

4A13 分子配線を再構成した光化学系 I の電子伝達 ～バイオ共役光受容ナノマテリアルの動作原理の検証

(¹東工大資源研、²東大院理、³東理大理工、静岡大電子研⁴、産総研光技術⁵)

○大森 努¹、酒井 誠¹、山野井慶徳²、藤利彰彦³、佐藤幾太郎³、黒河春香³、西原 寛²、井上康則³、皆方 誠⁴、藤井正明¹、平賀 隆⁵

【はじめに ～ バイオ共役光受容ナノマテリアル】生物の中には進化の過程で培ってきたさまざまな機能をもつ分子複合体が存在し、最小限のユニットで高性能を実現している。これは最先端の技術でも追いつかないものが多い。こうした高性能の分子複合体を、積極的に機能性素材の「部品」として利用することを着想した。これが「バイオ共役ナノマテリアル」の考え方である。われわれはこの端緒として、植物の光合成過程において効率よく発生する光電子を利用できないかと考え、光化学系 I (PS I) を部品として組み込んだバイオ共役光受容ナノマテリアルを考案・設計した(図 1)。¹ PS I では、光を受け取るアンテナクロロフィルから励起エネルギーが反応中心の P700 に移り、電子が放出される。その後数ピコ秒で A₀ に、数十ピコ秒でフィロキノン A₁ に移動することが知られている。² この A₁ を抜き取り、電子を外部に取り出すための「分子配線」として設計した NQ-C_n-EV²⁺ (メチルナフトキノ-*n* 個のアルキル鎖-エチルピオロゲン連結系) を再構成した。この再構成 PS I を金ナノ微粒子上基板系へと連結することで、PS I から発生した光電子が基板上へと流れ込む動作原理を期待した。以上のような設計に基づく分子論的な電子移動の検証を行うには、光電流測定などの手法では困難である。そこで本研究ではピコ秒時間分解過渡吸収分光法により、この動作原理の核となる再構成 PS I の電子移動過程について検証を行った。

検証の手順として、まず NQ-C₁₅-EV²⁺ が分子配線として機能するかを確認した。次にそれを再構成した PS I において、光電子が分子配線を伝って外部に取り出されたかについて検証した。

【試料】 NQ-C_n-EV²⁺ の合成法やその特性については既発表に詳しい。³ PS I は温泉に生息する耐熱藍藻細菌 (*Thermosynechococcus Elongatus*) を培養し、抽出、精製した。さらに PS I をエーテル処理しフィロキノンの抽出(この処理により PS I 中のクロロフィル *a* (Chl *a*) も 90% 抽出された) の後、NQ-C₁₅-EV²⁺ を添加し、24 時間程度静置することによりフィロキノンサイトに再構成される。再構成 PS I の活性については青色領域の照射後の 701 nm の吸収変化より確認した。NQ-C_n-EV²⁺ 試料は *n* = 4, 15 のそれぞれ 5 mM 水溶液を、再構成 PS I 試料は濃度 2.1 μM で、還元剤(26 μM DCIP, 16 mM アスコルビン酸)および界面活性剤(500 μM NQ-C₁₅-EV²⁺, 0.02%(v/v) β-DM)を含む 20 mM Mes-NaOH buffer 溶液を用いた。比較のため、Chl *a* 量が同等の天然型 PS I の 0.21 μM の同じ溶液についても測定を行った。

【測定手法】測定に用いたピコ秒レーザーシステムは既報⁴と同様であり、パルス幅は約 3 ps である。NQ-C₁₅-EV²⁺ 試料では NQ 部分のみの吸収帯である 325 nm を励起波長とした。再構成 PS I 試料では Soret band に相当する 400 nm を励起波長とした。参照光は両試料とも 800 nm の出力を水/エチレングリコールの 9:1 混合溶媒に通して発生させた白色光を用いた。光励起後に発生した電子が NQ-C₁₅-EV²⁺ の末端 EV²⁺

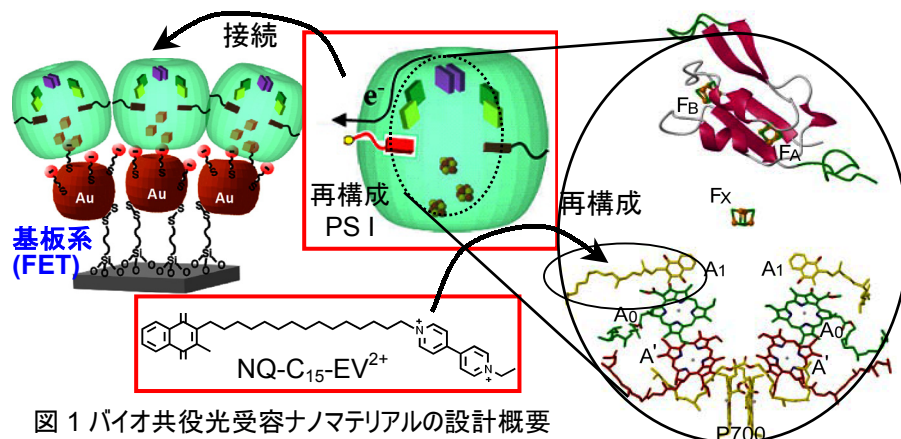


図 1 バイオ共役光受容ナノマテリアルの設計概要

に到達すれば、一電子還元体であるカチオンラジカル($\text{EV}\cdot^+$)となる。このラジカルは 600 nm 付近に幅広い吸収帯をもつ⁵ため、この吸収帯の観測により電子移動が起こったと結論できる。

【結果・考察】NQ-C₄-EV²⁺およびNQ-C₁₅-EV²⁺水溶液の過渡吸収スペクトルを図 2 に示す。光励起後、数ピコ秒で 630 nm 周辺に広い吸収帯が確認された。これは 600 nm より長波長であるものの既報⁶と同様のスペクトルであり、($\text{EV}\cdot^+$)に帰属される。すなわち、極めて高速にキノンからピオロゲンへ電子が移動しており、アルキル鎖を分子配線として電子が伝っていることを強く示唆する結果を得た。また、アルキル鎖長が長いほうが電子移動過程は良好であり、都合のよいことも分かった。

天然型 PS I と再構成 PS I のそれぞれの過渡吸収スペクトルの時間変化を図 3 に示す。680 nm に *Chl a* のブリーチが観測されたが、電荷分離によって生じる P700 のブリーチがはっきりしないのは 400 nm の比較的強い光で励起しているためであろう。なお、これとは別に 590 nm 励起による PS I の過渡吸収スペクトルを測定しており、P700 のブリーチ信号は確認されている。

630 nm より短波長側に注目すると、天然型 PS I と再構成 PS I とで吸収帯の形状が異なっていた。天然型には 550 nm 中心に吸収帯が見られる。これは β -カロテンの過渡吸収スペクトル⁶ときわめて類似しているため、400 nm でも励起される PS I 中のカロテノイドの吸収帯と考えられる。一方、再構成 PS I では 10 ps 以降に明確に天然型とは異なる形状の 600 nm 付近の吸収帯が観測された。この由来については *Chl a* やカロテノイドの過渡吸収では明確には説明がつかない。したがって現在のところわれわれは、この吸収帯を ($\text{EV}\cdot^+$)と帰属している。すなわち分子配線の末端 EV²⁺までの電子移動が確認されたと結論できる。

以上より、PS I を機能性部品として利用するための原理が分子論的に検証された。実際、バイオ共役光受容ナノ材料を FET 集積基板に接続したところ、光照射によって動作し、電流値のアクションスペクトルは PS I の吸収に対応していることなどが確認された⁷。この一例から、バイオ共役ナノ材料は今後の機能性素材の設計において、有力な選択肢であると期待される。

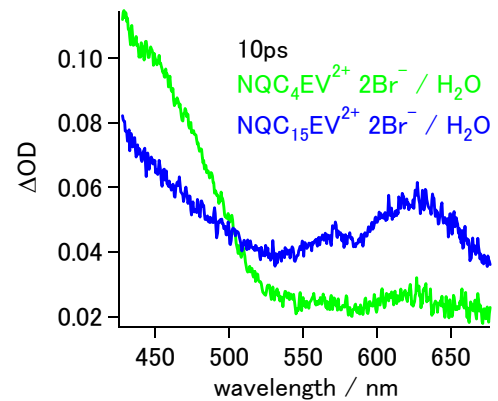


図 2 NQ-C₄-EV²⁺およびNQ-C₁₅-EV²⁺水溶液の過渡吸収スペクトル

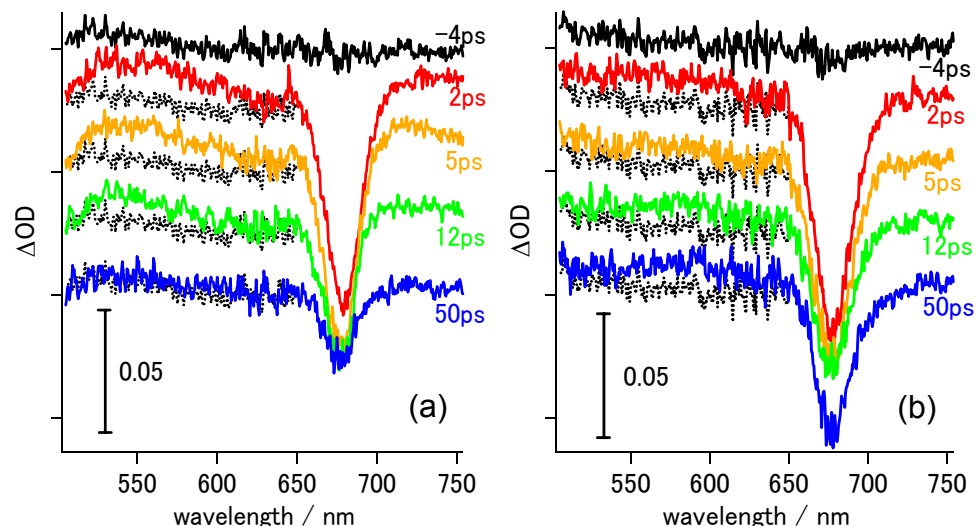


図 3 (a) 天然型 PS I および (b) NQ-C₁₅-EV²⁺再構成 PS I の過渡吸収スペクトルの時間変化。点線はそれぞれの -4 ps の信号を示している。

¹ 平賀 隆 他、科学技術振興調整費「バイオ共役光受容ナノ材料の創生」。

² See, e.g., K. Brettel, *Biochem. Biophys. Acta* **1318**, 322 (1997).

³ 山野井慶徳、他「バイオ共役ナノ材料における分子配線の設計と合成」、第 85 春季年会 1D1-48.

⁴ e.g., M. Sakai and M. Fujii, *Chem. Phys. Lett.* **396**, 298 (2004).

⁵ T. Häupl et al., *J. Phys. Chem. A* **107**, 435 (2003).

⁶ D. S. Larsen et al., *Chem. Phys. Lett.* **381**, 733 (2003).

⁷ 寺崎 正、他「光合成系 I タンパク複合体からなるバイオ共役光受容ナノ材料修飾金基板の光電流応答」、第 85 春季年会 1H2-42.