

3D12

光誘起ダイナミクスと電場効果：マイクロからマクロへ

(北大電子研) 太田信廣

【はじめに】

電子励起分子の電子構造と反応ダイナミクスの相関を調べるために外部電場を摂動として用いた実験を行っている。この研究の端緒として光合成反応中心における化学反応がある。非常に高速かつ効率的なこの光誘起電子移動反応系において、反応中心だけを見た場合その配列がほぼ等しい二つの反応経路が存在するにもかかわらず、一方だけが非常に効率良く反応が起こるのは周囲の蛋白質からの静電場の影響があると指摘されてきた。しかし生体内に存在する電場の大きさ、および電場が印加された場合に反応ダイナミクスが受ける影響の大きさはよくわかっていなかった。そこで、電場の影響を実験的にかつ定量的に確かめるべく研究を始めた。電子移動反応による生成物は大きな電気双極子モーメントを有するラジカルイオン対であり、電場によってエネルギー準位がシフトする結果としてダイナミクスが影響を受けることは容易に想像できる。理論的にも電子移動反応前後の自由エネルギー差が反応速度を決める重要な因子として働くことは指摘されている。そこで我々は、種々の電子供与体 (D) と受容体 (A) のペアを対象として、発光スペクトルおよび時間分解発光への電場効果を測定することにした。反応と発光過程は競合しており、反応過程への電場効果は発光収率や発光寿命に変化を与えるために、その変化量から反応ダイナミクスへの電場効果を見積もることができると考えた。実際に、発光特性への電場効果が観測され、蛍光収率、寿命の電場印加による変化を定量的に求めることができ、実験結果と理論との比較が可能となってきた[1]。

これら蛍光特性への電場効果の観測をもとに、生体内電場およびその強度分布を、発光寿命測定により調べることができるのではないかと考えている。励起光強度や吸収強度を反映する蛍光強度に対し、発光寿命はそれらの実験要因に影響されない分子固有の量であり、生体内(細胞内)での蛍光寿命および分布を測定することで可能になると考えている。蛍光寿命が変化する要因はもちろん電場の存在だけではないが、得られた細胞内の蛍光寿命の変化に基づいて、細胞内電場分布を議論することができると考えている [2]。

ところで、『構造』および『ダイナミクス』と『機能』との相関から、光誘起電子移動反応系における電子構造および反応ダイナミクスへの光照射効果および電場効果が、物質の機能物性の変化を誘起することが予想される。そのことを明らかにするために、電気伝導度が良く調べられている電荷移動錯体やイオン固体を対象に、その物質の電気伝導度が光励起さらには電場印加によりどのような影響を受けるかを並行して調べている [3]。マクロからマイクロへと空間を切り刻む方向への進展が通常の研究の流れと思うが、今回の副題である「マイクロからマクロへ」は、分子を対象として始めた研究が、細胞内環境の解明や物質バルクの機能物性の制御に結びつけられるのではないかと興味への進展に基づいている。

【方法と結果】

独自に開発した電場変調吸収・発光分光測定装置、および時間分解電場発光測定装置を用いて、発光の収率および寿命が外部電場印加によりどのように変化するかを観測することにより光誘起電子移動反応過程への電場効果を調べた。その一例として、エチルカルバゾール (ECZ) とテレフタル酸ジメチル (DMTP) を PMMA 中に分散させた系での発光および電場発光(電場を印加した場合としない場合の発光の差)の時間分解スペクトルが図1に示してある。この系では ECZ の励起状態から DMTP へ電子移動が起こる結果として電荷移動性のエキサイプレ

ックス(EX)が生成し、短波長側に ECZ の局在励起状態からの LE 蛍光、長波長側にブロードな EX 蛍光が観測される。時間初期で LE 蛍光が電場消光を示し、時間が経つと EX 蛍光が電場により増加することから、ECZ から DMTP への電子移動速度が促進され、逆に EX の電荷再結合過程が電場により抑制されると考えている。かかる実験を通して、1) 電場と電子移動反応のお互いの方向依存性、2) D、A のペア依存性 (反応のポテンシャルエネルギー差の相違)、3) D-A の距離依存性、4) 温度依存性、5) 磁場との相乗効果、等を明らかにすることができた。

さらに生体内の環境と電場に着目して、緑色蛍光蛋白質 (GFP)、あるいは GFP と tudor 蛋白質が融合したものをヒラ細胞中に発現させた生細胞に関して蛍光寿命イメージング画像の測定を行った。フェムト秒レーザー、共焦点蛍光顕微鏡および時間ゲート方式蛍光寿命測定システムを組み合わせた装置を構築して用いている。図 2 に三個の細胞に関して測定された蛍光強度画像と蛍光寿命画像の一例が示してある。細胞間および細胞内で蛍光寿命にばらつきがあり、これらは細胞の状態を反映したものであり、細胞内電場の分布を反映していると考えている。

また分子レベルでの反応ダイナミクスへの光と電場による効果がバルクの物性の変化として観測されることを示すことができた。例えば、電荷移動錯体である α -(BEDT-TTF)₂I₃ の結晶に関して、絶縁状態の試料に光励起すると電気伝導度のスイッチングが起こること、得られた高伝導状態は光とパルス電場を切っても保持されるメモリー効果を示すこと、このスイッチング過程が電圧パルスの幅、高さで制御可能であることを見いだした。またイオン伝導体であるヨウ化銀の電気伝導度が光照射および電場印加により制御できることを見いだした。

【謝辞】 これらの研究は、研究室のスタッフと学生、および共同研究者との成果である。ここに深く感謝いたします。

【文献】

- [1] N. Ohta, *Bull. Chem. Soc. Jpn. (Accounts)*, 75, 1637 (2002); M. Tsushima, et al. *Rev. Sci., Instrum.*, 75, 479 (2004); T. Yoshizawa, et al. *Chem. Phys.*, 324, 26 (2006). K. Awasthi, et al. *J. Phys. Chem. A*, 112, 4432 (2008); K. Awasthi, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 470, 219 (2009).
- [2] H.-P. Wang, *Chem. Phys. Lett.*, 442, 441 (2007); T. Nakabayashi, et al. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 7, 671 (2008); T. Ito, et al. *Photochem. Photobiol. Sci.*, 8, 763 (2009); N. Ohta, et al. *SPIE*, 7190, 71900R1 (2009).
- [3] T. Iimori et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 3486 (2007); *Appl. Phys. Lett.*, 90, 262103 (2007); *J. Phys. Chem., C* 113, 4654 (2009); R. Khaton et al. *Appl. Phys. Lett.*, 93, 234102 (2008); *J. Phys., Conference Series* 148, 012021 (2009).

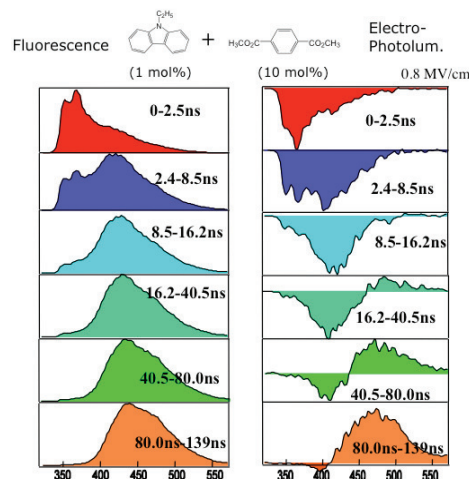


図 1、光誘起電子移動反応系における発光および電場発光の時間分解スペクトル。

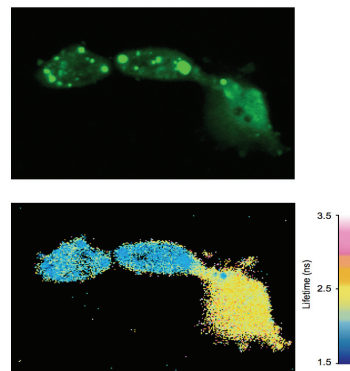


図 2、ヒラ細胞の蛍光強度画像と蛍光寿命画像 (下) の一例