

# 直交偏光波発生によるパルスクリーニング及びパルス圧縮と コヒーレント分光への適用

西原雅志<sup>A</sup>、宮川友志<sup>A</sup>、溝口祐樹<sup>A</sup>、藤本将吾<sup>B</sup>、稲垣知実<sup>C</sup>、  
浅井智広<sup>C</sup>、小澄大輔<sup>D</sup>

熊本大学・理学部<sup>A</sup>、熊本大学・大学院自然科学教育部<sup>B</sup>、  
立命館大学・生命科学研究科<sup>C</sup>、熊本大学・産業ナノマテリアル研究所<sup>D</sup>

M. Nishihara<sup>A</sup>, Y. Miyakawa<sup>A</sup>, Y. Mizoguchi<sup>A</sup>, S. Fujimoto<sup>B</sup>, T. Inagaki<sup>C</sup>,  
C. Azai<sup>C</sup>, and D. Kosumi<sup>D</sup>

Department of Physics, Faculty of Science, Kumamoto University<sup>A</sup>

Department of Physics, Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University<sup>B</sup>

Graduate School of Life Science, Ritsumeikan University<sup>C</sup>

Institute of Industrial Nanomaterials, Kumamoto University<sup>D</sup>

Coherent spectroscopies using ultrashort laser pulses enable us to observe vibrational and electronic coherence of chromophores in various environments. In past decade, quantum electronic coherence between pigments in photosynthetic protein complexes have been intensively investigated by ultrafast spectroscopy. However, it has still been a matter of debate how quantum coherence plays roles in a highly efficient energy transfer in photosynthesis. In this study, we reported a pulse compression and cleaning method combined with a hollow fiber filled with Ar gas and cross-polarization wave generation. We obtained the pulse with a pulse width of 5.7 fs and nearly gaussian shape of the spectrum.

**1. はじめに** 近年、光合成器官で行われる高効率な電子・エネルギー伝達と電子・振動コヒーレンスの関連が注目されている<sup>1,2</sup>。緑色硫黄細菌は、還元型硫黄化合物を電子供給体として炭素固定を行い、光向き独立栄養的に生育する非酸素発生型光合成生物である<sup>3</sup>。その光合成機関には、主たる光合成色素として近赤外光を吸収するバクテリオクロロフィル *a* と *c* (Bchl *a*, Bchl *c*) を持つ。光エネルギーを捕獲する集光アンテナには、主に Bchl *c* で構成される巨大色素タンパク複合体クロロソームを持ち、効率的に太陽光を集光する。クロロソームで捕獲されたエネルギーは、電荷分離反応が行われる反応中心 (RC) へと伝達される。クロロソームと RC の間には Bchl *a* で構成される Fenna-Matthews-Olson (FMO) タンパク質が存在し<sup>4</sup>、エネルギー

一伝達の橋渡しとなっていることが知られる。FMO タンパク質は Bchl *a* 7 分子とそれを取り囲むタンパク質で構成されるユニットであり、光合成膜中ではその三量体として存在する。FMO タンパク質の高分解能結晶構造は既に報告され (図 1(A))<sup>5</sup>、FMO に結合する Bchl *a* は、互いに強いクーロン相互作用が働き、その電子状態は励起子的に振舞

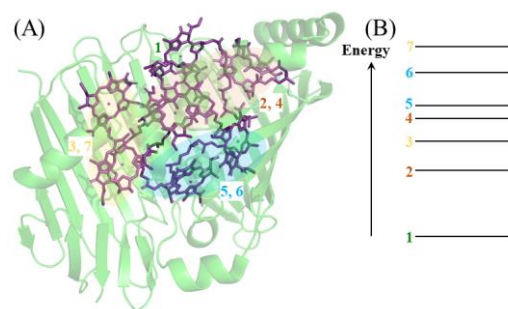


図 1: (A) 高分解能結晶構造解析により明らかにされた FMO タンパク質における色素配列。(B) FMO タンパク質に結合する Bchl *a* 分子のエネルギー構造。

うことが知られる (図 1(B))<sup>6</sup>。そのため、これまで多くのコヒーレント分光手法を用いた FMO における電子・振動コヒーレンスの研究が行われてきた<sup>7,8</sup>。

電子又は振動の複数の量子状態を同時に励起し、その干渉を実時間で観測するコヒーレント分光では、多状態を励起可能な広帯域スペクトルと 100 フェムト秒以下の周期で振動する波の位相を精密に決定できる時間分解能が必要になる。超広帯域光を発生し、サブ 10 フェムト秒パルスに圧縮する手法として、希ガスを充填した中空糸ファイバーを用いた自己位相変調 (SPM)が知られる<sup>9</sup>。しかしながら、この手法により出力されるパルススペクトルは、様々な非線形光学効果により位相変調をうけた複雑なスペクトル形状を持ち、そのフーリエ変換である時間波形にはサテライトバンドが現れる。このため精密分光測定には不向きである欠点を持つ。一方、複雑なパルススペクトルは、パルスピークで効率的に誘起される非線形光学効果により、クリーニングを行うことができる。三次の非線形光学効果である直交偏光波 (XPW)発生は、光 Kerr 効果の一種であり、非線形感受率 $\chi^{(3)}_{1212}(\omega=\omega+\omega-\omega)$ により誘起される。この過程では入射光の偏光に対して、直交した偏光が出力される。また、周波数変換を伴わないため、非線形光学過程において、出力光は帯域幅制限を受けない。カット面・角度、厚

さ、材質を適切に選ぶことで、不要な非線形光学効果を抑制することができるため、非線形感受率の大きな結晶を用いることができる。XPW を用いた極超短光パルスクリーニングが過去に報告され<sup>10</sup>、フーリエ限界パルスを用いると入力パルスに対して $\sqrt{3}$ 倍時間圧縮された光パルスの出力が可能であることが示されている<sup>11</sup>。

本研究では、緑色硫黄細菌 *Chlorobaculum* (C.) *Tepidum* 由来 FMO タンパク質における Bchl *a* 分子間の電子・振動コヒーレンス観測及びその散逸過程を解明することを目的とした。そこで、中空糸ファイバーパルス圧縮と XPW によるパルスクリーニングを組み合わせ、分光測定に適用可能なクリーンサブ 10 フェムト秒光パルスを発生し、コヒーレント分光への適用を試みた。

## 2. 実験

### 2.1 中空糸光ファイバーによるパルス圧縮

チタンサファイア再生増幅器 (Spitfire-Pro, Spectra-Physics: 1 W, 1 kHz, 100 fs)からの出力光は、Ar ガスで充填されたチャンバー内に設置された中空糸ファイバー (Kaleidoscope, FemtoLasers,  $\phi=160 \mu\text{m}$ ,  $L=1 \text{ m}$ )中を伝搬させることで、自己位相変調によりスペクトルを広帯域化させた。ファイバーから出力された光パルスは、球面鏡により平行光にしたのち、広帯域チャープミラー群によりパルスの時間的圧縮を行った (図 2(A))。パルス圧縮後の光パルス時間相関波形は、フリッジ分解自己相関器 (FRAC) (FemtoMeter, FemtoLasers)で測定を行った。

### 2.2 直交偏光波発生

中空糸ファイバーとチャープミラーにより圧縮された光パルスを 2 分割し、そのうちの片方を焦点距離 1 m の球面鏡により、XPW 結晶に集光した。結晶を透過した光パルスは、球面鏡により平行光にしたのち、反射型広帯域偏光板により直

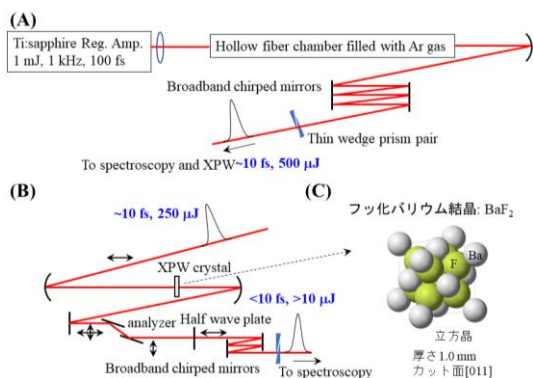


図 2: (A) 中空糸ファイバーパルス圧縮の概略図。(B) 直交偏光波(XPW)発生 の概略図と(C) XPW 発生に使用した BaF<sub>2</sub> 結晶。

交偏光波成分のみを取り出した (図 2(B))。本研究における XPW 結晶は、厚さ 1 mm、[011]カットされた正方晶である BaF<sub>2</sub> 結晶 (図 2(C))を使用した。直交偏光波成分は、広帯域チャープミラーによりパルス圧縮した後、スペクトルと時間相関波形の測定を行った。

### 2.3 緑色硫黄細菌 FMO タンパク質の 100 fs ポンプ・プローブ及びコヒーレント分光

パルスクリーニングされた光パルスは、ビームスプリッターで 2 分割し、それぞれポンプ・プローブ光とした。ポンプ光とプローブ光はマイケルソン干渉計配置し、試料に入射した。試料は緑色硫黄細菌 *C. tepidum* より調製した FMO タンパク質を用いた。調製された試料の状態は、定常吸収スペクトル (UV-3600, SHIMADU)及び 100 フェムト秒ポンプ・プローブ分光測定<sup>12,13</sup>で確認を行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 中空系ファイバーによるパルス圧縮

チャンバー内の Ar ガス圧を<0.1 bar とし、中空系ファイバー伝搬後のスペクトルを図 3(A)に示す。スペクトル強度は短波長側で高くなっているものの、入力光パルスの中心波長 800 nm を中心に対称的な広がりを持つパルススペクトルが出力された。ファイバー内の SPM 及びその他の非線形光学効果により

広帯域化したスペクトルは、複雑な変調がかかり、半値全幅を用いて広がり进行评估することが困難なため、本研究では 10 分の 1 全幅 (FWTM)により評価した。ファイバー出力後のスペクトル幅 (FWTM)は 177 nm、パルス幅は 9.4 fs であった (図 3(C))。またスペクトル重心は 777 nm と入力パルス 800 nm に対して大きくブルーシフトした。

### 3.2 XPW によるパルスクリーニング 3.1

で得られた光パルスを用いて XPW 発生した後のスペクトルを図 3 (B)に示す。スペクトル幅は 198 nm であり、XPW 発生前と比較するとわずかに広がりを示した。スペクトル重心は 797 nm で光源の 800 nm に近くなり、スペクトルはガウス関数に近い形状が得られた。XPW 発生後、広帯域チャープミラーにより圧縮されたパルスの相関波形を図 3(D)に示す。XPW 発生前後のパルス幅を比較すると 1.65 倍パルス圧縮され、理論値限界の $\sqrt{3} = 1.73$ 倍付近まで圧縮することに成功した。得られたパルススペクトルは、FMO タンパク質に結合する Bchl *a* のすべてのエネルギー状態をコヒーレントに励起することが可能となった (図 4(A))。

### 3.3 100 fs ポンプ・プローブ分光による FMO タンパク質におけるエネルギー伝達

ダイナミクスの観測 図4(A)に示すFMOタンパク質の吸収スペクトルでは、370 nm、603 nm、808 nm にピークが観測され、それぞれ Soret 帯、Q<sub>x</sub> 帯、Q<sub>y</sub> 帯に相当する。BChl *a* 本来の Q<sub>y</sub> 帯は、~780 nm に吸収を持つが、FMO 中では強い分子間相互作用により吸収帯が長波長シフトしている。図 4(B)に、FMO タンパク質における中心波長 810 nm の 100 fs パルスで励起後の光誘起吸収スペクトルを示す。光励起直後より、790~840 nm に負の吸収変化が観測された。この信号は、光励起により BChl *a* の基底状態が減少したことに

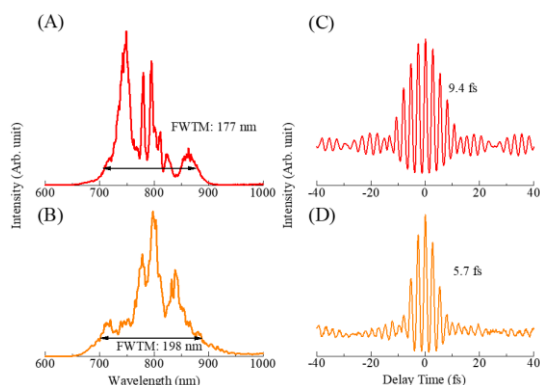


図 3: (A) 中空系ファイバー出力後と(B) XPW によるクリーニング後のスペクトル。(C) 中空系ファイバー出力後と(D) XPW によるクリーニング後の FRAC による自己相関時間波形。

よる褪色信号を表す。遅延時間 0.1 ps の褪色信号は 805 nm を中心とし、また 785 nm に正の過渡吸収信号が観測された。この過渡吸収信号は、1-exciton 状態から 2-exciton 状態への遷移であることが報告されている<sup>14, 15</sup>。遅延時間の経過に伴い、過渡吸収信号は減少しつつ短波長シフトし、褪色信号は長波長シフトしつつ増加する様子が観測された。図 4(C)に褪色信号の時間依存性を示す。観測された信号に対し、指数関数による立ち上がり・減衰とガウス関数を仮定した装置関数を畳み込んだ関数でフィッティングを行った。その結果から、0.3 ps の時定数で短波長側の褪色信号は減衰し、それに伴い長波長側の褪色信号が立ち上がりを示した。

4. まとめ 本研究では、中空糸ファイバー

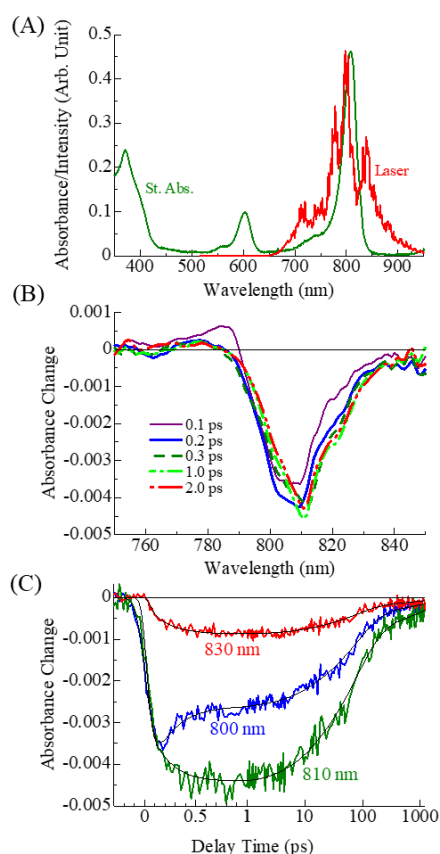


図 4: (A) 本研究で得られたサブ 10 フェムト秒パルススペクトルと FMO タンパク質の吸収スペクトル。810nm 励起 100 フェムト秒ポンプ・プローブ測定で観測された (B) 光誘起吸収スペクトルと (C) その時間依存性。細線はフィッティング曲線。

と XPW によるパルスクリーニングを組み合わせ、パルス幅 5.7 fs かつガウシアン形状に近いスペクトルを持つパルスが得られた。得られたパルスは緑色硫黄細菌 *Chlorobaculum* (*C.*) *Tepidum* 由来 FMO タンパク質に結合する Bchl *a* 7 分子をコヒーレントに励起可能で、300 fs 程度の時間で起こる FMO タンパク質中でのエネルギー伝達と電子・振動コヒーレンスの関連解明が期待される。

## 参考文献

- [1] G. D. Scholes, *J. Chem. Phys. Lett.* **1**, 2 (2010).
- [2] G. D. Scholes, G. R. Fleming, A. Olaya-Castro, and R. van Grondelle, *Nat. Chem.* **3**, 763 (2011).
- [3] C. J. Gisriel, C. Azai, and T. Cardona, *Photosynth. Res.* **149**, 329 (2021).
- [4] R. E. Fenna, and B. W. Matthews, *Nature* **258**, 573 (1975).
- [5] Y.-F. Li, W. Zhou, R. E. Blankenship, and J. P. Allen, *J. Mol. Biol.* **271**, 456 (1997).
- [6] S. I. E. Vulto, M. A. de Baat, R. J. W. Louwe, H. P. Permentier, T. Neef, M. Miller, H. van Amerongen, and T. J. Aartsma, *J. Phys. Chem. B* **102**, 9577 (1998).
- [7] T. Brixner, J. Stenger, H. M. Vaswani, M. Cho, R. E. Blankenship, and G. R. Fleming, *Nature* **434**, 625 (2005).
- [8] G. S. Engel, T. R. Calhoun, E. L. Read, T. K. Ahn, T. Mancal, Y. C. Cheng, R. E. Blankenship, and G. R. Fleming, *Nature* **446**, 782 (2007).
- [9] M. Nisoli, S. Stagira, S. DeSilvestri, O. Svelto, S. Sartania, Z. Cheng, M. Lenzner, C. Spielmann, and F. Krausz, *Appl. Phys. B* **65**, 189 (1997).
- [10] A. Jullien, C. G. Durfee, A. Trisorio, L. Canova, J. P. Rousseau, B. Mercier, L. Antonucci, G. Cheriaux, O. Albert, and R. Lopez-Martens, *Appl. Phys. B* **96**, 293 (2009).
- [11] A. Jullien, L. Canova, O. Albert, D. Boschetto, L. Antonucci, Y. H. Cha, J. P. Rousseau, P. Chaudet, G. Cheriaux, J. Etchepare, S. Kourtev, N. Minkovski, and S. M. Satiel, *Appl. Phys. B* **87**, 595 (2007).
- [12] Y. Hirota, H. Serikawa, K. Kawakami, M. Ueno, N. Kamiya, and D. Kosumi, *Photosynth. Res.* **148**, 181 (2021).
- [13] R. Kojima, H. Yamamoto, C. Azai, C. Urugami, H. Hashimoto, D. Kosumi, and H. Oh-oka, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **401**, 112758 (2020).
- [14] T. Pullerits, and V. Sundstrom, *Acc. Chem. Res.* **29**, 381 (1996).
- [15] D. Leupold, H. Stiel, K. Teuchner, F. Nowak, W. Sandner, B. Ucker, and H. Scheer, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4675 (1996).