

非平衡反応系における空間相関について

東工大・総合理工 関 和 彦

1. 序論

Nicolis と Mansour は非平衡定常状態のまわりでの空間相関をマスター方程式によって解析した。彼らは Schrögl モデルに基づき平衡状態では空間相関が現れず、非平衡状態で空間相関が現れることを導き、空間相関は非平衡状態を特徴づけていると結論した¹⁾。本研究では彼らの方法を、一般の可逆な化学反応が進行している場合に拡張し、非平衡定常状態でも、空間相関が現れず、平衡状態と同様なポアソニアンゆらぎが実現可能であることを導いた。

2. 本論

Nicolis と Mansour に従って系の全体積を小さな体積を持った cell に分けその体積要素に対するマスター方程式を用いることにする^{1), 2)}。

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} P(\{X_{i\vec{r}}\}; t) = & \sum_{\vec{r}' | X'_{i\vec{r}}} W(\{X'_{i\vec{r}}\} | \{X_{i\vec{r}}\}) P(\{X'_{i\vec{r}}\}; t) \\ & + \sum_i d_i \sum_{\vec{r}, \vec{l}} [(X_{i\vec{r}} + 1) P(\dots, X_{i\vec{r}} + 1, X_{i\vec{r}+\vec{l}} - 1, \dots; t) \\ & - X_{i\vec{r}} P(\{X_{i\vec{r}}\}; t)] \end{aligned} \quad \dots (1)$$

ここで $\vec{r}, \vec{l}$ は位置, X_i は i という種類の粒子数; $P(\{X_{i\vec{r}}\}; t)$ は i という種類の粒子の分布, $W(\{X'_{i\vec{r}}\} | \{X_{i\vec{r}}\})$ は, $\{X'_{i\vec{r}}\}$ から $\{X_{i\vec{r}}\}$ への化学反応による遷移確率である。(1) 式の右辺第 1 項は化学反応, 第二項は拡散に対応する。濃度 $\frac{X_{i\vec{r}}}{\Delta V} = x_i(\vec{r})$ を用いて, 化学反応の遷移確率は次の形に書けるとする。

$$W(\{X'_{i\vec{r}}\} | \{X_{i\vec{r}}\}) = g(\Delta V) \{w(x_i(\vec{r}) : r) + (\Delta V)^{-1} w_1(x_i(\vec{r}) : r) + \dots\} \quad \dots (2)$$

ただし $X_{\vec{r}} - X'_{\vec{r}} = r$

遷移確率の1次と2次のモーメントは

$$f(x_i) \equiv \sum_r r w(x_i \vec{r}; r) \quad \dots\dots (3)$$

$$Q(x_i) \equiv \sum_r r^2 w(x_i \vec{r}; r) \quad \dots\dots (4)$$

で定義される。

以下では、簡単のために一変数の化学反応を考えることにする。定常で、かつ濃度の平均は一様であるとする、ゆらぎの分散は以下のようになる¹⁾。

$$\langle \delta x(\mathbf{r}) \delta x(\mathbf{r}') \rangle = x_s \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') + \frac{C_s(x_s)}{8\pi D} \cdot \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} e^{-k|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad \dots\dots (5)$$

x_s : 定常状態での濃度の平均値

$$C_s(x_s) = 2f'(x_s) \cdot x_s + Q(x_s) \quad \dots\dots (6)$$

D は拡散係数である。

平衡状態では $C_s(x_s) = 0$ であり、ゆらぎはポアソニアンである。以下で、非平衡定常状態での $C_s(x_s)$ と x_s の表現を求めることにする。

いくつかの可逆な化学反応がある時、 j 番目の化学反応は一般に、



と書ける。 A, X, B は反応する粒子の種類である。(ただし、以下で X は、 X という種類の粒子を表す。) この化学反応による遷移確率は

$$\left\{ \begin{array}{l} W_j(X \rightarrow X + r_j) = k_j A_j (\Delta V)^{-n_j} X(X-1) \quad \dots\dots (X - n_j + 1) \quad \dots\dots (8) \\ W_j(X \rightarrow X - r_j) = k_{-j} B_j (\Delta V)^{-(n_j + r_j)} X(X-1) \quad \dots\dots (X - n_j - r_j + 1) \quad \dots\dots (9) \end{array} \right.$$

濃度 $x = X/\Delta V$ を用いると (8), (9) と (2) より

$$\left\{ \begin{array}{l} w_j(x(\vec{r}), r_j) = a_j x^{n_j} \quad \dots\dots (10) \end{array} \right.$$

$$w_j(x(\vec{r}), -r_j) = b_j x^{n_j+r_j} \quad \dots\dots (11)$$

ここで, $a_j \equiv k_j A_j / \Delta V$, $b_j \equiv k_{-j} B_j / \Delta V$ である。(以下, $x(\vec{r})$ を x と書くことにする。) (3), (4)より 1 次と 2 次の遷移モーメントは

$$\begin{aligned} f(x) &= \sum_j (r_j w_j(x:r) - r_j w_j(x:-r)) \\ &= \sum_j r_j (a_j x^{n_j} - b_j x^{n_j+r_j}) \end{aligned} \quad \dots\dots (12)$$

$$\begin{aligned} Q(x) &= \sum_j (r_j^2 w_j(x:r) + (-r_j)^2 w_j(x:-r)) \\ &= \sum_j r_j^2 (a_j x^{n_j} + b_j x^{n_j+r_j}) \end{aligned} \quad \dots\dots (13)$$

である。(1) のマスター方程式より x をかけて連続極限をとると濃度 x の平均値 $\bar{x}$ は

$$\frac{\partial}{\partial t} \bar{x} = f(\bar{x}) + D \nabla^2 \bar{x} \quad \dots\dots (14)$$

に従う^{1), 2), 3)}。一様な定常状態は次の式を解くことによって得られる。

$$f(x_s) = 0 \quad \dots\dots (15)$$

(6) 式の $C_s(x_s)$ は j 番目の化学反応の流れ,

$$J_j(x) \equiv r_j (a_j x^{n_j} - b_j x^{n_j+r_j}) \quad \dots\dots (16)$$

を用いて容易に求められる。

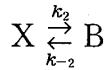
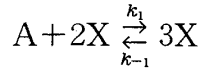
$$C_s(x_s) = \sum_j (2n_j + r_j) J_j(x_s) \quad \dots\dots (17)$$

又

$$f(x_s) = \sum_j J_j(x_s) \quad \dots\dots (18)$$

(17) と (5), (18) と (15) より, 定常状態での空間相関が, 化学反応の流れ $J_j(x)$ によって表され

ている。 $J_j(x_s) = 0$ の時、 $f(x_s) = 0$, $C_s(x_s) = 0$ である。従って、平衡状態では空間相関は現れない。しかし、空間相関がないという事 $f(x_s) = 0$, $C_s(x_s) = 0$ は必ずしも $J_j(x_s) = 0$ を必要としない。Schrögl モデル



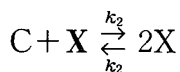
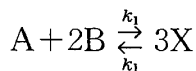
では、 $r_1 = 1$, $n_1 = 2$, $r_2 = -1$, $n_2 = 1$ である。この場合には、

$$\begin{cases} f(x_s) = J_1(x_s) + J_2(x_s) \\ C_s(x_s) = 5J_1(x_s) + J_2(x_s) \end{cases}$$

となる。従って $f(x_s) = 0$, $C_s(x_s) = 0$ であることと $J_1(x_s) = J_2(x_s) = 0$ は同値である。このモデルでは、空間相関が表れないことは、平衡状態を意味している。

しかし、化学反応が多くなると、(17), (18) 式で係数を合わせる自由度が増えることにより、 $C_s(x_s) = 0$, $f(x_s) = 0$ ではあるが、 $J_j(x_s) \neq 0$ の状態を作ることができる。

2つの化学反応の場合でも、次のモデルでは



$$\begin{cases} f(x_s) = J_1(x_s) + J_2(x_s) \\ C_s(x_s) = 5J_1(x_s) + J_2(x_s) \end{cases}$$

である。この時、 $f(x_s) = C_s(x_s) = 0$ は $J_1(x_s) = -J_2(x_s) \neq 0$ という解を持つ。

結果を整理すると、(16), (17) より $C_s(x_s)$ と $f(x_s)$ を $J_j(x_s)$ を用いて表すことができた。これらの表式は反応拡散系での平衡状態と非平衡定常状態における相関の、1つの指針となると思われる。

3. 謝辞

本研究で適切なアドバイスをしていただいた, 北原和夫先生とドクターコース2年の鈴木惣一郎さんに感謝します。

参 考 文 献

- 1) G. Nicolis and M. Malek Mansour, Phys. Rev. **A29**(1984)2845.
- 2) G. Nicolis and I. Prigogine, *Exploring Complexity*(W. H. Freeman, New York,1989).
- 3) N. G. van Kampen, *Stochastic Processes in Physics and Chemistry*(North Holland, Amsterdam, 1981).