

● 光化学系 II におけるβ-カロテン 励起の光エネルギー移動経路

公募 B 班 長澤 裕

光化学系 II (PSII)複合体の中には 35 個のクロロフィル *a* (Chl*a*)が含まれ、その Q_y 吸収帯は 670 nm 付近で重なり合い、分光学的に光合成初期過程を追跡することは困難である。井上晴夫先生のさきがけ「光エネルギーと物質変換」において、高強度のパルスレーザーで起こる励起子・励起子対消滅を用いて、PSII複合体の 2 量体中のエネルギー移動のタイムスケールを推定することに成功した。【文献 1】さらに、PSII 2 量体中では、励起光強度を強めても 1 つしかイオン対が発生しないことが判明し、複数の Chl*a* が励起されても励起子同士がエネルギー移動により対消滅を繰り返し、最終的に 1 つしか残らないことが示唆された。このことは、励起子が一度反応中心(RC)にトラップされて電荷分離(CS)した後も再結合して励起子に戻り、他の励起子と対消滅を起こす exciton/radical-pair-equilibrium (ERPE)モデルと呼ばれる極限に PSII の光合成初期過程に近いことを示している。

今回我々は、PSII 複合体中の光合成初期過程について、さらに詳細な情報を得るため、β-カロテン(Bcr)励起の実験を行った。【文献 2】先に述べたように、PSII 複合体中には 35 個の Chl*a* が含まれているが、Bcr は 11 個と数が少ない。さらに、通常の Bcr は 492 nm に吸収極大を有するが、507 nm に吸収極大を持つ Bcr651 と呼ばれる特異な Bcr が存在する。Bcr651 は蛋白質中の結合ポケットの中で、末端環が C=C 鎖の平面内に押し戻され、共役系が伸びることによって吸収が長波長シフトしているとされる。さらに、この Bcr651 は図 1 に示すように、RC の Chl*a* 付近に存在しているため、これ以外の Bcr を励起したときは異なる経路でエネルギー移動を示すことが予想される。そこで、波長 510 nm と 490 nm のフェムト秒パルスを用い、それぞれ Bcr651 とその他の Bcr を選択的に光励起し、時間分解過渡吸収スペクトル測定を行った。

その結果をグローバル解析し、得られた evolution associated difference spectra (EADS)を図 2 に示す。これらの EADS より、光励起された Bcr の S₂ 状態は時定数 74-85 fs で S₁ 状態へ内部転換すると同時に Chl*a* へのエネルギー移動も起こす。その後、360-430 fs で S₁ 状態において振動冷却が起こり、7.4-9.6 ps で Bcr は S₀ 状態へと内部転換する。なお、P680 からフェオフィチン(Phe)への CS は、図 2 の内包図の Phe⁻アニオンの吸収極大 455 nm の立上がりより、510 nm 励起では 9.6 ps 以下の時定数で起こることがわかる。2 段階目の Phe⁻から Q_A キノンへの CS は時定数 290-340 ps で起こり、>2 ns が最終的な CS 状態の寿命である。寿命

20 ps の EADS は、510 nm 励起(図 2a)の時は現われず、490 nm 励起のときのみ観測される。また、Phe⁻の 455 nm の吸収極大は、490 nm 励起(図 2b)のときでは 290 ps の EADS で初めて観測されるので、20 ps は周辺アンテナ系から RC へのエネルギー移動の時定数であることがわかる。この観測結果は、光合成初期過程の律速段階は、RC における CS ではなく、周辺アンテナからのエネルギー移動であると想定する transfer-to-the-trap limited (TTTL)モデルという極限に近い。文献 1 と 2 の結果は、一見矛盾しているようであるが、総合すると PSII 複合体中の光合成初期過程は、ERPE と TTTL の両極限モデルの中間にあり、周辺アンテナから RC までのエネルギー移動は若干時間がかかるが、一度 RC に到達して CS が起こっても、生成したイオン対は再結合して励起子に戻ることもできるという浅いトラップでもあることを示唆している。

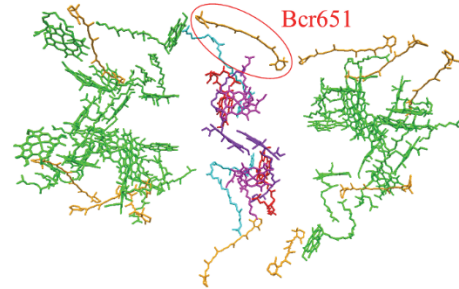


図 1. PSII複合体中の Chl*a* や Bcr の配置(3WU2)。

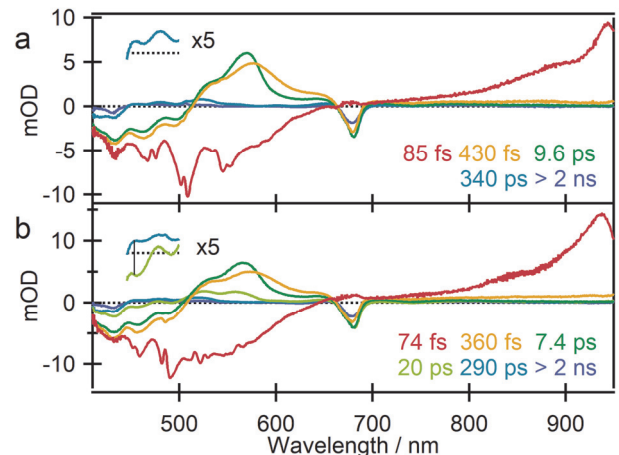


図 2. フェムト秒過渡吸収スペクトル測定から得られた EADS。(a) 510 nm と(b) 490 nm 励起。

【参考文献】

- 1) Y. Yoneda, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 11599 (2016).
- 2) Y. Yoneda, et al., *J. Phys. Chem. Lett.*, **10**, 3710 (2019).