

## 2B-07

# フェムト秒可視-近赤外過渡吸収スペクトル測定による 光化学系II (PSII) モノマーおよびダイマーにおける 励起状態反応ダイナミクス

(阪大ナノセンター<sup>\*</sup>, 阪大院基礎工<sup>\*\*</sup>, JST-さきがけ<sup>\*\*\*</sup>, 阪市大院複合先端研究機構<sup>\*\*\*\*</sup>)  
○片山 哲郎<sup>\*,\*\*,\*</sup>, 米田 勇祐<sup>\*\*</sup>, 長澤 裕<sup>\*\*\*</sup>, 梅名 泰史<sup>\*\*\*\*</sup>, 宮坂 博<sup>\*\*</sup>

## Excited-state dynamics of both monomeric and dimeric photosystem II reaction center as revealed by femtosecond VIS - NIR transient absorption spectroscopy

(Osaka Univ. NanoSci. <sup>\*</sup>, Osaka Univ. Eng. Sci. <sup>\*\*</sup>, JST-PRESTO <sup>\*\*\*</sup>, Osaka City Univ.  
OCARINA <sup>\*\*\*\*</sup>) ○Tetsuro Katayama <sup>\*,\*\*,\*</sup>, Yusuke Yoneda <sup>\*\*</sup>, Yutaka Nagasawa <sup>\*\*\*</sup>,  
Yasufumi Umena <sup>\*\*\*\*</sup>, Hiroshi Miyasaka <sup>\*\*</sup>

【序】光捕集アンテナ複合体における励起エネルギー移動とそれに続く光合成反応中心での電荷分離反応は、高等植物や光合成微生物等の光合成反応初期過程において、最も重要な反応過程である。光化学系 II (Photosystem II, PSII) は、太陽光エネルギーを水の分解反応へと変換する自然界で唯一の反応を担う系であるが、この系は 20 のサブユニットからなる蛋白質複合体で、35 個のクロロフィル a (Chl)、2 個のフェオフィチン (Phe)、11 個の  $\beta$  カロテン (Car)、そして 1 個の  $Mn_4Ca$  クラスターを持つことが知られている[1]。これら蛋白質複体内のクロロフィルやカロテノイド等の色素分子間の励起エネルギー移動は数 100 フェムト秒から数 10 ピコ秒という超短時間で進行し、特に短い時間ではタンパク質の分子振動とともに振電相互作用が励起エネルギー移動に影響を与えるという報告が近年されてきている[2]。蛋白質複合体におけるこれらの分子振動は、蛋白質間の距離や配向の影響が大きいと考えられる。PSII がチラコイド膜上にモノマーとダイマーのどちらで存在しているか議論が進行中ではあるが、Fig. 1 に示すようなダイマー構造の PSII とモノマーの PSII という構造的な違いのある複合体における励起エネルギー移動、電子移動反応を比較することによる得られる知見は、より自然系の化学反応の理解を深めるという基礎的な観点からのみだけでなく、人工光合成系に対して分子設計指針を提出するという応用的な観点からも重要である。

そこで本研究では溶液中における PSII モノマーと、Fig.1 に示す構造を持った PSII ダイマーにおける Chl からの励起エネルギー移動、電子移動反応過程を比較するため、これら二種の試料に対して可視-近赤外におけるフェムト秒時間分解過渡吸収スペクトル測定を行った。

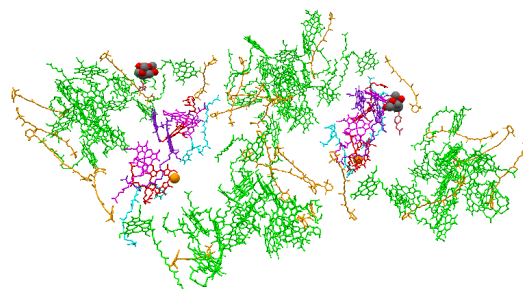


Fig. 1. PSII ダイマーの構造 (PDB code: 3ARC).

【実験】 光源には再生増幅された Ti:Sapphire (Spectra Physics, 1 kHz, 802 nm)を用い、その出力された光は同じ強度で二つに分け、一方は非同軸型光パラメトリック増幅器 (NOPA)(Light Conversion, TOPAS-White)で波長変換した後、励起光 (640 nm、パルス幅約 20 fs)として用い、もう一方は、観測波長 400-900 nm の測定では NOPA で近赤外に変換した後フッ化カルシウム板に集光し、観測波長 950-1500 nm の測定では 802 nm の基本波を減光した後サファイア板に集光し白色光を発生させ、観測光として用いた。PSII は好熱性シアノバクテリア

*Thermosynechococcus vulcanus* より単離したものを用い、溶媒としてベタイン・グリセロールバッファーを使用した。

【結果と考察】 640 nm 励起の PSII ダイマーおよびモノマーの可視-近赤外過渡吸収スペクトルを Fig. 2 に示す。励起直後は 680 nm 付近に Chl の Q バンドの強いブリーチ信号が、400-550 nm に Chl の B バンドのブリーチ信号が見られる。また、約 10 ps 後から 455 nm に Phe アニオンの正の吸収が現れ、これに伴い 740 nm 付近の Chl の誘導放出に起因する構造も消失していったため、Chl から Phe への電子移動反応が進行していることが確認された。このモノマー、およびダイマーにおける反応の比較を行うため、電荷分離状態の濃度に関する Phe アニオン(455 nm)付近の波長で規格化を行った。その結果、PSII モノマーの Chl の Q バンドのブリーチ信号(680 nm)の強度がダイマーと比較して 50 ps 以降で若干ではあるが大きくなることが明らかとなった。

これはモノマーでは基底状態の減少量に対する電荷分離状態の生成濃度がダイマーより低いことを示している。また、近赤外域における挙動を比較するとスペクトル形状に大きな変化はないものの、100 ps までの過渡吸光度の減衰量がモノマーではダイマーより倍程度大きいことが明らかとなった。近赤外域における吸収帯の帰属が未だついていないため、直接的な解釈は現在の所難しいが、これらの結果は電荷分離反応に至るまでの過程において励起子捕捉または励起子-励起子消滅のような電荷分離反応を阻害する因子がモノマーには多く含まれていることを示唆している。

発表ではこれらの挙動について、可視-近赤外域の過渡吸収スペクトル測定の励起光強度依存性、過渡吸収二色性の実験結果と共に詳細に議論する。

[1] Y. Umena, et al., *Nature*, 2011, 473, 55.

[2] J. P. Ogilvie, et al., *Nature Chemistry*, 2014, 6, 706

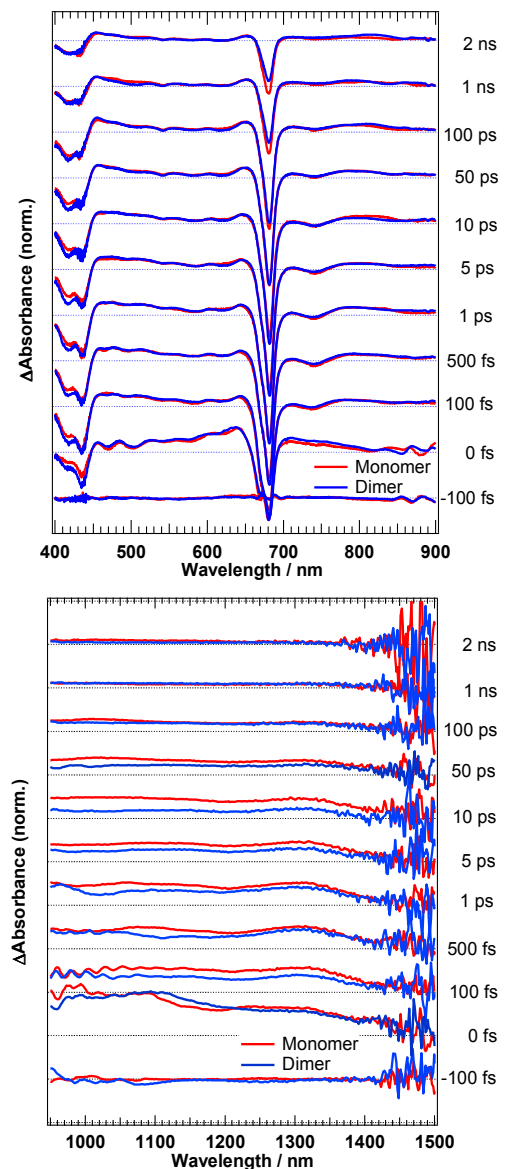


Fig. 2. PSII モノマーおよびダイマーにおけるフェムト秒過渡吸収スペクトルの時間変化。Exc. 640 nm, 42 nJ / pulse.