバクテリオクロフィル *a* (BChl *a*)および Zn-BChl *a* 誘導体ならびに諸種のカロテノイドを別々に単離精製し、LH1 複合体を再構成した。この LH1 複合体の吸収スペクトルは、天然の LH1 複合体のそれとよく類似し、この再構成法を用いてもカロテノイドを含む LH1 アンテナタンパク質色素複合体を再構築できることがわかった。また、LH1 α タンパク質だけを用いた再構成では、カロテノイドが LH1 複合体を形成しないことが認められ、このことにより、LH1 β タンパク質はカロテノイドの結合に大きく関与していることがわかった。さらに、LH1 タンパク質のアミノ酸配列をモデルとした「LH1 モデルタンパク質」を遺伝子工学的的手法により発現して LH1 複合体を再構成した。その結果、発現した LH1 モデルタンパク質はカロテノイドならびに BChl *a* および Zn-BChl *a* の結合部位を探索するのに非常に有用であることがわかった。また、LH1 複合体の再構成ではカロテノイドの構造特異性が顕著に認められ、LH1 タンパク質のアミノ酸組成に大きく依存することが認められた。

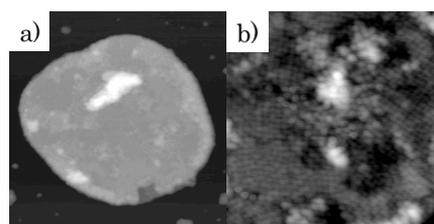
2.2.1.4 オキナワモズク盤状体由来の特殊なアンテナ色素タンパク複合体の単離とその機能の解明

海洋性光合成生物に特有のアンテナ複合体であるフコキサンチンクロフィル蛋白質 (FCP) については、微細藻類についての研究は近年行なわれてきたが、大型藻類についてはその取り扱いの困難さよりあまり報告例がない。沖縄原種であるオキナワモズクは、藻体の「種」である盤状体での大量培養が可能であり、これは微細藻類の方法論が適応できるため、大型藻類の光合成器官の研究に最適である。我々は(株)サウスプロダクト伊波氏が培養法を開発した盤状体より FCP を調製することに成功した。非破壊電気泳動 (Native-PAGE)、SDS-PAGE、及びこれらの二次元電気泳動、またゲルろ過 HPLC の結果、褐藻類であるオキナワモズクの FCP (以後、モズク FCP と呼ぶ) は、17.5kD、18.2kD の2種類のサブユニットのヘテロ 3 量体であるとの推測ができる結果が得られた。このようにして生化学的に純度の高い FCP の調製方法を確立した。

生化学的に純度の高い FCP の光学特性を測定した。FCP には、クロロフィル(Chl) *a* という脂溶性の色素の他に、フコキサンチンという比較的親水性の高いカロテノイド色素と、海洋性光合成生物に特有の Chl *c* という色素が結合していると考えられている。特に、Chl *c* としては Chl *c*₂ のみが結合していると考えられてきた。しかしながら、Chl *c* は、有機酸であり、特に Chl *c*₁ と Chl *c*₂ を分離することは困難であった。我々は、Inertsil ODS-P カラムを用いることにより、Chl *c*₁/*c*₂、Chl *a* 及びカロテノイド含む全分析を行なうことに初めて成功した。また、これらの色素の組成比(化学量論比)を算出するためにはモル分子吸光係数を用いなければ成らないが、これらの値は文献によるばらつきが非常に大きく、またマグネシウム錯体であるクロロフィル類は乾燥重量を測定することが非常に困難であるため、原理的にも精度が悪い。この問題を解決するために、FCP 抽出物の ¹H-NMR を測定し、色素に存在する共役系のプロトンのみが観測される指紋領域(5.0-11.0ppm)に現れるシグナルを完全に帰属し、これらのプロトンの積分値より色素の存在比を決定することに成功した。

2.2.1.5 高分解能原子間力顕微鏡を用いた色素タンパク複合体配列の局所構造の観察

紅色光合成細菌 *Blc. viridis* から LH1-RC コア複合体を、*Rps. acidophila* から LH2 複合体を単離し、これら色素タンパク複合体を脂質二重層膜に任意の割合で組み込んだ人工光合成膜を構築した。人工光合成膜中の色素タンパク複合体の配列を原子間力顕微鏡を用いて観察したところ、ノンコンタクトモード、大気中観察において、右図 a) のような 1000 nm 程



の大きな膜が観察できた。また、膜内部の高分解画像イメージ b)より、色素タンパク複合体がぎっしり詰まり、ところどころ格子をなしていることがわかった。今後は、LH2 / RC-LH1 の比率の違いによる配列変化を AFM により検討する予定である。

2.2.1.6 AFM 測定データの解析および可視化に関するソフトウェア開発

AFM(原子間力顕微鏡)は、絶縁体表面でも高解像度で表面形状を可視化することができる。しかし、蛋白質に対しては、それが柔らかく壊れやすいため、無機結晶の場合のような高解像度は得られない。したがって、AFM による測定結果から蛋白質形状を可視化するためには、得られた AFM データだけでは不十分で、既知の蛋白質構造情報と組み合わせることで総合的に解析することが必要である。このための統合解析ソフトウェアを開発した。このソフトウェアでは、①AFM の高さ情報を 2 次元画像として表示し、②高さ情報を 3次元モデルに変換して可視化し、③画像処理 (LOG フィルタ、フーリエ変換など)により規則性を抽出し、④Protein Data Bank に登録されている立体構造を基にした蛋白質 3 次元モデルを高さ情報に整合するように空間配置し、⑤得られた 3 次元モデルをアニメーション動画として出力する、という一連の解析を統合環境で行うことを可能にした。

2.2.1.7 紅色光合成細菌の単離 core と core-only 再構成膜の電場変調吸収分光測定

光合成膜中でのアンテナ系組織の配列の違いに伴う相互作用を議論する目的で、紅色光合成細菌 *Blastochloris(Blc.) viridis* の単離 core (LH1-RC)と脂質二重層膜に core を配列させた core-only 再構成膜の電場変調吸収分光測定を行い、それぞれの非線形光学パラメータを測定した。その結果、遷移における永久双極子モーメントの変化量に有意な差があることがわかった。今後は LH2 も含めた再構成膜の電場変調吸収分光測定もを行い、議論を深める。

2.2.1.8 電場変調吸収分光理論の基礎付け

電場変調吸収 (EA) 分光は、電子的構造を実験的に調べるための有用な方法であり、光合成蛋白を含むさまざまな物質に対して用いられている。EA 分光の解析には、異なる 2つの理論が使われている:Liptay 理論と状態和理論である。前者は EA 分光によるスペクトルを簡単な関係で巨視的物性量と結びつけるが、後者は同じスペクトルをより微視的な電子的構造と詳細に関係づける。両者の理論は、一見異なるように見え、その関係は明らかになっておらず、しばしば混乱を招いていた。我々は今回、理論的に両者の関係を明らかにすることに成功した。そこでは、光許容励起状態(明状態)と他の光禁制励起状態(暗状態)との間に縮退がない場合には、Liptay 理論と状態和理論は近似的に一致することが示された。縮退がある場合には Liptay 理論は破綻するが、Liptay 理論を拡張することで、この場合にも同じ解析を可能にする新しい表式を得た。さらに、この新しい表式を使えば、縮退した状態間の遷移双極子に関する情報を実験から得ることが可能であることを示した。そのこと具体例として、この表式を用いて、共役鎖長が 9 の β -カロテン同族体では明状態と暗状態との間の遷移双極子相互作用の大きさが 5 Debye であることを明らかにした。

2.2.2 フェムト秒コヒーレント分光計測および時間分解顕微分光計測

2.2.2.1 コヒーレント分光法を用いたカロテノイドの超高速光学応答

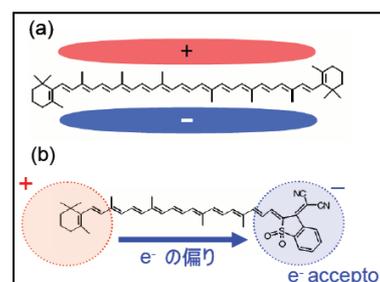
光合成初期過程において重要な役割を担っているカロテノイドの光学応答を理解するためには、電子と分子振動の動的過程を総合的に理解する必要がある。そのため、代表的カロテノイドである β -カロテンの過渡回折 (TG) 信号測定を、広いスペクトル領域で行った。測定した結果を、Brownian oscillator モデルを用いて解析を行った。波長依存性を再現するために、パルス形状を取り入れ厳密な計算を行った結果、実験結果を良く再現することができた。このことは、最低一光子許容励起状態 S_2 と一光子禁制励起状態 S_1 の間に、中間状態が存在することを強く示唆するものである。また、溶媒依存性を測定した結果、誘電環境の変化を低周波モードによりモデル化できることを示した。以上の結果は、電子と分子振動の情報を取得する上で、コヒーレント分光法が非常に有用であることを示すものである。

2.2.2.2 光合成色素の超高速光学応答に周辺蛋白質が及ぼす影響の理解

光合成色素と周辺蛋白の相互作用の大きさにより、励起エネルギー失活過程が大きく異なることが予想される。紅色光合成細菌 *Rba. sphaeroides* 2.4.1 光合成膜, LH2 アンテナ色素蛋白複合体, および主成分カロテノイドである *spheroidene* の TG 信号測定を行った。コヒーレント分子振動の減衰時間は、溶媒中のそれに比べ、色素蛋白複合体では約 3 割速くなることを見出した。また、理論モデル計算を行ったところ、実験結果をよく再現することも分かり、電子状態と振動状態について総合的な理解をすることができた。

2.2.2.3 光合成色素カロテノイドの π 電子共役鎖の非線形光学応答に関する研究

光合成色素であるカロテノイドの非線形光学応答を理解するために、 β -カロテンの共役鎖長が異なる一連の誘導体を有機化学合成法により調製し、非線形光学応答の π 電子共役鎖長依存性を調べた。実験方法としては第三次高調波発生分光法を用い、時間摂動密度行列法による数値シミュレーションから理論的にも研究を行った。その結果、カロテノイドの非線形性が、最低一光子禁制状態への二光子共鳴ではなく、最低一光子許容励起状態への三光子共鳴によって引き起こされる事を明らかにした



(図(a))。これは極性置換基による非線形性発現メカニズム(図(b))とはまったく異なるもので、新たな非線形性発現・増大の手段を提供するものである。また、これまでに我々が行ってきた超高速縮退四光波混合時間分解分光の結果と良い一致を示すものであった。

2.2.2.4 光合成色素カロテノイドの非線形光学応答と分子構造ひずみに関する研究

β -カロテンの π 電子共役鎖の両端に位置する β -イオン環は、共役差に構造ひずみを及ぼす事が知られている。このような共役差の構造ひずみは、光合成蛋白中におけるカロテノイドにも存在すると考えられ、Smart Matrix としての蛋白の影響を反映していると考えられる。構造ひずみが分子振動モードの位相緩和にどのように影響するかを調べるために、 β -イオン環を末端に持たないリコペンの縮退四光波混合測定を行い、 β -カロテンの結果と比較した。これら二つのカロテノイドは、共役鎖の長さが同じであるので、含まれる π 電子数も同じであり、構造ひずみが光に対するカロテノイドの電子応答にどのような影響を与えるかを知るためのよい例であると考えられる。結果として、構造ひずみがある場合、二重結合中心対称伸縮モードの位相緩和寿命が顕著に減少する事が明らかとなった。

2.2.2.5 β -カロテン同族体のサブ 20 フェムト秒過渡回折分光

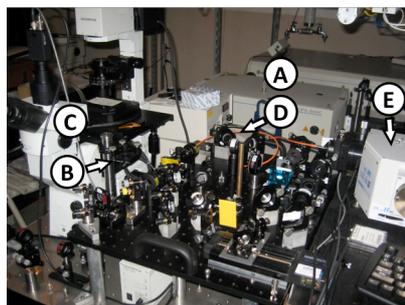
光合成系における超高速・高効率エネルギー伝達とコヒーレンスとの関係を解明するために、 β -カロテンの共役鎖長が異なる一連の同族体を合成し、非線形光学応答のポリエン型 π 電子共役鎖長依存性を調べた。分光方法としてはサブ 20 フェムト秒過渡回折法を用いた。基底状態に結合する分子振動の位相緩和が、熱浴からの摂動によって主に引き起こされる事を明らかにし、各分子振動モードの位相緩和寿命を決定した。共役鎖長の短いカロテノイド分子では、C=C 二重結合伸縮振動が主なエネルギー散逸のチャンネルとなっているのに対し、共役鎖長の長いカロテノイド分子では、C-C 単結合伸縮や C-Me 変角振動などの他の振動モードもエネルギー散逸チャンネルとして寄与していることを明らかにした。

2.2.2.6 β -カロテンにおける振動モードのカップリングに関する理論的研究

β -カロテンに対する四光波混合分光の実験で興味深い結果が得られた。そこでは、 β -カロテンが電子的励起状態にいる時間間隔(いわゆるコヒーレント時間) τ を大きくするにつれ、分子振動の和周波や差周波の振動が、 τ が 0 の場合に比べて非常に強く観測された。この結果は従来の理論モデルでは再現できなかった。我々はこれまでに、実験で観測されたカップリングモードを再現するための新しいモデルを提案してきており、そこでは、いわゆる誘導フォトンエコーの領域で実験を再現することに成功していた。今回、光許容の励起状態 S_2 と光禁制の励起状態 S_x との間で Rabi 振動が起こるといふ描像による新しい計算手法によって、いわゆる虚フォトンエコーの領域においても実験を再現することに成功した。このようにしてこの実験を完全に再現するひとつのモデルを提示することに成功した。

2.2.2.7 時間分解顕微分光計測装置の開発

超高速顕微分光を行うために、顕微鏡用の過渡吸収分光システムを試作した。このシステムは、全て一台のコンピュータにより制御されており、その制御プログラムは Lab view により自作した。作製した装置の性能評価を行うために、色ガラスフィルター (O56, 厚さ約 2mm) の過渡透過率変化を測定し、良好なシグナルを得ることができた。空間分解能は約 $2\mu\text{m}$ を達成した。



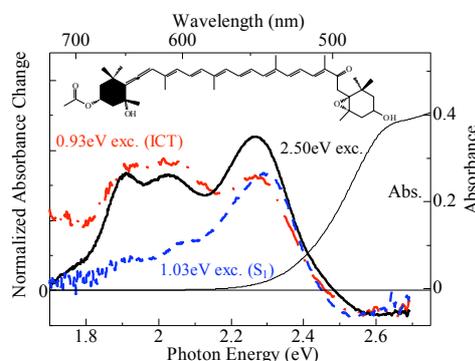
顕微分光システムの全体写真。A: 光源レーザー, B: ペリスコープ, C: 顕微鏡, D: 光ファイバー, E: 分光器。

2.2.2.8 極性カロテノイド誘導体のフェムト秒時間分解吸収分光の溶媒及び励起波長依存性

極性カロテノイドにおける中間励起状態形成過程を解明するため、レチナールに 1,3-インダンジオンを結合させた、カルボニル基を二つ持つ極性カロテノイド誘導体を合成し、中間励起状態の溶媒及び励起波長を測定した。分光手段として、フェムト秒時間分解吸収分光法を用いた。その結果、中間励起状態の寿命の溶媒及び励起波長依存性を決定した。これらの結果から、最も長寿命な中間励起状態は、極性溶媒中のカルボニル基を持つ極性カロテノイドにおいて観測されている分子内電荷移動状態(S_{ICT})とは逆の溶媒極性依存性を示していた。これは、 S_{ICT} の生成と分子構造との関係性に対して今までの報告に疑問を投げかける結果である。

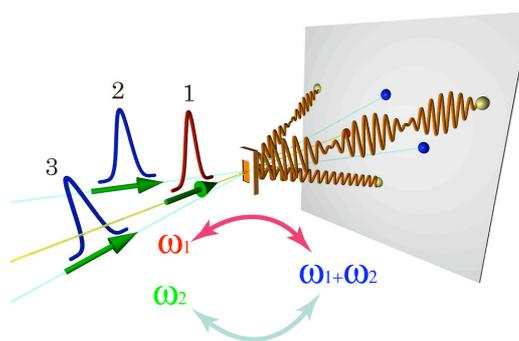
2.2.2.9 カルボニルカロテノイドにおける分子内電荷移動ダイナミクス

ポリエン骨格内にカルボニル基 ($C=O$)を持つカルボニルカロテノイドは、海洋性光合成生物の超高速エネルギー伝達過程において重要な役割を果たす。また、カルボニル基は極性溶媒中で電荷供給体となるため、分子内電荷移動状態 (ICT) を示すことで知られる。カルボニルカロテノイドの一種である、フコキサンチン (図の化学構造式) の励起状態ダイナミクスを1光子及び2光子励起分光法により調べた。その結果、極性溶媒条件下において共存する (図の実線), S_1 励起状態 (図の破線) と ICT 状態 (図の一点鎖線) を選択的に生成することに成功し、各励起状態のダイナミクスが明らかになった。



2.2.2.10 極超短光パルスを用いたカロテノイドのコヒーレント分子振動の制御

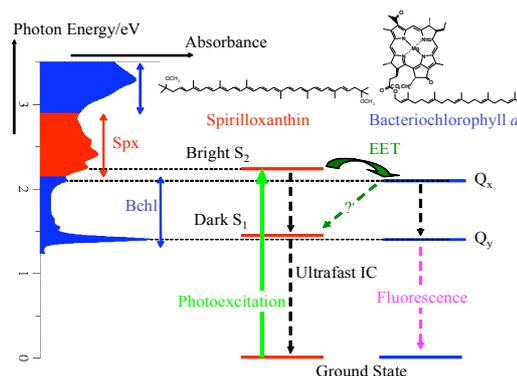
代表的な光合成色素である β -カロテンの誘導フォトンエコー(SPE)信号に、コヒーレント分子振動の結合モードが顕著に表れるという非常に興味深い現象を見出した。同様の現象は、紅色光合成細菌 *Rba. sphaeroides* 2.4.1 から抽出したスフェロイデンにおいても明瞭に観測されたため、この現象がカロテノイド一般に起こることが明らかになった。この興味深い現象の起源として、(1) 光励起に伴う構造変化、(2)



電子状態間のカップリングに伴う非線形な振電相互作用、の2つの可能性が考えられる。そのため、これらのモデルの妥当性を明らかにするために、*Rba. sphaeroides* 2.4.1 の光合成膜を用いて、SPE 信号測定を行った。その結果、光合成膜を用いて測定した SPE 信号においても、結合モードが非常に顕著に現れることが分かった。光合成膜中において、カロテノイドは周辺蛋白質に取り囲まれているために、構造変化を行うための自由度を持つことが殆ど不可能である。そのため、今回観測された現象は、電子状態間のカップリングに起因するという結論に至った。

2.2.2.11 フェムト秒分光を用いた光合成色素の超高速励起状態ダイナミクス研究

光合成のアンテナ系は、カロテノイドと(バクテリオ)クロフィルの2種類の色素分子が重要な役割を果たす。我々が独自に開発した高感度検出分光装置を用いて、紅色光合成細菌におけるアンテナ色素蛋白複合体の励起状態ダイナミクスを詳細にわたり調べた。特に、異なる種における紅色光合成細菌のアンテナ色素蛋白複合体を調べることで、それぞれの種において、エネルギー伝達効率及びエネルギー伝達経路が異なることを明らかにした。また、*Rhodospirillum rubrum* S1 由来の光合成コア複合体において、バクテリオクロフィルからカロテノイドへ一重項間逆励起エネルギー移動が起こっていることを世界で初めて明らかにした。この結果は、高等植物で知られている非光化学的励起エネルギー消失(Non-Photochemical Quenching)に類似の光防御機構が光合成細菌の場合にも備わっていることを示唆している。得られた成果は、権威ある学術雑誌である、*Angew. Chem. Int. Ed.*へ論文発表した他、日本経済新聞(平成23年5月9日、全国版朝刊)にて紹介され反響を呼んでいる。



光合成のアンテナ系は、カロテノイドと(バクテリオ)クロフィルの2種類の色素分子が重要な役割を果たす。我々が独自に開発した高感度検出分光装置を用いて、紅色光合成細菌におけるアンテナ色素蛋白複合体の励起状態ダイナミクスを詳細にわたり調べた。特に、異なる種における紅色光合成細菌のアンテナ色素蛋白複合体を調べることで、それぞれの種において、エネルギー伝達効率及びエネルギー伝達経路が異なることを明らかにした。また、*Rhodospirillum rubrum* S1 由来の光合成コア複合体において、バクテリオクロフィルからカロテノイドへ一重項間逆励起エネルギー移動が起こっていることを世界で初めて明らかにした。この結果は、高等植物で知られている非光化学的励起エネルギー消失(Non-Photochemical Quenching)に類似の光防御機構が光合成細菌の場合にも備わっていることを示唆している。得られた成果は、権威ある学術雑誌である、*Angew. Chem. Int. Ed.*へ論文発表した他、日本経済新聞(平成23年5月9日、全国版朝刊)にて紹介され反響を呼んでいる。

2.2.3 光電変換機能をもつ光合成タンパク質色素ナノ組織体の構築とその機能解析

2.2.3.1. 光合成活用発電システムの機能解析に関する装置開発

太陽電池の性能を正確に定量評価するための測定系(電気化学測定装置、光電流測定装置、光量測定装置、反射スペクトル測定装置)を立ち上げ、光電流の量子変換効率の高精度測定(物理精度)を達成した。光電流量の増減を左右する物理パラメータの決定を行った。ZnMP(亜鉛メソポルフィリン)を用いた測定で、金電極に印可するバイアス電位を-0.25 Vに設定することで、光電流量が飛躍的に増大する事を見出した。この結果は、5.3%の量子変換効率を達成している事を意味している。

2.2.3.2. 光合成反応中心(RC)およびアンテナ系タンパク質色素複合体(RC-LH1)の電極上への配向を制御した人工的な組織化とその機能解析

光合成細菌から単離精製したRC-LH1およびRCならびに分子生物学的手法を用いて発現させたHis-tag基をもつRC-LH1ならびにCys基をもつLH2の金及び透明ITO基板への自己組織化を行った。その組織化の確認は、UV-Vis、蛍光、SPR、AFMおよびFT-IR RASなどの分光学的手法ならびにCAFMsおよび光電流特性を用いた検討から行った。その結果、金およびITO基板の化学修飾ならびにHis-tag基およびLH2の有無によって、RC-LH1およびLH2の配向を制御できることが認められた。また、金基板系と同様にITO基板系でもHis-tag基をもつRC-LH1ならびにCys基をもつLH2を組織化できることがわかった。

2.2.3.3. LH1モデルタンパク質色素複合体の電極および脂質二分子膜で修飾した電極への組織化と光電流特性

光合成アンテナ系膜タンパク質を模倣したモデルペプチド類を合成ならびに遺伝子工学的的手法を用いて調製し、諸種のポルフィリン分子との複合体を金属ならびに透明ITO電極お

よび脂質二分子膜で化学修飾したそれらの電極上に自己組織化した。電極基板上でのポルフィリン分子の光電流特性を測定した結果、いずれのポルフィリン分子からも電極に電流注入が起こることを見出した。その効率、モデルペプチド分子とポルフィリン分子の分子配向、それらの構造、ポルフィリン分子と電極基板との距離および脂質の構造に大きく依存することがわかった。また、脂質二分子膜中ではモデルペプチド分子とのポルフィリン分子複合体は安定に存在し、光電変換能の向上が認められた

2.2.3.4. 脂質二分子膜中への RC-LH1 ならびに LH2 の導入と基板上への組織化とそれらのモデルタンパク色素複合体の配向や構造変化と連動した電子輸送能の評価

脂質二分子膜中 LH1-RC ならびに LH2 について、電気化学的手法ならびに導電性 AFM などを用いる近赤外域の光誘起電流応答から、それらの複合体の配向や構造変化と連動した電子輸送能の評価を行った。また、新たに遺伝子工学的手法で発現させた LH1 ならびに RC モデルタンパク色素複合体を脂質二分子膜で化学修飾した基板上に組織化し、それらのモデル色素複合体の脂質二分子膜を介する光誘起電流応答から色素複合体および脂質の動的構造変化と連動したエネルギー移動ならびに電子輸送機能との相関について検討を行った。

2.2.3.5. 海洋藻類および高等植物由来の色素タンパク複合体を用いた太陽光発電

光合成細菌の LH2, RC-LH1 複合体よりも安定な海洋藻類(オキナワモズク)および植物(ホウレンソウ)のアンテナ系タンパク色素複合体(FCP および LHCII)および反応中心複合体(PSI, PSII)の ITO 透明電極および金基板ならびに TiO₂ 電極基板上などへの組織化とパターン化に成功した。それらの組織化の確認は、分光学的手法(NIR および FTIR, 蛍光), ならびに AFM などで検討を行った。興味深いことに、TiO₂ 電極基板上で PSI, PSII, LHCII ならびに FCP で顕著な電流応答が世界ではじめて観察され、海洋藻類および高等植物などの光合成材料を用いる光電変デバイスへの展開が期待された。

2.3 研究成果の位置づけ

欧米では高分解能 AFM を用いた光合成細菌の色素蛋白複合体の実空間観察が注目されている(*Nature* 2004; *EMBO J* 2004)。本研究で観測した“人工光合成膜”の高分解能 AFM 画像は、世界初のものであり、やっと欧米の一流の研究者達と互角に戦える準備が整いつつある状況となったと言える。光合成アンテナ系色素蛋白複合体そのもの構造に関しては、共同研究者である Prof. Cogdell ら(英国グラスゴー大学)が光合成細菌のアンテナ色素複合体(LH2)の構造を 1.9 Å レベルで明らかにし(*Nature* 1995), またコア複合体(LH1-RC)の構造解析にも成功している(*Science* 2003)。しかしながら、コアアンテナ複合体のそれは 4.8 Å レベルであり、アポ蛋白に結合した光合成色素の構造は分子レベルで明らかではない。したがって、本研究で我々が独自に開発したような再構築 LH1 等の人工光合成色素蛋白複合体を用いた研究は、現状では未解明色素蛋白複合体中における光合成色素の構造と機能に関する詳細な情報を引き出すための唯一無二の方法である。

紅色光合成細菌の光合成初期反応における励起エネルギー移動に関して、光合成アンテナ系色素蛋白複合体の構造と動的な機能との関係を明示した研究例は、超高速レーザー分光を用いて検討している米国 Prof. Fleming, スウェーデン Prof. Sundström, Prof. Pullerits, チェコ Prof. Polivka ならびにオランダ Prof. R. Grondelle および橋本グループ以外ほとんどない。本研究で開発したカロテノイド色素に関するサブ 20 フェムト秒過渡回折格子分光法, 誘導フォトンエコー分光法は、実験面における技術力の高さ, 解析方法に関する理論面での完成度を含め、我々のグループが目下世界のトップに君臨している。また、本研究で明らかになった LH1 アンテナ色素蛋白複合体におけるバクテリオクロフィルからカロテノイドへの一重項逆励起エネルギー移動経路は、新規な発見として高く評価されている(*Angew. Chem. Int. Ed.*に論文掲載)。サブ 20 フェムト秒縮退 4 光波混合により、光パルスの照射間隔を変えることで、カロテノイド色素のフォノン物性を劇的に変化させることを例示したが、この研究成果は当該分野に大きなインパクトをもたらすと期待している。

本研究で遂行中の基板上にチップテクノロジーを駆使して膜タンパク質複合体を組織化することによって「電気化学・分光同時計測」および「ATR(全反射)・分光同時計測」などの計測システムを開発する研究は、世界中どこにも見当たらない。最近、高等植物の光合成系でも構造解析の報告はなされているが、その動的な構造と機能との関係を分子レベルで検討している例は殆ど報告されていない。

本研究で例示している二分子膜中で人工光合成システムを組織化してナノデバイスを作成し、その色素蛋白複合体の動的構造と機能との相関を分子レベルで明らかにする研究は国内外とも例がない。特に、基板系への光合成色素蛋白複合体のデバイス化とその機能評価については、欧米の研究者との共同研究と同時に先陣争いが続行中である。我々は、世界に先駆けて光合成細菌の光合成色素誘導体をITOあるいは金基板上に導入し、光捕集機能と同時に光電変換機能効果をもつデバイスの開発に成功している。

2.4 今後の研究の進め方、および研究成果の見通し

精密有機合成あるいは分子生物学的手法を用いて調製した人工光合成アンテナ色素蛋白複合体の組織化を脂質二重層膜中のみでなく電極基板上でも行う。特に、自在にパターンニングを施した基板系への拡張を行い、色素蛋白複合体の構造と機能との相関について世界に先駆けて明らかにする。また、色素蛋白複合体の階層的なナノ組織体を巧みに作成し、基板上で高効率な光捕集ならびに光電変換機能をもつタンパク質/色素複合体の構築を目指し、高効率な光エネルギー機能をもつナノバイオデバイス開発するための基盤技術を確立する。光機能を実時間解析し、光合成アンテナ系における高効率な励起エネルギー移動に関する統一見解を得るために、超高速分光計測を用いた研究を今後も精力的に展開していく事は必須である。特に、コヒーレント分光計測に関しては、溶液中の色素のみでは無く、色素蛋白複合体に結合した系においても、コヒーレント分子振動をも時間分解できる程度の超高時間分解能での現象観測と緻密なモデルシミュレーションによる実験データ解析を達成したので、今後は様々に構造改変した人工の光合成アンテナ色素蛋白系への応用展開を図る。光合成アンテナ系色素蛋白の2次元配列を高分解能原子間力顕微鏡観察によって決定できるレベルまで実験技術が高まったので、今後は、その確度を上昇させオンデマンドで配列制御した系を創出し、そこでの励起エネルギー移動の計測を達成していく。そのために、プロトタイプを試作が完了した時間分解顕微分光計測システムの性能向上と本格稼働を達成する。フェムト秒時間分解共鳴誘導ラマン計測に関しては、装置の整備が完了し、基礎データの蓄積が行えるようになったので、今後は様々なアンテナ系色素蛋白複合体(天然および人工)に応用展開し、従来のポンプ・プローブ分光では得難い情報を取得していくことにより世界の頂点を目指す。

光合成での色素複合体色素複合体の機能をナノレベルで明らかにすることは、生命活動の基本である生体エネルギー変換システムを理解するうえでも非常に興味深い。そして、本研究の知見により、社会的要請の強い光合成での太陽エネルギーの光電変換機能および超高速・高効率な光エネルギー変換と光検出機能をもつナノ組織体の開発への重要な指針になるであろう。また、この色素蛋白複合体の構造あるいは機能を模倣することによって、エネルギー、情報通信や医療/健康などへの高機能のナノバイオデバイス開発が期待される。

特に、光増感作用をもつ光合成の光捕集機能をもつアンテナ系色素複合体を用いた色素増感太陽電池は、近赤外領域まで太陽光を有効利用ができ、低コストで光電変換効率の高いナノバイオデバイスの開発が期待される。そして、光合成のアンテナ系色素複合体を用いるナノバイオ組織体の開発への新たな展開が期待される。

技術革新によって世界経済を将来大きく成長させるものとして、情報(IT)、バイオ、ナノテクノロジーが3大要因として広く考えられている。特に、欧米では、ナノテクノロジーが「第二の産業革命」と位置づけ、戦略的なナノテク研究開発計画なしには達成が不可能であるという認識が持たれている。現在、ナノテクノロジー分野に於いて、他の追随を許さない巨額の資金を投入しているのは日本と米国である。ここ10年、我が国は、ナノテク基礎研究でトップを走ってきたが、それを追い上げる米国の動きは勢いを増している。米国では国家ナノテクノロジー・イニシアティブ(NNI)が国家

戦略を策定し、ナノテクを「21 世紀前半に経済、国家安全保障へ最も本質的な役割を果たす技術」という認識の下に、3 年間で 30 億ドル強(約 3200 億円)という膨大な予算を注ぎ込んできている。そこには、今後 10 年間で 1 兆ドル(約 110 兆円)といわれるナノテク市場の主導権を握り、世界経済を再び掌握するという、米国のシナリオが容易に見えてとれる。

今後、上に挙げた 3 大要因を融合し、新技術を獲得していく動きが出てくることは想像に難くない。2003 年末に発表された NNI の提言書において、今後、バイオテクノロジー分野とナノテクノロジー分野の積極的な融合を進めていくこと (Nano-biosystem として記載されている)が明確に記されているほか、最近では、20 年先を見とおした NBIC 構想(Nano, Bio, Information, Cognition)までもが現れてきており、上記分野の融合が世界的に大きな流れとなることは間違いないであろう。日本国内に於いても、第三期科学技術基本計画の元、米国と同様に分野間融合の動きが出てきているが、世界の後塵を拝した IT やゲノムの轍を踏むわけにはいかない。本研究の究極のゴールは、バイオテクノロジー分野とナノテクノロジー分野の開拓・融合であり、科学技術創造立国として我が国がその立場を築き上げ、確固たるものにしていくための非常に重要なニューフロンティア技術となることを確信する。

20 世紀は「科学の世紀」と言われ、人類は、科学技術の大きな進歩を達成した。しかしそれと同時に、生産性・耐久性を追及するあまりに、産業界では環境負荷の高い「負の環境遺産」を生産し続けてきた。本研究が、自然の鋳型を利用したリプレイサブル&エコロジカルな最先端科学技術として、21 世紀における産業革命の起爆剤になることを確信する。

2.5 成果発表等

2.5.1. 原著論文発表

1. M. Fujiwara, K. Yamauchi, M. Sugisaki, K. Yanagi, A. Gall, B. Robert, R.J. Cogdell, and H. Hashimoto, “Large Third-Order Optical Nonlinearity Realized in Symmetric Nonpolar Carotenoids”, *Phys. Rev. B* **78**, 161101(R) (2008).
2. D. Kosumi, K. Abe, H. Karasawa, M. Fujiwara, H. Hashimoto, and M. Yoshizawa, “Excitation energy dependence of the S₁ relaxation kinetics in all-*trans*-β-carotene explored by two-photon excitation”, *Carotenoid Science*, **12**, 34 (2008).
3. 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 β-carotene homologues: A sub-20-fs time-resolved transient grating spectroscopic study”, *Phys. Rev. B* **77**, 205118 (2008).
4. K. Nakagawa, S. Suzuki, R. Fujii, A. T. Gardiner, R. J. Cogdell, M. Nango, H. Hashimoto, “Probing the Effect of the Binding Site on the Electrostatic Behavior of a Series of Carotenoids Reconstituted into the Light-Harvesting 1 Complex from Purple Photosynthetic Bacterium *Rhodospirillum rubrum* Detected by Stark Spectroscopy”, *J. Phys. Chem. B* **112**, 9467-9475 (2008).
5. D. Kosumi, H. Hashimoto, and M. Yoshizawa, “The S₁ relaxation kinetics of all-*trans*-β-carotene explored by two-photon excitation”, *Carotenoid Science*, **13**, 49 (2008).
6. M. Sugisaki, K. Yanagi, and H. Hashimoto, “Transient Grating Signals from β-carotene: Excitation energy Dependence”, *Carotenoid Science* **13**, 53-58 (2008).
7. I. Akai, M. Higuchi, K. Kanemoto, T. Karasawa, H. Hashimoto, M. Kimura, “Energy transfer dynamics in wire-type dendrimers having oligophenylene peripheries.” *J. Lumin.*, **128** (2008) 948-951.
8. K. Kanemoto, I. Akai, H. Hashimoto, T. Karasawa, N. Negishi, Y. Aso, “Temperature dependence of intrachain photoluminescence of a long oligothiophene”, *Physica Status Solidi (c)* **6** (2009) 193-196.
9. Y. Yoshida, R. Miyamoto, T. Nishioka, H. Hashimoto, and I. Kinoshita “‘Compressed’ Ice-Like Structures Between the Molecular Films Comparable with Ice Phase III” *Chem. Lett.* **38** (2008) 366-367.
10. I. Kinoshita, H. Hashimoto, T. Nishioka, R. Miyamoto, N. Kuwamura, and Y. Yoshida, “Mimicking the photosynthetic system with strong hydrogen bonds to promote proton electron

- concerted reactions”, *Photosynth. Res.* **95**, 363-371 (2008).
11. M. Obata, A. Kitamura, A. Mori, C. Kameyama, J.A. Czaplowska, R. Tanaka, I. Kinoshita, T. Kusumoto, H. Hashimoto, M. Harada, Y. Mikata, T. Funabiki and S. Yano, “Syntheses, structural characterization and photophysical properties of 4-(2-pyridyl)-1,2,3-triazole rhenium(I) complexes”, *Dalton trans.* 3292-3300 (2008).
 12. K. Nakagawa, S. Suzuki, R. Fujii, A. T. Gardiner, R. J. Cogdell, M. Nango, and H. Hashimoto, “Electrostatic effect of surfactant molecules on bacteriochlorophyll *a* and carotenoid binding sites in the LH1 complex isolated from *Rhodospirillum rubrum* S1 proved by Stark spectroscopy” *Photosynth. Res.* **95**, 345-351 (2008).
 13. K. Nakagawa, S. Suzuki, R. Fujii, A. T. Gardiner, R. J. Cogdell, M. Nango, and H. Hashimoto, “Probing binding site of bacteriochlorophyll *a* and carotenoid in the reconstituted LH1 complex from *Rhodospirillum rubrum* S1 by Stark spectroscopy” *Photosynth. Res.* **95**, 339-344 (2008).
 14. T. Ochiai, T. Asaoka, T. Kato, S. Osaka, T. Dewa, K. Yamashita, A.T. Gardiner, R. J. Cogdell, H. Hashimoto, and M. Nango, “Molecular Assembly of Zn Porphyrin Complexes Using Synthetic Light -harvesting Model Polypeptides” *Photosynth. Res.* **95**, 353-361(2008).
 15. H. Oikawa, S. Fujiyoshi, T. Dewa, M. Nango and M. Matsushita “How Deep Is the Potential Well Confining a Protein in a Specific Conformation? A Single-Molecule Study on Temperature Dependence of Conformational Change between 5 and 18 K” *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 4580 (2008).
 16. Y. Suemori, M. Nagata, M. Kondo, S. Ishigure, T. Dewa, T. Ohtsuka, and M. Nango “Phospholipid-linked Quinones-mediated Electron Transfer on an Electrode Modified with Lipid Bilayers” *Colloid Surf. B*, **61**, 106-112 (2008).
 17. K. Nakagawa, A. Mizuno, S. Suzuki, R. Fujii, T. Dewa, A. T. Gardiner, R. J. Cogdell, M. Nango, and H. Hashimoto “Characterization by Stark Spectroscopy of Reconstituted Light-Harvesting 1 Complex of Purple Photosynthetic Bacterium *Rhodospirillum rubrum* with the Polypeptides, Bacteriochlorophyll *a*, and Carotenoids” *Carotenoid Science*, **13** (2008) 38-45.
 18. T. Asai, Y. Suzuki, S. Matsushita, S. Yonezawa, J. Yokota, Y. Katanasaka, T. Ishida, T. Dewa, H. Kiwada, M. Nango, and N.Oku, “Disappearance of the angiogenic potential of endothelial cells caused by Argonaute2 knockdown” *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **368**, 243-248 (2008).
 19. J. Nakamura, R. Oura, and M. Nango, “Peroxide Decoloration of Azo Dye Catalyzed by Manganese Porphyrin Derivatives in Nonaqueous Solvent” *Textile Res. J.* **78**, 1080-1086 (2008).
 20. N. Chartterjee, D.M. Niedzwiedzki, K. Aoki, T. Kajikawa. S. Katsumura, H. Hashimoto, and H.A. Frank, “Effect of structural modifications on the spectroscopic properties and dynamics of the excited states of peridinin”, *Arch. Biochem. Biophys.* **483**, 146-155 (2009).
 21. S. Ishigure, A. Okuda, K. Fujii, Y. Maki, M. Nango, and Y. Amao, “Photoinduced Hydrogen Production with a Platinum Nanoparticle and Light-Harvesting Chlorophyll *a/b*-Protein Complex of Photosystem II (LHCII) from Spinach System”, *B. Chem. Soc. Japan* **82**, 93-95 (2009).
 22. T. Mikayama, K. Iida, Y. Suemori, T. Dewa, T. Miyashita, M. Nango, A. T. Gardiner and R. J. Cogdell, “The Electronic behavior of a Photosynthetic Reaction Center Sandwiched between Chemically-modified Gold Substrates Monitored by Conductive Atomic Force Microscopy” *J. Nanosci. Nanotech.* **9**, 97-107 (2009).
 23. H. Hashimoto, Daisuke Kosumi, M. Sugisaki, M. Fujiwara, R. Fujii, R.J. Cogdell, "The Possible Involvement of Multiple 'Dark' State in Carotenoid Photophysics", *Carotenoid Science*, **14**, 6-13 (2009).
 24. M. Sugisaki, M. Fujiwara, S.V. Nair, H.E. Ruda, R.J. Cogdell, and H. Hashimoto, “Excitation-energy dependence of transient grating spectroscopy in β -carotene”, *Phys. Rev. B* **80**, 035118 (2009).
 25. M. Sugisaki, M. Fujiwara, S.V. Nair, H.E. Ruda, R.J. Cogdell, and H. Hashimoto, “Spectrally-resolved transient grating signals from β -carotene in benzene solution”, *Phys. Stat. Solidi (c)* **6**, S34-S37 (2009).

26. 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. Lumin.* **129**, 1908-1911 (2009).
27. M. Sugisaki, M. Fujiwara, D. Kosumi, R. Fujii, M. Nango, and H. Hashimoto, "Transient grating signals from spheroidene in and out of pigment-protein complexes from *Rba. sphaeroides* 2.4.1", *Carotenoid Science*, **14**, 70-76 (2009).
28. M. Fujiwara, M. Sugisaki, A. Gall, B. Robert, R.J. Cogdell, and H. Hashimoto, "Ultrafast optical response of β -carotene and lycopene probed by sub-20-fs time-resolved coherent spectroscopy", *J. Lumin.* **129**, 1808-1812, (2009).
29. M. Fujiwara, K. Yamauchi, M. Sugisaki, K. Yanagi, A. Gall, B. Robert, R.J. Cogdell, and H. Hashimoto, "Third-order optical nonlinearity of β -carotene homologues", *Phys. Status Solidi (c)* **6**, S31-S33 (2009).
30. K. Miyamoto, S. Ohno, M. Fujiwara, H. Minamide, H. Hashimoto and H. Ito, "Optimized terahertz-wave generation using BNA-DFG", *Optics Express*, **17**, 14832-14838 (2009).
31. T. Kajikawa, K. Aoki, R.S. Singh, T. Iwashita, T. Kusumoto, H.A. Frank, H. Hashimoto, and S. Katsumura, "Syntheses of allene-modified derivatives of peridinin toward elucidation of the effective role of the allene function in high transfer efficiencies in photosynthesis", *Org. Biomol. Chem.*, **7**, 3723 (2009).
32. K. Iwaszczuk, D.G. Cooke, M. Fujiwara, H. Hashimoto, and P.U. Jepsen, "Simultaneous reference and differential waveform acquisition in time-resolved terahertz spectroscopy", *Optics Express* **17**, 21969-21976 (2009).
33. T. Kajikawa, S. Hasegawa, T. Iwashita, T. Kusumoto, H. Hashimoto, D.M. Niedzwiedzki, H.A. Frank, and S. Katsumura, "Syntheses of C33-, C35-, and C39-Peridinin and Their Spectral Characteristics", *Org. Lett.* **11**, 5006-5009 (2009).
34. D. Kosumi, T. Kusumoto, R. Fujii, M. Sugisaki, Y. Iinuma, N. Oka, Y. Takaesu, T. Taira, M. Iha, H.A. Frank, and H. Hashimoto, "One- and two-photon pump-probe spectroscopic measurements reveal the S_1 and intramolecular charge transfer states are distinct in fucoxanthin", *Chem. Phys. Lett.* **483**, 95-100 (2009).
35. D. Kosumi, M. Fujiwara, H. Hashimoto, and M. Yoshizawa, "Ultrafast Nonlinear Optical Responses Induced by Multiphoton Excitation in All-*trans*- β -carotene: Nonresonant Excitation to the Optically Allowed S_2 State", *J. Phys. Soc. Jpn.* **78**, 104715 (2009).
36. D. Kosumi, M. Fujiwara, R. Fujii, R.J. Cogdell, H. Hashimoto, and M. Yoshizawa, "The dependence of the ultrafast relaxation kinetics of the S_2 and S_1 states in β -carotene homologs and lycopene on conjugation length studied by femtosecond time-resolved absorption and Kerr-gate fluorescence spectroscopies", *J. Chem. Phys.* **130**, 214506 (2009).
37. D. Kosumi, K. Abe, H. Karasawa, M. Fujiwara, H. Hashimoto, and M. Yoshizawa, "Highly Sensitive Femtosecond Dispersive Spectroscopy: Application to the Ultrafast Relaxation Kinetics in All-*trans*- β -carotene", *Carotenoid Science* **14**, 37-42 (2009).
38. T. Horibe, K. Nakagawa, T. Kusumoto, R. Fujii, R. J. Cogdell, M. Nango, and H. Hashimoto, "Polarization-Angle Dependence of Stark Absorption Spectra of Spirilloxanthin Bound to Reconstituted LH1 Complexes using LH1-Subunits Isolated from the Purple Photosynthetic Bacterium *Rhodospirillum rubrum*", *Carotenoid Science* **14**, 66-69 (2009).
39. T. Kusumoto, T. Horibe, T. Kajikawa, S. Hasegawa, K. Aoki, S. R. Shanker, T. Iwashita, S. Katsumura and H. Hashimoto, "Electroabsorption spectroscopy of peridinin and allene-modified peridinin analogues" *Carotenoid Science*, **14**, 77-79 (2009).
40. K. Kanemoto, M. Yasui, D. Kosumi, A. Ogata, M. Sugisaki, T. Karasawa, I. Akai, and H. Hashimoto, "Morphology dependent carrier and exciton generations in regioregular poly(3-hexylthiophene) polymer diodes as revealed by bleaching spectroscopy" *Phys. Rev. Lett.*, **103**, 187402 (2009).
41. K. Kanemoto, M. Sugisaki, M. Fujiwara, T. Karasawa, and H. Hashimoto "Ultrafast coherent vibronic oscillations in regioregular poly(3-alkylthiophene)" *Physica Status Solidi (c)* **6**, S46-S49 (2009).
42. K. Kanemoto, I. Akai, M. Sugisaki, H. Hashimoto, T. Karasawa, N. Negishi, and Y. Aso , "Temperature effects on quasi-isolated conjugated polymers as revealed by

- temperature-dependent optical spectra of 16-mer oligothiophene diluted in a solid matrix”, *J. Chem. Phys.* **130**, 234909 (2009).
43. K. Kanemoto, M. Sugisaki, H. Hashimoto, I. Akai, T. Karasawa, N. Negishi, and Y. Aso, “Intrachain Photoluminescence Dynamics of a Long Oligothiophene at Room Temperature”, *J. Lumin.* **129**, 1845-1848 (2009).
 44. K. Nakagawa, T. Nakano, N. Fukui, A. Nakashima, S. Sakai, T. Mizuno, T. Dewa, K. Iida, A.T. Gardiner, R.J. Cogdell, R. Fujii, H. Hashimoto and M. Nango, “Reconstitution of the Light-harvesting 1 (LH1) Complex Using LH1- α and LH1- β Polypeptides, Separately Isolated from the Purple Photosynthetic Bacterium *Rhodospirillum rubrum*, Together with Bacteriochlorophyll *a* and All-*trans* Carotenoids”, *Carotenoid Science* **14**, 54-57 (2009).
 45. K. Nakagawa, N. Fukui, T. Nakano, A. Mizuno, A. Nakashima, S. Sakai, T. Mizuno, T. Dewa, K. Iida, A.T. Gardiner, R.J. Cogdell, R. Fujii, H. Hashimoto and M. Nango, “Carotenoid Specificity During Reconstitution of the Light-harvesting 1 (LH1) Complexes Using LH1-polypeptides Isolated from the Purple Photosynthetic Bacterium *Rhodobacter sphaeroides* Together with Bacteriochlorophyll *a* and Carotenoids”, *Carotenoid Science* **14**, 58-61 (2009).
 46. K. Nakagawa, T. Nakano, N. Fukui, A. Nakashima, S. Sakai, T. Mizuno, T. Dewa, K. Iida, A.T. Gardiner, R.J. Cogdell, R. Fujii, H. Hashimoto and M. Nango, “Reconstitution of the Light-harvesting (LH1) Complex Using Zinc-substituted Bacteriochlorophyll *a* and LH1-Polypeptides Isolated from the Purple Photosynthetic Bacterium *Rhodospirillum rubrum* Together with all-*trans* Carotenoids”, *Carotenoid Science* **14**, 62-65 (2009).
 47. J. Nakamura, R. Oura, S. Isigure, S. Iwasaki, Y. Hirose, and M. Nango, “Effect of polymer on peroxide decoloration of azo dye catalyzed by manganese porphyrin derivatives”, *Porphyrins* **18**, 23-29 (2009).
 48. M. Sugisaki, M. Fujiwara, D. Kosumi, R. Fujii, M. Nango, R.J. Cogdell, and H. Hashimoto, “Comparison of transient grating signals from spheroidene in an organic solvent and in pigment-protein complexes from *Rba. sphaeroides* 2.4.1” *Phys. Rev. B* **81**, 245112 (2010).
 49. N. Kuwamura, R. Kato, K. Kitano, M. Hirotsu, T. Nishioka, H. Hashimoto, and I. Kinoshita, “Carbene-carbanion equilibrium for tris(2-pyridylthio)methanido Fe(II) complexes”, *Dalton Trans.* **39**, 9988-9993 (2010).
 50. M. Sugisaki, D. Kosumi, K. Saito, R.J. Cogdell, and H. Hashimoto, “Strong coherent coupling of vibronic oscillations in spheroidene” *Physics Procedia*, **13**, 74-77 (2011).
 51. M. Sugisaki, D. Kosumi, K. Saito, R.J. Cogdell, and H. Hashimoto, “Control of the coherent vibronic oscillations in carotenoids by ultrashort laser pulses”, *Phys. Stat. Solidi (c)*, **8**, 151 (2011).
 52. D. Kosumi, S. Maruta, R. Fujii, M. Sugisaki, M. Iha, H.A. Frank, and H. Hashimoto, “Excitation Energy Dependence of the S₁ and ICT State Dynamics in Marine Carotenoid Studied by Femtosecond One- and Two-Photon Pump-Probe Spectroscopy”, *Ultrafast Phenomena XVII* (ed. M. Chergui et al., Oxford University Press, Oxford, New York, Auckland, 2011) pp. 562-564.
 53. M. Sugisaki, D. Kosumi, K. Saito, R. Fujii, R. J. Cogdell, and H. Hashimoto, “Strongly coupled vibronic modes investigated by means of four-wave mixing spectroscopy”, *Ultrafast Phenomena XVII*, (ed. M. Chergui et al., Oxford University Press, Oxford, New York, Auckland, 2011) pp. 502-506.
 54. D. Kosumi, K. Abe, H. Karasawa, M. Fujiwara, R.J. Cogdell, H. Hashimoto, and M. Yoshizawa, “Ultrafast relaxation kinetics of the dark S₁ state in all-*trans*- β -carotene explored by one- and two-photon pump-probe spectroscopy”, *Chem. Phys.*, **373**, 33-37 (2010).
 55. T. Kusumoto, T. Horibe, T. Kajikawa, S. Hasegawa, T. Iwashita, R.J. Cogdell, R.R. Birge, H.A. Frank, S. Katsumura, and H. Hashimoto, “Stark absorption spectroscopy of peridinin and allene-modified analogues”, *Chem. Phys.* **373**, 71-79 (2010).
 56. K. Kanemoto, N. Mizutani, K. Muramatsu, H. Hashimoto, M. Baba, J. Yamauchi, “ESR Investigations on Doped Conjugated Polymers Diluted in a Solid Matrix”, *Chem. Phys. Lett.*, **494**, 41-44 (2010).
 57. K. Kanemoto, A. Ogata, N. Inoue, T. Kusumoto, H. Hashimoto, I. Akai, and T. Karasawa, “Direct optical probing of negative carriers from an operating [6,6]-phenyl C61 butyric acid

- methyl ester diode", *Appl. Phys. Lett.*, **97**, 033307 (2010).
58. Y. Iwabuchi, K. Abe, R. Nakamura, D. Kosumi, M. Fujiwara, R. Fujii, H. Hashimoto, and M. Yoshizawa, "Ultrafast relaxation kinetics in β -carotene homologs having different methyl side groups", *Carotenoid Science*, in press (2011).
 59. R. Nakamura, K. Nakagawa, K. Abe, H. Hashimoto, M. Nango, and M. Yoshizawa, "Energy Transfer Dynamics in the Reconstituted Light-Harvesting Complex Explored by Multi-Pulse Excitation", *Carotenoid Science*, in press (2011).
 60. T. Yoshioka, Y. Liu, K. Abe, R. Nakamura, R. Fujii, H. Hashimoto, and M. Yoshizawa, "Interactive Energy Transfer between Carotenoid and Bacteriochlorophyll in LH1 Complex from Photosynthetic Bacteria", *Carotenoid Science*, in press (2011).
 61. K. Abe, R. Nakamura, H. Hashimoto, and M. Yoshizawa, "Coherent Control of the Selected Excited State by Two-Color Multipulse Excitation", *Ultrafast Phenomena XVII* (ed. M. Chergui et al., Oxford University Press, Oxford, New York, Auckland, 2011) pp. 793-795.
 62. R. Nakamura, T. Yoshioka, K. Abe, S. Sakai, K. Nakagawa, M. Nango, H. Hashimoto, and M. Yoshizawa, "Energy Flow in the Light Harvesting Complex Manipulated by Pre-excitation of the Energy Acceptor", *Ultrafast Phenomena XVII* (ed. M. Chergui et al., Oxford University Press, Oxford, New York, Auckland, 2011) pp. 598-600.
 63. A. Sumino, T. Takeuchi, M. Kondo, T. Dewa, H. Hashimoto, and M. Nango, "Lipid-Domain-Selective Assembly of Photosynthetic Membrane Protein in Solid-Supported Membranes Green and Technology", *Zero-Carbon Energy Kyoto 2009*, Springer, 123-128 (2010).
 64. Y. Takeuchi, H. Li, S. Ito, M. Kondo, S. Ishigure, K. Kuzuya, M. Amano, T. Dewa, H. Hashimoto, and M. Nango, "Light-Induced Transmembrane Electron Transfer Catalyzed by Phospholipid-Linked Zn Chlorophyll Derivatives on Electrodes", Green and Technology, Zero-Carbon Energy Kyoto 2009, Springer, 129-134 (2010).
 65. S. Ishigure, T. Joke, Y. Takeuchi, K. Kuzuya, T. Mitsui, S. Ito, Y. Kondo, S. Kawabe, M. Kondo, T. Dewa, K. Yamashita, H. Mino, S. Itoh, and M. Nango, "Peroxide Decoloration of CI Acid Orange 7 Catalyzed by Manganese Chlorophyll Derivatives at the Surfaces of Micelles and Lipid Bilayers", *Langmuir* **26**, 7774-7782 (2010).
 66. T. Ochiai, M. Nagata, K. Shimoyama, M. Amano, M. Kondo, T. Dewa, H. Hashimoto, and M. Nango, "Immobilization of Porphyrin Derivatives with a Defined Distance and Orientation onto a Gold Electrode Using Synthetic Light-Harvesting α -Helix Hydrophobic Polypeptides", *Langmuir* **26**, 14419-14422 (2010).
 67. K. Nakagawa, S. Sakai, M. Kondo, T. Dewa, T. Horibe, H. Hashimoto, M. Nango, "Structural Forming of Photosynthetic Polypeptide Supramolecular Complexes and Functional Analysis of Carotenoids in These Complexes" *Kobunshi Ronbunshu*, **67**, 574-583 (2010).
 68. A Sumino, T. Dewa, M. Kondo, T. Morii, H. Hashimoto, A. T. Gardiner, R. J. Cogdell, and M. Nango, "Selective Assembly of Photosynthetic Antenna Proteins into a Domain-Structured Lipid Bilayer for the Construction of Artificial Photosynthetic Antenna Systems: Structural Analysis of the Assembly Using Surface Plasmon Resonance and Atomic Force Microscopy", *Langmuir*, **27**, 1092-1099 (2011).
 69. K. Kanemoto, M. Yasui, D. Kosumi, M. Sugisaki, and H. Hashimoto, "Morphology dependent exciton formation in regioregular poly (3-alkyl) thiophenes", *Phys. Status Solidi C*, **8**, 88 (2011).
 70. D. Kosumi, S. Maruta, R. Fujii, K. Kanemoto, M. Sugisaki, and H. Hashimoto, "Ultrafast excited state dynamics of monomeric bacteriochlorophyll *a*", *Phys. Status Solidi C*, **8**, 92 (2011).
 71. M. Sugisaki, D. Kosumi, K. Saito, R. J. Cogdell, and H. Hashimoto, "Control of coherent vibronic oscillations in β -carotene by ultrashort laser pulses", *Phys. Status Solidi C*, **8**, 151 (2011).
 72. S. Maruta, D. Kosumi, T. Horibe, R. Fujii, M. Sugisaki, R. J. Cogdell, and H. Hashimoto, "The dependence of excitation energy transfer pathway on conjugation length of carotenoids in purple bacterial photosynthetic antennae", *Phys. Status Solidi B*, **248**, 403 (2011).
 73. K. Saito, K. Yanagi, R.J. Cogdell, and H. Hashimoto, *J. Chem. Phys.* "A comparison of the

- Liptay theory of electroabsorption spectroscopy with the sum-over-state model and its modification for the degenerate case”, **134**, 044138 (2011).
74. D. Kosumi, S. Maruta, T. Horibe, R. Fujii, M. Sugisaki, R.J. Cogdell, and H. Hashimoto, “Ultrafast Energy-Transfer Pathway in a Purple-Bacterial Photosynthetic Core Antenna, as Revealed by Femtosecond Time-Resolved Spectroscopy”, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50**, 1097-1100 (2011).
 75. K. Kanemoto, M. Yasui, T. Higuchi, D. Kosumi, I. Akai, T. Karasawa, and H. Hashimoto, “Spectroscopic investigation of excitons, photocarriers, and bias-induced carriers in regioregular poly(3-alkylthiophene)”, *Phys. Rev. B.* **83**, 205203 (2011).
 76. A. Sumino, T. Dewa, N. Sasaki, N. Watanabe, M. Kondo, T. Morii, H. Hashimoto, and M. Nango, “Reconstitution and AFM Observation of Photosynthetic Membrane Protein Assembly in Planar Lipid Bilayers”, *e-J. Surf. Sci. Nanotech.* **9**, 15-20 (2011).
 77. D. Kosumi, T. Kusumoto, R. Fujii, M. Sugisaki, Y. Iinuma, N. Oka, Y. Takaesu, T. Taira, M. Iha, H. A. Frank, and H. Hashimoto, “Ultrafast excited state dynamics of fucoxanthin: excitation energy dependent intramolecular charge transfer dynamics”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 10762-10770 (2011).

2.5.2. 総説, 書籍など

1. R.J. Cogdell, A.T. Gardiner, M. Gabrielsen, J. Southall, A. W. Roszak, N.W. Isaacs, R. Fujii and H. Hashimoto, “The Structure of Purple Bacterial Antenna Complexes”, In: Petra Fromme (Ed.), *Photosynthetic Protein Complexes A Structural Approach*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2008), pp. 325-340.
2. 柴田江身子, 藤井律子, 橋本秀樹, “紅色光合成細菌の光反応中心タンパク複合体の FT-IR 分光測定”, 第 19 回光物性研究会論文集, pp. 362-365, 2008 年.
3. 堀部智子, 中川勝統, 楠本利行, 鈴木 聡, 藤井律子, Alastair T. Gardiner, Richard J. Cogdell, 南後 守, 橋本秀樹, “再構成 LH1 複合体中のスピリロキサントンの電場変調吸収分光の χ 依存性”, 第 19 回光物性研究会論文集, pp. 86-89, 2008 年.
4. 安井基晃, 鐘本勝一, 小澄大輔, 唐沢力, 橋本秀樹, “Bleaching 信号に着目した π 共役高分子ポリチオフェン誘導体における光励起ダイナミクス”, 第 19 回光物性研究会論文集, pp. 74-77, 2008 年.
5. 楠本利行, 小澄大輔, 殿内規之, 杉崎満, 橋本秀樹, “極性カロテノイド類のフェムト秒時間分解吸収分光の共役鎖長依存性”, 第 19 回光物性研究会論文集, pp. 358-361, 2008 年.
6. 下山浩亮, 落合 剛, 加藤知也, 大坂伸一郎, 出羽毅久, 山下啓司, 南後 守, “脂質二分子膜で化学修飾した基板上へのアンテナ系ポリペプチド/色素複合体の固定化”, *Polymer Preprints*, **57**, 1884-1885 (2008).
7. 中川勝統, 中野 翼, 福井直美, 出羽毅久, 南後 守, 藤井 律子, 橋本 秀樹, “エネルギー変換素子としてのタンパク質/色素超分子複合体の構造形成と機能評価”, *Polymer Preprints*, **57**, 2852-2853 (2008).
8. K. Nakagawa, S. Suzuki, R. Fujii, A. T. Gardiner, R. J. Cogdell, M. Nango, and H. Hashimoto “Probing the carotenoid in its binding site in a reconstituted LH1 complex from the photosynthetic bacterium *Rhodospirillum rubrum* with electroabsorption spectroscopy” *Proceedings of 14th International Congress on Photosynthesis Research*, Ch 16, 297-300 (2008).
9. K. Iida, T. Dewa, M. Nango, in “The Purple Photosynthetic Bacteria” ; ed by C.Neil Hunter, F. D, Marion, C. Thurnauer, J. T. Beatty, Springer, “Assembly of Bacterial Light Harvesting Complexes on Solid Substrates”, 861-875, 2008.
10. M. Nango, M. Nagata, K. Iida, T. Dewa, “Assembly of Bacteriochlorophyll a Complexes Using Light-harvesting Polypeptide from Photosynthetic Bacteria and Its Model Synthetic Polypeptides”, in “BOTTOM-UP NANOFABRICATION: Supramolecules, Self-Assemblies, and Organized Films”, K. Ariga, H. S. Nalwa eds., (ASP, 2009), Vol. 2, Chap. 6, pp.177-198.
11. 橋本秀樹, 藤井律子, “カロテノイドの科学と最新応用技術”, 監修: 宮下和夫, シーエ

- ムシー出版 (2009) pp. 49-62, 第1編 カロテノイド科学 第5章「光合成系におけるカロテノイドの機能と生理活性」
12. 小澄大輔, 楠本利行, 杉崎 満, 橋本秀樹, “カロテノイドの科学と最新応用技術”, 監修: 宮下和夫, シーエムシー出版 (2009) pp. 63-77, 第1編 カロテノイド科学 第6章「カロテノイドの物性II: 新しい電子状態を中心として」
 13. 杉崎 満, 橋本秀樹, 吉澤雅幸, “カロテノイドの科学と最新応用技術”, 監修: 宮下和夫, シーエムシー出版 (2009) pp. 78-89, 第1編 カロテノイド科学 第7章「カロテノイドの物性II: 新しい分光法を用いたカロテノイドの振動状態の研究」
 14. 楠本利行, 杉崎 満, 橋本秀樹, 柳 和宏, “カロテノイドの科学と最新応用技術”, 監修: 宮下和夫, シーエムシー出版 (2009) pp. 90-104, 第1編 カロテノイド科学 第8章「カロテノイド科学の新展開」
 15. 橋本秀樹, 藤井律子, “動的構造解析技術と非平衡物質開発の最前線”, 監修: 腰原伸也, シーエムシー出版 (2009) pp. 124-135, 応用編 第3章「光合成系タンパク質の光誘起非平衡構造に関する研究」
 16. 丸田 聡, 堀部智子, 小澄大輔, 藤井律子, 杉崎 満, 橋本秀樹, “紅色光合成細菌 *Rhodospirillum rubrum* S1 に結合したspirilloxanthinのフェムト秒時間分解吸収分光”, 第20回光物性研究会論文集, pp. 69-72, 2009年.
 17. 西坂好晃, 須貝祐子, 楠本利行, 堀部智子, 藤井律子, 橋本秀樹, “紅色光合成細菌 *Blastochloris viridis* の単離coreと再構成膜の電場変調吸収スペクトル測定”, 第20回光物性研究会論文集, pp. 73-76, 2009年.
 18. 藤井律子, 喜多麻美子, 伊波匡彦, 橋本秀樹, “海洋性光合成生物のアンテナ色素蛋白複合体の光学特性”, 第20回光物性研究会論文集, pp. 77-80, 2009年.
 19. 尾形明彦, 鐘本勝一, 小澄大輔, 唐沢力, 橋本秀樹, “ポリチオフェン/PCB複合体における光誘起キャリアダイナミクス”, 第20回光物性研究会論文集, pp. 189-192, 2009年.
 20. 宮崎 大, 鐘本勝一, 橋本秀樹, 唐沢 力, 根岸伸和, 安蘇芳雄, “電場変調吸収分光法によるオリゴチオフェンの電子準位構造決定”, 第20回光物性研究会論文集, pp. 193-196, 2009年.
 21. 橋本秀樹, 斉藤圭亮, 藤井律子, 杉崎満, 「超高速レーザーで見えてきた光合成アンテナ色素蛋白複合体の機能」, 化学工業, **60** (2009) 774-785.
 22. 下山浩亮, 落合剛, 矢島俊輔, 出羽毅久, 山下啓司, 南後守「PEG誘導体をもつアンテナ系モデルポリペプチド/色素複合体の組織化」 *Polymer Preprints, Japan*, Vol.58, No.2, 4697-4698 (2009).
 23. 原田香織, 後藤 修, 中川勝統, 飯田浩史, 田中啓文, 小川琢治, 橋本秀樹, 出羽毅久, 山下啓司, 南後 守「光合成でのアンテナ系タンパク質色素複合体の自己組織化」 *Polymer Preprints, Japan*, Vol.58, No.2, 5177-5188 (2009).
 24. 杉崎 満, 小澄 大輔, 橋本 秀樹, “カロテノイドの超高速光学応答”, 光化学協会会誌「光化学」41巻1号, 光化学協会 (2010) pp. 28-34.
 25. 南後 守, 橋本秀樹, “光合成膜の反応中心タンパク質複合体を用いた光電変換素子への展開”, 人工光合成と有機系太陽電池, 日本化学会編, 大倉一郎, 瀬川浩司, 南後 守, 福住俊一企画・編集, 化学同人, Part II (1章), p.40-46 (2010).
 26. 南後 守, 吉川 暹, “光合成模倣型太陽電池に関する研究動向—人工光合成アンテナと光電変換素子への展開”, 太陽電池の基礎と応用, 日本学術振興会次世代の太陽光発電システム第175委員会 監修, 培風館, p.328-346 (2010).

2.5.3. 受賞・報道等

①受賞

1. 橋本秀樹: 平成20年度基礎錯体化学研究会賞(SPACC賞),

“光合成系の超高速測定と人工光合成膜の構築”

2. 柴田江身子, 藤井律子, 橋本秀樹: 第 15 回国際カロテノイドシンポジウム Poster Award
“FT-IR Difference Spectrum of a 15-*cis* Carotenoid Bound to the Reaction Centre from a Purple Photosynthetic Bacterium *Rhodobacter sphaeroides*”
3. 須貝祐子: 平成 22 年度基礎錯体化学研究会奨励賞
“Atomic Force Microscopy Observation of Reconstituted Photosynthetic Membranes”

②マスコミ(新聞・TV等)報道

1. 橋本秀樹: 産経新聞(関西版), 平成 20 年 10 月 28 日朝刊, “大学発フロントランナー: 光合成で究極のエネルギー対策”
2. 橋本秀樹: 産経新聞(近畿版), 平成 20 年 11 月 30 日朝刊, “可能性秘める「光合成」”
3. 橋本秀樹: 健康食品新聞, 平成 21 年 6 月 10 日, “HKE/ifia セミナー報告 カロテノイドの最新知見を講演”
4. 橋本秀樹: 日本経済新聞(九州版), 平成 22 年 1 月 23 日朝刊, “モズク成分を研究: 大阪市大と「太陽光」へ応用”
5. 橋本秀樹: 産経新聞, 平成 23 年 1 月 11 日朝刊, “大学の挑戦: 大阪市立大学複合先端研究機構が稼働”
6. 橋本秀樹: 朝日放送ニュース・イブニング Now, 平成 23 年 4 月 21 日 “大阪市長定例記者会見, 人工光合成で新エネルギー開発”
7. 橋本秀樹: 大阪日日新聞, 平成 23 年 4 月 22 日朝刊, “人工光合成で新エネルギー”
8. 橋本秀樹: 産経新聞, 平成 23 年 4 月 22 日朝刊, “人工光合成で燃料製造”
9. 橋本秀樹: 日本経済新聞, 平成 23 年 5 月 9 日朝刊(全国版), “光合成細菌: 余分な光, 熱で排出, 大阪市立大学が解明”