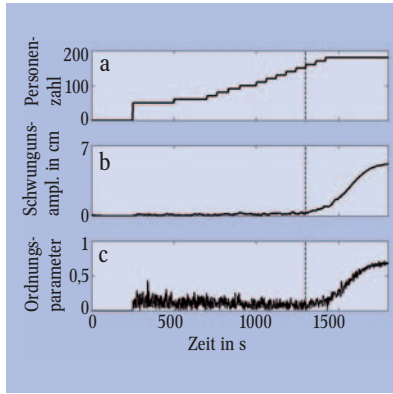


würmchen den Blitz eines Nachbarn, so kann es selbst gleichzeitig aufleuchten, sodass nun beide Würmchen synchron blinken und auf diese Weise weitere Artgenossen „mitziehen“, bis schließlich alle Glühwürmchen in einer gewissen Umgebung in den Blinkrhythmus einbezogen sind. Um so z. B. zu blinkenden Bäumen zu gelangen, muss jedoch auch hier die Koppelung in Form der Lichtblitze einen

Abb. 2: Bei zunehmender Personenzahl auf der Brücke (a) steigt ab einer kritischen Anzahl (ca. 150) die Schwingungsamplitude A stark an (b). Ursache ist eine zunehmende Synchronisation der Fußgängerbewegungen, die durch einen Anstieg des Betrags des mittleren Feldes R charakterisiert ist (c).



gewissen Schwellenwert überschreiten. Dieses Verhalten lässt sich sehr gut mit Hilfe eines Modells des japanischen Physikers Y. Kuramoto erklären, das die Wechselwirkung von N Phasenoszillatoren

$$\dot{\Theta}_i = \Omega_i + \epsilon K \sin(\Theta - \Theta_i), \quad (4)$$

durch ihr mittleres Feld $R(t) = K \cdot \exp(i\Theta(t)) = (1/N) \sum_{j=1}^N \exp(i\Theta_j(t))$ beschreibt [3, 4]. Ersetzt man in Gl. (3) die Amplitude A und die Phase $\Psi - \alpha$ der Brückenschwingung durch Betrag K und Phase Θ des mittleren Feldes $R = K \exp(i\Theta)$, so wird die enge Verwandtschaft der Fußgänger-Brücken-Dynamik mit dem Kuramoto-Modell (4) deutlich. Letzteres wurde als Prototyp für schwach gekoppelte periodische Oszillatoren ausführlich untersucht und z. B. auch zur Beschreibung von Synchronisationsphänomenen in Josephson-Kontakten [6] herangezogen.

Wie sich in den vergangenen Jahren gezeigt hat, sind Synchronisationsphänomene jedoch nicht auf periodische Schwingungen beschränkt. Auch chaotische Systeme können auf verschiedene Weise synchronisieren [7–9] und (trotz sensitiver Abhängigkeit von den Anfangswerten) im Gleichtakt aperiodisch schwingen. Hier kann die Synchronisation zu neuen funktionalen Beziehungen zwischen den Zustandskomponenten der beteiligten Systeme führen (Verallgemeinerte Synchronisation und

Phasensynchronisation), Muster und Strukturen erzeugen und die Funktionalität biologischer und technischer Prozesse maßgeblich beeinflussen.

340 Jahre nach Huygens Beobachtung, deren Bedeutung trotz seines Vortrags vor der Royal Society of London zunächst nicht von seinen Zeitgenossen erkannt wurde, erweist sich Synchronisation immer mehr als universelles Organisationsprinzip der Natur, dessen Verständnis für die Erforschung komplexer Systeme unverzichtbar ist.

ULRICH PARLITZ

- [1] S. H. Strogatz et al., *Nature* **438**, 43 (2005)
- [2] A. T. Winfree, *The Geometry of Biological Time*, 2. Aufl., Springer, New York (2001)
- [3] Y. Kuramoto, *Chemical Oscillators, Waves and Turbulence*, Springer, Berlin (1984)
- [4] A. Pikovsky, M. Rosenblum und J. Kurths, *Synchronization – A Universal Concept in Nonlinear Sciences*, Cambridge University Press, Cambridge (2001)
- [5] S. Strogatz, *Nature* **410**, 268 (2001)
- [6] K. Wiesenfeld et al., *Phys. Rev. Lett.* **76**, 404 (1996)
- [7] L. Pecora und T. Carroll, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 821 (1990)
- [8] L. Kocarev und U. Parlitz, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 5028 (1995)
- [9] M. Rosenblum, A. Pikovsky und J. Kurths, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1804 (1996)

Die Jagd nach dem Gral der Photosynthese

Grüne Pflanzen, Algen und Cyanobakterien nutzen etwa 0,1 % des auf die Erde einfallenden Sonnenlichts und produzierenden Kohlenhydrate und Sauerstoff. Die jährliche Produktion, etwa je zur Hälfte in den Ozeanen und auf den Kontinenten, ist gewaltig. Sie wird auf $5 \cdot 10^{17}$ g O_2 geschätzt, das ist der 2000-ste Teil des Sauerstoff-Gehalts der heutigen Atmosphäre. Quelle des Sauerstoffs ist Wasser [1], dem vier Elektronen entzogen werden gemäß der Bilanzgleichung:



Diese Reaktion ist für das irdische Leben entscheidend und auch technisch bedeutsam als Einstieg in eine photosynthetische Wasserstofftechnologie. Die Natur hat einen chemischen Mechanismus gefunden, bei dem die hoch-reaktiven Zwischenprodukte der Wasseroxidation

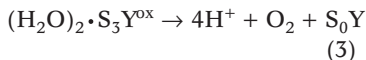
durch Abschirmung und Kurzlebigkeit an schädlichen Nebenreaktionen mit der Reaktionsumgebung gehindert sind. Das Verständnis des Reaktionsmechanismus wurde bislang dadurch erschwert, dass diese Zwischenprodukte trotz erheblicher Bemühungen nicht nachweisbar waren. Die Jagd nach diesem „holy grail of photosynthesis“ hat begonnen, die Strukturaufklärung des katalytischen Zentrums schreitet voran, und reaktionskinetische Untersuchungen haben erste Hinweise auf Zwischenprodukte geliefert.

Die Reaktion vom Wasser zum Sauerstoff läuft in dem katalytischen metallorganischen Komplex Mn_4CaY ab, wobei Y für die redoxaktive Aminosäure Tyrosin steht. Dieser Komplex ist in ein photochemisches Reaktionszentrum, genannt Photosystem II (PSII), eingebettet (Abb. auf S. 19). Die grobe atomare Struktur wurde kürzlich von mehreren Gruppen in Umrissen (Auflösung $\geq 3,2 \text{ \AA}$) bestimmt [2]. Die Absorption von Lichtquanten durch PSII löst eine Sequenz von Ladungstrennungen aus, wobei das katalytische Zentrum der Wasseroxidation (abgekürzt mit S) ausgehend vom niedrigsten Oxidationszustand (S_0Y) um jeweils eine Stufe hoch oxidiert wird:

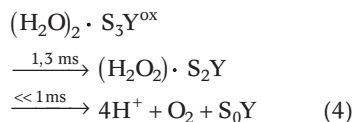


Der Index i gibt dabei die Oxidationsstufe an. Mithilfe verschiedener spektroskopischer Methoden (UV/VIS, EPR und Röntgen) ist es gelungen, die durch kurze Laserpulse ausgelösten Reaktionsstufen zu charakterisieren. In den ersten drei Oxidationszuständen des katalytischen Zentrums bis hin zu S_3Y sind die beiden Sauerstoff-liefernden Wassermoleküle erstaunlicherweise in Millisekunden austauschbar. Dies wurde durch zeitaufgelöste Massen-Spektroskopie u. a. von Johannes Messinger (jetzt am MPI für Bioorganische Chemie in Mülheim) nachgewiesen [1, 3]. Es scheint keine Teiloxidation des Wassers zu geben, vielmehr sind die schrittweise höheren Oxidationszustände des Metallzentrums metastabil. Erst wenn nach Absorption des vierten Lichtquants der am höchsten oxidierte Zustand, S_3Y^{ox} , in weniger als $1 \mu s$ erreicht worden ist, läuft die Reaktionskette bis hin zum freigesetzten Sauerstoff ab. Dabei wird der Ausgangszustand des katalytischen Zentrums (S_0Y) wieder hergestellt:

Prof. Dr. Ulrich Parlitz, III. Physi-kalisches Institut, Universität Göttingen, Friedrich-Hund-Platz 1, 37077 Göttingen



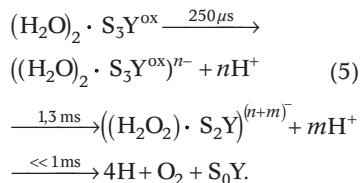
Diese letzte, vier Elektronentransfers erfordernde Reaktionskette scheint in einem Zug abzulaufen mit einer typischen Halbwertszeit von ca. 1 ms. Dafür spricht, dass dieselbe Zeitkonstante am vorderen Ende der Kette, bei der Reduktion der Metalle und des Tyrosins (EPR, UV/VIS), wie auch an deren Ende, bei der Entwicklung von Sauerstoff (Polarographie, EPR), beobachtet wurde. Dies kann nur bedeuten, dass sich die Zwischenprodukte dieser komplexen Reaktionskette aufgrund ihrer Kurzlebigkeit der Beobachtung entziehen (Übersicht in [4]). Um den vollständigen Ablauf der Reaktion (2) zu verhindern, wurden daher in einem Experiment die vermuteten Zwischenstufen durch erhöhten Sauerstoff-Partialdruck stabilisiert [5]. Charakteristische Absorptionsänderungen im nahen UV zeigten dabei, dass die Reaktion nur noch bis zu einem partiell reduzierten Zustand des Metallzentrums (vermutlich S_2Y) ablief, möglicherweise mit einem gebundenen, unter atmosphärischem Sauerstoffdruck sehr kurzlebigen Peroxid-Intermediat gemäß der Reaktionsgleichung:



Überraschend war, dass bereits ein Partialdruck von nur 2,3 bar, also nur eine Größenordnung über dem atmosphärischen, ausreichte, um die Sauerstofffreisetzung auf die Hälfte zu reduzieren [5]. Die Photophysik von Photosystem II ist energetisch soweit angereizt, dass für die entscheidende Leistung, die Wasseroxidation, nur eine geringe Triebkraft von wenigen kJ/mol übrig bleibt.^{+) Als Folge der geringen verbleibenden Triebkraft können die photosynthetischen Organismen auf der Erde den Sauerstoff-Partialdruck der Atmosphäre nicht um Größenordnungen erhöhen [5].}

Michael Haumann und seine Kollegen an der Freien Universität Berlin nahmen die Suche nach einem Zwischenprodukt der Reaktion (3) mit zeitaufgelöster Röntgenspektroskopie an der K-Kante (XANES) des Mangans auf. Sie bestätigten die Reduktion des Mangans mit einer Halbwertszeit von etwa einer Millisekunde, fanden

jedoch eine Verzögerungsphase von 250 μ s Dauer [7]. Sie interpretierten diese Verzögerung durch eine dem Elektronenfluss vom gebundenen Wasser auf Mangan vorangehende Deprotonierung des Zentrums, welche dessen Oxidationszustand allerdings nicht verändert. Ihr Intermediat liegt am Anfang [7], das vorher beschriebene [5] dagegen am Ende der Reaktionskette (3), welche daher in folgender Weise erweitert werden kann:



Die Arbeiten von Haumann et al. [7] zeigen zudem, dass sich dank der hohen Puls-Energie und -Schärfe moderner Röntgenquellen zeitlich hoch auflösende Röntgenspektroskopie an Metallzentren von Proteinen auch in verdünnten Lösungen durchführen lässt.

Bisher reicht die Auflösung aus Röntgen-Kristallstrukturanalysen von Photosystem II (bis zu 0,32 nm) nicht aus, um die Struktur des Mn_4Ca -Metallzentrums mit gebun-

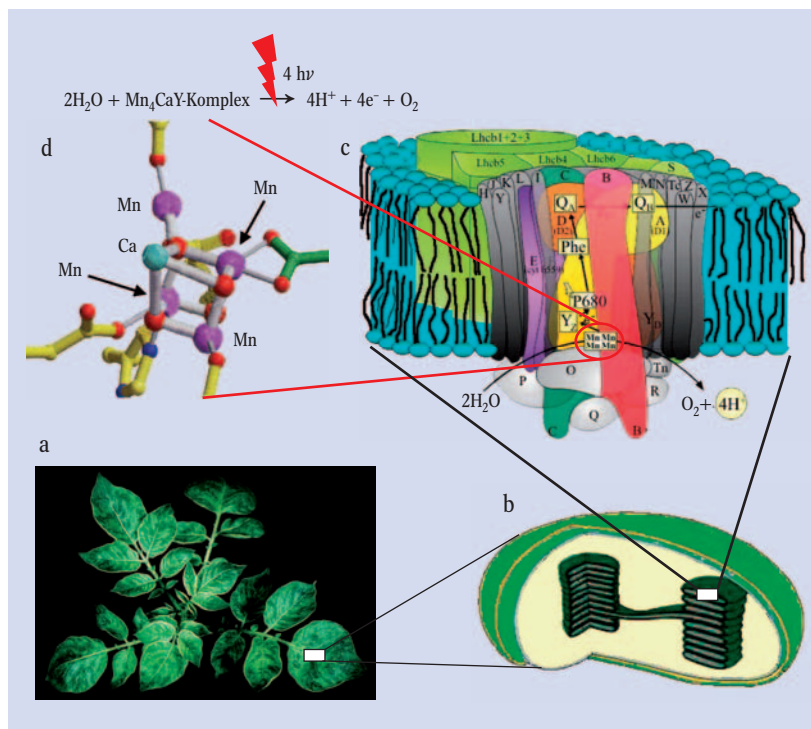
denem Wasser und den sonstigen Liganden eindeutig zu bestimmen. Der Wettlauf zwischen einer kinetischen und strukturellen Klärung hat jedoch begonnen, und die Zusammenschau beider Datensätze wird hoffentlich bald zur Aufklärung dieser biologisch und technisch wichtigen Reaktionskette führen.

JÜRGEN CLAUSEN UND WOLFGANG JUNGE

- [1] J. Clausen, K. Beckmann, W. Junge und J. Messinger, *Plant Physiol.* **139**, 1444 (2005)
- [2] J. Biesiadka et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **6**, 4733 (2004); K. N. Ferreira et al., *Science* **303**, 1831 (2004); N. Kamiya und J. R. Shen, *PNAS* **100**, 98 (2003); A. Zouni et al., *Nature* **409**, 739 (2001)
- [3] W. Hillier, J. Messinger und T. Wydrzynski, *Biochemistry* **37**, 16908 (1998)
- [4] J. Clausen, R. J. Debus und W. Junge, *Biochim. Biophys. Acta* **1655**, 184 (2004)
- [5] J. Clausen und W. Junge, *Nature* **430**, 480 (2004)
- [6] F. Rappaport und J. Lavergne, *Biochim. Biophys. Acta* **1503**, 246 (2001)
- [7] M. Haumann et al., *Science* **310**, 1019 (2005)

Dr. Jürgen Clausen und Prof. Dr. Wolfgang Junge, Abt. Biophysik, FB Biologie/Chemie, Universität Osnabrück, 49069 Osnabrück, junge@uos.de

+) Photosystem II arbeitet mit Quanten von ca. 1,8 eV und treibt einen Elektronentransfer zwischen Tyrosin. Mittenpotential ca. +950 mV, und Phäophytin. Mittenpotential - 640 mV; für eine Übersicht siehe [6].



Die Komponenten der Photosynthese befinden sich in den Zellen der Blätter von Landpflanzen (a). Jede Zelle enthält hunderte von Chloroplasten, in deren Innenraum Chlorophyll-tragende Membranstrukturen liegen, gestapelte und ungestapelte, welche als Thylakoide bezeichnet werden (b). In der Thylakoidmembran befinden sich die Komponenten

der photosynthetischen Elektronentransportkette (c); darunter Photosystem II mit dem wasserspaltenden Zentrum (roter Kreis, nach www.bio.ic.ac.uk/research/barber). Das katalytische Zentrum der Wasseroxidation ist ein Mn_4Ca -Komplex im Zusammenspiel mit einem Tyrosin (Y) der Proteinumgebung (d, nach K. N. Ferreira et al. in [2]).