



Title	Energy and Electron Transfer Dynamics of Natural and Artificial Photosynthesis Investigated by Femtosecond Transient Absorption Spectroscopy
Author(s)	米田, 勇祐
Citation	大阪大学, 2019, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/72285">https://hdl.handle.net/11094/72285</a>
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

## 論文内容の要旨

氏名(米田勇祐)	
論文題名	Energy and Electron Transfer Dynamics of Natural and Artificial Photosynthesis Investigated by Femtosecond Transient Absorption Spectroscopy (フェムト秒過渡吸収分光による天然・人工光合成系の励起エネルギー・電子移動ダイナミクスに関する研究)
論文内容の要旨 <p>光合成の初期過程では、多数の色素分子の間で電子励起状態のエネルギー移動や電子移動が、ピコ秒からフェムト秒の超高速時間領域においてほぼ100%の収率で進行する。これらの高収率超高速反応のダイナミクスとメカニズムの解明は、高効率光エネルギー変換システムを構成する人工分子系の開発のための設計指針に関わる重要な課題である。本論文では、いくつかの天然・人工光合成系に対して、20フェムト秒以内の時間分解能を有する広観測波長領域の過渡吸収分光(TA)を応用し、その励起エネルギー・電子移動反応の詳細なダイナミクスの検出とこれらに基づく機構解明について述べている。</p> <p>第1章ではこれまでの光合成初期過程に関する研究を紹介し、本論文の研究背景や目的について述べた。第2章では試料調製、測定手法等の詳細について記している。第3章では、紅色細菌のアンテナ複合体light-harvesting complex 2 (LH2)に人工色素Alexa Fluor 647を付加したハイブリッド型人工光合成アンテナを対象にTA測定を行い、人工色素から天然系へのエネルギー移動がサブピコ秒の超短時間で高効率に進行することを示した。第4章ではハイブリッド系に対して付加する人工色素の発光波長依存性を測定し、これらのエネルギー移動が、典型的な非常に弱い相互作用に基づく共鳴励起エネルギー移動とは異なる機構により進行することを示した。第5章ではアンテナ・反応中心を含む光化学系II (PSII) コア複合体の単量体と二量体を対象に広範囲の励起光強度におけるTAを測定し、励起子消滅過程の解析から、二量体においては最終的に生成する電荷分離状態の数は1つであることを示した。第6章ではPSII系のベータカロテンを選択励起したTA測定を行い、励起波長依存性の結果から、PSIIの励起エネルギー移動経路を特定することができた。第7章では本論文全体の研究結果を総括し、複雑系ダイナミクスの解明に対する広波長域TAの有効性を示した。</p>	

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( 米 田 勇 祐 )		
論文審査担当者	(職)	氏 名
	主 査 教 授	宮坂 博
	副 査 教 授	芦田昌明
	副 査 教 授	真島和志
	副 査 教 授	中野雅由
	副 査 教 授	中西周次

## 論文審査の結果の要旨

本論文は、天然・人工光合成系に対して広波長範囲のフェムト秒過渡吸収スペクトル測定法を駆使し、その励起エネルギー・電子移動反応の詳細なダイナミクスの検出とこれらに基づく機構解明について述べたものである。

天然系の光合成初期過程では、電子励起状態のエネルギー移動や電子移動がフェムト秒ピコ秒の超高速時間領域で進行する。これらの反応収率はほぼ 100% と高く、光エネルギーを用いた高収率物質変換を可能とする重要な過程である。これらの過程のダイナミクスの高時間分解計測とその機構解明は、光エネルギーを用いた高効率物質変換を可能とする人工系の開発に対しても重要な知見を与える。

本論文では、まず紅色細菌のアンテナ複合体light-harvesting complex 2 (LH2) に人工色素Alexa Fluor 647を付加したハイブリッド型光合成アンテナ系を対象に時間分解測定を行い、人工色素から天然系へのエネルギー移動がサブピコ秒の超短時間で高効率に進行することを示すとともに、種々の人工色素を用いた系に研究を展開し、これらのエネルギー移動が従来の共鳴励起エネルギー移動理論を超えた機構により進行することを示した。次にアンテナ・反応中心を含む天然光化学系IIコア複合体の単量体と二量体を対象に、そのダイナミクスに与える励起光強度依存性を詳細に測定、解析し、励起エネルギー移動は二量体を構成する単量体間で進行するが最終的に生成する電荷分離状態の数は 1 つであることを示した。また光化学系IIコア複合体のベータカロテンを選択励起した測定を行い、励起エネルギー移動経路を特定した。

以上、本論文は広波長範囲の過渡吸収スペクトルの時間発展に基づき、光合成系における励起エネルギー移動や電子移動反応の詳細な機構を解明するとともに、これらの研究に必要な測定法や解析法も示している。これらの結果は、光化学・物理化学分野における計測・解析技術として重要であるのみならず、人工色素を付加したハイブリッド系の有効性の実証などの優れた人工光合成系の開発に対しても重要な指針を含んでおり、博士（理学）学位論文として価値あるものと認められる。