

(原子力機構) ○志賀 基之

(Japan Atomic Energy Agency) Motoyuki Shiga

【序】「レア・イベント」とは、数少ないチャンスで分子構造が劇的に変わる現象を総じて指した最近の言葉である。化学反応をはじめとする結合の組み換えのほか、蛋白質の折り畳みやリガンド結合、構造相転移、結晶成長、材料の塑性変形などがこの範疇であるが、いずれも、秒単位またはそれ以上の世界で生きる私たちにとって日常的に起こっている現象である。しかし、そのもととなる分子の微視的運動は、それ自体は速いものの、確率的に稀にしか起きない。従って、現時点では（どんなに速いスパコンを用いたとしても!）一般的な古典分子動力学法で見られる短い時間スケール（マイクロ秒かそれ以下）では到底扱うことのできない問題がほとんどなのである。たとえ運良くレア・イベントが見られたとしても、それを何回も観測した上で統計をとらないと、それが本質を捉えたものであるかはわからないし、再現性あるデータにはならない。電子論に立ち戻った第一原理分子動力学法や QM/MM 分子動力学法を用いるとなると、なおさらの困難が待ち受ける。

本研究では、確率過程で起きるレア・イベントの最尤経路の理論的解析を行う。もっとも簡単な過減衰 Langevin 方程式に従う系について、経路積分理論によって最尤経路を導出する。その性質を明らかにするとともに、反応速度の近似式を導く。また、固有反応座標（最小エネルギー経路）との関係性について論じる。

【経路積分理論】ポテンシャル V 上を運動する粒子系 x の過減衰 Langevin 方程式を考える。

$$m\dot{x} = -\frac{1}{\gamma}\nabla V + \sqrt{\frac{2m\gamma}{\beta}}R \quad (1)$$

ここに、 m は質量、 γ は摩擦定数、温度 $T_{\text{温}}$ として $\beta = 1/k_B T_{\text{温}}$ である。 R はガウス型の白色雑音で $\langle R(t) \rangle = 0$ および $\langle R(t)R(t') \rangle = \delta(t-t')$ を満たすものとする。いま、 x の時系列において、時刻 0 で $x = x_0$ に始まり、時刻 T で $x = x_n$ に終わる経路の集合のみに着目すると、そのなかで各々の経路の存在確率は次のように表される。

$$P(x_n | x_0) \propto \exp(-S[x]) \quad (2)$$

ここに、 x の時系列の汎関数を次式で定義した。

$$S[x] = S(x_0, x_1, \dots, x_n) = \frac{\beta m \gamma}{4} \int_0^T \left(\frac{dx}{dt} + \frac{\nabla V}{m\gamma} \right)^2 dt \quad (3)$$

これを Onsager-Machlup の式 [1] という。

滑らかな経路に対しては $\int_0^T \frac{dx}{dt} \nabla V dt = V(x_n) - V(x_0)$ が成り立つので [2]、(3)式は

$$S[x] = \frac{\beta m \gamma}{4} \int_0^T \left(\frac{dx}{dt} - \frac{\nabla V}{m \gamma} \right)^2 dt + \beta (V(x_n) - V(x_0)) \quad (5)$$

$$S[x] = \frac{\beta m \gamma}{4} \int_0^T \left\{ \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + \left(\frac{\nabla V}{m \gamma} \right)^2 \right\} dt + \frac{\beta}{2} (V(x_n) - V(x_0)) \quad (6)$$

と表すことができる。

【最尤経路】(2)式において、最も高い確率で現れる経路である最尤経路は、(3)式あるいは(4)式で、 $S[x]$ を最小にするように最適化されたものである。(6)式の性質から、短い時間 T にお

いては $\left(\frac{dx}{dt}\right)^2$ に比例した運動エネルギー項が支配的となるため、これが小さくなるように最

適化された最尤経路は直線的となることがわかる。一方、長い時間 T における最尤経路は、

反応障壁が一つである場合、固有反応座標に漸近することが次の議論からわかる。まず、(3)式によると、ポテンシャルが下降する部分では、 $\frac{dx}{dt} \approx -\frac{\nabla V}{m \gamma}$ となつて、その最小値 $\Delta S = 0$ に

近い経路が好まれることがわかる。一方、(5)式による、ポテンシャルが上昇する部分では

$\frac{dx}{dt} \approx \frac{\nabla V}{m \gamma}$ となつて、その最小値 $\Delta S = \beta \Delta V$ に近い経路が好まれる。これらは固有反応座標に

他ならない。時間 T が長ければ長いほど、極小点および極大点における滞在時間が延びるだけであり($\Delta S = 0$ であるため、寄与しない)、結局、長時間極限で最尤経路は不変となる。

当日は、簡単な系(図1)での数値的検証を報告する。最尤経路から導かれた近似的な反応速度の導出を紹介する予定である。

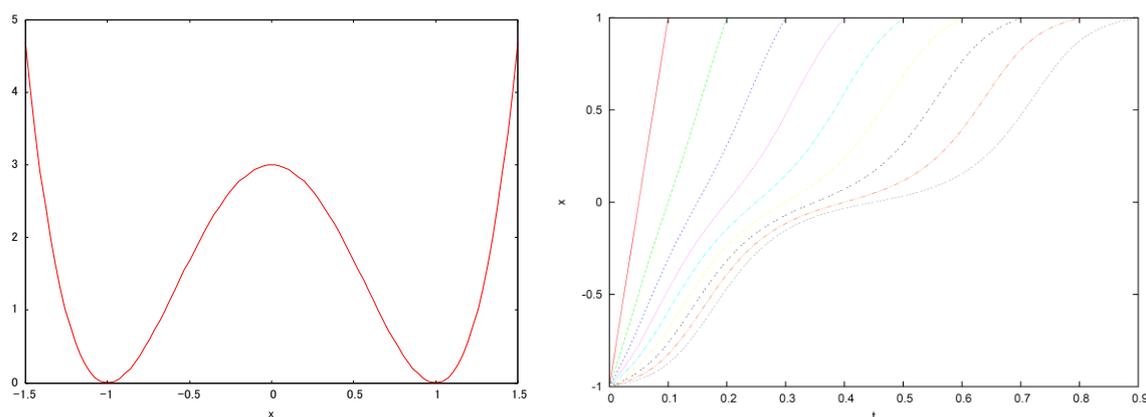


図1: ポテンシャル $V(x) = 3(x^2 - 1)^2$ (左) と $T = 0.1, 0.2, \dots, 0.9$ における最尤経路 (右)

[1] L. Onsager and S. Machlup, *Phys. Rev.* **91**, 1505; 1512 (1953).

[2] 確率過程における滑らかでない経路では、この式は一般には成り立たず、ポテンシャル二次微分の補正項が必要になる: L. S. Schulman, *Techniques and Applications of Path Integration*, (Wiley, 1981); 高塚和夫訳, *ファインマン経路積分*, 講談社 (1995) を参照。ここでは滑らかな最尤経路を扱うため、これを利用する。