

論文内容要旨

氏 名	Ahmed Ibrahim Ali Mohamed	提出年	平成 27 年
学位論文の 題 目	Study on Ultrafast Energy-Transfer and Quenching Processes in Photosystem II at Low Temperatures (光化学系 II の極低温超高速エネルギー移動および消光過程の研究)		

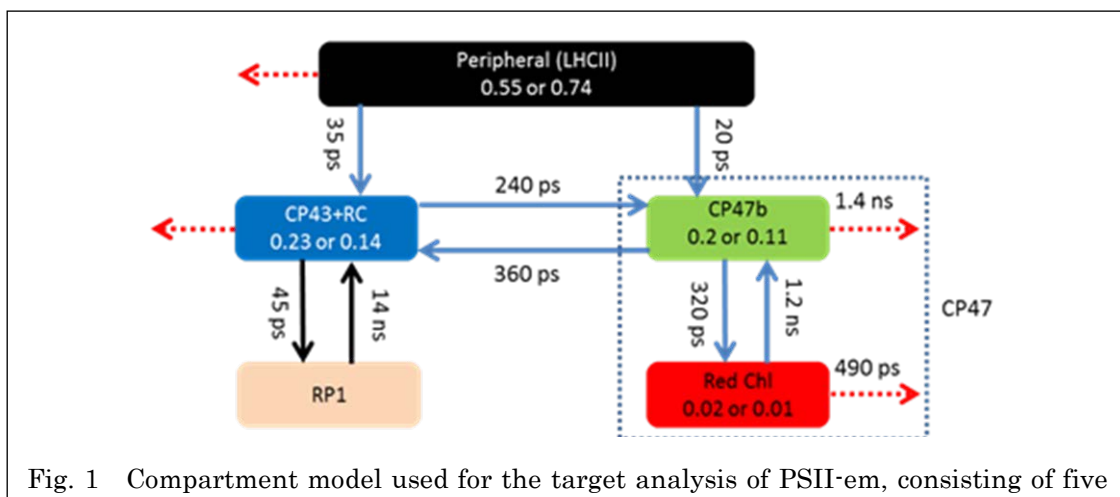
論文目次

- 1. Introduction
- 2. Fundamentals
- 3. Experimental Section
- 4. Results & Discussion
- 5. Conclusion
- 6. References

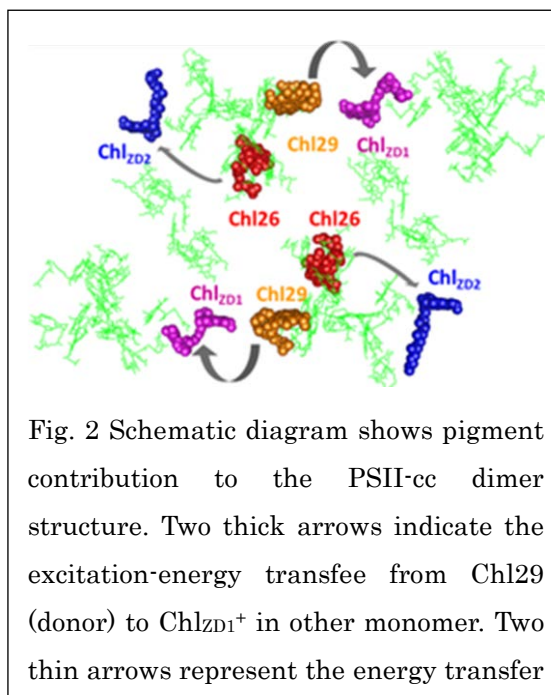
論文内容要旨

Introduction: A photosystem II- enriched membrane (PSII-em) consists of the PSII core complex (PSII-cc) which is surrounded by peripheral antenna complexes. PSII-cc has a dimer structure; each monomer consists of two core antenna (CP43 and CP47) and the reaction center (RC). The fluorescence quenching of the PSII complex upon addition of an oxidizing agent is still not clear [1]. Here, I will study the effect of an oxidizing agent on the fluorescence kinetics of a PSII-em, monomer (m), and dimer (d) structure of PSII-cc.

Experiment: Time-resolved fluorescence spectra of a PSII-em, (m)-PSII-cc, and (d)-PSII-cc have been measured at low temperature (77 K) based on the streak camera setup. The data of PSII-em were globally analyzed with a new compartment model, which has a minimum number of compartments and is consistent with the structure-based simulation of PSII-cc [2]. The reliability of the model was investigated by fitting the data of different experimental conditions.



Results and discussion: From the compartment analysis as shown in Fig. 1, the energy-transfer time constants from the peripheral antenna to CP47 and CP43 were estimated to be 20 and 35 ps, respectively. With an exponential time constant of 320 ps, the excitation energy was estimated to accumulate in the reddest chlorophyll (Red Chl), giving a 692 nm fluorescence peak. The excited state on the Red Chl was confirmed to be quenched upon addition of an oxidant, as reported previously. The calculations based on the Förster theory, as shown in Fig. 2, predicted that the excitation energy on Chl29 is quenched by $\text{Chl}_{\text{ZD1}}^+$, which is a redox active but not involved in the electron-transfer chain, located in the D1 subunit of RC, in the other monomer with an exponential time constant of 75 ps. On the other hand, the alternative interpretation assigning Chl26 as the Red Chl was not excluded. The excited Chl26 was predicted to be quenched by another redox active $\text{Chl}_{\text{ZD2}}^+$ in the D2 subunit of RC in the monomer unit with an exponential time constant of 88 ps. We found that the fluorescence decay of (d)-PSII-cc was drastically quenched upon addition of oxidant whereas, there was no change in the case of (m)-PSII-cc. From these results, we proposed that Chl29 and $\text{Chl}_{\text{ZD1}}^+$ are the main candidates in the fluorescence quenching pathway. This quenching pathway is consistent with our structure-based simulation of PSII-cc, which assigned Chl29 as the Red Chl. We can also conclude that the dimeric structure of the PSII complex plays an important role in the photoregulation processes.



References:

- [1] Schweitzer, R. H.; Melkozernov, A. N.; Blankenship, R. E.; Brudvig, G. W. *J. Phys. Chem. B* 1998, 102, 8320-8326.
- [2] Shibata, Y.; Nishi, S.; Kawakami, K.; Shen, J. R.; Renger, T. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 6903-6914.

論文審査の結果の要旨

Ahmed Ibrahim Ali Mohamed が提出した論文は、酸素発生型の光合成において二つ存在する光化学系のうち、水を酸化して酸素を発生する光化学系II (PS II) における光エネルギー吸収とその後のエネルギー移動について、ストリークカメラを用いて低温における時間分解蛍光測定を行い調べたものである。近年、PS II の複雑な立体構造がX線結晶回折実験により詳細に明らかにされ、PS II 内部でのエネルギー移動過程を構造情報に基づいて理解する機運が高まってきた。本論文ではまさに、このことを目指した。

時間分解蛍光測定から、複雑な構造を持つ PS II 内のエネルギー移動を明らかにするためには、さまざまなデータ解析手法に依存することとなる。特に、PS II 内部の多数の色素分子をいくつかのグループ (Compartment) に分割したモデルを立て、Compartment 間のエネルギー移動のレート方程式を数値的に解くことで観測データをフィッティングし、Compartment 間のエネルギー移動の速度定数および各 Compartment の蛍光スペクトルを求める解析法は有効な手法である。しかし、これまでの研究では、モデルが必ずしも既知の PS II の構造を反映したものではなかったため、構造情報を反映し、なおかつ実験データも適切に再現することのできるモデルの確立が望まれていた。本研究では、最新の数値計算の結果を考慮しながら、PS II の既知構造の情報を反映したモデルを構築し、そのモデルにより 430 nm と 460 nm の二つの異なる励起波長による実験結果を同時に再現できることを示し、モデルの有効性を示すことに成功している。また、過去に報告のあった酸化剤添加により PS II の蛍光寿命が著しく短くなるという現象に関して、同じモデルを適用し、適切に実験結果を再現することができることを示した。さらには、励起エネルギー移動の標準理論である Förster 理論を用いた理論解析から、酸化剤添加により引き起こされる蛍光の短寿命化の原因として、ChlZ と呼ばれる特別なクロロフィル分子が酸化されカチオンとなることで消光剤として働くようになることを確認した。さらには、ChlZ への励起エネルギー供与体となるクロロフィル分子の候補を提案するに至った。

これらの研究結果は、本人が自立して研究を行うのに必要な能力と学識を有することを示している。したがって、Ahmed Ibrahim Ali Mohamed 提出の論文は博士（理学）の学位論文として合格と認める。