

バイオハイブリッド光合成アンテナ複合体 LH2-Alexa における超高速エネルギー移動

(¹阪大基礎工・²JST さきがけ・³阪大ナノ・⁴名工大)

○長澤 裕^{1,2}, 米田 勇祐¹, 片山 哲郎^{2,3}, 宮坂 博¹,
水谷 尚登⁴, 野地 智康⁴, 出羽 毅久⁴

Ultrafast energy transfer in biohybrid photosynthetic antenna complex LH2-Alexa.

(¹Osaka university, ²JST PRESTO, ³Osaka Univ. Nano., ⁴Nagoya Inst. Tech.)

○Nagasawa Yutaka^{1,2}, Yoneda Yusuke¹, Katayama, Tetsuro^{2,3},
Miyasaka, Hiroshi¹, Mizutani, Naoto⁴, Noji, Tomoyasu⁴, Dewa, Takehisa⁴

【序】 紅色光合成細菌は、バクテリオクロロフィル (BChl) とカロチノイド (Car) を光捕集色素として含む 2 種のアンテナ複合体 light harvesting complex 1 (LH1) と 2 (LH2) を持ち、捕集された光エネルギーは反応中心 reaction center (RC) に運ばれ、電子移動によって一連の光合成反応が始まる[1]。LH1 と LH2 は、複数のサブユニットがリング状に会合した構造をしていて、より大きなリング構造の LH1 の中心に RC が取り込まれている。エネルギー移動は LH2→LH1→RC の順に起こり、その時定数は数〜数十ピコ秒で、効率は 100 % に近い[2]。Fig. 1 に示す LH2 は 2 種の BChl、B800 と B850 を含有し、B800 には波長 800 nm を中心に強い Q_y 吸収帯があり、より強く会合した B850 は長波長シフトした 850 nm 中心の Q_y 吸収帯を持つ。さらに Car は 400-550 nm の光を吸収するが、BChl の Q_x と Q_y 吸収帯のあいだの波長領域 600-750 nm の吸光度は小さい(Fig. 2)。紅色細菌の生息環境に起因して LH2 がこのような波長特性を持つようになったと考えら

れるが、600-750 nm の太陽光は光合成に効率的に利用されていない。人工光合成を実現するには、できる限り広い範囲の太陽光を利用することが要求されるであろう。LH2 に人工的に色素を付加したバイオハイブリッド材料を製作すれば、その吸収波長範囲を拡張することが可能だが、そのエネルギー移動効率を検証する必要がある。そこで我々は、650 nm 付近に強い吸収帯を持つ色素 Alexa Fluor 647 を LH2 に付加した LH2-Alexa 結合体を製作し、Alexa から LH2 内の BChl へのエネルギー移動ダイナミクスをフェムト秒過渡吸収(TA)分光法により直接的に観測した。

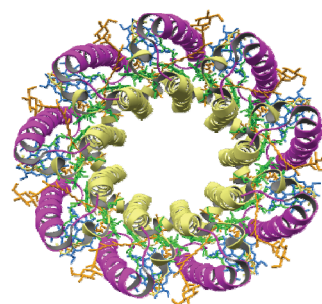


Fig. 1. 光合成紅色細菌の光捕集アンテナ複合体 LH2 のリング構造。

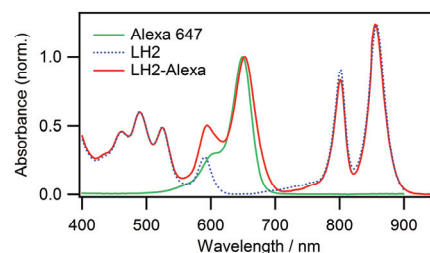


Fig. 2. LH2-Alexa 結合体とその構成要素の LH2 と Alexa Fluor 647 の定常吸収スペクトル。

【実験】 再生増幅器付きの Ti:sapphire レーザーの出力をビームスプリッターで分割し、2つの非同軸型光パラメトリック増幅器(NOPA)に導入した。これをフェムト秒 TA スペクトル測定用の光源とし[3]、励起光は中心波長 650 nm、パルス幅約 17 fs であり、もう一方の NOPA から発生させた中心波長 1000 nm のパルスを CaF₂ 板に集光して発生させた白色光をプローブ光とした。サンプルセルの光路長は 1.0 mm であり、TA スペクトルはマルチチャンネルフォトダイオードアレイによって検出された。励起光とプローブ光間の光 Kerr 効果測定の結果に基づき、TA スペクトルの群速度分散の補正が行われた。 *Rhodospseudomonas acidophila* 由来の LH2 について、 α -ポリペプチドのリシン残基を SH 化し、これに Alexa Fluor 647 maleimide を付加した。Alexa と B850 の吸光度比から 1 つの LH2 に対し約 9 個の Alexa が付加したと推定された。

【結果と考察】 LH2-Alexa 結合体は 650 nm 付近に Alexa 由来の強い吸収を有し、光捕集波長範囲が拡張している様子が Fig. 2 から確認できる。この結合体を 650 nm の光パルスで励起すると、Fig. 3 に示された TA スペクトルのように、まず励起直後 (1 ps 以内) に Alexa の基底状態ブリーチと誘導放出に由来する負のバンドが 580-770 nm の領域に強く表れ、Alexa が主に励起されていることがわかる。また、450 nm と 520 nm に見られる正のバンドは、Alexa 単独の TA スペクトル測定により、Alexa の励起状態に由来するものであることが判明している。数十ピコ秒の領域で、Alexa 由来の信号はどれも徐々に減衰していき、代わりに 800-850 nm と 850-910 nm に B850 励起子の吸収と誘導放出由来のバンドが出現してくる。このことから Alexa から LH2 内の B850 へ高速なエネルギー移動が起こっていることが確認できる。Fig. 4 に示すグローバル解析の結果、エネルギー移動は 2.9 ps と 17 ps のふたつの時定数で多指数関数的に起こることが示唆された。時定数が単一でないのは、LH2 に対する Alexa の配向に分布があるということを示唆する。また、励起状態の寿命(1.2 ns)以内にエネルギー移動を起こさない微量 (約 10 %) な Alexa の存在も確認された。ただし、これは LH2 から遊離したものではなく、LH2 に付加した状態であっても、その配向によっては高効率のエネルギー移動が起こらないことを示唆している。500 fs~1.0 ps の TA スペクトルを拡大して確認すると、800 nm 付近に弱い負のバンドが存在することもわかった。これは B800 由来のバンドと考えられ、Alexa→B850 のエネルギー移動の中間体として B800 が寄与している可能性がある。そこで、B800 を排除した LH2-Alexa 結合体についても TA スペクトル測定を行い、その結果も合わせて報告する予定である。

[1] S. Bahatyrova, et al., Nature 2004, 430, 1058.

[2] X. Hu & K. Schulten, Physics Today 1997, 50, 28.

[3] Y. Nagasawa, et al., Phys. Chem. Chem. Phys. 2010, 12, 6067.

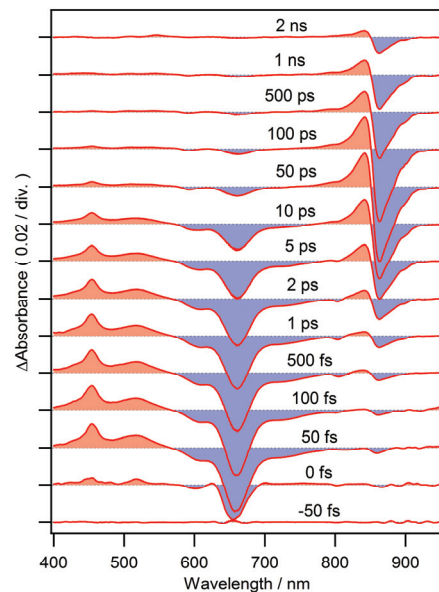


Fig. 3. LH2-Alexa 結合体の TA スペクトル (励起波長: 650 nm)。

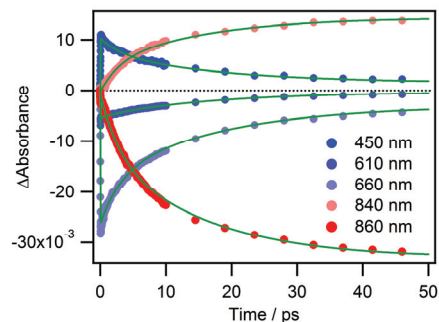


Fig. 4. LH2-Alexa 結合体の過渡吸光度の時間変化とグローバルフィッティングの結果の一部。