

光合成系での光捕集過程を構造に立脚して理解する[‡]

東北大学 理学研究科 化学専攻
柴田 穰

1. はじめに

沈らの光化学系IIのX線結晶構造解析¹⁾は分解能1.9Åを実現し、まさに分子レベルの反応機構の解明につながると期待される。では、アンテナ色素系での光捕集過程を詳細な構造情報に立脚して理解出来るか、というところ簡単ではない。それは、一つのタンパク質複合体に数10個結合する各色素分子の吸収波長をいちいち決定する、という難題があるからである。構造が分かっても、色素の吸収波長は分からないのである。フェルスター機構によるエネルギー移動では、短波長の色素から長波長の色素へのエネルギー移動がその逆よりも効率が低い。そのため、光合成系での光捕集に理想的なのは、電荷分離を起こすPrimary Donorを中心としてそこから離れるにつれて吸収波長が短くなるような色素の配置であるはずだ。いわゆるロート型のエネルギー配置である。このような理想的な配置は実際の光合成系で実現されているのか？実際に非常に高い効率で光捕集が行われていることは、理想的配置が実現されている間接的な証拠にも思える。しかし、光化学系Iでは、Primary Donorよりも長波長に吸収ピークを持つ長波長クロロフィル(Chl)があることが古くからよく知られており、ロート型のエネルギー配置にはなっていない²⁾。光化学系IIでは、光化学系Iほど顕著に長波長シフトしたChlは存在しないが、それでも極低温での蛍光スペクトルの測定から同様に Primary Donor よりも若干長波長にシフトした色素があることが分かっている³⁾。これらの長波長Chlは、効率的な光捕集に対して建設的な寄与はないように思われる。では、長波長Chlにはいったいどのような生理的な機能があるのか？この問への明確な答は未だ得られていないが、筆者らは光エネルギーの利用効率を調節する非光化学消光(NPQ)との関連があるとの仮説のもと、研究を進

めてきた。この仮説を検証するには、結晶構造中のどのChl分子がそれらに対応するかを知ることは重要である。こうして結局、各Chl分子の吸収波長をなんとかして知らねばならない、という冒頭に述べた課題に行きつく。以上のような問題意識を持った研究について、筆者らの最近の研究および関連するグループの研究について、以下に解説する。

2. 光化学系Iの長波長クロロフィルを経由する光捕集経路

図1に *Thermosynechococcus elongatus* 由来光化学系Iの5 Kでの吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルを示す。青線で示す吸収スペクトルには、680 nm付近のメインバンドに加えて、red-most Chl (以下、Red Chl) と呼ばれる極端に長波長シフトしたクロロフィルの吸収バンドが長波長側の裾部分、700~730 nmの領域に見られる。吸収スペクトルの面積比から、光化学系Iに結合するChlのうち約一割はRed Chlが占めていると見積もられている⁴⁻⁶⁾。P700あたり96個のクロロフィルが結合しているため、そのうち7~11個程度がRed

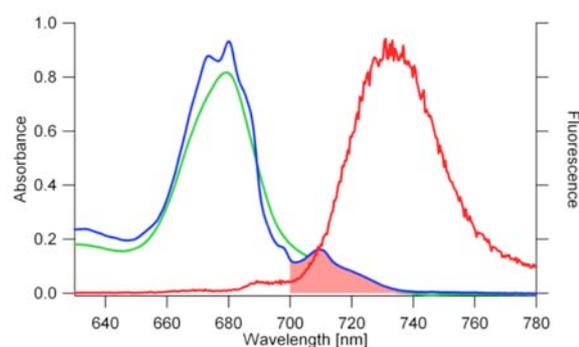


図1 *T. elongatus*由来の光化学系Iの吸収スペクトル(青線: 5 K、緑線: 室温)。5 Kの吸収スペクトルには、Red Chlの寄与部分を赤く塗りつぶして強調している。

[‡] 解説特集「光合成の光エネルギー変換メカニズム —物理学的手法によるアプローチ—」

* 連絡先 E-mail: shibata@m.tohoku.ac.jp

Chlを構成していると考えられている。Red Chlの蛍光波長は720-750 nm程度である。吸収スペクトルの強度は色素の数に比例するが、蛍光スペクトルの強度は長波長の色素からの寄与がボルツマン分布に比例して大きくなる。低温になればこの傾向は強められるため、100 K以下の極低温では光化学系Iの蛍光スペクトルはほとんどRed Chlからの寄与に占められる。

Red ChlはPS Iでの非光化学消光に関係があるだろう、という推論はいくつか報告されているが⁷⁾、未だに明快な答は得られていない。96個のChlのうち、どれがRed Chlであるかが分からない、という状況が明快な答を得ることを難しくしている。筆者は、Red ChlはPrimary Donorの近くにあるのか、遠くにあるのか、という疑問に答えることが重要であると考えた。もし前者が正解でRed ChlがPrimary Donorの近傍に位置すれば、多くのアンテナChlからの励起エネルギーが最初にRed Chlに渡りその後Primary Donorへと至る、という経路が最も高い頻度で実現されることになる。Red Chl経由の光捕集が主要な経路であ

るなら、Red Chlが非光化学消光に関与する、という説にも説得力を与えるだろう。一方後者のようにRed ChlがPrimary Donorから離れた場所に位置するなら、Red Chlをいったん経由する光捕集の経路は主要な経路にはならないため、Red Chlが非光化学消光に寄与するとしてもその効率は高くならない。

Red Chl経由の光捕集が主要経路となっているのか、との問いに答えるため、筆者らは世界で初めて15 Kという極低温においてフェムト秒時間分解蛍光測定を行った²⁾。この研究で着目するのは、励起後どれくらいの時間を経てRed Chlからの蛍光が見えてくるのか、であった。従来のピコ秒の時間分解蛍光測定では、励起後10~30 ps後にRed Chlからの蛍光が観測される、と報告されていた⁸⁾。この速度は、光合成タンパク質内部での光捕集過程の中ではそれほど高速なものではない。本当にRed Chlへのエネルギー移動に10~30 psかかるのであれば、Red Chlへのエネルギー移動は主要な光捕集経路ではなく、ほとんどの励起エネルギーは直接Primary Donorへ運ばれ残りの一部がRed Chlへ運ばれる、ということになる。

我々のフェムト秒時間分解測定の結果を、図2に示す。それまでのピコ秒の時間分解能の測定結果からの予想に反して、Red Chlからの蛍光が見られる740 nm付近の蛍光は、1 ps以下の極めて速い段階で立ち上がっているのが分かる。Red Chlからの蛍光の減衰も非常に高速で、減衰の時定数は約6 psであった。このような超高速のRed Chl蛍光の立ち上がりと減衰は全く予想していなかったもので、現時点でも完全にその理由は分かっている。この結果は、Red Chlへ非常に高効率に光エネルギーが集まってくることを明確に示しており、Red Chl経由の光捕集が主要経路であることの証拠となっている。なお、励起光強度が強い場合に超高速の消光を引き起こすSinglet-Singlet Annihilationという現象が知られるが、蛍光減衰速度に励起光強度依存性がないことからSinglet-Singlet AnnihilationがRed Chl蛍光の超高速減衰に寄与していないことは確認している。以上の結果は、従来のピコ秒の時間分解測定の結果と矛盾している訳ではなく、我々の観測でも30 ps程度のRed Chl蛍光の立ち上がりの成分も同時に見えている。すなわち、高い時間分解能の測定を行ったことで、これまで見えていなかった速い過程が見えてきたということである。

以上の我々の観測結果をまとめて模式的に表した

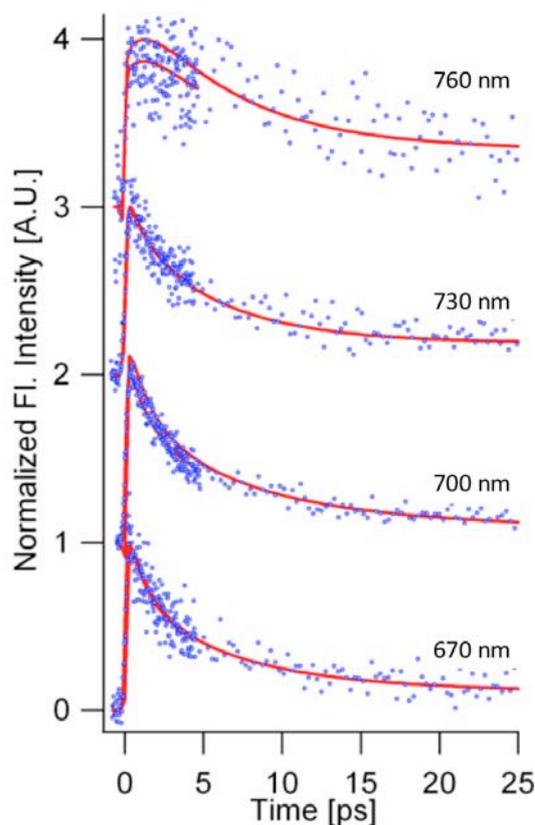


図2 *T. elongatus*由来の光化学系Iの15 Kでの蛍光減衰。青丸が実験データで、赤い実線は複数の指数関数の和によるフィッティングである。

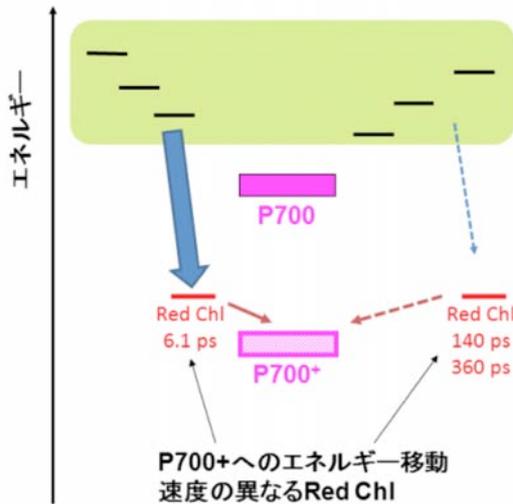


図3 光化学系Iのアンテナ色素のエネルギー配置の模式図。

3種類のRed Chlがあり、そのうちの一つは6.1 psという超高速でP700+へ励起エネルギーを渡す。このRed Chlを経由するのが主要な光捕集経路と考えられる。

のが、図3である。上でも述べたが、光化学系Iに結合する96個のChlのうちRed Chlを構成するのは7~10個である。Red Chlの長波長シフトは、色素同士が近接しているため強く励起子相互作用している結果であると考えられている。つまり、一つのRed Chlは少なくとも2つの接近したChlのペアで構成されると考えられている。一つのRed Chl当たりChlが2個であると考えれば、光化学系IにはRed Chlが3~5個存在することになる。我々の観測からは、蛍光減衰時間の異なる3種類のRed Chlが確認された。それぞれ、蛍光減衰時間が6.1 ps、140 ps、360 psである。このうち6.1 psの蛍光減衰時間を持つRed Chlは、我々のフェムト秒測定で初めて明らかにあったものである。我々の実験条件では、Red Chlの蛍光減衰はスペシャルペアP700のカチオンP700+へのエネルギー移動で起こっている。つまり、測定されたRed Chlの蛍光減衰速度は、P700との距離の指標となる。したがって、6.1 psの超高速で減衰するRed Chlはスペシャルペアに極めて近い位置に存在することになる。最初に挙げた問い、Red ChlはPrimary Donorに近いのか、遠いのか?であるが、いくつかあるRed Chlのうちの一つはPrimary Donorの極めて近くに存在することが明らかとなった。このことは、アンテナ色素で集められる励起エネルギーの大部分はいったんこのRed Chlに集められ、その後P700へと渡っている、というこ

とを示唆している。他の二つのRed Chlを経由する光捕集経路は主要な経路ではなく、P700からは離れて存在していると考えられる。

3. 光化学系IIの長波長クロロフィル

光化学系IIにも、系Iほど顕著ではないがRed Chlと呼べる色素が存在する³⁾。図4に *T. vulcanus* 由来光化学系IIの蛍光スペクトルの温度依存性を示す。77 Kで685 nmと695 nm付近に二つの蛍光のピークが見られるが、これはどちらもPrimary Donorよりも長波長のアンテナChlからの蛍光である。さらに温度を下げると、685 nm付近の蛍光のピークが強くなりメインバンドとなる。光化学系Iの場合には、77 K以下の温度で蛍光ピークがシフトすることなく、図4に見られる短波長シフトは系IIの特徴である。低温で長波長のChlからの蛍光が強くなるのは、低温でのボルツマン分布に従う結果であると上で述べた。しかし、温度降下とともに蛍光波長が長波長シフトしたあと、更なる温度降下により再び短波長シフトするのは一見奇妙である。

図4に見られるような光化学系IIの蛍光スペクトルの温度依存性は、図5に示したスキームのように吸収ピークが若干異なる2種類の長波長Chl、Chl695とChl685の存在を仮定することで定性的に説明できる。どちらの長波長Chlでも、低温になるとエネルギーギャップを超えるための熱揺らぎが抑えられることによりPrimary Donorへのエネルギー移動が起こらなくなり、蛍光が強くなるようになる。より長波長にシフトしたChl695からPrimary Donorへのエネルギー移動がまず77 Kで抑制されて蛍光が強くなり、さらなる温度降下によりChl685からPrimary Donor

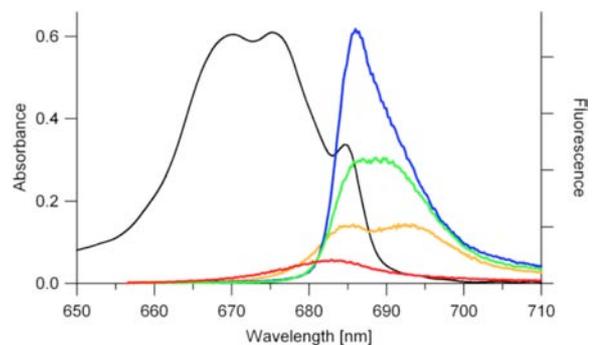


図4 *T. elongatus*由来の光化学系IIの吸収スペクトル(クロ実線: 5 K)と蛍光スペクトル(赤: 180 K、オレンジ: 77 K、青: 5 K)。

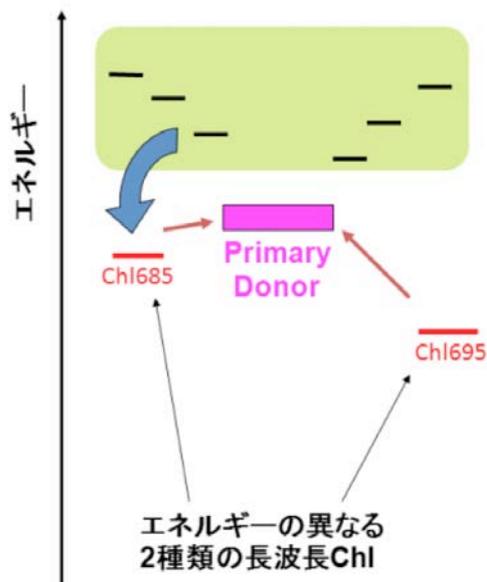


図5 光化学系IIのアンテナ色素のエネルギー配置の模式図。

2種類の長波長Chl、Chl685とChl695がある。Chl685を経由するのが主要な光補修経路と考えられる。

へのエネルギー移動も抑制されて685 nmの蛍光が強くなる。ここで、光捕集の主要な経路はChl685を経由するものでなければならない。もし光捕集の主要経路がChl695を経由するものであれば、77 Kよりも低温でも励起エネルギーはChl685より励起エネルギーの低いChl695に集まることになり、685 nmの蛍光が強くなることが説明できない。

4. 仮説：長波長Chlは励起エネルギー調節弁として働く

冒頭にも述べたが、Primary Donorよりも長波長の色素の存在は効率的な光捕集に建設的な寄与はないと考えられる。ではいったいなぜ存在するのか。筆者の考えは、励起エネルギーの調節弁として働いているのではないか、というものである。以下、推論の域を超えないことを承知の上で、上記の仮説について議論する。

室温であっても、励起エネルギーの低い長波長Chlには相対的に励起エネルギーが集中することになる。そこで、強光や乾燥などのストレス下で光化学反応を止めたい時に、長波長Chlの近傍に励起エネルギーを消光する分子を過渡的に生成することが出来れば、長波長Chlがない場合と比較してはるかに効率のよい光化学系全体の励起エネルギー消光が実現できることになる。過渡的な消光分子として有力なの

は、クロロフィルのカチオンである。Chl⁺は800 nmに幅の広い吸収スペクトルを持ち、長波長Chlからのエネルギーアクセプターとなり得る。いったんChl⁺へ渡った励起エネルギーは、速やかに熱エネルギーとして緩和するため効率的な消光分子として働くであろう。カロテノイドのカチオンも900 nmに吸収ピークを持つことが知られ、Chlカチオンと同様に過渡的な消光分子として働く可能性がある。

実際、光化学系IIではChlZと呼ばれるChl分子やカロテノイドがカチオンとなることが知られている⁹⁾。このようなカチオンが蓄積した状態で、蛍光減衰が速くなっているとの報告もあり、実際に過渡的に生成されるカチオン分子が消光分子として働くことも示されている¹⁰⁾。光化学系Iでは、P700のカチオンが同様に消光分子として働く可能性がある。ストレス下でP700への電子の供給が止まってP700⁺が蓄積した時に、速やかに励起エネルギーを消光することができる。P700⁺の蓄積で、高効率に消光が起こることは筆者らの研究で示されていることである。

以上のような仮説を検証するには、長波長Chlが結晶構造に見られるChlのどれに対応するのかを明らかにすることが重要である。光化学系IIでChlZカチオンが消光分子となるとして、本当に長波長ChlがChlZの近くに位置することが示されれば、より説得力のあるモデルとなるだろう。以下の最終節では、結晶構造中の全Chl分子の吸収波長を決定することを目指した最近の研究について概説する。

5. 各Chlの吸収波長決定への試み

これまで、各クロロフィル分子の吸収波長決定は長らく解くことの難しい問題であった。タンパク質中に結合する色素の吸収スペクトルのピーク位置は、一般に真空中に浮いている色素の吸収波長とずれている。これは、色素の周りのタンパク質アミノ酸残基との相互作用のためである。タンパク質内部の環境下での光吸収エネルギーのことは、“その場所での”という意味でon-site energyという用語で呼ばれている。ここでは以下、サイトエネルギーという。以上のことを式で表すと、

$$\omega_{\text{Site}} = \omega_{\text{vacuum}} + \Delta\omega_{\text{protein}}$$

となる。ここで、 ω_{Site} 、 ω_{vacuum} 、 $\Delta\omega_{\text{protein}}$ はそれぞれサイトエネルギー、真空中での励起状態のエネルギー、タンパク質の寄与によるシフト、である。タ

ンパク質の構造が原子レベルで決定されても、サイトエネルギーを決定するにはアミノ酸残基の影響を正しく考慮した量子化学的手法により励起状態エネルギーを解かなければならない。これは現時点でも非常に困難な問題であり、したがってサイトエネルギーを構造情報だけから予想するのは現実的にはかなり困難である。

光合成タンパク質のように、一つのタンパク質分子の中に多くの色素分子が密集しているような場合、さらに色素分子間の励起子相互作用の効果を考慮しなければ見かけの吸収波長を説明できない。例えば、紅色光合成細菌の反応中心 (RC) の吸収スペクトルにはよく知られるように近赤外領域に3つのバンドがある。860 nm、800 nm、780 nmにピークを持つものはそれぞれ、スペシャルペア、アクセサリール BChl、Bpheoが“主に寄与する”バンドであると帰属されている。スペシャルペアは近接する2分子のBChlで構成され、2分子の間には励起子相互作用と呼ばれる電気的な相互作用が強く働く。サイトエネルギーの定義は、“励起子相互作用がない場合のタンパク質の影響による吸収波長”であり、見かけの吸収スペクトルのピークとは若干異なる。実際の吸収スペクトルのピークエネルギーは、形式的には以下の式で表される。

$$\omega_{Abs} = \omega_{Site} + \Delta\omega_{\text{励起子相互作用}}$$

すなわち、光合成タンパク質の吸収スペクトルのピークエネルギーは、真空中の色素のもの (ω_{vacuum}) からタンパク質との相互作用 ($\Delta\omega_{Protein}$) によりシフトし、さらに色素分子間の励起子相互作用によりシフトする。紅色細菌RCにおけるスペシャルペアは、最も強く励起子相互作用する色素ペアであり、そのために最も長波長へシフトした吸収メインピーク位置を示すのである。

PS II の反応中心と呼ばれる標品は、バクテリオクロロフィルとクロロフィルの違いはあるにしても非常に紅色細菌の反応中心に似た色素の組成となっている。色素の配置だけに着目すれば、構造もよく似ている。しかし、Primary Donor がどの色素であるか、という基本的なことも最近まで PS II ではよく分っていなかった。これは、PS II では各色素の吸収バンドはほぼ同じ波長で重なっており、3つの吸収バンドに分かれる紅色細菌の RC の場合ほど簡単に各色素分子の吸収波長の帰属が出来なかったからである。

2005年から2006年にかけて相次いで、PS II の Primary Donor がアクセサリール Chl であることを示す報告が、実験サイド^{11,12)}および理論サイド¹³⁾の両方から出された。Grootらは、フェムト秒の時間分解赤外吸収測定により、Holzwarthらは 540 nm のフェオフィチン Qx に由来する小さな吸収バンドの精密測定により、どちらもフェオフィチンのアニオンが 1 ps 以内の短時間に生成することを示し、そのことからアクセサリール Chl が Primary Donor であるとした。一方 Raszewskiらは、極低温での吸収スペクトル、光誘起電荷分離による差スペクトル、電荷再結合後の三重項状態との差スペクトル、直線偏光異方性 (LD) スペクトルを全て矛盾なく再現できるようなサイトエネルギーの組合せを数値的に求めるようにして、8つの色素全てのサイトエネルギーを決定した。その結果、やはりアクセサリール Chl が Primary Donor であるという結論に達している。

以上の成果により、PS II の光反応初期過程の理解は大きく進んだ。Raszewskiらの理論的な研究では、Primary Donor 以外の反応中心標品に含まれる8つの色素全てについてサイトエネルギーの決定がなされた。しかし、PS II コア複合体に含まれる37個の色素分子のうち、反応中心以外のサブユニットに結合する光捕集を担う多数のChlのサイトエネルギーはこの時点では解明されていなかった。前節までに述べた“長波長Chlが光捕集の調節弁である”という仮説の検証のためには、反応中心を取り囲む CP43、CP47 というアンテナサブユニットに結合するChlのサイトエネルギーの決定が必要である。こうした中、Raszewskiらは2008年に PS II コア複合体に含まれる37個の全色素のサイトエネルギーを決定した、と報告した¹⁴⁾。彼らはそれまでに、緑色硫黄細菌のアンテナタンパク質であるFMOについて、結合する8つのBChlのサイトエネルギーを決定するという研究を行っていた¹⁵⁾が、その研究でのノウハウをPS IIのアンテナタンパク質に結合するChlのサイトエネルギー決定にも応用している。PS IIのコアアンテナ、CP43、CP47については、単離された標品でのいろいろな温度での吸収、蛍光スペクトル、CDスペクトルやLDスペクトルが報告されている。Raszewskiらは、これらの複数の光学スペクトルが全て矛盾なく再現できるようなサイトエネルギーの組合せを遺伝的アルゴリズムと呼ばれる手法により決定した。遺伝的アルゴリズムとは、まず各Chlの

サイトエネルギーにランダムに選んだ10種類程度の組合せを割り当て、それぞれの組合せについて光学スペクトルを計算する。その中で実験結果に近い上位3つの組合せを選び、そこからさらにランダムに微小変化を加えたものを再度10種程度割り当て、それぞれについて光学スペクトルの計算をして実験結果と比較する。このようなサイクルを繰り返して、最終的に実験結果に合うサイトエネルギーを得る。

彼らの論文を最初に読んだ時筆者は、遺伝的アルゴリズムという任意性の残る手法を使っているにも関わらず、決定されたCP43、CP47のサイトエネルギーが実験データを非常にうまく再現しているのに驚いた。CP43、CP47の吸収、蛍光スペクトルだけでなくLDやCDスペクトルも広い温度範囲で実験と合っている。彼らの決定したサイトエネルギーが正しいとすると、図5に示した二つの長波長 Chl、Chl695 は CP47に結合する29番のChl (LoIIらの命名¹⁶⁾) に対応することとなる。Chl29の近くにはカロテノイドが位置し、また光化学系IIのダイマー内ではChlZとの距離も近くにある。前節に説明した仮説に矛盾しない結果であると言える。

以上のように決定されたCP43、CP47に結合するChlのサイトエネルギーであるが、これらは吸収やCDなどの定常的な光学スペクトルを再現できただけにすぎず、必ずしもその信頼性が高い訳ではない。そこで、決定されたサイトエネルギーで蛍光スペクトルの時間変化をシミュレーションし、それが実験と合っているかを検証することは決定されたサイトエネルギーの信頼性を評価する上で非常に重要となる。時間分解蛍光スペクトルのシミュレーション結果の詳細については、現在筆者が執筆中の論文に譲るが、概ねよい一致を示しているとだけここでは述べておく。

さて、光化学系IのChlのサイトエネルギーであるが、その決定には未だ大きな研究の進展はない。光化学系IIの場合と同様に遺伝的アルゴリズムを用いたサイトエネルギーの決定の報告はあるが¹⁷⁾、96個もの多数のChlを結合しているため信頼性の高い結果は期待できない。Red Chl の同定も、これまで多くの Red Chl 候補の報告はあるがどれも決定的とは言えない。これまでに報告された Red Chl の候補の多くは、強い励起子相互作用による大きな長波長シフトが期待されるChlの2量体や3量体であり、ほとんどは理論的な

計算結果に基づいている。筆者らは、フェムト秒の時間分解蛍光測定の結果から Red Chl の候補を提案している。当然、自分の提案する候補が実験結果に基づいているので最も信頼性が高いと考えているが、まだまだ断言できる状況ではない。Chl周囲のタンパク質環境を適切に考慮した量子化学計算により、励起状態のエネルギーが精度高く計算できるようになれば、もっと信頼性の高い光化学系Iのサイトエネルギー決定に至るかもしれない。

謝辞

名古屋大学理学研究科物質理学専攻 野口巧教授には、本誌へ出版する機会を与えていただきました。岡山大学自然科学研究科の沈建仁教授、大阪市立大学複合先端研究機構 川上恵典博士には、光化学系II標品を提供いただきました。その他、名古屋大学理学研究科光生体エネルギー研究室に在籍された方々の努力があり、本研究成果を挙げることができました。これらの方々に対して、ここに感謝の意を表します。

Received November 10, 2011, Accepted November 11, 2011, Published December 31, 2011

参考文献

1. Umena, Y., Kawakami, K., Shen, J. R., Kamiya, N. (2011) Crystal structure of oxygen-evolving photosystem II at a resolution of 1.9Å. *Nature* 473, 55-61.
2. Shibata, Y.; Yamagishi, A.; Kawamoto, S.; Noji, T.; Itoh, S. (2010) Kinetically Distinct Three Red Chlorophylls in Photosystem I of *Thermosynechococcus elongatus* Revealed by Femtosecond Time-Resolved Fluorescence Spectroscopy at 15 K. *J. Phys. Chem. B* 114, 2954-2963.
3. Komura, M.; Shibata, Y.; Itoh, S. (2006) A new fluorescence band F689 in photosystem II revealed by picosecond analysis at 4–77 K: Function of two terminal energy sinks F689 and F695 in PS II. *Biochim. Biophys. Acta* 1757, 1657-1668.
4. Pålsson, L. O.; Dekker, J. P.; Schlodder, E.; Monshouwer, R.; van Grondelle, R. (1996) Polarized site-selective fluorescence spectroscopy of the long-wavelength emitting chlorophylls in isolated Photosystem I particles of *Synechococcus elongatus*. *Photosyn. Res.* 48, 239-246.

5. Rätsep, M.; Johnson, T. W.; Chitnis, P. R.; Small, G. J. (2000) The Red-Absorbing Chlorophyll a Antenna States of Photosystem I: A Hole-Burning Study of *Synechocystis* sp. PCC 6803 and Its Mutants. *J. Phys. Chem. B* 104, 836-847.
6. Zazubovich, V.; Matsuzaki, S.; Johnson, T. W.; Hayes, J. M.; Chitnis, P. R.; Small, G. J. (2002) Red antenna states of photosystem I from cyanobacterium *Synechococcus elongatus*: a spectral hole burning study. *Chem. Phys.* 275, 47-59.
7. Karapetyan, N. (2008) Protective dissipation of excess absorbed energy by photosynthetic apparatus of cyanobacteria: role of antenna terminal emitters. *Photosynth. Res.* 97, 195-204.
8. Byrdin, M.; Rimke, I.; Schlodder, E.; Stehlik, D.; Roelofs, T. A. (2000) Decay Kinetics and Quantum Yields of Fluorescence in Photosystem I from *Synechococcus elongatus* with P700 in the Reduced and Oxidized State: Are the Kinetics of Excited State Decay Trap-Limited or Transfer-Limited? *Biophys. J.* 79, 992-1007.
9. Kitajima, Y.; Noguchi, T. (2006) Photooxidation Pathway of Chlorophyll Z in Photosystem II as Studied by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Biochemistry* 45, 1938-1945.
10. Schweitzer RH, Melkozernov AN, Blankenship RE, Brudvig GW (1998) Time-resolved fluorescence measurements of photosystem-II: The effect of quenching by oxidized chlorophyll Z. *J Phys Chem B* 102, 8320-8326.
11. Groot, M. L., Pawlowicz, N. P., van Wilderen, L. J. G. W., Breton, J., van Stokkum, I. H. M., and van Grondelle, R. (2005) Initial electron donor and acceptor in isolated Photosystem II reaction centers identified with femtosecond mid-IR spectroscopy. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 102, 13087-13092.
12. Holzwarth, A. R., Müller, M. G., Reus, M., Nowaczyk, M., Sander, J., and Rögner, M. (2006) Kinetics and mechanism of electron transfer in intact photosystem II and in the isolated reaction center: Pheophytin is the primary electron acceptor. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 103, 6895-6900.
13. Raszewski, G., Saenger, W., and Renger, T. (2005) Theory of Optical Spectra of Photosystem II Reaction Centers: Location of the Triplet State and the Identity of the Primary Electron Donor. *Biophys. J.* 88, 986-998.
14. Raszewski, G., and Renger, T. (2008) Light Harvesting in Photosystem II Core Complexes Is Limited by the Transfer to the Trap: Can the Core Complex Turn into a Photoprotective Mode? *J. Am. Chem. Soc.* 130, 4431-4446.
15. Adolphs, J., and Renger, T. (2006) How proteins trigger excitation energy transfer in the FMO complex of green sulfur bacteria. *Biophys. J.* 91, 2778-2797.
16. Loll, B., Kern, J., Saenger, W., Zouni, A., and Biesiadka, J. (2005) Towards complete cofactor arrangement in the 3.0 Å resolution structure of photosystem II. *Nature* 438, 1040-1044.
17. Brüggemann, B., Sznee, K., Novoderezhkin, V., van Grondelle, R., and May, V. (2004) Modeling exciton dynamics in the photosynthetic antenna PS1. *J Phys Chem B* 108,13536-13546.

Toward Structure-Based Understanding of Light-Harvesting Dynamics in Photosynthesis Antenna Apparatuses

Yutaka Shibata*

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University