



Title	Analysis of energy transfer and primary charge-separation process in heliobacterial reaction center with ultrafast spectroscopy
Author(s)	小島, 理沙
Citation	大阪大学, 2022, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/87836
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

論文内容の要旨

氏名(小島理沙)	
論文題名	Analysis of energy transfer and primary charge-separation process in heliobacterial reaction center with ultrafast spectroscopy (超高速分光法によるヘリオバクテリア反応中心のエネルギー移動および初期電荷分離過程の解析)
論文内容の要旨	
<p>光合成は地球上のほぼ全ての生命を支える最も重要な反応の一つである。光合成初期過程は光合成反応中心 (RC) と呼ばれる色素タンパク質複合体が担っており、色素によって吸収された光エネルギーは励起エネルギーとして色素間を移動しながらスペシャル・ペア（クロロフィル二量体）に到達し、電子を放出する電荷分離反応が生じる。RCは内部に結合している末端電子受容体の種類によって光化学系 I 型（タイプ1RC）と光化学系 II 型（タイプ2RC）に分類されている。</p> <p>ヘリオバクテリアは絶対嫌気性の光従属栄養細菌であり、緑色硫黄細菌やPSIと類似したタイプ1RCを持ち、主要な色素としてバクテリオクロロフィル (BChl <i>g</i>)を持つ。</p> <p>2017年にX線結晶構造解析により、好熱性ヘリオバクテリア <i>Heliobacterium modesticaldum</i> (<i>Hbt. modesticaldum</i>) のhRCの立体構造が報告され、RC内部の電子伝達成分や色素配置などが明らかになった (Gisriel et al, Science, 2017)。報告されたhRCの構造中には54個のBChl <i>g</i>、4個のBChl <i>g'</i>、2個の8¹-hydroxychlorophyll <i>a</i> (8¹OH-Chl-<i>a</i>_F)、2個の4, 4'-diaponeurosporeneが含まれている。電子移動経路上にはスペシャルペアのBChl <i>g'</i>二量体 (P800)、アクセサリー色素 (Acc: BChl <i>g</i>)、一次電子受容体 (A₀: 8¹OH-Chl-<i>a</i>_F)、末端電子受容体 (F_X: [4Fe-4S]クラスター) が順番に並んでいる。本研究はhRCの構造情報を基に、光誘起により生じるhRC内の励起エネルギー移動および初期電荷分離過程に関する構造的基盤の解明を目的とし、高純度に精製されたhRC標品を用いてフェムト秒ポンプ・プローブ分光測定を行った。</p> <p>まず、BChl <i>g</i>のQ_r帶の長波長側である810 nmの選択励起によりhRC内の励起エネルギー移動を観測した。励起光照射後0.2 ps以内に3つのBChl <i>g</i>集団 (B_{md}787, B_{md}800, B_{md}812) 間で、励起エネルギーの極めて速い再分配と平衡化が観測された。またグローバル解析により得られたDecay-associated difference spectra (DADS) では、時定数0.13 psでuphillとdownhillの両方のエネルギー移動の後、時定数20 psにおいて初期電荷分離状態が形成されることが分かった。また、同時定数において816 nmの減衰成分が新規に観測された。これは、報告されている理論計算結果に基づき、P800にエネルギーを渡す最長波長BChl <i>g</i> (red-BChl <i>g</i>)、あるいは、P800とアクセサリー色素 (Acc) の励起子カップリングに起因すると考えた。さらに、時定数20000 psの成分は非減衰成分を示し、この時間領域ではP800⁺A0⁻の電荷分離状態が保持されていることを意味する。しかしP800⁺に由来すると思われたピーク位置は、本来のP800⁺である798 nmよりも大きく短波長シフトしていた。これはAccとA0⁻の強いカップリングに起因すると解釈できるが、その妥当性については今後解明すべき課題である。</p> <p>次に、hRC内に対称に配置されたカロテノイドの一種4, 4'-diaponeurosporene (Car) の吸収波長である490 nmを励起光とし、低温 (140 K) でフェムト秒ポンプ・プローブ測定を行った。グローバル解析の結果、得られた時定数から、Carの第二励起状態 (S₂) および第一励起状態 (S₁) のそれぞれからアンテナBChl <i>g</i>への励起エネルギー移動が高効率で起こり、電荷分離形成に至ることが初めて明らかとなった。またこれに伴い、Carのphotochromic-band shiftも観測された。これはCar周辺に存在するBChl <i>g</i>が励起状態となることで、Car自身が影響を受けるシフト成分と解釈される。このシフト成分が観測された時間領域から、Car近傍にはB_{md}812とB_{md}787のBChl <i>g</i>集団が存在することが示唆された。</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

	氏名 (小島 理沙)	
論文審査担当者	主査 教授	栗栖 源嗣
	副査 教授	昆 隆英
	副査 准教授	田中 秀明
	副査 准教授	大岡 宏造

論文審査の結果の要旨

学位申請者は、光合成細菌ヘリオバクテリアのもつ反応中心内で起こる光誘起励起エネルギー移動および初期電荷分離過程の解明を目的とし、「ANALYSIS OF ENERGY TRANSFER AND PRIMARY CHARGE-SEPARATION PROCESS IN HELIOBACTERIAL REACTION CENTER WITH ULTRAFAST SPECTROSCOPY(超高速分光法によるヘリオバクテリア反応中心のエネルギー移動および初期電荷分離過程の解析)」と題する研究を行った。

光合成は地球上の生命活動を支える最も重要な反応の一つである。光合成初期過程は光合成反応中心（RC）と呼ばれる色素タンパク質複合体が担っており、色素によって吸収された光エネルギーは励起エネルギーとして色素間を移動しながらスペシャル・ペア（クロロフィル二量体）に到達し、電子を放出する電荷分離反応が生じる。RCは内部に結合している末端電子受容体の種類によって光化学系Ⅰ型（タイプ1RC）と光化学系Ⅱ型（タイプ2RC）に分類されている。ヘリオバクテリアは絶対嫌気性の光従属栄養細菌であり、緑色硫黄細菌やPSIと類似したタイプ1RCを持ち、主要な色素としてバクテリオクロロフィル（BChl）*g*を持つ。2017年にX線結晶構造解析により、好熱性ヘリオバクテリア *Helio bacterium modesticaldum* (*Hbt. modesticaldum*) のhRCの立体構造が報告され、RC内部の電子伝達成分や色素配置などが明らかになった（Gisriel et al, Science, 2017）。本論文では、申請者は高純度に精製されたhRC標品を準備し、フェムト秒ポンプ・プローブ分光法を用いることで光誘起により生じるhRC内の励起エネルギー移動および初期電荷分離形成過程をサブピコ秒からナノ秒の時間領域で詳細に追跡し、hRCの光エネルギー変換の初期過程に関する構造的基盤を明らかにした。申請者はまず、BChl *g*のQ_f帯の長波長側である810 nmを選択励起することにより、hRC内の励起エネルギー移動を追跡した。これにより、励起光照射から0.2 ps以内に3つのBChl *g*集団（B_{md}787, B_{md}800, B_{md}812）の間で励起子平衡状態を観測することに成功した。またグローバル解析により、時定数20 psで観測される初期電荷分離状態形成に伴い、波長816 nmにおいて減衰する新規な成分を見いだした。P800にエネルギーを渡す最長波長BChl *g*（red-BChl *g*），あるいはP800とアクセサリー色素（Acc）の励起子カップリングに起因する可能性がある一方で、[P800-Acc]上に励起子が非局在化した状態から電荷分離が生じる可能性もあるという新たな知見を示した。次に、hRC内に対称に配置されたカロテノイド4,4'-diaponeurosporene（Car）を低温140 Kの下で、490 nmで選択励起した。グローバル解析の結果、Carの第二励起状態（S₂）および第一励起状態（S₁）からアンテナBChl *g*への励起エネルギー移動が高効率で起こり、電荷分離形成に至ることを初めて明らかにした。さらにこれに伴い、Carのphotochromic-band shiftの観測にも成功している。この結果は、カロテノイドの近くに長波長吸収帯を構成するB_{md}812とB_{md}787のBChl *g*集団が存在し、P800にエネルギーを渡すアンテナ色素として機能していることを示した。

申請者は、*Hbt. modesticaldum*由来hRCにおけるBChl *g*やカロテノイドからの励起エネルギー移動機構と初期電荷分離形成過程について重要な知見を与えるに至った。本論文の研究内容は、始原型反応中心であるhRCの光エネルギー変換機構を理解する上で、大変意義のある成果である。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。