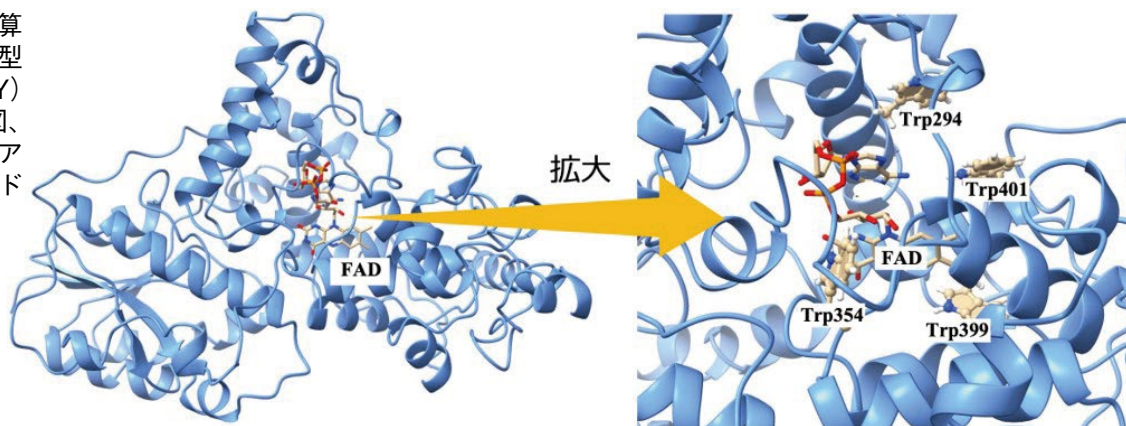


■光機能性酵素の電子移動メカニズム  
■SBSを利用した  
■波長可変ナノ秒レーザーのパルス圧縮  
■レーザー総研オープンセミナー  
■「レーザー加工からインフラ診断まで」  
■～ILT2024 令和5年度研究成果報告会～を開催

【表紙図】分子動力学計算により決定された動物型クリプトクロム(CraCRY)の液中構造(左)全体図、(右)補因子フラビンアデニンジヌクレオチド(FAD)周辺の拡大図



## 光機能性酵素の電子移動メカニズム

レーザーバイオ化学研究チーム 谷口誠治、コスロービアン ハイク  
特別研究員 田中文夫

### ■光機能性酵素クリプトクロム

クリプトクロム(CRY)はフラビン酵素の一種<sup>[1]</sup>で、青色光を吸収するフラビンアデニンジヌクレオチド(FAD)を補因子に持っている。動物型のCRYはCraCRYと呼ばれる。

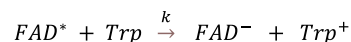
近年、光合成藻類の一種が持つCraCRYが、光回復酵素<sup>[2]</sup>と同様のDNA修復機能を示すことが明らかにされ<sup>[3]</sup>注目を集めた。CraCRYでは、青色光を照射するとFADが励起され、近傍に存在する多くのトリプトファン(Trp)のうちTrp399から電子を受け取る反応が起こる<sup>[4]</sup>。この光誘起電子移動反応を契機としてDNA修復機能が発現すると考えられており、このような光機能メカニズムの解明に適した酵素と期待されている。CraCRYを構成する蛋白質内には15以上のTrpが含まれており、FADとTrp399間の電子移動が優先的に起こる要因については明確ではない。本報告ではその要因について検討するため、CraCRYの分子動力学(MD)シミュレーションにより実際に酵素が機能する液中での構造を決定するとともに、この構造を用いてCraCRYとTrp間の電子移動速度を理論的に解析した結果について述べる。

### ■MD計算によるCraCRYの液中構造

表紙図(左)に、MD計算により求めたCraCRYの液中構造を示す。補因子FADの周囲を蛋白質が取り囲んでいる。表紙図(右)にFAD周辺の拡大図を示す。FADの近傍には電子移動反応を引き起こすTrp399が位置しているが、他に少なくとも3つのトリプトファン(Trp354、Trp401、Trp294)が存在する。それぞれのTrpとFAD間の分子中心間距離( $R_c$ )を表1に示す。Trp399の $R_c$ が最も小さく、Trp294、Trp354はTrp399に比べて0.2 nm以上大きい。一方Trp401では、Trp399との $R_c$ の差は大きくないことから、Trp401とFAD間でもTrp399と同様に電子移動反応が起こる可能性がある。

### ■電子移動反応速度の解析

FAD とTrpの光誘起電子移動反応を化学式で表すと下式のようにになる。



光励起されたFAD( $FAD^*$ )へTrpから電子が移動し、イオン対状態を形成する反応である。電子移動速度( $k$ )の計算には、エネルギーギャップ則に基づきKakitani, Matagaらにより構築された理論式<sup>[5]</sup>を用いた。詳細に

については、われわれの発表論文<sup>[6][7]</sup>を参照されたい。

表1に、計算により求めた各TrpとFAD間の光誘起電子移動速度と各パラメータの値を示す。FADとTrp399間の電子移動速度( $k$ )が最も大きく( $1.51 \text{ ps}^{-1}$ )、 $R_c$ が大きいTrp294、Trp354ではFADとの電子移動速度は1/5以下となった。一方Trp401では、 $R_c$ がTrp399と大差がないにもかかわらず、電子移動速度は $0.04 \text{ ps}^{-1}$ まで低下した。この速度の差はイオン対と周囲のアミノ酸残基間の静電エネルギー( $ES$ )に起因すると考えられる。Trpの周囲に液中で正電荷を持つアミノ酸残基(アスパラギン酸、リシン、グルタミン酸)が多く存在すると、電子移動により生成するTrpカチオン( $\text{Trp}^+$ )とこれらのアミノ酸残基が反発し $ES$ が増大する。周囲の正電荷を持つアミノ酸との静電相互作用から静電エネルギーを求めると、Trp399では $-0.31 \text{ eV}$ 、Trp401では $0.48 \text{ eV}$ と大きな差が見られた。このためTrp401では光励起状態とイオン対状態の自由エネルギー差( $\Delta G^0$ )がより小さくなり、電子移動速度も低下する。これによりCraCRYではFADと他のTrp間の反応が抑制され、Trp399との電子移動が優先して起こると考えられる。この結果は、蛋白質構造により形成される環境場が酵素の高機能化に寄与していることを示しており興味深い結果である。今後はCraCRYの電子移動反応の後に起こる電荷シフト反応<sup>[2]</sup>についても同様に解析を進める予定である。

【表1】FAD-各Trp間の電子移動に関わるパラメータ

Amino acid	$R_c$ (nm)	$ES$ (eV)	$\Delta G^0$ (eV)	$k$ ( $\text{ps}^{-1}$ )
Trp 294	1.25	0.32	-1.26	0.01
Trp 354	1.09	-0.15	-1.75	0.38
Trp 399	0.82	-0.31	-1.97	1.51
Trp 401	0.93	0.48	-1.14	0.04

追記：

当研究所特別研究員田中文夫先生(元三重看護大教授)は、ご病気により本年2月逝去されました。田中先生は、蛋白質の光機能メカニズムの解明に関する多くの研究を展開され、Chulalongkorn大学(タイ王国国立大学)客員教授を務められるなど、大学退職後も20年にわたり精力的に活動を続けられました。謹んでご冥福をお祈りいたします。

参考文献：

- [1] A. Sancar, *Chem. Rev.*, **103**, pp. 2203–2237 (2003).
- [2] S. Weber, *Biochimica et Biophysica Acta*, **1707**, pp.1-23, (2005).
- [3] Y. Zou *et al.*, *J. Plant Physiol.*, **174**, pp. 4-14 (2017).
- [4] S. Flanz *et al.*, *Nucleic Acids Research*, **46**, pp.8010-8022 (2018).
- [5] T. Kakitani, N. Mataga, *J. Phys. Chem.*, **89**, pp.8-10 (1985).
- [6] A. Nueangaudom *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, pp.1930-1944 (2014).
- [7] A. Nueangaudom *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, pp.2567-2578 (2012).

## SBSを利用した 波長可変ナノ秒レーザーのパルス圧縮

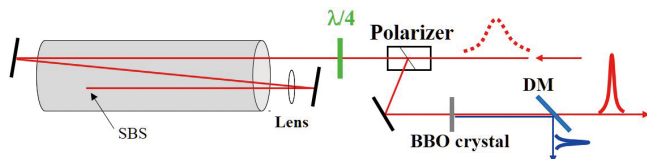
レーザープロセス研究チーム ハイク コスロービアン

レーザー計測研究チーム 染川智弘

### ■はじめに

レーザーパルスの時間幅を狭くする光パルス圧縮技術は、ピークパワーの著しい増大やレーザー計測の高分解能化を可能とする。数ナノ秒( $\text{ns} = 10^{-9}$  秒)からサブナノ秒までのパルスの圧縮にはこれまで、縮退四波混合、誘導ラマン散乱などの非線形光学現象を利用した手法が提案されてきた。その中で、誘導ブリルアン散乱(Stimulated Brillouin Scattering: SBS)を利用

する手法<sup>[1]</sup>はパルス圧縮を高効率で実現できるシンプルかつ実用的な技術として知られる。当研究所では、主にLiDARやLIBSなどの遠隔光計測技術への応用を目指し、SBSを利用した波長可変ナノ秒レーザーのパルス圧縮に関する研究を進めてきた。これまでに、独自に開発したSBS増幅セルを用いることで、波長800 nm、18 nsのパルス幅を11 ns(増幅長1.5 m)にまで圧縮できることを示した<sup>[2]</sup>。本研究では、パルスの圧縮率



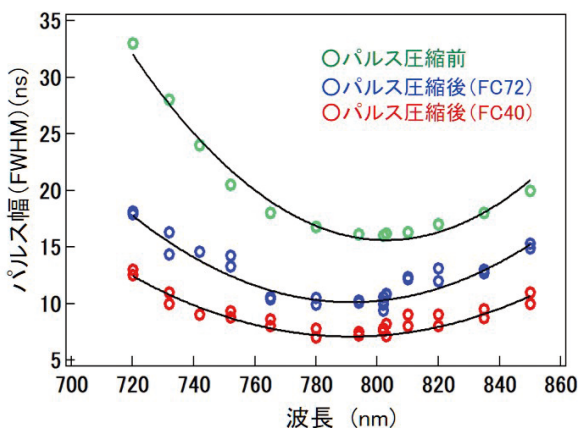
【図1】パルス圧縮実験配置

およびエネルギー変換効率向上のため、エタロンによるレーザーの狭帯域化を行うとともに、第二高調波発生(SHG)について検討した。

## ■SBSによるパルス圧縮実験

図1にパルス圧縮およびSHG発生実験の配置図、図2に実験光学系の写真を示す。光源には、波長可変Ti:Sレーザー（波長680～1000 nm、パルス幅18～35 ns、パルスエネルギー数 mJ、周波数15 Hz、 $M^2 = 1.6$ ）を使用した。共振器内にファブリーペロー・エタロンを導入し、パルスの帯域幅を $0.72 \text{ cm}^{-1}$  から $0.072 \text{ cm}^{-1}$  に縮小した。SBS増幅セルは全長約50 cmのコンパクトな設計である。増幅セル内のレーザーパルス往復回数を調整することで、SBSにより発生する種パルスと増幅パルスの時間的な重なり（増幅長）を最適化できる。本実験では増幅長を約 1.5 m（1.5往復）に設定した。SBSを発生させる媒質にはフルオロカーボン（FC72、FC40）を使用した。直線偏光のレーザーパルス（図中赤線）は偏光子、1/4波長板、増幅セルを通過しレンズによりセル内で集光される。SBSにより発生する種パルスは逆方向に伝播し、セル内で増幅された後、偏光子により分離され圧縮パルスとして出力される。圧縮パルスをBBO結晶に入射して第二高調波を発生させた（図中青線）。

図3に、圧縮前後のパルス幅(FWHM)のレーザー波長特性を示す。いずれのレーザー波長においてもパルス圧縮が起ることを確認した。SBS媒質にFC72を用いた場合、波長800 nmでパルス幅は最小(約9 ns)となり、エタロン導入前の圧縮パルスの時間(11 ns)に比べパルス圧縮率の向上が見られた。またエネルギー変換効



【図3】圧縮前後のパルス幅(FWHM)のレーザー波長特性



【図2】パルス圧縮実験光学系

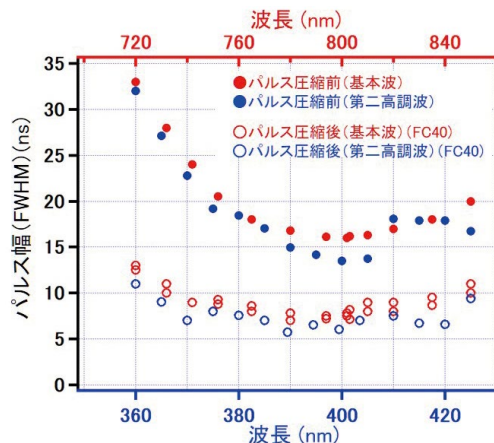
率は42 %<sup>[2]</sup>から55 %に増加し、レーザーの狭帯域化がパルス圧縮率、エネルギー変換効率の向上に効果的に働くことが確認された。さらにFC40を用いた場合、パルス幅は約7 ns(波長800 nm)まで圧縮され、FC72よりも圧縮率が増加することがわかった。レーザー照射により発生する音響フォノンの寿命がFC72(1.2 ns)よりもFC40(0.2 ns)の方が短いことに起因するものと考えられる。図4に、SBSによる圧縮前後のパルス(基本波)とその第二高調波のパルス幅(FWHM)のレーザー波長との関係を示す。媒質はFC40である。全ての波長で第二高調波が発生し、パルス幅も基本波と同様であった。この結果は、SHGの利用により、圧縮パルス応用の波長範囲を可視～紫外領域にまで拡張できることを示している。パルス圧縮性能をさらに向上させるには、フォノン寿命が短く(0.1 ns)、ブリルアン線幅がレーザーパルスの帯域幅(2.2 GHz)よりも大きなガリウム流体(パーフルオロポリエーテルなど(>3 GHz))をSBS媒質に用いるのが有効であろう。

謝辞：

本研究の一部は、科学研究費補助金(課題番号:21K04934)の助成を受けて実施した。

参考文献：

- [1] T. Omatsu *et al.*, Laser and Particle Beams 30 (2012) 117–174.
- [2] Laser Cross No.401, 2022 May.



【図4】圧縮前後のパルスとその第二高調波のパルス幅(FWHM)の比較(媒質；FC40)

## レーザー総研オープンセミナー 「レーザー加工からインフラ診断まで」 ～ILT2024 令和5年度研究成果報告会～ を開催

### ■ILTオープンセミナーを大阪で開催

2024年7月17日、マイドームおおさか(大阪市中区)にてレーザー総研オープンセミナー「レーザー加工からインフラ診断まで」～ILT2024 令和5年度研究成果報告会～を開催いたしました。昨年と同様、光・レーザー関西2024との同時開催となりました。セミナーでは、真空かつ低重力下におけるレーザーを用いた月面模擬砂を3次元造形し建材へと適用する技術、青色半導体レーザー光を光学素子へ照射したときの透過率変化の評価手法、高出力レーザーの波面制御を目的とした高速動作・高光耐性可変形鏡の開発、誘導ブリルアン散乱によるパルス圧縮技術の開発、配管や密閉容器などから漏えいした気体の状況をその場で可視化する技術の開発、ラマンライダーを用いたプラスチックの遠隔識別手法の開発など、レーザー応用に関するさまざまな技術に関して、当研究所の最新の研究成果を報告いたしました。また、会場の後方でポスター展示を併催し、セミナーご出席の皆様方と活発な意見交換を行うことができました。

10月には、パシフィコ横浜で開催される『インターオプト-光とレーザーの科学技術フェア-』において、本セミナーの同時開催を予定しています。ご興味のある方は是非ご参加いただければと思います。

### ■「泰山賞」贈呈式

同セミナーにおいて第15回泰山賞の贈呈式を行いました。2024年は次の方が受賞され、井澤靖和所長より賞状と記念品を贈呈いたしました。



【写真1】ILTオープンセミナーの様子

### 【レーザー進歩賞】

量子科学技術研究開発機構 関西光量子科学研究所  
上席研究員 西内満美子 氏  
受賞題目:「超高強度レーザーによる高エネルギーイオン加速の研究」

### ■特別講演「レーザー加速による高エネルギーイオンの発生とその応用」

泰山賞を受賞された西内満美子氏より「レーザー加速による高エネルギーイオンの発生とその応用」と題して講演いただきました。西内上席研究員は、関西光量子科学研究所の光量子ビーム科学研究部先端レーザー科学研究グループに所属され、超短パルス超高強度レーザーの開発とそれを利用したレーザープラズマ相互作用やイオン加速の研究を進めてこられました。講演では、レーザー光の時間波形を精密に制御することにより高効率イオン加速を実現し、従来の上限値をはるかに超える150 MeVの陽子線発生に成功された結果を紹介され、次々世代の超小型重粒子線がん治療の実現に一步近づいた、と結ばれました。

### ■「光・レーザー関西2024」に出展

「光・レーザー関西2024」(主催:株式会社オプトロニクス社)が7月17、18日の両日にマイドームおおさかにて開催され、当研究所は併催イベントとしてオープンセミナーの開催と技術紹介の展示を行いました。展示ブースでは技術紹介ビデオの上映のほか、パネル展示や本誌のバックナンバーやパンフレットの配布、技術相談を行いました。当日は多くの方にご来訪いただき、貴重なご意見をいただきました。



【写真2】泰山賞贈呈式(左から井澤靖和所長、西内満美子上席研究員、藤田雅之主席研究員)