

化学反応系の離散性

神戸大学大学院理学研究科

JSTさきがけ

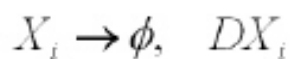
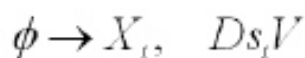
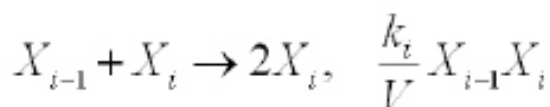
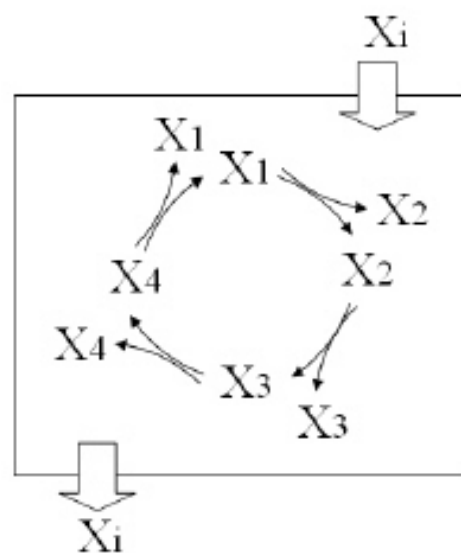
春名 太一

「離散 vs 連続」に関する先行研究

- Togashi-Kaneko Model 1 (TK1)
 - Y. Togashi, K. Kaneko: Phys. Rev. Lett. 86, 2459 (2001)
 - 離散・確率モデルで「連続モデルにはない」遷移現象を報告。
- Ohkubo-Shnerb-Kessler Model (OSK)
 - J. Ohkubo et al.: J. Phys. Soc. Jpn. 77, 044002 (2008)
 - TK1にみられる遷移現象が実はゆらぎが大きいこと(と境界の擬吸収状態)により生じることを明らかにした。
- Togashi-Kaneko Model 2 (TK2)
 - Y. Togashi, K. Kaneko: J. Phys.: Condens. Matter 19, 065150 (2007)
 - 反応ネットワークの変化を議論した論文だが、OSKにはない離散性が重要であると考えられる現象がある？

Togashi-Kaneko Model 1 (TK1)

Y. Togashi, K. Kaneko: Phys. Rev. Lett. 86, 2459 (2001)



V : 体積

k_i : 反応速度定数

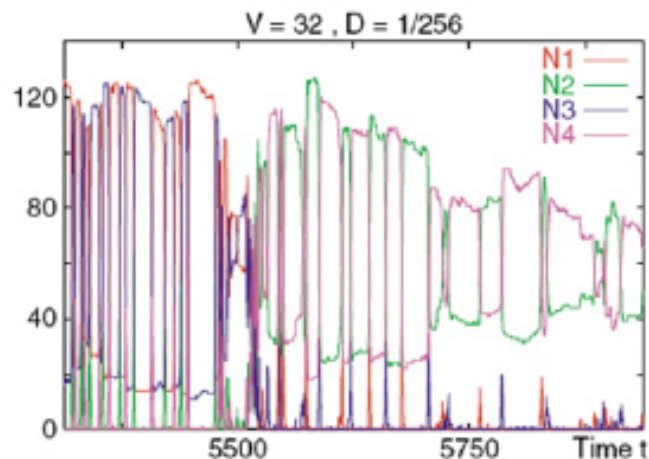
D : 拡散係数

s_i : 外部濃度

$$x_i = X_i / V$$

反応速度方程式

$$\frac{dx_i}{dt} = k_i x_{i-1} x_i - k_{i+1} x_i x_{i+1} + D(s_i - x_i)$$

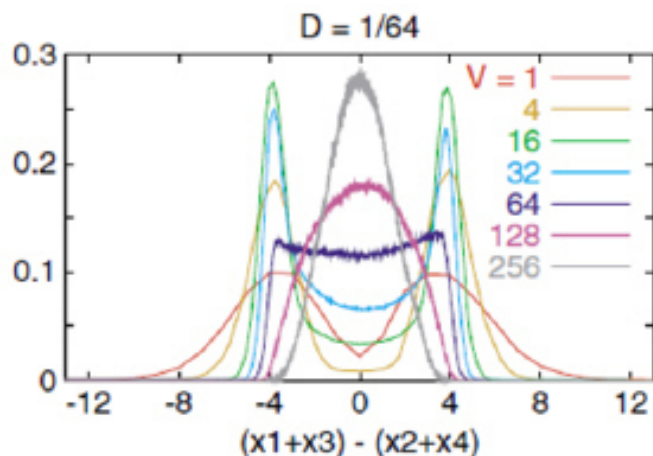


$$k_i = 1, \quad s_i = 1$$

反応速度方程式では
減衰振動

離散・確率モデルでは
反応速度方程式にはない
状態(スイッチング状態)
が出現。

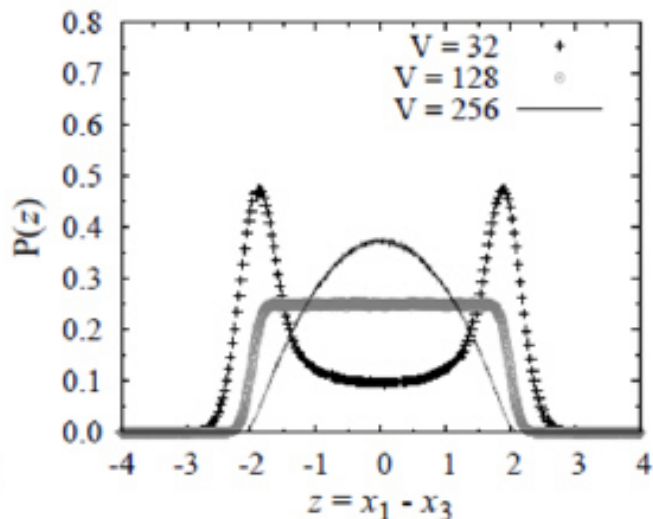
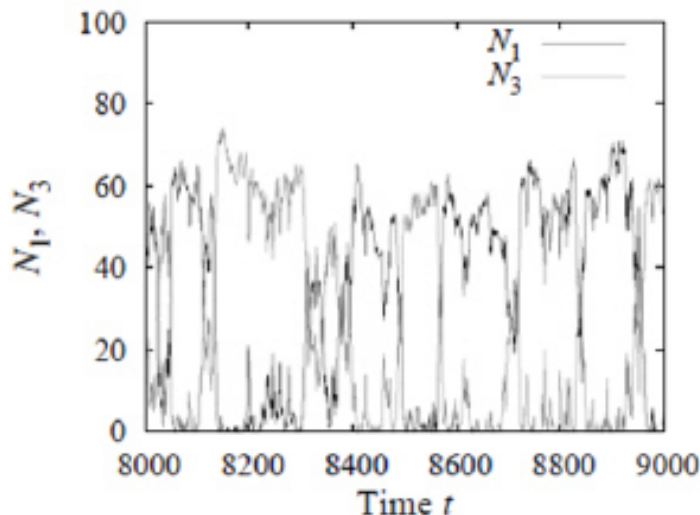
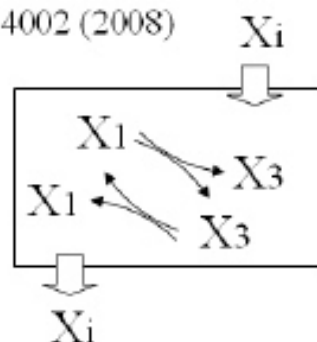
さらにスイッチング状態間
での状態遷移が見られる。



Ohkubo-Shnerb-Kessler Model (OSK)

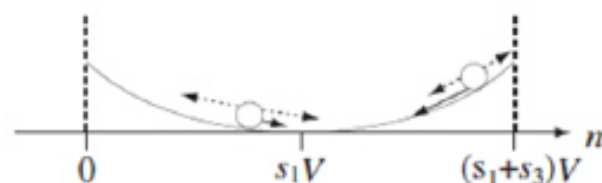
J. Ohkubo et al.: J. Phys. Soc. Jpn. 77, 044002 (2008)

- TK1で分子種を2つにした場合。
- TK1と同様の状態遷移が見られる。
 - ただし、スイッチング状態ではない。



ブラウン運動描像

J. Ohkubo et al.: J. Phys. Soc. Jpn. 77, 044002 (2008)



RRE

$$\frac{dx_i}{dt} = D(s_i - x_i)$$

流入・流出がポテンシャル: $X_i = s_i V$ へと引き戻す力

反応がランダムなゆらぎ: 境界に近づくほど弱い

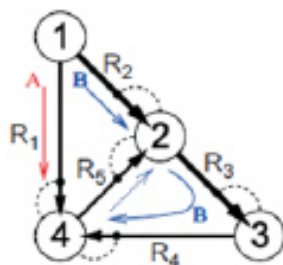
$X_1 + X_3 = (s_1 + s_3)V$ を仮定すると反応項は

$$\frac{k}{V} X_1 ((s_1 + s_3)V - X_1)$$

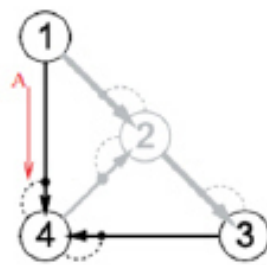
連続・確率モデルでも同じ現象が現れる。

Togashi Kaneko Model 2 (TK2)

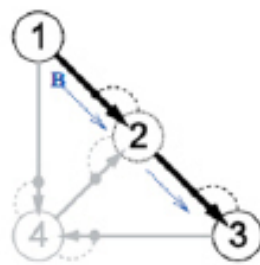
Y. Togashi, K. Kaneko: J. Phys.: Condens. Matter 19, 065150 (2007)



State I



State II



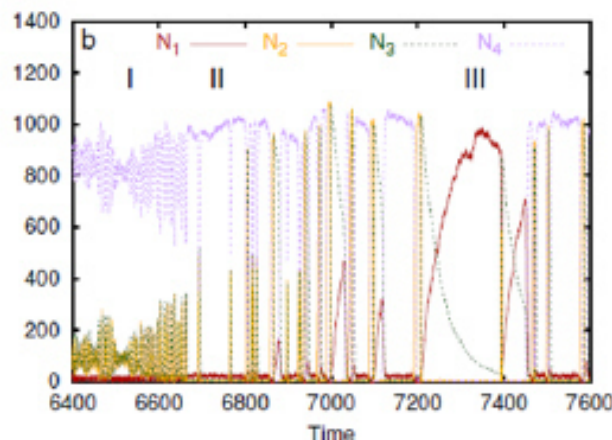
State III

$$s_1 \gg s_2, s_3, s_4$$

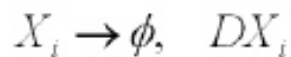
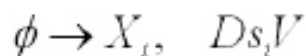
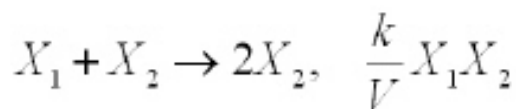
X₂, X₄が枯渇

反応ネットワークが変化

ここでは状態IIIに注目する。
連続・確率的モデル(CLE)で
数値計算してみると状態III
が出ないように見える。



Model 1.



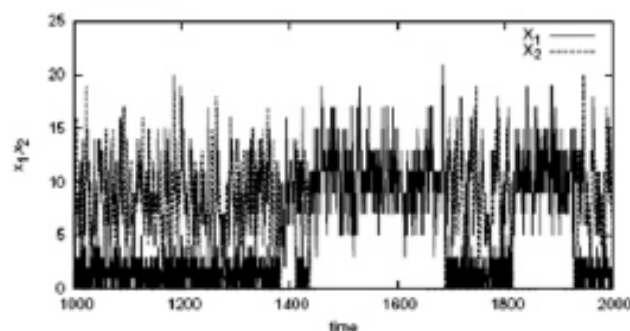
$$k=1, D=1$$

$$s_1 > 1 \gg s_2$$

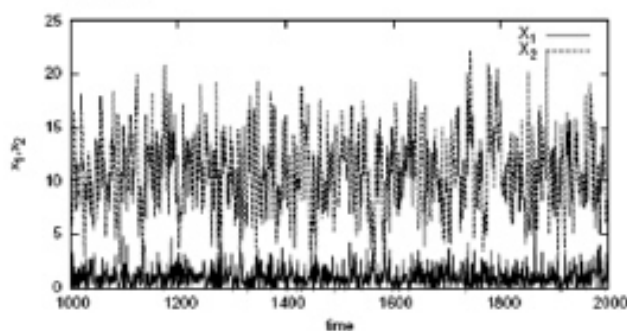
速度方程式は第一象限に
漸近安定な平衡点を唯一つ持つ。

$$s_1 = 10, s_2 = 0.01, V = 1$$

CME

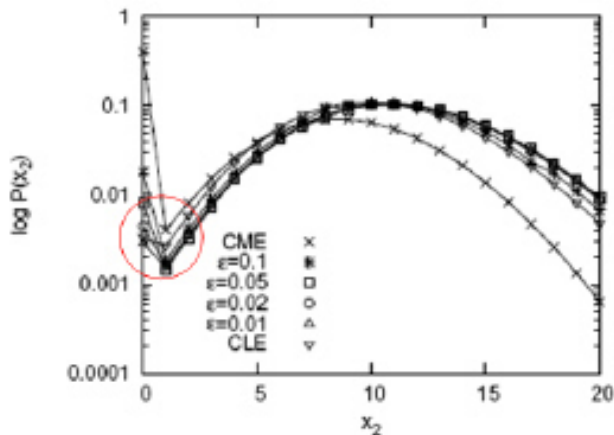
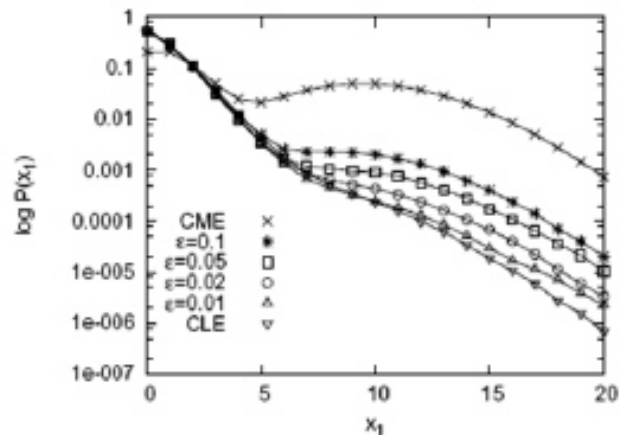


CLE



CMEでは状態遷移が見えるが、CLEでは見えない。が・・・

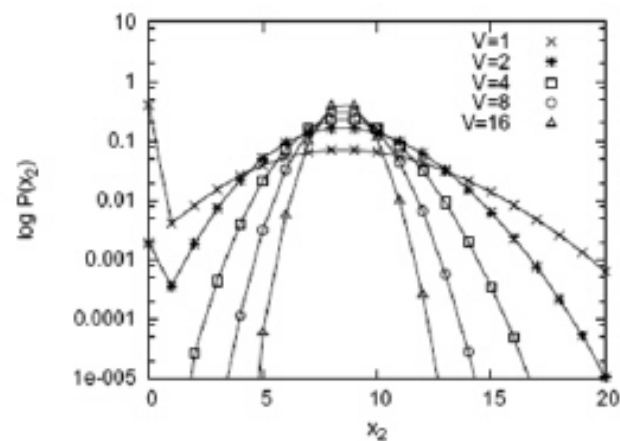
分布1. ε 近似



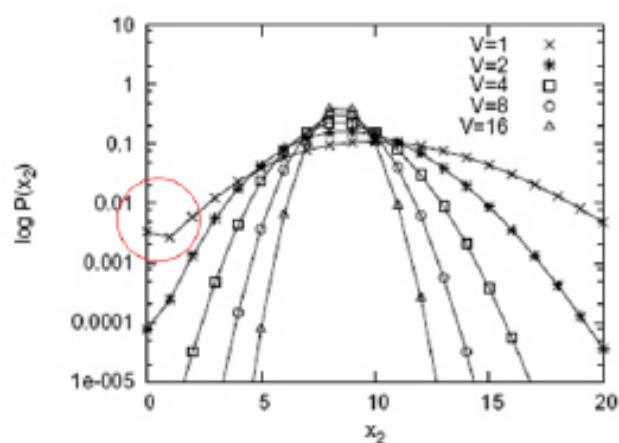
分布で見ると、CLEでも $x_2=0$ にピークがある。

分布2. 体積を変えた場合

CME

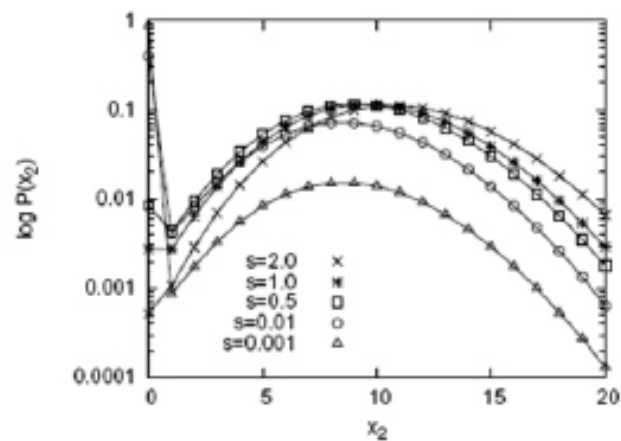


CLE

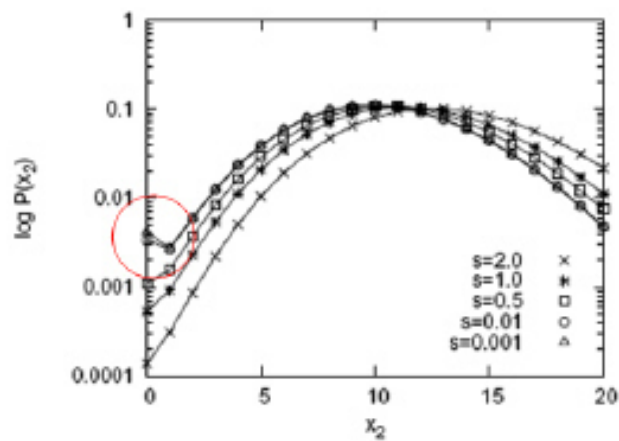


分布3. 外部濃度を変えた場合

CME



CLE

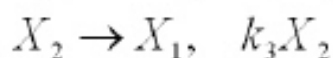
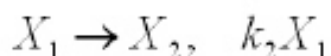
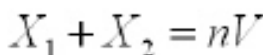
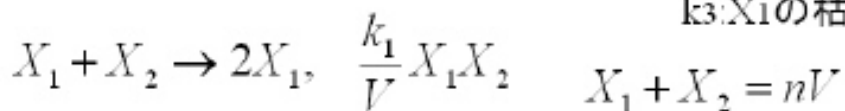


Model 1'

定常解が求まるモデル

V : ゆらぎの大きさに関するパラメータ

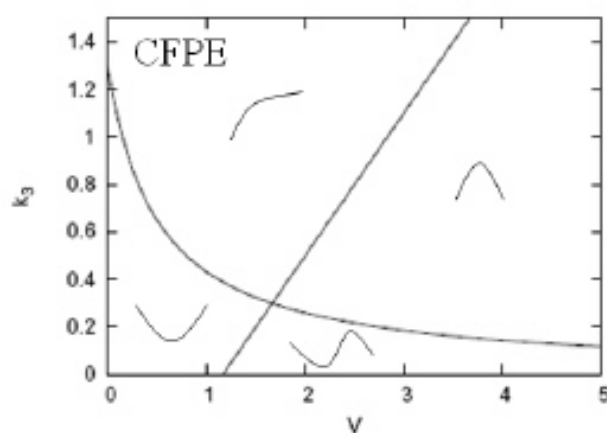
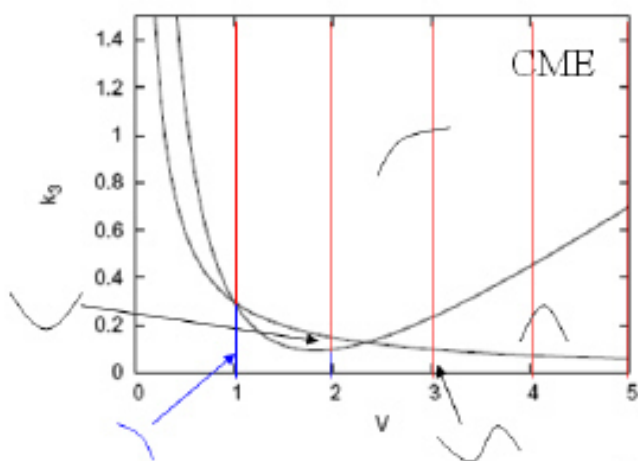
k_3 : X_1 の枯渇に関するパラメータ



分子数が保存 $\Rightarrow$ 一変数

$$k_1 = 1, k_2 = 0.3, n = 1$$

X_1 の分布の形状に関する相図



CMEとCFPEの違い $\Rightarrow$ 分布のtail

Cf. rare event statistics

V. Elgart, A. Kamenev: Phys. Rev. E 70, 041106 (2004)など

補足. 一変数FPの定常解

$$\partial_t P(X, t) = -\partial_x [A(X)P(X, t)] + \frac{1}{2} \partial_x \partial_x [B(X)P(X, t)]$$

の定常解は

$$P(X) \propto \frac{1}{B(X)} \exp \left[2 \int^X \frac{A(Y)}{B(Y)} dY \right]$$

$$J(X, t) = A(X)P(X, t) - \frac{1}{2} \partial_x [B(X)P(X, t)]$$

とおくと、 $\partial_t P(X, t) + \partial_x J(X, t) = 0$ 。

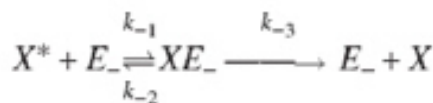
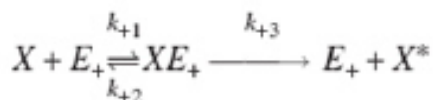
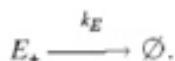
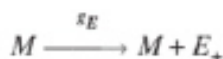
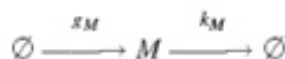
定常状態では $J(X) = \text{Const.}$ だが、境界で0より、

$J(X) = 0$ 。従って、

$$\frac{\partial_x [B(X)P(X)]}{B(X)P(X)} = 2 \frac{A(X)}{B(X)}$$

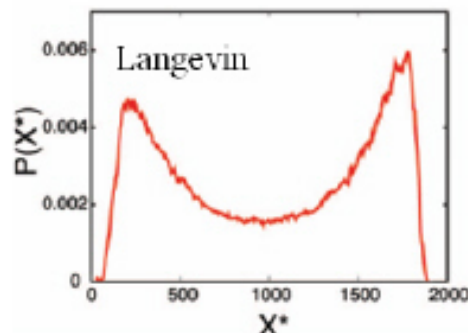
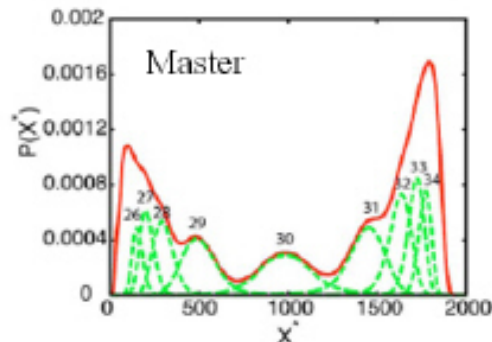
How noise statistics impact models of enzyme cycles

A. Warmflash et al.: J. Chem. Phys. 128, 225101 (2008)

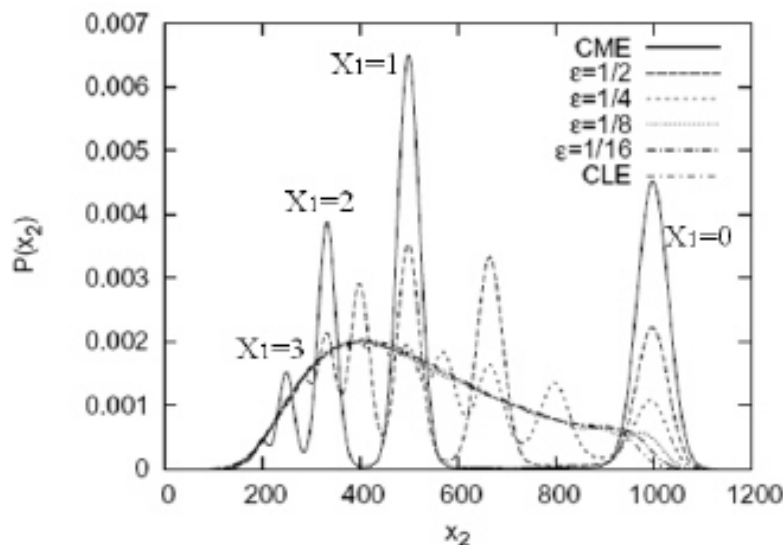
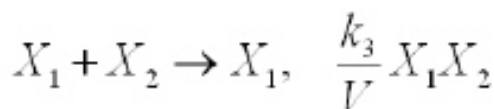
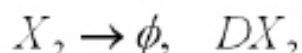
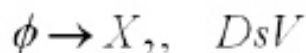
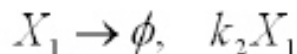
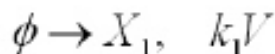


酵素の個数はゆっくり変化

酵素の個数の僅かな違いが基質濃度の大きな違いを生む



Model 2.



$$k_1 = k_2 = 0.01, k_3 = 1,$$

$$D = 1, s = 1000, V = 1$$

unimodalになる条件($D=1$)

$$\frac{\varepsilon^2}{k_1 V + k_2 X_1} \ll \frac{V}{k_3 X_1 + V} \quad \text{for all } X_1$$

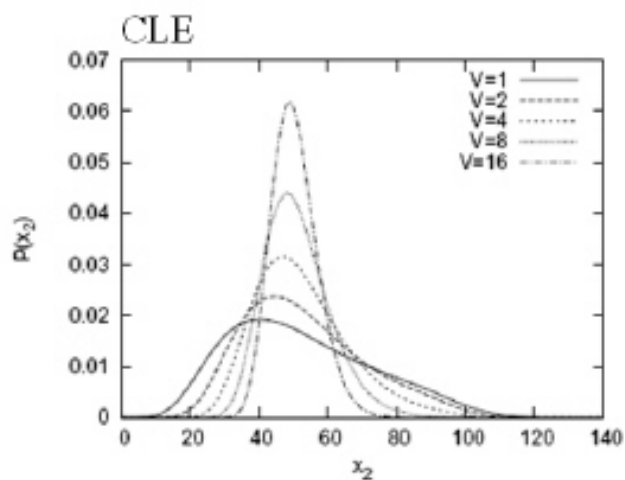
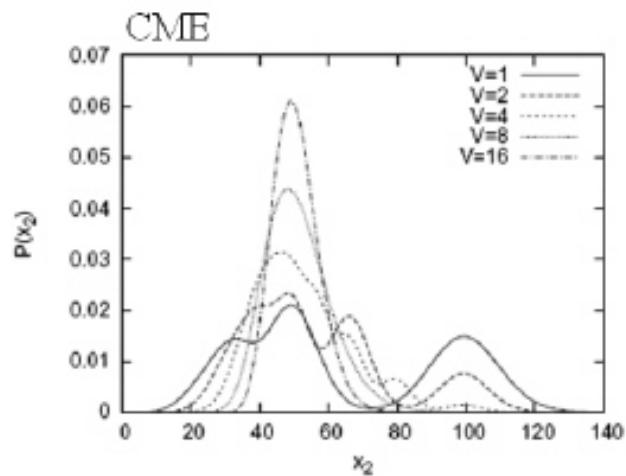
X_1 が変化する反応が
起こる平均時間

X_2 が平衡に達する
時間スケール

X_1 についてはCMEとCLEで
同じ平均値と分散を持つ。

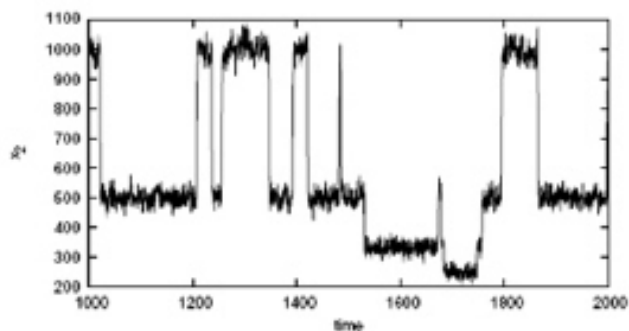
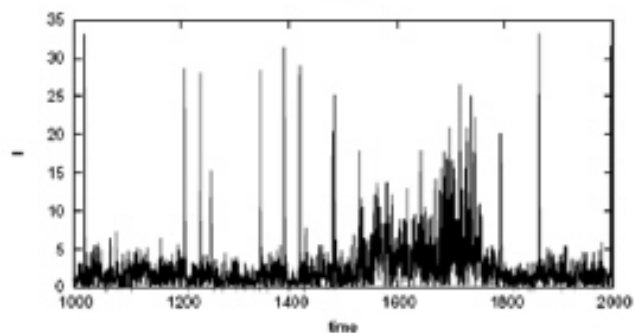
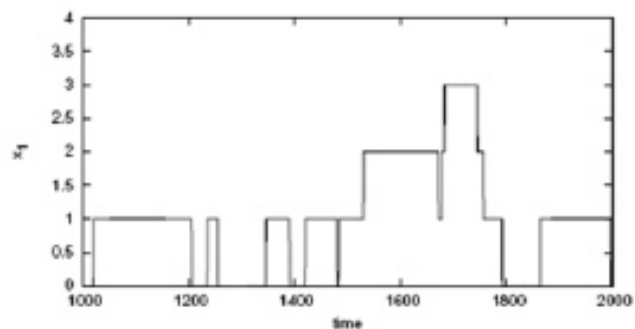
$$\varepsilon^2 \ll \min\left\{k_1 V, \frac{k_2}{k_3} V\right\}$$

体積を変えた場合の分布の変化



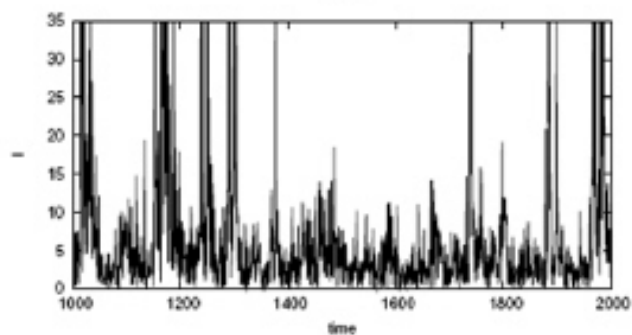
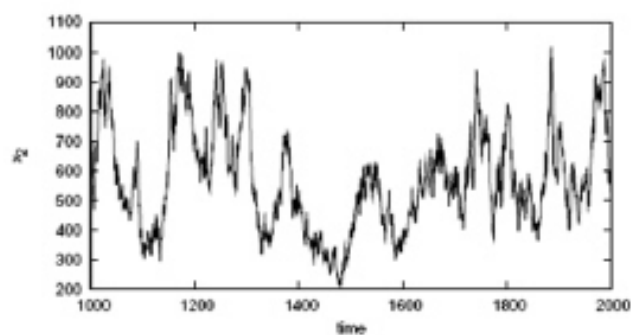
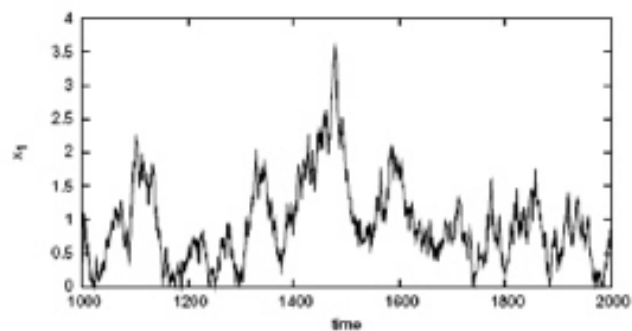
$$s = 100$$

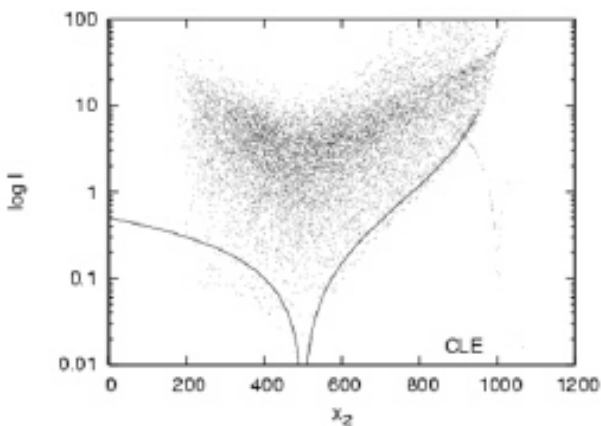
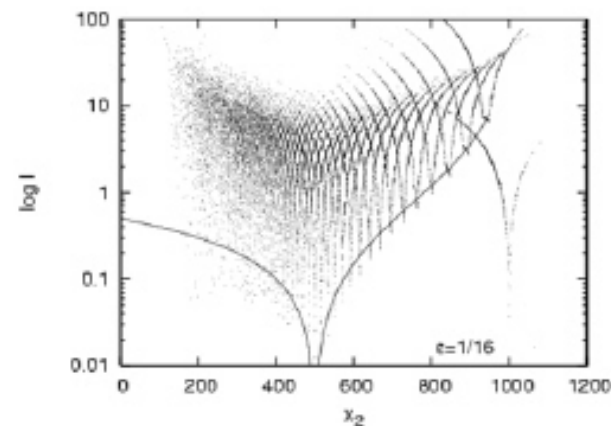
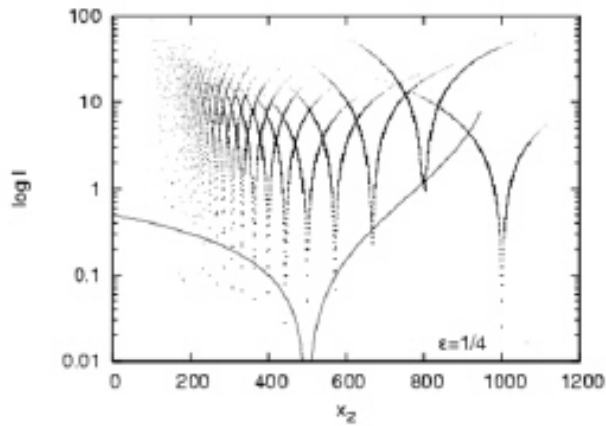
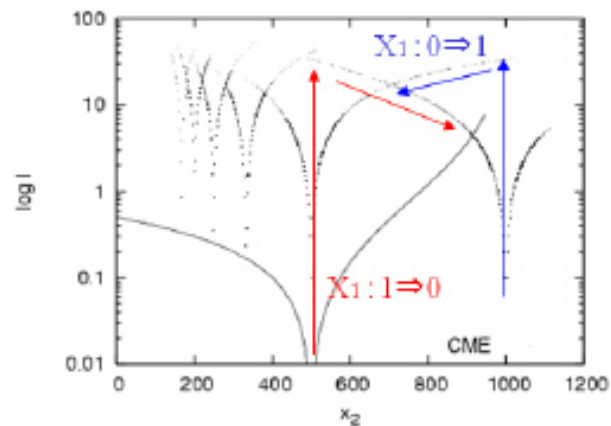
CMEの時系列



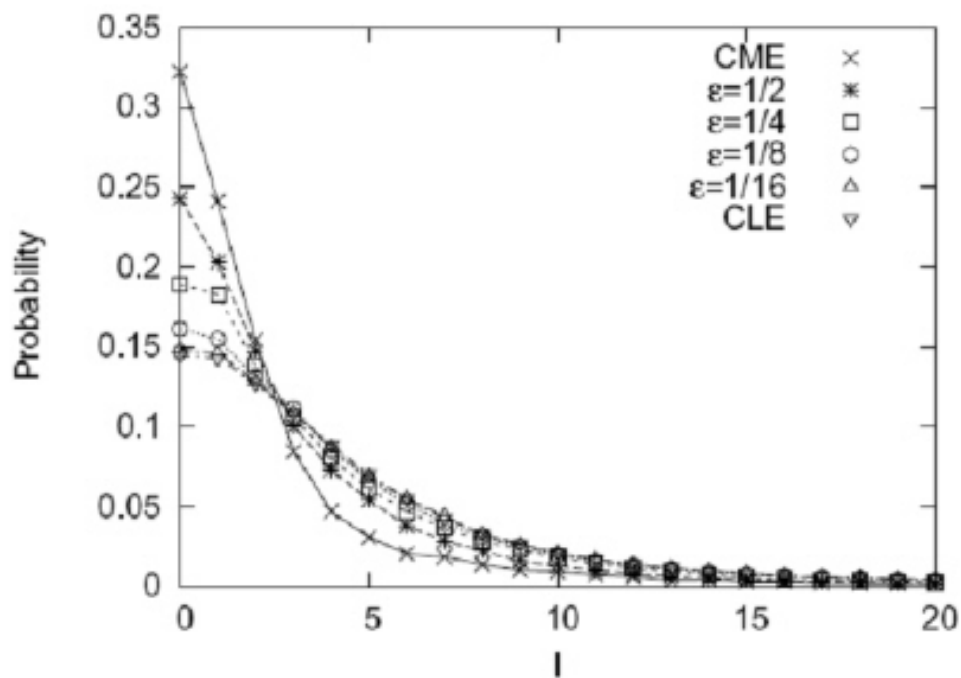
連続と離散のギャップの指標 I
は x_1 が変化した直後に増加

CLEの時系列





曲線は x_2 ヌルライン上での I の値



CLEに近づくにつれ、大きな I の値をとる確率が増す

まとめと今後

- 理論
 - 離散と連続のギャップの指標I
 - CFPEのMaster方程式による近似
- モデル1, 1'
 - ゆらぎが大きい($V \rightarrow 0$)
 - 枯渇($s \rightarrow 0$)
 - 定常分布で定性的な差を議論するのは難しい
- モデル2
 - 枯渇ではない離散性
 - 制御系(or内部状態)をもつダイナミクスとみなせないか？
 - Cf. 遺伝子(On, Off)
- 今後
 - Iを用いて一般の化学反応系において制御関係を定義し、その時間的変化を解析する。

制御関係の暫定的な定義

$R_j(\mathbf{X})$: 系の状態が $\mathbf{X}$ のときに反応 R_j が起こった、
その直後の状態。

$$J_i(X) = \max_{1 \leq j \leq M} \{|I(R_j(X)) - I(X)| : X_i \in R_j\} \quad (i = 1, \Lambda, N)$$

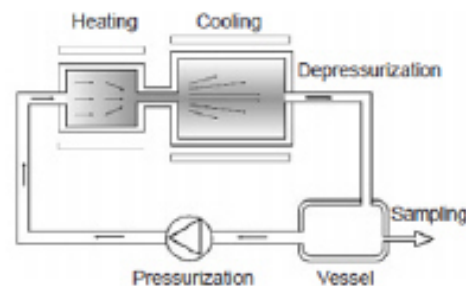
分子種 $X_i, X_{i'}$ に対して、 $J_i(\mathbf{X}) > J_{i'}(\mathbf{X})$ かつ、ある反応 R_j が存在して $X_i, X_{i'} \in R_j$ 、となるとき、

「状態 $\mathbf{X}$ において X_i は $X_{i'}$ を直接制御する」

という。

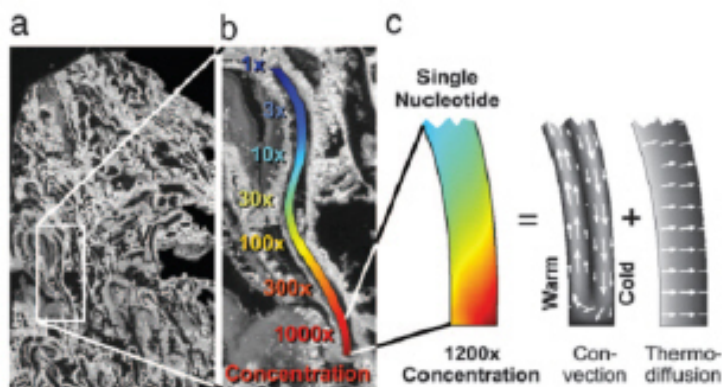
状態 $\mathbf{X}$ における、直接制御する、という分子種の
集合上の二項関係を $C(\mathbf{X})$ と書く。 $C(\mathbf{X})$ の推移閉包
を、制御関係、と呼び、 $\bar{C}(\mathbf{X})$ と書く。

海底熱水噴出孔: 化学進化の場の候補の一つ



Imai, E., *et al.*, *science* 283, 831 (1999)

急冷過程による
オリゴペプチドの生成

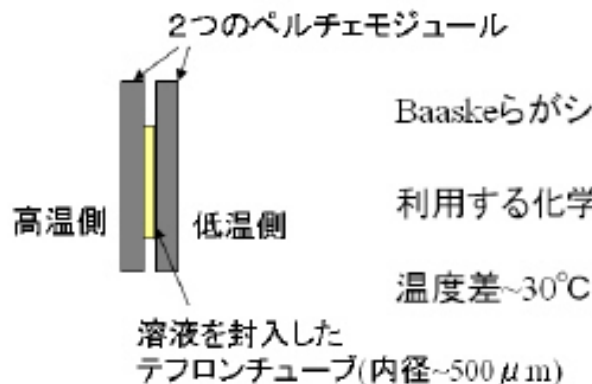


Baaske, P., *et al.*, *PNAS* 104, 9346 (2007)

マイクロなチューブ内での対流と
熱拡散による核酸分子の濃縮

温度差のある環境の利用

準備中の実験

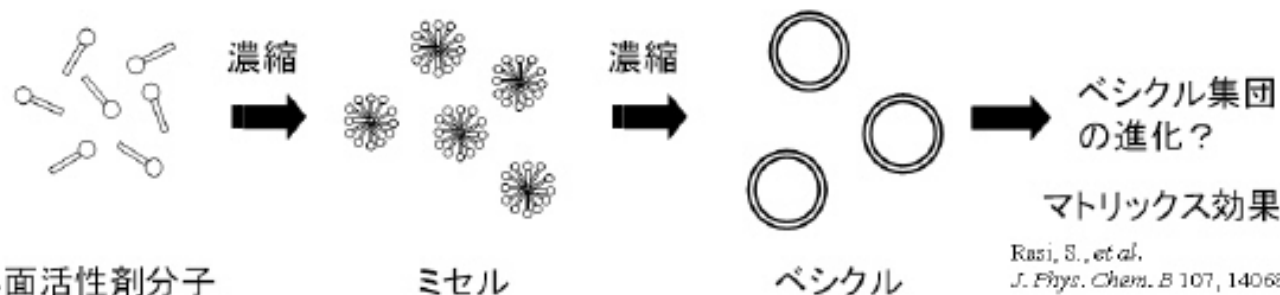


Baaskeらがシミュレーションを行った系を実際につくってみる

利用する化学物質: オレイン酸

温度差 $\sim 30^\circ\text{C}$

期待していること: 段階的な系の進化



Razi, S., et al.,
J. Phys. Chem. B 107, 14068 (2003)