

## 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 富樫 祐一<sup>1</sup>, 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  $X_i (i = 1, 2, \dots, k)$  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<sup>2</sup>

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<sup>3</sup>。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つ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つ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  $\bar{x}_i$  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、 $\bar{x}_i$  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、 $\bar{x}_i$  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  $\bar{x}_i$  の変化が見られる（図3）。

<sup>3</sup>  $X_1$  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。

<sup>1</sup>e-mail: togashi@complex.c.u-tokyo.ac.jp

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

$\bar{x}_i$  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<sup>4</sup>

今度は、大まかに言えば、 $X_1$  が容器外から供給され、それをう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、意味を持つ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) 富樫 祐一, 東京大学修士論文 (2001) (要旨: 物性研究, in press (2001)) .

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

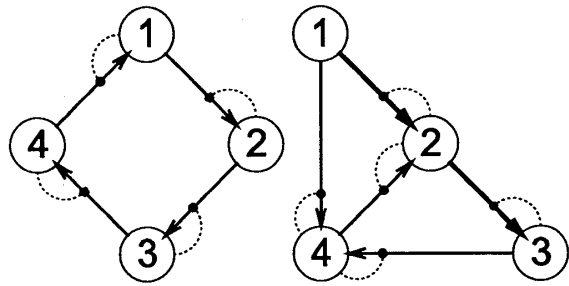


図 1: 反応ネットワークの模式図 (左) モデル 1 (右) モデル 2

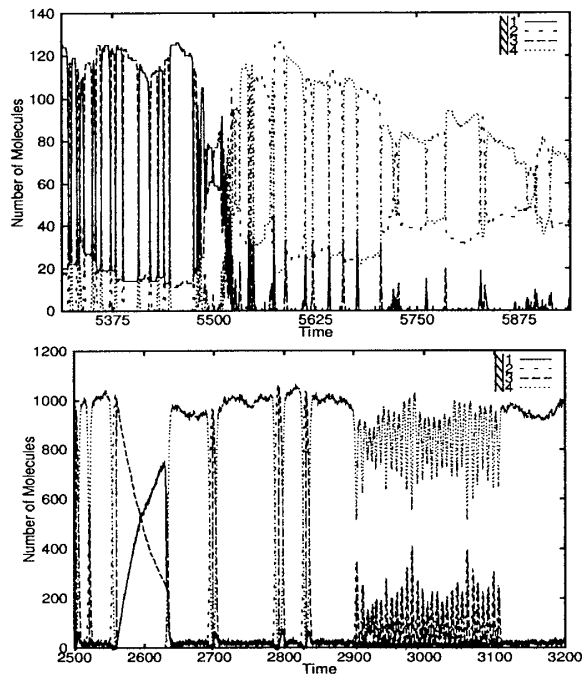


図 2: 分子数の変化の例 (上) モデル 1 ( $D = 1/256, V = 32$ ) (下) モデル 2 ( $V = 1$ )

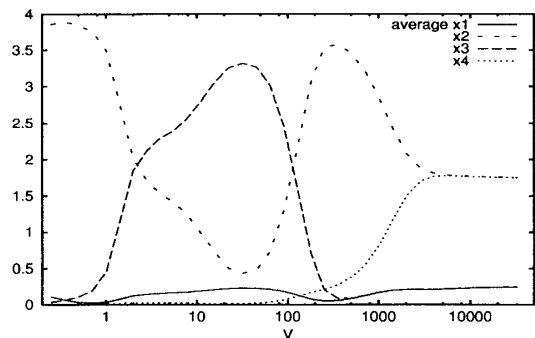


図 3: 平均濃度  $\bar{x}_i$  の変化。横軸は容器の体積  $V$ 。  $s_1 = 0.49, s_2 = 3.49, s_3 = s_4 = 0.01, D = 1/512.$   $V$  の変化に対し、3段階の変化が見られる。