

極低温超高速蛍光測定と理論計算の融合で見てきた光化学系 II の光捕集ダイナミクス

(名大院理¹、東北大院理²、阪市大院理³、岡山大院理⁴、Johannes Kepler University Linz⁵)
○柴田 穰^{1,2}、西 俊介¹、川上 恵典³、沈 建仁⁴、Thomas Renger⁵

[序] 植物の光合成反応中心の一つ、光化学系II(PS II)反応中心には、35個のクロロフィル (Chl) 分子が密集する。最初の光誘起電荷分離を担うのは、PS IIのほぼ中央にある数個のChlからなるChlオリゴマー (以下、Reaction Center Pigments: RCP) である。その他の大部分のChlは、吸収した光エネルギーをRCPへと渡すアンテナ色素として機能する。我々はこれまで、極低温超高速蛍光分光法によりPS IIのアンテナChl からRCP へのエネルギー移動ダイナミクスを研究してきた。その結果、PS II では77 K よりも低温にすると蛍光スペクトルのピークが短波長側にシフトすることを見出した。この現象は、蛍光を強く消光するRCP よりも低い励起エネルギーを持つChl (以下、長波長Chl) が数個存在することを示唆する。長波長Chlは、必ずしも高効率な励起エネルギー捕集に有利ではない。我々は、長波長Chl が励起エネルギー捕集効率を調節する機能を持っているとの仮説をたて、研究を行ってきた。この仮説の検証には、長波長Chlが結晶構造中のどのChlに対応するのかを特定することが重要である。

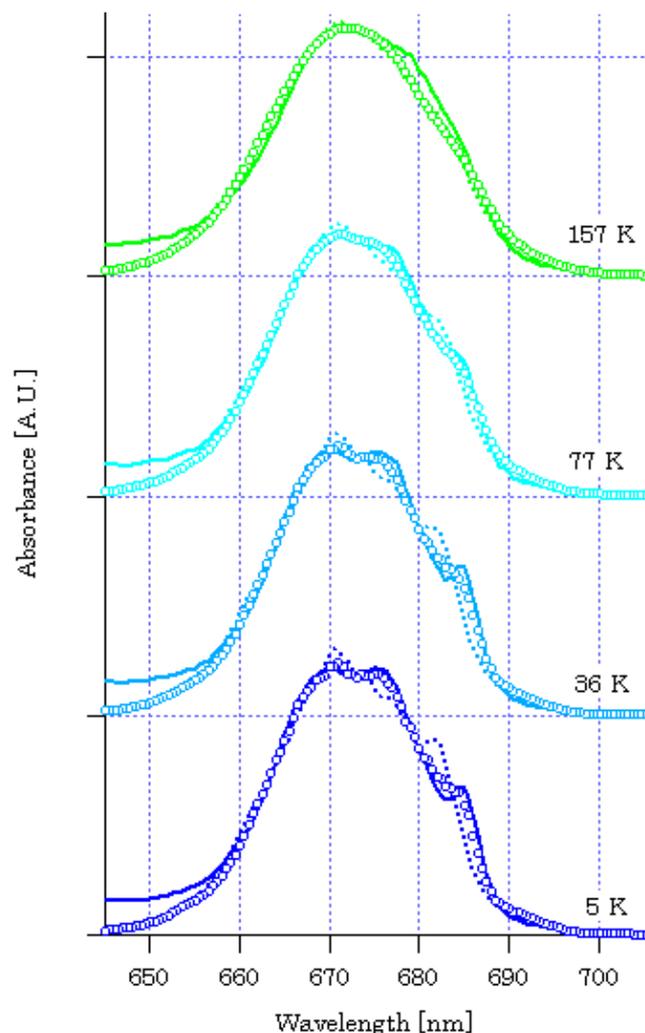
光化学系タンパク質 - 色素複合体の構造は、近年原子レベルで解明されてきた。しかし、結合する各Chl分子の吸収波長 (以下、サイトエネルギー) という基本的な量が分からないため、その光捕集過程を構造情報に立脚して理解することが出来なかった。そのような中、2008年に共同研究者のT. RengerらはPS IIのサイトエネルギーを決定し、光捕集過程をシミュレーションにより再現した[1]。理論計算の入力パラメータは、各Chlのサイトエネルギー及び不均一幅、フォノン のスペクトル密度 $J(\omega)$ 、フォノンとのカップリング強度を示すホアン・リー因子であり、これらが入力されれば任意の温度での光学過程がダイナミクスを含めて再現できる。本研究では、PS II の蛍光ダイナミクスの温度依存性をシミュレーションにより再現することを試み、長波長Chlの特定及びその生理的機能の解明を目指した。

[結果] 採用する理論モデルでは、まず Chl 分子間の励起子相互作用の強度に閾値を設け、閾値より強く相互作用する Chl 同士は同じグループに属する、というルールにより全 Chl 分子をいくつかのグループに分割する。グループ内では励起は非局在化するとし、エネルギー移動は励起子準位間の緩和としてレッドフィールド理論で扱う。一方グループ間のエネルギー移動は、住らによって提唱された一般化フェルスター機構[2]で扱う。このようなモデルを採用することで、励起状態がある程度は非局在化するが PS II の全 Chl にまでは拡がらない、という光合成系の励起ダイナミクスを再現する。PS II は、6 個の Chl と 2 つのフェオフィチンを含む反応中心(RC)、16 個の Chl を含む CP47、13 個の Chl を含む CP43、の 3 つのサブユニット部分からなる。これまで、過去に報告されている各サブユニット標品の吸収、蛍光、円偏光 2 色性 (CD)、直線偏光 2 色性スペクトルを再現するようにして、サイトエネルギーが決定された[1]。このようにして決定されたサイトエネルギーを用いて、結晶構造の解かれているシアノバクテリア由来の PS II の

吸収スペクトルの温度依存性を計算したものが下図の破線である。実線で表されている実験結果を、この計算ではうまく再現できていない。この原因として、1) サブユニットのスペクトルの報告されている CP43、CP47 は植物由来のものでありシアノバクテリア由来のものとは異なる、2) サブユニットに分割することで、サイトエネルギーの変化がある、という2つが考えられた。

幸い、CP43 の極低温での吸収、CD スペクトルには、683 nm 付近に特徴的なピークが見られ、図に見られるように PS II 全体のスペクトルではこのピークが 685 nm へ長波長シフトしている。このピークを再現するように CP43 のサイトエネルギーを微調整することで、PS II 全体のスペクトルが再現できるようにした。こうして微調整されたサイトエネルギーを用いて計算された吸収スペクトルが、図の白丸である。広い温度範囲で、スペクトルの特徴を再現できていることが分かる。こうして決定されたサイトエネルギーを用いて時間分解蛍光分光測定の結果の温度依存性を計算した結果、77 K 以下でのピークの短波長シフトなどをうまく再現できることが分かった。また計算の結果、長波長 Chl が CP43 と CP47 にある Chl に由来することも明らかとなった。

[考察] PS II では、酸化的条件でアンテナ Chl の一部も酸化されることが知られている。酸化される Chl は、RC 内に含まれる Chl_z と呼ばれる特定の Chl であるとの説があるが、これには必ずしも実験的裏付けはない。このようなアンテナ Chl の酸化に伴い、蛍光寿命が速くなるという現象が報告されている[3]。Chl⁺ は 800 nm に吸収ピークを持つため、フェルスター機構による Chl⁺ へのエネルギー移動がこの蛍光消光の機構として考えられている。このような Chl⁺ による励起消光は、PS II の反応を抑制する必要がある環境下で積極的に励起エネルギーを熱へと変換する機構として働く可能性がある。今回長波長 Chl として特定された Chl は、酸化されると考えられている Chl_z にも近い位置にあり、Chl_z⁺ による消光という機構を支持する。講演ではより定量的な解析結果を示し、酸化的条件での蛍光消光の機構について論じる。



[参考文献]

- [1] G. Raszewski & T. Renger, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008), 4431.
- [2] H. Sumi, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999), 252.
- [3] R. Schweitzer et al., *J. Phys. Chem. B* 102 (1998), 8320.