

時間スケールに依存して変化する実効自由度とエネルギー地形

(北大電子研) 河合 信之輔, 寺本 央, 小松崎 民樹

Effective dynamical modes and energy landscapes for different time scales

(Hokkaido Univ, RIES) Shinnosuke KAWAI, Hiroshi TERATOMO, Tamiki KOMATSUZAKI

生体分子などの大きな分子系のダイナミクスは、膨大な数の原子が、互いに相互作用しながら、様々な時間空間スケールにおいて動いている複雑な現象である。著者らはこれまで、大規模な系における現象の本質的な理解を目指して、系の中から現象にとって重要な部分だけを抜き出して少数の変数で記述できるようにする解析手法を考案してきた。本発表では、時間スケールの問題に着目し、解析対象とする現象の時間スケールを変えると実効的な記述がどう変化するかを考察する。

本手法では、系のダイナミクスの記述として一般化ランジュバン方程式(GLE)を用いる。これは、大規模系の運動方程式を興味ある少数の変数に射影し、低次元の見通し良い解析を可能にするものであり、以下の形で与えられる[1]

$$\frac{d^2}{dt^2}q(t) = -\frac{\partial V(q)}{\partial q} - \int_0^t K(t-t'; q(t'), \frac{dq(t')}{dt'}) dt' + \xi(t)$$

あるいは、第2項（摩擦項）を線形近似した以下の形が良く用いられる。

$$\frac{d^2}{dt^2}q(t) = -\frac{\partial V(q)}{\partial q} - \int_0^t \gamma(t-t') \frac{dq(t')}{dt'} dt' + \xi(t)$$

ここで、 $q(t)$ は系を記述するために選ばれた変数、 $V(q)$ は平均力ポテンシャル、 K は系の履歴に依存する摩擦力、 $\xi(t)$ は環境から受けるランダム力を表す。摩擦項を線形近似した場合の係数 $\gamma(t-t')$ は摩擦核と呼ばれる。本研究ではまず全原子を明示的に扱ったMDシミュレーションを行い、その結果得られる $q(t)$ の時系列を用いて、平均力ポテンシャルおよび摩擦核の関数形を決定する。

得られた摩擦核(図1)は系として選んだ変数 q の周囲の環境自由度と系との相互作用の情報を含んでおり、その関数形を用いて実効的な環境自由度を抽出する事が可能である[2,3]。まず、数値的に得られた γ を多指数関数でフィットする：

$$\gamma(\tau) \approx \sum_m a_m \exp(-(\mu_m + i\omega_m)\tau)$$

振幅 a_m 、減衰の時定数 μ_m 、振動数 ω_m がフィッティングパラメータである。この結果を用いて、以下のように新しい変数 x_m を定義する。

$$x_m = \int_0^t a_m \exp(-(\mu_m + i\omega_m)(t-t')) \frac{dq(t')}{dt'} dt'$$

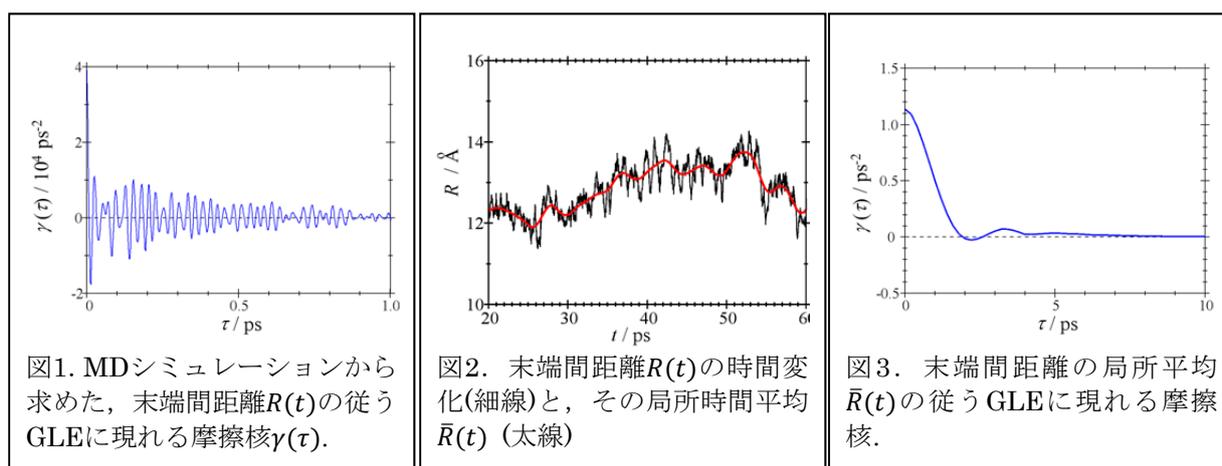
すると、GLEが以下のような記憶項を含まない方程式と等価になることが分かる。

$$\begin{aligned} \frac{d^2}{dt^2}q(t) &= -\frac{\partial V(q)}{\partial q} - \sum_m x_m + \xi(t) \\ \frac{d^2}{dt^2}x_m &= -(\mu_m + i\omega_m)x_m + a_m \frac{dq}{dt} \end{aligned}$$

ここで導入した新しい変数 x_m は、系の変数 q からの作用 ($a_m \frac{dq}{dt}$) を受けて変化する周囲の環境の運動を実効的に表している変数と解釈することができ、これが系の履歴の記憶を担って、後の時刻の q の運動に影響を与える ($-\sum_m x_m$)。

例として、生体分子Met-enkephalinの水中での構造転移を解析した。変数 q としては末端間距離 R を取った。解析の結果、溶媒分子を含めて全部で2592個の原子から成る系が、 R と13個の実効的環境自由度から成る系に落とせる事が分かった。得られた環境自由度 x_m と分子内の結合長や結合角との相関を調べることで、分子内のどの部分の伸縮・変角振動が環境自由度として R の運動に影響を及ぼしているかを明らかにすることが出来る。また、溶媒の運動との相互作用を調べる為に、環境自由度と溶媒和エネルギーとの相関を調べたが、ほとんど相関は見られなかった。

得られた実効自由度は、fsスケールの時定数を持つ速い振動モードであった。一方、この分子の構造転移はps-nsの遅いスケールで起こっている。長時間ダイナミクスに影響するモードのみを取り出すために、Hanning窓[4]を用いた末端間距離の局所時間平均[5] \bar{R} を「系の変数」 q として同様の解析を行った(図2)。その結果、 \bar{R} に対する摩擦核(図3)は、速い振動が消されて単純な形になり、4つのモードによって表されることが分かった。この結果は、現象の時間スケールによって「本質的な自由度」の数や性質が異なることを示している。また、ここで新たに得られた遅い環境自由度は、 R に対する環境自由度よりも、溶媒和エネルギーとの相関が大きくなっていた。このことは、本分子の遅い時間スケールの運動には溶媒のダイナミクスがある程度影響しており、ここで得られた遅い環境自由度がそれを記述しているという可能性を示唆している。



[1] Mori, *Progr. Theor. Phys.*, **33**, 423 (1965); Kubo, *Rep. Progr. Phys.*, **29**, 255 (1966); Zwanzig, “Nonequilibrium Statistical Mechanics”

[2] Martens, *J. Chem. Phys.*, **116**, 2516 (2002)

[3] Kawai and Komatsuzaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 21217 (2011)

[4] Press, Teukolsky, Vetterling, and Flannery, *Numerical Recipes in C*, (1992)

[5] Kawai and Komatsuzaki, *Phys. Rev. E*, **87**, 030803(R) (2013)