

## 光励起ミオグロビンの振動エネルギー緩和経路に関する理論的研究

(名大院・情報科学) ○高柳 昌芳 奥村 博人 長岡 正隆

【序】CO 結合型ミオグロビンは光励起に伴うヘムの電子励起状態への遷移により CO の解離を起こし、その際に余剰エネルギーが熱エネルギーの形態でヘムからグロビン部および周囲の溶媒(水)へと緩和する。この振動緩和過程には数ピコ秒および十数〜数十ピコ秒という2つの緩和の時定数が存在する[1]。このうち、遅い振動緩和過程については熱拡散方程式により説明できる[2]が、一方の速い振動緩和過程の由来については意見が別れており、ヘムのプロピオン基を通じた直接溶媒へとエネルギーが緩和する経路であるという見解[3]と、グロビンの集団運動の振動モードを経由した溶媒へのエネルギー緩和の経路であるとする見解がある。本研究は主にこの速い緩和の過程がどのような経路に由来するものであるかを明らかにすべく、分子動力学(MD)シミュレーションを実行し理論的考察を行った。特に数十回〜数百本のMD計算の結果より平均を取ることで、得られるデータの統計性、信頼性を向上させ、熱エネルギーの緩和経路を正確に指摘することを目標とする。

【計算方法】MDシミュレーションはAMBER7プログラムを用い、ミオグロビン周囲に約3千個の水分子(TIP3Pモデルに分子内振動のパラメータを付加したもの)を配置し、温度300KのMD計算を実行した(図1)。光励起を再現すべく、ヘムの力場を基底状態であるCOが結合している6配位状態から、COが解離する電子励起状態を再現するような5配位状態へと変更し、同時に余剰エネルギーをヘムの各原子に運動エネルギーとして分配した。これらの操作(ヘムの力場変更および運動エネルギー付与)により、リガンドであるCO分子はヘムから解離し、ヘムの温度は700K相当まで上昇する。このようにしてヘムを励起した上でのMD計算、およびヘムを励起せずに行うMD計算の双方を数百回繰り返した。

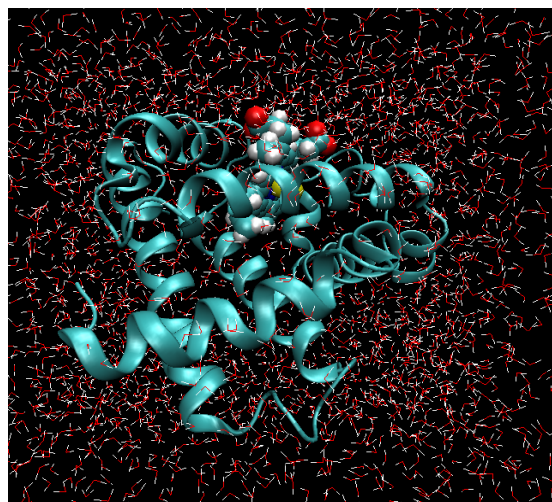


図1 MD計算に用いた水溶媒中のミオグロビン系

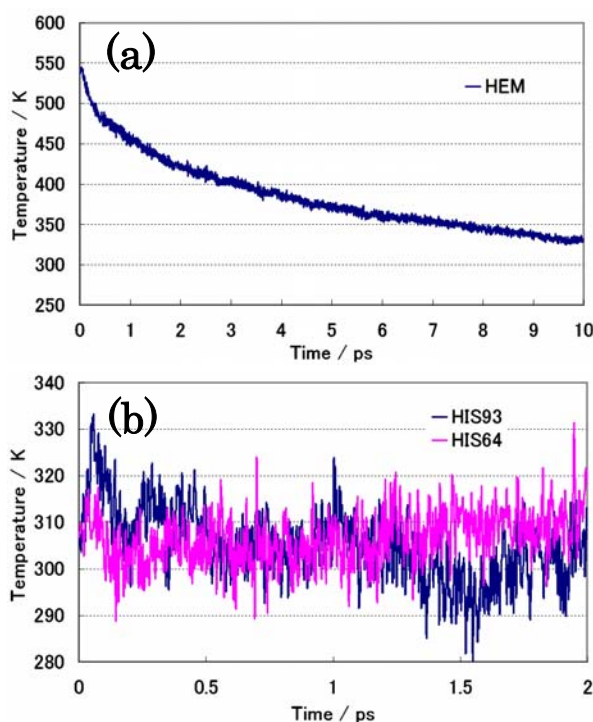


図2 励起後の各残基の温度変化  
(a)ヘム (b)近位ヒスチジン(His93)と遠位ヒスチジン(His64)

【結果】エネルギー等分配則  $K = \frac{3N}{2} k_B T$  ( $K$  は運動エネルギー、 $N$  は原子数、 $T$  は温度) より、

ある原子集団の温度を  $T = \frac{2K}{3Nk_B}$  と定義する。ここで運動エネルギー  $K = \sum_a \frac{1}{2} m_a v_a^2$  は、MD 計算により得られる速度データから算出する。

ヘム励起 MD 計算 80 本の結果からミオグロビンの各アミノ酸残基およびヘムの温度を計算した。ヘムの温度変化を図 2 (a) に、近位ヒスチジン (His93) および遠位ヒスチジン (His64) の温度変化を図 2 (b) に示す。励起により 700 K に加熱されたヘムは 0.3 ps 程度の短時間で 500 K まで急速に冷却し、その後ゆるやかに 300 K に向けて緩和する。ヘムの鉄原子と共有結合を形成している His93 はヘムとの結合を持たない His64 と比べ、励起直後の温度上昇が大きくなっている。

励起後の熱エネルギー緩和経路を可視化すべく、ミオグロビンの各残基の温度分布を図 3 に図示した。励起直後には各残基の平衡状態における温度ゆらぎに由来するとみられる高温の部位がヘム全体にばらついて存在している

(図 3 (a))。一方、励起後 10 ps にはヘムの近傍に存在する残基の温度が上昇していることがわかる (図 3 (b))。

ヘム平面と同一平面上に存在する原子の温度分布を溶媒とグロビン部に分けて図 4 に示した。この図での原点 (中心) はヘム中心の鉄原子であり、第 4 象限にヘムのプロピオン基が存在し、溶媒に露出している。グロビン部よりも水溶媒への熱エネルギー移動は遅く起きていることが読み取れる。

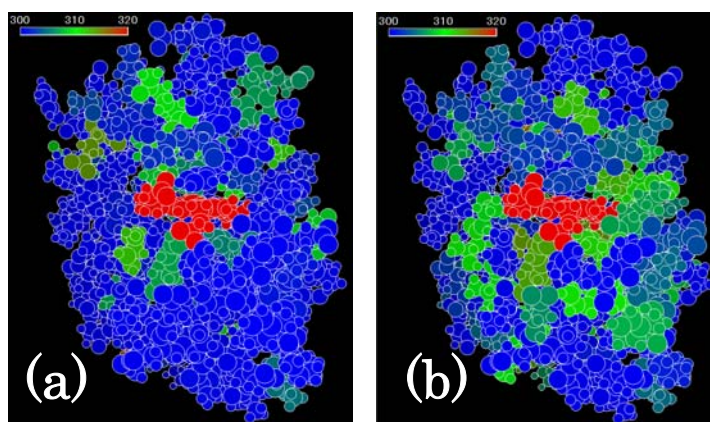


図 3 (a) 励起直後の各アミノ酸残基の温度分布  
(b) 励起後 10 ps の各アミノ酸残基の温度分布  
(青 300 K ~ 緑 310 K ~ 赤 320 K)

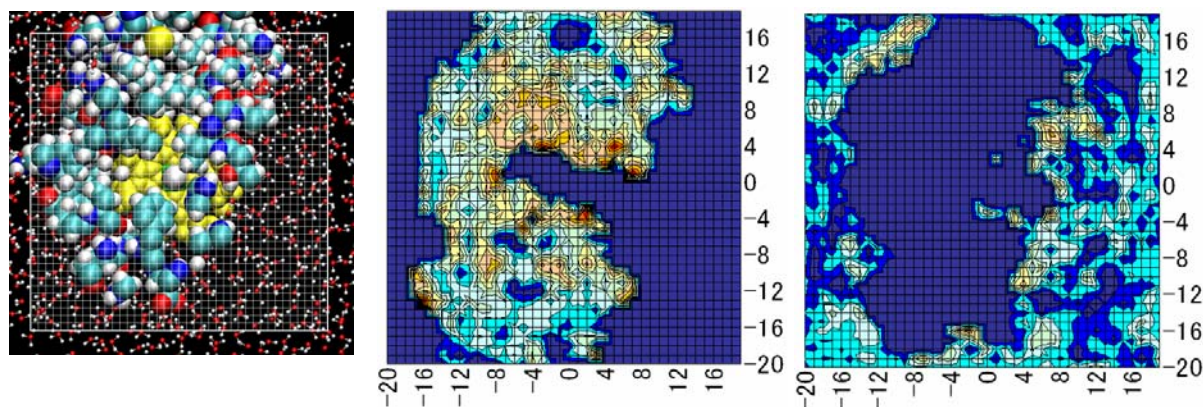


図 4 励起後 10 ps の温度分布  
(左) ヘム平面上に存在する原子 (ヘムを黄色で描画)  
(中) グロビン部の温度 (右) 溶媒の温度

#### 【参考文献】

- [1] I. Okazaki, Y. Hara, M. Nagaoka, *Chem. Phys. Lett.* 337 (2001) 151-157
- [2] T. Lian, B. Locke, Y. Kholodenko, R. M. Hochstrasser, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 11648-11656
- [3] D. E. Sagnella, J. E. Straub, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 7057-7063