

ベータカロテンの超高速エネルギー移動で観る 光化学系IIコア複合体の光捕集ダイナミクス

¹阪大院基礎工, ²立命館大生命科学, ³JSTさきがけ, ⁴岡山大異分野

○米田勇祐¹, 長澤 裕^{2,3}, 宮坂 博¹, 梅名泰史⁴

Light-harvesting dynamics of photosystem II core complex observed by ultrafast energy transfer of beta-carotene

○Yusuke Yoneda¹, Yutaka Nagasawa², Hiroshi Miyasaka³, Yasufumi Umena⁴

¹ Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Japan

² College of Life Sciences, Ritsumeikan University, Japan

³ PRESTO, Japan Science and Technology Agency (JST), Japan

⁴ the Research Institute for Interdisciplinary Science (RIIS), Okayama University, Japan

【Abstract】 Photosystem II core complex (PSII-CC) is one of the representative photosynthetic systems composed of antenna and reaction center polypeptides. PSII-CC contains 35 chlorophyll (Chl) molecules with all the absorption spectra overlapped, and accordingly, it was impossible to selectively excite Chl at a certain configuration. However, the number of β -carotene molecules is 11, which is less than that of chlorophyll molecules and selective excitation of β -carotene might lead to simplified energy transfer pathway of PSII-CC. In this work, we have investigated excitation energy transfer dynamics of PSII-CC by means of femtosecond transient absorption spectroscopy measurement. We have selectively excited β -carotene molecule to elucidate the excitation energy transfer pathway of PSII-CC.

【序】 光合成反応初期過程においては、アンテナ複合体によって吸収された光エネルギーは、色素分子間を励起エネルギー移動して反応中心まで伝達され、電荷分離反応が駆動される。これら励起エネルギー移動、電子移動反応過程は非常に高速に高効率に行われるため、光合成反応は量子収率ほぼ 100%で進行する。したがって光合成反応過程を直接的に観測し、それらの機構を明らかにすることは重要である。

光化学系 II コア複合体(photosystem II core complex, PSII-CC)はアンテナと反応中心を持つ光合成タンパク質複合体の一つで(図 1)、光合成反応初期過程を研究する上で理想的なモデル系の一つであり、多くの研究が行われてきた[2]。PSII-CC は色素としてクロロフィル分子が 35 個と数多く含まれており、また配置にも規則性がないことから、そのエネルギー移動経路を解明することは困難であった。一方で β -カロテン分子は 11 個と数が少なく、また結合位置によって吸収極大波長がシフトするため、 β -カロテンの選択励起によって PSII-CC のエネルギー移動経路を単純化できることが期待される。今回我々は β -カロテン選択励起のフェムト秒過渡吸収測定によって PSII-CC のエネルギー移動経路について考察を行なったので報告する。

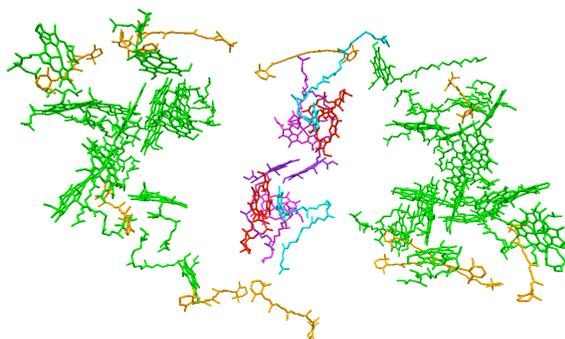


Fig. 1. Cofactor arrangements in PSII-CC depicted from *Thermosynechococcus vulcanus*: 3WU2. [1]

【方法 (実験・理論)】 光源は再生増幅された Ti:Sapphire レーザー (Spitfire, Spectra Physics) であり、その出力をビームスプリッターで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 (NOPA, TOPAS-White, Light Conversion) および同軸型光パラメトリック増幅器 (OPA, TOPAS-Prime, Light Conversion) に導入し、波長変換を行なった。NOPA の出力は実験に応じて波長変換を行ない、励起光として用いた。OPA の出力は 1180 nm に調整し、フッ化カルシウム板に集光して白色光を発生させ、観測光として用いた。白色光はさらに2つのビームに分割され、片方は試料を透過させ、もう片方は参照光として、それぞれマルチチャンネルフォトダイオードアレイで検出された。過渡吸収スペクトルの群速度分散は、励起光と観測光の間の光 Kerr 効果測定の結果に基づき補正された。励起光のパルス幅は自己回折型周波数分解光ゲート法の自己相関関数によって見積もられた。

【結果・考察】 図2に中心波長 510 nm の励起光を用いた PSII-CC の過渡吸収スペクトルを示す。励起直後に 400-500 nm に β -カロテンの基底状態のブリーチに起因する負の信号、500-650 nm に β -カロテンの S_2 状態の誘導放出に起因する負の信号が観測される。さらに 700-900 nm の領域には $S_2 \rightarrow S_n$ 遷移に起因する正の信号が観測される。これらの誘導放出および $S_2 \rightarrow S_n$ 吸収の信号は 100 fs 程度で減衰し、同時に 680 nm にクロロフィルの基底状態のブリーチに起因する負の信号、および 510-650 nm にベータカロテンの S_1 状態の吸収の信号が出現してくることがわかる。このことは、 β -カロテンの内部転換と同時に、 β -カロテンからクロロフィルへの超高速エネルギー移動が進行していることを示す。

図3は励起波長 490 nm (青) および 510 nm (緑) の PSII-CC の過渡吸収スペクトル (光励起後 150 fs) を示す。励起波長 510 nm の β -カロテンの基底状態のブリーチの極大波長は 496 nm であるのに対して、励起波長 490 nm の極大波長は 488 nm と短波長側に観測された。このことは、励起波長に依存して、異なる結合位置に存在する β -カロテンが選択励起されていることを示唆している。講演では、 β -カロテンの選択励起に依存した PSII-CC のエネルギー移動ダイナミクスに関して議論する。

【参考文献】

- [1] Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen, N. Kamiya, *Nature*, **473**, 55 (2011).
- [2] Y. Yoneda, T. Katayama, Y. Nagasawa, H. Miyasaka, Y. Umena, *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 11599 (2017).

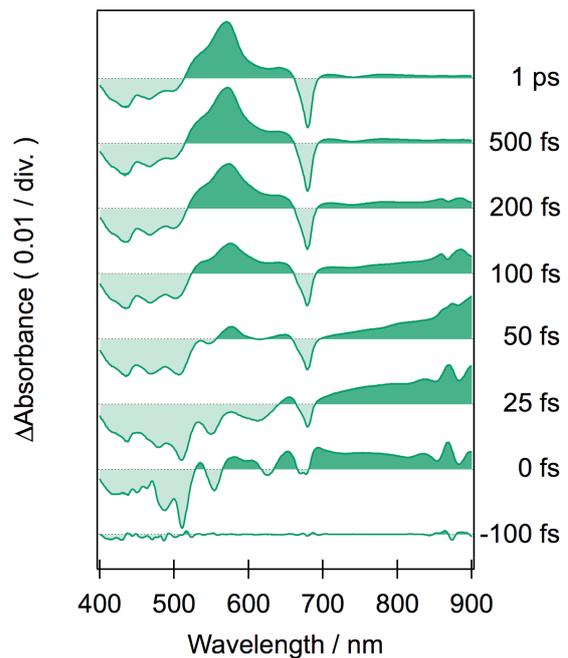


Fig. 2. Transient absorption spectra of PSII-CC excited at 510 nm (excitation pulse duration: 50 fs, excitation energy: 30 nJ).

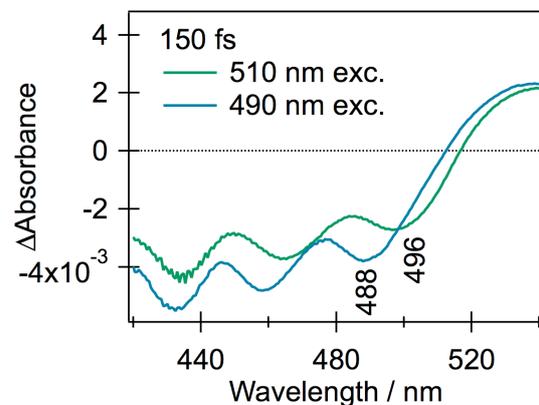


Fig. 3. Transient absorption spectra of PSII-CC excited at 510 nm (green) and 490 nm (blue).