

3F08

広帯域誘電分光を用いた紫膜ダイナミクスの観測；サブ GHz-THz 領域における水和および温度依存性の評価

(¹神大・理、²名工大・工、³神大・分子フォト) ○山本直樹¹、伊藤奨太²、茶谷絵理¹、神取秀樹²、富永圭介^{1, 3}

Broadband Dielectric Spectroscopy on Purple Membrane; Temperature and Hydration dependence from Sub-GHz to THz region

(¹Grad. School of Sci., Kobe Univ, ²Grad. School of Engin., Nagoya Institute of Tech., ³Molecular Photoscience Research Center, Kobe Univ.) ○Naoki Yamamoto¹, Shota Ito², Eri Chatani¹, Hideki Kandori², Keisuke Tominaga^{1,3}

【序】 紫膜は高度好塩菌より抽出される、膜タンパク質バクテリオロドプシンと脂質の複合体である。バクテリオロドプシンは分子内にレチナールを保持し、光照射によるレチナール異性化に伴ってプロトンポンプを行う機能を持つ。プロトンポンプ能は紫膜の水和および温度依存的に発現されることが知られており [1]、水和によるバクテリオロドプシンのダイナミクスの熱的活性化、および機能発現との関連性について興味を持たれてきた。水和水はタンパク質表面と水素結合等の相互作用を介して結合し、熱エネルギーによって絶えず揺らいでいるが、そのようなダイナミクスはギガヘルツ (GHz) -テラヘルツ (THz) 領域の回転緩和や分子間振動に反映される。これらのダイナミクスと水和量および熱エネルギーの関係性を理解することは、水和と機能の関係性を明らかにする上で重要である。そこで本研究では、広帯域誘電緩和分光を用いてサブ GHz-THz 領域の複素誘電率スペクトルについて、水和量および温度依存性を評価した。

【実験】 高度好塩菌 *Halobacterium salinarum* の培養液より水溶液に溶解した紫膜を得た。この水溶液を真空状態で乾燥させたものを粉末状にすりつぶし、錠剤成形器によりペレット状にしたものを分光測定に用いた。0.5-20 GHz 領域の測定には、ベクトルネットワークアナライザを用い、0.3-2.0 THz 領域の測定には THz-TDS を用いた。0.5-20 GHz 領域は 293 K、0.3-1.8 THz 領域は 83-293 K の範囲で温度を変化させた。試料の水和量は、各種塩の飽和水溶液、あるいは純水により蒸気圧を制御した空間に、固体ペレットを任意時間静置することにより調節した。乾燥紫膜に対する水の質量比を水和量、 h として評価した。

【結果と考察】 図 1 に室温 (293 K) における 0.5 GHz-1.8 THz 領域の複素誘電率スペクトルを示す。脱水和状態 ($h = 0.05$) では THz 領域のみに吸収成分が見られる一方、水和すると ($h = 0.30$) GHz 領域に顕著な吸収成分が出現する。球状タンパク質リゾチームを用いた先行研究 [2] からの類推より、脱水和状態における THz 領域の吸収成分は紫膜の低振動運動であり、水和する事で出現する GHz 領域の吸収成分は水和水とタンパク質の動きがカップルした緩和であると考えられる。スペクトル成分の定量的評価を行うために、以下のモデル

関数を用いて、スペクトル解析をおこなった。

$$\varepsilon^*(\nu) = \frac{\sigma_0}{i2\pi\nu\varepsilon_0} + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (i2\pi\nu\tau)^\beta} + \sum_{k=1}^2 \frac{A_k}{\nu_k^2 - \nu^2 + i\nu\gamma_k} + \varepsilon_{\text{inf}}$$

ここで、右辺の第1項は電気伝導の効果(σ は定数)、第2項は緩和成分($\Delta\varepsilon$, τ , β はそれぞれ強度、緩和時間、およびブロードニング因子を表す)、第3項はテラヘルツ領域の振動成分(A_k , ν_k , γ_k はそれぞれ強度、中心周波数、および摩擦項を表す)、第4項は周波数無限大での定数項をそれぞれ表す。図1に示すように、脱水和状態は

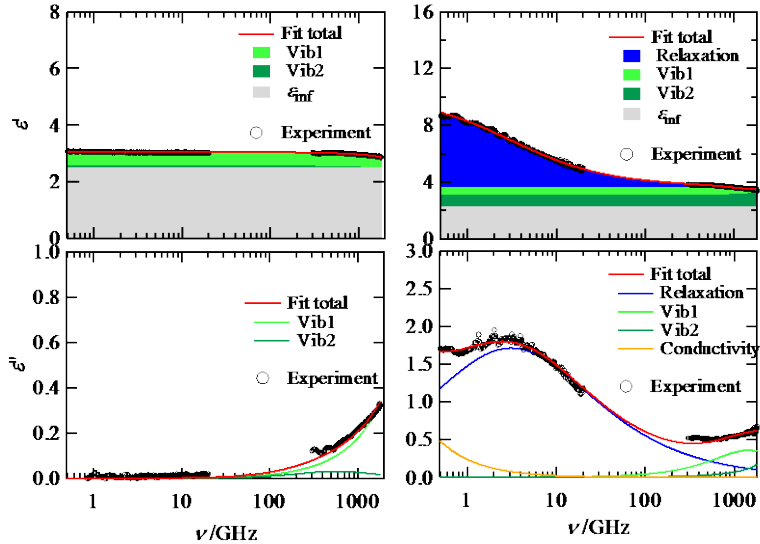


図1. 脱水和状態 ($h=0.05$, 左)、および水合状態 ($h=0.30$, 右)の広帯域複素誘電率スペクトル

2個の振動成分のみで再現できたが、水合状態では顕著な緩和成分が存在し、かつ THz 領域に大きく侵入していることがわかった。293 Kでの解析結果をふまえて THz 領域での温度依存性複素誘電率スペクトルを評価したところ、緩和成分の時定数がアレニウスの振る舞いを示しながら短くなり、約 233 Kより THz 領域へ顕著に侵入し始めることがわかった (図2)。この結果より、GHz-THz 領域でのスペクトル温度依存性変化は、緩和成分による寄与が支配的であることが、リゾチームの場合と同様に示唆された。また、 h の値が大きい場合において、THz 帯のスペクトルに“温度ヒステリシス”が観測されたので、その分子論的解釈についても議論する予定である。

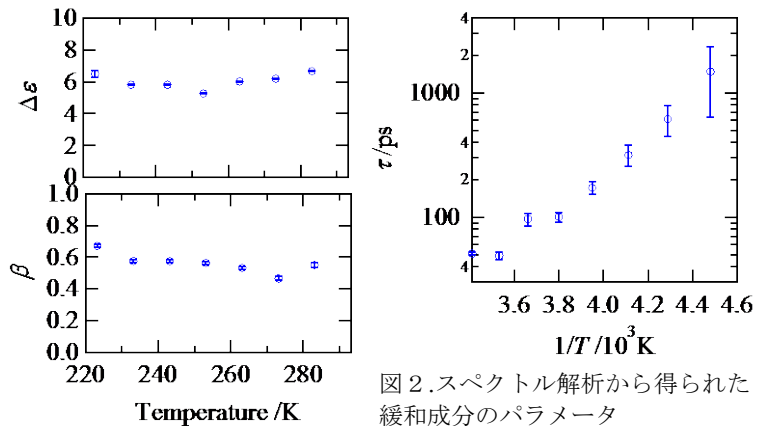


図2. スペクトル解析から得られた緩和成分のパラメータ

[参考文献]

1. Varo, G., et al., *Biophys. J.*, **43**, 47-51 (1983).
2. Yamamoto, N. et al., *J. Phys. Chem. B*, **120**(21), 4743-4755 (2016)
3. 山本直樹ら, 第43回生体分子科学討論会要旨集