

光化学系 I 反応中心における極低温での超高速光捕集機構の解析

(名大院・理) ○柴田 穰、山岸 篤史、伊藤 繁

[序] 光化学系 I (PS I) 反応中心は、植物やシアノバクテリアなどの酸素発生型光合成における二つある光化学系のうちの一つで、700 nm 付近に吸収ピークを持つ P700 と呼ばれるクロロフィル (Chl)-*a* 二量体で起こる光誘起電子移動により高い還元力を作り出し、NADPH を生成する。PS I には、一つの P700 あたり約 100 個の Chl-*a* 分子がアンテナ色素として結合している。そのうちの 10 個弱の Chl 分子は red Chl と呼ばれ、P700 よりも低い励起エネルギーを持っており極低温で 730 nm 付近に特有の蛍光を示す。効率的なエネルギー捕集には不利と思われる red Chl の機能は分かっていない。どの Chl 分子が red Chl を構成しているのか、いくつかの候補は挙げられているが、最終的な決着には至っていない。我々は、PS I において red Chl を含む多数のアンテナ Chl から P700 へのエネルギー捕集経路およびその kinetics を明らかにすることを最終的な目的として、極低温での超高速蛍光測定を行ってきた。極低温にすることでエネルギーの低い準位から高い準位への遷移が抑制され、エネルギー捕集過程は一方通行となる。このことにより単純化されたエネルギー捕集過程を解析することで、上記の目標を達成することを目指している。今年の討論会では植物の PS I についての結果を報告したが、今回は周辺アンテナのないシアノバクテリアの PS I についての結果を基に PS I 内でのエネルギー伝達経路について考察する。図 1 は、シアノバクテリア、*Thermosynechococcus* (T.)

elongatus 由来の PS I で得られた 15 K での Decay Associated Spectra (DAS) である。この DAS からは、以下のことが読み取れる。1) ~6 ps の高速の DAS 成分が 720 ~730 nm にピークを持つことから、励起エネルギーは数 ps 以内に red Chl へと流れ込んでいる。2) 6 ps、140 ps、360 ps の減衰成分を示す 3 種類の red Chl の存在が示唆される。今回は、X 線結晶構造解析から得られている PS I の構造に立脚してこの結果を解釈し、エネルギー伝達経路、red Chl の位置、などについて考察する。

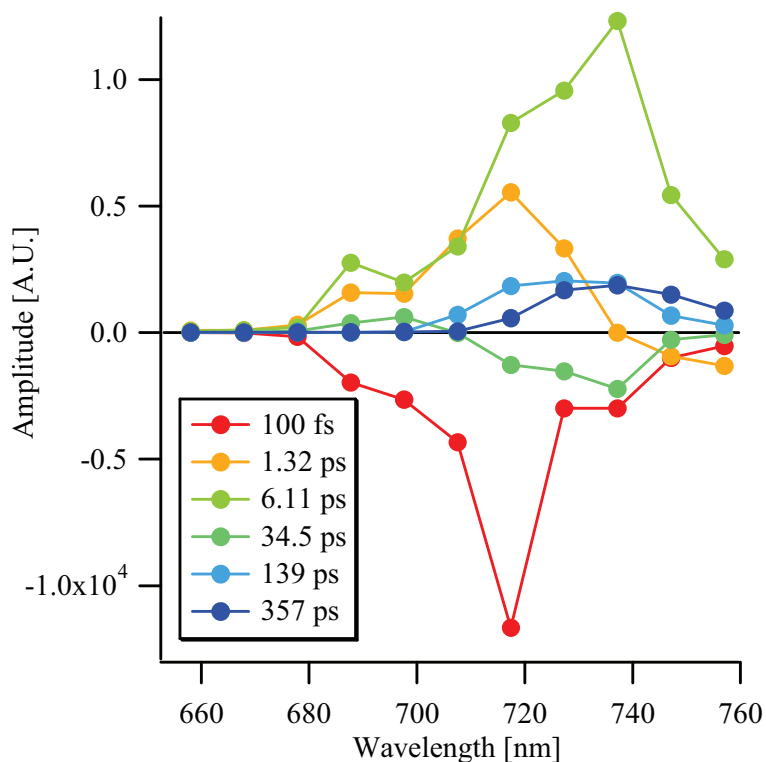


図 1

[方法] 最近 T. Renger らのグループは、植物のもう 1 つの反応中心、光化学系 II (PS II) のエネルギー捕集過程について、その構造に立脚した解析を行った[1]。彼らはまず、ある Chl ペア間での励起子相互作用がある閾値よりも強い場合にその二つは同じグループに属するとするルールにより、多数のアンテナ Chl をいくつかのグループに分割した。閾値として、典型的なタンパク質中 Chl の再配置エネルギー、 36 cm^{-1} という値を採用している。分割された各グループ内の Chl 励起状態は、非局在化して励起子を形成すると考え、グループ内のエネルギー捕集過程は励起子間緩和という形で進行すると解釈する。グループ間のエネルギー移動は、住らなどにより提唱されている一般化 Förster 機構[2]により平衡化した励起子間で進行する、としている。このようなモデルにより彼らは、PS II における過渡吸収などの実験結果をシミュレーションにより再現することに成功している。励起子相互作用の強さは、構造データを基に計算可能であるので、結晶構造の得られている PS I にもこの手法を適用することができる。我々は、彼らの手法に倣い PS I の約 100 個の Chl 分子をグループ化し、極低温での蛍光ダイナミクスが再現できるかを検証した。

[結果と考察] 図 2 には、ほぼ膜面垂直方向、スペシャルペアの側から見た *T. elongatus* の PS I の結晶構造に含まれる全ての Chl 分子の配置を示した。構造に基づいて Chl ペア間の励起子相互作用を計算し、同じグループに属すると判定された Chl を同色で示している。今回の計算では、Chl 分子の Q_y 遷移双極子の強度は 4.5 D とし、同グループへ属するか判定に用いる閾値は、Renger らの報告に倣い 40 cm^{-1} とした。図 2 の中央付近に位置する赤で示した Chl のグループは、P700 スペシャルペアを含む 7 つの分子が属しており主に電子伝達鎖を構成している。赤で示したグループから一定距離離れて、環状にアンテナ Chl が配置されている様子が分かる。どのグループにも属さない Chl は、薄い灰色で示した。PS I では、一つのグループに属する Chl 分子の数が PS II の場合より多くなる傾向が見られた。特に青および緑で示したグループは、ともに 30 個近い Chl 分子を含む大きな領域を形成している。我々の実験結果は、red Chl へのエネルギーの流入が数 ps 以内という非常に高速に完了することを示しているが、これは多くの Chl を含むグループ内での高速の励起子緩和により起こっているということで説明できる。今後、グループ内での励起子固有状態、それらの間のエネルギー移動速度を計算し、実際に得られた実験結果を再現可能か検証する。

講演では、理論モデルによるシミュレーション結果を報告し、モデルの妥当性および予想されるエネルギー捕集経路について議論する。

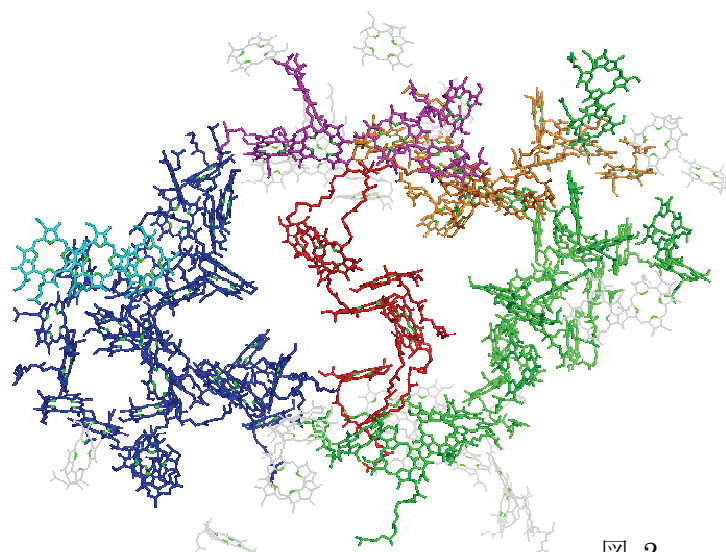


図 2

[参考文献]

[1] G. Raszewski, and T. Renger, *J. Am. Chem. Soc.* **130** (2008), 4431.

[2] H. Sumi, *J. Phys. Chem. B* **103** (1999), 252.