1D10

凝縮相ダイナミクスにおける時間スケールのエネルギー地形への影響

（北大電子研）　河合 信之輔，小松崎 民樹

Effect of Time Scales on Energy Landscape in Condensed Phase Dynamics

(Hokkaido Univ, RIES) Shinnosuke KAWAI, Tamiki KOMATSUZAKI

【序】「エネルギー地形」、すなわち系のエネルギーを座標の関数として描いたものは、化学現象の解明において最も有用でよく使われる概念のひとつである。エネルギー地形の主な役割は、(i)地形の勾配が系の感じる力を与える、(ii)系の平衡分布が Boltzmann 因子の形で与えられる、の 2 点を指摘することができる。凝縮相中や生体分子のような大きな系では、系を構成する全ての自由度ではなく、いくつかの選ばれた自由度のみを用いて現象を考察することが多く、その場合は他の自由度に関して平均化されたエネルギー地形を考えることになる。このような平均化されたエネルギー地形は、「平均力ポテンシャル」「自由エネルギー地形」などと呼ばれる。本研究では、しばしば同義で使われるこれら 2 つの概念に対して、明確な区別を与えるとともに、現象を捉える時間スケールとエネルギー地形との関係を議論する。時間スケールに応じてエネルギー地形が変化すること、特に、元の座標では上記の 2 種類のエネルギー地形が一致する場合でも時間を粗視化して観測すると次第に両者の違いが顕在化することを理論および数値計算例で示す。

【理論】系の持つ全ての自由度を $\boldsymbol{X}=(X_1, X_2,\dots, X_N)$とし、$\boldsymbol{X}$ の関数 $Q(\boldsymbol{X})$を 1 つ選んでこれに系の運動を射影して記述することを考える。エネルギー地形の役割のうち「(i)地形の勾配が系の感じる力を与える」に対応して、平均力ポテンシャル V_{MF} を、その勾配が系の感じる平均的な力を与えるもの

$$-\frac{\mathrm{d}V_{\mathrm{MF}}(q)}{\mathrm{d}q}=\langle\ddot{q};q\rangle=\frac{\int\ddot{Q}(\boldsymbol{X})\delta\big(Q(\boldsymbol{X})-q\big)\rho_{\mathrm{eq}}(\boldsymbol{X})\mathrm{d}\boldsymbol{X}}{\int\delta\big(Q(\boldsymbol{X})-q\big)\rho_{\mathrm{eq}}(\boldsymbol{X})\mathrm{d}\boldsymbol{X}} \tag{1}$$

と定義する。ここで、ρ_{eq}は系の平衡分布、δはディラックのデルタ関数であり、$\langle\ddot{q};q\rangle$は q を与えたときの加速度 $\ddot{q}$ の平均値を表す。一方、エネルギー地形のもう 1 つの役割「(ii)系の平衡分布が Boltzmann 因子で与えられる」に対応して、自由エネルギー地形 G を

$$G(q)=-k_{\mathrm{B}}T\ln P(q),\qquad P(q)=\int\delta\big(Q(\boldsymbol{X})-q\big)\rho_{\mathrm{eq}}(\boldsymbol{X})\mathrm{d}\boldsymbol{X} \tag{2}$$

で定義する。k_{B} はボルツマン定数、T は温度、$P(q)$は q の平衡分布である。Ching ら[1-3]は、一般的な確率過程の平衡分布に対して

$$P(q)\propto\frac{1}{\langle\dot{Q}^2;q\rangle}\exp\left(\int^q\frac{\langle\ddot{Q};q'\rangle}{\langle\dot{Q}^2;q'\rangle}\mathrm{d}q'\right) \tag{3}$$

が成り立つことを証明した。以上の式から、平均力ポテンシャル V_{MF} と自由エネルギー地形 G とが一致するための条件が

$$\langle\dot{Q}^2;q\rangle\equiv k_{\mathrm{B}}T\qquad\forall q \tag{4}$$

即ち、速度の 2 乗平均が位置に依らず一定であることだと分かる。

【時間スケールの問題】

大規模な系は、しばしば多様な時間スケールの運動を内包している。速い振動成分の詳細に囚われずに長時間ダイナミクスのみを解析したい場合、物理量の局所時間平均を取ってその時間変化を考察するという手法が考えられる：

$$\overline{q}(t)=\int_{t+\tau/2}^{t-\tau/2}q(t')\mathrm{d}t' \tag{5}$$

また、実験系の時間分解能の限界により、観測量がある物理量の時間平均になっている場合も考えうる。これらの場合には元の q ではなく $\overline{q}$ に対するエネルギー地形を考察するのが自然であるが、それが元の q に対するエネルギー地形に比べてどのように変化するのかを、簡単な数値例で考察する。モデルとしては、Morse ポテンシャル上の Langevin 方程式を用いた。

$$\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}q=-\frac{\partial V_0(q)}{\partial q}-\gamma\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}q+\xi(t),\qquad V_0(q)=D_\mathrm{e}\left[1-\exp\left(-\alpha(q-q_\mathrm{e})\right)\right]^2 \tag{6}$$

γは摩擦係数、ξはランダム力で、揺動散逸定理$\left\langle\xi(t)\xi(t')\right\rangle=2\gamma k_\mathrm{B}T\delta(t-t')$を満たす。
パラメータの値はγ=0.1, $k_\mathrm{B}T$=0.2, D_e=1, q_e=1, α=1 とした。

【結果と考察】図 1 に元の座標 q および局所時間平均 $\overline{q}$ に対するエネルギー地形を示す。元の座標 q に対しては、平均力ポテンシャルと自由エネルギー地形は同一でポテンシャルエネルギーV_0 に等しいが、時間平均を取るとともに両者の違いが顕在化してくることが分かる。これは、平均化によって速度の速い変化が打ち消され、速度の 2 乗平均$\left\langle\dot{Q}^2;q\right\rangle$が小さくなること、さらに、系の時間スケールが位置に依って異なるために$\left\langle\dot{Q}^2;q\right\rangle$の減る程度が位置に依って異なり(4)の条件が満たされなくなることから説明できる。また、平均力ポテンシャル・自由エネルギー地形の両者とも時間平均を取った後は元のポテンシャルエネルギーV_0 とは一致しておらず、エネルギー地形は時間スケールに依存して変化することにも注意が必要である。

大規模な系において、”熱浴”自由度について平均化されたエネルギー地形の概念も、運動と観測の時間スケールの問題も、多くの分子系に普遍的なテーマであることから、本研究の考察で得られた結果が、大規模な系のダイナミクスを論じる上で重要な基礎を与える事が期待される。

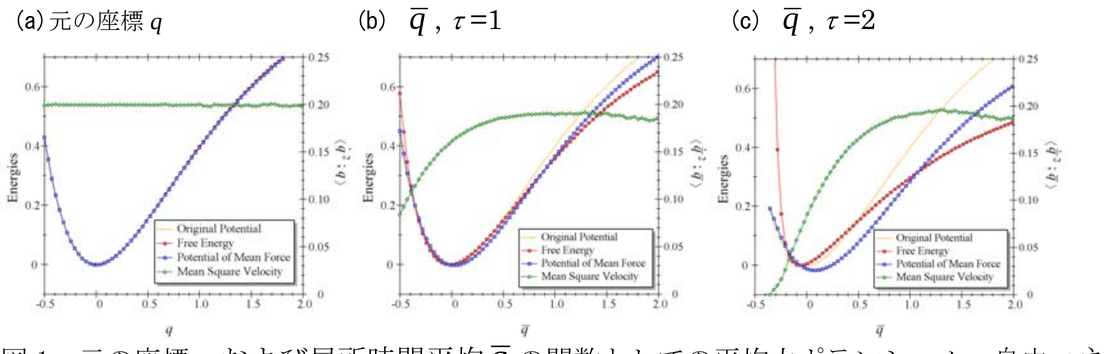

図 1．元の座標 q および局所時間平均 $\overline{q}$ の関数としての平均力ポテンシャル、自由エネルギー地形、および 2 乗平均速度

[1] S. B. Pope and E. S. C. Ching, *Phys. Fluids A* **5**, 1529 (1993).
[2] E. S. C. Ching, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 283 (1993).
[3] G. Stolovitzky and E. S. Ching, *Phys. Lett. A* **255**, 11 (1999).