

## 化学反応系の離散的記述と連続的記述を繋ぐ

春名 太一<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>神戸大学大学院理学研究科(〒657-8501 神戸市灘区六甲台町 1-1)

<sup>2</sup>科学技術振興機構 さきがけ

### 【緒言】

分子の離散性は小さな体積内で起こる化学反応系(例えば、細胞内化学反応系)の理解にとって重要である。しかし、離散性の効果を議論するための一般的な枠組みはいまだない。そこで本発表では、分子の離散性の効果を議論するための土台を作ることを目的として、化学反応系の離散確率モデルである Chemical Master Equation (CME) と連続確率モデルである Chemical Fokker-Planck Equation (CFPE) を繋ぐ方法(ε-近似)を提案する。ε-近似を用いて、簡単な具体例における離散性の効果を議論する。

### 【方法】

簡単のため一変数系でのε-近似を述べる。分子種  $X$  と化学反応  $R_1, \dots, R_M$  を考える。 $X$  の個数も  $X$  で表す。 $X$  個分子があるとき反応  $R_j$  が単位時間あたりに起こる確率を  $a_j(X)$ 、 $R_j$  が起こったときの分子数の変化を  $\nu_j$  とする。 $P(X, t)$  を時刻  $t$  で分子が  $X$  個ある確率とすると、その時間発展は

CME:  $\partial_t P(X, t) = \sum_{j=1}^M [a_j(X - \nu_j) P(X - \nu_j, t) - a_j(X) P(X, t)]$  に従う。ε-近似では、離散性の指標  $0 < \varepsilon \leq 1$  を導入し、各  $\varepsilon$  ごとに Master Equation  $M_\varepsilon$  を構成する。各反応  $R_j$  に対して新しい2つの反応  $R_j^+, R_j^-$  を用意する。それぞれの反応が単位時間あたりに起こる確率は順に

$f_j^+(X) = \frac{a_j(X)}{2\varepsilon} + \frac{a_j(X)}{2\varepsilon^2}$ ,  $f_j^-(X) = \frac{-a_j(X)}{2\varepsilon} + \frac{a_j(X)}{2\varepsilon^2}$ 、分子数の変化は順に  $\varepsilon\nu_j, -\varepsilon\nu_j$  とする。単位時間当たり

に個数  $X$  から個数  $X'$  へと遷移する確率は  $\delta$  を Dirac の delta 関数として  $W_\varepsilon(X'|X) = \sum_{j=1}^M [f_j^+(X) \delta(X' - (X + \varepsilon\nu_j))] + \sum_{j=1}^M [f_j^-(X) \delta(X' - (X - \varepsilon\nu_j))]$  で与えられる。従って、 $M_\varepsilon$  は、

$\partial_t P(X, t) = \int dX [W_\varepsilon(X|X') P(X', t) - W_\varepsilon(X'|X) P(X, t)]$  となり、 $\varepsilon = 1$  で CME、 $\varepsilon \rightarrow 0$  で CFPE:

$\partial_t P(X, t) = -\partial_X [A(X) P(X, t)] + \frac{1}{2} \partial_X^2 [B(X) P(X, t)]$  に収束することが証明できる。ただし、

$A(X) = \sum_{j=1}^M \nu_j a_j(X)$ ,  $B(X) = \sum_{j=1}^M \nu_j^2 a_j(X)$  である。

## 【結果】

例えば次の 3 つの反応から成る化学反応系を考える： $R_1: X_1 + X_2 \rightarrow 2X_1$ ,  $R_2: X_1 \rightarrow X_2$ ,  $R_3: X_2 \rightarrow X_1$ 。

$a_1(X_1, X_2) = \frac{k_1}{V} X_1 X_2$ ,  $a_2(X_1, X_2) = k_2 X_1$ ,  $a_3(X_1, X_2) = k_3 X_2$  とする。 $k_1, k_2, k_3$  は反応速度定数、 $V$  は体積である。

どの反応でも分子数の総和は保存されるので、この反応系は一変数系であり、 $X_1$  のみに注目する。  
-近似を用いて定常解への緩和時間について数値計算で調べた結果を図 1 に示す。 $k_3$  は  $X_1$  の枯渇に関するパラメータだが、図 1(左)に依れば、 $X_1$  が枯渇しやすくなればなるほど  $\varepsilon$  に依らずに緩和時間が長くなっていく。また、 $\varepsilon \rightarrow 0$  で緩和時間は一定値に収束しているように見えるので、十分小さな  $\varepsilon$  に対して求めた値を CFPE に対して求めた値としてよいだろう。図 1(右)は CME と CFPE での緩和時間の比が  $k_3$  によってどのように変化するかを示している。CME の方が CFPE よりも最大で 25 倍程度長くなっている。しかし、 $X_1$  が枯渇しやすくなればなるほどその比が大きくなるという単純な関係には無いことが分かる。

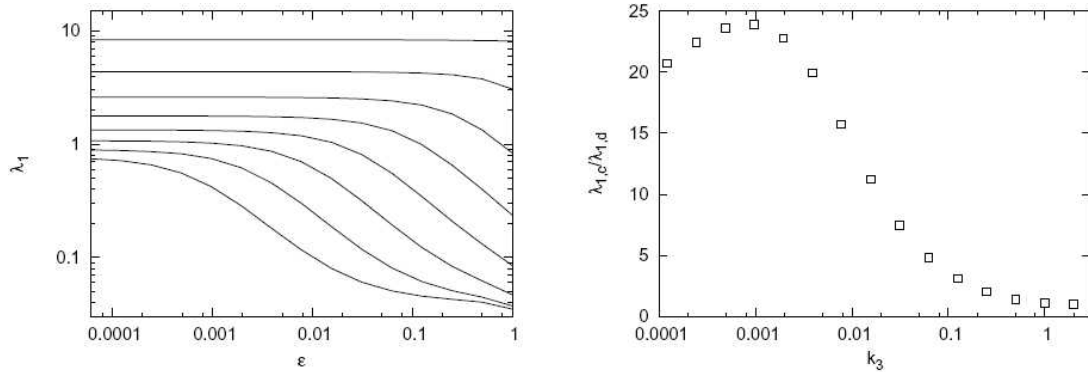


図 1 . (左)  $\varepsilon$  を変化させたときの非零最大固有値の絶対値  $\lambda_1$  (緩和時間の逆数) の変化。各曲線は上から順に、 $k_3 = 2, 1/2, 1/8, 1/32, 1/128, 1/512, 1/2048, 1/8192$  に対応する。(右)  $k_3$  を変化させたときの CME と CFPE での定常解への緩和時間(それぞれ、 $1/\lambda_{1,d}, 1/\lambda_{1,c}$ ) の比の変化。 $\lambda_{1,c}$  は実際は  $\varepsilon = 10^{-4}$  で計算した。パラメータは  $k_1 = 1, k_2 = 3, V = 1$ 。また分子数の総和は 10。

## 参考文献

T. Haruna. Investigating the Gap between Discrete and Continuous Models of Chemically Reacting Systems, submitted to *J. Comp. Chem. Jpn.*