

金属置換したバクテリオクロロフィルのフェムト秒分光

大阪市立大学理¹, CREST/JST², 京都大エネルギー理工学研究所³,
大阪市大・複合先端研究機構⁴

小澄大輔^{1,2}, 中川勝統³, 丸田聡^{1,2}, 楠本利行^{1,2}, 藤井律子^{1,2,4}, 杉崎満^{1,2}, 南後守^{1,2},
橋本秀樹^{1,2,4}

【序論】バクテリオクロロフィル *a* 分子は、細菌類の光合成において重要な光機能を果たす。まず、光合成アンテナ複合体において、バクテリオクロロフィル *a* 分子は光捕集を行うと同時に、色素分子間の高効率なエネルギー伝達を行うための機能を備えている。また、光合成反応中心では、アンテナ複合体により集光された光エネルギーをバクテリオクロロフィル *a* の 2 量体 (スペシャルペア) が受け取り、光電変換に必要な一連の電荷分離反応を行っている。このように、細菌類の光合成器官において、バクテリオクロロフィル *a* の光機能は多様であることが知られているが、分子としての光学特性に関する知見は十分ではない。バクテリオクロロフィル *a* の励起状態は、4 つの π - π^* 軌道の重ね合わせにより、2 つの Q band (Q_y , Q_x) 及び、2 つの Soret band (B_x , B_y) で記述される。Q band は可視から近赤外領域に、Soret band は近紫外領域に吸収帯を持つ。単量体におけるバクテリオクロロフィル *a* の Q_y 状態は、基底状態と理想的な 2 準位系を作り、紅色細菌類の光合成器官では、バクテリオクロロフィル *a* 分子が、リング状会合体を形成することにより、 Q_y 状態は励起子的な振る舞いを示す。そのため、バクテリオクロロフィル *a* の Q_y ダイナミクスに関する研究は、非常に活発に行われている。一方、 Q_x については、光合成における高効率なエネルギー伝達における受容体としての役割を果たしているにもかかわらず、そのダイナミクスに関する知見は乏しい。また近年、技術的に困難であったバクテリオクロロフィル *a* における中心金属の置換法が確立され、中心金属とバクテリオクロロフィル *a* の光学特性の関連性が注目されている¹。本研究では、バクテリオクロロフィル *a* における Q_x 励起状態のダイナミクスを明らかにすることを目的とした。特に、バクテリオクロロフィル *a* の中心金属と Q_x 状態のダイナミクスの関連について着目した。

【実験】本研究では、天然及び金属置換したバクテリオクロロフィル *a* のフェムト秒時間分解吸収測定を行った。バクテリオクロロフィル *a* の金属置換は、文献と同様の手法で行った¹。励起光は、チタン・サファイアレーザーの基本波及び、光パラメトリック増幅器からの出力光を用い、バクテリオクロロフィル *a* の Q_y 及び Q_x への共鳴励起をおこなった。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²。

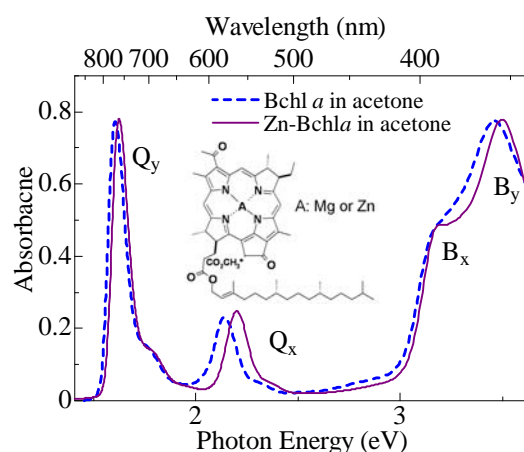


図1 アセトン溶液中における(天然)バクテリオクロロフィル *a* 及び Zn に金属置換したバクテリオクロロフィル *a* の定常吸収スペクトル。内挿図はバクテリオクロロフィル *a* の化学構造。

【結果と考察】 図1は、天然及び、中心金属 Mg を Zn に置換したバクテリオクロフィル *a* の定常吸収スペクトルを示す。Q_y 及び Q_x 帯に着目すると、金属置換に対して Q_y 帯のエネルギーはほとんど変化していないのに対し、Q_x 帯は大きくエネルギーシフトしている。

図2に、アセトン中におけるバクテリオクロフィル *a* の Q_y 及び Q_x 帯を励起した後の光誘起吸収変化スペクトルを示す。光誘起吸収スペクトルには、可視領域全体に渡る幅広い過渡吸収信号と Q_x 及び Q_y 吸収帯に対応する退色信号が観測された。幅広い過渡吸収信号は、Q_y 状態から高い励起状態への遷移に相当する³。光励起直後 (0.1 ps) では、Q_x 及び Q_y 励起による光誘起吸収スペクトルに大きな違いが見られた。特に顕著な違いが観測されたのが、Q_x 退色近辺の信号である。Q_x 励起の場合にのみ強い負の信号が現れていることから、この信号の起源は Q_x からの誘導放出であることが考えられる。また、この誘導放出信号は、光励起後 1 ps では消失していることから、Q_x の寿命は非常に短いことが推察される。

図3に、Q_y 過渡吸収信号及び、Q_x 退色/誘導放出信号の時間依存性を示す。Q_y 励起後には、過渡吸収信号が瞬時に立ち上がっているのに対し、Q_x 励起の場合には Q_y 過渡吸収信号が指数関数的に立ち上がっている。また、Q_x 励起の場合にのみ、誘導放出による超高速応答が存在することがわかる。Q_x 励起後の過渡吸収信号及び、Q_x による誘導放出信号の減衰時間から、Q_x 状態の寿命は 50 fs であることがわかった。

【まとめ】 本研究から、バクテリオクロフィル *a* における Q_x 状態の超高速ダイナミクスが明らかになった。中心金属置換効果と励起状態ダイナミクスの関連については、分子軌道計算の結果とあわせて報告する。

- ¹ G. Hartwich, L. Fiedor, I. Simonin, E. Cmiel, W. Schafer, D. Noy, A. Scherz, and H. Scheer, *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 3675 (1998).
- ² D. Kosumi, K. Abe, H. Karasawa, M. Fujiwara, R. J. Cogdell, H. Hashimoto, and M. Yoshizawa, *Chem. Phys.* **373**, 33 (2010).
- ³ C. Musewald, G. Hartwich, F. Pollinger-Dammer, H. Lossau, H. Scheer, and M. E. Michel-Beyerle, *J. Phys. Chem. B* **102**, 8336 (1998).

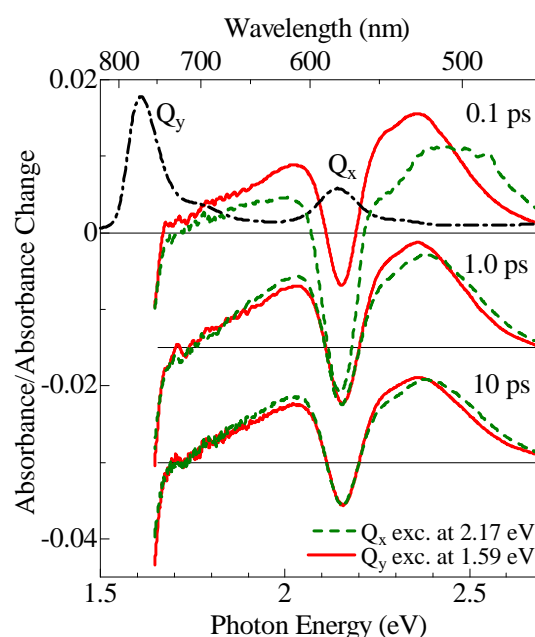


図2 アセトン中のバクテリオクロフィル *a* における Q_x 及び Q_y 励起後の光誘起吸収スペクトル。

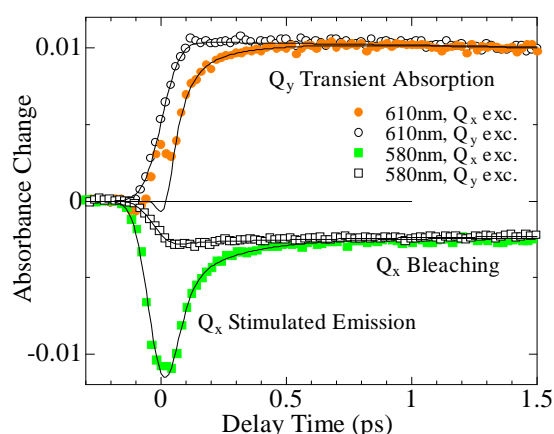


図3 アセトン中のバクテリオクロフィル *a* における Q_x 及び Q_y 励起後の過渡吸収信号の時間応答。