

高周波 CW/パルス EPR を用いた光合成光化学系 I における初期電荷分離過程の解明

(東北大多元研¹, Argonne National Laboratory², Univ. of Freiburg³) ○松岡 秀人¹, Lisa Utschig², 大庭 裕範¹, 山内 清語¹, Oleg Poluektov², Marion Thurnauer², Gerd Kothe³

【序論】 光化学系 I は蛋白質レベルにおいて C_2 対称に近い構造を持つ。これまで C_2 対称で関係づけられた二つの電子伝達経路のうち、片方しか電子が流れないとされてきた。しかし最近、その両方の経路に電子が伝達するという報告も出始めており、光化学系 I の初期電荷分離過程については現在でも多くの議論がなされている。ラジカルイオンペア $P_{700}^+ - A_1^-$ の電子・分子構造を明らかにするとともに、光化学系 I 反応中心における電子移動過程を明らかにするため、高周波 CW/パルス EPR 研究を行った。

【実験】 重水素化(全体の 99.7%)した好熱性シアノバクテリア *synechococcus lividus* を、凍結保護剤である重水素化グリセロール(体積濃度 50%)と重水素化トリス-塩酸緩衝剤(pH = 7.5)により水和させることで試料を作成した。W-band (94GHz) EPR 測定は Bruker 社製 ELEXSYS E600 分光器を用いて行った。また、高時間分解測定を可能とするため、マイクロ波検出器のあとのプリアンプとして、Bruker 社のプリアンプ(帯域 6 MHz、時定数 150 ns 程度)よりも広帯域(140 MHz)な NF 社製プリアンプを用いた。W-band パルスシステムは、E600 分光器にマイクロ波パルスブリッジ(94.9GHz)を組み込むことで構築した。

【結果と考察】 図 1(a)にはラジカルペア $P_{700}^+ - A_1^-$ に対して 100K で観測した時間分解 W-band パルス EPR スペクトルを示す。これまでの報告によるとラジカルペア $P_{700}^+ - A_1^-$ は低温領域において 200 μ s 程度の時定数で減衰する成分に加えて、数マイクロ秒程減衰する成分の存在が示唆されている。しかし、図 1(b)に示したとおり、100K

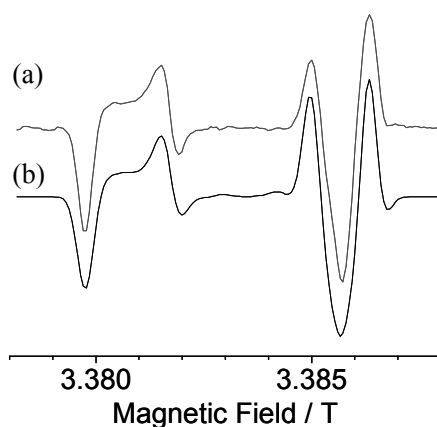


図 1 光励起後 100 ns 後に観測したラジカルペア $P_{700}^+ - A_1^-$ の過渡的 W-band EPR スペクトル (100 K, 532 nm 励起)。(a)実測、(b)シミュレーション。

で観測された EPR スペクトルは 1 成分のラジカルペアを仮定することで、ほぼ実測を再現することができた。

しかし一方で、図 2b に示すように、EPR 信号の時間依存性 (丸印) は、一種類のラジカルイオンペアを仮定したシミュレーション (実線) では再現することができず、もうひとつ配向の異なるラジカルイオンペアの存在を示唆した。なおフィッティングは、再結合過程とスピン格子緩和の速度定数に依存した 2 種類の時定数を考慮することで行った (図 2b) :

$$\text{Intensity} = A_1 \exp\left(-t/\tau_1\right) + A_2 \exp\left(-t/\tau_2\right)$$

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{ks}{4} + \frac{1}{T_1} - \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{1}{T_1}\right)^2 + \left(\frac{ks}{4}\right)^2} \quad (\tau_1 = 600 \mu\text{s})$$

$$\frac{1}{\tau_2} = \frac{ks}{4} + \frac{1}{T_1} + \frac{1}{2} \sqrt{\left(\frac{1}{T_1}\right)^2 + \left(\frac{ks}{4}\right)^2} \quad (\tau_2 = 80 \mu\text{s})$$

図 2b では新たに $8\mu\text{s}$ の時定数を持つ指数関数をもうひとつ加えることで、実測を再現することができた。この事実を詳細に検討するため、化学還元処理前後での EPR スペクトルの比較を行った。図 3 は、化学還元処理前後でスペクトルの変化を示している。還元処理後の EPR 信号の時間依存性を測定したところ、およそ $8\mu\text{s}$ で減衰することがわかった。この減衰時間は、図 2 の解析で、新たに加えた第三の寿命と良い一致を示していた。これは化学還元処理により、より長い寿命をもつラジカルイオン対の電子移動がブロックされたため、短い寿命のラジカルイオン対の EPR 信号のみが観測されたと考えられることで説明できる。化学還元処理前後のスペクトルは、X 線結晶構造解析の結果と比較したところ、それぞれ異なる二つの電子移動経路をそれぞれ経由して生成したラジカルイオン対由来であることがわかった。これより、還元処理前の試料で観測された短寿命ラジカルイオン対は、還元処理後に顕著となったものと同じであり、二つの電子移動経路を利用していることが結論付けられた。

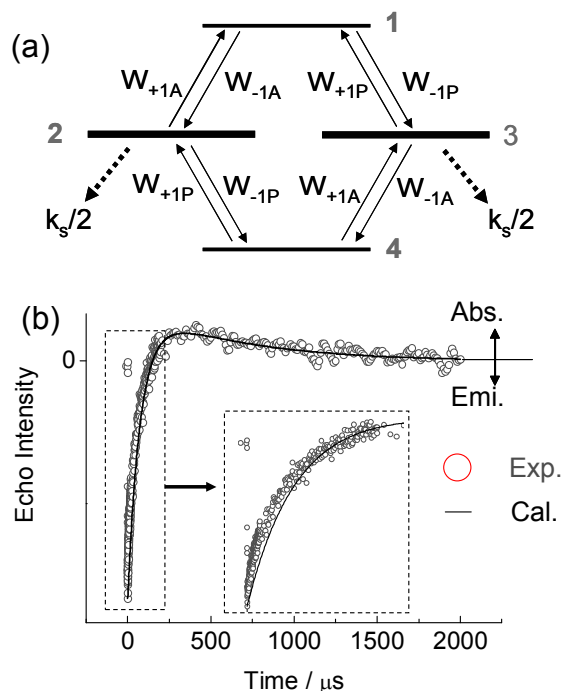


図 2 (a)ラジカルイオンペアのエネルギー準位と kinetics モデル. (b) 100K、3.38T 付近で観測した EPR 信号強度の時間依存性。

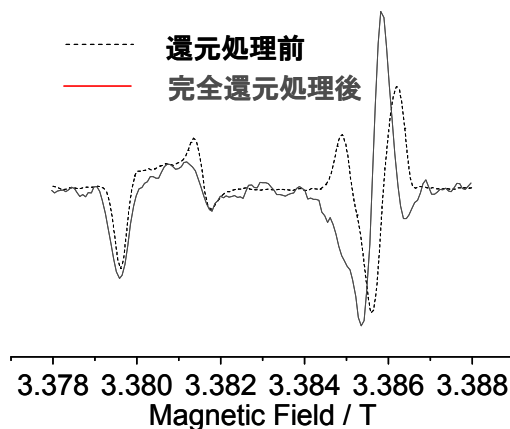


図 3 化学還元処理前後でのラジカルイオンペアの EPR スペクトル。