SURE 静岡大学学術リポジトリ
Shizuoka University REpository

多自由度系におけるエネルギー地形概念

メタデータ	言語: ja 出版者: 分子シミュレーション研究会 公開日: 2015-07-13 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 河合, 信之輔 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10297/9009

多自由度系におけるエネルギー地形概念

静岡大学大学院理学研究科化学専攻
河合 信之輔　sskawai@ipc.shizuoka.ac.jp

概要
エネルギー地形とは，系の持つエネルギーを座標の関数として表したものであり，系のダイナミクスや統計的性質を視覚的な情報としてとらえる事を可能にしてくれる有用な概念である．多自由度系のエネルギー地形を考える際には，全ての座標を描くことが不可能なので，特定の座標を選択し，射影した地形を描くことになるが，射影のしかたによって「自由エネルギー地形」と「平均力ポテンシャル」という 2 種類のエネルギー地形が考えられる．本稿では，これらふたつのエネルギー地形概念の違いを明確にし，両者が一致するための条件や両者の違いを生む要因について概説する．
キーワード： エネルギー地形, 多自由度系, 射影, 自由エネルギー地形, 平均力ポテンシャル, 一般化ランジュバン方程式

1 はじめに

「エネルギー」，あるいはそこから派生する自由エネルギーや地形などの概念は，現代物理学の中心的概念の 1 つである．特に，エネルギーを座標の関数として表したものをエネルギー地形 [1] というが，分子科学の領域におけるエネルギー地形の使われ方には，大きく分けて 2 種類があるように思われる．1 つは，エネルギー地形の勾配 (1 回微分) が系にかかる力を与えるというものである．これによって，系の時間変化をエネルギー面上での玉ころがしとしてイメージすることができ，化学反応における質量効果や状態選択性の議論が見通しの良いものとなる [2]．また，近年では細胞分化の理論にもエネルギー地形が応用されている [3, 4, 5].

エネルギー地形のもう 1 つの役割は，系の平衡分布がボルツマン因子で与えられる，という事である．例えば，タンパク質が最も取りやすい構造を予測するのに，自由エネルギーを最小化するという手法が使われる [6, 7, 8, 9]．以上の 2 つの概念，すなわち「力」と「分布」は，前者は系の運動に関係する動的な概念であり後者は平衡状態に関する静的な概念である．この 2 つの概念が同じ「エネルギー」によって与えられるということはある意味おどろきであるが，系の記述に通常のデカルト座標を用いている場合にはこれらが同じ「ポテンシャルエネルギー面」というエネルギー関数で与えられる事は，初歩的な統計力学の教えるところである．

一方，多数の原子から成る系を記述する際には，多次元の図形は目に見えないので，すべての原子の座標の関数としてエネルギー地形を描くことは不可能であり，通常は 1〜3 個の物理量を選んでそれらを軸にとってエネルギー地形を描く．このとき，選ばれた物理量以外の自由度に関しては何らかの平均をとる必要があり，その平均の計算のしかたによって複数の異なるエネルギー地形が可能である．本稿では，多自由度系を少数の物理量に射影して記述した場合のエネルギー地形概念について再考し，どのような条件下で「力」と「分布」が同じ地形によって与えられるのかを解説する．また，低次元に射影をすることによって失われる情報の問題についても考察する．

2 多自由度系のエネルギー地形

多自由度系における射影されたエネルギー地形概念の一般的な定式化から始める．系を記述する全ての変数を $\boldsymbol{z} = (z_1, z_2, \ldots, z_N)$ とする．分子の問題の場合には，系に含まれる全ての粒子の位置をデカルト座標で表したものとその共役運動量と考えれば良い：$\boldsymbol{z} = (q_1, q_2, \ldots, q_{3n}, p_1, p_2, \ldots, p_{3n})$（ただし n は系に含まれる粒子の数）．系の時間発展は何らかの微分方程式で与えられるとする．

$$\dot{z}_j = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} z_j = f_j(\boldsymbol{z}) \tag{1}$$

以下，文字の上の点は時間微分を表す．また，系には平衡分布 $\rho_{\mathrm{eq}}(\boldsymbol{z})$ が存在するものとしておく．分子系の場合には式 (1) はハミルトンの運動方程式

$$\begin{aligned} \dot{q}_j &= \frac{\partial H}{\partial p_j} \\ \dot{p}_j &= -\frac{\partial H}{\partial q_j} \end{aligned} \tag{2}$$

であり，$\boldsymbol{q}$ が質量荷重デカルト座標ならば古典ハミルトニアン $H(\boldsymbol{q},\boldsymbol{p})$ は

$$H(\boldsymbol{q},\boldsymbol{p}) = \frac{1}{2}\sum_j {p_j}^2 + V(\boldsymbol{q}) \tag{3}$$

$V(\boldsymbol{q})$ はポテンシャルエネルギーである．また，平衡分布は多くの場合カノニカル分布 $\rho_{\mathrm{eq}}(\boldsymbol{q},\boldsymbol{p}) = \exp\left(-\frac{H(\boldsymbol{q},\boldsymbol{p})}{k_{\mathrm{B}}T}\right)$ である．

$\boldsymbol{z}$ の関数として与えられる任意の物理量 $F(\boldsymbol{z})$ の，平衡分布による平均を

$$\langle F\rangle \stackrel{\mathrm{def}}{=} \int F(\boldsymbol{z})\rho_{\mathrm{eq}}(\boldsymbol{z})\mathrm{d}\boldsymbol{z} \tag{4}$$

のように書くことにする．

ここで，1 個ないし少数個の物理量 $\boldsymbol{R}(\boldsymbol{z}) = (R_1(\boldsymbol{z}), R_2(\boldsymbol{z}), \ldots, R_m(\boldsymbol{z}))$ を用いて系を記述しようとする場合を考える．注目する物理量 $\boldsymbol{R}$ の平衡分布 $\rho(\boldsymbol{r})$ は，デルタ関数を用いて

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \int \delta\left(\boldsymbol{R}(\boldsymbol{z}) - \boldsymbol{r}\right)\rho_{\mathrm{eq}}(\boldsymbol{z})\mathrm{d}\boldsymbol{z} \tag{5}$$

で与えられる．ここでは，$\boldsymbol{z}$ の関数としての物理量に大文字の R，その物理量が取る特定の値に小文字の r を用いた．以下同様の記法を用いる．式 (4) の平均値の記法を用いれば，この平衡分布は以下の様にも書ける．

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \langle\delta\left(\boldsymbol{R}(\boldsymbol{z}) - \boldsymbol{r}\right)\rangle \tag{6}$$

以下の議論の中で，物理量 $\boldsymbol{R}$ が特定の値をとるという条件の下での，他の任意の物理量 $F(\boldsymbol{z})$ の平均というものを考える事があるので，ここで記号を準備しておく：

$$\langle F;\boldsymbol{r}\rangle \stackrel{\mathrm{def}}{=} \frac{\int F(\boldsymbol{z})\delta\left(\boldsymbol{R}(\boldsymbol{z}) - \boldsymbol{r}\right)\rho_{\mathrm{eq}}(\boldsymbol{z})\mathrm{d}\boldsymbol{z}}{\int \delta\left(\boldsymbol{R}(\boldsymbol{z}) - \boldsymbol{r}\right)\rho_{\mathrm{eq}}(\boldsymbol{z})\mathrm{d}\boldsymbol{z}} \tag{7}$$

積分の中のデルタ関数が $\boldsymbol{R}(\boldsymbol{z}) = \boldsymbol{r}$ となる集合のみを抽出し，その中で平衡分布で重みをつけて $F(\boldsymbol{z})$ を積分し，それを式 (5) で与えられる $\boldsymbol{R}$ の平衡分布で割ることにより，集合 $\{\boldsymbol{R}(\boldsymbol{z}) = \boldsymbol{r}\}$ の中での $F(\boldsymbol{z})$ の平均値を得ている．

以下で，$\boldsymbol{R}$ の空間におけるエネルギー地形を 2 種類定義する．なお，エネルギー地形の呼称については文献によって差異があり，以下で定義する名称はここでの議論をしやすくするために便宜的につけるものである．

2.1 自由エネルギー地形

式 (5) で $\boldsymbol{R}$ の平衡分布が与えられたので，この平衡分布をボルツマン因子の形で与えてくれるエネルギー関数を考えるのは自然である

$$\rho(\boldsymbol{r}) \propto \exp\left(-\frac{G(\boldsymbol{r})}{k_{\mathrm{B}}T}\right) \tag{8}$$

あるいは，同じことであるが

$$G(\boldsymbol{r}) = -k_{\mathrm{B}}T\ln\rho(\boldsymbol{r}) + \mathrm{const.} \tag{9}$$

によって，定数分の任意性を除いて関数 $G(\boldsymbol{r})$ が定義される．以下，この $G(\boldsymbol{r})$ を**自由エネルギー地形**と呼ぶ．

2.2 平均力ポテンシャル

全空間の運動方程式 (1) を，射影演算子の手法を用いる事によって $\boldsymbol{R}$ だけの運動方程式に落とすと，一般化ランジュバン方程式という以下の形の確率運動方程式が得られる事が知られている [10, 11, 12].

$$\ddot{\boldsymbol{r}} = \boldsymbol{f}_{\mathrm{m}}(\boldsymbol{r}) - \int_0^t \boldsymbol{\Gamma}(t-t')\dot{\boldsymbol{r}}(t')\mathrm{d}t' + \boldsymbol{\xi}(t) \tag{10}$$

ここで，第 1 項 $\boldsymbol{f}_{\mathrm{m}}(\boldsymbol{r})$ は平均力と呼ばれるベクトル場であり，$\boldsymbol{R}$-方向にかかる平均的な力を表す．第 2 項は摩擦力で，$\boldsymbol{R}$-方向の速度の履歴に依存する．物理的には，$\boldsymbol{R}$ 以外の自由度（例えば $\boldsymbol{R}$ が特定の分子の配置を表すなら，それを取り囲んでいる他の分子たち）と $\boldsymbol{R}$ との間の動的な相互作用を表す．第 3 項は，ランダム力と呼ばれ，周囲の自由度からの熱的な揺動を確率変数の形で表した物である．$\boldsymbol{R}$-方向にかかる力の平均が $\boldsymbol{f}_{\mathrm{m}}(\boldsymbol{r})$ であるのに対して，平均からのずれが摩擦項とランダム力 $\boldsymbol{\xi}(t)$ で与えられる．

平均力 $\boldsymbol{f}_{\mathrm{m}}(\boldsymbol{r})$ の定義を式で表すと，次のようになる [11].

$$\boldsymbol{f}_{\mathrm{m}}(\boldsymbol{r}) \stackrel{\mathrm{def}}{=} \langle\ddot{\boldsymbol{R}};\boldsymbol{r}\rangle \tag{11}$$

右辺の記号は式 (7) で定義された条件付き平均値である．すなわち，平均力は注目する物理量 $\boldsymbol{R}$ の値 $\boldsymbol{r}$ が与えられたもとでの，加速度 $\ddot{\boldsymbol{R}}$ の期待値である．加速度 $\ddot{\boldsymbol{R}}$ は，運動方程式 (1) を 2 回用いることで，全座標 $\boldsymbol{z}$ の関数として与えられる．

$$\begin{aligned}\ddot{\boldsymbol{R}} =& \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\dot{\boldsymbol{R}} = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left(\sum_j \frac{\partial\boldsymbol{R}(\boldsymbol{z})}{\partial z_j}f_j(\boldsymbol{z})\right)\\ =& \sum_{i,j}\left\{\frac{\partial^2\boldsymbol{R}(\boldsymbol{z})}{\partial z_i\partial z_j}f_i(\boldsymbol{z})f_j(\boldsymbol{z}) + \frac{\partial\boldsymbol{R}(\boldsymbol{z})}{\partial z_j}\frac{\partial f_j(\boldsymbol{z})}{\partial z_i}f_i(\boldsymbol{z})\right\}\end{aligned} \tag{12}$$

ここで，本稿のテーマであるエネルギー地形を考えたいのであるが，平均力のベクトル場 $\boldsymbol{f}_{\mathrm{m}}(\boldsymbol{r})$ がある関数 $V_{\mathrm{m}}(\boldsymbol{r})$ の勾配で与えられる場合，この関数 $V_{\mathrm{m}}(\boldsymbol{r})$ を**平均力ポテンシャル**と呼ぶことにする．

$$f_{\mathrm{m}j}(\boldsymbol{r}) = -\frac{\partial V_{\mathrm{m}}(\boldsymbol{r})}{\partial r_j} \tag{13}$$

$f_{\mathrm{m}j}(\boldsymbol{r})$ は $\boldsymbol{f}_{\mathrm{m}}(\boldsymbol{r})$ の第 j 成分である.「ベクトル場 $\boldsymbol{f}_{\mathrm{m}}(\boldsymbol{r})$ が与えられた時，それを何らかの関数の勾配で表すことができるのか？」という問題が生じるわけであるが，これは一般のベクトル場に対しては不可能である．つまり，ベクトル場 $\boldsymbol{f}_{\mathrm{m}}(\boldsymbol{r})$ は「運の良い」時にしか式 (13) の形には書けないのである．Wang ら [13] は，一般のベクトル場が，勾配項と流動項の和で表わせることを示している：

$$f_{\mathrm{m}j}(\boldsymbol{r}) = -\frac{\partial V_{\mathrm{m}}(\boldsymbol{r})}{\partial r_j} + v_j(\boldsymbol{r}) \tag{14}$$

ここで，流動項 $\boldsymbol{v}(\boldsymbol{r})$ は平衡状態での流速が発散を持たないようなベクトル場である：

$$\sum_j \frac{\partial}{\partial r_j}\left(v_j(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r})\right) = 0 \tag{15}$$

$\boldsymbol{R}$ が 1 次元の場合，つまり 1 個だけの物理量に対してエネルギー地形を描く場合には，はるかに事情が簡単になる．すなわち，平均力を単に積分するだけで式 (13) の解が得られ，流動項は生じない．

$$V_{\mathrm{m}}(r) = -\int^{r} \langle \ddot{R}; r' \rangle \mathrm{d}r' \tag{16}$$

3 ふたつのエネルギー地形は等しいか？

ここでは，簡単のために 1 次元の場合に限って議論をする．前節において，式 (9) で自由エネルギー地形 $G(r)$ が，式 (16) で平均力ポテンシャル $V_{\mathrm{m}}(r)$ が定義されたわけであるが，このふたつが一致するのかどうかを考えてみたい．その手掛りとなるのが，Ching ら [14, 15, 16] が一般の確率過程における平衡分布に対して導いた以下の式である．

$$\rho(r) \propto \frac{1}{\langle \dot{R}^2; r \rangle} \exp\left(\int^{r} \frac{\langle \ddot{R}; r' \rangle}{\langle \dot{R}^2; r' \rangle} \mathrm{d}r' \right) \tag{17}$$

これの導出は多次元の場合への拡張も含めて文献 [14, 15, 16] に書かれているが，1 次元の場合は簡単に出来るのでここに記しておく．まず，$\langle \dot{R}(\boldsymbol{z}) \delta\left(R(\boldsymbol{z}) - r\right) \rangle$ という量を考え，これの時間微分をとる．平衡分布に対する期待値であるので，時間微分はゼロであるから

$$\begin{aligned} 0 =& \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \left\langle \dot{R}(\boldsymbol{z}) \delta\left(R(\boldsymbol{z}) - r\right) \right\rangle \\ =& \left\langle \ddot{R}(\boldsymbol{z}) \delta\left(R(\boldsymbol{z}) - r\right) \right\rangle + \left\langle \dot{R}(\boldsymbol{z})^2 \delta'\left(R(\boldsymbol{z}) - r\right) \right\rangle \\ =& \left\langle \ddot{R}(\boldsymbol{z}) \delta\left(R(\boldsymbol{z}) - r\right) \right\rangle - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} \left\langle \dot{R}(\boldsymbol{z})^2 \delta\left(R(\boldsymbol{z}) - r\right) \right\rangle \end{aligned} \tag{18}$$

右辺に，条件付き期待値の定義式 (7) と平衡分布の式 (5) を当てはめると，

$$0 = \langle \ddot{R}; r \rangle \rho(r) - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} \left\{ \langle \dot{R}^2; r \rangle \rho(r) \right\} \tag{19}$$

整理すると

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}r} \ln \left\{ \langle \dot{R}^2; r \rangle \rho(r) \right\} = \frac{\langle \ddot{R}; r \rangle}{\langle \dot{R}^2; r \rangle} \tag{20}$$

これを積分して，式 (17) を得る．導出を見れば分かるように，Ching の式 (17) は，物理量 $R(\boldsymbol{z})$ の具体的な関数形や系の性質によらず一般的に成り立つ式である．

エネルギー地形の定義式 (9)(16) と式 (17) とを見比べると分かる通り，$G(r) = V_{\mathrm{m}}(r)$ となるための必要十分条件は，

$$\langle \dot{R}^2; r \rangle \equiv k_{\mathrm{B}}T \qquad (\forall r) \tag{21}$$

すなわち，**速度 $\dot{R}$ の 2 乗期待値が r に依らず一定で，しかもそれが $k_{\mathrm{B}}T$ に等しい**ことである．

考えている物理量 R が，系内のどれかひとつの原子のデカルト座標である場合には，この条件が満たされるので，自由エネルギー地形と平均力ポテンシャルは同じものである．しかし，R としてもっと複雑な量を考える場合には，両者は必ずしも一致しないので，物理現象を解釈する際にどちらの地形を用いるべきかを注意深く検討する必要がある．例えば，力を積分した地形と分布の対数をとった地形とで反応障壁の高さが異なるという結果がモデルポテンシャルで示されている [17].

$\boldsymbol{z}$ が質量荷重デカルト座標とその共役運動量 $(\boldsymbol{q}, \boldsymbol{p})$ で，R が位置座標 $\boldsymbol{q}$ のみの関数である場合には，

$$\dot{R} = \sum_j \frac{\partial R}{\partial q_j} p_j \tag{22}$$

ハミルトニアンが $H = \frac{1}{2}\sum_j {p_j}^2 + V(\boldsymbol{q})$ であるから，$\boldsymbol{p}$ の分布は位置座標に依存せず

$$\langle p_i p_j; r \rangle = k_{\mathrm{B}}T \delta_{ij} \tag{23}$$

(δ_{ij} はクロネッカーのデルタ)．したがって

$$\begin{aligned} \langle \dot{R}^2; r \rangle =& k_{\mathrm{B}}T \left\langle \sum_j \left| \frac{\partial R}{\partial q_j} \right|^2 ; r \right\rangle \\ =& k_{\mathrm{B}}T \left\langle \left| \boldsymbol{\nabla} R \right|^2 ; r \right\rangle \end{aligned} \tag{24}$$

$\boldsymbol{\nabla} R$ は，$\frac{\partial R}{\partial q_j}$ を成分とするベクトルである．R を第 1 成分とする全系の座標 $(R_1 = R, R_2, \ldots, R_N)$ が導入できる場合，座標変換 $\boldsymbol{q} \mapsto \boldsymbol{R}$ によって，ハミルトニアンは

$$\begin{aligned} H =& \frac{1}{2} \sum_{i,j} g_{ij} P_i P_j + V(\boldsymbol{R}) \\ g_{ij} =& \sum_k \frac{\partial R_i}{\partial q_k} \frac{\partial R_j}{\partial q_k} \end{aligned} \tag{25}$$

となり，このときに現れるテンソル g の (1,1) 成分がちょうど $|\nabla R|^2$ である．つまり，導入した物理量 R が曲がった座標軸になっていて，運動エネルギーを座標 $\boldsymbol{R}$ で表した時の係数が位置に依存する場合に，条件 (21) が満たされなくなる，と大雑把に言う事ができる．デカルト座標や核間距離 (極座標の動径方向とみなせる) のような物理量であれば，運動エネルギーの表式において p^2 の前に位置依存の係数が出てこないので，ふたつのエネルギー地形は一致する．しかし，楕円座標のような種々の曲がった座標系では一般にこの条件は成り立たないので要注意である．極限的反応座標 s(intrinsic reaction coordinate, IRC)[18] も，反応経路の曲率の効果によって，反応経路ハミルトニアン [19] の表式の中で ${p_s}^2$ の前に s 依存の係数が出てくるので，要注意である．また，運動エネルギーの表式に現れる係数は実効的な質量の逆数という解釈を与える事もできる（デカルト座標の場合 $H = \frac{p^2}{2m} + \cdots$）ので，$R$ が何らかの集団座標で，その集団の構成要素が R の値によって変化している場合にも注意が必要になると思われる．最近，筆者らは時間スケールを粗視化することによって実効的なエネルギー地形の形が変化し，自由エネルギー地形と平均力ポテンシャルの違いも時間スケールとともに増大することを示した [20].

4 射影によって失われるもの

多数の変数 $\boldsymbol{z} = (z_1, z_2, \ldots, z_N)$ によって記述される系から少数個の物理量 $\boldsymbol{R} = (R_1(\boldsymbol{z}), R_2(\boldsymbol{z}), \ldots, R_m(\boldsymbol{z}))$ を選び出して記述した時に生じるエネルギー地形の概念について述べてきた．系のサイズが大きくなると，膨大な数の変数を全て顕わに扱っていては見通しが悪いので，このように低次元に射影されたエネルギー地形を考えるというのは自然な発想である．しかし，もちろん射影することによって元の系に関する情報の一部は失われることになる．$\boldsymbol{R}$ として，できるだけ現象の本質をとらえた変数を上手に選んできて，射影した時の情報の損失が小さいようにしたいが，複雑な系になるとどういう変数の選択が良いのかあらかじめ分からない場合も多い．

単純な 2 次元のモデルを用いて，射影の問題を考察してみよう．図 1 に，ふたつの井戸を持つ 2 次元のポテンシャルエネルギー地形を示す．横軸 q_1 の方向には 2 個の極小点が存在するが，縦軸 q_2 の方向は調和振動子になっている．この系を 1 次元に射影して記述しようとしたとする．ふたつの安定領域の間の遷移を記述するためには，おそらく q_1 方向に射影して記述するのが良い選択なのだが，ここで選択を「間違えて」図の斜め方向に相当する r_1 という物理量を選んでしまったとしよう．

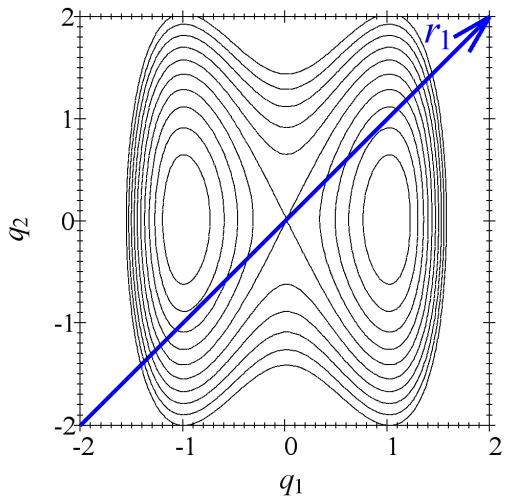


図 1: ふたつの井戸を持つ 2 次元ポテンシャル．

図 2 に，r_1 軸に射影した平衡分布（本稿での定義では，これの対数が自由エネルギー地形である）を示す．本来は 2 個の井戸を持つ系であるにもかかわらず，ここに示された分布はピークを 1 個しか持っていない．これは,「不適切な」方向に射影をしてしまったために，2 次元空間内に存在していた 2 個のピークが 1 つに重なってしまっているからである．このように，多次元の系を少数の変数に射影すると，系が本来もっている性質を正しく反映しないエネルギー地形が得られてしまう危険性がある．

話を 2 次元モデルから一般の多次元系（式 (1)）に戻し，この問題を平均力ポテンシャルの観点から見直してみる．平均力 $\langle \ddot{R}_1; r_1 \rangle$ は，r_1 方向の加速度の平均値なので，個々の点では平均からずれているはずである :

$$\ddot{r}_1 = \langle \ddot{R}_1; r_1 \rangle + r_2 \tag{26}$$

ここで，平均力からの実際の加速度のずれを

$$r_2 \stackrel{\text{def}}{=} \ddot{r}_1 - \langle \ddot{R}_1; r_1 \rangle \tag{27}$$

と定義した．加速度 $\ddot{r}_1$ は式 (12) のように全座標 $\boldsymbol{z}$ の関数であり，平均力 $\langle \ddot{R}_1; r_1 \rangle$ は r_1 のみの関数であるが，r_1 はまた全座標 $\boldsymbol{z}$ の関数なので，式 (27) で定義された r_2 も全座標 $\boldsymbol{z}$ の関数として表される新しい物理量である．

r_1 だけの 1 次元のエネルギー地形を考えるということは，式 (26) を

$$\ddot{r}_1 \approx \langle \ddot{R}_1; r_1 \rangle \tag{28}$$

のように近似することに相当し，r_2 という情報を落としている．

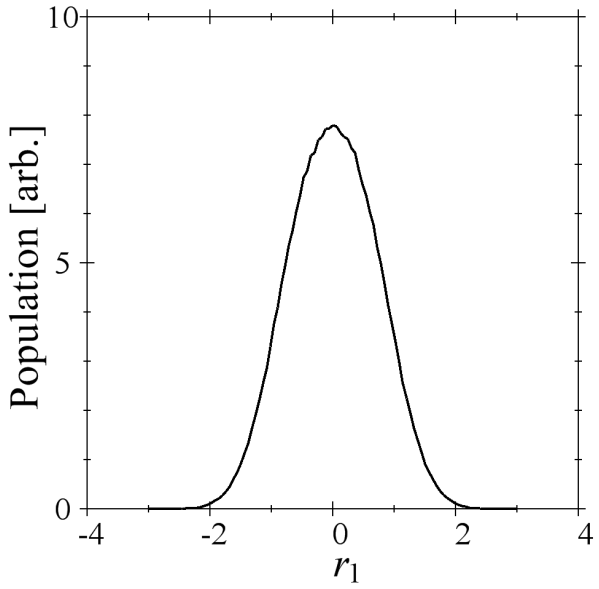


図 2: 斜めの座標 r_1 の平衡分布

ここで，r_2 も全座標 $\boldsymbol{z}$ の関数であるので，その時間発展はまた何らかの（式 (1) から導かれる）微分方程式で与えられるはずである．そこで，式 (26) と同様に r_2 方向の加速度を平均部分とずれに分解したとする．

$$\begin{cases} \ddot{r}_1 = \langle \ddot{R}_1; r_1 \rangle + r_2 \\ \ddot{r}_2 = \langle \ddot{R}_2; r_1, r_2 \rangle + r_3 \end{cases} \tag{29}$$

r_2 方向の平均力は，r_1,r_2 のみを残してその他の変数全てについて平均を取るものとし，$\ddot{r}_2$ と $\langle \ddot{R}_2; r_1, r_2 \rangle$ の差を r_3 と表す．そして，r_2 は落とさずに，r_3 の情報だけを落とせば

$$\begin{cases} \ddot{r}_1 = \langle \ddot{R}_1; r_1 \rangle + r_2 \\ \ddot{r}_2 \approx \langle \ddot{R}_2; r_1, r_2 \rangle \end{cases} \tag{30}$$

という，(r_1, r_2) だけで閉じた 2 次元の微分方程式系となる．r_3 の情報が落ちているわけだから，これもまだ全系の運動方程式に対する近似にしかなっていないのだが，r_2 を落としたことによる影響は r_1 に直接響くのに対し，r_3 を落とす影響は r_2 を通じて間接的にしか r_1 の運動には現れない．r_1 は我々が最初に選んだ座標，つまり研究者にとって興味のある物理量であると考えられるので，r_1 の振る舞いという観点からは式 (30) は式 (28) よりも近似の程度が改善されていると期待できる．また，r_2 は，式 (27) によって r_1(とその加速度) の情報だけから計算できる量であり，全座標 $\boldsymbol{z}$ の関数としてどんな形であるかを陽に知っている必要は無く，全系に関する予備知識が無くても良いことにも注目してほしい．

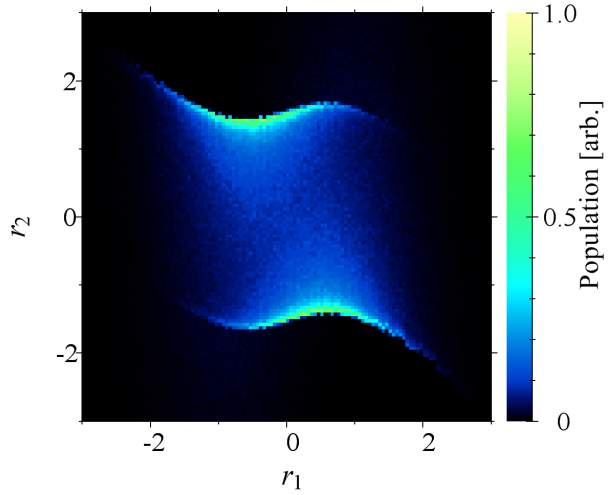


図 3: r_1 の情報だけから再生した 2 次元の平衡分布．

式 (30) でもまだ近似が悪い場合には，さらに

$$\begin{cases} \ddot{r}_1 = \langle \ddot{R}_1; r_1 \rangle + r_2 \\ \ddot{r}_2 = \langle \ddot{R}_2; r_1, r_2 \rangle + r_3 \\ \ddot{r}_3 = \langle \ddot{R}_3; r_1, r_2, r_3 \rangle + r_4 \\ \vdots \end{cases} \tag{31}$$

と展開していけば良く，近似が r_1 に及ぼす影響はどんどん間接的になっていくので，影響が無視できるぐらいになった所で打ち切れば良い．これは，一般化ランジュバン方程式の研究における連分数展開の手法 [21] と同様の発想である．

先程の 2 次元モデルにおいて，式 (27) によって r_1 の情報だけから再構成された座標 r_2 を用いて，2 変数 (r_1, r_2) の平衡分布を求めた結果を図 3 に示す．r_2 が元の変数 (q_1, q_2) の非線形な関数であるために歪んだ形になるが，ピークが 2 個あるという，元の全系における分布の性質が正しく再現できていることが分かる．

5 おわりに

多次元系における射影されたエネルギー地形の概念について概説した．平均力ポテンシャルと自由エネルギー地形という用語は，同じ意味で使われることも多いが，一般の非線形な座標では力と分布は別物なので，両者はきちんと区別されるべきであると考える．本稿では，ふたつのエネルギー地形が異なるということを示したが，ではどちらの地形が現象を正しくとらえているのか，については何も言っておらず，今後の研究課題である．動的な現象を解析する際には，運動方程式である一般化ランジュバン方程式 (10) に現れる平均力を考えるのが自然であるし，Sec. 4 で解説した 1 次元の情報から多次元の地形を再構成する手法を展開す

る際にも，平均力のほうが考えやすいように思われる．一方，Sec. 2.2 で述べたように，多変数の場合には平均力はポテンシャル関数の勾配として与える事が出来るとは限らないのに対し，自由エネルギー地形は常に存在するという利点がある．レアイベントのような現象を考える際には，高い障壁の上にどれだけの確率でアクセスできるかを教えてくれるのは分布に直接対応する自由エネルギー地形で見たときの障壁の高さであるかもしれないし，系が実際に動いて反応のボトルネックを見つける過程を記述できるのは平均力ポテンシャルかもしれない．このように，問題の性質を注意深く考慮して，その都度適切な概念を用いる必要があるように思われる．大規模な系を理解する際には，何らかの物理量に射影をするという事が不可避であるから，本稿の内容が今後の複雑な分子系の研究において一助となれば幸いである．

6 *

参考文献

[1] D. J. Wales. *Energy Landscapes*. Cambridge University Press, Cambridge, (2003).

[2] R. D. Levine. *Molecular Reaction Dynamics*. Cambridge University Press, Cambridge, (2005).

[3] J. Wang, L. Xu, and E. Wang. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **105**, 12271–12276, (2008).

[4] R. Sekine, M. Yamamura, S. Ayukawa, K. Ishimatsu, S. Akama, M. Takinoue, M. Hagiya, and D. Kiga. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **108**, 17969–17973, (2011).

[5] C. H. Waddington. *The Strategy of the Genes*. Allen and Unwin, London, (1957).

[6] B. Kuhlman and D. Baker. *Current Opinion in Structural Biology*, **14**, 89–95, (2004).

[7] Y. Zhang. *Current Opinion in Structural Biology*, **18**, 342–348, (2008).

[8] R. Das, B. Qian, S. Raman, R. Vernon, J. Thompson, P. Bradley, S. Khare, M. D. Tyka, D. Bhat, D. Chivian, D. E. Kim, W. H. Sheffler, L. Malmström, A. M. Wollacott, C. Wang, I. Andre, and D. Baker. *Proteins: Struct., Funct., Bioinf.*, **69**, 118–128, (2007).

[9] B. Tarus, J. E. Straub, and D. Thirumalai. *J. Mol. Biol.*, **379**, 815–829, (2008).

[10] H. Mori. *Prog. Theor. Phys.*, **33**, 423–455, (1965).

[11] R. Zwanzig. *Nonequilibrium Statistical Mechanics*. Oxford University Press, London, (2001).

[12] J. Xing and K. S. Kim. *J. Chem. Phys.*, **134**, 044132, (2011).

[13] H. Feng and J. Wang. *J. Chem. Phys.*, **135**, 234511, (2011).

[14] S. B. Pope and E. S. C. Ching. *Phys. Fluids A*, **5**, 1529–1531, (1993).

[15] E. S. C. Ching. *Phys. Rev. Lett.*, **70**, 283–286, (1993).

[16] G. Stolovitzky and E. S. Ching. *Phys. Lett. A*, **255**, 11–16, (1999).

[17] K.-Y. Wong and D. M. York. *Journal of Chemical Theory and Computation*, **8**, 3998–4003, (2012).

[18] K. Fukui. *Accounts of Chemical Research*, **14**, 363–368, (1981).

[19] W. H. Miller, N. C. Handy, and J. E. Adams. *The Journal of Chemical Physics*, **72**, 99–112, (1980).

[20] S. Kawai and T. Komatsuzaki. *Phys. Rev. E*, **87**, 030803, (2013).

[21] H. Mori. *Prog. Theor. Phys.*, **34**, 399–416, (1965).

著者紹介



河合信之輔氏 (博士 (理学))：〔経歴〕2006 年京都大学大学院理学研究科博士課程修了，Sherbrooke 大学ポスドク研究員，北海道大学電子科学研究所研究員 (日本学術振興会特別研究員 PD)，同特任助教を経て，2013 年 10 月から現職．〔専門〕化学反応動力学．