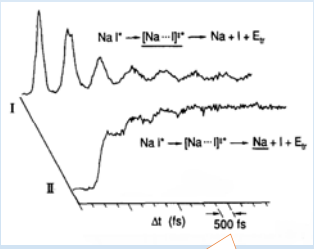
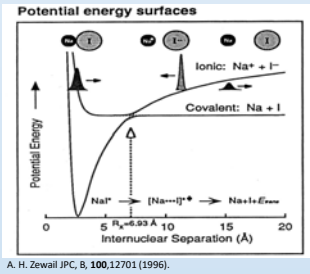
レーザー光化学研究室

バイオリンク8階
長澤裕

化学反応と分子運動
分子振動、回転、ねじれ、拡散



Rose, T. S. *Chem. Phys.* ***1988, 88,*** 6672.

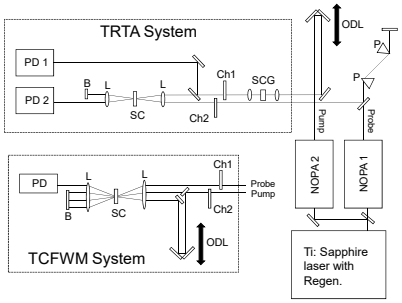


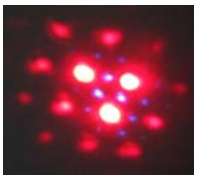
A. H. Zewail JPC, B, **100**,12701 (1996).

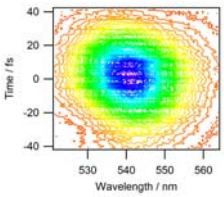
分子の振動を見れる！

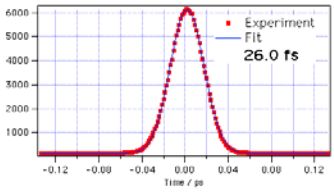
NaIの光解離反応
1999年ノーベル化学賞

レーザーシステムの基本構造



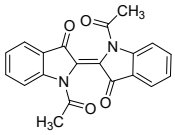






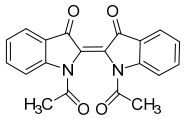
フォトクロミズム：光をあてると物質の色が変わる現象

N,N'-Diacethyl indigo (DAI)のフォトクロミズム



*trans*体 (magenta)

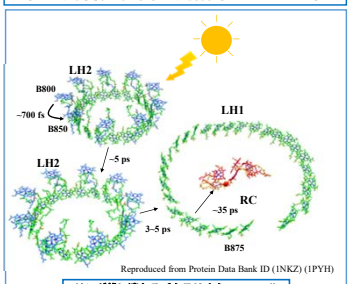
hv (>560 nm) →
← *hv* (<430 nm) or heat



*cis*体 (orange)

光合成系のエネルギー移動・電子移動

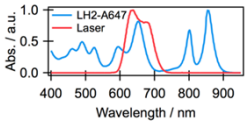
紅色光合成細菌の光捕集アンテナ系

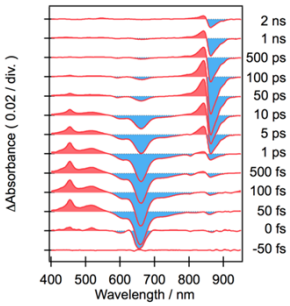


Reproduced from Protein Data Bank ID (1NKZ) (1PYH)

リング状に連なるバクテリオクロロフィル

エネルギー移動
太陽光を捕集し、そのエネルギーを反応中心まで運ぶ。



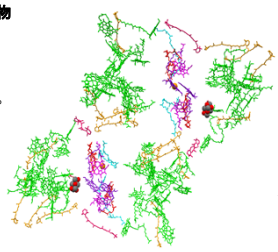


人工色素Alexaを付加したlight harvesting complex IIにおけるbacteriochrolophyll B850へのエネルギー移動

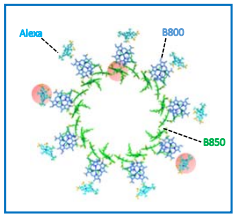
光化学系II反応中心(PSIIRC)

シアノバクテリアと高等植物

ダイマーを形成している。
酸素発生中心がある。
70個のクロロフィル、
11個の*β*-カロテンを含む。



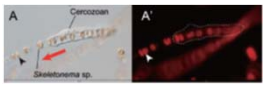
Y. Yoneda, et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **10**, 3710–3714 (2019)



多指数関数的なエネルギー移動

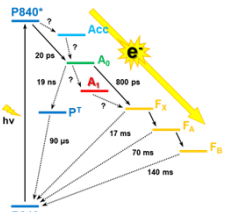
Yusuke Yoneda, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **137**(40), (2015) 13121–13129

クロロフィル光毒性の無毒化

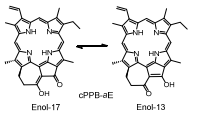


緑色硫黄細菌の反応中心

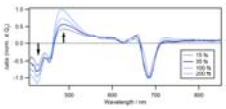
"1FMO-RCC complex" lacking PscD



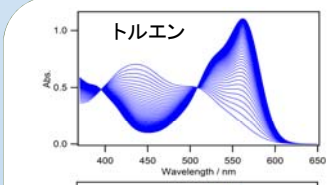
電子伝達モデル

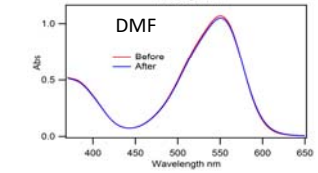


クロロフィルの光毒性を
超高速プロトン移動によって無毒化。

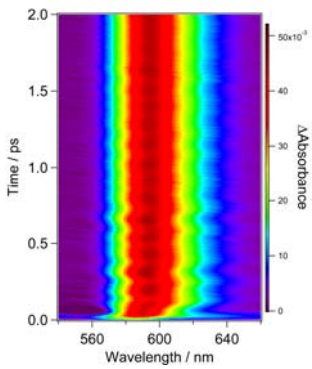


C. Ota, et al., *Photochem. Photobiol. Sci.*, **18**, 64-70 (2018)

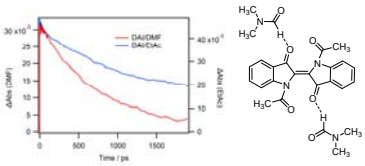




DAI溶液の光照射前後の吸収スペクトル
溶媒を変えると反応しない！

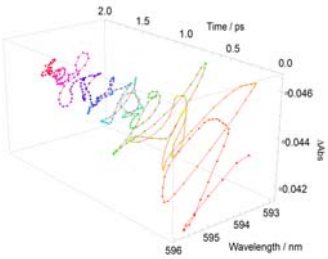


DAI/酢酸エチルの過渡吸収スペクトル



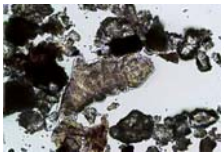
- DAIの異性化反応は比較的遅い反応
- 溶媒との水素結合により熱的に無輻射失活してしまい、光反応が起こらなくなる。

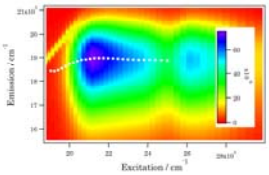
H. Nakagawaa, et al., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **358** (2018) 308–314

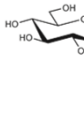


DAI励起状態の分子振動

分子運動が静止するとき



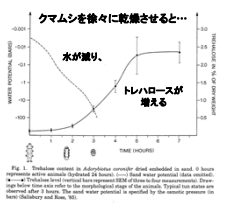




トレハロース：二糖類の一種

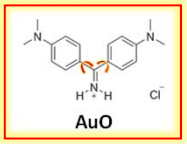
トレハロースのガラス転移

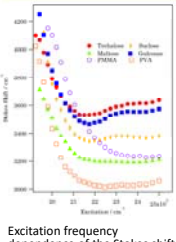
- 水置換：水の代理をして保護する。
- ガラス化して分子運動を止めて保護する。
- 生き返った時の最初の栄養源になる。



P. Westh et al., *J. Exp. Zoo.* **258** 303-311 (1991)

クマムシの耐乾燥性





Excitation frequency dependence of the Stokes shift