

光合成反応における励起エネルギー移動ダイナミクス

橋本 秀樹・藤井 律子・小澄 大輔・杉 崎 満

Excitation Energy-Transfer Dynamics in Photosynthesis

Hideki HASHIMOTO, Ritsuko FUJII, Daisuke KOSUMI and Mitsuru SUGISAKI

Photosynthesis produces molecular oxygen and carbohydrates (solar fuels) from water and carbon dioxide using solar energy. Namely, photosynthetic organisms are equipped with bio-nanodevices that can produce fuels fully utilizing solar energy. Among such bio-nanodevices, natural photosynthesis has developed highly efficient light-harvesting antenna systems that can catch solar photons with relatively low density. In this article the excitation energy-transfer dynamics in the primary process of photosynthesis of purple photosynthetic bacteria, which were clarified by X-ray crystallographic techniques as well as ultra-fast laser spectroscopic techniques, are extensively reviewed. Special attention was paid for the ultrafast relaxation dynamics of carotenoids in photosynthesis.

Key words: photosynthesis, pigment-protein complexes, excitation energy-transfer dynamics, ultrafast laser spectroscopies, carotenoids

持続可能社会の実現のために、地球環境に優しく長期間にわたって安定に利用できるエネルギー源を確保することは、急務な研究課題である。特に、実際あるいは実質的に二酸化炭素を排出しないエネルギー源の開発が囑望されている。なぜなら、二酸化炭素の排出による地球温暖化への悪影響を阻止するにとどまらず、石油などの化石燃料を代替のきかない用途のために利用することを可能な限り制限したいという要求を満足する必要があるからである。

地球に届く太陽光エネルギーの1時間分は、人類が1年間に必要とする総エネルギー量(約12テラワット)に相当する。問題は、これをどう利用するかである。地球規模でみると、エネルギーは7:3の比で燃料と電力として供給されている。このことは、われわれが太陽光エネルギーを利用するには、電力としての利用のみに傾注するのではなく、輸送可能な燃料として利用可能でなければならないことを意味している。したがって、太陽光エネルギーを燃料へと変換することは、きわめて重要な課題となる。このエネルギー変換(solar to fuel)を現在の地球上で達成しているのは、ただひとつ、光合成だけである。

太陽光エネルギーを用いて、水と二酸化炭素から酸素と

有機物を合成したり、水を水素と酸素に分解するといった光エネルギー変換・蓄積型の「人工光合成システム」の実現に向けた研究が活発化している¹⁾。しかしながら、光触媒を用いた水の完全分解による水素発生、太陽電池を用いた電流変換には、光エネルギー変換効率および可視光の利用効率の向上や、レアメタルを用いない触媒開発といった種々の課題がある。そこで、植物の光合成反応に用いられる色素タンパク質複合体などを直接デバイスに組み込むことで「人工光合成システム」を開発しようとする研究が注目され始めている^{2,3)}。この壮大な計画を現実のものとするためには、自然界が営む光合成の摂理を正しく理解することが重要である。本稿では、研究成果の蓄積がめざましい紅色光合成細菌に注目し、その初期過程の分子メカニズムに関して解説する。

1. 紅色光合成細菌の光合成初期反応

光合成系の機能発現、特に明反応には、光合成色素(カロテノイドおよびバクテリオクロロフィル(Bchl))がアポタンパク質と結合した色素タンパク質複合体が密接に関係している。紅色光合成細菌の光合成系には一般的に、周

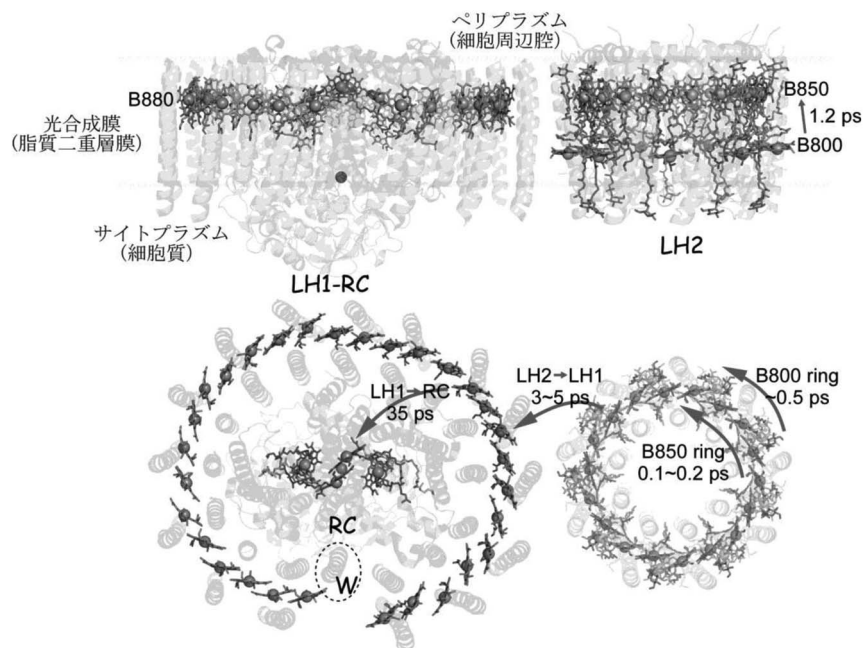


図1 紅色光合成細菌 *Rps. acidophila* 10050 株の LH2 アンテナ色素蛋白複合体 (右) および *Rps. palustris* の LH1-RC コア複合体 (左) の構造と配置の模式図。光合成膜に平行な方向 (上) およびサイトプラズム側 (下) から眺めた場合の図を示す。(それぞれ PSB 1KZU および 1PYH よりプログラムパッケージ PyMol を用いて作図)

辺アンテナ色素タンパク質複合体 (LH2), コアアンテナ複合体 (LH1), および光反応中心複合体 (RC) の3つの色素タンパク質複合体が存在する。アンテナ色素タンパク質複合体は文字通り光エネルギーを捕獲するアンテナとしての機能を有する色素タンパク質複合体で、捕まえた光エネルギーを励起エネルギーという形で各アンテナ色素タンパク質複合体間 (LH2→LH2 および LH2→LH1) を受け渡し、最終的に RC に伝達する働きを担っている。RC は伝達された励起エネルギーを用いて電荷分離 (発電) し、電子伝達反応を駆動する役割を担っている。

図1 (右) に紅色光合成細菌 *Rps. acidophila* 10050 株の LH2 複合体の構造を示した⁴⁾。LH2 複合体は一对の α および β ポリペプチドに単量体 Bchl *a* (B800-Bchl *a*), 二量体 Bchl *a* (B850-Bchl *a*), 1分子のカロテノイド (ロドピン グルコシド) がサンドイッチされたユニットにより構成されている。このユニットが9回対称性をもち会合した非常に美しい構造を取っている。図1 (右) に記したとおり、LH2 複合体には 800 nm および 850 nm に Q_y 吸収帯をもつ2種類の Bchl *a* が存在する。前者が単量体 Bchl *a*, 後者が二量体 Bchl *a* の吸収に対応している。B850 Bchl *a* は二量体化することで励起子相互作用により励起状態のエネルギー

が安定化されて、 Q_y 吸収帯^{*1}が単量体の場合に比べて 50 nm 長波長側にシフトしている⁵⁾。カロテノイドは B800 および B850 Bchl *a* とファン・デル・ワールス相互作用により結合しており、Bchl *a* が吸収できない波長域の光を吸収し、B800 および B850 Bchl に励起エネルギー伝達を行っている (カロテノイドの補助集光作用)⁶⁾。さらに、このカロテノイド分子は B800 Bchl *a* と隣接するユニットに存在する B850 Bchl *a* とを繋ぎ、会合体構造を安定化する役割も果たしている⁶⁾。

もう1つのアンテナ複合体である LH1 の構造に関しては、二次元結晶に対する電子線回折⁷⁾ および原子間力顕微鏡⁸⁾ を用いた研究により、LH2 と類似した16回対称のリング状の構造をもつことが示唆されていた。その後、英国グラスゴー大学の研究グループにより、光合成細菌 *Rps. palustris* の LH1-RC コア複合体の三次元結晶を用いた 4.8 Å 分解能の X 線結晶構造解析の結果の結果が報告された⁹⁾。図1 (左) に示したとおり、LH1 複合体は15対の膜貫通 α, β -ポリペプチドが RC の周りを楕円状に取り囲んだ構造を取っており、1つの膜貫通ポリペプチド (図1 (左) では W と表記) が、リングが完全に閉じることを阻止していることが明らかになった⁹⁾。

*1 Bchl *a* は B, Q_x , Q_y とよばれる3つの特徴的な吸収帯をもつ。B帯は紫外部に存在し、ソーレー帯ともよばれる。 Q_x 帯は可視部に存在し、Bchl *a* の色調を決定している。 Q_y 帯は近赤外部に存在する最低エネルギー吸収帯である。

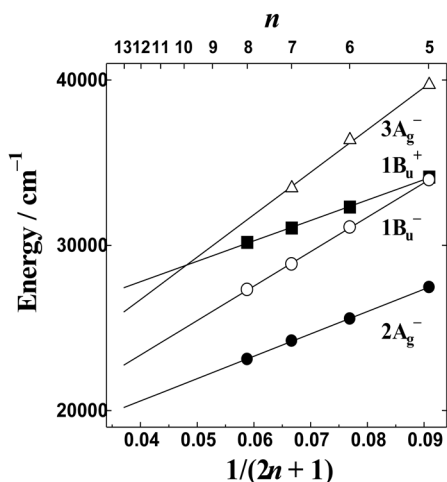


図2 Tavan と Schulten が PPP-MRD-CI 法を用いて計算した、共役二重結合数 n が5から8のモデルポリエン分子の一重項励起状態のエネルギー準位図。

近年の超高速レーザー分光法を用いた研究により、光合成色素タンパク質複合体の各ユニット内およびユニット間の励起エネルギー移動の実時間観測が可能となっている¹⁰⁾。現在までに得られている知見を要約して図1に記した。

2. カロテノイドの超高速緩和過程

アンテナ色素タンパク質複合体におけるカロテノイドから Bchl への励起エネルギーの移動効率、光合成細菌の種類に依存して30%からほぼ100%まで変化する¹¹⁾。カロテノイドには基底状態からの一光子遷移に対して許容な S_2 状態と禁制な S_1 状態の2種類の一重項励起状態が存在する¹²⁾。 S_2 状態は青～緑スペクトル領域の強い吸収バンドと関係しており、ポリエン部分の対称性を C_{2h} 対称と仮定して、その電子状態は $1^1B_u^+$ 状態^{*2}に帰属されている¹³⁾。一方、 S_1 状態は $2^1A_g^-$ 状態^{*3}に帰属されている¹³⁾。 S_2, S_1 いずれの励起状態からも Bchl へのエネルギー移動が起こることが示されている¹⁴⁾。しかしながら、上述した S_1 状態とは別の一光子禁制な一重項励起状態が S_2 状態と S_1 状態との間に中間励起状態として存在することが確認され、状況がより複雑になっている^{15, 16)}。このことは、図2に示した Tavan と Schulten による理論計算の結果により象徴的に示すことができる^{17, 18)}。共役二重結合数 (n) が5個よりも多いポリエン分子の場合、 $1^1B_u^-$ 状態と帰属される別の一光子禁制な一重項励起状態が中間励起状態として存在する

ことが予測されている。理論予測をさらに共役二重結合数が増える方向に補外すると、 n が10個よりも多いポリエン分子では、もうひとつの別の状態 ($3^1A_g^-$ 状態) が中間励起状態として存在することになる。この理論予測を裏付ける実験結果が Koyama らのグループにより報告されている¹⁹⁻²²⁾。溶液中のフリーなカロテノイド分子およびアンテナ色素タンパク質複合体に結合したカロテノイドについて、 S^* および S^\ddagger 状態と命名される他の中間励起状態が発見され、さらに状況が複雑になっている²³⁻²⁷⁾。カロテノイドからクロフィルへの励起エネルギー移動の詳細を調べるには、超高速レーザー分光計測の活用が必須となる。以下にその実際について紹介する。

2.1 フェムト秒時間分解分光計測の実際と課題

モード同期 Ti:Sapphire レーザーの出現以来、比較的容易に超高速分光測定が行われるようになり、化学、生物、物理の幅広い分野において、それまで観測することが困難であった非平衡状態におけるダイナミクスを観測することが可能となった。Ti:Sapphire レーザーを用いた超高速分光では、100 fs (1 fs = 10^{-15} 秒) というきわめて短い時間領域で物質の状態をスナップショットとして記録することが可能である。このような技術の進歩は、分子の固有振動の実時間観測からピコ秒時間分解 X 線構造解析に至るまで、さまざまな分野において重大なブレークスルーをもたらした²⁸⁻³³⁾。カロテノイドの分光学的研究においても、それまでは時間的に平均化された定常状態としての情報のみを得られ、光という外場に対してカロテノイドの電子状態がどのように時間変化するのかということについての知見は得られなかった。フェムト秒分光の発達により、カロテノイドにおける超高速現象という分野が飛躍的に発達した。本節では、カロテノイドの中間励起状態に関する理解と課題について記述する。

2.1.1 S_x ($3^1A_g^-$ および $1^1B_u^-$)

Koyama らのグループは、Tavan らにより予測された中間励起状態 S_x にいち早く着目し、共鳴ラマン分光、高感度定常発光分光を用いて中間励起状態の検出に成功した³⁴⁾。また、異なる共役二重結合数をもつカロテノイド類を系統的に調べ、Tavan らの計算結果を参照することにより、 $3^1A_g^-$ と $1^1B_u^-$ のエネルギーと共役二重結合数の関係について定式化を行った^{21, 22, 35, 36)}。さらに中間励起状態に関する研究を時間分解分光に拡張し、サブピコ秒時間分解吸収分光 (以後ポンプ・プローブ分光と記述)、時間分解

*2 ポリエン部分の分子軌道の対称性が C_{2h} 点群に属する対象操作に対して反対称となる状態。

*3 ポリエン部分の分子軌道の対称性が C_{2h} 点群に属する対称操作に対して全対称となる状態。

発光分光, 時間分解誘導ラマン分光で得られた結果を特異値分解解析 (SVD) とグローバル・フィッティングを用いることで各時間成分を分離し, Tavan らの計算結果を参照することで, 得られた結果に中間励起状態が含まれていることを主張している³⁷⁻⁴¹⁾.

Cerullo らのグループは, 非同軸光パラメトリック増幅器 (NOPA) を用いてサブ 10 fs というきわめて短い光パルスを発生させ, β -カロテンおよびリコペンに対し世界に先駆け初めて極限高分解能なポンプ・プローブ分光を成功させた⁴²⁾. サブ 10 fs という極超短光パルスを用いることで, これまでの 100 フェムト秒ポンプ・プローブ分光で観測された赤外領域の過渡吸収よりも早い時間領域に新しい過渡吸収信号が観測されたことを報告している. この新しく観測された過渡吸収信号は 10 fs というきわめて短い寿命をもち, この減衰とともにこれまでも観測されている赤外領域の過渡吸収信号が立ち上がり, この信号は 150 fs で減衰することを報告している. ここで注目すべきは観測された信号の起源であるが, Cerullo らは S_2 を共鳴励起直後に現れた 10 fs で減衰する信号を S_2 , S_2 の減衰に伴い現れ 150 fs で減衰する信号を S_x と同定している. また同グループは, 共役二重結合数 (n) が異なる β -カロテン同属体 ($n = 5, 13, 11, 15$) およびヌロスポレン ($n = 9$) に対しても同様の測定を行った結果, 共役二重結合数が 11 以上のカロテノイドでは S_x を含む四準位 ($S_2 \rightarrow S_x \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$), 10 以下のカロテノイドでは S_x を含まない三準位 ($S_2 \rightarrow S_1 \rightarrow S_0$) モデルでダイナミクスが説明できることを示している^{16, 43)}. さらに, Kobayashi らのグループにより同様の研究が行われ, スピリロキササンチン ($n = 13$), アンヒドロロドビリン ($n = 12$) においても中間励起状態が存在することが示されている^{44, 45)}.

NOPA を用いた 20 fs 以下の極超短パルスが時間分解分光に応用されるようになり, カロテノイドの励起状態ダイナミクスに新たな発展が現れたかのようにみえたが, 上記の研究結果には疑問が残された. それは, これまで行われてきた時間分解発光分光との矛盾である. フェムト秒時間分解発光分光には和周波発生法 (up-conversion) または光カーゲート法などが用いられ, カロテノイド類の S_2 の寿命は 100 fs 程度であることが報告されている^{14, 46-56)}. Cerullo らが報告している S_x の寿命は, それまで報告されてきた時間分解発光分光で観測された S_2 の寿命とよく一致する. 10 fs のポンプ・プローブ分光で観測された S_x と理論計算により予測されている電子状態を比較すると, S_x の起源は $3^1A_g^-$ あるいは $1^1B_u^-$ であることが考えられるが, いずれの状態も基底状態への 1 光子遷移は禁制である^{17, 18, 57)}.

時間分解発光分光で観測されている信号の起源が S_2 であるとする, 10 フェムト秒ポンプ・プローブ分光における信号の寿命と大きな矛盾が生じる. しかしながら, これまでの研究では時間分解発光分光とポンプ・プローブ分光はそれぞれ異なる研究グループにより行われたため, 励起エネルギー, 溶媒, 装置関数などの測定条件が異なり, 結果を直接比較できない状況にあった. このような問題に対処すべく, 100 fs の分解能をもつ時間分解発光およびポンプ・プローブ分光を同一条件下で測定するという研究が筆者らのグループにより行われた^{55, 58)}. β -カロテンにおいて, フェムト秒時間分解発光分光とポンプ・プローブ分光を同一条件下で測定した. 発光と赤外過渡吸収信号の時間依存性を表す 2 つの信号が同一の時間変化を示すことが示された. 発光信号の起源は S_2 であるので, この結果からポンプ・プローブ分光で観測された赤外過渡吸収信号の起源は S_2 によるものであることが示された.

次なる問題は, 10 フェムト秒ポンプ・プローブ分光で観測された超高速応答 (5~20 fs) を示す成分の起源である. 観測された信号の寿命が装置関数と同程度 (~10 fs) であることから, 非線形光学信号であることに着目した研究が行われた^{56, 59)}. その結果, 筆者らのグループは β -カロテンにおいて S_2 に対して非共鳴励起光による光学応答を調べたところ, 可視領域において励起エネルギーに依存した S_n ($n^1A_g^-, 4.0$ eV) への二光子吸収信号が現れることが確認された. また, 非共鳴励起光を用いた光学応答スペクトルに対して, 摂動展開による三次の非線形光学効果とフランク・コンドン効果を取り入れた数値計算を行ったところ, 実験結果をよく再現する計算結果が得られ, 極超短光パルスを用いて観測された信号の起源が S_2 への実励起による分布生成ではなく, S_n への二光子吸収信号であることが明らかになった⁵⁸⁻⁶⁰⁾. 二光子吸収のようなコヒーレント信号は励起状態の実励起を伴わないため, 信号の時間変化は装置関数と一致する.

このように, これまでの研究で中間励起状態を直接観測したという報告はいくつかあるが, いずれの研究にも他のグループとの比較で矛盾なく包括的に説明できた例はない. 中間励起状態に関する研究として, 異なる共役二重結合数をもつカロテノイドを測定し, その結果を比較するという試みが行われている. 時間分解発光分光およびポンプ・プローブ分光において, S_2 の寿命が, ある共役二重結合数のカロテノイドで最も長くなるという結果が示されている^{50, 56, 61)}. また, フェムト秒時間分解誘導ラマン分光では, S_1 の振動緩和過程においても同様な結果が報告されている⁵⁸⁾. これらの結果は, 共役二重結合数が多い ($n \geq 10$)

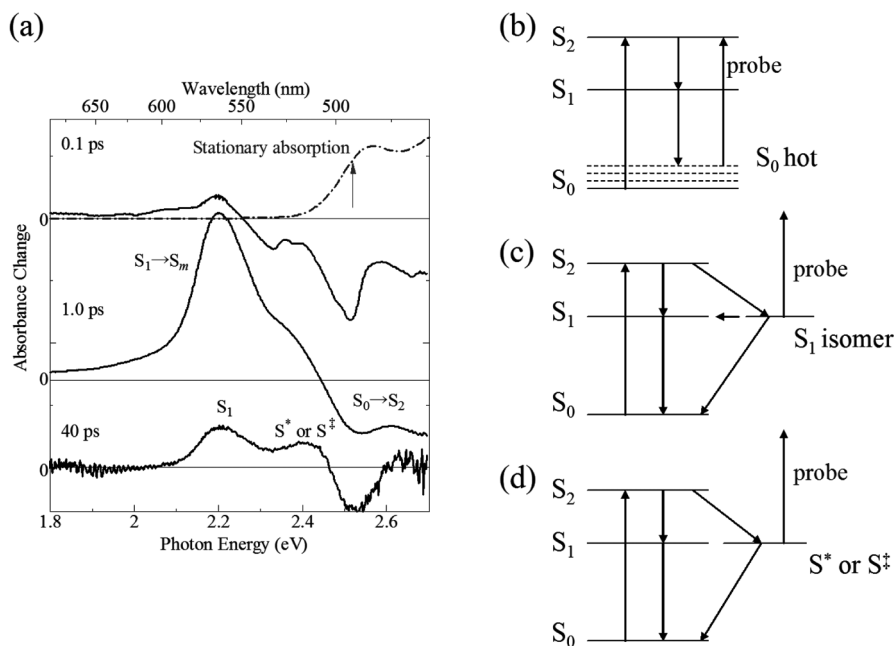


図3 (a) β -カロテンを試料としたポンプ・プローブ分光で観測された光誘起吸収スペクトルの時間変化. 光励起後40 psのスペクトルは10倍に拡大している. (b)~(d) S^* および S^{\ddagger} の帰属において示された緩和モデル.

カロテノイドでは中間励起状態が存在することを示唆しているものの、中間励起状態に関する詳細な知見は得られていない。カロテノイドは、植物および細菌類の光合成において光アンテナおよび光保護作用を担っているため、その励起状態ダイナミクスを理解することは非常に重要な課題である。そのために、中間励起状態を検出し、光捕集および光保護の機構にいかに関わっているのかを実験的に検証し、その役割を解明することが重要な課題となる。

2.1.2 S^* および S^{\ddagger}

S^* に帰属された信号は van Grondelle のグループにより報告され、溶液中におけるフリーなカロテノイドではなく LH1 色素タンパク質複合体（紅色光合成細菌 *Rsp. rubrum* 由来）に結合したスピロロキサニンにおいて初めて観測され、続いて *Rba. sphaeroides* 2.4.1 の LH2 に結合したスフェロイデン、*Rps. acidophila* の LH1 に結合したロドピン グルコシドにおいて同様の状態が検出された^{23, 25, 26, 62, 63}。 van Grondelle らはこの S^* を新たな電子状態であるとし、特に色素タンパク質複合体中において三重項状態の生成に重要な役割を果たしていると報告している²⁵。続いて同グループは、溶液中のフリーな β -カロテンにおいて励起状態ダイナミクスの励起エネルギー依存性を調べたところ、高エネルギー励起を行った場合に S_1 - S_n 過渡吸収の高エネルギー端に新たな過渡吸収信号（図3 (a) を参照）が現れることを報告している⁶⁴。この溶液中の β -カロテンにおいて観測された信号は、色素タンパク質複合体に結合したカ

ロテノイドで検出された S^* とよく似ているが、タンパク質に結合した状態と区別し S^{\ddagger} とラベルされた。 van Grondelle らは S^* および S^{\ddagger} が新たな電子状態であり、その寿命は 10 ps 程度であると主張している。これに対し、溶液中におけるフリーな状態の $M15$ - β -カロテンにおいて、 S_1 - S_n 過渡吸収の高エネルギー端に基底状態の振動励起状態による過渡吸収信号が現れることが報告されている⁶⁵。基底状態における振動励起状態の過渡吸収信号は S^* および S^{\ddagger} が現れるエネルギー領域と一致し、フェムト秒時間分解ラマン分光から振動励起状態の寿命は 10 ps 程度であることが明らかにされている⁶⁵⁻⁶⁸。 Motzkus のグループは多重パルス励起分光を用いて β -カロテンおよびその同属体を調べたところ、溶液中においては S^* および S^{\ddagger} が新たな電子状態ではなく、基底状態の振動励起状態であると報告している⁶¹。また、Frank らは量子化学計算を行い、計算結果に基づきスペクトル解析を行ったところ、 S^* および S^{\ddagger} の起源が異性体の S_1 信号であると主張している⁶⁹⁻⁷¹。図3 (b)~(d) にこれまで提唱された緩和モデルを示す。このように、各グループにより全く異なる緩和モデルが提唱されており、統一的な見解は得られていない。このような見解の不一致が生じた原因として、ターゲットとなる試料とそれを取り巻く環境の違いが挙げられる。おもな要因としては、① 試料となるカロテノイドの共役二重結合数の差異、② 試料となるカロテノイドの溶液中での結合状態（フリーな状態か色素タンパク質複合体に結合しているか）

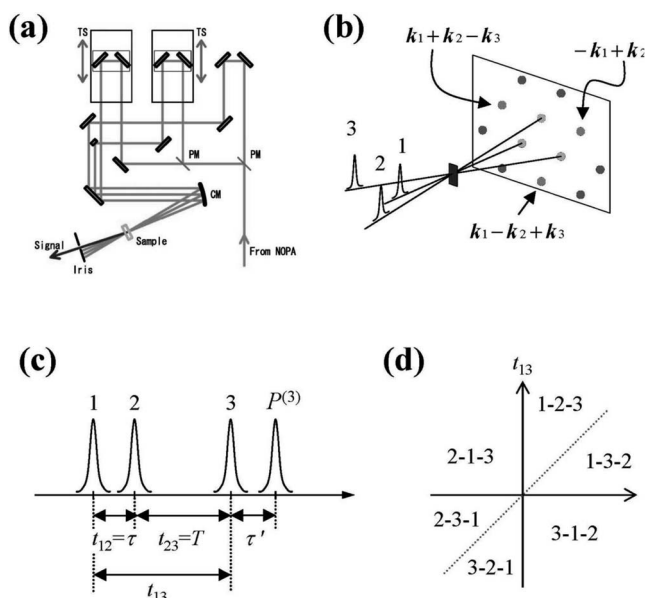


図4 (a) FWM 信号測定に用いる干渉装置の構成図。NOPA からの信号を三分割させ、それらに適当な時間遅延を与え、励起光として試料に照射する。位相整合条件を満たす信号のみを虹彩絞りを通して検出する。(b) 励起光を三方向から試料に照射すると、その周りの位相整合条件を満たす位置に FWM 信号が現れる。(c) コヒーレント時間 τ とポピュレーション時間 T の関係。 t_{12} (t_{13}) はパルス 1 と 2 (1 と 3) の試料への到達時間間隔。(d) パルスが試料に到達する順序。

が考えられる。共役二重結合数が異なると各電子励起状態のエネルギー状態が変化するため、異なる共役二重結合数をもつカロテノイドの励起状態ダイナミクスを単純に比較できない。また、色素タンパク質複合体に結合したカロテノイドは比較的三重項状態を形成しやすいのに対し、溶液中では S_1 から三重項状態への項間交差量子効率はいきわめて低いことが知られている (10^{-5} 程度⁷²⁾)。色素タンパク質複合体に結合したカロテノイドで観測された S^* が三重項状態へ高効率で項間交差するための前駆の状態なのであれば、カロテノイドを取り巻く環境は S^* を検出する上で重要な因子である。

S^* および S^\ddagger の起源を統一的に解釈するためには、同一の試料を同じ実験条件下で測定することが必要であると考えられる。 S^* および S^\ddagger が光合成励起エネルギー移動においてどのような役割を果たすかという点について、明確な見解は得られていないが、カロテノイドの励起状態ダイナミクスを理解する上で、これらの状態の起源を明らかにすることは重要な課題である。

2.2 コヒーレント分光

コヒーレント分光はヨウ素などのガスを用いた実験において発展を遂げた⁷³⁻⁷⁵⁾。これは、電子状態や振動に関する豊富な情報がすでに得られていたことや、当時利用可能で

あったレーザーのパルス幅よりも分子振動の周期が長かったために、コヒーレント分光に特徴的な信号の弁別がしやすかったことなどに起因する。その後、新しい手法の開発やレーザー光源の発達に伴い、液体、無機固体、タンパク質など、より複雑な構造をもつ物質へ適用されるようになった。信号のコヒーレント成分を観測することにより、振動状態と電子状態のダイナミクス、状態間の相互作用、物質を取り囲む環境の影響など、総合的な情報が得られる。さらに、入射光のパルス形状や間隔、位相をコントロールし化学反応の効率(すなわち反応経路)を制御することが可能となる²⁹⁾。

コヒーレント信号は状態間の量子力学的干渉によって現れるものであり、状態間の相互作用の大きさを反映する。ここではカロテノイドにおいて観測されているコヒーレント信号について概観する。おもに四光波混合(FWM)信号測定法を中心としたコヒーレント分光について述べる(図4参照)。四光波の意味するところは、3つの入射光に対して1つの信号が得られることである。なお、励起パルスの試料への入射(励起)順序により、測定方法にさまざまな名称がつけられている^{74,75)}。

2.2.1 四光波混合(FWM)信号

カロテノイドにおける FWM 信号測定は、 β -カロテンおよびそのホモログ体、リコペン、アスタキサンチン、スフェロイデンで報告がなされている⁷⁶⁻⁸⁹⁾。その一例として、 β -カロテンの観測結果を示す。図5(a)は、FWM 信号の時間発展である。ここで横軸は、図4に示したパルス2とパルス3の時間間隔 T を表す。パルス1とパルス2の時間間隔 τ は0の条件で測定した。このような条件で測定した FWM 信号は、過渡回折格子(transient grating, TG)信号ともよばれる。図5(a)の時間原点付近に現れる強い信号はコヒーレントスパイクとよばれ、高次の相互作用の結果現れる。このスパイクに続いて、5 ps 程度でゆっくりと減衰するバックグラウンドの上に約 20~30 fs 周期で変化するコヒーレント振動が観測される。

コヒーレント振動の起源は図5(b)の TG 信号をフーリエ変換すると明確になる(図6(a)参照)。図6(b)に示す β -カロテンのラマン散乱スペクトルと比較してみるとわかるように、両者のピーク位置は完全に一致する。すなわち、 1522 cm^{-1} および 1157 cm^{-1} に現れるピークは、炭素の二重および一重結合の全対称伸縮振動を反映し、 1007 cm^{-1} のピークはメチル基の面内変角振動によるものと結論付けられ、これらがコヒーレント分子振動をしているために現れる。カロテノイドの伸縮振動は約 $1000\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ の領域に現れ、これを時間領域に変換すると 30

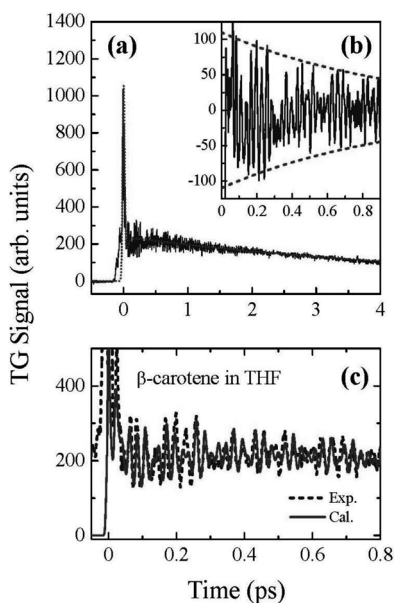


図5 (a) 過渡回折格子信号. 点線で示されるゆっくりと変化するバックグラウンドは、励起状態にある電子の寿命を表している. このバックグラウンドを差し引くと、(b)のようにコヒーレント振動成分のみを抽出することができる. コヒーレント振動の減衰時間は約1 ps. (c) 過渡回折格子信号の実験(破線)と計算結果(実線)の比較.

fs~20 fsに相当する. そのため, 20 fs以下の超短パルスを用いると, カロテノイドのコヒーレント振動を誘起することができる. すなわち, 第一パルスと第二パルスが振動の基底状態や励起状態にコヒーレントな状態を作り, その結果, 振動波束の実時間観測が可能となる.

FWM 信号測定で得られる最も重要な情報は, カロテノイド分子とそれを取り囲む環境との相互作用である. この情報はスペクトル密度(図6(c)参照)に反映され, 有機溶媒中では100 fs (~300 cm^{-1})以下の遅い振動成分との相互作用があることが知られている^{80,81,89}. 図6(c)の挿入図は, カロテノイドと周囲の熱浴との相互作用を統計学的にLangevin関数を用いて表している. また, 観測装置の応答速度は各周波数で異なるため, スペクトル密度を用いて光学応答を計算する際は, その補正のために装置の応答関数を考慮した. スペクトル密度を得ることにより, 吸収スペクトルや発光スペクトルをはじめとするさまざまな光学応答が計算可能となるため, 理論モデルを用いて実験結果の詳細な議論が可能となる⁹⁰. その一例としてFWMを計算した結果を図5(c)に示す. 実験結果がよく再現されていることがわかる. このようにスペクトル密度は有益な情報を含むが, 膜タンパク質に結合したカロテノイドについてはほとんど報告がなく⁸³, 今後詳細な検討が必要となる⁸⁵. 一方, バクテリオクロロフィルにおいては, 色素を取り囲む環境との相互作用を直接反映するコヒーレ

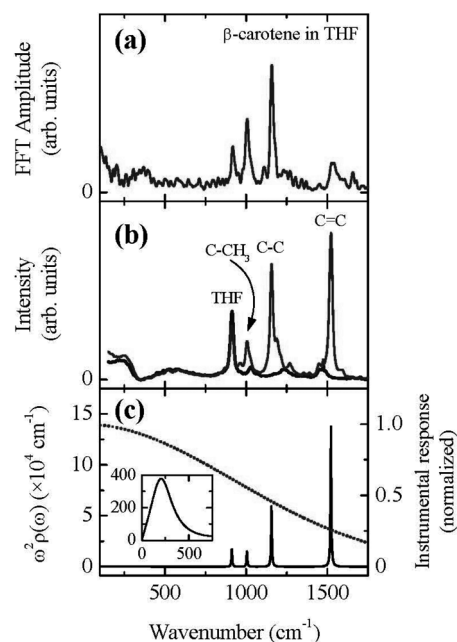


図6 (a) 図5(b)に示されるコヒーレント信号成分のフーリエスペクトル. (b) β -カロテンと溶媒(THF)のラマン散乱スペクトル. 1522 cm^{-1} および1157 cm^{-1} に現れるピークは, 炭素の二重および一重結合の全対称伸縮振動を反映する. また, 1007 cm^{-1} のピークはメチル基の面内変角振動による. (c) スペクトル密度.

ント振動の報告が古くから行われている^{28,91-98}. これらの振動モード間の相関や励起エネルギー伝達における役割を解明していくことは, 今後ますます重要になってくると考えられる.

コヒーレント分子振動は基底状態だけではなく, 励起状態においても観測されている. Motzkusらは, プレポンプにより $S_2 \rightarrow S_1$ の内部転換過程を経て, S_1 にポピュレーションを形成した状態でFWM測定(pump-FWM測定)を行い, S_1 励起状態におけるコヒーレント分子振動を20 fsの時間分解能, かつ10 cm^{-1} のスペクトル分解能で観測を行っている⁷⁷⁻⁷⁹. 彼らは $S_2 \rightarrow S_1$ の内部転換過程において分子振動のコヒーレンスは保存されないと結論している⁷⁷. この結果は後で述べるポンプ・プローブ分光法により求められた結果と矛盾しない⁹⁹. また, すべての振動モードで励起状態分子振動コヒーレンスの寿命は基底状態のそれに比べて1桁小さいことも示されている.

ここまで振動単位間のコヒーレンスについて述べてきた. 分子振動の準位を電子系に拡張すれば, 電子状態間におけるコヒーレンスが現れることが容易に想像される. しかしながら, 電子状態間のコヒーレント状態の観測自体が超高速分光分野における最新のトピックスであるため, カロテノイドにおける電子状態間のコヒーレンスに関する報告はほとんどなされていないのが現状である⁸⁸. 以下に,

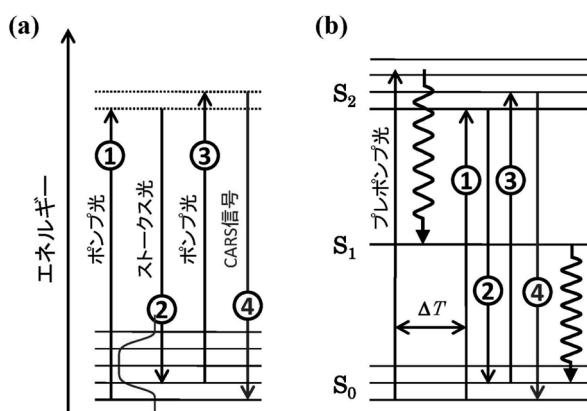


図7 CARS測定 (a), およびポンプ-CARS測定 (b) に寄与するエネルギー単位. ポンプ-CARS測定により, $S_1 \rightarrow S_0$ の内部転換の情報を得ることができる.

関連すると思われる報告をいくつか挙げる. 緑色硫黄細菌 *Chlorobium tepidum* から精製した Fenna-Matthew-Olson (FMO) Bchl 複合体において, 非常に長寿命 (> 660 fs) の励起状態間のコヒーレントな結合が観測されている¹⁰⁰. このような長寿命の励起状態間のコヒーレンスが観測されたということは, FMO の Bchl 複合体における励起エネルギーの伝達は, 色素間を逐次ジャンプしていくという古典的描像ではなく, 量子力学的な状態間の重ね合わせによって解釈されるということを意味する. また, 紅色光合成細菌 *Rba. sphaeroides* の反応中心において, バクテリアオフェオフィチン (Bphe) とアクセサリー Bchl の状態間の電子コヒーレンスが観測されている¹⁰¹. この報告で特に注目すべき点は, コヒーレンスが失活する時間 (440 fs) が Bphe からアクセサリー Bchl へ励起エネルギー伝達する時間 (250 fs) よりもかなり長いことであり, エネルギー伝達にコヒーレンスが関与している可能性が高いことである. さらに, π 共役高分子 MEH-PPV において, 共役鎖内のコヒーレントエネルギー移動が観測されている¹⁰². カロテノイド内, カロテノイド間, カロテノイドと Bchl の電子状態間のコヒーレント状態に関する詳細な知見を得ることは, 今後の大きな課題である.

2.2.2 CARS (coherent anti-Stokes Raman scattering) 分光法

CARS 分光法は, 試料に 3 つの入射光を照射し三次の分極率を反映した応答を測定するという点において, 前述の FWM 分光法と非常に似ている. 入射パルス関係を図 7 に示す. 大きな違いは, 第二パルス (ストークス光とよばれる) にスペクトル的に広がった光を用いること, および CARS 信号が励起光に対して高エネルギー側 (アンチストークス側) に信号が現れることである.

Hamaguchi らは β -カロテンにこの手法を適応し, 1.2 ps の時間分解能で測定を行っている¹⁰³. $S_1 \rightarrow S_0$ の内部転換においてホットな基底状態 S_0^* を導入することにより, 実験結果を説明している. その結果, $S_1 \rightarrow S_0^*$, および $S_0^* \rightarrow S_0$ の緩和時定数をそれぞれ, 7 ps, 11 ps と見積もっている. これらの値はフェムト秒時間分解ラマン分光法によって得られた値とよい一致を示す^{66, 104}. Siebert らは, CARS 測定を行う前にさらにプレ・ポンプ光を試料に照射するポンプ-CARS 測定を β -カロテンに適用し, 励起エネルギーの緩和と分子振動の関係について報告している^{105, 106}. 一連の報告により彼らは, $S_1 \rightarrow S_0$ の内部転換において, C=C 伸縮振動 (1524 cm^{-1}) が励起エネルギーの accepting mode として最も大きな寄与をし, C-C 伸縮振動 (1157 cm^{-1}), C-CH₃ 変角振動 (1004 cm^{-1}), C=C-C 変角振動 (872 cm^{-1}), C-H 変角振動 (1269 cm^{-1}) の順にその寄与が小さくなると結論している.

2.2.3 ポンプ・プローブ分光法

コヒーレント信号を観測するときに FWM 法を用いる理由は, ① 信号が励起光と同軸上に現れないために, バックグラウンドフリーな信号が得られる (図 4 参照), ② パルス間隔を変えることにより, 応答関数を選択できること, が挙げられる. しかしながら, FWM 法以外の方法を用いても, コヒーレントな分子振動の観測が可能であることが知られている. 代表的なものは, ポンプ・プローブ分光法を用いる方法である. この手法においても 3 つの入射電場が相互作用した結果, 信号が現れるため, FWM 分光法を用いたときと等価な情報が得られる. ポンプ・プローブ分光法はポンプ光とプローブ光の 2 つの光しか利用しないので, 実験配置は FWM 分光法に比べて簡便になる. Cerullo らは, β -カロテン^{99, 107, 108} やオケノン, ロドピン グロコシド¹⁰⁹ において, 基底状態のコヒーレント分子振動を広い波長領域で観測している. カロテノイドにおけるポンプ・プローブ分光法を用いた論文の多くはおもにポピュレーションの動的過程に主眼を置いているため, 系のコヒーレンスに着目したものはまだ少ない. しかしそのような中でも, 基底状態のブリーチングと $S_n \leftarrow S_1$ 過渡吸収の影響により等吸収点近傍でコヒーレント分子振動の位相が π 変化することや, プローブ光のチャープの影響により位相が連続的に時間変化していく様子など, 興味深い現象が観測されている¹⁰⁸.

光合成反応の励起エネルギー移動ダイナミクスと題して, 光合成系の分子構築と機能を紹介した. 紅色光合成細菌の研究の歴史は長く, 光合成初期過程に関与する色素タ

ンパク質複合体の構造が原子スケールで解明されたり、光合成色素間の超高速励起エネルギー移動の過程が実時間で観測されたりと、構造と光機能との関係がかなり明らかになってきている。最近では、光合成色素の構造を人為的に改変した人工の色素タンパク質複合体の調製、単結晶X線構造解析を用いた構造決定、光機能解析が可能となっている¹¹⁰⁻¹¹²⁾。したがって、紅色光合成細菌の光合成初期反応は、自然の摂理を学び、光機能を人為的に操作できる段階に突入している。ここで培った技術が今後の人工光合成研究に生かせるものと期待している。

フェムト秒分光がカロテノイドにおける励起状態ダイナミクスの観測に応用されて以降、定常分光では明らかにされなかった点が多く解決された。しかしそれと同時に、測定精度の飛躍的な向上により、これまで観測されなかった微弱な信号も観測され、励起状態ダイナミクスはさらに複雑化している。フェムト秒分光の中でも幅広く用いられているポンプ・プローブ分光は、測定が比較的容易に行えるため、励起状態ダイナミクスを観測するために幅広く用いられている。この方法は、広帯域な領域を一度に観測できる非常に有力な手法であるが、超高速緩和を示す物質は幅広いスペクトルをもつため、さまざまな信号が重なってしまうという欠点をもつ。そのため、ポンプ・プローブ分光で観測された励起状態ダイナミクスを正しく理解するためには、他の分光手法による相補的情報が必要である。最近では、カロテノイドにおいてFWM測定(過渡回折、過渡レンズ、3パルスフォトンエコー、フォトンエコーピークシフト、コヒーレントラマン分光)をはじめとする数多くの非線形分光測定が行われている^{76-78, 80, 81, 105, 113, 114)}。これらの測定結果とポンプ・プローブ分光の結果を包括的に解釈することが、次の世代の課題となるであろう。また、超高速分光の結果の検証のためには、理論研究のサポートは不可欠である。近年では計算機の処理能力の飛躍的な進歩により、Tavanらが1970~80年代にかけて行った計算よりも多くの共役二重結合数について(Tavanらは $n=8$ までであるのに対し、Kurashigeらは $n=14$ まで計算を行った¹¹⁵⁾)、より精密な電子相関(多電子効果による補正)を取り入れた計算が可能となっている。特に、近年では量子化学計算のアルゴリズムが確立され、時間依存摂動および複雑な電子相関を取り入れた計算が行われている¹¹⁵⁻¹¹⁷⁾。現在のところは複雑分子の電子励起状態エネルギーを正確に計算できる手法は開発されていないが、近い将来カロテノイドのような分子においても電子励起状態の厳密計算が行われることを期待する。

文 献

- 1) 日本化学会編：人工光合成と有機系太陽電池(化学同人, 2010)。
- 2) 近藤政晴, 出羽毅久, 南後 守: *Bio Industry*, **29** (2012) 18-26.
- 3) 天尾 豊: *Bio Industry*, **29** (2012) 34-41.
- 4) G. McDermott, S. M. Prince, A. A. Freer, A. M. Hawthornthwaite-Lawless, M. Z. Papiz, R. J. Cogdell and N. W. Isaacs: *Nature*, **374** (1995) 517-521.
- 5) H. van Amerongen, L. Valkunas and R. van Grondelle: *Photosynthetic Excitons* (World Scientific, Singapore, 2000).
- 6) N. J. Fraser, H. Hashimoto and R. J. Cogdell: *Photosynth. Res.*, **70** (2001) 249-256.
- 7) S. Karrasch, P. A. Bullough and R. Ghosh: *EMBO J.*, **14** (1995) 631-638.
- 8) S. Scheuring, J. Seguin, S. Marco, D. Levy, B. Robert and J.-L. Rigaud: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **100** (2003) 1690-1693.
- 9) A. W. Roszak, T. D. Howard, J. Southall, A. T. Gardiner, C. J. Law, N. W. Isaacs and R. J. Cogdell: *Science*, **302** (2003) 1969-1972.
- 10) V. Sundström, T. Pullerits and R. van Grondelle: *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999) 2327-2346.
- 11) H. A. Frank and R. J. Cogdell: *Photochem. Photobiol.*, **63** (1996) 257-264.
- 12) 橋本秀樹: *日本物理学会誌*, **50** (1995) 555-561.
- 13) R. Pariser: *J. Chem. Phys.*, **24** (1955) 250-268.
- 14) A. N. Macpherson, J. B. Arellano, N. J. Fraser, R. J. Cogdell and T. Gillbro: *Biophys. J.*, **80** (2001) 923-930.
- 15) T. Polívka and V. Sundström: *Chem. Phys. Lett.*, **477** (2009) 1-11.
- 16) H. Hashimoto, K. Yanagi, M. Yoshizawa, D. Polli, G. Cerullo, G. Lanzani, S. De Silvestri, A. T. Gardiner and R. J. Cogdell: *Arch. Biochem. Biophys.*, **430** (2004) 61-69.
- 17) P. Tavan and K. Schulten: *J. Chem. Phys.*, **85** (1986) 6602-6609.
- 18) P. Tavan and K. Schulten: *Phys. Rev. B*, **36** (1987) 4337-4358.
- 19) H. Hashimoto, Y. Koyama and Y. Mori: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36** (1997) L916-L918.
- 20) T. Sashima, H. Nagae, M. Kuki and Y. Koyama: *Chem. Phys. Lett.*, **299** (1999) 187-194.
- 21) T. Sashima, Y. Koyama, T. Yamada and H. Hashimoto: *J. Phys. Chem. B*, **104** (2000) 5011-5019.
- 22) K. Furuichi, T. Sashima and Y. Koyama: *Chem. Phys. Lett.*, **356** (2002) 547-555.
- 23) C. C. Gradinaru, J. T. M. Kennis, E. Papagiannakis, I. H. M. van Stokkum, R. J. Cogdell, G. R. Fleming, R. A. Niederman and R. van Grondelle: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **98** (2001) 2364-2369.
- 24) E. Papagiannakis, S. K. Das, A. Gall, I. H. M. van Stokkum, B. Robert, R. van Grondelle, H. A. Frank and J. T. M. Kennis: *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003) 5642-5649.
- 25) E. Papagiannakis, J. T. M. Kennis, I. H. M. van Stokkum, R. J. Cogdell and R. van Grondelle: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **99** (2002) 6017-6022.
- 26) E. Papagiannakis, I. H. M. van Stokkum, R. van Grondelle, R. A. Niederman, D. Zigmantas, V. Sundström and T. Polívka: *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003) 11216-11223.
- 27) W. Wohlleben, T. Backup, H. Hashimoto, R. J. Cogdell, J. L. Herek and M. Motzkus: *J. Phys. Chem. B*, **108** (2004) 3320-3325.
- 28) M. H. Vos, F. Rappaport, J. C. Lambry, J. Breton and J. L. Martin: *Nature*, **363** (1993) 320-325.

- 29) A. H. Zewail: *J. Phys. Chem. A*, **104** (2000) 5660–5694.
- 30) M. Hentschel, R. Kienberger, C. Spielmann, G. A. Reider, N. Milosevic, T. Brabec, P. Corkum, U. Heinzmann, M. Drescher and F. Krausz: *Nature*, **414** (2001) 509–513.
- 31) T. Kobayashi, T. Saito and H. Ohtani: *Nature*, **414** (2001) 531–534.
- 32) J. Zheng, K. Kwak, J. Asbury, X. Chen, I. R. Piletic and M. D. Fayer: *Science*, **309** (2005) 1338–1343.
- 33) C. Bressler, C. Milne, V.-T. Pham, A. Elnahhas, R. M. van der Veen, W. Gawelda, S. Johnson, P. Beaud, D. Grolimund, M. Kaiser, C. N. Borca, G. Ingold, R. Abela and M. Chergui: *Science*, **323** (2009) 489–492.
- 34) Y. Koyama, Y. Kakitani and Y. Watanabe: in *Primary Processes of Photosynthesis-Part 1: Principles and Apparatus*, ed. G. Renger (RSC Publishing, Cambridge, 2008) pp. 151–201.
- 35) T. Sashima, H. Nagae, M. Kuki and Y. Koyama: *Chem. Phys. Lett.*, **299** (1999) 187–194.
- 36) R. Fujii, T. Ishikawa, Y. Koyama, M. Taguchi, Y. Isobe, H. Nagae and Y. Watanabe: *J. Phys. Chem. A*, **105** (2001) 5348–5355.
- 37) J.-P. Zhang, T. Inaba, Y. Watanabe and Y. Koyama: *Chem. Phys. Lett.*, **332** (2000) 351–358.
- 38) F. S. Rondonuwu, Y. Watanabe, J.-P. Zhang, K. Furuichi and Y. Koyama: *Chem. Phys. Lett.*, **357** (2002) 376–384.
- 39) R. Fujii, T. Inaba, Y. Watanabe, Y. Koyama and J.-P. Zhang: *Chem. Phys. Lett.*, **369** (2003) 165–172.
- 40) R. Fujii, T. Fujino, T. Inaba, H. Nagae and Y. Koyama: *Chem. Phys. Lett.*, **384** (2004) 9–15.
- 41) A. Sutresno, Y. Kakitani, P. Zuo, C. Li, Y. Koyama and H. Nagae: *Chem. Phys. Lett.*, **447** (2007) 127–133.
- 42) G. Cerullo, D. Polli, G. Lanzani, S. De Silvestri, H. Hashimoto and R. J. Cogdell: *Science*, **298** (2002) 2395–2398.
- 43) D. Polli, G. Cerullo, G. Lanzani, S. De Silvestri, K. Yanagi, H. Hashimoto and R. J. Cogdell: *Phys. Rev. Lett.*, **93** (2004) 163002.
- 44) K. Nishimura, F. S. Rondonuwu, R. Fujii, J. Akahane, Y. Koyama and T. Kobayashi: *Chem. Phys. Lett.*, **392** (2004) 68–73.
- 45) M. Ikuta, A. Yabushita, F. S. Rondonuwu, J. Akahane, Y. Koyama and T. Kobayashi: *Chem. Phys. Lett.*, **422** (2006) 95–99.
- 46) H. Kandori, H. Sasabe and M. Mimuro: *J. Am. Chem. Soc.*, **116** (1994) 2671–2672.
- 47) M. Ricci, S. E. Bradforth, R. Jimenez and G. R. Fleming: *Chem. Phys. Lett.*, **259** (1996) 381–390.
- 48) A. N. Macpherson and T. Gillbro: *J. Phys. Chem. A*, **102** (1998) 5049–5058.
- 49) S. Akimoto, I. Yamazaki, S. Takaichi and M. Mimuro: *Chem. Phys. Lett.*, **313** (1999) 63–68.
- 50) S. Akimoto, I. Yamazaki, S. Takaichi and M. Mimuro: *J. Lumin.*, **87-89** (2000) 797–799.
- 51) J. Takeda, K. Nakajima, S. Kurita, T. Tomimoto, S. Saito and T. Suemoto: *Phys. Rev. B*, **62** (2000) 10083–10087.
- 52) S. Akimoto, I. Yamazaki, T. Sakawa and M. Mimuro: *J. Phys. Chem. A*, **106** (2002) 2237–2243.
- 53) N. E. Holt, J. T. M. Kennis, L. Dall'Osto, R. Bassi and G. R. Fleming: *Chem. Phys. Lett.*, **379** (2003) 305–313.
- 54) R. Nakamura, R. Fujii, H. Nagae, Y. Koyama and Y. Kanematsu: *Chem. Phys. Lett.*, **400** (2004) 7–14.
- 55) D. Kosumi, K. Yanagi, T. Nishio, H. Hashimoto and M. Yoshizawa: *Chem. Phys. Lett.*, **408** (2005) 89–95.
- 56) D. Kosumi, K. Yanagi, R. Fujii, H. Hashimoto and M. Yoshizawa: *Chem. Phys. Lett.*, **425** (2006) 66–70.
- 57) P. Tavan and K. Schulten: *J. Chem. Phys.*, **70** (1979) 5407–5413.
- 58) M. Yoshizawa, D. Kosumi, M. Komukai and H. Hashimoto: *Laser Physics*, **16** (2006) 325–330.
- 59) D. Kosumi, M. Komukai, H. Hashimoto and M. Yoshizawa: *Phys. Rev. Lett.*, **95** (2005) 213601–213604.
- 60) J. L. P. Lustres, A. L. Dobryakov, A. Holzwarth and M. Veiga: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46** (2007) 3758–3761.
- 61) T. Backup, J. Savolainen, W. Wohlleben, J. L. Herek, H. Hashimoto, R. R. B. Correia and M. Motzkus: *J. Chem. Phys.*, **125** (2006) 194505.
- 62) E. Papagiannakis, I. H. van Stokkum, M. Vengris, R. J. Cogdell, R. van Grondelle and D. S. Larsen: *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 5727–5736.
- 63) E. Papagiannakis, M. Vengris, L. Valkunas, R. J. Cogdell, R. van Grondelle and D. S. Larsen: *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 5737–5746.
- 64) D. S. Larsen, E. Papagiannakis, I. H. M. van Stokkum, M. Vengris, J. T. M. Kennis and R. van Grondelle: *Chem. Phys. Lett.*, **381** (2003) 733–742.
- 65) M. Yoshizawa, H. Aoki, M. Ue and H. Hashimoto: *Phys. Rev. B*, **67** (2003) 174302.
- 66) M. Yoshizawa, H. Aoki and H. Hashimoto: *Phys. Rev. B*, **63** (2001) 180301(R).
- 67) P. Kukura, D. W. McCamant and R. A. Mathies: *J. Phys. Chem. A*, **108** (2004) 5921–5925.
- 68) S. Shim and R. A. Mathies: *J. Phys. Chem. B*, **112** (2008) 4826–4832.
- 69) D. M. Niedzwiedzki, J. O. Sullivan, T. Polívka, R. R. Birge and H. A. Frank: *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 22872–22885.
- 70) D. M. Niedzwiedzki, J. F. Kosciielecki, H. Cong, J. O. Sullivan, G. N. Gibson, R. R. Birege and H. A. Frank: *J. Phys. Chem. B*, **111** (2007) 5984–5998.
- 71) H. Cong, D. M. Niedzwiedzki, G. N. Gibson and H. A. Frank: *J. Phys. Chem. B*, **112** (2008) 3558–3567.
- 72) S. M. Bachilo: *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, **91** (1995) 111–115.
- 73) C. K. N. Patel and R. E. Slusher: *Phys. Rev. Lett.*, **20** (1968) 1087–1089.
- 74) B. I. Grimberg, V. V. Lozovoy, M. Dantus and S. Mukamel: *J. Phys. Chem. A*, **106** (2002) 697–718.
- 75) I. Pastirk, V. V. Lozovoy and M. Dantus: *Chem. Phys. Lett.*, **333** (2001) 76–82.
- 76) T. Siebert, V. Engel, A. Materny, W. Kiefer and M. Schmitt: *J. Phys. Chem. A*, **107** (2003) 8355–8362.
- 77) T. Hornung, H. Skenderovic and M. Motzkus: *Chem. Phys. Lett.*, **402** (2005) 283–288.
- 78) J. Hauer, T. Backup and M. Motzkus: *J. Phys. Chem. A*, **111** (2007) 10517–10529.
- 79) T. Backup, J. Hauer, J. Möhring and M. Motzkus: *Arch. Biochem. Biophys.*, **483** (2009) 219–223.
- 80) M. Sugisaki, K. Yanagi, R. J. Cogdell and H. Hashimoto: *Phys. Rev. B*, **75** (2007) 155110.
- 81) M. Fujiwara, K. Yamauchi, M. Sugisaki, A. Gall, B. Roberto, R. J. Cogdell and H. Hashimoto: *Phys. Rev. B*, **77** (2008) 205118.
- 82) M. Fujiwara, M. Sugisaki, A. Gall, B. Robert, R. J. Cogdell and H. Hashimoto: *J. Lumin.*, **129** (2009) 1808–1812.
- 83) M. Sugisaki, M. Fujiwara, R. Fujii, K. Nakagawa, M. Nango, R. J. Cogdell and H. Hashimoto: *J. Lumin.*, **129** (2009) 1908–1911.
- 84) M. Sugisaki, M. Fujiwara, S. V. Nair, H. E. Ruda, R. J. Cogdell and H. Hashimoto: *Phys. Rev. B*, **80** (2009) 035118.
- 85) M. Sugisaki, M. Fujiwara, D. Kosumi, R. Fujii, M. Nango, R. J. Cogdell and H. Hashimoto: *Phys. Rev. B*, **81** (2010) 245112.
- 86) M. Sugisaki, D. Kosumi, K. Saito, R. J. Cogdell and H. Hashimoto: *Phys. Status Solidi C*, **8** (2011) 151–154.

- 87) M. Sugisaki, D. Kosumi, K. Saito, R. J. Cogdell and H. Hashimoto: *Physics Procedia*, **13** (2011) 74–77.
- 88) M. Sugisaki, D. Kosumi, K. Saito, R. J. Cogdell and H. Hashimoto: *Phys. Rev. B*, **85** (2012) 245408.
- 89) N. Christensson, T. Polivka, A. Yartsev and T. Pullerits: *Phys. Rev. B*, **79** (2009) 245118.
- 90) S. Mukamel: *Principles of Nonlinear Optical Spectroscopy* (Oxford University Press, New York, Oxford, 1995).
- 91) M. H. Vos, J.-C. Lambry, S. J. Robles, D. C. Youvan, J. Breton and J.-L. Martin: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **88** (1991) 8885–8889.
- 92) M. H. Vos, M. R. Jones, C. N. Hunter, J. Breton and J.-L. Martin: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **91** (1994) 12701–12705.
- 93) T. Joo, Y. Jia, J.-Y. Yu, D. M. Jonas and G. R. Fleming: *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 2399–2409.
- 94) R. Jimenez, F. van Mourik, J. Y. Yu and G. R. Fleming: *J. Phys. Chem. B*, **101** (1997) 7350–7359.
- 95) M. L. Groot, J. Y. Yu, R. Agarwal, J. R. Norris and G. R. Fleming: *J. Phys. Chem. B*, **102** (1998) 5923–5931.
- 96) R. Agarwal, M. Yang, Q. H. Xu and G. R. Fleming: *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001) 1887–1894.
- 97) K. R. Shelly, E. A. Carson and W. F. Beck: *J. Am. Chem. Soc.*, **125** (2003) 11810–11811.
- 98) K. R. Shelly, E. C. Golovich and W. F. Beck: *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 20586–20595.
- 99) G. Cerullo, G. Lanzani, M. Zavelani-Rossi and S. De Silvestri: *Phys. Rev. B*, **63** (2001) 241104(R).
- 100) G. S. Engel, T. R. Calhoun, E. L. Read, T.-K. Ahn, T. Mančal, Y.-C. Cheng, R. E. Blankenship and G. R. Fleming: *Nature*, **446** (2007) 782–786.
- 101) H. Lee, Y.-C. Cheng and G. R. Fleming: *Science*, **316** (2007) 1462–1465.
- 102) E. Collini and G. D. Scholes: *Science*, **323** (2009) 369–372.
- 103) K. Ishii and H. Hamaguchi: *Chem. Phys. Lett.*, **367** (2003) 672–677.
- 104) D. W. McCamant, J. E. Kim and R. A. Mathies: *J. Phys. Chem. A*, **106** (2002) 6030–6038.
- 105) T. Siebert, M. Schmitt, V. Engel, A. Materny and W. Kiefer: *J. Am. Chem. Soc.*, **124** (2002) 6242–6243.
- 106) T. Siebert, R. Maksimenka, A. Materny, V. Engel, W. Kiefer and M. Schmitt: *J. Raman Spectrosc.*, **33** (2002) 844–854.
- 107) G. Lanzani, G. Cerullo, M. Zavelani-Rossi and S. De Silvestri: *Synth. Metals*, **116** (2001) 1–3.
- 108) D. Polli, M. R. Antognazza, D. Brida, G. Lanzani, G. Cerullo and S. De Silvestri: *Chem. Phys.*, **350** (2008) 45–55.
- 109) D. Polli, G. Cerullo, G. Lanzani, S. De Silvestri, H. Hashimoto and R. J. Cogdell: *Biophys. J.*, **90** (2006) 2486–2497.
- 110) A. W. Roszak, K. McKendrick, A. T. Gardiner, I. A. Mitchell, N. W. Isaacs, R. J. Cogdell, H. Hashimoto and H. A. Frank: *Structure*, **12** (2004) 765–773.
- 111) H. Hashimoto, R. Fujii, K. Yanagi, T. Kusumoto, A. T. Gardiner, R. J. Cogdell, A. W. Roszak, N. W. Isaacs, Z. Pendon, D. Niedzwiedski and H. A. Frank: *Pure Appl. Chem.*, **78** (2006) 1505–1518.
- 112) K. Nakagawa, S. Suzuki, R. Fujii, A. T. Gardiner, R. J. Cogdell, M. Nango and H. Hashimoto: *J. Phys. Chem. B*, **112** (2008) 9467–9475.
- 113) J. Konradi, A. K. Singh, A. V. Scaria and A. Materny: *J. Raman Spectrosc.*, **37** (2006) 697–704.
- 114) J. Hauer, T. Buckup and M. Motzkus: *Chem. Phys.*, **350** (2008) 220–229.
- 115) Y. Kurashige, H. Nakano, Y. Nakao and K. Hirao: *Chem. Phys. Lett.*, **400** (2004) 425–429.
- 116) J. B. L. Martins, J. A. Duraes, M. J. A. Sases, A. F. A. Vilela, J. M. E. Silva and R. Gargano: *Int. J. Quantum Chem.*, **109** (2009) 739–745.
- 117) M. Kleinschmidt, C. M. Marian, M. Waletzke and S. Grimme: *J. Chem. Phys.*, **130** (2009) 044708.

(2014年2月3日受理)