

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 5 月 25 日現在

機関番号 : 15301

研究種目 : 特別推進研究

研究期間 : 2012~2017

課題番号 : 24000018

研究課題名 (和文) 光合成系 II における水分解反応の学理解明

研究課題名 (英文) Elucidation of the mechanism of water-splitting in photosystem II

研究代表者

沈 建仁 (Jian-Ren Shen)

岡山大学・異分野基礎科学研究所・教授

研究者番号 : 60261161

交付決定額 (研究期間全体) (直接経費) : 円 399,500,000 円

## 研究成果の概要(和文):

光合成光化学系 II (PSII) による水分解反応の機構を解明するため、フェムト秒 X 線自由電子レーザー (XFEL) を用いて PSII の X 線無損傷構造を高分解能で解析し、天然状態の  $Mn_4CaO_5$  クラスターの構造を解明した。さらに XFEL を利用して反応中間体のひとつ  $S_3$  状態の構造を解明し、反応機構の解明に重要な O=O 結合の形成部位を明らかにした。得られた構造を元に理論計算を行い、可能な反応経路を明らかにした。そして赤外分光を中心とする分光法により、反応に伴う配位場や水素結合ネットワークの変化を追跡し、プロトン移動経路を特定した。

## 研究成果の概要(英文):

In order to elucidate the reaction mechanism of water-splitting performed by photosystem II (PSII) in photosynthesis, we used femtosecond X-ray free electron laser (XFEL) to analyze the radiation damage-free, high-resolution crystal structure of PSII, which revealed the  $Mn_4CaO_5$ -cluster structure in its native state. We further used XFEL to analyze the structure of one of the intermediate state,  $S_3$ -state, which identified the site of O=O bond formation. Based on these structures, theoretical calculations were performed, which identified possible reaction pathways for the water-splitting. Furthermore, spectroscopic analysis, especially Fourier-transformed infrared spectroscopic analysis, was performed, which elucidated the structural changes of amino acid residues surrounding the  $Mn_4CaO_5$ -cluster and identified hydrogen-bond pathways that may participate in the proton exit from the water-splitting reaction site.

研究分野 : 生物物理学

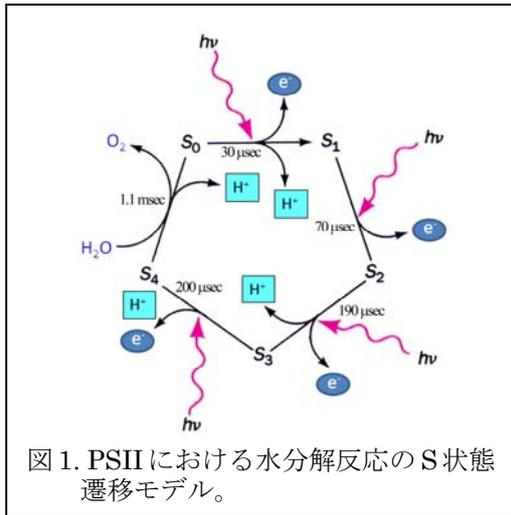
キーワード : 光合成、水分解、膜タンパク質、X 線自由電子レーザー、反応機構、結晶構造解析、理論計算、赤外分光法

## 1. 研究開始当初の背景

酸素発生型光合成において、光化学系 II 複合体 (PSII) は光エネルギーを吸収して水を酸素、水素イオンと電子に分解する反応を触媒している。この水分解反応によって放出される水素イオンと電子は二酸化炭素を糖に還元するためのエネルギーと還元力を供給し、また、酸素は地球上好気生物の生存を支えている。従って、PSII による水分解反応は光合成のみならず地球上生命の生存にも極めて重要な反応である。しかし、PSII は約 20 種のタンパク質から構成される、分子質量が 350 kDa の巨大な膜タンパク質複合体であるため、その詳細な構造は長い間不明で、水分解反応の機構も分かっていなかった。

本研究代表者らは長年 PSII の構造と機能研究に取り組み、2011 年に好熱性シアノバクテリア *Thermosynechococcus elongatus* 由来 PSII の結晶構造を世界最高の 1.9 Å 分解能で報告した<sup>1</sup>(2011 年 Science 誌による世界十大成果の一つに選出)。この構造解析により、PSII に含まれる水分解反応の触媒中心が  $Mn_4CaO_5$  クラスターであり、「歪んだイス」の形であることが初めて明らかになった。同時に、 $Mn_4CaO_5$  クラスターの詳細な配位場構造や触媒中心から複合体表面につながる複数の水素結合ネットワークが明らかになった。

しかし、PSII の水分解反応は S-状態遷移 (図 1) と呼ばれる反応経路に従い、4 電子反



応であることが分かっているが、2011 年に解析された構造は、光未照射で安定な  $S_1$  状態に対応するものであった。さらに結晶構造解析に使用したのが大型放射光施設 SPring-8 の X 線であったため、結晶中の  $Mn_4CaO_5$  クラスタが X 線損傷を受け、Mn-Mn 間の距離が一部理論計算や X 線吸収測定 (EXAFS) 等で得られた距離よりもわずかに長くなっていたと言う指摘があった。従って、この構造のみから水分解反応の機構を推定することは困難であり、さらに理論化学による、実験で得られた構造最適化や反応経路の探索、及び反応に伴う  $Mn_4CaO_5$  クラスタの配位場の変化やプロトン放出経路の特定が必要であった。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、植物や藻類が行う酸素発生型光合成において、最大で最後の謎である太陽光を利用した水分解・酸素発生反応の機構を構造生物学、赤外分光や電子スピン共鳴などの各種物理測定法、変異株の作成と構造・機能解析、及び理論計算により電子・原子レベルで解明し、その学理を究明することであった。特に、(1) PSII の X 線無損傷構造や水分解サイクルの中間状態の構造を解析し、S-state 遷移に伴う触媒中心  $Mn_4CaO_5$  クラスタ及びその周辺の構造変化を明らかにする；(2) 水分解の基質である水分子や S-state 遷移に伴う配位アミノ酸の微小構造変化を赤外分光法で、 $Mn_4CaO_5$  クラスタ中の各 Mn 原子の酸化状態を電子スピン共鳴法 (EPR) で明らかにする；(3) 得られた PSII の高分解能結晶構造に基づき、 $Mn_4CaO_5$  クラスタの電子状態、反応性を量子力学 (QM) 計算により解明する；(4) 実験的に検出困難な  $S_4$  状態や酸素発生の鍵となる酸素-酸素結合形成の遷移状態などを QM/分子力学 (MM) 計算により解明する；(5) 関連するプロトン排出経路、水の侵入経路を変異体の作成、構造・機能解析、及び QM/MM/分子動力学 (MD) 計算により解明する；(6) PSII の各構成サブユニットの機能を、それぞれの欠損変異株の構造・機能解析により解明することを目的とする。こ

れらの実験・理論の共同研究により PSII における光誘起多段階水分解反応の学理、及び PSII の構造構築における各サブユニットの機能を解明する。

## 3. 研究の方法

上記の目的を達成するため、主に次の研究方法を用いる。(1) PSII の無損傷構造や反応中間体の構造を X 線自由電子レーザー (XFEL) を用いた結晶構造解析法により解析する。(2) 水分解反応に伴う  $Mn_4CaO_5$  クラスタの配位場や水素結合ネットワークの微小変化を赤外分光法 (FTIR) で解析する。(3) 得られた構造を用いて、反応経路の探索や  $Mn_4CaO_5$  クラスタ中の金属の酸化還元状態 (価数)、スピン状態などを量子力学/分子力学 (QM/MM) 法で解析する。(4) プロトンの排出に関わる水素結合ネットワークの同定などは変異体を用いて解析する。以下各手法を用いた研究の成果をまとめる。

## 4. 研究成果

### (1) PSII の X 線無損傷構造解析

2011 年に発表した PSII の 1.9 Å 分解能構造では、 $Mn_4CaO_5$  クラスタ中の Mn イオンが一部 X 線損傷を受け、Mn-Mn、及び Mn-O の結合距離が一部長くなっていたとの指摘があったので、X 線損傷を受けていない、天然状態の  $Mn_4CaO_5$  クラスタの構造を解析する必要があった。

X 線による損傷を受けて結晶構造が変化するまでに要する時間は、ピコ秒程度と考えられていたので、損傷を受ける前の構造を解析するためには、ピコ秒よりも短い時間で X 線回折データを収集する必要があった。このため、フェムト秒 (fs) のパルス時間を有する XFEL が適していた。理化学研究所が建設した XFEL 施設 SACLA は 10 fs 程度のパルス時間を有していたが、それを用いて高分解能の PSII 回折データを得るためには、微小結晶ではなく大型の PSII 結晶を用いる必要があった。このため、XFEL と微小結晶を用いたシリアル結晶構造解析法 (SFX 法) ではなく、PSII 大型結晶を凍結して、1 箇所につき 1 XFEL パルス照射という「固定ターゲットシリアル結晶構造解析法」(図 2)<sup>2</sup>を用いて、多数の PSII 結晶から回折データを収集し、構造解析を行なった。その結果、1.95 Å 分解能で PSII の構造を解析することができ<sup>3</sup>、得られた構造から Mn-Mn 間距離の多くが前に報告した構造より 0.1-0.2 Å 短くなっていたことが明らかになった(図 3)。このことから、無損傷で天然状態の  $Mn_4CaO_5$  クラスタ構造が高分解能で得られたことが示された。また、各 Mn イオンとその配位子との距離を比較したところ、Mn1 と Mn4 にのみ長い結合距離を持つ配位子の対が存在し、 $S_1$  状態でこの 2 つの Mn イオンが 3 価であり、他の 2 つの Mn イオンが 4 価、すなわち、(Mn1) (Mn2) (Mn3) (Mn4) の価数状態が (III) (IV) (IV) (III) であることが示され

た<sup>3</sup>。さらに  $Mn_4CaO_5$  クラスタ中の 5 つの酸素原子のうち、O5 のみが Mn1, Mn4 と著しく長い結合距離を持っており、O5 が特殊な位置にあるという特徴が確認された。

代表者らが解明した  $Mn_4CaO_5$  クラスタの構造に基づき、共同研究により天然構造に近い人工  $Mn_4CaO_5$  化合物の合成に成功した<sup>4</sup>。

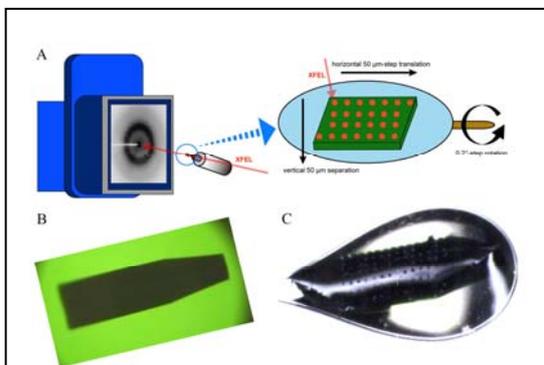


図 2. A: XFEL と大型 PSII 結晶を用いた固定ターゲット回折実験の模式図。B, C: XFEL 照射前(B)と照射後の PSII 結晶(C)。

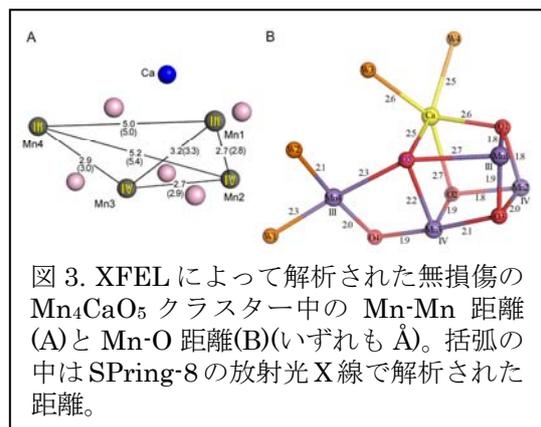


図 3. XFEL によって解析された無損傷の  $Mn_4CaO_5$  クラスタ中の Mn-Mn 距離 (A) と Mn-O 距離 (B) (いずれも Å)。括弧の中には SPring-8 の放射光 X 線で解析された距離。

## (2) $S_3$ 反応中間体の構造解析

これまで解析された PSII の構造は  $S_1$  状態のものであり、水分解反応の機構を解明するため、 $S$  状態遷移の中間体の構造を解析する必要がある。このため、可視光レーザーによる照射と XFEL を用いた回折データ収集というポンププローブ法を用いて、2 閃光照射によって作り出される  $S_3$  状態の構造を解析した。 $S_3$  状態を優先して解析した理由は、 $S_3$  は酸素分子  $O_2$  が放出される直前の、最後の「准安定」状態で、この状態では  $S$  状態遷移中で最大の構造変化が起きることが期待されるからである。

PSII は多数のクロロフィル等の色素を含んでおり、濃い色を呈しているため、レーザー閃光照射による励起効率を十分確保するため、PSII の微小結晶を用いる必要があった。微小結晶を用いた XFEL 実験では、結晶を連続的に流しながら XFEL パルスをランダムに照射する「シリアル結晶構造解析法」(SFX 法)が開発され、利用可能であったので、この方法を適用するため、最高の分解能が得られる

よう PSII 微小結晶のサイズ、結晶とマトリックス (グリンス) との混合割合、時間などの条件を検討し、最適化した。2 閃光照射後の「 $S_3$  状態」について、2.35 Å 分解能の回折データが得られ、構造解析ができた。 $S_1$  状態からの構造変化を明らかにするため、同様の手法・条件下で同型性の高い  $S_1$  状態 PSII 微小結晶から回折データを収集し、両者の差フーリエ電子密度マップを計算した。その結果、PSII 二量体全体ではほとんど差フーリエ電子密度が見られなかったが、電子供与体側と授与体側の、以下の 3 つの領域で顕著な差電子密度が見られた<sup>5</sup>。i) 二次電子供与体  $Y_D$  の近傍；ii) 電子授与体  $Q_B$  及び非ヘム鉄の近傍；iii)  $Mn_4CaO_5$  クラスタ及びその近傍 (図 4)。これらの差電子密度から、当該 3 つの領域で構造変化が起こったことが示された。

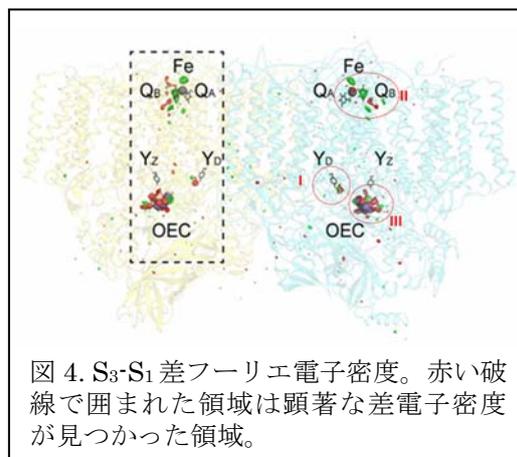


図 4.  $S_3$ - $S_1$  差フーリエ電子密度。赤い破線で囲まれた領域は顕著な差電子密度が見つかった領域。

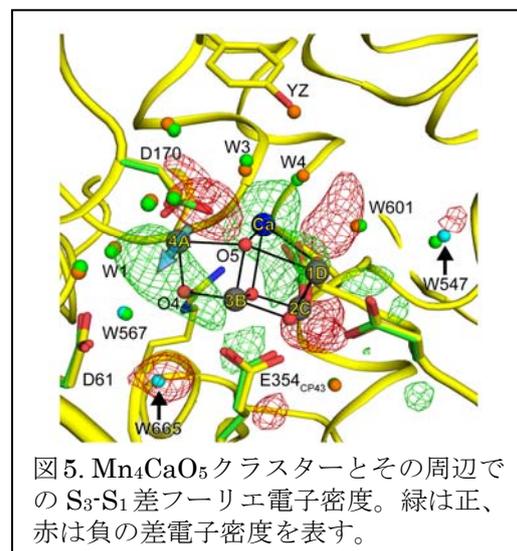


図 5.  $Mn_4CaO_5$  クラスタとその周辺での  $S_3$ - $S_1$  差フーリエ電子密度。緑は正、赤は負の差電子密度を表す。

上記 3 つの領域のうち、領域 i) と ii) で起こった構造変化の詳細な説明は省略するが、iii) の  $Mn_4CaO_5$  クラスタ及びその近傍の差電子密度の拡大を図 5 で示した。この図で示されたように、 $Mn_4CaO_5$  クラスタ及びその周辺では多くの構造変化が起こっていた。たとえば、Mn4 は D61 方向へシフトし、歪んだイスのキューバン構造から少し遠くなり、O4 酸素原子の外側の水分子 W665 の電子密度が消失し、この水がディスオーダーになった。そして最も重要な変化は、O5 に近い位置で正の電

子密度が現れ、この部位で新たな水分子の挿入が示された。挿入された水分子(酸素原子、O6)はO5に近接しており、両者間でO=O結合の形成が可能であることが示された(図6)。このことから、O5を中心とする部位が水分解の反応部位であり、 $S_1$ から $S_3$ への遷移過程で1分子の水が挿入され、O5との間でO=O結合

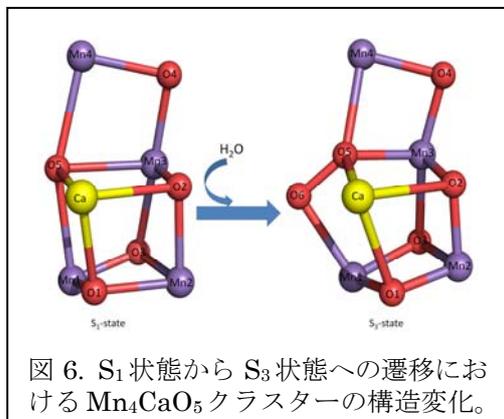


図6.  $S_1$ 状態から $S_3$ 状態への遷移における $Mn_4CaO_5$ クラスターの構造変化。

が形成されるという反応機構が明らかになった<sup>5</sup>。

### (3)光合成関連他の膜タンパク質超分子複合体の結晶構造解析

光合成において、光エネルギーの吸収・電子伝達には他にも複数の膜タンパク質超分子複合体が機能している。本研究期間中、代表者らはこれまでPSII複合体の高分解能結晶化に成功したノウハウを利用して、下記2つの複合体の結晶化・構造解析を行なった。

#### ① 高等植物光化学系I(PSI)-光捕集アンテナ(LHCI)超複合体の構造解析

PSIは光合成の電子伝達系において、PSIIと同様に光エネルギーを吸収し、一連の電子伝達反応によりPSIIから電子を受け取り、NADP<sup>+</sup>に渡して還元力を持つNADPHを作る働きを持っている。高等植物においてPSIはコア部分に12個のサブユニットを持っており、その外側に4つのLHCIサブユニットが取り囲んで総分子質量が600 kDaを超える膜タンパク質超複合体を作っている。PSI-LHCI超複合体中での光エネルギーの吸収・伝達・電子伝達反応の詳細な機能を解明するため、代表者らはエンドウ豆の葉から同複合体を精製し、結晶化を行い、その結晶構造を2.8 Å分解能で解析した<sup>6</sup>。その結果、PSI-LHCI中における各サブユニットの構造、各LHCIサブ

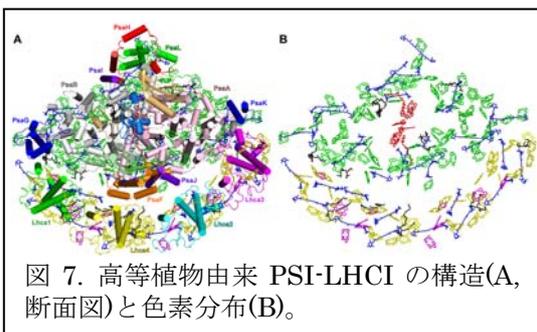


図7. 高等植物由来PSI-LHCIの構造(A, 断面図)と色素分布(B)。

ユニット中での色素(クロロフィル、カロテノイド)の結合部位、及びLHCIとPSIコアの間における色素・タンパク質間の相互作用が明らかになり、LHCIサブユニット同士やPSIコアとの結合様式、LHCIからPSIコアへの高効率エネルギー移動のメカニズムなどが明らかになった(図7)。

#### ② 光合成細菌の光捕集アンテナ(LH1)と反応中心(RC)との超複合体の結晶構造解析

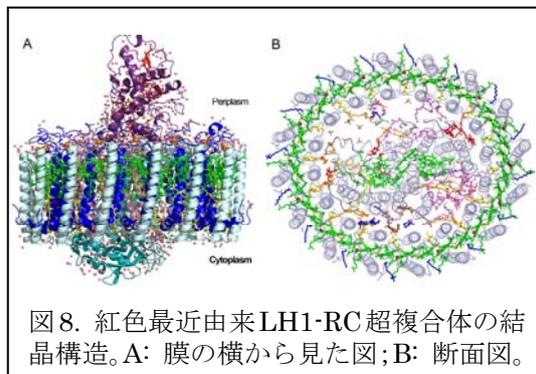


図8. 紅色最近由来LH1-RC超複合体の結晶構造。A: 膜の横から見た図; B: 断面図。

紅色光合成細菌の光化学反応中心RCはPSIIの祖先であり、その周辺は光捕集アンテナLH1によって囲まれ、LH1が吸収した光エネルギーが効率よくRCに伝達されている。これまでLH1-RCの結晶構造は3.0 Å分解能で解析されていたが、この分解能ではLH1-RC中の多数の色素や補欠因子の詳細な構造を解明するのに不十分で、LH1からRCへの高効率エネルギー移動、キノン電子受容体の交換などのメカニズムが不明であった。代表者らは好熱性紅色光合成細菌*Thermochromatium tepidum*由来LH1-RCを精製・結晶化し、その結晶構造を1.9 Åという高分解能で解析した<sup>7</sup>。その結果、16対のLH1 $\alpha$ ,  $\beta$ サブユニットと4つのRCサブユニットから構成される、総分子質量が400 kDaに達するLH1-RCの詳細な構造が明らかになり(図8)、当該複合体中における高効率の光エネルギー伝達、電子伝達の詳細なメカニズムを解明することが可能になった<sup>7</sup>。

#### (4)赤外分光法によるPSII水分解反応の解析

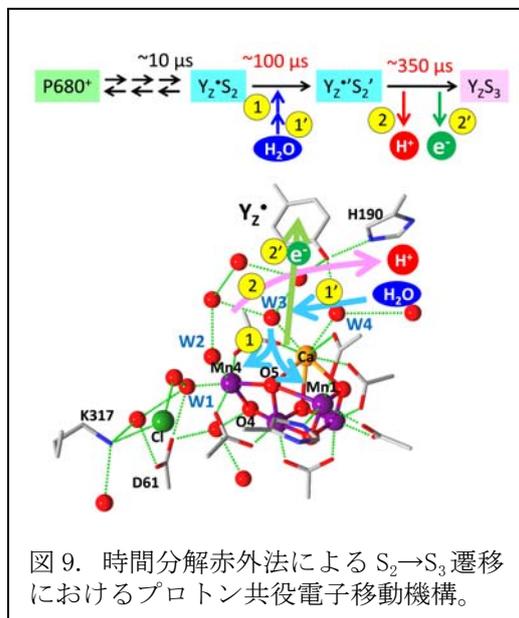
フーリエ変換赤外分光法(FTIR)などの分光手法を用いて、光合成水分解反応を解析し、その分子機構について重要な知見を得た。

##### ① 中間状態遷移の分子機構および効率

閃光誘起FTIR差分分光法を用いて、水分解反応の各中間状態遷移の効率を見積もる手法を開発し、酸素が放出される $S_3 \rightarrow S_0$ 遷移において最も遷移効率が低くなることを示した。また、時間分解赤外分光法を用いて、水分解反応の中間状態遷移における電子、プロトン、および水分子の時間挙動を観測し、酸素発生が起こる直前の $S_2 \rightarrow S_3$ 遷移において、基質水分子が移動した後にプロトン移動律速の電子移動が起こることを明らかにした(図9)。

## ②水分解反応におけるプロトン放出機構およびプロトン経路

FTIR 法と量子化学計算により、 $Y_z$  の光酸化に伴って、近傍に存在する水分子の再配置が起こり、水素結合ネットワーク構造が変化することが示された。この結果から、 $Y_z$  ラジカルを経由する新規なプロトン放出機構を提案した。さらに、 $Y_z$  近傍に存在する D1-Asn298



の Ala 変異体の分光解析より、 $Y_z$  近傍の水素結合ネットワークがプロトン放出経路として機能する可能性が示された(図 9)。

## ③Mn クラスターに相互作用するアミノ酸の役割

偏光全反射吸収 FTIR 法により、Mn クラスターの架橋酸素と相互作用するヒスチジン残基 (D1-His337) は、反応サイクルを通じて、常にプロトン化したカチオン型として存在しており、その正電荷が、Mn クラスターを高い電位に保ち、水分解能を発現する重要な役割を果たしていることが示された。

## (5)理論化学による PSII 水分解反応の解析

PSII-OEC について大規模量子古典混合計算(QM/MM)を実施し、各 S 状態での  $Mn_4CaO_5$  の構造、電子状態 (Mn 酸化数)、スピン状態変化および水素結合ネットワークについて理論解析を行った。その結果、 $S_0$ ,  $S_1$  では  $Mn_4CaO_5$  骨格は変わらないが、 $S_2$  では O5 が移動し、R 状態 (O5 が Mn4 に近い) から L 状態 (O5 が Mn1 に近い) に変わる ( $S_2(R) \rightarrow S_2(L)$ ) 変換がありえること、最安定構造における Mn サイトの形式電荷は (Mn1, Mn2, Mn3, Mn4) の順に  $S_0$ : (III, IV, III, III),  $S_1$ : (III, IV, IV, III),  $S_2(R)$  (III, IV, IV, IV),  $S_2(L)$  (IV, IV, IV, III) になること、 $S_3$  は水分子 (OH 分子を仮定) 挿入後、 $S_3$ : (IV, IV, IV, IV) となり、Mn クラスター構造が変化することを明らかにした。構造変化の結果は X 線吸収スペクトル法 (EXAFS) による Mn-Mn 距離と非常に良い一致を示した。無損傷構造も O5 原子はプロトン化されている可

能性 (O5=OH) を報告した。

$Mn_4CaO_5$  周りには多くの水分子が存在し、水素結合ネットワークが形成されている。これらの水素結合は中間状態の安定化だけでなく、酸化に伴うプロトン移動においても重要な働きをしていると考えられる。反応中心近傍には 2 つの塩素イオン (CL1, CL2) が存在するが、これらは Mn4 と Mn3、Mn3 と Mn2 を配位する Glu333, Glu354 の主鎖の NH と強く水素結合しており、 $Mn_4CaO_5$  周囲を水素結合で被っていることを明らかにした。 $Mn_4CaO_5$  クラスター構造を特徴づける  $Mn_4$ -Mn3 距離と  $Mn_4$ -O5 距離の相関について経験式を導き、これまでの実験と理論結果をすべて網羅的に解析した。

$S_2 \rightarrow S_3$  状態遷移の反応経路を理論解析し、Ca 原子に配位する水分子 (W3) が Mn4 サイトに移り、O5 が Mn1 に移る経路が最もエネルギー的に妥当であることを示した。 $S_3$  状態については多くの構造 (O-O 結合形成状態を含む) に変換できる自由度が残されていることを示した。

2015年に C. Zhang らにより合成された光合成活性中心 (PSII-OEC) の無機錯体を詳細に解析し、天然 OEC との相違を明らかにした。特に Mn サイトの d 軌道分布解析から Jahn-Teller 歪みを与える特徴的構造変化を局在化自然軌道により明確に示した。PSII-OEC とは多くの類似点があるが、いくつかの相違点は欠損している O4 原子に起因することを明らかにした。本錯体に O4 原子を理論的に導入した結果、より天然のクラスター骨格に類似することを明らかにした。この結果は触媒反応に O4 が不可欠な役割を持っていることを示している。さらに  $Ca^{2+}$  イオンを二価金属イオン ( $A^{2+}=Ba^{2+}, Sr^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}$ ) に変換し、 $Mn_4AO_4$  骨格構造の歪みに寄与する因子を理論的に明らかにした。

## <引用文献>

- ① Umena Y., Kawakami K., Shen J.-R., Kamiya N. (2011) Crystal structure of oxygen-evolving photosystem II at a resolution of 1.9 Å. **Nature**, 473, 55-60.
- ② Hirata K. et al. (2014) A 1.9 Å resolution structure of 420 kDa cytochrome oxidase by femtosecond crystallography. **Nature Methods**, 11, 734-736.
- ③ Suga et al. (2015) Native structure of photosystem II at 1.95 Å resolution viewed by femtosecond X-ray pulses. **Nature**, 517, 99-103.
- ④ Zhang C., Chen C., Dong H., Shen J.-R., Dau H., Zhao J. (2015) A synthetic  $Mn_4Ca$ -cluster mimicking the oxygen-evolving center of photosynthesis. **Science**, 348, 690-693.
- ⑤ Suga et al. (2017) Light-induced structural changes and the site of O=O bond formation in PSII caught by XFEL. **Nature**, 543, 131-135.

- ⑥ Qin X., Suga M., Kuang T., Shen J.-R. (2015) Structural basis for the energy transfer pathways in plant PSI-LHCI super-complex. **Science**, 348, 989-995.
- ⑦ Yu L.-J., Suga M., Wang-Otomo Z.-Y., Shen J.-R. (2018) Structure of photosynthetic LH1-RC super-complex at 1.9 Å resolution. **Nature**, 556, 209-213.

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

### [雑誌論文](計 156 件)

- ① Suga M.(1 番目), Akita F.(2 番目), Shen J.-R.(38 番目) 他 38 名(2017) Light-induced structural changes and the site of O=O bond formation in PSII caught by XFEL. **Nature**, 543, 131-135. 査読有
- ② Suga M., Akita F., Hirata K., Ueno G., Murakami H., Nakajima Y., Shimizu T., Yamashita K., Yamamoto M., Ago H., Shen J.-R. (2015) Native structure of photosystem II at 1.95 Å resolution viewed by femtosecond X-ray pulses. **Nature**, 517, 99-103. 査読有
- ③ Qin X., Suga M., Kuang T., Shen J.-R. (2015) Structural basis for the energy transfer pathways in plant PSI-LHCI super-complex. **Science**, 348, 989-995. 査読有

### [学会発表](計 415 件)

- ① Jian-Ren Shen (Keynote Lecture)  
Mechanism of photosynthetic water-splitting catalyzed by the Mn<sub>4</sub>CaO<sub>5</sub> metal cluster in photosystem II. Gordon Research Conference on Metals in Biology, Ventury, CA, USA. January 21-26, 2018.
- ② Jian-Ren Shen (Keynote Lecture)  
How does photosystem II split water — a structural point of view. Gordon Research Conference on Metallo- cofactors, Boston, USA, June 12-16, 2016.
- ③ Jian-Ren Shen (Plenary Lecture)  
Structural biology of photosynthetic systems. The 17th International Congress on Photosynthesis Research, Maastricht, The Netherlands, August 7-12, 2016.
- ④ Jian-Ren Shen (Plenary Lecture)  
Mechanism of photosynthetic water oxidation based on atomic structure of photosystem II. International Conference “Photosynthesis Research for Sustainability - 2015”, Crete, Greece, 21-26 September, 2015.
- ⑤ Jian-Ren Shen (Plenary Lecture)  
Structural basis for the mechanism of photosynthetic water oxidation. CRC-SU Joint Symposium on Chemical Theory for

Complex Systems "Interplay between Theory and Experiments: New Trends in Catalysis", Stockholm, Sweden, October 30-31, 2014.

### [図書](計 13 件)

- ① 山口 兆、物性量子化学, (朝倉書店)、2016.
- ② Shen J.-R. (2014) Structure-Function Relationships in the Mn<sub>4</sub>CaO<sub>5</sub> Water Splitting Cluster, in Biophysics of Photosynthesis, Edited by John Golbeck and Art van der Est, pp. 321-349. Springer.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

沈 建仁 (SHEN Jian-Ren)  
岡山大学・異分野基礎科学研究所・教授  
研究者番号：60261161

### (2) 研究分担者

野口 巧 (NOGUCHI, Takumi)  
名古屋大学・大学院理学研究科・教授  
研究者番号：60241246

山口 兆 (YAMAGUCHI Kizashi)  
大阪大学・産業科学研究所・特任教授  
研究者番号：80029537

庄司 光男 (SHOJI Mitsuo)  
筑波大学・計算科学研究センター・助教  
研究者番号：00593550

### (3) 連携研究者

菅 倫寛 (SUGA Michihiro)  
岡山大学・異分野基礎科学研究所・准教授  
研究者番号：60634920

秋田 総理 (AKITA Fusamichi)  
岡山大学・異分野基礎科学研究所・准教授  
研究者番号：50751418

三野 広幸 (MINO, Hiroyuki)  
名古屋大学・大学院理学研究科・准教授  
研究者番号：70300902

加藤 祐樹 (KATO, Yuki)  
名古屋大学・大学院理学研究科・准教授  
研究者番号：10376634

### (4) 研究協力者

磯部 寛 (ISOBE Hiroshi)  
岡山大学・異分野基礎科学研究所・准教授  
研究者番号：00379281