

|              |   |
|--------------|---|
| Title        | Studies of Relaxation Processes of Zn-substituted Myoglobin by Laser Spectroscopy   |
| Author(s)    | 村上, 洋   |
| Citation     | 大阪大学, 1994, 博士論文  |
| Version Type |   |
| URL          | <a href="https://hdl.handle.net/11094/38866">https://hdl.handle.net/11094/38866</a>   |
| rights       |   |
| Note         | 著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。 |

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

|            |   |
|------------|---|
| 氏名         | むら 村 上 洋  |
| 博士の専攻分野の名称 | 博士(理学)  |
| 学位記番号      | 第 11205 号   |
| 学位授与年月日    | 平成6年3月25日   |
| 学位授与の要件    | 学位規則第4条第1項該当<br>理学研究科物理学専攻  |
| 学位論文名      | Studies of Relaxation Processes of Zn-substituted Myoglobin by Laser Spectroscopy<br>(レーザー分光法による亜鉛置換ミオグロビンの緩和過程の研究) |
| 論文審査委員     | (主査)<br>教授 櫛田 孝司<br><br>(副査)<br>教授 邑瀬 和生 教授 松尾 武清 教授 阿久津泰弘<br>助教授 木下 修一   |

### 論文内容の要旨

蛋白質はその複雑さと柔軟性のために非常に多くの構造的準安定状態、つまり、Conformational Substates (CS), を持っていて、高温ではその状態間を揺らぐと考えられている。そこで、高温でのタンパク質の構造の揺らぎについての情報を得るためにミオグロビン中の発色団であるヘムをプローブとしてその発光特性をレーザー分光法により調べ、励起状態での緩和過程の研究を行った。この時、天然のミオグロビンは発光を示さないのでヘム中の鉄を亜鉛に置換し、その最低励起一重項状態からの発光を測定した。

室温において、レーザー誘起発光スペクトルの励起エネルギー依存性が見られた。一方、室温から約 170 K の領域で時間分解発光スペクトルの時間変化は 400 ps から 4 ns の間でほとんど見られなかったが、時間分解能内で励起エネルギーからの発光のピークシフトが見られた。また、この温度領域において温度が増加すると共にレーザー誘起発光スペクトルのピークエネルギーが低エネルギー側にシフトし、その幅が広がるのが見られた。さらに、同じ温度領域で吸収スペクトルの温度依存性についても同様の特徴が見られた。

室温から約 170 K の間での吸収スペクトルが、CS を横軸に対応させた配位座標モデルを採用して計算したサイトエネルギー分布関数と亜鉛置換ミオグロビンについて最近求められたこの発色団中の電子と格子との結合強度により重み付けられたフォノンの状態密度により計算された単一サイトの吸収スペクトルの畳み込み積分により非常に良く再現されるのが判った。この時、基底状態の分布は熱平衡状態に達していると仮定した。さらに、このモデルを用いて、励起状態で CS 間の緩和が起らないとしてレーザー誘起発光スペクトルの温度変化を計算した。また、アインシュタインの関係により吸収スペクトルから励起状態の緩和が完了した後の分布に帰せられる発光スペクトルの計算を行った。その結果、約 170 K から室温まで、測定されたレーザー誘起発光スペクトルのピークエネルギーが低温では CS 間の緩和が起らないとした発光スペクトルのピークエネルギーにほぼ一致するが、温度が上昇するにつれて緩和が完了したとしたスペクトルのピークエネルギーの方にシフトするのが判った。この解析から、発光寿命内の励起状態での緩和の程度（これはどれだけ励起状態の CS 間を移り変わったかに対応する）が、温度と共に大きくなり、また、時間分解発光スペクトルの時間変化が見られないことからその時定数が数百 ps 以下であるということが判った。さらに、この緩和時間は溶液中の色素分子のようにアレニウスの式に従って温度変化するのではなくステップライクに温度変化することが判った。これらの解析結果からこのタンパク質分子が溶液中の色素分子とは違う新しいタイプの緩和過程を示すということが判った。さらに、これらの実験結果は緩和時間が分布を持つとしたのでは説明す

ることができず、このタンパク質分子が Hierarchically constrained dynamics に従うとして初めて非常によく説明できることが判った。

#### 論文審査の結果の要旨

村上君は、亜鉛置換ミオグロビンの光吸収スペクトルの温度依存性を、電子格子相互作用強度で重み付けされた振動モードの状態密度スペクトルを使ってマイクロな立場から明らかにした。さらに、電子励起状態における超高速のエネルギー緩和のダイナミクスを調べ、それが液体中の色素分子などの場合と著しく異なり、複雑系に特有な階層的束縛運動とでも言うべき振る舞いを見いだした。これらの結果は、複雑系の光物性に大きな進歩をもたらしたものである。よって博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。