

1P086

可視5フェムト秒パルスによるセンサーロドプシン II の過渡吸収分光

(京大院理¹、名大院理²、理研³) O渡部裕也¹、須藤雄気²、鈴木俊法^{1,3}、足立俊輔¹

Transient absorption spectroscopy of Sensory Rhodopsin II by visible 5-fs laser pulses

(Kyoto Univ.¹, Nagoya Univ.², RIKEN³) Yuya Watanabe¹, Yuki Sudo², Toshinori Suzuki^{1,3},
Shunsuke Adachi¹

【序】ヒトや微生物の視覚は、レチナールを発色団とする“ロドプシン”と呼ばれる7回膜貫通型受容体により司られている。ロドプシン蛋白質の中でもセンサーロドプシン(SR)は光センサーの機能を持ち、微生物の走性を司っている。超高速分光により、2001年にフェムト秒過渡吸収変化[1]、2009年に、フェムト秒赤外吸収変化[2]が報告され、励起状態の理解が進んできた。

一般に、分子振動は数 $100 \sim$ 数 1000cm^{-1} の周波数の固有振動モードを持ち、その周期は10数 \sim 数 100fs に対応する。分子を、観測したい分子振動の周期より短いパルスで励起することで波束が形成され、ポンププローブ法により、その波束が振動する様子を実時間で観測できる。この振動の瞬時周波数を解析することによって分子の構造についての情報が得られる。本研究では、可視 5fs レーザーパルスを用いてSRの異性化反応を追跡することにより、同分子の励起状態ダイナミクスを解明することを目的とした。

【実験】自作のチタンサファイア(Ti:Sa)レーザー(中心波長 810nm , 出力 $500\mu\text{J}@1\text{kHz}$)を元にして、その第二高調波をポンプ光、サファイア板より発生させた白色光をシード光として非線形光学結晶に入射し、 $520 \sim 700\text{nm}$ の広帯域非同軸パラメトリック増幅を行った(図1)。その出力を空間マスクにより2つに分け、それぞれポンプ光、プローブ光とした。ガラスセル(光路長 0.5mm)中のSR II 試料にポンプ光(5fs , $520 \sim 700\text{nm}$)を照射し、電子励起させる。引き続き、プローブ光(5fs , $520 \sim 700\text{nm}$)を照射し、その後スペクトルフィルタを通すことにより特定のプローブ波長(550nm , 600nm , 650nm)における吸光度変化を検出する。この測定を、ポンプ光とプローブ光の遅延時間を掃引しながら行ったがその際、ラピッドスキャン法によるオンザフライ高速データ取得と、ロックインアンプによる同期検波とを併用することで、高い信号雑音比を実現した。

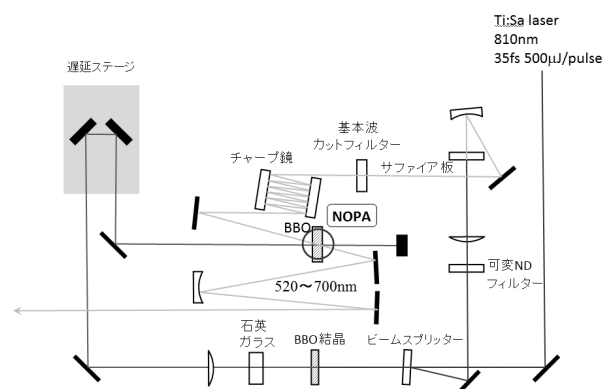


図1 広帯域非同軸パラメトリック増幅の光学系

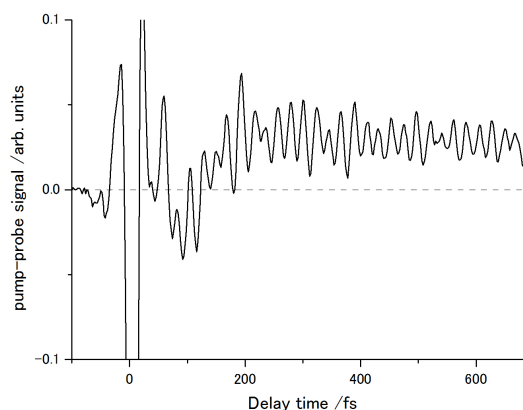


図2 過渡吸収信号(プローブ波長 600nm)

【結果と考察】図2に、得られた過渡吸収信号(プローブ波長 600nm)を示す。正の信号は吸収増、負の信号は吸収減に対応している。この実験結果は、(分子振動に起因する複数の速い振動成分をまず無視すると)先行研究[1]の結果を良く再現する。すなわち、励起後 150fs 程度の時間領域で、H 状態(S_1 フランクコンドン状態)→I 状態(S_1 円錐交差領域)への波束の運動を反映した過渡的な誘導放出信号(符号は負)が現れる。次いでI状態では、 S_1 と S_0 のエネルギー差が小さくなり、見ているプローブ波長から外れる。すなわち吸収変化が一旦ゼロになる。その後、I状態→J状態の時間領域では光反応生成物(すなわち異性体)の S_0 状態からの誘導吸収信号(符号は正)が観測される。

一方、速い振動成分に対するスペクトログラム解析により、異性化のダイナミクスが非常に明瞭に可視化できた(図3、プローブ波長 600nm)。前述の帰属の通り、H→I の時間領域(<150fs)では S_1 励起状態の分子振動を見ている。この領域での分子振動の瞬時周波数の変化は(それ以降と比べると)それほど大きくない。その後、円錐交差(~200fs)に伴い、励起状態の分子振動に起因する信号強度が急激に下がる(図4のへこみ部分)。そしてまもなく(~250fs)、異性体の S_0 基底状態の分子振動に起因する信号が立ち上がってくる(図4参照)。この 200~250fs の時間領域では、In-plane(~1200 cm^{-1})と out-of-plane(~1000 cm^{-1})の分子振動周波数の分布は非常にブロードになる(図3)が、これは円錐交差領域において急激に分子構造が変化していることの現れである。

先行研究[1,2 他]において、SRII の光異性化ダイナミクスはバクテリオロドプシン(BR)のそれと非常に類似していると繰り返し報告されてきた。ところが、本研究において SRII の J 状態すなわち異性体の S_0 基底状態における In-plane、out-of-plane の分子振動が明瞭に観測されたのに対して、BR では J 状態のそれらの分子振動は不明瞭であった[3]。この違いの理由として、SRII の吸収波長が BR のそれより短波長側にあることが考えられる。つまり、BR と比べて SRII ではエネルギー的により高い S_1 状態に励起されるため、内部転換の際に放出される余剰エネルギーが分子振動の内部自由度により多く分配され、その結果 J 状態の分子振動が明瞭に観測されたと考えられる。

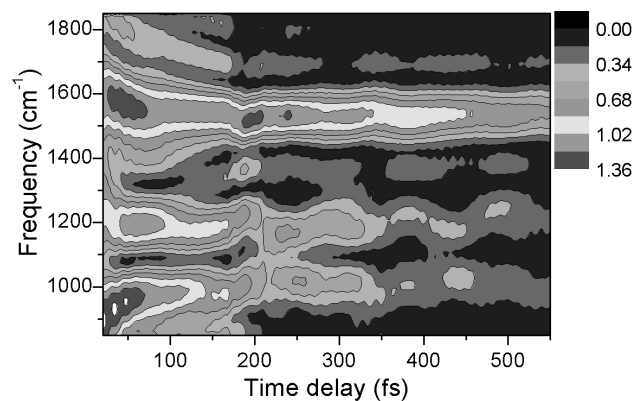


図3 過渡吸収信号(プローブ波長 600nm)に対するスペクトログラム解析

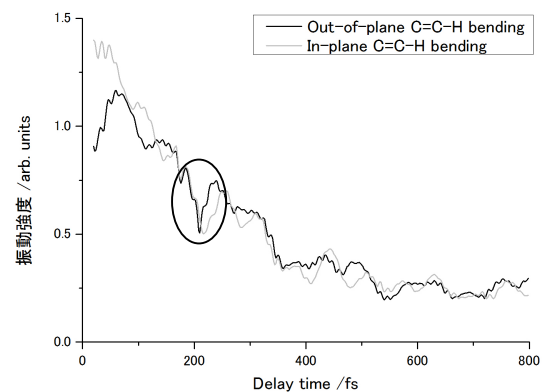


図4 In-plane、out-of-plane の分子振動モードについての振動強度の遅延時間依存性

【参考文献】

- [1] Lutz *et al.*, *PNAS* **98**, 962 (2001)
- [2] Gross *et al.*, *JACS* **131**, 14868 (2009)
- [3] Kobayashi *et al.*, *Nature* **414**, 531 (2001)