

Helix - Coil 転移に見られる $1/f$ ゆらぎ

東大総合文化 高野光則

e-mail: takano@tkhs1.c.u-tokyo.ac.jp

1 序

たんぱく質はアミノ酸の重合体で、一本のひもである。このひもが特有の立体構造を形成することで、酵素反応をはじめとする様々な機能をもたらす。たいていのたんぱく質は 60°C 付近で壊れるが、温度を下げてやると、もとの立体構造に巻き戻り、氷-水のような相転移的な振る舞いを示す。この研究では、アミノ酸が15個つながった200原子程度のポリマー（ポリアラニン）の物性を調べた。たんぱく質立体構造の部品の一つに、棒状（らせん状）の Helix があり、ポリアラニンは低温では Helix 状態をとる。高温では Helix は崩壊してランダムコイル的になり、Helix - Coil 転移は一種の order - disorder 転移のような1次相転移的な性質を示す。転移温度付近では、Helix の生成と崩壊が自発的に繰り返り、水のエネルギーゆらぎ、フォフォンの振動、粉体の密度ゆらぎ、さらには交通量のゆらぎ、など様々な現象で生じるようなフリッカーノイズが見られたので報告する。

2 方法

分子動力学計算を行った。連立のニュートン方程式を Leap Frog Velet 法で数値積分した。時間刻みは1フェムト秒、ポテンシャル関数は、内部振動のためのharmonic ポテンシャルと、Coulomb、Lennard-Jones ポテンシャルが含まれる。また、温度を制御するため、次の2つの方法を用いた。

$$3NkT = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i}$$

のようにある瞬間の温度を等分配則をもとに運動エネルギーで定義し、

$$\dot{p} = -\frac{\partial \Phi}{\partial q} + \gamma \left(\frac{T_0}{T} - 1 \right) p, \quad \dot{q} = \frac{p}{m_i}$$

とする Berendsen の方法 (*J.Chem.Phys.* **81**,3684) と、熱浴とのカップリングの仕方を少し変えた

$$\dot{p} = -\frac{\partial \Phi}{\partial q} - \gamma \zeta p, \quad \dot{\zeta} = \gamma \left(\frac{T}{T_0} - 1 \right)$$

Nosé-Hoover の方法 (*J.Chem.Phys.* **81**,511, *Phys.Rev.A* **31**,1695) である。後者はエルゴード性の仮定の下で、厳密な canonical 分布を生成する。 T_0 は設定温度、 γ は抵抗係数であり $\gamma = 5.0 \times 10^{12} \text{ (s}^{-1}\text{)}$ とした。

3 結果と考察

転移の様子は Fig.1 の粒子間隔の相対ゆらぎを示す Lindemann index

$$s = \frac{2}{N(N-1)} \sum_{i>j} \frac{\sqrt{\langle r_{ij}^2 \rangle - \langle r_{ij} \rangle^2}}{\langle r_{ij} \rangle}$$

の温度変化から、700K 付近が転移温度であることがわかる。転移点付近では比熱はピークを示し (data not shown)、1次相転移的な性質を持つ。Fig.2 は転移温度でのスナップショットを、Fig.3 は秩序（ここでは水素結合の形成）の生成崩壊の時空ダイアグラムを示す。転移温度では Helix - Coil 間の自発的な遷移が見られる。このゆらぎのパワースペクトルを Fig.4 に示した。温度制御した場合と一定エネルギーの場合いずれも $1/f^\nu$ ($\nu \sim 1.4$) タイプであり、温度制御による大きな差異はない。

$1/f$ ゆらぎの起源の解釈の一つに、'熱平衡状態'での説明がある (Dutta and Horn, *Rev.Mod.Phys.* **53**, 497 など)。これは広い範囲に分布した緩和時間を持つ'並行した緩和過程'の結果、 $1/f$ ゆらぎが生じるとするものである。個々の緩和過程は Debye-Lorentzian 型のスペクトルだが、緩和時間の分布 $D(\tau)$ のため

$$S(f) \propto \int \frac{P_0 \tau}{(\tau f)^2 + 1} D(\tau) d\tau$$

となり (P_0 は全パワー)、 $P_0 = \text{Const.}$ 、 $D(\tau) \propto 1/\tau$ のとき $S(f) \propto 1/f$ になることは容易に示せる。実際、これを満たす3つの緩和時間を持つ Markov noise の足し合わせをシミュレートすると $1/f$ を再現できる (Fig.5左)。また $P_0 \propto \tau$ (遅いゆらぎほどパワーが大) とすると $1/f^\nu$ ($\nu \sim 1.5$) になる (Fig.5右)。

アラニン dimer は4つのエネルギーミニマムを持ち、15mer ではおおざっぱに $4^{15} \approx 10^9$ 個のミニマムがあり、少なくともこれ以上のサドルが存在する。よって activation energy も広範囲に分布すると考えられ、Dutta - Horn の picture はよく当てはまると考えられる。

Fig.1 Lindemann index

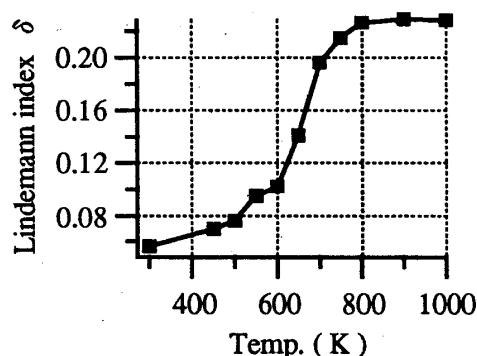


Fig.2 転移点のスナップショット (Helix → Coil → Helix)

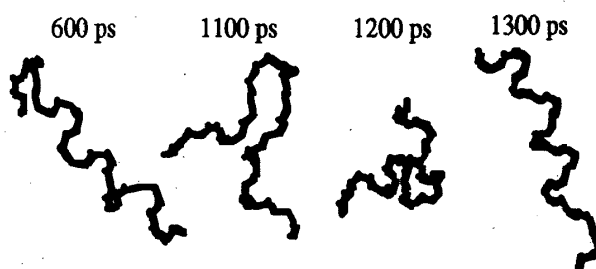


Fig.3 水素結合生成崩壊の時空ダイアグラム

Residue number 水素結合はO-H間距離で定義され、黒い部分ほど強く形成されている。

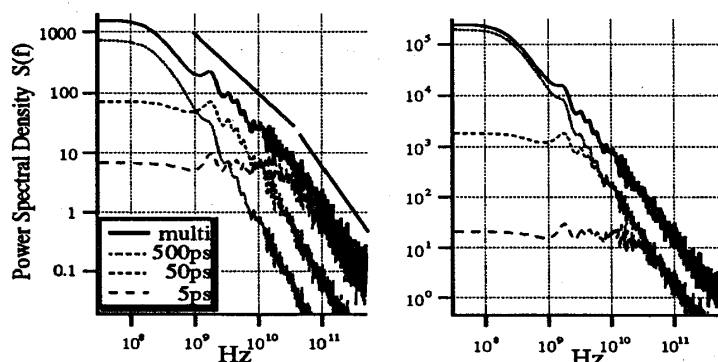
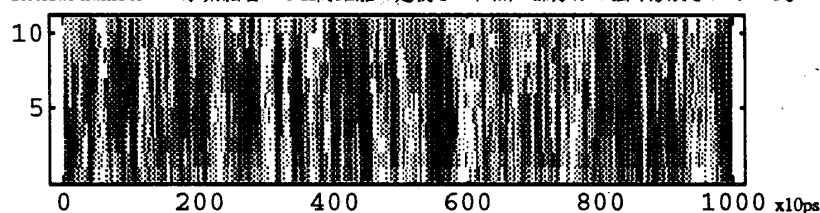


Fig.5 Markov-noise のパワースペクトル

$$\text{左) } x_{n+1} = \rho x_n + \sqrt{1-\rho^2} r_n$$

$$\text{右) } x_{n+1} = \rho x_n + r_n$$

r_n は white noise で ρ は相関係数。それぞれ $\tau = 5, 50, 500$ ps に対応するの3つの緩和過程の単純和からスペクトルを計算。実線がそのスペクトル。

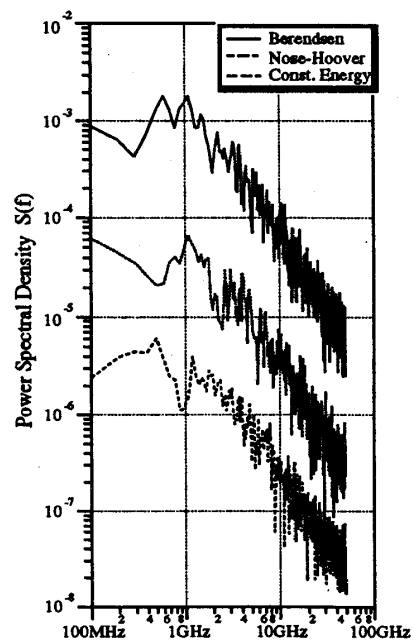


Fig.4 転移温度(700K)での秩序パラメータ (Fig.3をもとに計算) のパワースペクトル