研究会報告

分子数の離散性が反応系に及ぼす効果

東京大学大学院総合文化研究科 冨樫 祐一¹, 金子 邦彦

化学反応系のダイナミクスを考える際には、通 常、速度方程式を用いることが多い。そこでは、各 成分の量は連続量(実数)として取り扱われる。だ が、分子数が小さい場合には、その有限性・離散性 が問題となりうる。

分子数の有限性の効果は、確率微分方程式を用い て考えられることが多い。ところが、確率微分方程 式は、連続極限での挙動に連続量としてのゆらぎを 加えたものであり、分子数が離散的であることその ものの影響を取り扱うことはできない。

本研究で問題としたいのは、この、分子数の離散 性そのものが及ぼす効果である。連続極限での挙動 にゆらぎを加えたものとしてはとらえきれない新た な状態が、分子数が離散的であることによって現れ てくる可能性について議論したい。

簡単なモデル反応系を用いて、分子数の離散性の もたらす効果の、最も基本的なものを示す。

モデルとして、k種類の化学成分 X_i (i = 1, 2, ..., k) と、それらの間の自己触媒的な反応 $R_{i,j}: X_i + X_j \rightarrow 2X_j$ (速度定数 $r_{i,j}$)からなる反応ネットワークを 考える。逆反応は考えない。反応は体積 Vの反応 容器内で起こっており、容器内外に拡散による分子 の流入・流出(拡散の速さ D_i)があるものとする。 容器外での各成分の濃度は s_i に保たれているもの とする。以下、容器内の各成分 X_i の濃度を x_i 、分 子数を N_i で表すことにする。

連続極限においては、濃度 *x_i* の変化は、速度方 程式

$$\frac{dx_i}{dt} = \sum_h r_{h,i} x_h x_i - \sum_j r_{i,j} x_i x_j + D_i (s_i - x_i) \quad (1)$$

を用いて考えることができる。

モデル1 4成分からなるループ²

連続極限では、速度方程式(1)は、ただ1つの安 定固定点 $\forall i: x_i = 1$ を持つ。各成分の濃度は振動 しながら固定点に落ちてゆく。D, Vの値が大きい (容器内の分子数、単位時間当たりに流入する分子 数ともに大きい)場合の挙動は、これにゆらぎを加 えたものとしてとらえることができる。

ところが、D, V の値が小さくなると、これとは 違った状態が現れる。D, V が小さい場合、各成分 の分子数が0に達することがある。例えば、 $N_1 = 0$ となったとする。この時、 X_1 自身を生成する(自 己触媒的)反応は完全に停止する。次に X_1 分子が 流入するまで、 $N_1 = 0$ の状態が続くことになる。

 $N_1 = N_3 = 0$ となると、全ての反応が停止する³。すると、 X_1, X_3 分子の流入をトリガーとして N_2, N_4 が急激な変化を起こしては停止するような、特徴的な状態が現れる。

この状態は、分子数が完全に0に到達できること によって生ずるものである。分子数0と1の間に状 態がなく、それらの間の遷移が確率的であることに よってはじめて安定化されるものであり、連続極限 には対応する状態はない。分子数の離散性そのもの の効果によってもたらされたものと言える。

分子数の離散性による増幅

今度は、s_iの値が成分ごとに異なる場合を考え る。この場合、分子数の離散性の現れ方が成分ごと に異なる。ある成分では分子数が0に達することが 多く、別の成分では連続的に(反応のタイムスケー ルと比べて短い間隔で)分子が流入し続ける、と いったことが起こる。その結果、長時間平均として の系の振舞いにも、連続極限で考えた場合とは大き な違いが生ずる場合がある。

ここでは、各成分 X_i の平均濃度 x_i に注目する。 この場合にも、連続極限では、速度方程式に安定固 定点が存在する。V が大きい時には、 x_i はこの固 定点の周辺にある。ところが、V が小さくなると、 いずれかの成分の分子数が0 に達するようになる辺 りから、 x_i に大きな変化が生ずる。成分ごとに s_i の値に大きなばらつきがある場合、V の変化に対 し、複数の段階で x_i の変化が見られる(図 3)。

¹e-mail: togashi@complex.c.u-tokyo.ac.jp

 $^{^{2}}k = 4$ 、 $r_{i,i+1} = 1$ ($r_{4,5} \equiv r_{4,1}$)、これ以外の $r_{i,j} = 0$ 、 $orall i: s_i = 1, D_i = D > 0$

 $^{{}^{3}}X_{1}$ 分子の流入間隔は、D,V が小さいほど長くなる。D,V が十分に小さければ、反応のタイムスケールより長い時間にわたって $N_{1} = 0$ にとどまり続けることになる。また、この間、 X_{2} も生成されないため、 $X_{2} < X_{4}$ となりやすく、 X_{3} の消費が生成を上回るようになる。結果、 N_{3} も 0 にまで達することが多くなる。

 x_i は、連続極限で考えた場合の数十倍に達する 場合もある。一般によく用いられる、連続極限を前 提にしたモデルによる見積もりが、大きく外れる可 能性を示している。

モデル2 ネットワーク構造のスイッチ⁴

今度は、大まかに言えば、 X_1 が容器外から供給 され、それを用いて他の成分が生成され、流出して ゆくという流れを持っている。連続極限では、各成 分の濃度 x_i は、振動しながら定常状態に落ちてゆ く。先ほどと同様、Vが大きい場合は、これにゆら ぎを加えたものとして理解できる。ところが、Vが 小さい場合には、いずれかの成分で分子数 $N_i = 0$ に達することで、2つの新たな状態を生ずる。

 $N_2 = 0$ となった場合には、3成分のループの部 分の反応が停止し、 X_1 から X_4 を生成する定常的 な反応のみが見られるようになる。分子数の振動が 停止し、ある値付近で安定する。

 $N_4 = 0$ となった場合には、この定常的な反応も 停止する。流入した X_1 分子が蓄積されてゆき、 X_2 分子の流入をトリガーとして、 X_1 から X_2 、 X_2 か ら X_3 を生成する反応が急速に進行する。その結果、 X_2 分子がスイッチとして働くような、特徴的な挙 動が見られる。

これらの状態は、分子数が0に達することによっ て、反応ネットワークの一部が機能しなくなった (切り離された)状態と考えることができる。即ち、 反応系自身の挙動によって、反応のネットワーク構 造が変化したととらえることができる。より大規模 な反応ネットワークを考える際には、このような、 分子数の離散性を利用した反応ネットワークの切り 離しが、意味を持ってくるものと思われる。

参考文献

1) Y. Togashi and K. Kaneko, Phys. Rev. Lett. 86 (2001), 2459.

2) 冨樫 祐一, 東京大学修士論文 (2001) (要旨:物 性研究, in press (2001)).



図 1: 反応ネットワークの模式図 (左)モデル1 (右)モデル2



図 2: 分子数の変化の例 (上)モデル1 (D = 1/256, V = 32) (下)モデル2 (V = 1)



図 3: 平均濃度 x_i の変化。横軸は容器の体積 V。 $s_1 = 0.49, s_2 = 3.49, s_3 = s_4 = 0.01, D = 1/512.$ Vの変化に対し、3段階の変化が見られる。

 $^{{}^{4}}k = 4, r_{1,2} = r_{2,3} = 10, r_{3,4} = r_{4,2} = r_{1,4} = 1,$ これ以外の $r_{i,j} = 0, s_1 = 1000, s_3 = 10, s_2 = s_4 = 1,$ $\forall i : D_i = 0.02$