

マックスウエルの魔（デーモン）は存在しうるか！

- - 連成調和振動子の一部のみが熱溜まりに浸っている場合 - -

浅井 博（早稲田大学理工学総合研究センター）*

1. Introduction

タンパク質の機能発現には、その原子の振動速度に比べて桁違いの時間を要する。著者は連成調和振動子モデルでどの程度にタンパク質の特徴と動的機能を抽出できるかという問題に興味をもっている。タンパク質の特徴の一つは、その表面のみが溶媒分子に囲まれていて、内部は疎水性で溶媒分子が入り込めないということである。そこで、有限個の連成調和振動子の一部のみが熱溜りに浸っている場合の振動運動にエネルギーを調べた。一次元の場合、熱溜りに浸っている振動子の平均エネルギーは、当然 $k_B T/2$ である。偶々のことですが、熱溜りに浸っていない他の振動子の運動エネルギーも調べて見た。熱溜りに浸っている振動子の位置によって、振動子モデルの全エネルギーが大いに異なることを発見した。これが、本発表の経緯である。本モデルはランジュヴァン方程式の一種の拡張モデルであるが、今まで誰も計算を試み無かったものである。ブラウン運動の一環として、MC.Wang と GE.Uhlenbeck は、ランジュヴァン方程式の結果を詳しく論じている。また、Chandrasekhar はすべての連成調和振動子が熱溜りに浸っている場合のモデルをちょっとあつかったが、あまり新規なことは出てこないと述べていた。すべての振動子が熱溜りに浸っていれば、当然の結果である。

よく知られたマックスウエルの魔（悪魔、デーモン）とは、1867年ころ、物理学者のジェムズ・クラーク・マックスウエルが提唱した思考実験による。ガス分子の運動を観察できる架空のデーモンを想定することによって、「熱力学第二法則」で禁じられたエントロピーの減少が原理的に可能である、とするものである（フリー百科辞典 Wikipedia より）。1929年のことであるが、レオ・シラードは、マックスウエルのモデルを単純化して1分子のみを閉じ込めたシラードのエンジンと呼ばれるモデルを用い、デーモンが同じ大きさの2つの部屋のどちらに分子があるかを観測するということにより、 $k_B T \ln 2$ だけのエントロピーエネルギーが変化することを示した。このエントロピーエネルギーの大きさは、上記の振動子運動エネルギーと同程度である。もしも、熱溜りに浸っている1個の振動子のスイッチングによって、振動子系オリゴマーの全エネルギーが大きく変化すれば、マックスウエルの魔が実現できたことになりうる。本論文はそのようなオリゴマー振動子を扱う。

2. 有限個の連成調和振動子の運動方程式と各振動子の運動エネルギー

j 番目の振動子の運動は、次式で与えられる。ただし、簡単のために質量 m やバネ定数は均一とする。 η は摩擦定数であり、 $F(t)$ は溶媒分子との衝突力とする。

$$\frac{d^2}{dt^2} x_j = \frac{k}{m} (x_{j-1} - 2x_j + x_{j+1}) - \frac{\eta}{m} \frac{d}{dt} x_j + \frac{1}{m} F_j(t)$$

ただし、両端固定の場合には、 $X_0(t) = X_{n+1}(t) = 0$ であり、リング状の場合は、 $X_0(t) = X_n(t)$ である。第1の振動子のみが熱溜りに浸っているとき、 η_1 は摩擦定数でありゼロではない。また、 $F_1(t)$ は溶媒分子との衝突力である。本論文では、両端固定で、 $n =$

* E-Mail : asaispaconnectin@waseda.jp

2 と 3 と 4 のみを取り扱うことにするが、本質的には似た結果を得ることが期待される。

$\mathbf{G}_j(s) = \int_0^\infty \exp(-st) \mathbf{x}_j(t) dt$ と Laplace 変換すると、多少は便利である。以下では、独立変数を省略することがある。 $\mathbf{G}_j$ は、 $\mathbf{G}_j(s) = |\mathbf{D}_j| / |\mathbf{D}|$ と行列式で表される。これは、微分方程式で言えば、非同次式となる。 $|\mathbf{D}| = 0$ の解は、 $\eta = 0$ のときの同次微分方程式の解となる。 $|\mathbf{D}| = 0$ は s の代数方程式となり、厳密に解くことはできない。そこで、摩擦の項はバネ定数よりも微小として解く場合のみを取り扱うことにする。分母の $|\mathbf{D}|$ は、ラプラス逆変換すれば、減衰振動を表すし、分子は微分演算子にあたる。 $\mathbf{x}_j(t)$ から速度 $d\mathbf{x}_j/dt$ への変換は、 $\mathbf{F}$ から $\mathbf{F}$ の微分となる。 $\mathbf{F}$ のラプラス変換を $f(s)$ とすると、 $s f(s)$ に相当する。全ての関数の初期条件は、ゼロと仮定してある。

2. 計算の結果 (両端固定)

heat bath

heat bath

$k_B T/2 (=100\%)$

このように、熱溜りに浸った振動子の位置の違いによって、振動子系の全エネルギーの大きさが異なってくることがわかった。熱溜りに浸った振動子の平均運動エネルギー、 $\langle m (dx/dt)^2 \rangle / 2$ は、 $\langle F \cdot F \rangle = 2 \eta k_B T$ となっている。

4 振動子系の場合はどうであろうか。結果は次の様である。

Figure 1 consists of two schematic diagrams. The left diagram shows a horizontal chain of five circles connected by zigzag lines. Below the chain, an arrow points down to the text "heat bath (200 %)". The right diagram shows a similar chain of five circles connected by zigzag lines. Below the chain, an arrow points down to the text "heat bath (150 %)".

となった。このように、単原子分子や2振動子系、3振動子系と異なり、熱溜りに浸っている振動子も $\langle FF \rangle = 2 \eta k_B T$ と異なる結果となってしまった。振動子系によって、異なる溶媒衝突力を使用しなければならないかもしれない。言い換えれば、オリゴマー振動子系においては、単純なランジュヴェン方程式が成立しないかもしれないという新たな問題が発生してきた。これは、溶媒分子と特定の振動子との衝突によるエネルギー交換を完全弾性衝突の原理と運動量保存則を用いて、Fを定めなければならないという可能性が出てきたことになる。近似度を高める計算を含めて、将来の実行しなければならない著者の課題である。

参項文献

- [1] Uhlenbeck, G.E. and Ornstein, L.S. On the Theory of Brownian Motion *Physical Rev.* **36** (1930) 823-841
- [2] Chandrasekhar, S. Stochastic Problems in Physics and Astronomy *Rev. Modern Physics* **15** (1943) 1-89