

可逆グレイスコットモデルを用いたパターン形成におけるエントロピー生成速度の計算

Entropy production rate of pattern formations in reaction-diffusion system with the reversible Gray-Scott model

真原仁 (科学技術振興機構、産業技術総合研究所) 末松 J 信彦 (産業技術総合研究所) 大金邦成 (ファインセラミックスセンター) 西浦廉政 (北海道大学) 山口智彦 (産業技術総合研究所) 下村政嗣 (北海道大学)

1. はじめに

現在、非平衡現象、非線形現象にたいする実験解析と数理解析が盛んに行われている。これらの研究のおおもとの動機はエントロピーの増大則に対抗して生物はいかにして存在しているか、もしくは、生物というシステムをいかに維持しているか、ということになるであろう。この疑問を解消するためにシュレディンガーは、“負のエントロピー”という量を設定し、生物は負のエントロピーを環境から取り込む(外部環境にエントロピーを捨てる)と考えた⁽¹⁾。また、プリゴジンにより系の外部からの力により系の構造が保たれる散逸構造という概念が提出されている⁽²⁾。

具体的な非平衡現象の代表例として反応拡散系が挙げられる。これを実現した実験系としては、ベローソフ・ジャボチンスキー反応(BZ反応)などがある⁽³⁾。また、チューリングは反応拡散系の機構を用いて生物にみられる体表の定在パターン(熱帯魚の縞模様など)を説明しようと試みた⁽⁴⁾。このように反応拡散系の研究は、盛んに行われている。しかしながら、このような現象の数理的もしくは実験的な研究の数に較べると熱力学的な側面に注目した研究の数は圧倒的に少ない。ここで、非平衡の反応系や反応拡散系に対し熱力学的な側面に注目して行われた研究のうち2つを紹介する。1つめは、反応系における研究である。Irvinらは、振動反応が起こるとき、すなわち系が時間的構造を持つ場合のエントロピー生成速度を計算している⁽⁵⁾。この計算により彼らは、振動状態と同じ条件で現れる安定定常状態(時間的な構造がない状態)を比較した場合、時間構造を持つ場合が構造を持たない場合に比べて常に高いエントロピー生成速度をもつとはかぎらないことを示した。2つめとして紹介する研究は反応拡散系においてハンソンが行った研究である⁽⁶⁾。彼は、1次元の可逆ブラッセレーターモデルを用いた反応拡散系において安定定常なパルスが系の大きさに依存して変化するときのエントロピー生成速度を計算した。系に存在するパルスは、系の大きさがある大きさを越えると分裂し2つのパルスとなる。このときのエントロピー生成速度を計算するとパルスが一つのままでいるより2つに分裂したほうがエントロピー的に得である(エントロピー生成速度が小さい)という結果を得た。このことから彼は、パルスの分裂が起こる原因は、パルスが分裂することによりパルスがエントロピー的に得をするからであると結論付けた。これらの論文は、非平衡現象が熱力学的に論じられていた初期段階に書かれたものであり近年においては、反応拡散系における熱力学的な側面の研究は皆無であろう。最近になり、サイエンスのみならずエンジニアリングの側面からも非平衡の熱力学が再び注目しようとする動きが出てきた⁽⁷⁾。そこで今回、可逆グレイスコットモデルを作り反応拡散系のエントロピー生成速度の計算をおこなった。このモデルを用いハンソンが提唱した仮説の検証を行った。検証の結果により彼の仮説はすべての系に成り立つものではないという結論を得た。また、2次元パターンが出現するときのエントロピー生成速度のパラメータ依存性を調べた。

2. エントロピー生成速度の計算

非平衡現象の熱力学的な側面を議論する上で重要な量はエントロピーである。今回は、エントロピーそのものの量ではなく系のエントロピー増減を示す量エントロピー生成速度で議論する。一般に、平衡から離れるほどエントロピー生成速度は大きくなる。したがって、エントロピー生成速度はほぼ平衡からの距離とみなすことが出来る。ちなみに、この量を用いて熱力学を構成しなおした本がプリゴジンらによる現代熱力学である⁽⁸⁾。

エントロピー生成速度は、一番単純化した計算式を用いた。まず、系を定圧、定温とおく。すると、エントロピーの変化率 dS は、

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} - \frac{1}{T} \sum \mu_i dN_i \quad (1)$$

となる。ここで、 U は内部エネルギー、 p は圧力、 V は体積、 T は温度、 μ_i はある化学物質の化学ポテンシャル、 N_i はある化学物質の化学物質の粒子数を表す。このとき外部環境によって内部エネルギーや体積などは変化しないとする。するとエントロピーの変化は化学物質の変化のみ、つまり化学反応のみに着目することが出来る。さらに本研究では、化学物質の変化を外部環境による変化と系による変化を分け系による変化のみを計算している。

この単純化した式を時間微分するとエントロピー生成速度となる。ここで、反応拡散系のエントロピー生成速度は化学反応の寄与と拡散の寄与による項から成り立っている。したがってエントロピー生成速度 σ は、

$$\sigma = \sigma_{chem} + \sigma_{diff} \quad (2)$$

と表せる。ここで、 σ_{chem} と σ_{diff} はそれぞれ化学反応と拡散によるエントロピー生成速度を表す。系が1次元の場合それぞれの項は以下のように書き表せる。

$$\sigma_{chem} = \sum_j (v_j^+ - v_j^-) \ln(v_j^+ / v_j^-) dx \quad (3)$$

$$\sigma_{diff} = \sum_l D_l \left(\frac{\partial \Gamma_l}{\partial x} \right) \left(\frac{\partial \ln(\Gamma_l)}{\partial x} \right) dx = \sum_l \frac{D_l}{\Gamma_l} \left(\frac{\partial \Gamma_l}{\partial x} \right)^2 dx \quad (4)$$

このとき、 v_j^+ と v_j^- は、それぞれ化学反応の j ステップにおける正反応と逆反応の反応速度を表し、 Γ_l は各化学物質濃度を、 D_l は各化学物質の拡散係数を表している。(気体定数 R は、便宜的に1とおいて表現されている。)これらの式は、エントロピー生成速度を示す式、(平衡へ向かう一般化された流れ)と(一般化された流れを駆動する力)の積の形になっており化学親和力により求めることが出来る。これまでの仮定は、ハンソンが行った仮定と同じ条件である。

3. 可逆グレイスコットモデル

上記のエントロピー生成速度を計算するにあたっての問題がある。それは、式(3)、(4)が化学親和力の表現形式により対数によって表現されていることである。このため、化学反応に逆反応がない場合計算が不能となる。この問題を解消するために2つの方法が存在する。1つは、化学反応の定常点などを基準点としてこの基準点に対するエントロピー生成速度を計算する方法である。この方法では、式(3)の対数の中身の分母を基準点の値から定数にすることが出来る⁽⁹⁾。2つめは、化学反応をすべて可逆反応として記述することである。今回は、ハンソンの仮説を検証するということもありハンソンが用いた方法である後者の方法にて問題を解決することにした。本研究で構築した可逆グレイスコットモデルの性質について以下に記述する。

3.1 可逆グレイスコットモデルの構築⁽¹⁰⁾

今回提案するモデルは、オリジナルのグレイスコットモデルを改良したものである⁽⁹⁾。このモデルは、3つの化学物質と2つの可逆反応ステップで成り立っている。以下にモデルの各反応ステップを示す。



この反応系では、 U が常に流入しているとする。また、この流入と同時に U 、 V と P が系から流出するとする。これらの化学反応と流入、流出の条件をもとに反応拡散系の方程式を記述すると以下ようになる。

$$\frac{\partial U}{\partial t} = -k_1 UV^2 + f(1-U) + k_{-1} V^3 + D_U \nabla^2 U \quad (7)$$

$$\frac{\partial V}{\partial t} = k_1 UV^2 - (f+k_2)V - k_{-1} V^3 + k_{-2} P + D_V \nabla^2 V \quad (8)$$

$$\frac{\partial P}{\partial t} = k_2 V - k_{-2} P - fP + D_P \nabla^2 P \quad (9)$$

ここで、 k_n は、 n ステップ目の正反応の反応速度定数であり、 k_{-n} は n ステップ目の逆反応の反応速度定数である。また、 f は流量を示しており、 U の流入量は f である。 D_U, D_V, D_P は、それぞれの化学物質の拡散係数である。今回の研究では、単純化のため、 $k_1=1.0$ とした。この単純化は、オリジナルのグレイスコットモデルも行っているものである。また、逆反応の反応速度定数を $k_r=k_{-1}=k_{-2}$ と定義しなおした。

ちなみにオリジナルのグレイスコットモデルでは、各反応ステップの反応は同じであるがそれぞれが不可逆反応となる。このためオリジナルには逆反応の項がなく P の時間変化も考慮されず 2 変数モデルとなる⁽¹¹⁾。

このモデルのエントロピー生成速度を計算するにあたり注意すべき点を一つ挙げる。一般に系のエントロピー生成の寄与は、系の外部からの生成と系の内部からの生成に分けられる。このモデルにおいて流量項は系の外部からの寄与を表している。今回計算を行いたい量は系の内部によるエントロピー生成速度であるので、流量の項はエントロピー生成速度の計算に入れていない。しかしながら、この条件はハンソンの系と同一であるのでハンソンの仮説を検証するにあたっての問題はない。

今回行った 1 次元シミュレーションにおける条件を記載しておく。拡散係数は、 $D_U=2.0 \times 10^{-5}$, $D_V=1.0 \times 10^{-5}$, $D_P=1.0 \times 10^{-6}$ に設定した。系には、ノイマン型境界条件を設定した。時間微分には 3 次のルンゲクッタ法を用い、空間微分には差分法を用いて計算している。計算ステップは、計算ステップは、それぞれ $dt=1.0$, $dx=0.005$ (1 次元シミュレーション) $dx=0.01$ (2 次元シミュレーション) である。また、シミュレーションの開始時に系の一部に摂動を与えることによりパターンを発生させている。

3.2 可逆グレイスコットモデルの性質

式 (7) ~ (9) の拡散項がない場合における性質、つまり反応の性質を示す。反応の性質は、パラメータ f, k_2, k_r に依存する。今回のモデルにおける f, k_2 は、オリジナルモデルにおける分岐図のパラメータと同じである。このため、 f, k_2 平面の分岐図が逆反応の速度定数 k_r に依存してどのように変化するかを示した (図 1、2)。図 1 において、逆反応の反応速度 k_r は 0.001 としている。図 1 中の実線は、サドルノード分岐線である。この線で分割されたパラメータ領域により安定性の個数が変化する。この実線は f の関数として

$$k_2 = (f + k_r) \left(-1 + \frac{k_r}{2} + \sqrt{\left(\frac{k_r}{2}\right)^2 + \frac{1}{4f}} \right) \quad (10)$$

と書き表せる。図 1 に示す通り実線を f の関数とみるとこの実線は極大値と極小値を持つことがわかる。この実線で分割された右側の領域は、定常点が 1 つだけ系に存在するパラメータ領域である。このとき定常点は、パラメータの値によらず常に安定であり、また常に $(U, V, P) = (1.0, 0.0, 0.0)$ の値を持つ。この定常点に系があるとき V と P の化学物質が系に存在しないので、式 (5) と式 (6) 両方の化学反応とも行われな。したがって、このとき系は平衡である。このことから、 $(1.0, 0.0, 0.0)$ の解を平衡解と呼ぶことにする。一方実線の左側領域において、定常点は 3 つ存在する。これら 3 つの定常点のうち 1 つは、前者の定常点と同じ値をもち安定な平衡解である。また、新しい定常点のうち 1 つは常に不安定であり反応の性質にはあまり重要な役割を果たさない定常点である。しかし、もう 1 つの定常点の安定性はパラメータに依存して変化し系の性質を変化させる。そこで、実線の左側のパラメータ領域をこの新しくできた定常点の安定性により 2 つに分ける。この新しい定常点の安定性を分ける線が、破線で示したホップ分岐の線である。この破線は、実線の極小値と極大値を示す点に接続している。サドルノード分岐線の極小値付近の拡大図をみると確かにサドルノードの極小値においてホップ分岐線が接続していることがわかる。この線の左側に位置する領域では、新たに現れた定常点が安定になる。つまり、系は 2 つの安定定常点を持つことになる。一方、実線と破線で囲まれた領域は 3 つのうち 1 つだけが安定定常点である領域となる。この分岐図は、オリジナルモデルの分岐図と似ている。違いは、

サドルノード分岐線の間数式 (10) において極小値が存在することである。このため、2つの分岐線が $f \rightarrow 0$ のとき、 $k_2 \rightarrow \infty$ に向かう。これに対しオリジナルモデルの分岐図では、サドルノード分岐線の極小値がなく $f \rightarrow 0$ のとき、 k_2 に対応するパラメータが 0 に漸近する。

次に逆反応の反応速度 kr が大きくなったとき、分岐図がどのように変化するかを示す。図 2 は、 kr を大きくしていったときのサドルノード分岐線がどのように変化するかを図示したものである。この図においてホップ分岐線は省略されている。 kr が大きくなるにつれサドルノード分岐線の極小値が k_2 の大きいほうへと動いていることがわかる。この極小値は、 kr が大きくなるにつれ極大値に近づき $kr = 0.009346$ にて極小値、極大値がともになくなり式 (10) は単調減少関数になることが観測される。サドルノード分岐線の極小値と極大値に接続しているため、これら極値が消えると同時にホップ分岐線は消滅する。

最後に、系が平衡解を示すときのエントロピー生成速度についての注意点を挙げておく。本来、式 (3) から化学物質の濃度が 0 になると化学反応によるエントロピー生成速度は計算できない。しかし、系のすべての化学反応が起こっていないのであるから化学反応によるエントロピーは生成されないはずである。そこで、系がこの平衡解を示すときは系のエントロピー生成速度は 0 であるとしている。

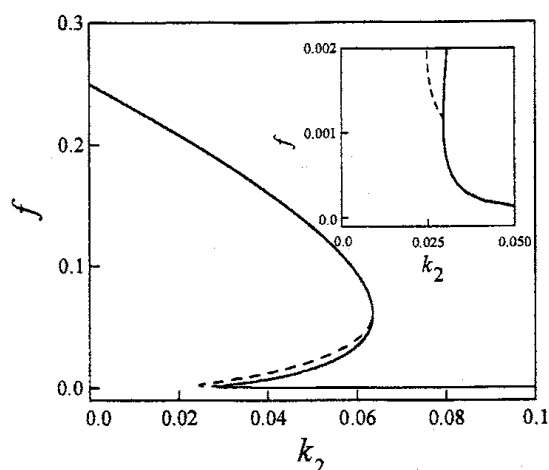


図 1 可逆グレイスコットモデルの相平面 $kr = 0.001$ のとき、実線はサドルノード分岐、点線はホップ分岐。

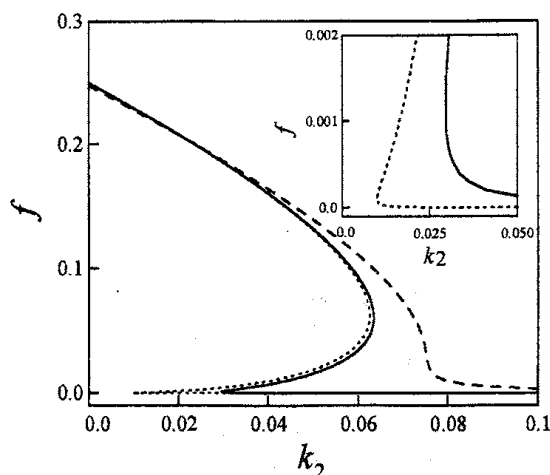


図 2 相平面におけるサドルノード分岐線の遷移 $kr = 0.01$ (破線) $kr = 0.001$ (実線) $kr = 0.0001$ (点線)。

4. ハンソン仮説の検証

今回提案したモデルを用いてハンソンが唱えた仮説の検証を行った。まず、この検証のため彼の系と同様に1次元系においてパルス（定在波）が系の大きさ N にどのように依存しているかのシミュレーションを行った。シミュレーションのパラメータは、それぞれ $f=0.03$, $k_2=0.06$, $kr=0.001$ である。系の大きさは、空間に配置する計算サイトの数を変えることにより実現している。

4.1 シミュレーション結果

シミュレーションの結果から得られた系の大きさに依存したパルスの振る舞いを示す。このモデルにおける波形は、図3に示したように U の波形が凹形となる。ここでは、 U の極小値の数を系に存在するパルスの数として定義した。系が十分小さいとき ($N < 0.12$) は、安定なパルスは存在できない。このとき、系の安定状態は空間一様である。系を大きくしてゆき $N > 0.12$ にて一つのパルスが安定に存在出来るようになった (図1 a)。系の大きさ N が 0.25 になるまでパルスは分裂せず一つのパルスのままでいる (図3 b)。この系の大きさを越えるとパルスはもはや1つでは存在できず2つのパルスに分裂し、系の中に2つのパルスが存在する状態が安定となることがわかった (図3 c)。

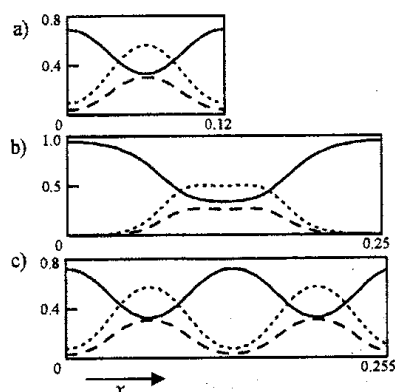


図3 系の大きさに依存した U, V, P の波形。 U (実線)、 V (点線)、 P (破線)。

4.2 エントロピー生成速度の計算

系の大きさに応じて系のエントロピー生成速度を計算した (図2)。系が安定なパルスを持ちえない場合、空間一様のため拡散によるエントロピー生成速度は0となる。同時に、空間すべてにおいて系が平衡解に達するためエントロピー生成速度に対する化学反応の寄与もなくなる。したがって、系のエントロピー生成速度は0となる。次に、系に1つの安定なパルスが存在するときをみる。系の大きさ $N = 0.12$ のとき、エントロピー生成速度 $\sigma = 0.0175$ となる。系が大きくなるにつれエントロピー生成速度は単調増加を示す。このため安定パルスが1つできる最大の系の大きさ $N = 0.25$ の時、エントロピー生成速度は、 $\sigma = 0.0247$ となる。この値は、系に安定なパルスが1つだけできるときの最大のエントロピー生成速度を示している。この値は、系に1つのパルスが安定に存在できるときの最小のエントロピー生成速度の2倍より小さな値となっている。このことから、この系の大きさにおいてパルスが1つでいるより分裂し2つになるほうが系のエントロピー生成速度が大きくなることがわかる。これは、1つのパルスでいるより2つに分裂するほうがエントロピー的に得であるというハンソンの仮説に反している。

さらに系の大きさが大きくなると前節に示した通りパルスが2つになる。このとき系のエントロピー生成速度の半分は、系の大きさが半分のときのエントロピー生成速度と同じである。

4.3 検証の結論

ハンソンは、今回の系のようにパルスが分裂する際のエントロピー生成速度を計算しパルス分裂がエントロピーの不利を解消するために起こるという仮説を立てた。しかしながら今回の系においてパルスの分裂はエントロピーの不利によって分裂がおこっているのではないことが示唆できた。したがって、ハンソンの仮説は、系に依存したものでありすべての系に当てはまるものではない。

我々は、1次元の系において1つのパルスが2つに分裂してゆくパルスの自己複製過程においても検証を行っている。この結果においても、パルスのエントロピー生成速度が1つのパルスの最小エントロピー生成速度の2倍より大きくなる前にパルスが分裂することがわかっている⁽⁹⁾。

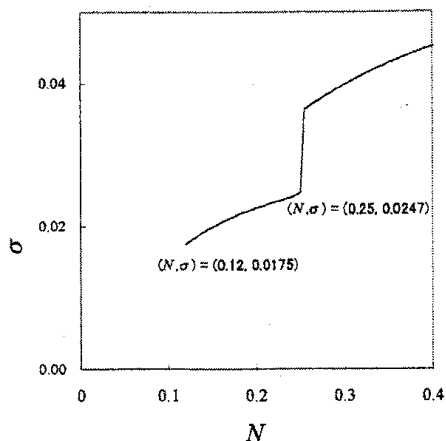


図4 エントロピー生成速度の系の大きさ依存性

5 2次元パターンにおけるエントロピー生成速度のパラメータ依存性

オリジナルのグレイスコットモデルは、多様なパターン形成をすることが知られている⁽¹²⁾。本研究のモデルにおいてもオリジナルと同様に多様なパターンが現れる。パターンの例を図5に図示した。このとき、パターンの定常状態としては、カオス的な振る舞いを示す動的定常状態(図5ab)とチューリングパターン的な静的定常状態(図5cd)が存在する。このような2次元パターンが現れるパラメータを図6に図示した。この領域は、オリジナルのモデルにおけるパターン発生のパラメータ領域とほぼ同じである。パターンが定常に達した時間からの時間平均したエントロピー生成速度を計算した図が図7である。2次元パターンにおけるエントロピー生成速度のパラメータ依存性を調べた。

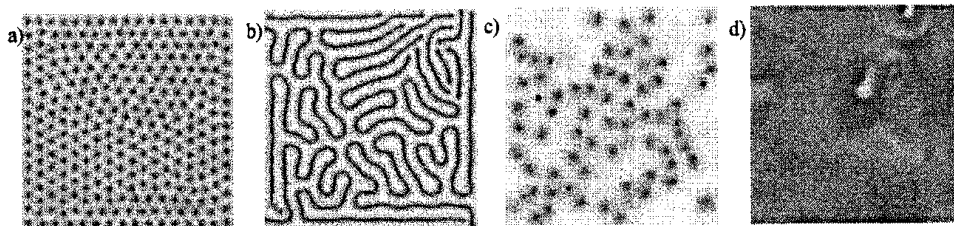


図5 2次元パターンの例。色の濃淡はUの濃度を表している。a) $k_2 = 0.062, f = 0.022$, b) $k_2 = 0.066, f = 0.048$
c) $k_2 = 0.054, f = 0.01$, d) $k_2 = 0.047, f = 0.018$.

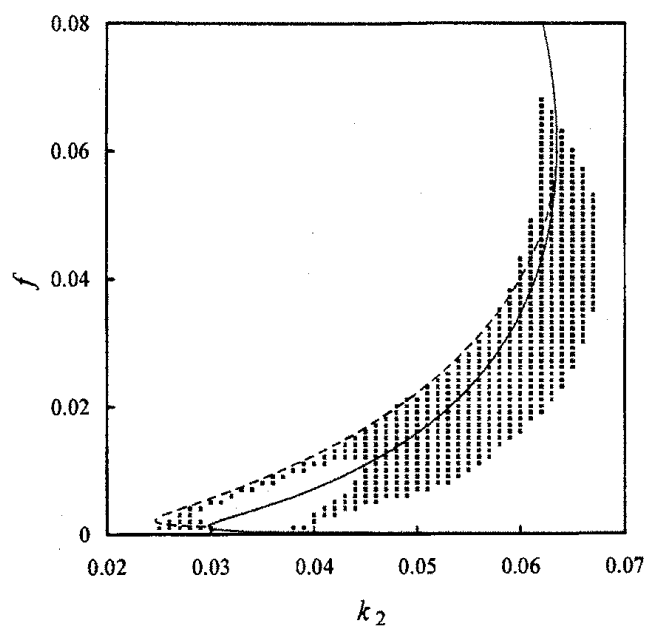


図6 相平面におけるパターンが発生するパラメータ。 $kr = 0.001$ のとき。実線はサドルノード分岐、点線はホップ分岐。点で示したパラメータにおいて2次元パターンが発生した。

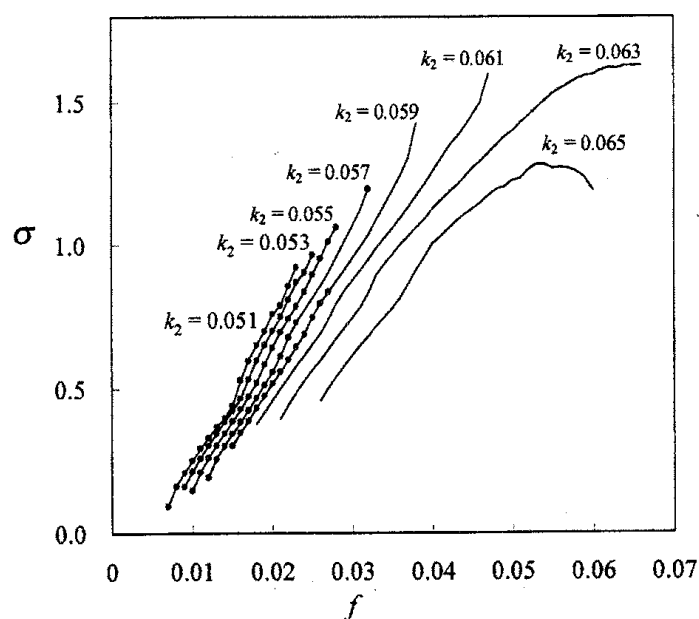


図7 定常パターンにおけるエントロピー生成速度のパラメータ依存性。 k_2 と f に依存したエントロピー生成速度。点は動的定常状態を示すパラメータのときを示す。このときエントロピー生成速度は長時間にわたり時間平均している。

5.1 シミュレーション結果

定常的 2 次元パターンのエントロピー生成速度のパラメータ依存性を調べた結果以下のことがわかった。同じ流量 f のときを比較すると、式 (6) の正反応の速度定数 k_2 が小さいほどエントロピー生成速度が大きい。また、同じ k_2 においては、ほぼ f が大きくなるほどエントロピー生成速度が大きくなってゆくことがわかる。ただし、 $k_2=0.065$ ではエントロピー生成速度が極大値をもつことがわかる。

この結果は、我々に単純な推測を許さないことを示している。平衡から離れているほど、外部からの影響が強いほど、系のエントロピー生成速度が高いはずである。単純に考えれば、外部環境からの流れ f が強いほど、逆反応と正反応との差が大きいほど、つまり、 k_2 が大きくなるほど、系は平衡から離れやすくなっておりエントロピー生成速度は大きくなると予想される。ところが、実際には上記に示したとおり子の推測は成り立たないことが実証された。この原因は、エントロピー生成速度が単純にパラメータ依存をするのではなく生成されたパターンに強く依存しているためと思われる。

6 ま と め

反応拡散系のパターン形成におけるエントロピー生成速度を計算するため可逆グレイスコットモデルを作った。このモデルを使ってハンソンの仮説の検証を行った。検証の結果、ハンソンの仮説は系に依存し成り立たない系も存在するとわかった。また、2 次元パターンにおけるエントロピー生成速度のパラメータ依存性を調べた。これにより、エントロピー生成速度は形成されたパターンに強く依存しているだろうと推測される。この依存性は、さらに細かく調べており現在論文作成中である。

今回計算したエントロピー生成速度は、系が外部環境によりどのくらい平衡からはなれているかを示している。したがって、エントロピー生成速度は系と外部環境との関係を表している量となる。現在、我々は自然界を階層性という概念をもって見直そうとしている⁽¹²⁾。このとき、系と外部環境のような入れ子構造を考えている。そこで、系と外部環境の関係性を表す指標が必要となりエントロピー生成速度に着目した。これからの課題としては、このような入れ子状のシステムの構築に関してエントロピー生成速度が指標となりうるかを検討することにある。

参 考 文 献

- (1) E. Schrodinger, *What is life? The Physical Aspect of the Living Cell*, Cambridge University Press, 1944.
- (2) G. Nicolis and I. Prigogine, *Self-Organization in Non-Equilibrium System*, Wiley, 1977.
- (3) A. N. Zaikin and A. M. Zhabotinsky, *Nature*, 225, 535, (1970).
- (4) A. M. Turing, *Phil. Trans. R. Soc.*, B237, 37 (1952).
- (5) B. R. Irvin and J. Ross, *J. Chem. Phys.*, 89, 1064 (1988).
- (6) M. P. Hanson, *J. Chem. Phys.*, 60, 3210 (1974).
- (7) Y. Demirel and S. I. Sandler, *J. Phys. Chem. B*, 108, 31 (2004).
- (8) I. Prigogine and D. Kondepudi, *Thermodynamique*, Editions Odile Jacob, (1999). 邦題 イリヤ・プリゴジン, ディリブ・コンデプディ, 訳 妹尾学, 岩本和敏, 現代熱力学, 朝倉書店, (2001).
- (9) K. Ishida and S. Matsumoto, *J. Theor. Biol.* 52, 343, (1975).
- (10) H. Mahara, N. J. Suematsu, T. Yamaguchi, K. Ohgane, Y. Nishiura, and M. Shimomura, *J. Chem. Phys.*, 121, 8968 (2004).
- (11) P. Gray and S. K. Scott, *Chem. Eng. Sci.*, 39, 1087 (1984).
- (12) J. E. Piason, *Science*, 261, 189, (1993).
- (13) T. Yamaguchi, N. Suematsu, and H. Mahara, "Self-organization of hierarchy: dissipative-structure assisted self-assemble of metal nanoparticles in polymer matrices", *Nonlinear dynamics in polymeric systems*, Pojman, J. A. and Tran-Cong-Miyata, Q., Eds., American chemical society, Washington, DC, 2004, pp.16-27.