

পর্ব-৪

সৌর শক্তির আলোক রাসায়নিক রূপান্তর

ভিনসেন্জা বালজানি, আলবার্টো ক্রেডি এবং মার্গেরিটা ভেঞ্জুরি
রসায়ন বিভাগ, ইউনিভার্সিটি অব বলগ্না, ভায়া সেল্‌মি ২, ৪০১২৬ বলগ্না, ইটালী
(*ChemSusChem* 2008, 1(1-2), 26)

(ইটালীর ইউনিভার্সিটি অব বলগ্নার রসায়ন বিভাগের প্রফ্যাত অ্যামিরিটাস অধ্যাপক জিয়াকোমো
সিয়ামিসিয়ান এর ১৫০তম জন্মবার্ষিকীতে তাঁর স্মৃতির উদ্দেশ্যে নিবেদিত)

ভাবানুবাদ
কেশব কুমার অধিকারী

২.৩. প্রাকৃতিক বিক্রিয়া কেন্দ্র (Natural Reaction Centers):

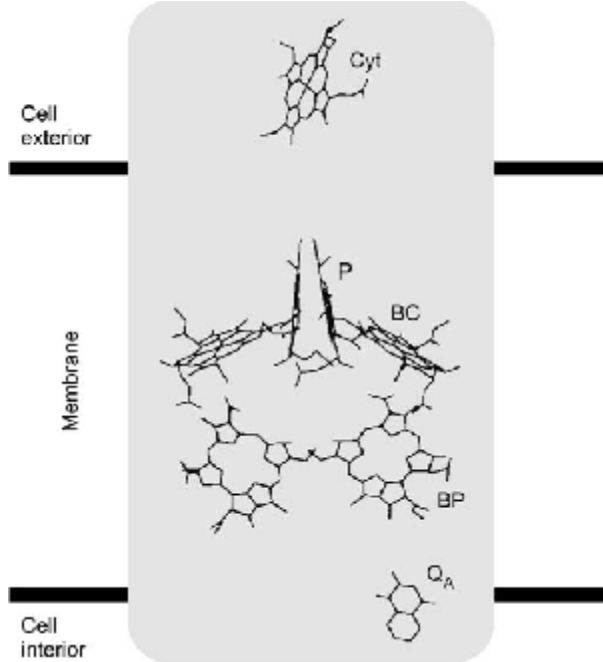
সম্ভবতঃ পার্পল ব্যাকটেরিয়াতেই এ-যাবৎ কালের সবচাইতে সরল প্রকৃতির আলোক রাসায়নিক বিক্রিয়াকেন্দ্রটি আবিষ্কৃত হয়েছে এবং এর অন্তর্নিহিত ধূম্রজাল ভেদ করা অনেকটাই সম্ভব হয়েছে। যার কারণে এই বিক্রিয়া কেন্দ্রটিকেই মডেল হিসেবে বিবেচনা করা হয়েছে প্রাকৃতিক সালোক সংশ্লেষনের বিক্রিয়া কেন্দ্রের স্বরূপ হিসেবে^{২৫-২৭}। তবে সবুজ উদ্ভিদে প্রাপ্ত সৌর শক্তি রূপান্তরের যে প্রকৃয়া, সেইটেই সম্ভবতঃ সবচাইতে গুরুত্বপূর্ণ পদ্ধতি^{২৮-৩০}, যেখানে PS-2 (Photo-system II) বিক্রিয়া কেন্দ্রের ইলেক্ট্রন গ্রাহী অংশটুকু ব্যাকটেরিয়ার বিক্রিয়া কেন্দ্রের সঙ্গে দারুন ভাবে সামঞ্জস্যপূর্ণ! তবে সবুজ উদ্ভিদের ইলেক্ট্রন দাতা অংশটির গঠন কাঠামো এবং কার্যশৈলী সত্যিই অদ্ভূত। যারা কিনা জলকে ব্যবহার করে ইলেক্ট্রনের উৎস হিসেবে, যেখানে উৎপন্ন অক্সিজেন উপজাত হিসেবে নিছক-ই জঞ্জাল! আর এর এই অদ্ভূত চরিত্রটিই আমাদের আগ্রহের বিশেষ কারণ। আমরা কৃত্রিম এক ব্যবস্থার প্রয়াসী যেখানে অনুকল্পিত ব্যবস্থায় প্রস্তাবিত প্রকৃয়াটি পরিকল্পনা মাফিক আলোক সম্পাতে গৃহীত শক্তিতে জলকে অনুরূপভাবে বিশ্লেষিত করতে সক্ষম হবে, তবে PS-2 (Photo-system II) বিক্রিয়া কেন্দ্রের দাতা অংশটিও অতীব আকর্ষণীয় চরিত্রের বিধায় আলোচনার পরবর্তী ধাপে বিশেষ আলোকপাতের ইচ্ছে রইলো।

২.৩.১. ব্যাকটেরিয়ার সালোকসংশ্লেষন (Bacterial Photosynthesis):

এক্স-রে কৃষ্টালোগ্রাফী (X-ray crystallography) ব্যবহার করেই অত্যন্ত নিখুঁতভাবে বিভিন্ন ব্যাকটেরিয়ার বিক্রিয়া কেন্দ্রগুলো সম্পর্কে ব্যাপক তথ্যাদি ইতোমধ্যেই আমরা অবগত হয়েছি^{৩১,৩২}। ব্যাকটেরিয়া সহ অন্যান্য জৈব দেহের সালোকসংশ্লেষী বিক্রিয়া কেন্দ্রটি প্রধানতঃ এক বিশেষ ধরনের প্রোটিনের সমন্বয়ে গঠিত। যেটা আবার রয়েছে বিশেষ দূরত্বে বিস্তৃত দুইপ্রস্থ লিপিডের আবরণে (Lipid bilayer) অন্তরীণ। আর এর ভেতরে রয়েছে কতক কার্যকর কো-ফ্যাক্টর (Co-factors) সমূহ, যারা সালোকসংশ্লেষনের মূল কাজ^{৩৩} গুলো সম্পাদন করে থাকে। চিত্র-৩-এ রডোসিউডোমোনাসের (*Rhodospseudomonas viridis*) বিক্রিয়া কেন্দ্রের সরল চেহারাটি তুলে

ধরা হয়েছে। এই বিক্রিয়া কেন্দ্র সম্পর্কিত ভৌত আলোক রাসায়নিক গবেষণা হয়তো কখনো, খানিকটা অস্পষ্ট পরিকাঠামোটি আরোও পরিষ্কার করে তুলবে, যেখান হতে আমাদের বুঝতে অসুবিধা হবে না যে, কিভাবে কোন্ কোন্ পর্যায়ে আলোক সম্পাৎ জনিত চার্জ পৃথকীকরণ প্রকৃষ্টি^{৩৩,৩৪} এতো নিখুঁত ভাবে গড়ে উঠেছে এবং পরিচালিত করছে এক বিশ্বয়কর রকম সমন্বিত প্রাকৃতিক ঘটনা যা জীবনের জন্যে অপরিহার্য। এর ভেতরের মূল আনবিক উপাদান গুলোও বৈচিত্র্যময়! এদের মধ্যে অন্যতম হলো,

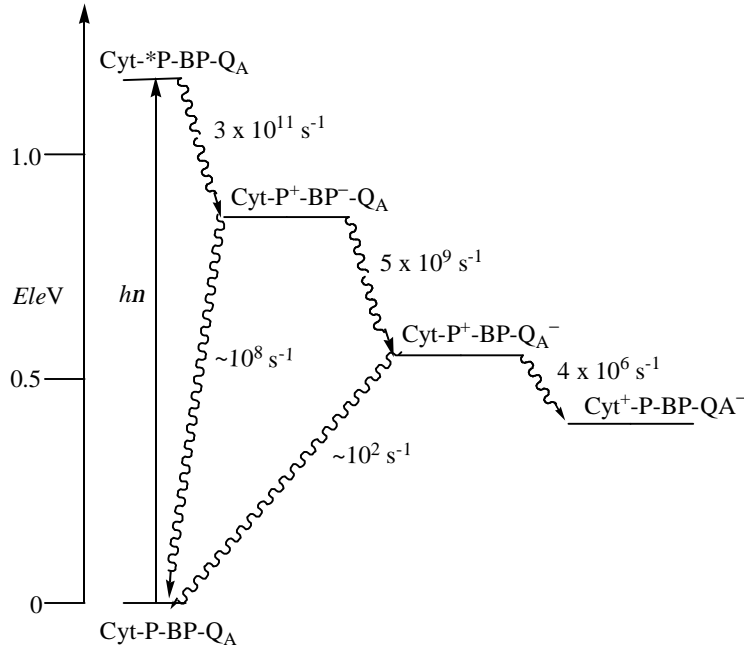
- ব্যাকটেরিও ক্লোরোফিলের (Bacteriochlorophyll) বিশেষ জোড় (Special pair) 'P'
- বিশেষ একধরনের ব্যাকটেরিও ক্লোরোফিল মনোমার (Monomer) 'BC'
- ব্যাকটেরিও ফেওফাইটিন (Bacteriopheophytin) 'BP'
- একটি কুইনোন (Quinone) 'Q_A' এবং
- একটি চার-হেমি সি-টাইপ সাইটোক্রোম 'cyt', যেটি মূলতঃ অক্সিজেন ঘটিত জটিল লোহিত রঞ্জক।



চিত্র-৩: রোডোসিউডোমোনাসের (*R. viridis*) বিক্রিয়া কেন্দ্রের সরলীকৃত প্রতিচ্ছবি।

সারাউন্ডিং প্রোটিন কর্তৃক এক বিশেষ নির্দিষ্ট জ্যামিতিক আকৃতিতে এই উপাদান গুলো সাজানো অবস্থায় থাকে। সুতরাং দ্বিমাত্রিক অক্ষের (Twofold axis) যে P^{35} , সেটি মেমব্রেনের মধ্যে এর তলের সাথে লম্ব ভাবে থাকে। আর এর পেরিপ্লাজমিক দিকটি (Periplasmic face) মোটামুটি ফসফরাস (P) এবং cyt এর মাঝে কোথাও সুসংহত হয়, যার সাইটোপ্লাজমিক (Cytoplasmic) দিকটি অবস্থান নেয় Q_A বরাবর। ক্লোরোফিলের বিশেষ জোড় ফসফরাস (P) কর্তৃক আলোকশক্তি বিশেষণের কারণে সাধারণতঃ বিভিন্ন অ্যান্টেনা সিস্টেমের মধ্যে সিংলেট-সিংলেট শক্তি স্থানান্তরের মাধ্যমে (Singlet-singlet energy transfer) অতিদ্রুত, মাত্র ~৩ পিকো-সেকেন্ডে (Pico-

second, ps) ইলেক্ট্রন প্রবাহের কারণ ঘটে। বিক্রিয়া কেন্দ্রে উদ্ভূত এই ইলেক্ট্রন প্রবাহ প্রাথমিক ইলেক্ট্রন গ্রাহক BP-তে স্থানান্তরিত হয়। এদিকে, মাধ্যমিক পর্যায়ে সংস্থাপিত BC, এটি সুপার এক্সচেঞ্জ প্রকৃয়ায় ইলেক্ট্রন সঞ্চালকের ভূমিকায় অবতীর্ণ নাকি মধ্যবর্তী সরাসরি এক ইলেক্ট্রন গ্রহীতা হিসেবে দায়িত্ব পালনরত তা যদিও এখনো বিতর্কিত^{৩৬}। এখানে সিংলেট-সিংলেট শক্তির স্থানান্তর মূলতঃ উচ্চশক্তির সিংলেট ইলেক্ট্রনের স্থানান্তর প্রকৃয়া, যে কিনা উচ্চ শক্তিবস্তুর দাতা হতে উচ্চ শক্তিবস্তুর গৃহীতাতে স্থানান্তরিত হয়। এদিকে নিকটবর্তী cyt এর হেমি (Hemi) গ্রুপ^{৩৭} কর্তৃক জারিত ফসফরাস (P)-এ অপেক্ষাকৃত মস্তুর, প্রায় ~২৭০ ন্যানো সেকেন্ড (ns), ইলেক্ট্রন স্থানান্তর পদ্ধতিতে বিজারণ প্রকৃয়ার দ্বারা পরবর্তী পর্যায়ের ধারা সূচীত হয়। যার ফলশ্রুতিতে সার্বিক ভাবে দ্রুত, প্রায় ~২০০ পিকো সেকেন্ড (ps), ইলেক্ট্রন স্থানান্তর প্রকৃয়ায় ইলেক্ট্রন সমূহ BP হতে Q_A-তে এসে পৌঁছায়। ঠিক ঐ অবস্থায় ঘটে আন্তঃআবরণী (Trans-membrane) চার্জ পৃথকীকরণ, যেখানে প্রকৃয়াটির চূড়ান্ত পরিণতি ঘটে। সংঘটিত হয় এক দীর্ঘজীবী চার্জিত অবস্থা, যার পরিণতি ঘটে এখানে এসে চার্জের পুনঃপ্রশমনের দ্বারা। বিভিন্ন অবস্থার ইলেক্ট্রন স্থানান্তর প্রকৃয়ার গড়পরতা হার শেষ পর্যন্ত যা কিনা চার্জ পৃথকীকরণ প্রকৃয়ায় পর্যবশিত হয়, আর এই সামগ্রীক রূপকল্পটি একটি শক্তি মাত্রার কৌশলী অনুচিত্রের (Energy level diagram) মাধ্যমে দেখানো হলো (চিত্র-৪)-এ। সেই সাথে অসংঘটিত BP⁻ → P⁺ এবং Q_A⁻ → P⁺ চার্জ স্থানান্তরের ধাপ গুলোও সংযোজিত থাকছে। যেগুলোকে উন্নততর বিক্রিয়া কেন্দ্রের পরীক্ষালব্ধ ফলাফল থেকে নির্ধারণ করা হয়েছে। যদিও সন্মুখ (Forward) বিক্রিয়ার সাবলীলতায় কিছু সীমাবদ্ধতা সেখানে রয়েছে^{৩৮}।



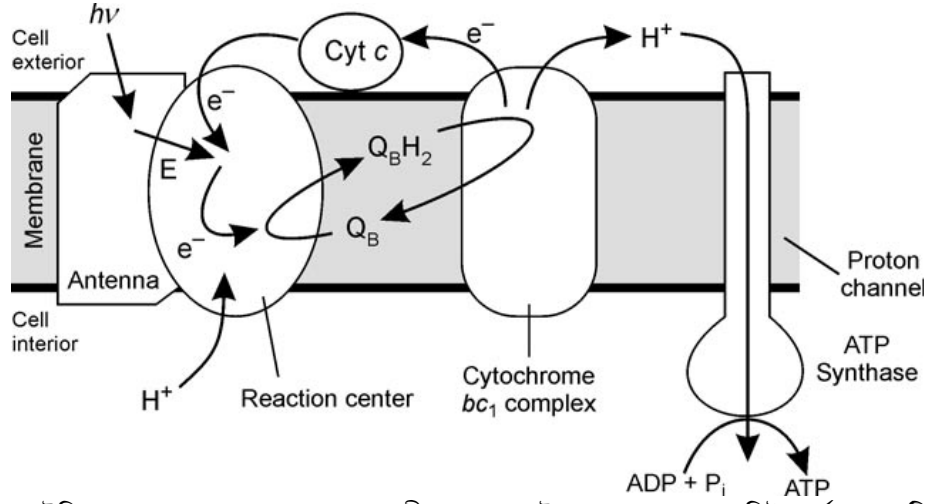
চিত্র-৪: রোডোসিউডোমোনাসের বিক্রিয়া কেন্দ্রে সংঘটিত চার্জ পৃথকীকরণ পদ্ধতির পর্যায়ক্রমিক ইলেক্ট্রন স্থানান্তরের গতি-ধ্রুবক এবং সংশ্লিষ্ট শক্তি-মাত্রার রেখাচিত্র।

চিত্র-৩ এবং চিত্র-৪ কিন্তু পাশাপাশি বিক্রিয়া কেন্দ্রের (Reaction centre) সুপ্রা-আনবিক গঠনের (Supra molecular structure) গুরুত্বটিও বেশ তুলে ধরেছে। বিশেষ করে সালোক সংশ্লেষী প্রাকৃতিক আলোক রাসায়নিক পদ্ধতির কার্যকর অনুক্রম সংশ্লিষ্ট জৈব যন্ত্রাংশের সফল বুনয়াদী ব্যাক্সার প্রধান উপযোগীতাই হলো এই, এটি যে আলোক সম্পাৎ জনিত চার্জ পৃথকীকরণ তাও আবার সুদীর্ঘ ব্যবধানে যে সম্ভবপর তার অতীব গুরুত্ববহ দিক গুলোকে স্বচ্ছতার সাথে বোধগম্য করে তুলেছে। এই রাসায়নিক কার্যকরণ পর্যায়গুলোর মধ্যে রয়েছে—

- ◆ প্রয়োজনীয় এবং যৌক্তিকতার নিরীখে প্রয়োজ্য এলাকায় সুসংবদ্ধ বিশেষ আনবিক গঠনের ধারাবাহিক সমাবেশ।
- ◆ চার্জ পৃথকীকরণ পর্যায় সমূহের মধ্যে শক্তির তাপগতীয় পদ্ধতিতে আদান-প্রদান, যা পদ্ধতিটির স্বতঃস্ফূর্ত সক্রিয়তার পূর্বশর্ত।
- ◆ আর সবশেষে হলো, চার্জ পৃথকীকরণ প্রকৃয়া সমূহের স্বতঃস্ফূর্ত অগ্রসরমানতার আপেক্ষিক গতি, যা কিনা পশ্চাদমুখী বা ভিন্নমুখী সম্ভাব্য প্রকৃয়ার বিপরীতে প্রতিযোগীতামূলক ভাবে ইতিবাচক এবং সফল সম্পাদনে সার্থক ভাবে সমর্থ।

কিভাবে এটি ঘটে চলেছে, ইলেক্ট্রন স্থানান্তর প্রকৃয়ার তত্ত্বের (Electron transfer theory) আলোকে প্রকৃয়াটি একেবারেই সুস্পষ্ট^{২৫,৩৯}! বিশেষ করে উল্লেখ্য যে, অতি সুদক্ষ চার্জ পৃথকীকরণ প্রকৃয়াটির সচলতার পেছনে রয়েছে চার্জ পুনঃসংযোজনের পর্যায় সমূহের (Charge-recombination steps) দীর্ঘসূত্রীতা অর্থাৎ, পশ্চাদমুখী বিক্রিয়ার ধীর গতি প্রকৃতি। আর এর কারণ হলো, এই ধাপ বা পর্যায় গুলো রয়েছে মার্কাসের বিপরীত অবস্থানে^{৪০} (Marcus inverted region)। আরোও একটি ব্যাপার, যেমন ধরুন খুউব পারদর্শী বা উচ্চ ক্ষমতার চার্জ পৃথকীকরণে আলোক সম্পাৎ জনিত ইলেক্ট্রন স্থানান্তর প্রকৃয়ার ক্ষেত্রে অতি অবশ্যই আপাতঃ প্রতিসাম্য (Symmetric) দুটি বিক্রিয়া কেন্দ্রের ধারাবাহিক পথক্রমের যেকোন একটিকেই অনুসরণ করতে হবে (চিত্র-৩)। তবে প্রায়শঃই এরকমটি প্রত্যাশিত যে আপাতঃ তাৎক্ষনিক ত্রুটি (Mutation) এই প্রতিসাম্য অবস্থাকে ভেঙ্গে দিতেই পারে, আর আরোপিত হতে পারে অসঙ্গতির ফ্রাঙ্ক-কনডন ফ্যাকটরস্ সমূহ (Frank-Condon factors) বিক্রিয়া কেন্দ্রের অসুবিধাজনক এলাকায় (Disfavored side)। এমনকি এটিও অপ্রত্যাশিত নয় যে^{২৫}, যদি BP এবং Q_a এর মাঝে যৎসামান্য কয়েক আংষ্ট্রমের (Angstroms) দূরত্ব বেড়ে যায় অথবা এই বিক্রিয়া কেন্দ্রের কার্যকরী শক্তিমাত্রার পরিমাণ এক ইলেক্ট্রন ভোল্টের (1 eV) কয়েক দশমাংশের এক ভাগ হ্রাস বা বৃদ্ধি ঘটে তাহলেই এই বিক্রিয়া কেন্দ্রটির কোয়ান্টাম কার্যকারীতার (Quantum efficiency) পরিবর্তন ঘটবে। ফলশ্রুতিতে প্রয়োজনীয় শক্তি স্বল্পতা হেতু বিক্রিয়া কেন্দ্রটি পূর্ণঃ চার্জসংযোজনের (Charge recombination) যাত্রাপথে পশ্চাদ্ মুখী হবে, যা খুউবই সাধারণ একটি ব্যাপার। এদিকে যদি BP⁻ থেকে P⁺ এর স্থিতাবস্থায় বিক্রিয়ার কার্যকরী শক্তিমাত্রা হ্রাস পায় তাহলে উল্টোদিকের বিক্রিয়া গুলো সক্রিয় এবং গতিশীল হয়ে পরে, ফলে চার্জ পৃথকীকরণের দক্ষতা হ্রাস পায় এবং প্রকৃয়াটি ফলপ্রসূতা হাড়ায়। বাইরে থেকে আরোপিত বৈদ্যুতিক ক্ষেত্রে এই বিক্রিয়া কেন্দ্র গুলোকে নিয়ে যে পরীক্ষা-নিরীক্ষা করা হয়েছিলো সেখানে এতদসংক্রান্ত প্রাপ্ত উপাত্তের পর্যালোচনা থেকে বিষয়টি নিশ্চিত হওয়া গেছে^{৪১}।

উপড়ে এই যে পদ্ধতির বর্ণনা দেয়া হলো, যেখানে শেষ পর্যন্ত Q_A -ই হলো স্থানান্তরিত ইলেক্ট্রনের সংগ্রাহক বা ধারক। তারপরে আরোও অনেক অনেক ধাপ পেড়িয়ে পদ্ধতিটি অগ্রসর হয়। বাস্তবচ্যুত ইলেক্ট্রনটি অভিবাসিত হয় দ্বিতীয় কুইনোন, Q_B -তে। অতঃপর জারিত (Oxidized) বিশেষ জোড় P^+ এর বিজারণ (Reduction) ঘটে। বিজারণের এই কাজটি করে সি-টাইপের সাইটোক্রোম (C-Typed cytochrome) [চিত্র-৫], দ্বিতীয় ফোটনের আহরিত শক্তিটি ব্যবহৃত হয় এই দ্বিতীয় ইলেক্ট্রনের Q_B -তে স্থানান্তরের কাজে। এদিকে Q_B -র বিজারণের (Reduction) ফলে যে হাইড্রোকুইনোন (Hydroquinone) গঠিত হয় তার জন্যে প্রয়োজনীয় প্রোটন দু'টি সংগৃহীত হয়ে আসে জল থেকে, যা থাকে সেল আবরণীর অভ্যন্তরস্থ সাইটোপ্লাজমের মধ্যে। এবার প্রস্তুতকৃত



চিত্র-৫: ব্যাকটেরিয়ার সালোকসংশ্লেষনে সেল আবরণীর সুসাদৃশ্য উপসাধাপনা এবং সংশ্লিষ্ট কার্যকর প্রোটিন সমূহের ভূমিকা।

হাইড্রোকুইনোন গুলো ছড়িয়ে পড়ে পরবর্তী ধাপের যান্ত্রিক উপাঙ্গ (Components of the apparatus) সমূহের মধ্যে। এই যে প্রকৃষ্টি, এটি আসলে একটি প্রোটন পাম্প (Proton pump)। একে প্রকাশ করা হয় সাইটোক্রোম- bc_1 (Cytochrome bc_1) জটিল যৌগ হিসেবে [চিত্র-৫]। এই জটিল যৌগ হাইড্রোকুইনোন কে জারিত করে কুইনোনে পরিণত করে। আর এখানে উদ্ভূত শক্তি ব্যবহৃত হয় উদ্ভূত প্রোটনকে ঝেটিয়ে বিদেয় করতে একেবারে সেল আবরণীর ঐ পাড়ে! ফলে প্রোটন ঘনত্বের তারতম্য প্রতিষ্ঠিত হয়, প্রতিষ্ঠিত হয় চার্জ বৈষম্য যা কিনা প্রোটন চালক বল বা প্রোটন মোটিভ ফোর্স (Proton motive force) হিসেবে ক্রিয়াশীল হয়। এদিকে জারণ প্রকৃষ্টি একটি চলমান কার্যকরী পদ্ধতি যা কিনা নিত্য ক্রিয়াশীল থাকে সাইটোক্রোমের (Cytochrome) ধারাবাহিক জারণ-বিজারণের মেলায় (Redox relay)। এখানে অন্তরালে কাজ করে জারিতাবস্থার বিশেষ জোড় P^+ , যেটা বিজারিত হয় এবং প্রত্যাগমন করে তার প্রাথমিক অবস্থায়। পরিশেষে, একটি রোটারী মোটর (Rotary motor), একটি এনজাইম এডিনোসিন ট্রাই ফস্ফেট (ATP) সিনথেজ^{৪২,৪৩} কর্তৃক প্রোটন কোষ আবরণী ভেদ করে। এর ফলে তাপ-গতীয় সূচকের (Thermodynamic gradient) অধঃপতন ঘটে, যেখানে অ্যাডিনোসিন ডাই ফস্ফেট (ADP) থেকে উদ্ভব ঘটে অ্যাডিনোসিন ট্রাইফসফেট, ATP-র এবং একটি অজৈব ফস্ফেটের (P_i)। ATP আসলে শক্তির বৃহত্তর অংশের চাহিদাই পূরণ করে ব্যাকটেরিয়ার জৈব দেহে তার জৈব রাসায়নিক পর্যায়ক্রমিক প্রকৃষ্টিয়।

তথ্যসূত্র:

- [২৫] C. C. Moser, C. C. Page, P. L. Dutton, in *Electron Transfer in Chemistry, Vol. 3* (Ed.: V. Balzani), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, p. 25.
- [২৬] T. Ritz, A. Damjanovic, K. Schulten, *ChemPhysChem* **2002**, 3, 243.
- [২৭] W. Zinth, J. Wachtveitl, *ChemPhysChem* **2005**, 6, 871.
- [২৮] *Oxygenic Photosynthesis: The Light Reactions* (Eds.: D. R. Ort, C. F. Yocum), Kluwer, Dordrecht, **1996**.
- [২৯] K.-H. Rhee, E. P. Morris, J. Barber, W. KZhlbrandt, *Nature* **1998**, 396, 283.
- [৩০] N. Krauss, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2003**, 7, 540.
- [৩১] a) J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, H. Michel, *Nature* **1985**, 318, 618; b) J. Deisenhofer, H. Michel, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 872; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 829; c) R. Huber, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 849; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 848.
- [৩২] J. P. Allen, G. Feher, T. O. Yeates, H. Komiya, D. C. Rees, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, 84, 5730.
- [৩৩] J. R. Norris, M. Schiffer, *Chem. Eng. News* **1990**, 68(31), 22.
- [৩৪] V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Horwood, Chichester, **1991**, Ch. 5, and references therein.
- [৩৫] Of the two structurally equivalent branches, usually called A and B, only one (branch A) is used for electron transfer; see, for example: E. Katilius, Z. Katiliene, S. Lin, A. K. W. Taguchi, N. W. Woodbury, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 1471.
- [৩৬] a) R. A. Marcus, *Chem. Phys. Lett.* 1987, 133, 471; b) M. Bixon, J. Jortner, M. E. Michel-Beyerle, A. Ogrodnik, W. Lersch, *Chem. Phys. Lett.* 1987, 140, 626; c) G. R. Fleming, J. L. Martin, J. Breton, *Nature* 1988, 333, 190; d) W. Holzappel, U. Finkle, W. Kaiser, D. Oesterhelt, H. Scheer, H. U. Stolz, W. Zinth, *Chem. Phys. Lett.* 1989, 160, 1.
- [৩৭] For a detailed discussion, see Ref. [25].
- [৩৮] P. L. Dutton, J. S. Leigh, R. C. Prince, D. M. Tiede, in *Tunneling in Biological Systems* (Eds.: B. Chance, D. C. DeVault, H. Frauenfelder, R. A. Marcus, J. R. Schrieffer, N. Sutin), Academic Press, New York, 1979, p. 319.

- [79] R. A. Marcus, N. Sutin, *Biochim. Biophys. Acta Rev. Bioenerg.* 1985, 811, 265.
- [80] R. A. Marcus, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 1964, 15, 155.
- [81] C. C. Moser, R. J. Sension, A. Z. Szarka, S. T. Repinec, R. M. Hochstrasser, P. L. Dutton, *Chem. Phys.* 1995, 197, 343.
- [82] a) P. D. Boyer, *Biochim. Biophys. Acta Bioenerg.* 1993, 1140, 215; b) P. D. Boyer, *Angew. Chem.* 1998, 110, 2424; *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, 37, 2296.
- [83] a) J. E. Walker, *Angew. Chem.* 1998, 110, 2438; *Angew. Chem. Int. Ed.* 1998, 37, 2308; b) D. Stock, A. G. W. Leslie, J. E. Walker, *Science* 1999, 286, 1700.