

光化学系 II コア複合体 dimer の 分子内エネルギー移動ダイナミクス

(阪大・院基礎工¹, 立命館・生命科学², JST さきがけ³, 岡山大・自然科学⁴)

○米田 勇祐¹, 片山 哲郎¹, 長澤 裕^{2,3}, 宮坂 博¹, 梅名 泰史⁴

Intramolecular Energy Transfer Dynamics of Photosystem II Core Complex Dimer.

(Osaka Univ.¹, Ritsumeikan Univ.², JST PRESTO³, Okayama Univ.⁴)

○Yoneda Yusuke¹, Katayama Tetsuro¹, Nagasawa Yutaka^{2,3},
Miyasaka Hiroshi¹, and Umena Yasufumi⁴

【序】光化学系 II コア複合体(PSII-CC)は、光エネルギーの捕集、電荷の生成、水の酸化による酸素の発生等、光合成反応初期過程において重要な役割を果たす蛋白質複合体である。その優れた機能を明らかにするために、構造¹およびダイナミクス^{2,3}に関する研究が数多く行われてきた。PSII-CC の代表的な速度論モデルとして、アンテナと反応中心(RC)の間で数ピコ秒以内にエネルギー平衡が進行する「exciton/radical pair equilibrium (ERPE)モデル」²と、全体の電荷分離反応が RC へのエネルギー移動によって律せられる「transfer-to-the-trap limited (TTTL)モデル」³が存在する。しかし、現在のところ両者のいずれが妥当であるかについては、未だに決着が付いていない。

PSII-CC は基本的に dimer として存在しているが、dimer を形成する必然性、monomer に対する dimer の優位性等についての詳細は解明されていない。そこで、光化学反応初期過程における dimer の役割についての詳細な知見を得るために、PSII-CC monomer と dimer に対してフェムト秒過渡吸収測定を適用し、それぞれの光化学反応初期過程のダイナミクスを測定した。励起光強度に依存したダイナミクスを比較した結果、PSII-CC dimer は RC を二つ持つにもかかわらず、複数励起子が生じた場合には、高効率な annihilation によって励起子が消滅し、最終的に生成する電荷分離状態は一つだけであることが確認された。

【実験】再生増幅された Ti:Sapphire レーザー (Spitfire, Spectra Physics) の出力をビームスプリッターで同強度の 2 つのビームに分割し、それぞれを非同軸型光パラメトリック増幅器 (TOPAS-White, Light Conversion) に導入して得られた出力光を光源として用いた。一方は励起光 (中心波長 640 nm、パルス幅 20 fs) とし、もう一方 (中心波長 980 nm) はサファイア板に集光して白色光を発生させ、モニター光とした。白色光は反射型フィルターにより 2 つに分割し、一方は観測光、もう一方は参照光として、マルチチャンネルフォトダイオードアレイによりそれぞれ検出した。過渡吸収スペクトルの群速度分散は、励起光と観測光のあいだの光 Kerr 効果測定に基づき補正した。

【結果・考察】様々な励起光強度における観測波長 676 nm の過渡吸光度の時間変化を、Figure 1 に示す。この観測波長はクロロフィル(Chl)の基底状態吸収のブリーチに対応する。低励起光強度の範囲では、monomer と dimer とともに 2.5 ns 以内の時間範囲では、ほとんど信号は減衰しない。

しかし、励起光強度の増大に伴って、単一 PSII-CC 内で進行すると考えられる励起子-励起子 annihilation による高速なブリーチ信号の回復が観測された。この annihilation は、Figure 1a, b に示すように、同じ励起光強度でも dimer のほうが顕著であった。このことは dimer 系では、monomer ユニット間でエネルギー移動が進行し、励起子同士が会う頻度が増加しているためであると考えられる。

Annihilation の定量的な考察を行うために、励起子数の減少量を見積もった。Figure 2 の filled circles は、「光励起によって最初に生じた励起子の数」に対する「annihilation の後(2.0 ns 後)に残っている励起子の数」として定義した「survival ratio (S_{Ratio})」を示している。 S_{Ratio} が小さいほど annihilation によって多くの励起子が消失していることを示している。二項定理によると、一つの PSII-CC 粒子内に j 個の励起子が生じる確率は、 $P_j = {}_n C_j a^j (1-a)^{n-j}$ として計算できる。ここで、 a は全体の Chl の中で初期励起された割合、 n は一つの PSII-CC 粒子に存在する Chl の数 ($n = 35$ for monomer, $n = 70$ for dimer) である。Annihilation によって一つの PSII 粒子の中に存在する複数励起子が 1 個まで減少するとしたモデルを one exciton model (OEM) とする (Fig. 2 open circles)。残った 1 つの励起子は RC で電荷分離反応を誘起するため、 S_{Ratio} は初めに生じた励起子数に対する生成した電荷分離状態の比と考えることもできる。また、dimer は RC を 2 つ持つため、励起子が 2 個残る場合もあると考えられる (two excitons model, TEM; Fig. 2 open squares)。以上 2 つのモデルと実験結果 (Fig. 2 filled circles) を比較すると、monomer と dimer ともに OEM によってよく再現されていることがわかる。このことは、PSII-CC dimer は RC を二つ持つにもかかわらず、複数個の励起子が生じた場合、annihilation によって励起子が消滅していき、最終的に生成する電荷分離状態は一つだけであることを示唆している。

講演では annihilation とエネルギー移動、電荷分離反応の時間スケールの比較を行い、PSII-CC の光化学反応初期過程のメカニズムについても議論する。

[1] Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen, N. Kamiya, *Nature*, **473** (2011) 55-60.

[2] G. H. Schatz, H. Brock, A. R. Holzwarth, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **84** (1987) 8414-8418.

[3] S. Vassiliev, P. Orth, A. Zouni, T. G. Owens, D. Bruce, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **98** (2001) 8602-8607.

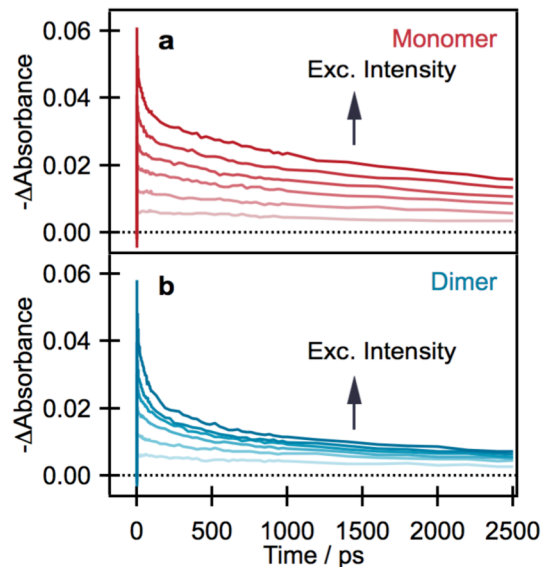


Fig. 1. Time traces of differential absorbance of PSII-CC (a) monomer and (b) dimer obtained by probing at 676 nm for various excitation intensities: 21, 42, 70, 105, 150 and 210 nJ.

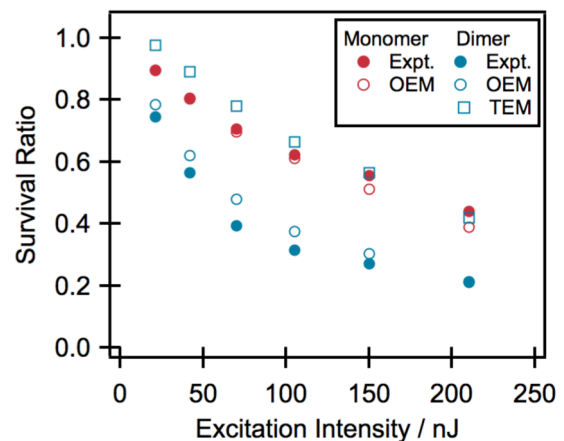


Fig. 2. Calculated (red and blue open circles and squares) and experimentally obtained (red and blue filled circles) survival ratio of Chl excitons.