

化学緩和についての一考察

茨大工 石田 健 二

1 はじめに

化学反応過程はもともと緩和現象であるが、化学平衡にある反応系がある摂動を受けたとき起る他の化学平衡への反応過程が化学緩和とよばれている。その摂動は化学平衡に影響する示強変数(温度, 圧力, 電場など)を瞬時的(10^{-9} sec 以内)に変えることによって起される。化学緩和法は溶液中の高速反応の速度を研究する方法として進歩した。種々の方法があるが、たとえば、温度ジャンプ法では緩和時間 $1 \sim 10^{-6}$ sec の反応が調べられる。一般的にいて、緩和過程の解析が容易であるためには、摂動が充分小さくなければならないが、化学緩和法においても同じようなことが行われている。すなわち、化学緩和は平衡の近くでの反応過程であるから、緩和方式は線型となる。また、非平衡熱力学的には、化学親和力と進度の間の関係として論ぜられる。

化学緩和の理論および実験については, Eigen と de Maeyer¹⁾ Czerlinski²⁾, Schwarz³⁾ によって詳細に述べられている。ここでは、化学緩和過程を stochastic にみるとき、化学組成のゆらぎ(分散)がその過程の解析において重要な因子となることをその非平衡熱力学と共に述べる。化学反応過程を stochastic に取り扱う方法⁴⁾については、その確率化が物理的に意味があるかどうか疑問であるが、熱力学的極限では、普通の反応速度論と一致する⁵⁾。現象論的速度式 $dC_i/dt = k f(C_1, C_2, \dots, C_i, \dots)$ [k : 速度定数, C_i : 濃度] は、数学的には、autonomous であるといわれるが、これは Markovian に対応する。そこで、熱力学的極限にある通常の系での反応は stochastic に取り扱えたと仮定する。反応速度を stochastic に論ずるときでも、化学組成のゆらぎが問題になることはほとんどないが、化学緩和過程の解析では、それは考察の対象として重要な量となる。

2 緩和方程式とエントロピー変化

温度 T , 体積 V の均一理想系における化学反応 $\sum_i \nu_i A_i = 0$ [ν_i : 化学量論

数] について, 化学種 A_i 濃度を C_i とすれば, 化学親和力は $a' = RT \ln (K_c / \prod_i C_i^{\nu_i})$ (R : 気体定数, $K_c = \prod_i C_{i,eq}^{\nu_i}$: 平衡定数) で与えられる。また, 進度 ξ を $(N_i - N_{i,eq}) / \nu_i = \xi' - \xi'_{eq}$ [N_i : モル数] で定義すれば, 反応速度 $r = (1/\nu_i) (dC_i/dt) = (1/V) (d\xi'/dt)$ は次のようにかける。

$$r = v'_f (1 - e^{-a'/RT}) \quad (1)$$

ただし, v'_f : 正反応速度 (v'_r : 逆反応速度)。平衡の近傍では,
 $a'/RT = -\sum_i (\nu_i / C_{i,eq}) \Delta C_i = -\sum_i (\nu_i^2 / N_{i,eq}) \Delta \xi'$
 $[\Delta C_i = C_i - C_{i,eq}, \Delta \xi' = \xi' - \xi'_{eq}]$ であるから, (1)より緩和方程式

$$d\xi'/dt = -\Delta \xi' / \tau' \quad (2)$$

$$1/\tau' = v'_{eq} V \sum_i \nu_i^2 / N_{i,eq} \quad (3)$$

が得られる。ただし, $v'_{eq} = v'_{f,eq} = v'_{r,eq}$: 平衡反応速度^{*}。(3)によれば, 緩和時間 τ' の逆数は近似的に摂動後の平衡反応速度 v'_{eq} に関係している^{**})

(24) 参照)。また, 化学緩和方程式には, しばしば, $1/\tau'$ の表現として各化学種の濃度の逆数の和 $V \sum_i \nu_i^2 / N_{i,eq}$ (あるいは $\sum_i \nu_i^2 / C_{i,eq}$) なる項が出てくるが, これは次に述べるように, 熱力学的には化学組成のゆらぎを表わしている。

他方, 化学反応による非可逆的エントロピー変化 $\Delta_i S$ は, 平衡の近くでは,

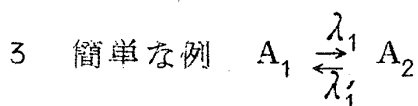
$$\Delta_i S / R = - (1/2) x' (\Delta \xi')^2 \quad (4)$$

* 交換反応速度ともいう (G.W. Castellan, Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 67, 898 (1963))。

** (2)では $v'_f \approx v'_{eq}$ と近似した。しかし $d\xi'/dt = -(v'_f V \sum_i \nu_i^2 / N_{i,eq}) \Delta \xi'$ とかけるので, 近似的に $1/\tau'$ は摂動後の緩和過程の初速度 $v'_{f,0}$ に関係しているとも考えられる。いずれにしても, このことは実験的にも確かめられている。

$$x' = \sum_i \nu_i^2 / N_{i,eq} \quad (5)$$

によって与えられる⁶⁾。ただし、化学ポテンシャルを $\mu_i = \eta_i(T, V) + RT \ln N_i$ とした。 $\Delta_i S$ はゆらぎに関係づけられたエントロピー変化である^{*}。また、一般的に、化学平衡にある系においても化学組成は種々の素反応が正逆両方向に起るため多少とも揺動している⁷⁾と考えられるので、 x' は反応系の化学組成のゆらぎ(分散)とみなされる^{*}。したがって、(3)と(5)の比較から、化学緩和では $1/\tau'$ を通して、化学組成のゆらぎが重要な量となることがわかる。



λ_1 および λ_1' は単位時間あたりの1分子について遷移確率である。この反応の離散的マルコフ過程は二項過程(binomial process)である。化学種 A_1 のはじめの化学平衡における平均分子数を $\langle n_{1,0} \rangle$ 、摂動後のそれを $\langle n_1 \rangle$ とすれば、任意の時刻 t の変化量 $\langle \Delta n_1 \rangle = \langle n_1 \rangle - \langle n_{1,0} \rangle$ は近似的に

$$\langle \Delta n_1 \rangle = n \frac{\kappa_1}{(\kappa_1 + 1)^2} \left(\frac{\partial \ln \kappa_1}{\partial Z_1} \right) Z_2 \delta Z_1 (1 - e^{-t/\tau_1}) \quad (6)$$

で与えられる。ここで、 $n = n_1 + n_2$: 全分子数, $\kappa_1 = \lambda_1 / \lambda_1'$: 平衡定数, Z_1 , Z_2 : 摂動のための示強変数, $1/\tau_1 = \lambda_1 + \lambda_1'$: 緩和時間。摂動後の化学平衡における分布も二項分布であるから^{**)}、ゆらぎ(分散) $\sigma_{1,eq}^2$ は

*) たとえば、§ 5 の (26) の定常解は

$$f(x) \propto \exp(-x^2 / 2\sigma_{2,eq}^2)$$

となるが、(4)を考慮すれば、Einstein-Boltzmann の式

$$f(x) \propto \exp(\Delta_i S / k)$$

が得られる。

**) この反応に対しては、化学組成の分布はすべての時間にわたって二項分布である。

$$\begin{aligned}
 \sigma_{1,eq}^2 &= np(1-p) \\
 &= n\kappa_1/(\kappa_1+1)^2 \\
 &= (1/\langle n_1 \rangle_{eq} + 1/\langle n_2 \rangle_{eq})^{-1}
 \end{aligned} \tag{7}$$

で与えられる。ただし, $p = \lambda_1' / (\lambda_1 + \lambda_1')$, $\langle n_1 \rangle_{eq} = np$, $\langle n_2 \rangle_{eq} = n(1-p)$ 。他方, (5)によれば, この反応の x' 因子は $x_1' = 1/N_1 + 1/N_2$ であるから, 次の関係が得られる。

$$(x_1' / N_A)^{-1} = \sigma_{1,eq}^2 \tag{8}$$

ただし, N_A : Avogadro 数。これは反応によるエントロピー変化 $\Delta_i S_1$ をゆらぎに結びつける。すなわち, (8)を用い, かつ $\xi' = \xi / N_A$ とすれば, (4)から

$$\Delta_i S_1 / k = -(1/2 \sigma_{1,eq}^2) (\Delta \xi)^2 \tag{9}$$

が得られる。ただし, k : Boltzmann 常数, 進度 ξ は $d\langle n_i \rangle / \nu_i = d\xi$ によって定義される。(3), (5), (8)の比較はゆらぎが化学緩和の解析に explicit に現われることを示している。

4 Stochastic モデル

多段階的に起る反応の化学緩和の stochastic モデルを一般的に述べるべきであるが, エントロピーとゆらぎの関係⁸⁾, 緩和時間とゆらぎの関係を求めることはかなり面倒である。そこで, 従来の方法との比較を容易にするために, 単純な一段階の反応 (素反応は大抵の場合, 一分子的であるか二分子的である) の stochastic な化学緩和を調べる。例として, 二次反応 $A_1 + A_2 \xrightleftharpoons[\lambda_2]{\lambda_2} A_3$ をとる。この反応のはじめの化学平衡における化学種 A_1, A_2, A_3 の平均分子数をそれぞれ $\bar{n}_1, \bar{n}_2, \bar{n}_3$ とする。摂動後の化学種 A_3 の分子数 n_3 を確率変数 $X(t)$ とれば, Probability $\{X(t) = n_3\} = P(n_3; t)$ は次の master equation を満足する。

$$dP(n_3; t)/dt$$

$$= \lambda_2 \{ \bar{n}_1 - (n_3 - 1 - \bar{n}_3) \} \{ \bar{n}_2 - (n_3 - 1 - \bar{n}_3) \} P(n_3 - 1; t) \\ - [\lambda_2 \{ \bar{n}_1 - (n_3 - \bar{n}_3) \} \{ \bar{n}_2 - (n_3 - \bar{n}_3) \} + \lambda_2' n_3] P(n_3; t) \\ + \lambda_2' (n_3 + 1) P(n_3 + 1; t) \quad (10)$$

熱力学的極限にある通常の反応系では、(10)から速度式

$$d\langle n_3 \rangle / dt = \lambda_2 \langle n_1 \rangle \langle n_2 \rangle - \lambda_2' \langle n_3 \rangle \quad (11)$$

が導かれる。ただし、 $\langle n_3 \rangle = \sum_{n_3} n_3 P(n_3; t)$, $n_1 = \bar{n}_1 - (n_3 - \bar{n}_3)$, $n_2 = \bar{n}_2 - (n_3 - \bar{n}_3)$ 。

緩和方程式を導くために、(10)で n_3 の代りに $\langle n_3 \rangle_{eq} + \nu$ ($\nu = n_3 - \langle n_3 \rangle_{eq}$) を用いれば、(10)は次のようにかける。

$$dP(\nu; t)/dt = \lambda_2 \{ \langle n_1 \rangle_{eq} - (\nu - 1) \} \{ \langle n_2 \rangle_{eq} - (\nu - 1) \} P(\nu - 1; t) \\ - \{ \lambda_2 (\langle n_1 \rangle_{eq} - \nu) (\langle n_2 \rangle_{eq} - \nu) + \lambda_2' (\langle n_3 \rangle_{eq} + \nu) \} P(\nu; t) \\ + \lambda_2' \{ \langle n_3 \rangle_{eq} + (\nu + 1) \} P(\nu + 1; t) \quad (10')$$

もし、化学平衡からのずれ ν が充分小さければ、(10)' から緩和方程式

$$d\langle \nu \rangle / dt = - \{ \lambda_2 (\langle n_1 \rangle_{eq} + \langle n_2 \rangle_{eq}) + \lambda_2' \} \langle \nu \rangle \quad (12)$$

が得られる。ただし、 $\lambda_2 \langle n_1 \rangle_{eq} \langle n_2 \rangle_{eq} = \lambda_2' \langle n_3 \rangle_{eq}$ ($= v_{2, eq}$ とおく) を用いた。緩和時間 τ_2 を

$$1/\tau_2 = \lambda_2 (\langle n_1 \rangle_{eq} + \langle n_2 \rangle_{eq}) + \lambda_2' \\ = v_{2, eq} \sum_{i=1,2,3} 1/\langle n_i \rangle_{eq} \quad (13)$$

によって、進度 ξ を $\langle n_3 \rangle - \langle n_3 \rangle_{eq} = \xi - \xi_{eq}$ によって定義すれば、(12)は(2)と同じ型の式

$$d\xi/dt = -\Delta\xi/\tau_2 \quad (12')$$

となる。同じようにして、(10)' から $\langle \nu^2 \rangle$ に対して、

$$d\langle \nu^2 \rangle / dt = \lambda_2 \langle n_1 \rangle_{eq} \langle n_2 \rangle_{eq} + \lambda_2' \langle n_3 \rangle_{eq} - 2\{\lambda_2 (\langle n_1 \rangle_{eq} + \langle n_2 \rangle_{eq}) + \lambda_2'\} \langle \nu^2 \rangle \quad (14)$$

が近似的に導かれる。しかし、ゆらぎは $\sigma_2^2 = \langle (n_1 - \langle n_1 \rangle)^2 \rangle = \langle (n_2 - \langle n_2 \rangle)^2 \rangle = \langle (n_3 - \langle n_3 \rangle)^2 \rangle$ で与えられるので、化学平衡におけるゆらぎ $\langle \nu^2 \rangle_{eq} = \sigma_{2,eq}^2$ は、(14)において $d\langle \nu^2 \rangle / dt = 0$ とすれば、

$$\sigma_{2,eq}^2 = \left(\sum_{i=1,2,3} 1 / \langle n_i \rangle \right)^{-1} \quad (15)$$

となる。この反応の化学親和力は

$$a_2 = kT \sum_{i=1,2,3} \nu_i \ell n (\langle n_i \rangle / \langle n_i \rangle_{eq}) \quad (16)$$

によって与えられるので、エントロピー変化(4)に現われる x' に対応して、

$$x_2 = \sum_{i=1,2,3} 1 / \langle n_i \rangle_{eq} \quad (17)$$

が導かれる。したがって、 $x_2^{-1} = \sigma_{2,eq}^2$ (8)参照)。

化学緩和の熱力学的解析においては、反応に關与する化学種の濃度の逆数の和が重要な因子となっているが、その物理的意味は必ずしも明らかではない。Eigen と de Maeyer は次のような Γ 因子を導入した。

$$\Gamma_m = \left(\sum_i \nu_i^2 / \bar{m}_i \right)^{-1} \quad (18)$$

ただし、 $\bar{m}_i$ は化学平衡にある化学種 i の重量モル濃度である。もちろん、 Γ の指標は用いられる濃度の種類によって変わる。たとえば、容量モル濃度 ($C_i = N_i / V$) を用いるとき、密度が一定ならば、 Γ 因子は

$$\Gamma_c = \left(\sum_i \nu_i / C_i \right)^{-1} \quad (18')$$

となる。いずれにしても、理想希薄溶液内での一段階で起る反応の化学緩和に対しては、(15)、(17)、(18) (あるいは(18')) から、 Γ 因子とゆらぎは同値であると考えられる。

$$\Gamma \sim x^{-1} = \sigma_{eq}^2 \quad (19)$$

これをもう少し具体的に示してみよう。反応 $A_1 + A_2 \rightleftharpoons A_3$ では、ある示強変数 Z_1 を変えてその反応系を摂動するとき、化学種 A_3 についての变化 $\langle \Delta n_3 \rangle = \langle n_3 \rangle - \bar{n}_3$ として、(10)から

$$\langle \Delta n_3 \rangle = \sigma_{2,eq}^2 \left(\partial \ln \kappa_2 / \partial Z_1 \right) Z_2 \delta Z_1 \left(1 - e^{-t/\tau_2} \right) \quad (20)$$

が導かれる⁹⁾。ただし、 $\kappa_2 = \lambda_2 / \lambda'_2$ 。これに対して、Eigen と de Maeyer は濃度変化の平衡値 $\bar{x}_i = \bar{C}_i - C_i^0$ [C_i^0 : 基準濃度] の一般式として、

$$(\bar{x}_i / \nu_i) Z_2 = \Gamma \left(\partial \ln (K_0 / \prod_i f_i^{\nu_i}) / \partial Z_i \right) Z_2 \delta Z_1 \quad (21)$$

を出している。ここで、 $\Gamma = \left(\partial \xi / \partial \sum_i \nu_i \ln C_i \right)_{Z_1, Z_2}$ 、 K_0 : 平衡定数、 f_i : 活量係数。したがって、関係(19)が満足されている。反応 $A_1 \rightleftharpoons A_2$ については、化学種 A_1 のモル分率を $\bar{\alpha}$ とすれば、 $\Gamma_m = m_0 \bar{\alpha} (1 - \bar{\alpha})$ [$m_0 = m_1 + m_2$: 全濃度] が得られるが、これもまたゆらぎ(7)と同値である。

5 ゆらぎ、平衡速度、緩和時間

化学親和力(16)から、 $x_2^{-1} = \sigma_{2,eq}^2$ を考慮すれば、

$$\sigma_{2,eq}^2 = -kT \left\{ \left(\partial \xi / \partial a_2 \right)_{T, V} \right\}_{eq} \quad (22)$$

が得られる。これは反応の駆動力 Δa_2 による進捗変化 $\Delta \xi$ の結果として、ゆらぎが起ることを示している。また、(14)の解は

$$\langle \nu^2 \rangle = v_{2,eq} \tau_2 \left(1 - e^{-2t/\tau_2} \right) \quad (23)$$

で与えられるので、化学平衡では

$$\sigma_{2,eq}^2 = v_{2,eq} \tau_2 \quad (24)$$

がなりたつ。これは(13)に対応している。

ところで、平衡速度は(22)、(22)'、(24)によって、次のように表現できる。

$$v_{2,eq} = kT \left\{ \left(\partial (d\xi/dt) / \partial a_2 \right)_{T,V} \right\}_{eq} \quad (25)$$

一般的に、移動度は単位力あたりの速度 (drift velocity) と定義されるから、 $\left\{ \left(\partial (d\xi/dt) / \partial a_2 \right)_{T,V} \right\}_{eq}$ は化学緩和過程における移動度である。また拡散係数 D と移動度 L' の間の Einstein の関係式 $D = kTL'$ によれば、 $v_{2,eq}$ を化学緩和過程における拡散係数とみなすことができる (線型近似では $v'_{eq}/R=L$ を現象論的係数とする)。これは離散的マルコフ過程 (10') を拡散型の連続マルコフ過程に変換してみれば一層はっきりする。(10') において、 $P(\nu; t)$ の代りに密度関数 $f(x, t)$ を用いれば (x が離散値 ν をとるとき $f(\nu, t) = p(\nu; t)$ とする)、(10') は次のような Fokker-Planck の式で近似できる。

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{1}{\tau_2} \frac{\partial (xf)}{\partial x} + v_{2,eq} \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \quad (26)$$

したがって、平衡速度 $v_{2,eq}$ は反応分子数を確率変数とする空間における拡散係数である。

これまで、単純な反応の stochastic な化学緩和を述べたが、複雑な反応系への一般化が残されている。

References

1. M. Eigen and L. de Maeyer, *Technique of Organic Chemistry*, S. L. Friess, E. S. Lewis and A. Weissberger, Eds. (Interscience Publishers, Inc., New York, 1963). 2nd ed., Vol. VIII/2, Chap. XVIII.
2. G. H. Czerlinski, *Chemical Relaxation* (Marcel Dekker Inc., New York, 1966).
3. G. Schwarz, *Rev Mod. Phys.*, 40, 206 (1968).
4. D. A. McQuarrie, *J. Appl. Probl.*, 4, 413 (1967); *Stochastic Processes in Chemical Physics*, edited by K. E. Shuler (Interscience Publishers, 1969), p. 149; 石田健二, 素反応速度論, 笛野, 三山編 (化学同人, 1969), p. 75.
5. I. Oppenheim, K. E. Shuler and G. H. Weiss, *J. Chem. Phys.*, 50,

石田 健二

460 (1969) .

6. I. Prigogine, Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes (Interscience Publishers, 1967), 3rd, ed. p. 47.
7. 堀内寿郎, 殿村雄治, 化学反応の統計力学 (三共出版, 1950), p. 94.
8. K. Ishida, J. Phys. Chem., 70, 3806 (1966) .
9. K. Ishida, Bull. Chem. Soc. Japan, 43, 314 (1970) .
10. C. Kittel, Elementary Statistical Physics (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1958), p. 156.

遺 伝 形 質 発 現 系 の 反 応 力 学

京大, 理学部 重 定 南奈子

寺 本 英

§ 1. はじめに

我々の研究グループでは, 確率過程の立場から化学反応の速度論的研究にとりくんでいる。その一つの方角として反応系の時間発展を記述する式を, 反応にあずかる分子間の相互作用や, 空間的相関を一般的にとり入れられるような形に定式化する試みを行っている。これについては, 既に他の場所でくわしく論じたのでここでは割愛したい¹⁾。他方では速度論的アプローチを種々の生物現象に適用する試みをも並行して進めている。ここではこの研究分野で最近特に我々の目を引いた, 仕事について紹介することにする。生物系を化学反応系に見たてて記述しようとする研究の中で, 最近出てきた新しい行き方として, 二つの流れが注目される。その一つは, 相互作用をもつ多種類の反応を含む系を統計力学的手法によって解析する方向であり²⁾, もう一つは Prigogine 等によって提示された非可逆過程の熱力学を適用して生物系の安定性を解析する