光合成アンテナ系での励起エネルギー転移過程と転移機構 —フェムト秒, ピコ秒領域時間分解蛍光スペクトル法による解析—

三室 守, 秋本 誠志*, 山崎 巖*

京都大学大学院 地球環境学術地球親和技術学部, 京都大学大学院 人間・環境学研究科
(〒606-8501 京都市左京区吉田二本松町)

* 北海道大学大学院 工学研究科分子化学専攻 (〒060-8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目)

Excitation Energy Transfer Processes and Mechanisms in Photosynthetic Antenna System “Analyses by Femtosecond and Picosecond Time-Resolved Fluorescence Spectroscopy”

Mamoru MIMURO, Seiji AKIMOTO*, and Iwao YAMAZAKI*

Department of Technology and Ecology, Hall of Global Environmental Research, Kyoto University,
Yoshida-Nihonmatsu-cho, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501

* Department of Molecular Chemistry, Graduate School of Engineering, Hokkaido University,
N13W8, Kita-ku, Sapporo, Hokkaido 060-8628

(Received September 9, 2002)

Excitation energy transfer pathways and mechanisms in the antenna systems of oxygenic photosynthetic organisms were discussed from the viewpoint of methodology of analyses. Time-resolved fluorescence spectroscopy in the picosecond and femtosecond time range and its analytical method were applied to intact cells of cyanobacteria and one species of cryptophyceae, furthermore, a unique phycobiliproteins of cyanobacteria, APC-B. Finally, the most abundant antenna complex of higher plants, that is, light-harvesting complex II (LHC II) was described in detail on the molecular arrangement of chlorophyll molecules and energy transfer pathways among those molecules.

Key Words: Excitation energy transfer, Photosynthesis, Antenna system, Chlorophyll

1. はじめに

光合成は地球上での最大の化学反応であり, それによってほぼ総ての地球上の生命を賄う基礎となる物質, 糖(炭素類)や酸素が供給される。歴史的には, 石炭紀に蓄積された光合成産物が化石燃料として現在も使用されており, 光合成は現在の地球上の生産体制を支えている反応といえることができる。また, 二酸化炭素の蓄積による地球温暖化に対して, 森林や海洋(植物プランクトン)での二酸化炭素の吸収による抑制効果, 砂漠化した土地の緑化推進による二酸化炭素の吸収など, 現在の地球環境の改善にも重要な役割を持つ反応である。こうした点を考慮すると, 光合成の反応機構を知ることは今日的な課題であることが理解できる。

光合成生物には, 酸素を発生する光合成反応を行う酸素発生型光合成生物と, 酸素を出さない光合成を行う酸素非発生型光合成生物(例えば紅色光合成細菌, 緑色光合成細菌など)があるが¹⁾, 以下には酸素発生型光合成生物について話を進める。

光合成反応系は多くの素過程から構成される複雑な反

応系である。単純化のために, 歴史的には, 光が直接関与する明反応と光が関与しない暗反応という区別がされてきた。

明反応は,

①色素による光の吸収($10^{-18} \sim 10^{-15}$ sec)

②アンテナ色素間での励起エネルギー転移($10^{-14} \sim 10^{-9}$ sec)

③反応中心による励起エネルギーのトラップと電荷分離(光電変換)($10^{-12} \sim 10^{-9}$ sec)

と表すことができる。ここで, A はアンテナ色素分子, $*$ は励起状態, P, I はそれぞれ反応中心での電子供与体, 電子受容体を示す。

明反応においては, 光化学反応中心 (Reaction Center, RC) とアンテナという2種類の機能素子が中心的な働きを

Fig. 1 A schematic model of electron transfer components and antenna components in oxygenic photosynthetic systems. Three complexes out of four complexes in thylakoid membranes are shown.

Mn; manganese cluster. P680; the primary electron donor of PS II, Pheo; the primary electron acceptor of PS II, Q; quinone, *f*; cytochrome *f*, PC; plastocyanin, P700; the primary electron donor of PS I, Chl; the primary electron acceptor of PS I, *F_X*, *F_A*, *F_B*; Fe-S center, Fd; ferredoxin and FNR; ferredoxin-NADP reductase.

示す。反応中心は光誘起電子移動(電荷分離)を行う素子、アンテナは反応中心に励起エネルギーを供給する素子である。いずれの素子もタンパク質と複数の色素との複合体である。反応中心とアンテナの関係はFig. 1に表わされる。酸素発生型光合成生物には2種類の反応中心が存在する。水の分解に関与する反応中心を光化学系(Photosystem, PS) II反応中心(PS II RC)、還元力の生成に関与する反応中心を光化学系I反応中心(PS I RC)と呼ぶ(Fig. 1)。

反応中心には必ずアンテナ系が機能的に結合する²⁾。アンテナ系には反応中心と構造的に結合する中心集光装置(コアアンテナ, Core antenna)と、中心集光装置とのみ結合する周辺集光装置(ペリフェラルアンテナ, Peripheral antenna)の2種類がある。周辺集光装置は強光条件下では合成が抑制され、過剰の光エネルギーが反応中心に供給されないように調節されている。アンテナを構成する主な色素はクロロフィル(Chlorophyll, Chl)であり、Chl *a*, Chl *b*, Chl *c*₁, Chl *c*₂, Chl *c*₃, Chl *d*の6種類が知られている。また、Chlを結合するタンパク質には必ずカロテノイドが結合し、協調的に機能している。アンテナ系におけるカロテノイドの機能やその背景となる物理化学的な反応機構については、本号の秋本氏の稿を参照されたい。

2. アンテナ系の構成

Chl *a*は様々な意味において機能素子の指標となる。反応中心の量は構成単位当たりの反応量を決める重要な指標となる。実測では反応中心はChl *a*, 100~200分子当たり1単位が存在することが知られている。残りの色素は光を吸収し、その励起エネルギーを反応中心に供給するアンテナとしての機能、すなわち増感剤の役目を果たす。ほとんどの色素は光化学反応を起こさないのである。したがって、色素間での励起エネルギー移動過程は反応効率を決める重要な要素となる。実際には最初の光吸収から反応中心への移動効率は低い場合でも70%程度、高い

場合はほぼ100%の効率であり、少なくとも10分子、多い場合には100分子に近い色素を経由する反応としては極めて効率が良く、その励起エネルギー移動機構を知ることが重要となる。

Chlはアンテナ系ではタンパク質と相互作用することによって、空間的な位置とともに、電子状態、したがってエネルギー準位が決定される。重要なことは、同時に反応性が抑制されていることである。また複数分子存在する色素間での相互作用も当然の帰結として起こり、素子中でのエネルギーの移動経路が決定される。

Chl *a*の場合、有機溶媒中でのQ_y帯の吸収極大は溶媒にも依存するが660~670 nmの間で単一の極大を示すが、アンテナ系では660~700 nmに広く分布している。厳密な議論をすれば、個々の色素分子は異なるエネルギー準位を持つはずだが、室温条件($kT = 200 \text{ cm}^{-1}$)ではゆらぎのために、同じエネルギー準位を持つ色素が複数分子存在することになり、その区別をしながらエネルギー移動過程を論じることは必ずしも容易ではない。そこで解析方法が重要となってくる。

3. エネルギー移動過程の解析方法

励起エネルギー移動過程は本質的に時間に依存した反応である。したがって時間分解分光法による解析が必要になる。さらに、光合成色素系では複数の成分が存在するために、それらの間の移動を知るには単一波長での寿命測定のみでは不十分で、必ずスペクトルを測定し、各成分の速度論とスペクトルを対応させる必要がある。

測定にはレーザー分光法でもっとも普及している2つの方法がある。過渡吸収法と過渡蛍光法である。前者は、基底状態、励起状態の両方の情報を一度に得ることができるので有効性が高いが、光合成アンテナ系のように成分数が多い場合は解析が極めて困難になることが多い。後者は励起状態にある分子の挙動を選択的に知ることができるので解析には適合する。ただ両者は互いに補

完しあうデータなので、同時測定ができれば完全であるが、そうした例はほとんど報告されていない。

我々は後者の立場で解析を進めてきた³⁾。すなわち一貫して、単一光子計数法を基礎として、それにスペクトルを組み合わせる方法である。この方法によって、光合成アンテナ系での励起エネルギー転移過程の詳細な解析が可能となった。以下にいくつかの例を示しながら、さらに問題点を提示していく。

4. フィコビリナンパク質からクロロフィルへのエネルギー移動

我々は最初に、色素の蛍光極大の分離が明瞭なフィコビリナン-Chl *a*系に関して解析を始めることとし、シアノバクテリア及び紅藻を対象に測定を始めた。シアノバクテリアはPS IIの周辺集光装置としてフィコビリナンパク質の集合体であるフィコビリソームを持つ(Fig. 2)。フィコビリソームはふたつのパーツから構成され、外側にエネルギー準位の高いフィコシアニン(PC), 内側にエネルギー準位の低いアロフィコシアニン(APC)が配置されている。解析に用いたレーザー系は、Ar⁺レーザーを使って色素レーザーを励起し(800 KHz), パルス幅約6 psで試料を励起した後、蛍光を測定した。蛍光は当時開発されたばかりのマイクロチャンネルプレート光電子増倍管(MCP)により検出された。この光電子増倍管の使用によって、観測されるパルス幅が60 psとなり、時間分解能が飛躍的に改善された。さらに減衰曲線に対してコンボリューション計算を行うことで時間分解能は6 psにまで改善され、実時間でエネルギー移動過程を測定することが可能となった。時間分解蛍光スペクトルを得るには特定の波長での蛍光減衰曲線を測定した後波長を移動し、さらに同様の測定を続け、最終的には一定波長領域での蛍光スペクトルをコンピューター上で再構築することを行った⁴⁾。

フィコシアニンを励起することによって、アロフィコシアニン、Chl *a*へとエネルギーが移動していく様子が、ピコ秒時間分解蛍光スペクトル法で見事に確認されたのは1984年のことであった⁵⁾。さらにFig. 3に示されるように、シアノバクテリア*Anabaena variabilis*(M-3) 株について三次元表示によってエネルギーの流れは可視化された³⁾。これは液体窒素温度での測定であるが、フィコシア

Fig. 3 Time-resolved fluorescence spectra at -196 °C of a cyanobacterium, *Anabaena variabilis* (M-3) strain.³⁾

ニンからアロフィコシアニンを經由してPS II Chl *a*, さらに長波長側のPS I Chl *a*へとエネルギーが渡されていく過程が、時間分解蛍光測定から明瞭に示された。また励起エネルギー移動機構はFörster機構の理論値と実測値が一致したことにより、この機構で起こることが証明された⁶⁾。こうした測定は、光合成細菌^{7,8)}から高等植物までの多くの生物種について行われた。また、測定技術の改善も同時に進行し、低温、配向試料を対象とした時間分解蛍光偏光スペクトル^{9,10)}, anisotropic decay¹¹⁾などの測定も可能となった。MCPに関しても、受光面の感度特性としてS-1タイプのものが開発され、光合成細菌など近赤外領域での測定に威力を発揮した⁸⁾。

次にクリプト藻におけるエネルギー移動過程の解析を行った¹²⁾。クリプト藻の1種、*Cryptomonas* sp.(CR-1) 株の光合成色素はChl *a*, Chl *c*₂, カロテノイド(アロキササンチン, α -カロテン), フィコエリスリンであるが、フィコエリスリンはシアノバクテリア、紅藻とは異なり、フィコビリソームのような集合構造を形成することはない。また、葉緑体内での局在位置がチラコイド膜の内側(ルーメン側)であるという極めて特異な性質を示す^{6,13)}(Fig. 3)。またアロフィコシアニンの存在は知られていない。また、PS IIにエネルギーを供給するLight-harvesting Complex II(LHC II)が存在し、Chl *a*, Chl *c*₂, カロテノイドを結合している。この株について時間分解蛍光スペクトルを測定し、さらにそれ以外のデータも加味して完成し

Fig. 2 A model of photosynthetic antenna systems of cyanobacteria and cryptophyceae. PBP for Cryptophyceae stands for cryptomonad phycobiliproteins.

Fig. 4 A proposed model of the excitation energy flow in the antenna system of the cryptophyceae, *Cryptomonas* sp. CR-1 strain.¹²⁾ Arrows indicate the energy flow pathways.

たエネルギー移動の起こり方をFig. 4に示す。フィコエリスリンを励起した時のエネルギー移動過程、さらにはChl c_2 やカロテノイドからのエネルギー移動、またPS IIコアアンテナ内での移動様式などがまとめてある。この図で示されているChlは同じエネルギー準位を持つ色素集団を意味し、タンパク質中の個々の色素に対応しているわけではないことに注意することが必要である(6. 参照)。

5. スペクトルと減衰関数を分離する方法、主成分解析法を用いたエネルギー移動過程の解析

時間分解蛍光スペクトル法の問題点は、独立に変化する寿命成分、蛍光成分が混在していることであり、これを分離しないと実際の過程の解析が困難なことである。同じスペクトルを持つ複数の寿命成分の存在は決して不思議なことではない。同じ寿命を持つ複数のスペクトルはあまり例がなかったが、その存在も当然仮定することが可能である。これらの複数の成分に対して一義的にスペクトルと寿命を決定し、それに基づいてエネルギー移動過程を解析するのは必ずしも容易ではない。こうした難点をうまく解決する方法がいくつか考案されており、そのひとつが主成分解析法である。我々はこれをフィコビリタンパク質に適用した。

フィコビリタンパク質の1種にアロフィコシアニン(APC)があり、フィコビリソーム中ではコアを形成する。APCの3量体には4種類が知られている^{6,13}。その中にAPC-Bと呼ばれる3量体があり、その組成はもっとも基本的な組成を持つ3量体、 $(\alpha\beta)_3$ と比較するとひとつのサブユニットが異なっており、 $(\alpha^{\text{APB}}\alpha_2\beta_3)L$ となっている。こ

の3量体は α -APBと呼ばれるエネルギー準位の低いサブユニットを持ち、したがって α -APBがエネルギーシンクになる(Fig. 5)。この複合体には1分子のリンカータンパク質(L)と呼ばれる色素を持たないタンパク質も結合し、高次の会合体の形成の際に働いている。

試料を液体窒素温度まで冷却し、時間分解蛍光スペクトルを測定した¹⁴⁾。その結果、Fig. 6に示されるように時間分解スペクトルは連続的なレッドシフトを示し、エネルギー移動過程を端的に示している。680 nm付近に現われた蛍光極大は時間とともにさらにシフトし、最終的には686 nmに到達した。この中間波長領域にも成分が見いだされた。測定した時間分解スペクトル(この場合、72スペクトル)を1次情報として与え、市販のソフトウェア(Principal Multi-component Spectral Estimation method, PMSE法)を使って成分数を求め、かつ、それらの成分に固有のスペクトルデータを得た。固有値解析では3成分ま

Fig. 5 A model of APC-B. L stands for a linker polypeptide embedded an inner side of the trimer ring. Arrows indicate the energy flow pathways.

Fig. 6 (A) Time-resolved fluorescence spectra at -196°C of APC-B, (B) Estimation of a number of components by the Eigenvalue of the component spectra, (C) Resolved fluorescence spectra of individual components, and (D) Estimated rise-and-decay curve of individual components.¹⁴⁾

ではその存在を確認できたが、4成分目以下は根拠がないことが判明した。得られた3成分のスペクトルは図に示されている。成分2、成分3はともに長波長の極大を示すが、成分2には中間波長領域にも極大を示すという特徴があった。各成分の蛍光減衰曲線、ならびにそれから得られた速度定数は、成分1の減衰が53 ps、成分2の立ち上りが53 ps、減衰が170 ps、成分3の立ち上りが140 ps、減衰が1600 psであった。速度定数は、エネルギー移動が連続的である事を明瞭に示している。

これらの結果を総合して、Fig. 7に示されるエネルギー移動様式が提示された。APC-Bを構成する6分子の発色団は、2分子の α -84、3分子の β -84、1分子の α -APBである(Fig. 5)。このうち、 β -84 発色団は相互作用する相手によって2種類に分けられ、 α -84と相互作用するものを β 1、 α -APBと相互作用するものを β 2と呼ぶ。また液体窒素温度で示されたように、 α -APBにもエネルギー準位の異なる2種類が存在する(α -APB1と α -APB2)。 α -84から β -84へのエネルギー移動時間は1 ps 以下と測定されているために、我々の装置の時間分解能を越えており、したがって観測されていない。 β 1 から β 2への移動には液体窒素温度で53 psと観測された。さらにエネルギーの移動があり、 β 2- α -APB1の平衡状態から α -APB2への移動に140 ps 掛かることになる。

本質的に類似した解析としてDecay-Associated Spectrum (DAS) 法と呼ばれる方法がある。但し、この方法では、成分数を仮定し、また減衰が指数関数で表現できるという前提で進められる。これと比較すると PMSE 法の利点として、①成分数を仮定しなくても良いこと、②減衰の関数を仮定しなくても良いこと、③エネルギー移動過程を仮定する必要がないこと、④S/N 良く成分スペクトルを得ることができること、をあげることができる。

APC-B に関する解析ではPMSE法、DAS法ともに同じ結果を与えたが、いつもこうした結果が出るという保証はなく、むしろ異なる結果を得ることの方が多い。対象に応じた使い分け、もしくは、減衰の関数に関して付加的な情報があるような場合を除いては DAS法によって得た結果の取り扱いには注意を要する。

6. 高等植物でのエネルギー移動過程

高等植物などChl *a/b*を主要な色素として持つ光合成生物のアンテナ系についての解析が進んできている。既に多くの報告がある紅色光合成細菌と比較して、系の構成、

Fig. 7 Energy transfer pathways and transfer times for APC-B at -196 °C. P1, P2 and P3 correspond to the individual components resolved in Fig. 6C.

エネルギー移動過程、エネルギー移動機構などが興味の焦点となっている。光合成細菌に関しては解析が一段落し、次はより複雑な酸素発生型光合成生物に関する解析が進むと考えられている。そこで、高等植物でもっとも普遍的なアンテナ系であるLHC II に関してまとめてみる。これは我々が直接行った研究成果ではないことをお断りしておく。

高等植物のPS IIの中心集光装置(Fig. 1)はCP-43、CP-47 (CPはChlorophyll-proteinの略)と呼ばれる2種類の色素タンパク質複合体から構成され、前者には12分子のChl *a*が、また後者には14分子のChl *a*が結合することが結晶構造解析から明らかにされている¹⁵⁾が、 β カロテンに関しては明確にはされていない。これに反応中心に存在する6 Chl *a*と2 Phe *a*、さらに2分子の β カロテンを加えて、合計32分子のChl *a*、2 Phe *a*が核を構成する色素となる。(但し、クロロフィル分子数については生化学的解析からは25~50分子とされている。)この構成は酸素発生型光合成生物では共通であり、シアノバクテリアから高等植物まで、統一的な描像を描くことが可能である。

この中心集光装置に対して周辺集光装置は分類群によって異なる。シアノバクテリアではフィコビリナンパク質がこれに相当し、高等植物などChl *a/b*系の生物のアンテナ系ではLHC IIである。LHC IIは通常3量体を形成している¹⁶⁾。このLHC IIの3量体の集団とPS IIのコアを結ぶ役目を果たす色素タンパク質が複数種存在し、それらはCP-24、CP-26、CP-29と呼ばれる。この構成を模式的にFig. 8に示す。LHC IIは分子量26 kDaで、これに7~8 Chl *a*、5~6 Chl *b*、2ルテイン、1ネオキササンチンが結合する。クロロフィルの数については未だに決着がついていない。3量体当たり1分子のジオラキササンチンがさらに結合する。集合構造を取った時に新たな色素結合サイトが現われると考えられる。

LHC II の結晶構造は1991¹⁷⁾、1994¹⁸⁾年に発表されたが、解像度が十分に高くないため解析を困難にしている。まず、2種類のChlが存在するがその区別が完全にはついていない。また、生化学的な分析から考えられるChl量を基にすると、1~2分子のChlが見いだされていない。さ

Fig. 8 A model of spatial arrangement of PS II antenna components. An order of CP-24/CP-26/CP-29 and of CP-43/CP-47 was not resolved.

らにPDBにも座標データが公表されているわけではないので、原著者に直接もらうしか入手方法がないというのが現状である。これが研究の進展に大きな障害となっている。

LHC IIはCP-24, CP-26, CP-29を含めてCabファミリータンパク質の一員で、基本構造として、3回、膜を貫通する α ヘリックス構造を持ち、さらにC末端側に小さなヘリックス構造を取る(Fig. 9)。色素は2回対称的に配置された2本のヘリックス構造に、ルテイン(Fig. 9のL)が結合する事で全体のたがをはめる構造となり安定化される。Chl分子は、周囲のループ構造の中に空間的に散らばった構造を取る¹⁸⁾。結晶構造は12分子のChlの存在を示している(Chl a1からChl a7まで、Chl b1からChl b6まで、但しChl b4はない)。最近、site-directed mutagenesisや再構成実験などから、Chl種の置換が可能な結合サイトと不可能なサイトがあることが理解されてきた¹⁹⁾。さらにChl b3はおそらくChl aが正しいとの結果も報告されている²⁰⁾。

こうした背景の上で、LHC II内でのエネルギー移動過程の解析が進められているが、A. R. Holzwarthらのドイツのグループ^{21,22)}とR. van Grondelleらのオランダのグループ^{23,24)}の間で、様々な点で結果が食い違っていて、共通の理解には達していない。色素の遷移モーメントの方向に関しては一致が見られるが、肝心の色素の同定の点で食い違っている。アメリカのFleming²⁵⁾のグループも参加して解析が進められているが、共通理解を得るには少し時間が掛かると考えられる。

以下に現状と問題点を併記しておく。分光学的な解析から、Chl a、及びChl bのエネルギー準位は求められている。前者は、661, 668, 671, 673, 676 nm、後者は、640, 647, 649, 652, 656 nmであり、その遷移モーメントの方向もほぼ決められている。Chl a分子に関しては、もう少し低エネルギー側の成分も提出されている。いずれにしても、各色素間のエネルギー差は小さく、空間的な配置次第では室温では区別がつけにくいことが容易に

理解できる。また、結晶構造はそのままでは各色素の電子状態に関する情報を与えないために、結晶構造を基礎としての議論も容易ではない。

実際のエネルギー移動経路としては、カロテノイドからChl aへ、Chl bからChl aへのふたつの経路が観測されている。この経路を実現する空間配置は、Chl aはルテインに近い場所に存在し、Chl bはLHC IIの外側に位置する構造を取る、というものである。これは結晶構造を基に決められた色素の分布と良く一致する。エネルギー移動の時間は11成分については100フェムト秒から最長で数ピコ秒までが観測され、エネルギーシンクになる成分ではナノ秒領域の寿命が報告されている。LHC IIでのエネルギー移動過程を各色素分子間の素過程として明らかにするために努力が続けられている。問題点は、多くの分子が存在し、それらのエネルギー準位が接近しているために、色素の区別が難しいことである。Holzwarthらは各分子のエネルギー準位、遷移モーメントの方向、各色素間での移動時間などについて解析結果を示している。

こうした解析から、色素間の距離が近く、またエネルギー準位も近いために、色素分子間の相互作用が弱い、換言すれば、中間結合を十分に考慮しても良い系である、ということが明らかになってきた。中間結合は理論的にも十分には解析がなされておらず、光合成色素系でのエネルギー移動過程を記述するのに本質的に欠けていた問題である。現在、名古屋大の垣谷らによって取り組みが行われているので、その進展に期待が寄せられる。

7. まとめ

光合成アンテナ系でのエネルギー移動過程の解析は、レーザー分光学にとって格好の材料である。10フェムト秒に達する時間分解能、1 nm以下のスペクトル分解能、また解析のためには、紫外部から赤外部まで自由に選択できる励起波長と観測波長、それらのシステムを使っただけの過渡吸収法と過渡蛍光法による補完的なデータ収集、などが自由にできれば、解析は格段の進展を遂げると考えられる。解析の進展のためには実験系の選択や人為的に作った系での解析が必要であるが、本来は生物の現象をできるだけ忠実に解析を行うことが目的であり、そのための実験技術の改良が不可欠であろう。今後とも生物を対象としたレーザー分光学の発展が望まれる。

謝 辞

この研究の遂行に協力をいただいた西村 賢宣博士(北海道大学)、加藤 哲也教授(東京農業大学)、さらには試料を提供いただいた渡辺 正勝博士(基礎生物学研究所)に感謝致します。

参考文献

- 1) 三宅 守：遺伝 **56** (2002) 59.
- 2) 三宅 守：電子と生命—新しいバイオエナジェティックスの

Fig. 9 Spatial arrangement of Chl a and b in LHC II.²⁶⁾ Chl a's are numbered from 1 to 7 and Chl b's, from 1 to 6 but b4 was missing. L stands for lutein molecules. Three α -helices are not necessarily completely shown.

- 展開 (共立出版, 2000) p. 17.
- 3) M. Mimuro: *Photosynthe. Res.* **73** (2002) 133.
 - 4) T. Murao, I. Yamazaki, and K. Yoshihara: *Appl. Opt.* **21** (1982) 2297.
 - 5) I. Yamazaki, M. Mimuro, T. Murao, T. Yamazaki, K. Yoshihara, and Y. Fujita: *Photochem. Photobiol.* **39** (1984) 233.
 - 6) M. Mimuro, H. Kikuchi, and A. Murakami: in *Concepts in Photobiology* eds. G. S. Singhal, G. Renger, S. K. Sopory, K.-D. Irrgang, and Govindjee (Kluwer Academic Publishing, Amsterdam, 1999) p. 104.
 - 7) M. Mimuro, T. Nozawa, N. Tamai, K. Shimada, I. Yamazaki, S. Lin, R. S. Knox, B. P. Wittmershaus, D. C. Brune, and R. E. Blankenship: *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 7503.
 - 8) K. Shimada, I. Yamazaki, N. Tamai, and M. Mimuro: *Biochim. Biophys. Acta* **1016** (1990) 266.
 - 9) D. Frackowiak, M. Mimuro, I. Yamazaki, N. Tamai, and Y. Fujita: *Photochem. Photobiol.* **50** (1989) 563.
 - 10) M. Mimuro, M. Hirota, Y. Nishimura, T. Moriyama, I. Yamazaki, K. Shimada, and K. Matsuura: *Photosynthe. Res.* **41** (1994) 181.
 - 11) H. Kandori, H. Sasabe, and M. Mimuro: *J. Am. Chem. Soc.* **116** (1994) 2671.
 - 12) M. Mimuro, N. Tamai, A. Murakami, M. Watanabe, M. Erata, M. Watanabe, M. Tokutomi, and I. Yamazaki: *Phycological Res.* **46** (1998) 155.
 - 13) 三室 守, 村上 明男, 菊地 浩人: *蛋白質・核酸・酵素* **42** (1997) 2613.
 - 14) T. Yamazaki, Y. Nishimura, I. Yamazaki, M. Hirano, K. Matsuura, K. Shimada, and M. Mimuro: *FEBS Lett.* **353** (1994) 43.
 - 15) A. Zouni, H. T. Witt, J. Kern, P. Fromme, N. Krauß, W. Saenger, and P. Orth: *Nature* **409** (2001) 739.
 - 16) R. van Grondelle, J. P. Dekker, T. Gillbro, and V. Sudstrom: *Biochim. Biophys. Acta* **1187** (1994) 1.
 - 17) W. Kühlbrandt and D. N. Wang: *Nature* **350** (1991) 130.
 - 18) W. Kühlbrandt, D. N. Wang, and Y. Fujiyoshi: *Nature* **367** (1994) 614.
 - 19) R. Bassi, R. Croce, D. Cugini, and D. Sandonna: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **96** (1999) 10056.
 - 20) H. Rogl and W. Kühlbrandt: *Biochemistry* **38** (1999) 16214.
 - 21) J. P. Connelly, M. G. Muller, M. Hücke, G. Gatzert, C. W. Mullineaux, A. V. Ruban, P. Horton, and A. R. Holzwarth: *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 1902.
 - 22) G. Trinkunas, J. P. Connelly, M. G. Muller, L. Valkunas, and A. R. Holzwarth: *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 7313.
 - 23) D. Gullen, R. van Grondelle, and H. van Amerongen: *J. Phys. Chem. B* **101** (1997) 7256.
 - 24) C. C. Gradinaru, I. H. M. van Stokkum, A. A. Pascal, R. van Grondelle, and H. van Amerongen: *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 9330.
 - 25) R. Agarwal, B. P. Krueger, G. D. Scholes, M. Yang, J. Yom, L. Mets, and G. R. Fleming: *J. Phys. Chem. B* **104** (2000) 2908.
 - 26) taken from the front page of an abstract of *the International workshop on light-harvesting systems*, Tata, Hungary (1998).