

С. В. Козырев

Школа ПМФ 2011, МФТИ, 5 июля 2011

Динамика на сложных ландшафтах энергии и формула Аррениуса

29 марта, 2011

Формула Аррениуса

Теория переходного состояния

Уравнение диффузии в потенциале

соответствующий оператор Шрёдингера

расщепление уровней энергии (квантовое туннелирование)

связь с теорией Морса–Виттена

сложные ландшафты энергии и ультраметрическая диффузия

S.V.Kozyrev, I.V.Volovich, The Arrhenius formula in kinetic theory and Witten's spectral asymptotics. J. Phys. A: Math. Theor. 44 (2011) 215202. arXiv:1008.4487.

Простейшее уравнение химической кинетики
реакция — переход из состояния b в состояние a

$$\frac{d}{dt}f(a, t) = Q_{ab}f(b, t)$$

f — функция распределения

Q_{ab} — скорость реакции

Скорость реакции обычно имеет аррениусовскую зависимость от температуры

Статистическая механика — распределение Больцмана
в равновесном состоянии системы вероятность нахождения в
состоянии a пропорциональна $e^{-\beta E(a)}$,

E — энергия,

$\beta = 1/kT$ — обратная температура

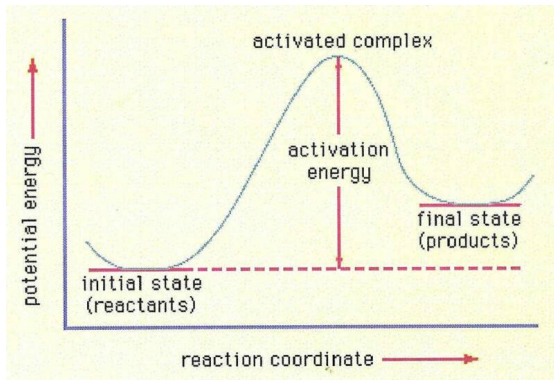
Формула Аррениуса

Формула Аррениуса (S. Arrhenius, 1889) кинетической теории описывает зависимость от температуры скорости химической реакции, идущей путём классических надбарьерных переходов между потенциальными ямами.

– скорость реакции пропорциональна

$$\exp(-\beta\Delta E), \quad \Delta E = E_1 - E_0, \quad (1)$$

ΔE – барьер активации, $\beta = 1/kT$ – обратная температура.



Теория переходного состояния

(H.Pelzer, E.Wigner, 1932, H.Eyring, M.G.Evans, M.Polanyi, 1935):
реакция как движение на энергетическом ландшафте
из начального состояния в конечное через переходное
начальное и конечное состояния – локальные минимумы
переходное состояние как седловая точка на ландшафте
квазиравновесие между начальным и переходным состояниями

Энергетический ландшафт —
график (гладкой вещественнозначной) функции U на \mathbb{R}^d
– энергии системы

Квантовые поправки к аррениусовской кинетике –
низкотемпературный предел скорости химических реакций
(В.И. Гольданский, 1975).

Формула Эйринга для скорости реакции

$$e^{-\beta\Delta F}, \quad \Delta F = F_1 - F_0, \quad (2)$$

ΔF — разность свободных энергий переходного и начального состояний

Здесь свободная энергия $F(G)$ множества G

$$e^{-\beta F(G)} = \int_G e^{-\beta U(x)} dx,$$

$U(x)$ — энергия.

Динамика на ландшафтах энергии

Уравнение диффузии в потенциальном поле

$$\frac{\partial}{\partial t} f(x, t) = \Delta f(x, t) + \beta \nabla f(x, t) \cdot \nabla U(x) + \beta f(x, t) \Delta U(x), \quad (3)$$

$f(x, t)$ – функция распределения

U – потенциал (энергетический ландшафт),

$\beta = 1/kT$ – обратная температура.

Много локальных минимумов — сложный энергетический ландшафт

Задача: Вывести формулы Аррениуса и Эйринга из уравнения диффузии и оценить обобщение на случай сложного ландшафта.

Приближённое описание диффузии в потенциале
кинетическими уравнениями
переходы между потенциальными ямами
– локальными минимумами энергии

$$\frac{d}{dt}f(a, t) = \sum_b (Q_{ab}f(b, t) - Q_{ba}f(a, t)). \quad (4)$$

Мы хотим вывести в некотором приближении кинетические уравнения из уравнения диффузии и оценить скорости переходов Q_{ab} .

Оператор Шрёдингера

Приведём уравнение диффузии (3) к виду

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \mathbf{div} \left[e^{-\beta U} \mathbf{grad} \left[f e^{\beta U} \right] \right].$$

Равновесное (гиббсовское) состояние $f(x) = \text{const} e^{-\beta U(x)}$ есть стационарное решение для (3).

Замена $\psi = e^{\beta U/2} f$ приводит (3) к виду

$$\frac{\partial}{\partial t} \psi = -H\psi, \quad (5)$$

$$H = \sum_{i=1}^d A_i^* A_i, \quad A_i = e^{-\beta U/2} \frac{\partial}{\partial x_i} e^{\beta U/2} = \frac{\partial}{\partial x_i} + \beta/2 \frac{\partial U}{\partial x_i},$$

$$H = -\Delta + V, \quad V = -\frac{\beta}{2} \Delta U + \frac{\beta^2}{4} (\nabla U)^2,$$

то есть H есть оператор Шрёдингера с потенциалом V .

Свойства оператора H :

1) H неотрицателен.

2) Так как

$$He^{-\beta U/2} = 0,$$

то для $e^{-\beta U/2} \in L^2(\mathbb{R}^d)$

(эквивалентно, для случая, когда гиббсовское состояние интегрируемо: $e^{-\beta U} \in L^1(\mathbb{R}^d)$)

нуль есть минимальная точка дискретного спектра H .

3) Пусть также существует энергетическая щель, то есть спектр H есть подмножество $\{0\} \cup [\epsilon_1, \infty)$, $\epsilon_1 > 0$.

Стабилизация для (3).

Теорема Пусть потенциал $U \in C^2(\mathbb{R}^d)$, $e^{-\beta U} \in L^1(\mathbb{R}^d)$ и существует энергетическая щель для спектра H .

Рассмотрим для уравнения (3) задачу Коши в пространстве $L^2(\mathbb{R}^d, e^{\beta U(x)} dx)$ квадратично интегрируемых с весом $e^{\beta U}$ функций с начальным условием f_0 в этом пространстве, то есть f_0 удовлетворяет

$$\int |f_0(x)|^2 e^{\beta U(x)} dx < \infty.$$

Тогда решение $f(t, x)$ уравнения (3) с начальным условием $f_0(x)$ существует, единственно, и для $t \rightarrow \infty$ стремится к функции, пропорциональной гиббсовскому состоянию

$$\lim_{t \rightarrow \infty} f(x, t) = e^{-\beta U(x)} \frac{\int f_0(x) dx}{\int e^{-\beta U(x)} dx}.$$

Скорость релаксации

Скорость релаксации — задаётся энергетической щелью

Пусть спектр оператора H дискретен и начальное состояние $\psi(0)$ уравнения (5) принадлежит $L^2(\mathbb{R}^d)$ и имеет следующее разложение по собственным векторам H :

$$\psi(0) = \sum_{i=0}^{\infty} \psi_i,$$

ψ_i отвечают собственным значениям ϵ_i , $\epsilon_i < \epsilon_{i+1}$,
 $\psi_0 = Ce^{-\beta U/2}$, $\epsilon_0 = 0$.

Тогда

$$\psi(t) = \psi_0 + \psi_1 e^{-\epsilon_1 t} + \sum_{i=2}^{\infty} \psi_i e^{-\epsilon_i t}.$$

Эволюция $\psi(t)$ стремится к основному состоянию
 $\psi_0 = Ce^{-\beta U/2}$

с асимптотикой $\psi_1 e^{-\epsilon_1 t}$ для больших t (заданной первым ненулевым уровнем энергии гамильтониана H).

Пример Квадратичный потенциал $U = \alpha|x|^2$ размерности d .
Эффективный потенциал V также квадратичен:

$$V = -\frac{\beta}{2}\Delta U + \frac{\beta^2}{4}(\nabla U)^2 = -\beta\alpha d + \beta^2\alpha^2|x|^2.$$

Гамильтониан

$$H = -\Delta + V = \sum_{i=1}^d 2\beta\alpha \frac{1}{2} \left[-\frac{1}{\beta\alpha} \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \beta\alpha x_i^2 - 1 \right].$$

есть сумма d гармонических осцилляторов с собственными значениями $\epsilon_j = 2\beta\alpha n_j$, $n_j = 0, 1, 2, \dots$

В частности, член $-\frac{\beta}{2}\Delta U$ сокращает энергию вакуума и делает энергию основного состояния равной нулю.

Энергетическая щель равна $2\beta\alpha$.

Переход от потенциала U к эффективному потенциалу

$$V = -\frac{\beta}{2}\Delta U + \frac{\beta^2}{4}(\nabla U)^2$$

в режиме низких температур (больших β).

Пусть U есть функция Морса – гладкая функция с конечным числом невырожденных критических точек (градиент обращается в нуль) с ограниченными вторыми производными.

Тогда для низких температур минимумы V находятся в малых окрестностях критических точек U .

Квазиклассическое приближение (метод ВКБ)

Уравнение Шрёдингера

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x)$$

делаем подстановку

$$\psi(x) = e^{\frac{i}{\hbar}\sigma(x)}.$$

Уравнение Шрёдингера примет вид

$$\frac{1}{2m} \sigma'^2(x) - \frac{i\hbar}{2m} \sigma''(x) = E - V(x).$$

Квазиклассическое разложение по степеням константы Планка

$$\sigma = \sigma_0 - i\hbar\sigma_1 + (-i\hbar)^2\sigma_2 + \dots$$

Из уравнения Шрёдингера

в классически доступной области $E > V$

$$\sigma_0 = \pm \int p(x) dx, \quad p = \sqrt{2m(E - V)}$$

Учёт двух членов квазиклассического разложения даёт для решения уравнения Шрёдингера (в области $E > V$)

$$\psi = \frac{C_1}{\sqrt{p}} \exp\left(\frac{i}{\hbar} \int p(x) dx\right) + \frac{C_2}{\sqrt{p}} \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int p(x) dx\right)$$

В классически недоступной области $E < V$ величина p чисто мнимая, волновая функция примет вид

$$\psi = \frac{C_1}{\sqrt{|p|}} \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \int |p(x)| dx\right) + \frac{C_2}{\sqrt{|p|}} \exp\left(\frac{1}{\hbar} \int |p(x)| dx\right)$$

Граничное условие сопряжения квазиклассических выражений для волновой функции в точке перехода под барьер $V(a) = E$ (где квазиклассическое приближение неприменимо)

$$\psi = \frac{C}{2\sqrt{|p|}} \exp\left(-\frac{1}{\hbar} \left| \int_a^x p(x) dx \right| \right) \rightarrow \frac{C}{\sqrt{p}} \cos\left(\frac{1}{\hbar} \left| \int_a^x p(x) dx \right| - \frac{\pi}{4}\right)$$

нормировка $C = \sqrt{2m\omega/\pi}$, ω – частота колебаний в потенциальной яме.

Применение этого правила к двум краям потенциальной ямы –

Квазиклассическое условие квантования

Бора–Зоммерфельда (существование связанного состояния)

$$\frac{1}{2\pi\hbar} \int |p(x)| dx = n + \frac{1}{2},$$

интеграл от импульса частицы по периодической орбите квазиклассической частицы, $n = 0, 1, 2, \dots$ есть номер состояния в яме.

Для рассматриваемого эффективного потенциала

$$V = -\frac{\beta}{2}\Delta U + \frac{\beta^2}{4}(\nabla U)^2$$

в режиме низких температур условие Бора–Зоммерфельда

– выполнено в точности для минимумов V , отвечающих минимумам U , и не выполнено для прочих критических точек U .

Поэтому при рассмотрении динамики будем учитывать только минимумы V , отвечающие минимумам U , и игнорируем прочие минимумы V .

Формула Аррениуса

Основная идея — в случае двух потенциальных ям квазиклассическое выражение для первого ненулевого собственного значения ϵ_1 оператора H должно задаваться формулой Аррениуса.

Квазиклассическое выражение для $\epsilon_1 =$ Формула Аррениуса

Формула Аррениуса для классических надбарьерных переходов в кинетической теории задаётся квантовыми туннельными переходами для эффективного квантового гамильтониана.

Квазиклассическое приближение для расщепления основного состояния для симметричного двоямного одномерного потенциала V

$$\epsilon_1 - \epsilon_0 = \frac{\omega \hbar}{\pi} \exp \left(-\frac{1}{\hbar} \int_{-a}^a |p| dx \right),$$

импульс $|p| = \sqrt{V}$ (где V есть эффективный потенциал),
интегрирование идёт по области $V \geq 0$,

$\omega = 2\pi \left[\int \frac{dx}{p(x)} \right]^{-1}$ – частота квазиклассической частицы
интеграл по потенциальной яме.

Таким образом

$$\epsilon_1 = \frac{\omega \hbar}{\pi} \exp \left(- \int_{\frac{\beta}{2} U'^2 > U''} \sqrt{-\frac{\beta}{2} U''(x) + \frac{\beta^2}{4} U'^2(x)} dx \right).$$

В низкотемпературном пределе (для больших β)

$$\epsilon_1 = \frac{\omega \hbar}{\pi} \exp \left(-\frac{\beta}{2} \int_{\frac{\beta}{2} U'^2 > U''} |U'(x)| dx \right),$$

откуда

Предложение

$$\epsilon_1 = \frac{\omega \hbar}{\pi} \exp(-\beta \Delta E),$$

где ΔE есть разница потенциалов U на барьере и в яме.

— формула Аррениуса!

Оценка для $\frac{\omega}{\pi} \approx \frac{\text{Vol}_{\text{transition state}}}{\text{Vol}_{\text{potential well}}}$ даст формулу Эйринга.

$$\epsilon_0 = 0$$

ϵ_1 экспоненциально убывает с ростом β

ϵ_2 растёт с ростом β

Предположение о квазиравновесии в теории переходного состояния — равновесие между начальным и переходным состоянием устанавливается значительно быстрее, чем идёт реакция.

Релаксация к основному состоянию — асимптотика $e^{-\epsilon_1 t}$.
 ϵ_1 — расщепление энергии основного состояния (формула Аррениуса $\epsilon_1 \sim e^{-\beta \Delta E}$).

Предположение о квазиравновесии — условие $\epsilon_1 \ll \epsilon_2$.

Как было показано раньше для квадратичного потенциала, ϵ_i , $i \geq 2$ пропорциональны β , то есть велики при малых температурах, при которых аррениусовская скорость мала.

При достаточно малых температурах условие квазиравновесия выполнено.

Формула Эйринга, многомерный случай

Поскольку мы знаем точное выражение для основного состояния, мы можем оценить ϵ_1 вне рамок квазиклассического приближения для d -мерного двумного потенциала.

$$\epsilon_1 = - \frac{\int_{\partial G} \psi_0 \frac{\partial \psi_1}{\partial n} dS}{\int_G \psi_1 \psi_0 dx},$$

G есть потенциальная яма, ∂G на барьере энергии, ψ_0 и ψ_1 суть основное и первое возбуждённое состояния,

$$\psi_0 = e^{-\beta U/2},$$

оценка на ψ_1 – в ямах пропорционально ψ_0
(в разных ямах разные коэффициенты пропорциональности),
на барьере - уравнение Шрёдингера
(аналог квазиклассических вычислений).

Из выражения для ψ_0 и оценки для ψ_1 следует предложение.

Предложение Первое ненулевое собственное значение ϵ_1 для гамильтониана H

$$H = -\Delta + V, \quad V = -\frac{\beta}{2}\Delta U + \frac{\beta^2}{4}(\nabla U)^2,$$

в случае двумного потенциала в пределе низких температур приближается формулой Эйринга

$$\epsilon_1 = \exp(-\beta\Delta F), \quad \Delta F = F_1 - F_0.$$

Здесь F_0 есть свободная энергия потенциальной ямы и F_1 есть свободная энергия переходного состояния.

Связь с теорией Морса и лапласианом Виттена

Подход Виттена к доказательству неравенств Морса состоит в вычислении асимптотики $t \rightarrow \infty$ для спектра деформированного лапласиана

$$L_t = d_t^* d_t + d_t d_t^*, \quad d_t = e^{-tf} d e^{tf}, \quad d_t^* = e^{tf} d^* e^{-tf},$$

f есть функция Морса, d есть внешний дифференциал, d^* есть двойственный по Ходжу к d .

Асимптотика $t \rightarrow \infty$ вычисляется квазиклассически.

В нашем подходе гамильтониан

$$H = d_t^* d_t, \quad f = U, \quad t = \beta/2,$$

асимптотика $t \rightarrow \infty$ есть низкотемпературный предел. Формула Аррениуса (расщепление энергии основного состояния) отвечает поправкам к виттеновской спектральной асимптотике.

Формула Аррениуса

Уравнение диффузии в потенциале

соответствующий оператор Шрёдингера

расщепление уровней энергии (квантовое туннелирование)

связь с теорией Морса–Виттена

сложные ландшафты энергии и ультраметрическая диффузия

Теория Морса

Пусть M - это d -мерное гладкое компактное ориентируемое многообразие без границы.

H^l – группы когомологий де Рама,

$b_l = \dim(H^l)$ – числа Бетти,

f – функция Морса – гладкая вещественнозначная функция на M , имеющая конечное число критических точек

(градиент обращается в нуль),

критические точки невырождены

(гессиан – форма вторых производных невырождена).

Индекс критической точки a – число отрицательных собственных значений гессиана в a .

Для функции Морса f определим $m_l(f)$ – число критических точек с индексом l .

Слабые неравенства Морса: для любой функции Морса f

$$m_l(f) \geq b_l, \quad l = 0, \dots, d.$$

Сильные неравенства Морса: для любой функции Морса f

$$\sum_{i=0}^l (-1)^{l-i} m_i(f) \geq \sum_{i=0}^l (-1)^{l-i} b_i(f), \quad l = 0, \dots, d-1,$$

$$\sum_{i=0}^d (-1)^i m_i(f) = \sum_{i=0}^d (-1)^i b_i(f).$$

Теория Ходжа

Риманова метрика g на M (d -мерном гладком компактном ориентируемом многообразии без границы).

Пусть Λ^l есть пространство гладких внешних дифференциальных форм степени l на M .

Тогда на Λ^l (а также на пространстве всех внешних дифференциальных форм) можно ввести скалярное произведение. Для оператора d внешнего дифференцирования рассмотрим сопряжённый относительно скалярного произведения оператор d^* . Оператор Лапласа

$$L = d^*d + dd^*.$$

Форма ω называется гармонической, если $L\omega = 0$, эквивалентно, $d\omega = d^*\omega = 0$.

Основное утверждение теории Ходжа: пространство H^l когомологий де Рама изоморфно пространству гармонических форм степени l .

Деформированный лапласиан Виттена

$$L_t = d_t^* d_t + d_t d_t^*, \quad d_t = e^{-tf} de^{tf}, \quad d_t^* = e^{tf} d^* e^{-tf},$$

f есть функция Морса.

Утверждение теории Ходжа выполнено также для такого лапласиана. Оценки на спектр L_t для больших t дадут неравенства Морса.

Оператор L_t имеет вид

$$L_t = L + t^2 \|df\|^2 + tA, \quad (6)$$

где A есть оператор нулевого порядка.

Квазиклассика для спектра

Рассмотрим самосопряжённый оператор в $L^2(\mathbb{R}^d)$

$$H(t) = -\Delta + t^2 h + t g,$$

h, g – гладкие вещественнозначные функции, g – ограниченная функция, h принимает неотрицательные значения, больше положительной константы вне некоторого компакта, обращается в нуль в только конечном числе точек a , в которых положительно определён гессиан

$$A_{ij}^{(a)} = \frac{1}{2} \frac{\partial^2 h(x^{(a)})}{\partial x_i \partial x_j}.$$

Рассмотрим оператор

$$K^{(a)} = -\Delta + \sum_{i,j} A_{ij}^{(a)} x_i x_j + g(x^{(a)}).$$

и прямую сумму (по нулям h) таких операторов $\bigoplus_a K^{(a)}$.

Утверждение: Пусть $E_n(t)$ и $e_n(t)$ суть (упорядоченные по возрастанию) собственные значения $H(t)$ и $\bigoplus_a K^{(a)}$ соответственно. Тогда $\forall n$ и достаточно большого t оператор $H(t)$ имеет не менее n собственных чисел, причём

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{E_n(t)}{t} = e_n. \quad (7)$$

Для аналогичных операторов на дифференциальных формах также имеет место аналог формулы (7).

Для деформированного лапласиана Виттена (действующего на дифференциальных формах) кратность нулевого собственного значения оператора $\oplus_a K^{(a)}$ на формах степени l равно $m_l(f)$ (числу критических точек с индексом l функции Морса f). Рассмотрим число таких j , что для L_t

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{E_j(t)}{t} = 0$$

Отсюда кратность нулевого собственного значения L_t на пространстве форм степени l (l -е число Бетти) не превосходит m_l , то есть имеет место слабое неравенство Морса

$$m_l(f) \geq b_l, \quad l = 0, \dots, d.$$

Сильные неравенства Морса следуют из суперсимметрии, связанной с некоторой симметрией спектра деформированного лапласиана.

Ультраметрические пространства

Метрика $d(\cdot, \cdot)$, сильное неравенство треугольника

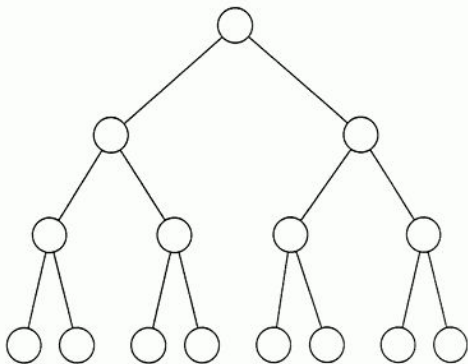
$$d(x, y) \leq \max(d(x, z), d(y, z)), \quad \forall x, y, z.$$

все треугольники равнобедренны

два шара либо не пересекаются, либо один содержит другой

шары вложены друг в друга иерархично

(дерево иерархии шаров)



Двойственность между ультраметрическими пространствами и деревьями

Множество шаров в ультраметрическом пространстве X — частично упорядоченное дерево $\mathcal{T}(X)$ (по вложению шаров). Шары — вершины, рёбра соединяют вложенные без промежуточных шары.

Дерево \mathcal{T} с частичным порядком:
в любом конечном пути существует единственная максимальная вершина.

Функция F на дереве \mathcal{T} , принимающая положительные значения и возрастающая относительно частичного порядка.

Метрика на дереве $d(I, J) = F(\sup(I, J))$, $I \neq J$, $d(I, I) = 0$.

Граница такого дерева \mathcal{T} (пополнение дерева относительно $d(\cdot, \cdot)$ с выкинутыми внутренними вершинами дерева) — ультраметрическое пространство $X(\mathcal{T})$.

Сложные энергетические ландшафты

Сложный ландшафт — много локальных минимумов.
Как построить аррениусовскую кинетику?

Наблюдение:

три локальных минимума – два переходных состояния.

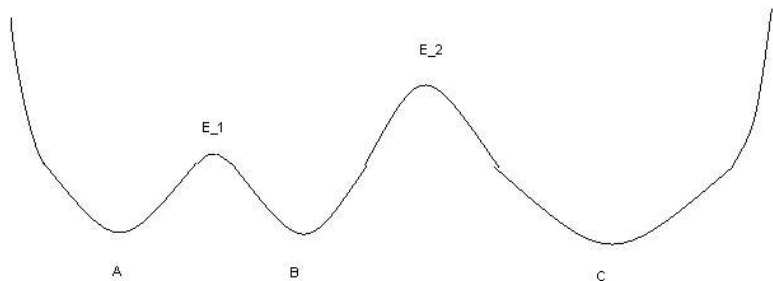
отсюда следует **ультраметричность**:

треугольник с вершинами – локальными минимумами

и длинами сторон – энергиями переходных состояний

будет равнобедренным.

Пример: локальные минимумы A, B, C ,
переходное состояние с энергией E_1 между A и B ,
переходное состояние с энергией E_2 между (A, B) и C , $E_1 < E_2$



матрица переходных энергий – блочный вид

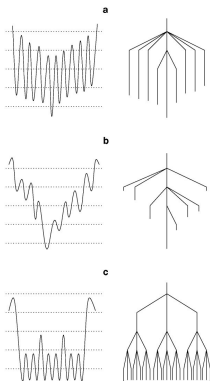
$$\left(\begin{array}{cc|c} 0 & E_1 & E_2 \\ E_1 & 0 & E_2 \\ \hline E_2 & E_2 & 0 \end{array} \right).$$

Пример: локальные минимумы A, B, C, D ,
переходное состояние с энергией E_1 между A и B ,
переходное состояние с этой же энергией между C и D ,
переходное состояние с энергией $E_2 > E_1$ между парами
минимумов (A, B) и (C, D)
матрица переходных энергий

$$\left(\begin{array}{cc|cc} 0 & E_1 & E_2 & E_2 \\ E_1 & 0 & E_2 & E_2 \\ \hline E_2 & E_2 & 0 & E_1 \\ E_2 & E_2 & E_1 & 0 \end{array} \right).$$

таблица расстояний для ультраметрики
– пример матрицы Паризи (теория спиновых стёкол).

Общий случай — дерево локальных минимумов и переходных состояний (**disconnectivity graph**)



иерархия бассейнов

барьеры активации — задают ультраметрическое расстояние между локальными минимумами

$$d(x, y) = E(\text{sup}(x, y))$$

Соображение из теории неупорядоченных систем
(спиновые стёкла, Mezard, Parisi, Virasoro et al)

Для системы высокой размерности в случае общего положения основную роль играют иерархические свойства ландшафта.

Для матриц (Q_{ab}) скоростей переходов для кинетики на ландшафтах энергии это означает, что мы можем приблизить Q_{ab} как функцию от $E(\sup(a, b))$ и игнорировать зависимость от деталей геометрии ландшафта энергии.

Система кинетических уравнений (4)

$$\frac{d}{dt}f(a, t) = \sum_b (Q_{ab}f(b, t) - Q_{ba}f(a, t))$$

будет иметь иерархический вид.

Такая система в случае общего положения эквивалентна интегральному уравнению

$$\frac{\partial}{\partial t}f(x, t) + \int_X \frac{e^{-\beta E(\text{sup}(x, y))}}{\nu(\text{sup}(x, y))} \left[e^{\beta E(x)}f(x, t) - e^{\beta E(y)}f(y, t) \right] d\nu(y) = 0.$$

Ультраметрическое пространство X описывает иерархию бассейнов энергетического ландшафта, $f(x, t)$ функция распределения, мера ν описывает объёмы бассейнов, E описывает энергии минимумов энергии и энергии переходных состояний.

Обобщение формулы Эйринга на сложный ландшафт энергии.

Пример: Уравнение p -адической диффузии

$$\frac{\partial}{\partial t} f(x, t) + D_x^\alpha f(x, t) = 0$$

порождаемой дробным оператором Владимирова

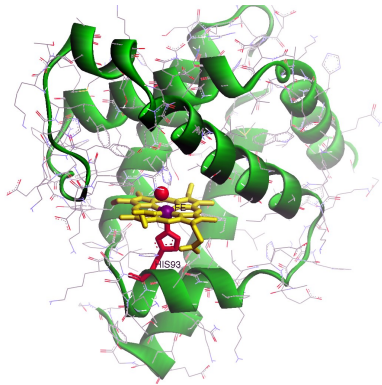
$$D_x^\alpha f(x, t) = \Gamma_p^{-1}(-\alpha) \int_{\mathbb{Q}_p} \frac{f(x, t) - f(y, t)}{|x - y|_p^{1+\alpha}} d\mu(y)$$

α пропорционально обратной температуре: $\alpha = \beta k$.

— описывает динамику белка.

$x \in \mathbb{Q}_p$ — конформации белка.

Белок — цепь аминокислот, свёрнутая в компактную глобулу
(нативное состояние)



Миоглобин

Связывание Mb–CO (миоглобин с угарным газом)
идёт на наборе конформаций
с открытым путём к иону железа внутри молекулы миоглобина
— описываемом единичным шаром в \mathbb{Q}_p .

Модель Mb–CO связывания —
уравнение p -адической диффузии со стоком

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + D_x^\alpha + \Omega(|x|_p) \right] f(x, t) = 0$$

$\Omega(|x|_p)$ — характеристическая функция единичного шара
 $f(x, t)$ — функция распределения по конформациям молекул
миоглобина, не связанных с CO.

Воспроизводит результаты экспериментов Фрауенфельдера по
динамике миоглобина

Формула Аррениуса

Уравнение диффузии в потенциале

соответствующий оператор Шрёдингера

расщепление уровней энергии (квантовое туннелирование)

связь с теорией Морса–Виттена

сложные ландшафты энергии и ультраметрическая диффузия