

パターン形成の熱力学的指標による評価

(独)産業技術総合研究所 真原仁(Hitoshi Mahara)、山口智彦(Tomohiko Yamaguchi)
Advanced industrial science and technology (AIST)

1. イントロダクション

我々の身近には、動物の体表に見られる模様や雪の結晶などの様々な秩序形成が起こっている。これらの秩序形成は一見熱力学第二法則に抗しているように見える。これら熱力学の原理と矛盾しているように見える現象について熱力学的な説明を行うために非平衡熱力学が発展してきた。この非平衡熱力学から散逸構造という概念が生まれている[1,2]。この散逸構造の概念は、系が平衡から離れることにより熱力学的分岐をへて秩序形成が起こることをしめした。

一方、これらの秩序形成を説明するため様々な数理的な現象モデルが提案・研究されてきた。代表的な例として反応拡散系が挙げられる[3,4]。これによりさまざまなパターン形成の議論等が行われてきた。しかしながら、このパターン形成のダイナミクスと熱力学を直接つなげるような議論はあまりなされていない。

本研究では、反応拡散系のパターン形成と非平衡熱力学における熱力学量の関係を示す。ここで示す熱力学量は、エントロピー生成およびエントロピー流、エントロピー変化の3つである。エントロピー生成は、系内の影響によって増加するエントロピーの速度を表し、非平衡熱力学を構成する際に中心的な役割をする量である。この量を用いブリゴジンらは、エントロピー生成最小の原理などの原理を提出している[1,2]。エントロピー流は、系とその外部間におけるエントロピーのやり取りを示す量である。また、エントロピー変化は他の2つの量の和であり、系全体のエントロピーの動向を表す量となる。これら3つの熱力学量とパターン形成の関係の数値計算を行う際（エントロピー流を計算するため）、相対的な化学ポテンシャルを用いた。3つの熱力学量とパターン形成の関係を議論した後この相対的な化学ポテンシャルの妥当性の検討も行った。

2. エントロピーのバランス方程式

系のエントロピー時間微分（エントロピー変化： $\partial S/\partial t$ ）はエントロピーのバランス方程式で表される[1,2]。この式は、エントロピー変化が2つの項からなることを示している。

1 つは系内部において生じたエントロピー時間微分 (エントロピー生成: $\partial S_i / \partial t$) である。もう 1 つは系とその外部の間における物質やエネルギーのやり取りによって生じるエントロピー時間微分 (エントロピー流れ: $\partial S_e / \partial t$) である。このバランス方程式は、以下のよう書ける。

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial t} &= \frac{\partial S_i}{\partial t} + \frac{\partial S_e}{\partial t} \\ &= \int_V (\sigma - \text{div } \mathbf{J}) dV. \end{aligned} \quad (1)$$

ここで、 V は系の体積を示す。また、それぞれの量は系の体積積分として記述される。さらに、反応拡散系のエントロピー生成は 2 つの項 (反応および拡散のエントロピー生成) の和からなる。以下に 2 つの項の定義を示す。それぞれ、
反応のエントロピー生成：

$$\int_V \sigma_R dV = \int_V \sum_{\rho} k_B \ln \frac{v_{\rho,+}}{v_{\rho,-}} (v_{\rho,+} - v_{\rho,-}) dV \quad (2)$$

拡散のエントロピー生成：

$$\int_V \sigma_D dV = \int_V k_B \sum_j \frac{D_j}{c_j} (\nabla c_j)^2 dV, \quad (3)$$

と表せる。ここで k_B はボルツマン定数である。 $v_{\rho,+}$ と $v_{\rho,-}$ は、 ρ 番目の反応における正反応と逆反応の反応速度である。 D_j と c_j は、それぞれ化学種 j の拡散係数と濃度を表している。

一方、エントロピー流は、ガウスの定理を用いることにより、系の表面積分に書き直すことができる。

$$\frac{\partial S_e}{\partial t} = \int_V (-\text{div } \mathbf{J}) dV = \int_{\Omega} \sum_j \frac{\mu_j}{T} \mathbf{j}_j \cdot \mathbf{n} d\Omega \quad (4)$$

ここで、 $\mathbf{n}$ は、系表面における法線ベクトルであり、系の外側方向に対して正の値を持つ。 $\mathbf{j}_j$ は物質 j が系表面を流れる量を示すベクトル量である。また、 μ_j は化学ポテンシャルであり、理想的な希薄溶液内の溶質に対して以下のように書ける。

$$\mu_j = \mu_j^* + k_B T \ln c_j, \quad (5)$$

ここで、 μ_j^* は標準化学ポテンシャルと呼ばれ物質固有の定数である。

3. モデル方程式

上記に示した 3 つの熱力学量（エントロピー生成、エントロピー流、エントロピー変化）を反応拡散系におけるパターン形成過程において計算する。今回用いた系は、可逆グレイスコットモデル（3 変数）を用いた反応拡散系である[5,6,7]。

可逆グレイスコットモデルは、



の 2 つの化学反応と 3 つの化学種からなる。このモデルを用いた反応拡散方程式は以下のように書ける。

$$\begin{cases} \frac{\partial U}{\partial t} = -UW^2 + k_r W^3 + f(1-U) + D_U \nabla^2 U, \\ \frac{\partial W}{\partial t} = UW^2 - kW - k_r W^3 - fW + k_r P + D_W \nabla^2 W, \\ \frac{\partial P}{\partial t} = kW - k_r P - fP + D_P \nabla^2 P, \end{cases} \quad (8)$$

ここで f は、流れ定数であり、 k と k_r は、正反応と逆反応の反応速度定数である。また、 D_U および D_W 、 D_P は、それぞれ化学種 U および W 、 P の拡散係数である。ここでは、 $D_U = 2.0 \times 10^{-5}$ および $D_W = 1.0 \times 10^{-5}$ 、 $D_P = 1.0 \times 10^{-6}$ の値を用いた。

今回シミュレーションに用いた 1 次元反応拡散系の概略図を図 1 に示した。この系は、系全体にわたって化学種 U が外部から供給され、すべての化学種が系から排出されるようになっている。この供給・排出は、モデル方程式(8)において流れ項（係数 f がついた項）として記述されている。系の両端はノイマン境界条件とした。これは、 $\mathbf{j}_i = 0$ を意味するので境界におけるエントロピー流は常に 0 である。シミュレーションに用いた空間と時間ステップはそれぞれ $dt = 0.1$ と $dx = 0.005$ である。また系の大きさは $400dx$ とした。

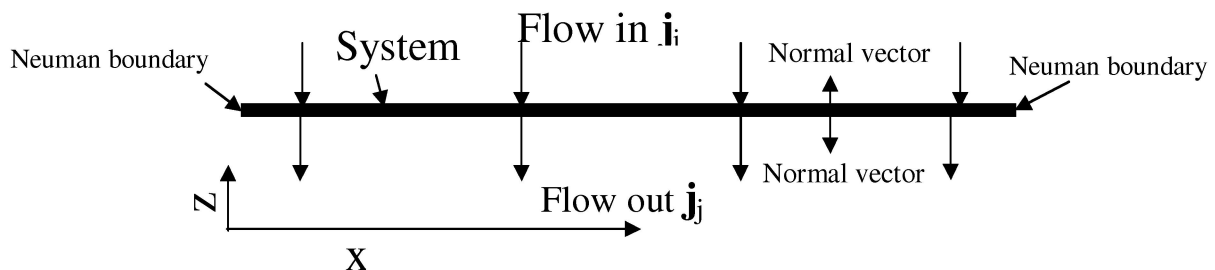


図 1：システムの模式図。1 次元の系に対して均一に物質 U が上から供給される。また、同時に下から物質が排出される。このときの流れを $\mathbf{j}_i$ であらわす。系の両端は、物質のやり取りがない条件を示すノイマン型境界条件である。

4. 熱力学量の計算手法

ここでは、3つの熱力学量を数値的に計算するための計算手法を述べる。

化学反応によるエントロピー生成は、化学反応式(6)、(7)からそれぞれの反応速度が

$$v_{1,+} = UW^2, v_{1,-} = k_r W^3, v_{2,+} = kW, v_{2,-} = k_r P \quad (9)$$

となりこれらを式に入れて計算できる。また、拡散のエントロピー生成は化学種の濃度を式に代入すれば求まる。

一方、エントロピー流の数値計算をするためには、物質の流れベクトル $\mathbf{j}_i$ と化学ポテンシャル μ_i を具体的に計算する必要がある。以下に今回のモデルにおける $\mathbf{j}_i$ と μ_i の表式を示す。

系表面における流れベクトルは、モデル方程式に現れている流れの項から流入の流れベクトル：

$$\mathbf{j}_U = -f\mathbf{e}_z, \quad \mathbf{j}_W = 0, \quad \mathbf{j}_P = 0, \quad (10)$$

流出の流れベクトル：

$$\mathbf{j}_U = fU\mathbf{e}_z, \quad \mathbf{j}_W = fW\mathbf{e}_z, \quad \mathbf{j}_P = fP\mathbf{e}_z, \quad (11)$$

と記述される。

一方、化学ポテンシャルは式 (5) にて表される。しかしながら、この式に含まれる標準化学ポテンシャルは化学物質固有の量である。したがって、今回のような仮想的なモデルにおける化学種に対する標準化学ポテンシャルは知られていない。このことは、今回のような仮想的化学反応モデルに対する化学ポテンシャルが数値的に計算できないことを意味する。そこで、以下のような相対的な化学ポテンシャルを用いた。

$$\mu_{r,j} = \mu_j^* + k_B T \ln c_j - \mu_j^* - k_B T \ln c_{e,j} = k_B T \ln \frac{c_j}{c_{e,j}}, \quad (12)$$

この化学ポテンシャルは、化学ポテンシャルの基準となる量を標準化学ポテンシャルからある基準濃度 $c_{e,j}$ に置き換えた量である。ここでは、この基準濃度を系が閉鎖系（今回の系では、流れの項が0のとき）となったと想定したときに達する平衡濃度としている。

今回の系における平衡濃度は、

$$\int (U + W + P) dV = (U_e + W_e + P_e) V, \quad (13)$$

$$U_e W_e^2 = k_r W_e^3, \quad (14)$$

$$kW_e = k_r P_e, \quad (15)$$

の3つの式から求めることができる。ここで、 U_e および W_e 、 P_e は平衡濃度である。1つめの式は、系の粒子数が保存することを示す式である。2つ目と3つ目の式は、反応式(6)、(7)

が平衡になったとき満たすべき式である。

以上の流れベクトルと化学ポテンシャルの式によりエントロピー流れの数値計算が可能となる。エントロピー変化は、エントロピー生成とエントロピー流れの和であるのでこれから2つの量が計算できれば計算可能である。

5. 計算結果

反応拡散系におけるパターン形成と3つの熱力学量の関係を2つのパターン形成過程を例とし示す。1つは、パルス分裂によるパターン形成、もう一つは、定常点の不安定化によるパターン形成である。ここでは熱力学量とパターン形成の関係を示す。

エントロピー生成は、定義からもわかるように常に正を示す量である。この量は、新たなパルスが現れるときに急激な変化を示しパターンが定常に達すると定常の値をとる。エントロピー生成は、パターン形成が行われる間に上がることもあれば下がることもあることがここに示した2つの例からわかる。このことは、先に **B.R.Irvin** と **J.Ross** によって行われ研究によって示唆された結果（振動系においてエントロピー生成の一周期平均が定常状態のエントロピー生成より大きいときもあれば小さいときもある[8]）がパターン形成においても現れることを意味している。

エントロピー流は、その正負によってエントロピーが系に対して流入しているか流出しているかがわかる。今回の系では、エントロピー流が負の値を示しているのでエントロピーは系外へと流出しているといえる。今回のシミュレーションでは、パターン形成によって増加または減少するエントロピー生成の量にあわせてエントロピー流が減少または増加していることがわかる。また、エントロピー流とエントロピー生成の絶対値はほぼ同じ値をとっている。これから、系内で作られたエントロピーのほとんどが系外へと捨てられていることがわかる。これに伴い2つの量の和であるエントロピー変化の値は2つの量に比べて小さい値となっている。

エントロピー変化は、パターン形成に伴う系のエントロピーの増減を表す量である。したがって、エントロピー生成が正を示している1つめの例では系のエントロピーは増加しており、負を示す2つめの例では減少している。これは、系のエントロピーが増えることによりパターン形成する場合と減ることによりパターン形成が起こる場合の双方がありうるということを示している。つまり、これは、系内のエントロピーを増やすことによって起こる秩序形成（パターン形成）やエントロピーを外に捨てて起こる秩序形成が存在することを意味する。また、エントロピー変化はパルスが現れるパターンの変化が大きいときに大きな絶対値を持ち、パターンの変化が小さいときに小さな絶対値を示す。この振る舞いはちょうどエントロピー生成の時間微分のように見える。この関係が偶然であるのか意味のあるものであるかは更なる研究により明らかにされるであろう。

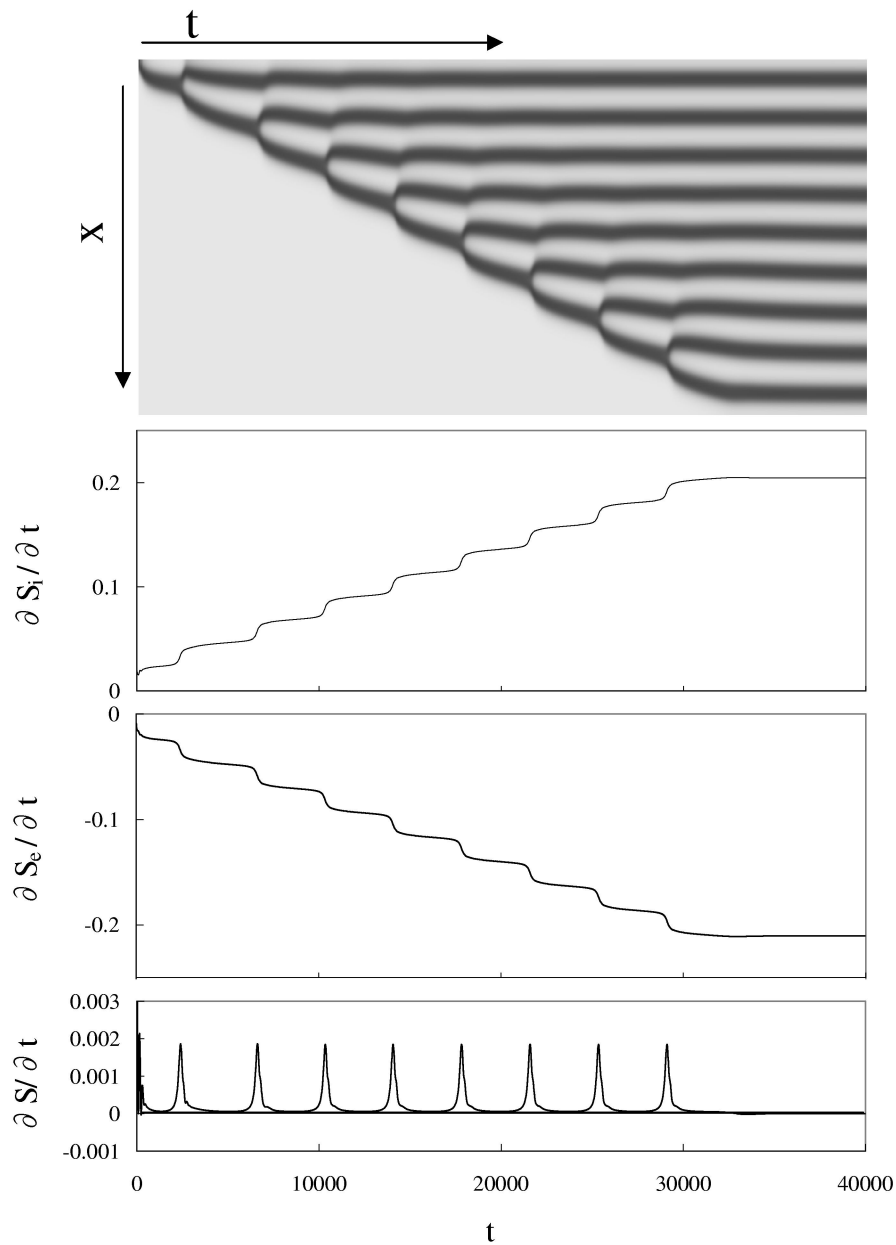


図2：上段はパターンの時間変化。グレイスケールは U の濃度を表す。2段から4段目のグラフは、それぞれ、エントロピー生成およびエントロピー流、エントロピー変化の時間変化を表す。パラメータは、 $f = 0.03$ 、 $k = 0.06$ 、 $k_r = 0.001$ である。このとき、エントロピー生成が0である点 $(U, W, P) = (1.0, 0.0, 0.0)$ が反応系として唯一の安定定常点である。初期状態としてこの安定定常点を空間一様に与え、系の片端に摂動をあたえることによりパルスが発生する。このパルスが自己分裂を起こしパルスが増えてゆく。最終的に系がパルスで満たされると安定なパターンとなる。

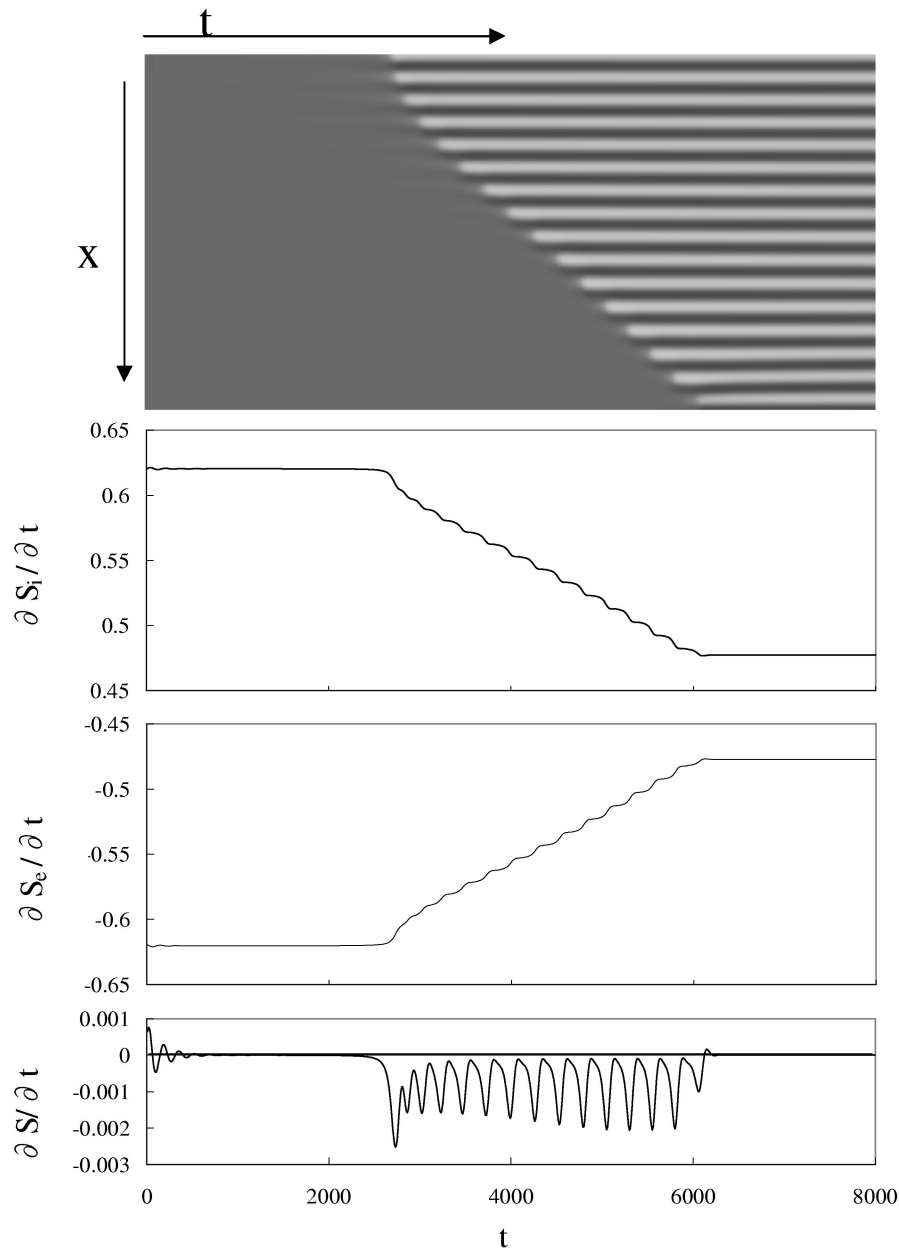


図 3 : パラメータ $f = 0.06$ 、 $k = 0.063$ 、 $k_r = 0.001$ のときの時間発展。図の構成は図 2 と同じ。このパラメータでは、反応系は 3 つの定常点を持つ（そのうち 2 つが安定点）。安定点の 1 つは、図 1 のときと同じ定常点であり、もう一つは、 $(U, W, P) = (0.456, 0.268, 0.276)$ である。初期状態として系に後者のほうの安定定常点を空間一様に与え、片端に摂動を加えている。パルスは分裂するのではなくパルス列の端において拡散の効果による不安定化が生じ新たなパルスが生まれる。この場合もパルスが系を満たすと安定となる。

6. 相対的な化学ポテンシャルの妥当性

エントロピー流れおよびエントロピー変化を数値的に計算するため相対的な化学ポテンシャルを導入した。このポテンシャルによりエントロピー流とエントロピー変化は再定義された。しかしエントロピー生成はこのポテンシャルによらず通常の設定と変わらない。したがって、相対的な化学ポテンシャルの導入は熱力学量の定義に違いをもたらす。この違いがあるにもかかわらずエントロピー変化は定常状態において0を示すという妥当な結果が得られた。ここでは、さらにこのポテンシャルの導入が妥当なものであるかどうかを検証する。上記シミュレーションにおけるエントロピー変化の性質から得られるエントロピーの性質をエントロピー生成のみを使って検証し相対的な化学ポテンシャルの妥当性を議論する。

6.1 系のエントロピーの時間変化

まず、今回の系の特殊性から系のエントロピーがある程度エントロピー生成だけで推測できることを示す。

グレイスコットの反応式から系内の総粒子数は常に（非平衡状況化であっても）保存される。このため平衡濃度は時間に依存しない。これは、系をいつ閉鎖系にしても同じ平衡状態に達することを意味する。つまり、系がいったん閉鎖されるとその時刻によらず最終的に同じ状態へと遷移する。エントロピーは状態量であるから系が同じ状態であれば同じ値を持つ。また、閉鎖系ではエントロピー変化はエントロピー生成に等しいので以下の関係が成り立つ。

$$S_0 = S(t) + \int_t^{\infty} \frac{dS'}{dt'} dt' \quad (16)$$

ここで、 S_0 は、系が閉鎖系となり平衡に達したときのエントロピーであり定数（未知）。 $S(t)$ は、時刻 t における反応拡散系のエントロピーを表す。また、 dS'/dt' は系を時刻 t において閉鎖系にしてからのエントロピー生成（＝エントロピー変化）である。また、最後の項は、このエントロピー生成を系が閉鎖された時刻から系が平衡に達するまで時間積分をした量である。

この式は、

$$S(t) = S_0 - \int_t^{\infty} \frac{dS'}{dt'} dt' \quad (17)$$

と直せる。このことから、エントロピーは右辺第二項によって比較可能なことがわかる。これは、エントロピー変化を見ることなくエントロピー生成のみにより計算できる右辺第

二項のみによってエントロピーの大小が検討できることを意味している。

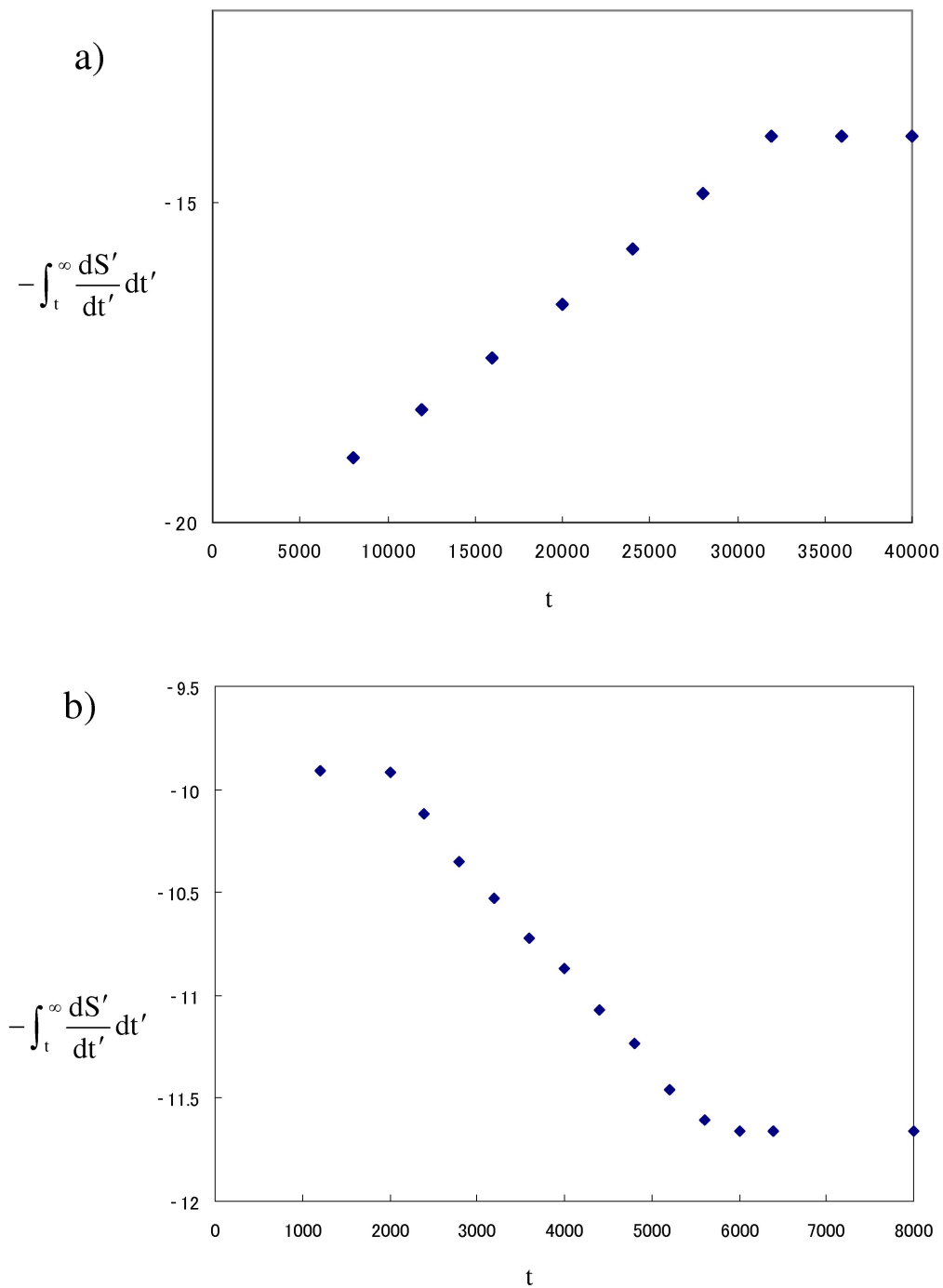


図4：図2、3におけるエントロピー。式(17)から推測される平衡状態のエントロピーからのずれの時間変化。a)は、図2の場合、b)は図3の場合。ここに示した量は、両方ともエントロピー変化の動向から推測されるエントロピーの動向と一致している。

6.2 シミュレーション結果のエントロピー

まず、前章でのエントロピー変化によって推測されるエントロピーの動向を改めて示す。系のエントロピーはエントロピー変化の時間積分によりわかる。1つめのシミュレーションでは、エントロピー変化は正の値をとっている。つまり、系のエントロピーは常に増加している。反対に2つめのシミュレーションでは、エントロピー変化は、ほとんどの時刻において負の値をとり、系のエントロピーはパターン形成とともに減少している。また、双方とも系のパターンが安定するとエントロピー変化は0となる。つまり、パターンが定常になると系のエントロピーも定常となる。

次に、このような傾向が上記のエントロピー生成だけの表記による計算からも得られるかどうかを示す。図4がそれぞれの結果である。図4では、時刻 t における式(17)の右辺第二項をプロットしたものである。これ値は、時間 t におけるエントロピーが平衡状態のエントロピー S_0 にたいしてどれだけ低いかを表している。

この図から、1つ目の例において、パターン形成が進むとともに系のエントロピーは増加してゆくことがわかる。一方、2つめの例においてはパターン形成とともに系のエントロピーが減少してゆくことがわかる。また、双方ともパターンが安定するとエントロピーは一定となっている。この傾向は、エントロピー変化から推測されるエントロピーの傾向と一致している。つまり、パターン形成とエントロピー変化の正負の関係は、エントロピー生成のみから得られたエントロピーの傾向と同じ傾向にあるといえる。このことから、相対的な化学ポテンシャルを用いたエントロピー変化は、妥当な結果を示している推測される。

7. 結語

本研究では、エントロピー生成だけでなくエントロピー流及びエントロピー変化の数値計算を行った。この際、化学ポテンシャルの数値計算のため相対的な化学ポテンシャルを用いた。これらの計算結果からエントロピーが増加してゆく秩序形成と減少してゆく秩序形成があることがわかった。これは、構造を持たない均一の系よりもパターンのような構造がある場合のエントロピーが単純に低いというわけではないことを示している。この結果は化学ポテンシャルの定義によらないエントロピー生成だけを使ったエントロピーの計算結果と一致した。このことから相対的な化学ポテンシャルを用いてもある程度の非平衡系にたいする熱力学的な性質を議論できることがわかった。

本研究では、エントロピー変化が系の状態の時間微分のような振る舞いをした。これは、エントロピー変化の大きさが系の状態の変化率を表しているといえる。特に系の状態が定常であれば0である。この様な性質は、エントロピーは状態量であるという性質を考えれば普遍的なことであろう。したがって、これらの性質から $dS/dt = 0$ の解は、系の（不安定・

安定) 定常解を含むといえる。一方、パターンダイナミクスにおいて定常解を含む(安定・不安定) 多様体は系の振る舞いに対して重要な役割を示すことが知られている[9]。以上の事柄から、パターンダイナミクスに対する多様体の性質とエントロピー変化の性質の関係を明らかにし、熱力学と非平衡系のパターンダイナミクスとの関係が明らかにしてゆくことが今後の課題となる。

この研究は、新学術領域「分子ナノシステムの創発化学」において行われたものである。

参考文献

- [1] G・ニコリス、I・プリゴジヌ著、小島陽之助、相沢洋二訳：散逸構造（1980）岩波書店
- [2] I・プリゴジン、D・コンデプディ著、妹尾学、岩本和敏訳：現代熱力学（2001）朝倉書店
- [3] A. M. Turing, Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. B **237**, 37(1952)
- [4] J. E. Pearson, Science **261**, 189 (1993); P. Gray and S. K. Scott, Chem. Eng. Sci. **39**, 1087 (1984)
- [5] H. Mahara, N. J. Suematsu, T. Yamaguchi, K. Ohgane, Y. Nishiura, and M. Shimomura, J. Chem. Phys. **121**, 8968 (2004)
- [6] H. Mahara, T. Yamaguchi, and M. Shimomura, Chaos **15**, 047508 (2005)
- [7] H. Mahara, K. Suzuki, R. A. Jahan, T. Yamaguchi, Phys. Rev. E **78**, 066210 (2008)
- [8] B. R. Irvin and J. Ross, J. Chem. Phys. **89**, 1064 (1988)
- [9] Y. Nishiura, T. Teramoto, and K.-I. Ueda, Phys. Rev. E **67**, 056210 (2003); Chaos **15**, 047509 (2005)