

生体および人工分子組織体における 光化学過程と光分子素子への展開

Photochemical Processes in Biological and Artificial Molecular Assemblies and Their Application to Molecular Photodevices

研究代表者 北海道大学工学部教授 山崎 巖
Prof., Department of Molecular Chemistry, Faculty of Engineering,
Hokkaido University
Iwao Yamazaki

共同研究者 北海道大学工学部助教授 太田 信 廣
Prof., Department of Molecular Chemistry, Faculty of Engineering,
Hokkaido University
Nobuhiro Ohta

岡崎国立共同研究機構基礎生物学研究所助手 三 室 守
Ass. Prof., National Institute of Basic Biology
Mamoru Mimuro

ネブラスカ大学化学科教授 Pill-Soon Song
Prof., Department of Chemistry, University of Nebraska
Pill-Soon Song

Ultrafast photonic energy transport has been studied with biological and artificial molecular systems by means of a pico- and femto-second time-resolved fluorescence spectroscopy. In photosynthetic reaction centers and peripheral antenna, the energy transport in molecular channels was analyzed, and a role of a carotenoid channel was investigated. For photophobic movement of a single cell ciliate, the initial step of photoresponse was found to be a cooperative reaction of proton transfer and electron transfer to a specific site of surrounding protein. An artificial analogue of light-harvesting antenna was prepared with LB multilayers, and an ultrafast excitonic transport was found to occur through a molecular sequence in which much stronger dipole-dipole interaction connects neighboring layers. An application of the sequential energy transport to a molecular device was made with a photochromic LB multilayer capable of switching the sequential transport of energy following irradiation of UV or VIS light.

研究目的

種々の分子が一定の配向をもって接近して配列した分子連鎖システムでは、従来の化学、物理において扱われてきた溶液、結晶などの均一分散系とは異なる光物理化学現象が起こる。^{1, 2)} その典型的な例は生体系の分子配列系にみることができ、植物の光合成反応、植物成長点の光制御、原生動物の光走性運動などにおける生体系光受容器官では、分子の光励起の後、光エネルギー伝達、電子・プロトン移動、フォトクロミック反応などの光化学プロセスが極めて高速に、高効率で起こっ

ており、それらの反応のメカニズムを理解するためには従来の物理化学理論から一歩進んだ考え方が必要となる。この事情は生体系に限らず人工的な分子配列システムに対してもあてはまり、生体系および人工系を比較対照しながら研究を行うことは、今後の基礎科学における新しい研究分野となるばかりでなく、有機分子と光との多様な相互作用を利用した光分子素子、次世代の論理・記憶素子、人工的な機能性分子システムを創造するうえでも極めて重要となる。

本研究課題の目的は、(1) 生体系の光合

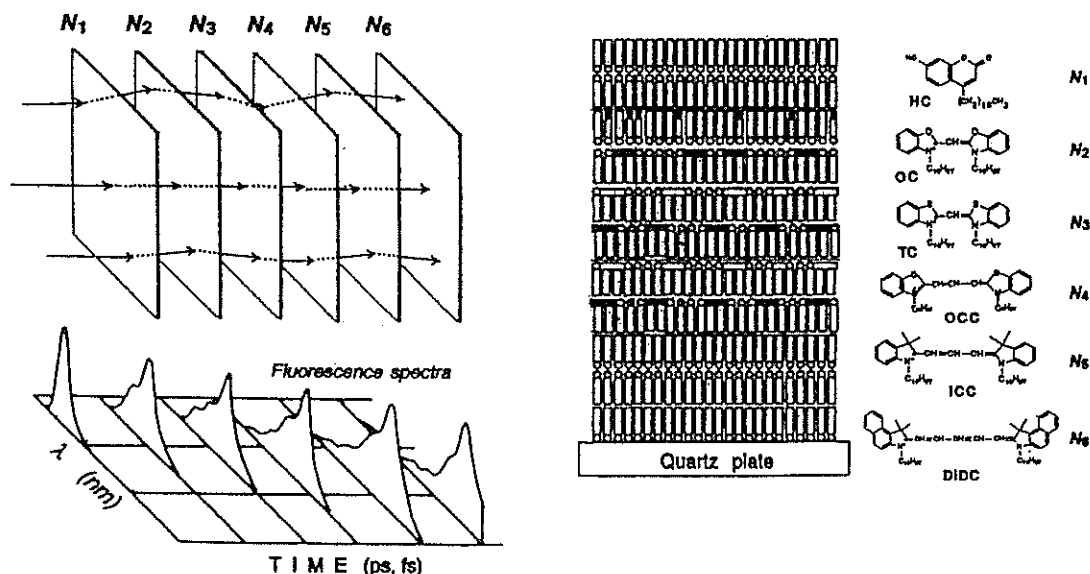


図1. LB多層膜における連鎖型励起エネルギー移動 (左) およびLB多層膜の構造 (右) 模式図。一方向の励起エネルギー移動に伴って、各層から発せられる蛍光についてピコ秒・フェムト秒時間分解計測を行うことによってその速度論を調べることができる。

成アンテナ色素蛋白およびラッパ虫の光走性運動の光受容蛋白系をとりあげ、これらにおける超高速光化学過程の機構を明らかにすること、(2) LB多層膜を用いて生体系に類似した分子配列系を作成し、分子配列系に固有な光化学過程について調べ、生体系と比較対照すること、(3) この研究の応用として、フォトクロミックLB多層膜を用いて光分子素子のひとつのモデルを構築すること、から成っている。

研究経過

1. 生体系分子配列システムにおける超高速光化学プロセス

光合成反応中心および光捕集アンテナ蛋白における超高速励起エネルギー輸送一フェムト秒蛍光分光による解析³⁻⁶⁾ 植物の光合成反応系においては、太陽からの光を有効に集める役割をもつアンテナ色素蛋白が集積しており、色素分子は蛋白ネットワークの中に配列し一定のチャンネルを形成しており、励起エネルギーはこれに沿ってピコ秒時間スケールで内殻反応中心へ伝達されている。一方過剰に強い光が照射されたときには分子配列系が破壊されるのを防ぐために、カロテノイド色素系による励起消光チャンネルが存在する。

しかしカロテノイド色素系の構造と機能の問題は未解決であった。ここでは光合成細菌およびらん藻、紅藻の生細胞および分割された反応中心蛋白粒子を用いて、光励起伝達の機構、カロテノイド色素系の消光機構についてピコ秒・フェムト秒時間分解蛍光スペクトルおよび蛍光減衰曲線の解析により、詳細に明らかにした。

ラッパ虫の光走性運動の分子論的機構の解析⁷⁻⁹⁾

単細胞原生動物ラッパ虫は紫外・可視光が照射されると、絨毛運動を逆回転させて光源から逃避しようとする。この細胞の中には光捕集アンテナ色素蛋白および機能蛋白ステントリンが存在し、光励起の後プロトン解離を起すことがトリガーとなって絨毛を逆回転させる。本研究ではまず、アンテナ蛋白と機能蛋白とを分離することに成功し、これらの蛋白粒子についてピコ秒レーザーを用いて解析した結果、機能蛋白における光化学初期反応がプロトン解離と電子移動が複合した過程であり、その速度が10ピコ秒であることを明かにした。

2. 人工アンテナ色素系の構築と超高速エキシトン伝達機構の解明¹⁰⁻¹⁶⁾

本研究課題で問題とする分子配列系を人工的につくるにはどのような方法があるだろう

か。一般的に云えば、① いくつかの機能分子が化学的に結合した組織化分子の合成、¹⁷⁾ ② LB 累積多層膜、および ③ それらの複合システムの3つの方法が考えられ、われわれはこれらについて並行して進めてきた。ここではその中で、光合成アンテナ蛋白にみられる一方向に超高速で起こる連鎖型励起エネルギー移動について述べる。連鎖型励起エネルギー移動とその観測方法のモデルを図1に示す。いくつかのシアニン系色素を累積し、① 各色素から発せられる蛍光の生成減衰曲線の速度論的解析、② 蛍光偏光解消の解析および ③ ピコ秒時間領域における蛍光スペクトルのシフトなどから、この分子配列系の励起移動には、超高速 (1~10 ps) の移動過程が含まれていることがわかった。この現象は、従来の Forster 機構 (weak coupling case) すなわち隣り合う1対の分子間の弱い相互作用機構によるものとは明らかに異なっており、より大きな分子間相互作用、励起子(エキシトン)に類似した相互作用が働いており、分子連鎖 N1—N2—N3—...を通して、

あたかもエキシトンがひとつのビームとして伝送されていることを示している。Forsterの取り扱いに従えば、分子間距離が小さく相互作用エネルギーが振動準位のエネルギー幅より大きくなると、weak coupling case から medium coupling case へ移行し、その場合に現れる現象の特徴は、励起移動が正逆いずれの方向も可能になり可逆的な過程として起こること、励起移動が数回の分子振動の後に起こること、などがあげられる。励起移動と振動緩和の時間についてみれば、いまの場合層間距離 25 Å、臨界エネルギー移動距離 50~70 Åであるので励起移動は 1~5 ps で起こる。一方、凝縮系の振動緩和に要する時間については、最近の研究によれば 10~100 ps のオーダーに分布している。従ってここに観測された連鎖型励起移動は、振動緩和が起る以前に、熱的平衡状態に達する以前に起っていることが予想され、われわれはこの機構に対して「非平衡エネルギー移動」機構と呼ぶことを提案し、生体系光合成アンテナにおいてもこの機構が働いていることを予想して

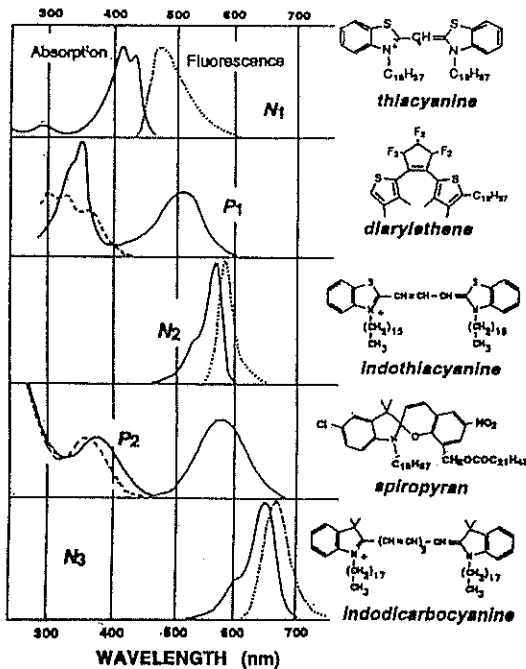


図2. 2入力光スイッチングLB多層膜の構成. 2種のフォトクロミック分子、ジアリルエテン (P1) およびスピロピラン (P2) を用い、それぞれの状態を制御する光によって励起移動がスイッチされる。

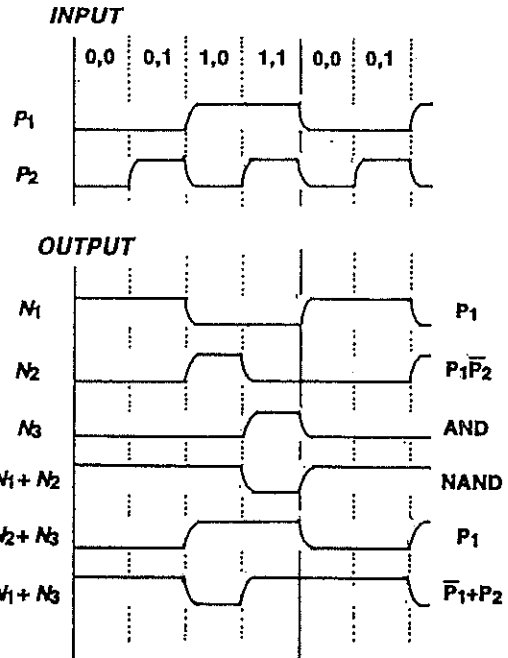


図3. 2入力型光スイッチングLB多層膜が示す論理応答. 2種のフォトクロミック分子への制御入力信号 (P1およびP2) に対してN1,N2 およびそれらの組合わせの蛍光に関する光強度を模式的に描いてある。

いる。

3. フォトクロミックLB多層膜による光スイッチング論理素子^{18, 19)}

前節で示した連鎖型励起子移動において中間にフォトクロミック分子 (P) を組み込むならば、フォトクロミック分子の2つの状態のうちのいずれかの状態に依存して、励起が”移動する”あるいは”移動しない”という、いわゆるスイッチングを起こさせることができる。われわれはこれまで最も基本的な構成 D-P-A から成る素子を作製し、2次元空間光変調器として応用可能であることを示し、さらに2種類のフォトクロミック分子を含む5層系 (N1-P1-N2-P2-N3) を作製し、P1 (ジアリルエテン誘導体) および P2 (スピロピラン誘導体) を制御する2つの入力信号に対して応答する演算素子をつくってきた。図2にその構成を示す。P1 および P2 の状態および各々の吸収帯と蛍光帯の位置関係により、はじめに生成した N1 の励起エネルギーが、N1, N2 あるいは N3 のうちのいずれにまで到達するかということが決定される。この応答論理は、N1, N2 および N3 それぞれの蛍光強度およびそれらの組み合わせの蛍光強度を観測することによって行われる。入力と出力信号の相関を図3に示す。これによって現行の論理ゲート集積回路と等価な論理素子が実現されたことを意味するとともに、ここで用いているLB多層膜は2次元薄膜であり、2次元画像における画素それぞれが独立して同時に演算を進行させることができるので、パターン論理演算を行うことができ、並列演算光プロセッサにおける2次元空間光変調器としての応用が可能となる。

今後の課題と発展

本研究においては、分子配列系の光化学過程が位相が保持された下で起こる、いわゆるコヒーレント過程を含んでいることが示された。また光合成反応中心の連鎖反応が、コヒーレント過程であるとともに、単一トランジスターに相当していることを考慮すれば、分子連鎖系に基づいて量子素子をつくるのが考えられる。本研究でつくられた光スイッチング素子が、多数の分子が反応することによるバルクとしての素子であるのに対して、今後の研究では、分子連鎖系による量子論理素子を創出することが課題となるであろう。

発表論文リスト

- 1) 太田信廣、山崎 巖、光化学、**20**, 77-87 (1995).
- 2) 山崎 巖、電子情報通信学会講習会「未来のコンピューターを考える」テキスト、札幌 (1996).
- 3) S. Akimoto, S. Takaichi, T. Ogata, Y. Nishimura, I. Yamazaki and M. Mimuro, *Chem. Phys. Lett.*, in press (1996).
- 4) M. Mimuro, T. Tomo, Y. Nishimura, I. Yamazaki and K. Satoh, *Biochim. Biophys. Acta*, **1232**, 81-88 (1995).
- 5) M. Mimuro, M. Hirota, Y. Nishimura, T. Moriyama, I. Yamazaki, K. Shimada and K. Matsuura, *Photosynthesis Research*, **41**, 181-191 (1994).
- 6) K. Nakayama, M. Mimuro, Y. Nishimura, I. Yamazaki and M. Okada, *Biochim. Biophys. Acta*, **1188**, 117-124 (1994).
- 7) R. Dai, T. Yamazaki, I. Yamazaki and P.-S. Song, *Biochim. Biophys. Acta*, **1231**, 58-68 (1995).
- 8) T. Yamazaki, N. Ohta, I. Yamazaki and P. S. Song, *J. Phys. Chem.*, **97**, 7870-7875 (1993).
- 9) T. Yamazaki, I. Yamazaki, Y. Nishimura, R. Dai and P.-S. Song, *Biochim. Biophys. Acta*, **1143**, 319-326 (1993).
- 10) I. Yamazaki, M. Yamaguchi, T. Akasaka, N. Okada, S. Akimoto, T. Yamazaki and N. Ohta, *J. Luminesc.*, in press (1996).
- 11) J. A. Pescatore and I. Yamazaki, *J. Phys. Chem.*, **100**, 13333-13337 (1996).
- 12) K. Abe, S. Suzuki, I. Mukai, S. Akimoto, N. Ohta and I. Yamazaki, *Chem. Lett.*, 479-480 (1996).
- 13) I. Yamazaki and N. Ohta, *Pure & Appl. Chem.*, **67**, 209-216 (1995).
- 14) N. Ohta, T. Nomura, S. Okazaki and I. Yamazaki, *Chem. Phys. Lett.*, **241**, 195-202 (1995).
- 15) N. Ohta, Y. Ogata, S. Okazaki and I. Yamazaki, *Chem. Phys. Lett.*, **224**, 355-362 (1995).
- 16) N. Ohta, S. Matsunami, S. Okazaki and I. Yamazaki, *Langmuir*, **10**, 3909-3912 (1994).
- 17) A. Osuka, S. Marumo, N. Nagata, S. Taniuchi, T. Okada, I. Yamazaki, Y. Nishimura, T. Ohno and K. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 155-168 (1996).
- 18) S. Abe, A. Sugai, I. Yamazaki and M. Irie, *Chem. Lett.*, 69-70 (1995).
- 19) I. Yamazaki, S. Okazaki, T. Minami and N. Ohta, *Appl. Opt.*, **33**, 7561-7568 (1994).