

分子回転運動が非平衡な高密度流体の運動学

— A T P 駆動ポンプの仕組み —

高度情報科学技術研究機構 田次邑吉¹

1 水中での ATP の加水分解

細胞などのプラズマ膜におけるイオンポンプは ATP の加水分解のエネルギーで駆動される。水は非球分子の高密度な流体であるため、加水分解で放出される高速の P_i イオンが周辺の水分子を押す時、水分子は、後方に生じたボイドを埋めるべく、回転運動を起すものと考えられる。



回転する水分子は、イオンが混入すると、水分子間の歯車が噛み合い、併行運動を加速する。加速された水分子は、イオンを濃度勾配や電気勾配に抗して輸送する。輸送を担った水分子は、水中での逐次衝突により運動量をカオス的に混合し、逆行をくい止める。式 (1) は、光合成や F_0F_1 複合体で見られるように、(エネルギーの出入を伴う) 可逆反応であり、統計力学的記述を保証する。

式 (1) の回転する水分子による輸送を記述するには、(イ) 分子の広がりや陽に扱い、分子衝突における回転運動と併行運動の結合を記述すること、(ロ) 逐次衝突における運動量のカオス的混合を説明し、運動量輸送の不可逆性を記述する、という課題を成し遂げねばならない。

2 分子系にたいする Post-Boltzmann 方程式

2.1 統計力学的記述の原理と衝突の粗視化

統計力学的記述の原理は、等重率とエルゴード仮説である (それぞれ原理 (a)、原理 (b) と書く)。しかし、従来の位相空間における仮想集団のように、原理 (b) を長時間平均で定義すると、全ての衝突が同時的な事象となり、同時に粗視化されて、逐次衝突は時間序列を失って自己衝突にいたる。ここでは、実集団を取り、原理 (b) を有限時間平均で定義して、巨視性を集団平均と時間平均の交換可能性によって判定する方法をとる。この有限時間平均が空間セルを生じ、セルの運動や、セル中での広がりをもつ分子の衝突を考慮することにより、非平衡な分子流体を扱う。

従来の位相分布 $D_N(X, t)$ を構成する N 分子系から、局所 R に自由時間 t_n の間に存する n 分子部分系の実集団、or n 個の互に孤立した空間セルを抜き出す。各セルには原理 (a) により順行と逆行の分子が一様等方に同居するので、セルは μ 空間にあると見なされ、一様な密度分布 $\langle F_n(X_n, t) \rangle_n$ で表現される ($\langle \cdot \rangle_n$ は t_n での時間平均)。セルとセルの融合は粗視化により表すとすると、 n 個のセルは $6n$ 次元 'T 空間' を張り、 $\langle F_n(X_n, t) \rangle_n$ は位相分布と見なせる。かくして、粗視化を座標に組み込んだ開いた絶対的な位相空間が張られて、運動量輸送を記述することが出来る。

原理 (a) は全角運動量がセル平均について零になると表現できる (水分子を 2 原子分子とする)。

$$\alpha_n(\langle F_{n \in R} \rangle_n [\sum_{i=1}^n \mathbf{r}'_i \times \mathbf{p}'_i \oplus \sum_{i=1}^n \mathbf{u}'_i \times \mathbf{l}'_i]) = 0, \quad \alpha_n : \text{セル平均} \quad (2)$$

$(\mathbf{r}'_i, \mathbf{p}'_i)$ は分子の重心の座標と運動量の値。 $(\mathbf{u}'_i, \mathbf{l}'_i)$ は分子の方向と回転運動量の値。位相空間では分子は剛性を失い、2 質点となり、 $I\dot{\mathbf{u}}'_i = \mathbf{l}'_i$ となる。そこで、分子に剛性条件を課す。

$$\alpha_n(\langle F_{n \in R} \rangle_n \mathbf{u}'_i \times \mathbf{l}'_i) = 0. \quad (3)$$

¹ 〒 310-0836 水戸市元吉田町 1734-10 E-mail: tajji@mxq.mesh.ne.jp

原理 (b)、巨視性条件は重心角運動量が零となると書ける。

$$\hat{\mathbf{M}}_n^{(c)} = \alpha_n (\langle F_{n \in R} \rangle_n \mathbf{R}_n^{(c)} \times \mathbf{P}_n^{(c)}) = \langle \alpha_n (F_{n \in R} \mathbf{R}_n^{(c)} \times \mathbf{P}_n^{(c)}) \rangle_n = 0. \quad (4)$$

$$\mathbf{R}_n^{(c)} = \sum_{i=1}^n \mathbf{r}'_i / n, \quad \mathbf{P}_n^{(c)} = \sum_{i=1}^n \mathbf{p}'_i.$$

$$\mathbf{R}'_i = \mathbf{R}_i^{(c)} \oplus -\mathbf{r}'_{i+1}, \quad \mathbf{P}'_i = (\mathbf{P}_i^{(c)} \oplus -i\mathbf{p}'_{i+1}) / (i+1), \quad (5)$$

式 (2) と (4) から代わりの Liouville 方程式が次のように得られる。

$$\alpha_n \langle \frac{\partial F_n}{\partial t} \rangle_n = \alpha_n \langle \{H_n, F_n\} \rangle_n, \quad (6)$$

$$\{H_n, F_n\} = - \sum_{i=1}^{n-1} \left(\frac{\mathbf{P}_i}{m_i} \cdot \frac{\partial F_n}{\partial \mathbf{R}_i} + \frac{d\mathbf{P}_i}{dt} \cdot \frac{\partial F_n}{\partial \mathbf{P}_i} \right) - \sum_{i=1}^n \left(\frac{\mathbf{l}_i}{I} \cdot \frac{\partial F_n}{\partial \mathbf{u}_i} + \frac{d\mathbf{l}_i}{dt} \cdot \frac{\partial F_n}{\partial \mathbf{l}_i} \right), \quad m_i = \frac{im}{(i+1)} \quad (7)$$

式 (6) は open ‘ γ -space’ in μ -space で定義されており、Liouville 定理を以下のように課する。

$$\prod_{i=1}^n \left[\int d\mathbf{p}_i \int d\mathbf{l}_i \right] \langle \alpha_n \frac{\partial F_n}{\partial t} \rangle_n = 0. \quad (8)$$

2.2 分子の衝突における回転運動と移行運動の結合

2 個の分子の $(\mathbf{P}_1, \mathbf{l}_1, \mathbf{l}_2)$ の相互作用は、通常の粗視化の場で行われる。回転運動は、集団を形成しないので、回転的に粗視化域を描くのが移行的に描くよりも早いときにのみ、陽になる。

$$\pi I / |\mathbf{l}_2| \equiv \tau_0 \leq \tau_{12} \equiv m_1 R_m / |\mathbf{P}_1|, \quad \text{or} \quad |\mathbf{P}_1| / m_1 < R_m / \tau_0 \equiv c, \quad (9)$$

ここで τ_0 は早く回転する方の半回転時間、 R_m は平均自由距離、 c は‘光速’。早い回転時間で (第 1 の) 時間粗視化することにより、新しい運動量保存則がえられる。

$$\langle \alpha_2 \left(\frac{e}{m_1} \int_0^{\tau_0} dt \mathbf{P}_1 + \frac{1}{4\pi} \mathbf{l}_1 \right) F_2 \rangle_0 = \text{constant} \mathbf{l}, \quad e = I / (2\pi\tau_0 R_b) \quad R_b : \text{ボンド長}. \quad (10)$$

$$\rho_1(\mathbf{R}_1, \mathbf{u}_1, t) = e\mathcal{L}(\langle F_2 \rangle_0), \quad \eta_1(\mathbf{R}_1, \mathbf{u}_1, t) = e\mathcal{L}\left(\frac{\mathbf{P}_1}{m_1} \langle F_2 \rangle_0\right), \quad (11)$$

$$\mathbf{E}_1(\mathbf{R}_1, \mathbf{u}_1, t) = \mathcal{L}(\mathbf{l}_1 \langle F_2 \rangle_0), \quad \mathbf{H}_1(\mathbf{R}_1, \mathbf{u}_1, t) = \mathcal{L}(\mathbf{u}_1 \times \mathbf{l}_1 \langle F_2 \rangle_0). \quad (12)$$

$\mathcal{L} = \int d\Omega_1 \int d\mathbf{u}_1 \int d\lambda_1 (\Omega_1 = \mathbf{P}_1 / |\mathbf{P}_1|, \lambda_1 = \mathbf{l}_1 / |\mathbf{l}_1|)$. 回転と移行の相互作用は以下のとうり。

$$\left[\frac{d\overline{\mathbf{P}}_1}{dt} \right]_n = -\overline{\text{grad}_1 \varepsilon_1} = \frac{1}{I} (\rho_1 \overline{\mathbf{E}}_1 + \frac{\eta_1}{c} \times \overline{\mathbf{H}}_1). \quad (13)$$

2.3 加速された分子の不可逆的な運動量輸送

3 個のセルが同時に融合して自己衝突するのを防ぐため、運動量保存則により衝突毎に時間を (第 2 の) 粗視化すると、Post-Boltzmann 方程式 (15) の右辺第 2、第 3 項を得る。

$$\begin{aligned} f_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, l_1, t) &= \int d\mathbf{u}_1 \int d\lambda_1 F_1(\mathbf{r}_1, \mathbf{p}_1, \mathbf{u}_1, \mathbf{l}_1, t) \\ &\cong \frac{1}{4\pi} \Psi_1(\mathbf{r}_1, p_1, l_1, t) [1 + 3\omega_1 \cdot \mathbf{j}_1(\mathbf{r}_1, p_1, l_1, t)], \quad \omega_1 = \mathbf{p}_1 / |\mathbf{p}_1|. \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_1}{\partial t_1} + \frac{\mathbf{p}_1}{m} \cdot \frac{\partial f_1}{\partial \mathbf{r}_1} &= \text{CI} - \frac{1}{4\pi} \frac{\partial \mathbf{j}_1}{\partial t} \cdot \mathbf{j}_1 \Psi_1 + \frac{1}{(4\pi)^2 v} \int dy_2 \frac{\partial \mathbf{j}_2}{\partial t} \cdot \mathbf{j}_2 \Psi_1 \Psi_2 \\ &\quad + \frac{\nu_n}{4\pi I} (\rho_1 \mathbf{E}_1 + \frac{\eta_1}{c} \times \mathbf{H}_1) \cdot (\omega_1 \frac{\partial \Psi_1}{\partial p_1} + 3 \frac{\Psi_1 \mathbf{j}_1}{p_1}), \end{aligned} \quad (15)$$

CI は衝突項。 $\nu_n = \sigma_n / \sigma_t$ は非中心力と中心力の断面積の比。右辺第 4 項で、分子回転が流れ $\mathbf{j}_1$ を加速する ($\mathbf{E}_1, \mathbf{H}_1$ は ‘Maxwell 方程式’ より得られる)。CI により $\mathbf{j}_1$ が分散すると、第 2 項の $-\partial \mathbf{j}_1 / \partial t$ により引き伸ばされ、第 3 項の局所での流れの保存則により折りたたまれる。局所的な運動量保存の故に、このカオス的混合は局所で行われ、環境に依存するため、決定論的でなく、locally non-Markov 的となり、不可逆性を示す。