

極性カロテノイドにおける分子内電荷移動ダイナミクスの 励起エネルギー依存性

大阪市立大学理¹, CREST/JST², (株)サウスプロダクト³
小澄大輔^{1,2}, 楠本利行^{1,2}, 藤井律子^{1,2}, 杉崎満^{1,2}, 伊波匡彦³, 橋本秀樹^{1,2}

【序論】 海洋性光合成生物は、水による太陽光エネルギーの吸収損失があるため、可視から近紫外領域の光 (400~600 nm)のみを効率的に補集する特殊な光合成機能を発現している¹。海洋性光合成アンテナ色素蛋白複合体の代表例として、Light-Harvesting Complex I (LHCI)あるいは Fucoxanthin (Peridinin)-Chlorophyll-Protein (FCP 及び PCP)があり、光合成細菌の持つアンテナ系とは大きく分子構造が異なる。光合成初期過程では、カロテノイドと(バクテリア)クロロフィルの2つの色素分子が光捕集作用を果たし、カロテノイドが吸収した光エネルギーを(バクテリア)クロロフィルへ極めて高い効率で伝達している。カロテノイド類は光学許容状態 S_2 ($1^1B_u^+$)を光励起後、 $S_2 \rightarrow S_1$ ($2^1A_g^-$) $\rightarrow S_0$ ($1^1A_g^-$)の超高速緩和過程を示し、色素蛋白複合体では光励起後、 S_2 と S_1 を経由した(バクテリア)クロロフィルへのエネルギー移動が報告されている¹。海洋性光合成色素蛋白複合体に結合するカロテノイドは図1に示す fucoxanthin のように、側端に電子吸引基であるカルボニル基を有する特徴的な構造を持つ。極性溶媒中のカルボニルカロテノイドでは、分子内電荷移動(ICT)が起こることで、 S_1 の近傍に ICT 状態が現れることが報告されている¹。量子化学計算^{2,3}及び分光学的手法^{4,5}を用いた ICT の研究は数多く存在するものの、その詳細については不明な点が残されている。また、海洋性生物における高効率な光合成エネルギー伝達機構の発現には、ICT の存在が密接に関連することが示唆されているが⁶、その明確な役割については明らかにされていない。本研究では、カルボニルカロテノイドの1種である fucoxanthin の ICT ダイナミクスを明らかにすることを目的とした。特に、極性溶媒中における S_1 と ICT に着目し、2光子励起エネルギー依存性を調べることで、この両者の選択励起を試みた。

【実験】 本研究では、可視から赤外領域にわたる波長可変励起光源を用いたフェムト秒時間分解吸収測定を行った。可視光は S_2 を1光子共鳴励起するために用い、赤外光は S_1 及び ICT を選択的に2光子励起するために用いた。検索光には広帯域白色光を用い、分光器で分光した後に1024チャンネルのフォトダイオードアレイ(PDA)で検出した。励起光はレーザーのパルス繰り返し(1kHz)と同期したチョッパーで500Hzの強度変調をかけた。さらにPDAの読み込みとレーザーのクロックを同期させることで、励起/非励起後の検索光強度を1ms毎に読み込み、ノイズレベルが 10^{-4} 以下の高感度な検出を実現した。

【結果と考察】 図1は、極性及び無極性溶媒中における fucoxanthin の定常吸収スペクトルを表す。破線で表される無極性溶媒中の

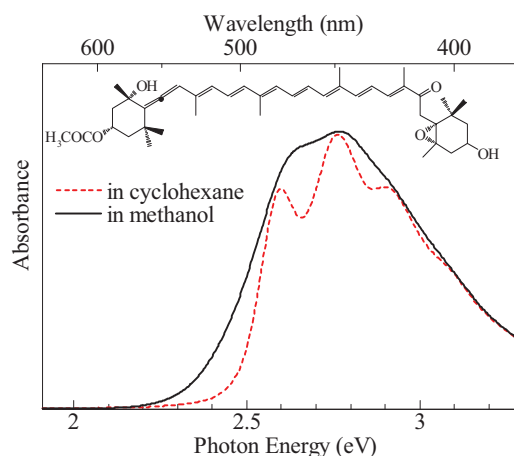


図1 fucoxanthin の定常吸収スペクトル及び fucoxanthin の化学構造。

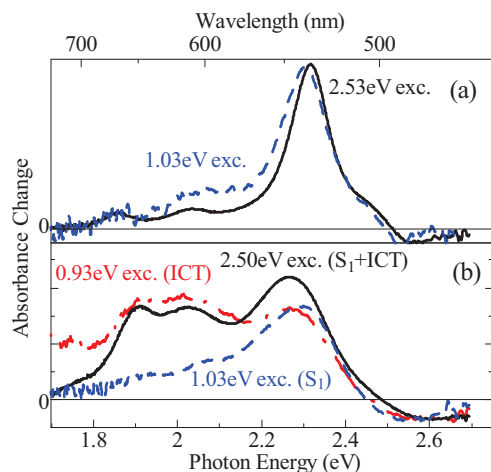


図2 (a) cyclohexane 及び(b) methanol 中における光励起後 3ps の光誘起吸収スペクトル。

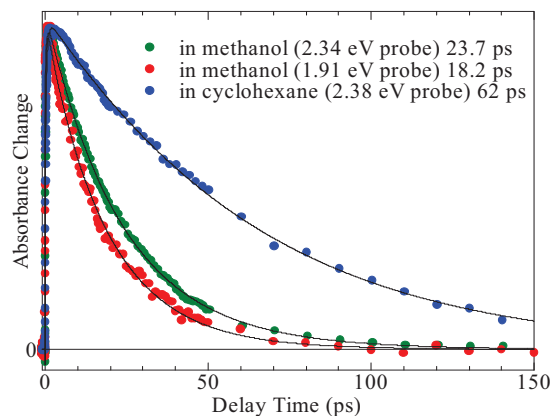


図3 過渡吸収信号の時間応答。

定常吸収スペクトルには、明らかに振動構造が現れているのに対し、極性溶媒中ではこの振動構造が消失している。極性溶媒中では、低エネルギー側への非対称なスペクトル広がりを見せていることから、極性溶媒中におけるスペクトル広がり、単純な不均一広がりとの寄与ではないと考えられる。

図2に光励起後 3ps の光誘起吸収変化スペクトルを示す。無極性溶媒中 (図2(a))において観測された過渡吸収は、 S_1 - S_m 遷移に起因する¹。無極性溶媒中では、 S_2 (~2.4eV)を1光子励起後 S_1 に緩和した場合(実線)と S_1 (~2.0eV)を直接2光子励起した場合(破線)で同じ形状の過渡吸収スペクトルが観測された。極性溶媒中では S_2 を1光子励起後、無極性溶媒中と比べて幅広い過渡吸収スペクトル(実線)が観測された。この幅広い過渡吸収は、溶媒の極性に誘起されたものであり、ICT 形成に関連することが示されている¹。また注目すべきは、2光子励起後の過渡吸収スペクトルが励起エネルギーに大きく依存していることである。1.03eV 励起後(図2(b)破線)の過渡吸収スペクトルは 2.3eV にピークを持ち、無極性溶媒中の S_1 - S_m 過渡吸収に近い形状をしている。これに対し、 S_1 よりも低エネルギー(0.93eV)で励起した場合(図2(b)一点鎖線)は、低エネルギー側の過渡吸収が主に観測された。ICT は S_1 よりも低エネルギーに存在することが示されていることから⁴、選択的に2光子励起された ICT が観測されたと考えられる。

図3は、 S_2 を1光子励起後の過渡吸収信号の時間応答を表す。過渡吸収信号の立ち上がりは $S_2 \rightarrow S_1$ の減衰を表し、溶媒の極性に依存せず 100fs 以下という超高速応答を示した。これに対し、過渡吸収信号の減衰時間は、明らかな溶媒の極性依存性を示した。無極性溶媒中における過渡吸収信号の減衰時間は 62ps であり、極性溶媒中では過渡吸収の高エネルギー側において 23.7ps、低エネルギー側では 18.2ps であった。上記の極性溶媒中における2光子励起の結果より、1光子励起後の過渡吸収スペクトルの高エネルギー側は S_1 、低エネルギー側は ICT による寄与であると考えられる。このことから、 S_1 と ICT の減衰時間はそれぞれ 23.7ps と 18.2ps であると結論付けられる。

【まとめ】本研究から、極性溶媒中の fucoxanthin において S_1 の近傍に ICT が存在し、 S_1 と ICT は区別される電子励起状態であることが示された。

¹T. Polívka and V. Sundström, Chem. Rev. **104**, 2021 (2004)., ²S. Shima, et al., J. Phys. Chem. A **107**, 8052 (2003)., ³J. Zimmermann, et al., J. Phys. Chem. B **106**, 9418 (2002)., ⁴D. Zigmantas, et al., Phys. Chem. Chem. Phys. **6**, 3009 (2004)., ⁵L. Premvardhan, et al., J. Phys. Chem. B **112**, 11838 (2008)., ⁶D. Zigmantas, et al., Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. **99**, 16760 (2002).