

3 分子反応系の数理モデル：その背景と意義

(独)産業技術総合研究所 ナノテクノロジー研究部門 山口 智彦 (Tomohiko Yamaguchi)

Nanotechnology Research Institute

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

概要 本稿では、多様な反応拡散ダイナミックスを示す Gray-Scott モデルの反応項について考える。Pearson 版の Gray-Scott モデルの右辺は拡散項とそれ以外の項からなり、後者はまとめて反応項とみなすことができる。反応項は化学反応項と物質移動項を含んでいる。物質移動は変数の 1 次で記述されるが、化学反応項には自己触媒反応を伴う 3 分子反応が含まれ 3 次の項が現れる。

1. Gray-Scott モデルの 3 分子反応

J. Pearson [1] の論文で広く知られるようになった Gray-Scott モデルの化学反応項は、英国の P. Gray と S.K. Scott が多重安定性の研究に用いた大変シンプルな 3 次反応である [2]。



化学者の多くは(1)式を以下のように読む。

(1)式は化合物 U と V の不可逆な反応を表している。両辺から 2V を引くと



となるので、式(1)自体は U が V に変換される反応である。しかしながら、V の生成速度は(1)式と(3)式では大いに異なる。もしこの反応で“質量作用の法則”が成り立つならば、(1)式と(3)式の反応速度 dV/dt はそれぞれ(4)式、(5)式で与えられる。

$$\frac{dV}{dt} = k_1 UV^2 = (k_1 V^2)U \quad (4)$$

$$\frac{dV}{dt} = k_3 U \quad (5)$$

式中、イタリックの U 、 V は化合物 U 、 V の濃度をあらわしている。(4)式、(5)式ともに U の一次式ではあるが、(5)式右辺の比例係数 k_3 が定数であるのに対し、(4)式右辺の U の係数は $k_1 V^2$ で、生成物濃度 V の関数となる。ここで V^2 は(1)式の両辺から引くことのできた 2 分子の V に対応している。2 分子の V は反応の前後で変化しないが、その濃度の増加にともない $U \rightarrow V$ の反応速度を著しく加速させる。

このように、反応の前後で自らは変化しないが反応速度を増大させるものを一般に触媒と呼び、触媒が関与する反応を触媒反応と呼ぶ。特に(1)式のように、生成物が自らの生成反応を加速する場合には、生成物を自己触媒、その反応を自己触媒反応（あるいは自触媒反応）と呼ぶ。また、(4)式のように、反応速度式が反応物濃度の 3 次の積で記述されるものを 3 分子反応と呼ぶ。Gray-Scott モデルには、3 分子反応の自触媒反応が組み込まれている。3 分子反応の例としては、例えば次のような気相反応が知られている。



I はヨウ素、 Ar はアルゴン（単原子分子）である。ここで Ar は $2I \rightarrow I_2$ という反応の触媒として働いているが、自己触媒ではない点に注意しよう。反応速度式は濃度の 3 次になる。

$$\frac{dI_2}{dt} = kI^2 Ar \quad (7)$$

Ar の量が一定に保たれるならば、触媒となる Ar を両辺から除いて得られる化学量論式 ((8)式) を化学反応式として扱うこともできる。



この場合でも反応速度式は正しくは(7)式で与えられ、濃度の 3 次の式となることは変わらないが、通常は Ar を係数の一部とみなし 2 次の反応速度式として扱う。

$$\frac{dl_2}{dt} = k' I^2 \quad (9)$$

2. Gray-Scott ファミリーの反応速度式

2.1. Autocatalator

Gray と Scott の 3 分子反応モデルは CSTR(continuous-flow stirred tank reactor)と呼ばれる開放型反応系（熱力学的開放系）に対応するモデルであるが、これを熱力学的閉鎖系に適用したモデルも Scott らにより構築され、Autocatalator と命名されている[3,4]。



反応物 S (substrate) が生成物 P (product) に変化する過程で中間体 U と V を生成する。(12)、(13) 式は(1)、(2)式と同じである。もし反応器中の S の量が十分大きく、かつ(10)式の反応速度が十分小さければ、生成物 P の濃度も大きく変化することはない ($p \sim p_0$)。Pool chemical approximation と呼ばれるこの条件の下では中間体 U と V が反応器の中でゆっくりと供給されるので、擬似的な熱力学的開放系を構成することができる。無次元化された反応式は

$$\frac{du}{d\tau} = \mu - \kappa_U u - uv^2 \quad (14)$$

$$\frac{dv}{d\tau} = \kappa_U u + uv^2 - v \quad (15)$$

で与えられる。ここに $\mu = (k_0^2 k_{12} / k_{13}^3)^{1/2} p_0$ は無次元化された反応物 S の初期濃度、 $u = (k_{12} / k_{13})^{1/2} U$ 、 $v = (k_{12} / k_{13})^{1/2} V$ は無次元化された U と V の濃度、 k_{12} 、 k_{13} は(12)式、(13)式の反応速度係数、 κ_U は無次元化された(11)式の反応速度係数、 $\tau = k_{10} t$ で k_{10} は無次元化された(10)式の反応速度係数である。

2.2. オリジナルの Gray-Scott モデル

熱力学的開放系である CSTR を想定した Gray-Scott のオリジナルモデル ((1)、(2)式) によれば、全反応項は

$$\frac{d\hat{u}}{d\tau} = \frac{(1-\hat{u})}{\tau_{\text{res}}} - \hat{u}\hat{v}^2 \quad (16)$$

$$\frac{d\hat{v}}{d\tau} = \frac{(v_0 - \hat{v})}{\tau_{\text{res}}} + \hat{u}\hat{v}^2 - \kappa_2 \hat{v} \quad (17)$$

となる。ここに $\hat{u} = u/u_0$ 、 $\hat{v} = v/v_0$ で、 u_0 、 v_0 は外部から反応器 (CSTR) に一定の速度で注入される U と V の初期濃度、 k_1 、 k_2 は(1)、(2)式の反応速度係数である。

さて、(16)、(17)式右辺第一項の分母 τ_{res} に着目しよう。 $\tau_{\text{res}} = k_1 u_0^2 t_{\text{res}}$ は平均滞留時間と呼ばれるパラメータで流入速度の逆数に等しい。右辺第一項は開放反応系における物質の流入出を記述する項で、純粋な化学反応に由来するものではないので、化学者は通常これらを化学反応項とはみなさないが数理的には化学反応と区別できないものである。

2.3. Pearson の Gray-Scott モデル

最後に Pearson の Gray-Scott モデルであるが、同様に開放系の反応器 (CSTR) を想定し、流入出する反応物の流束と(2)式の反応速度係数を f 、 k として：

$$\frac{du}{d\tau} = -uv^2 + f(1-u) = f - fu - uv^2 \quad (18)$$

$$\frac{dv}{d\tau} = uv^2 - (f+k)v \quad (19)$$

のようになる。 $f = 1/\tau_{\text{res}} f$ であるから、(18)式は (16) 式に等しい。また(17)式で $v_0 = 0$ とおくと(19)式を得る。Pearson のモデルはオリジナルの Gray-Scott モデルの特殊なケースであることがわかる。

2.4. 3つの Gray-Scott モデルの比較

上述の3つの Gray-Scott モデルをまとめると、図1のようになる。閉じた丸四角は反応系 (反応容器) を示している。Autocatalator で閉じた反応系の内部からの反応物の供給がある。

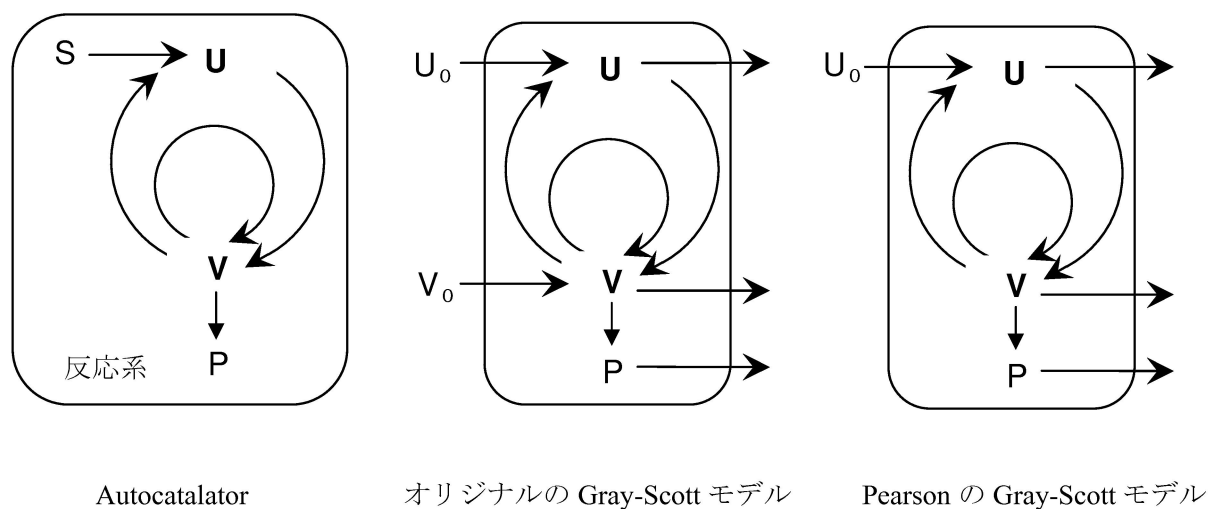


図 1. 3つの Gray-Scott モデルの反応項の比較

3. 3分子反応の歴史的意義

Gray と Scott の 3 分子反応の研究が Brusselator [5-8] に触発されたものであることは明らかである。Brusselator は当初は Belousov-Zhabotinsky 反応のモデルとして提案されたものであるが、Prigogine の率いる Brussels スクールを中心に徹底的な検討が行われ、化学反応系の散逸構造論や非線形ダイナミクスの理解に著しい貢献をした数理モデルである。この半世紀の流れを大きく捉えと、「何でも出てくる」びっくり箱のような数理モデルの骨格（3分子自触媒反応系）は今日の Gray-Scott モデルに踏襲されて、偏微分系のパターンダイナミクスの新しい側面を今まさに開こうとしている訳である。

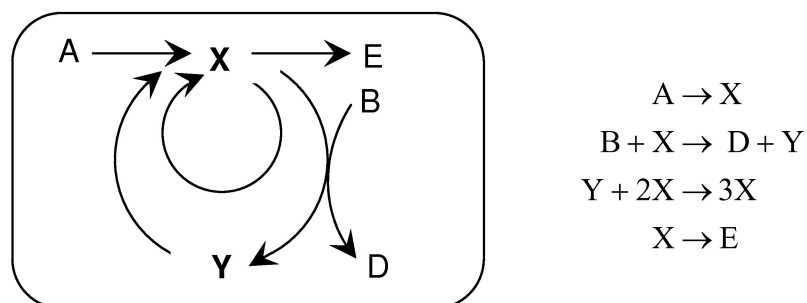


図 2. Brusselator

参考文献

- [1] J. Pearson, "Complex patterns in a simple system," *Science* **261** (1993) 189-192.
- [2] P. Gray and S.K. Scott, "Autocatalytic reactions in the isothermal, continuous stirred tank reactor. Isolates and other forms of multistability," *Chem. Eng. Sci.* **38**(1983)29-43; "Autocatalytic reactions in the isothermal, continuous stirred tank reactor. Oscillations and instabilities in the system $A + 2B \rightarrow 3B$; $B \rightarrow C$," *Chem. Eng. Sci.* **39**(1984)1087-1097.
- [3] J.H. Merkin, D.J. Needham, S.K. Scott, Oscillatory chemical reactions in closed vessels, *Proc. R. Soc. A* **406**(1986)299-323; On the structural stability of a simple pooled chemical system, *J. Eng. Math.* **21**(1987)115-127; On the creation, growth and extinction of oscillatory solutions for a simple pooled chemical reaction scheme, *SIAM J. Appl. Math.* **47**(1987)1040-1060.
- [4] P. Gray and S.K. Scott, "A new model for oscillatory behaviour in closed systems: the autocatalator," *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **90**(1986)985-996; "Archetypal response patterns for open chemical systems with two components," *Philos. Trans. R. Soc. A* **332**(1990)69-87.
- [5] I. Prigogine and R. Lefever, "Symmetry breaking instabilities in dissipative systems II," *J. Chem. Phys.* **48** (1968)1695-1700.
- [6] P. Gransdorff and I. Prigogine, "Thermodynamics of structure, stability and fluctuations," Wiley, New York (1971).
- [7] G. Nicolis and I. Prigogine, "Self-organization in nonequilibrium systems. From dissipative structures to order through fluctuations," Wiley, New York (1977).
- [8] R. Lefever, G. Nicolis and P. Borckmans, "The Brusselator: it does oscillate all the same," *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **84** (1988) 1013-1023.