

キラル対称性の破れに対する揺らぎの効果  
—確率論的モデルの構築—

2008年度

杉森 丈



# 目次

<b>第1章 序論</b>	<b>5</b>
1-1 研究の背景	5
1-2 鏡像異性体	6
1-3 生命における非対称性	7
1-4 キラル対称性の破れに関する反応	10
1-5 研究の目的	13
<b>第2章 自己触媒反応による鏡像体過剰率の増幅とキラル対称性の破れ</b>	<b>17</b>
2-1 自己触媒反応と揺らぎの効果	17
2-2 反応速度式と確率方程式	18
2-3 鏡像体過剰率	21
2-4 モデル化と反応速度式	22
2-5 孤立系での方向付けられるランダムウォークモデル	24
2-5-1 自発的反応と線形触媒反応の場合	26
2-5-2 二次触媒反応によるランダムウォーク	27
2-6 マスター方程式と最終状態	32
2-6-1 自発的な反応とリサイクル反応のみの場合	37
2-6-2 線形自己触媒	39
2-6-3 二次触媒反応	42
2-7 数値計算によるマスター方程式の時間発展	43
2-7-1 自発的反応	43
2-7-2 線形自己触媒	47
2-7-3 二次触媒反応	47
2-8 固有値解析によるマスター方程式の解析	52
2-8-1 自発的反応	54
2-8-2 線形触媒反応	56
2-8-3 二次触媒反応	57
2-9 結論	62

<b>第3章 閉鎖系で揺らぎに誘起されたホモキラル化</b>	<b>66</b>
3-1 触媒反応のない化学反応系のモデル化	66
3-2 揺らぎと確率論的手法	69
3-3 固有値解析	75
3-4 システムサイズ展開	77
3-5 結論	81
<b>第4章 開放系における揺らぎに誘起される鏡像体過剰率の増幅</b>	<b>83</b>
4-1 導入とモデル化	83
4-2 反応速度式による解析	84
4-3 確率方程式による手法	86
4-4 数値計算による解析	90
4-5 結論	97
<b>第5章 結論</b>	<b>99</b>
<b>謝辞</b>	<b>102</b>
<b>補遺 A 自発的反応の固有状態と場の量子論的手法</b>	<b>104</b>
A-1 場の量子論的手法	104
A-2 固有値の計算	106
A-3 固有状態	110
A-4 時間発展	112
<b>補遺 B 線形自己触媒の時間発展に対する厳密解</b>	<b>113</b>
<b>補遺 C 線形触媒のときの規格化定数</b>	<b>117</b>
C-1 無触媒反応	118
C-2 一次触媒反応	121

# 第1章 序論

## 1-1 研究の背景

自然界において、生命を構成している化合物には、鏡像異性体を取りうる構造をもつものが存在する。実験室系で合成した場合には、鏡像異性体の両方が等量得られる。しかし、生命は、鏡像異性体のうち片方のみから構成されていることが一般に知られている [1, 2]。例えば、ほとんどの糖類はD体に属しており、たんぱく質を構成するほとんどのアミノ酸はL体から構成されている。このように、鏡像異性体の片方のみが存在することをホモキラルであるという。また、自発的に一方の鏡像異性体が過剰になることをキラル対称性の破れ<sup>1</sup>という [3]。

生命がホモキラルな物質から構成されているため、鏡像異性体によって、生体内の反応が異なってくる [4, 5]。それゆえに、工業的にも鏡像異性体を分離生成させることは重要であり、触媒による分離の研究がおこなわれている [6]。しかし、生命におけるホモキラルの起源については現在に至るまでその原因は解明されていない。

自然界におけるホモキラルの起源は、生命の発生前に行われたと考えられる。というのも、生命を構成するには有機分子が高分子化する必要があるが、螺旋のような構造は片方の異性体のみで構成されているからである。すなわち、生命の起源には、ホモキラル化が重要であり、生命発生前に関連して、キラリティの偏りが生じた原因を究明するために、多くの議論がなされている [2, 4, 5, 7, 8]。

ホモキラルの起源を説明する過程は二段階に分かれている。第一段階で何らかの原因でキラリティの微小な偏りが発生する [4, 5, 9, 10, 11, 12, 15, 16, 17]。次いで第二段階として、化学反応による増幅反応により、一段階目で生じた微小な差が広がっていき [7, 16, 18, 19, 20, 21, 22, 23]、最終的には片方の鏡像異性体のみが存在するようになる。

理論的モデルは、かなり昔から多くのモデルが考案されていたが [7, 18, 19]、二段階目である増幅反応は長い間実験的には示されなかった。しかし、近年 Soai らにより、増幅反応が実験系で成功した。Soai 反応は有機化合物である鏡

<sup>1</sup>本論文では、キラリティの偏りの増幅をキラル対称性の破れということにする。

像異性体を自己触媒反応により、一方のみを増幅させる反応である。この成功例を受け、この反応を説明するモデルを初め、いくつかの発展的なモデルが考えられている [22, 24, 25, 26]。

## 1-2 鏡像異性体

同一の化学式で表せるが、その構造が異なるものを異性体という。立体構造をもつ化合物で空間の配向のみが異なるものを立体異性体という。これらの異性体のうちで、鏡像の関係にあるため、人間の左手と右手と同様に互いに重ね合わせることが不可能なものが存在する。この異性体を鏡像異性体 (エナンチオマー, enantiomer) という。このような、互いに重ね合わせることのできない性質をキラル (掌性) であるという。キラルな物質をキラリティーがあるという、一方、キラリティーの無い物質をアキラル (反掌性) であるという。たとえば、炭素原子の4つの結合にそれぞれ別の原子団が結合したとき、図 1.1 のように、四面体の立体構造をもつため、鏡を挟んだ関係にある二つのエナンチオマーが可能である。双方の中心の炭素原子を重ね合わせた際に、異性体同士を一致させることは不可能である。また、このとき、4つの異なる原子団と結合する炭

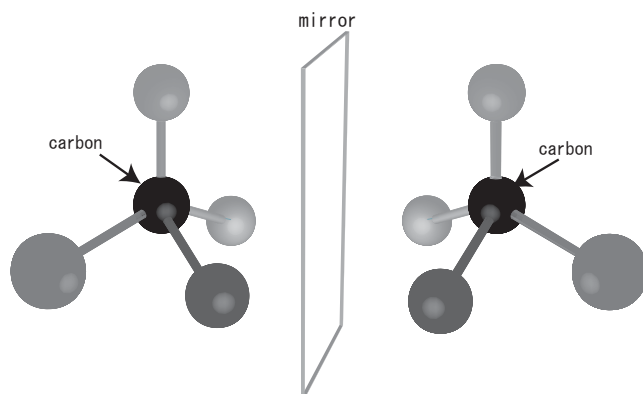


図 1.1: 鏡像異性体の例：炭素原子の4つの結合にそれぞれ別の原子団が結合した場合。■

素を不斉炭素といい、鏡像異性体における不斉炭素原子をキラル中心という。

キラリティーがある物質は、鏡像異性体の片方のみによって構成された物質を

光が透過する場合，光の偏光面が回転する性質を有する．このような性質を光学活性という．1848年に Pasteur により酒石酸塩の結晶にこの光学活性の性質が発見された [1]．鏡像異性体分子は旋光性を除けば，物理的性質はまったく同じであり，また光学活性な試薬に対する以外は化学的性質もまったく同一である．鏡像異性体が等量混合した場合には光学不活性になり，混合物は旋光性を示さない．このような状態をラセミ体という．一方，光学活性な場合にはその物質のキラリティが偏っているといい，特に完全に鏡像異性体のうち片方のみに偏った状態をホモキラルな状態であるという．

鏡像異性体を記述するには，その化学組成は一致するために，一般的には化学式の先頭に R, S を用いて区別する [27]．キラル中心の原子に結合する原子のうちもっとも原子番号が小さいものを後方に配置した際に，原子番号が大きい順に配置させた際に，その並びが右回り (時計周り) のときには R (分子名)，左周りのときには S (分子名) と表記する．この表記法では旋光性との関連はない．旋光性をあらわすには右，左をそれぞれ (+), (-) あるいは d- (分子名), l- (分子名) で表記する．又，グリセルアルデヒドを基準物質として選んだもので D と L を用いる表記法も存在する．この方法では，化学反応において，キラル中心との結合が外れない反応を用いて，この基準物質から生成した物質を同じ属に分類する方法である．このとき，L-グリセルアルデヒドは l-型であるが，そこから誘導される有機物質は必ずしも l-型であるとは限らない．

### 1-3 生命における非対称性

1864年に Pasteur により否定されるまで [4]，放置されたスープなどから発生する微生物なども，スープ内で自然発生したものであると広く信じられていた．しかし，Pasteur による実験で，密閉された容器内では一切微生物は発生しないことが確かめられた．したがって，親なしで生命が誕生することはないと認知され現在に至った．

一方，Darwin の種の起源 (1859年) 以来定着した進化論によると [28]，生命は何らかの始祖を持たなければならないことになる．しかし，生命の始祖を生命とすると，さらにその始祖が必要となることから，生物はその起源において

無機物から原始的な生物が自然に発生したと考えざるをえない。

生物の始祖を説明するものとして、隕石説などが考案されたが、これは隕石には(鏡像異性体の両方ではあるが)、炭水化物やアミノ酸、核酸塩基といった生命を彷彿とさせるような物質が発見されることがあるため、生命の由来を地球外にもとめた説である[4, 5, 9]。20世紀初頭に提案されたパンスペルミア説[4, 5]も同様に、宇宙空間からの生命の胚種の飛来を唱えた説であるが、宇宙空間に大量に存在する高エネルギー放射線、真空、極低温を考えると、胚種が長期間宇宙区間を漂流することは難しい。

1953年にMillerによって行われた実験[29]はメタン、アンモニア、水素、水からなる混合ガス球に放電させるというものである。この実験を繰り返すことで、Millerは35種類のアミノ酸のほか、多くの有機化合物を生成することに成功した。生成されたアミノ酸は光学不活性であり、したがってラセミ体であるが、この実験から、生命が自然に発生する可能性が提示されたことになる。現在にいたるまで、このような生命の起源を再生するような実験が行われている[5, 30, 31]。実験室でのこれらの反応で得られる物質は光学不活性であり、鏡像異性体の両方が等量混ざり合ったラセミ体を形成している。このため、たとえば、これらの反応が原始の地球で起こっていたとしても、そのみでは現実の系と一致しない。というのも、生物を構成する物質の多くは光学活性をもつものが多い。すなわち、生命に関係のある物質のキラル対称性は完全に破れており、ホモキラルな状態になっているからである[1, 2]。

たとえば、たんぱく質を構成するアミノ酸19種類(残る1種はグリシンであり、このアミノ酸は炭素原子に二つの水素原子が結合しており、不斉炭素でないため鏡像異性体を持たない)はほとんどがL-体からなっており、糖類はそのほとんどがD-体に属することが知られている。このように、生命はホモキラルな物質から構成されているために、L体、D体に対し異なる反応を示す。このことが原因で医薬品に両方の異性体が混ざると副作用がおこる。例として、医薬品サリドマイドは、R体は鎮痛、催眠効果を有し無害であるが、S体は催奇性が高く問題になったことが挙げられる(ただし、摂取後は体内でラセミ体を形成するため、異説もある[32])。Noyoriらは医薬品などの分野で分子触媒により、R体とS体を作り分けることに成功した功績によりノーベル賞を受賞



した (2001 年)[6] .

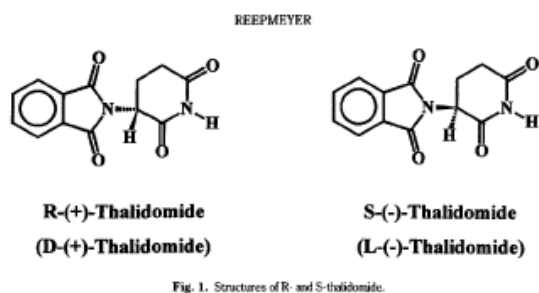


図 1.2: サリドマイド (化合物名: $\alpha$ -phthalidomidoglutarimide) の分子構造式 [33] .

■

これとは別に，生命の起源においてホモキラル化が起こる過程に関する問題がある．たんぱく質はラセミ型のアミノ酸からでは， $\alpha$ ヘリックス構造のような立体構造を得ることができず，生命を構成するためには必ず，ある段階でホモキラルな系を実現しなければならない[4]．しかし，現在のところ，このことを説明するメカニズムは解明されておらず，いくつかのモデルが考えられている．そこで，以下ではいくつかのモデルを挙げることにする．

水晶は初期に生成する核によりその後の結晶化においてl-型，d-型が選択される．この結果生成した結晶は必ず鏡像体のうち片方のみから成っている．さらにコバルト錯体などの結晶は自身が光学活性になるのに加えて，生成したコバルト錯体の結晶を触媒としてジペプチドを反応させると立体異性体のうち片方のみが生成される [10]．光学活性な水晶にラセミ化合物を吸着させると，d-型，l-型どちらか一方の物質が吸着される可能性が高く，したがって，光学活性な異性体を得ることが可能である．また，生命の起源において，左偏光と右偏光に差が存在するといわれており，このために鏡像異性体の光吸収の割合に差が生じる可能性があるという説がある．他にも，統計的な揺らぎが原因となり，対称性の破れが生じるという説もある [11, 12, 13, 14]．これらによるキラリティの選択則では，R，S の選択はまったくの偶然に頼ることになる．あるいは，電弱相互作用によるパリティの非保存により， $\beta$ -崩壊で生じる  $\beta$  線の電子を偏極させ，この偏りによりラセミ体中の鏡像体が分解する際に差が生じ

るといった説や [15, 16], 分子中の弱中性電流が原因とする説 [17] 等がある.

しかし, これらのモデルではその対称性の破れは非常に小さいために, 現実の生物における完全なホモキラル化を説明するためには, さらにこの差を増幅させるための別の機構が必須となる [7, 16].

#### 1-4 キラル対称性の破れに関する反応

キラル対称性の破れを実現する化学反応は 1953 年に, Frank により理論的に提唱された (Frank モデル). Frank モデルは開放系における一次までの自己触媒反応と相互抑制反応からなる簡単なモデルである [18]. 具体的には, まず, 系外から原料  $A, B$  が流入し, この物質により  $R, S$  が発生する, また異性体同士の反応によりヘテロな二量体  $D$  が発生し, 系から流出する. これらを化学反応式により書くと



と表せる. ここで, 式 (1.3) は線形自己触媒反応を示している. この反応系に逆反応を加えたものは非平衡系の散逸構造 [34] という観点から, Kondepudi と Neloson により, 詳細に研究された. 非平衡系においては, 系への物質の流入, 流出により揺らぎが発達する. 揺らぎが大きくなり, ある臨界値を超えると系が分岐し, ラセミックな定常解が不安定になり, 鏡像異性体の一方が独占する非対称な定常解が出現することが示された. また, 弱中性電流による相互作用などの影響よりも, 環境 (紫外光による円偏光) からの揺らぎの影響で初期に現れた対称性の破れが増幅されることも示された [19, 3, 35].

さらに, Frank モデルを発展させたものとして, 高分子化を扱った反応がある. 生命の起源を考えた場合に, 生体分子特有の特徴を取り入れたモデルをつくることは重要な問題であり, 多くのモデルが考えられている. 例えば, Sandars に

よる高分子化モデル [20] は，Frank モデルにより生成した異性体同士が高分子化するもので，異なる異性体同士が反応した場合は反応が止まる．同様の高分子化反応に Saito と Hyuga によるものがあり [21]，この反応系は Frank モデルに逆反応を加え，同種の異性体の反応が生じるとしたものである．更なる発展として Brandenburg により考案された高分子化モデルがある．このモデルは異種の異性体による二量体と異種異性体にはさまれた高分子のそれ以上の反応を禁止したものである [22, 36]．

以上のほかにも，Frank モデルを拡張させた様々な自己触媒反応が考えられている [23]．

一方，実験によるキラル対称性の破れはあまり多くは報告されていないが，系を十分な速さで攪拌した場合に，アキラルな溶液 ( $\text{NaClO}_3$ ) から一方のキラリティをもつ結晶が生成することが報告されている [37]．これは，始めに生成した一方のキラリティをもつ結晶が急速に自身の複製を形成させるためであり，その対称性の破れは攪拌と自己触媒反応により説明されている．化学反応による実験としては，1995 年に Soai らによるものがある．この反応はアキラルな有機物 pyrimidine-5-carboxaldehyde からキラルな有機物 2-alkynyl-5-pyrimidyl alkanol を生成させるものであり，鏡像体過剰率の増幅反応に成功した [38]．この反応は現在 Soai 反応と呼ばれている．Soai 反応は閉鎖系で行われており，そ

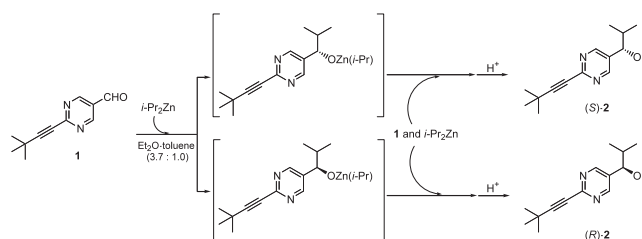


図 1.3: Soai らによる実験 [41]．アキラルな有機物 pyrimidine-5-carboxaldehyde とキラルな生成物 2-alkynyl-5-pyrimidyl alkanol の化学構造式と触媒反応. ■

の分子の総数は変化しない．また，その最終状態は初期状態に依存し，初期の異性体の偏りが増幅される．図 1.4 は，Soai 反応による化学反応を反応速度式を用いて数値的に解析したものと，実験での値の比較である．反応速度式では二次までの自己触媒反応を考慮してある．図で示されるように，数値計算と実

験との値はよく一致している [24, 39] .

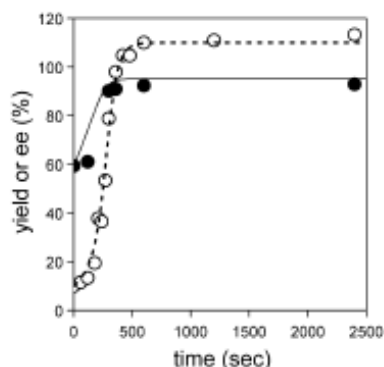


Figure 1. Comparison of simulation [yield (calcd): broken lines, ee (calcd): solid lines] with experimental points [yield (exp.): hollow circle, ee (exp.): filled circle] on asymmetric autocatalysis using (S)-2 with 59.4% ee<sub>0</sub> at -25°C.

図 1.4: Soai らによる実験と Sato らによる計算 [39] . 数値計算 [ 収率 (yield):断続線 , 鏡像体過剰率 (ee):実線 ] と実験結果 [収率:黒丸 , 鏡像体過剰率:白丸] との比較 . -25 °C で初期の ee は 59.4%(ee については , 2-3 で説明する) . (S)-2 が多い . ■

この実験では , 初期に片方の異性体を少量加えて反応を始めると , 初期の鏡像体過剰率が増幅することが示される . しかし , 初期を完全にラセミックな状態にした場合でさえも , その反応終了時には異性体の片方が過剰に存在していることが報告された [38, 40] . 図 1.5 は Soai 反応の終了時における鏡像異性体の発生頻度を表したものである . 初期状態はキラルな生成物がないアキラルな状態である . 横軸を鏡像体過剰率とし , 縦軸は優位な異性体が発生する頻度をヒストグラムであらわしたものである . 図のように , アキラルな状態から出発した場合でも , 最終状態はラセミックな値をもつことはほとんどないことがわかる . また , その分布が集中するのは , 片方が過剰に存在する位置である . この確率論的な振る舞いについては , 2 章で議論する .

さらに , 2004 年に理論的なモデルとして Soai 反応にリサイクル反応を加えたモデルが Saito と Hyuga により提案された (SH モデル) . この反応系は二次までの自己触媒反応によりアキラルな原料が鏡像異性体へと変化する正反応と , 鏡像異性体が再び直接的な自発反応により原料へともどる逆反応 (リサイクル

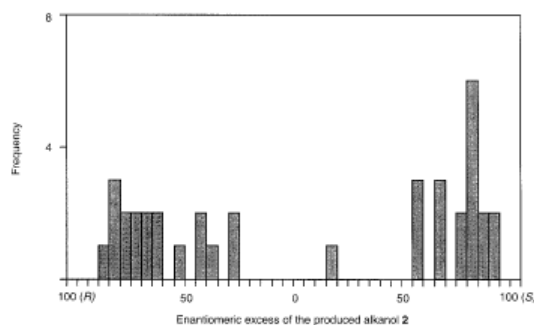


図 1.5: Soai らによる実験 [41] . Soai 反応により得られる生成物 alkanol 2 の鏡像体過剰率と発生頻度 . ■

反応) からなる . SH モデルは反応速度式では , その最終状態は初期値に依存せず , また反応速度式から得られるラセミックな固定点は不安定であり , 安定な固定点はキラル対称性の破れた値をもつことが示された [25] .

## 1-5 研究の目的

キラル対称性の破れに関する反応では , 一般に反応速度式が用いられる . 変数は化学物質の濃度であり , その解は決定論的である . これは , 揺らぎやノイズの効果を無視しているためである . しかし , 微視的な過程に注目した場合には揺らぎの効果は無視できない場合もあり , 微視的な過程での反応系の時間発展は反応速度式を用いた場合と大きく異なる可能性がある . 特に , 有限サイズでの反応を考えた場合 , その粒子数が有限となるために , 粒子による揺らぎは大きくなることが予測される . また , Soai 反応では , アキラルな状態から出発した場合に , 反応速度式で得られた値とは異なる結果を示した [38, 40, 41] . 図 1.5 で示された図のように , 実験結果はキラルなピーク位置のまわりで揺らいでいる . 反応速度式では , アキラルな初期条件から出発した場合に , その最終状態はラセミックな値をもつことが示せる . しかし , 実験結果では , その値はキラル対称性の破れを発現している . また , その最終状態は決定論的ではなく , 様々な値をとっており , その粒子数は片方の異性体が過剰に存在する位置で揺らいでいる . そこで , 本研究では , 確率論的な過程により , 有限サイズの系で粒子数による揺らぎの効果を取り入れることにする .

反応速度式は化学物質の濃度の時間に関する微分方程式によって表される。一方、確率論的な手法では、確率分布の時間発展であるマスター方程式を用いる [42]。その変数は濃度の代わりに粒子数を用いる。とりうる粒子数全てについての確率分布を考えることにより、粒子数による揺らぎの効果を取り入れることが可能となる。最終確率分布はマスター方程式を利用することで、解析的に解ける場合もあり、その場合には解について議論する。しかし、その時間発展は複雑であり、一般には解けない。その場合には数値計算による時間発展や、マスター方程式により構成された行列の固有値の動向により、全粒子数が大きい場合について考察する。また、反応速度式についても計算し、確率論的な場合との差異を調べる。

2章では、Soai モデルをはじめとした、閉鎖系でキララ対称性の破れを実現する様々な自己触媒反応を揺らぎを含めた確率論的モデルにより考察する [43, 44]。自己触媒反応モデル自体は初期に何らかの理由で微小な対称性の破れが生じたとし、その後の増幅反応に重点をおいたものである。自己触媒反応にリサイクル反応を加えると、初期値に依存しない一意的な最終状態が出現する。この反応系では、生成反応とリサイクル反応との間に詳細釣り合いを仮定することで解析的に最終確率分布を導くことが可能である。自発的反応のみの場合には最終状態の確率分布はラセミックな位置にシングルピークをもつ構造である。一次までの自己触媒反応のときにも、自己触媒の反応率が極端に大きくない限りラセミックな位置にシングルピークをもつ。しかし、二次の自己触媒を取り入れるとキララ対称性の破れた位置にダブルピーク構造をもつ。このことから、リサイクル反応がある場合にはキララ対称性の破れが生じるのは二次触媒のときであるといえる。これは反応速度式を用いた場合に、触媒が非線形のときに、キララ対称性の破れた位置に安定な固定点が存在することと一致している。自己触媒反応の時間発展には数値計算を利用する。初期に微小な対称性の破れが存在する場合には、2次触媒反応を仮定した系では、非対称な構造が長時間にわたって維持されることを固有値解析によって示す。解析結果から粒子数が多い極限では、新たに非対称な構造をもつ最終状態が出現することを推測できる。このことから、初期に多く存在する方の異性体が増幅されることが期待できる。ついで、実験系との比較として、リサイクル反応を除き、Soai 反応についての

考察を行う．一次までの自己触媒反応は，方向付けられたランダムウォークモデルから解析的に最終状態は計算することが可能である [26, 45]．一方，2次までを仮定すると，解析的には解くことができない．このため，数値計算により，ホモキラル化の条件を得る．

3章では，揺らぎが主な原因となってホモキラル化に達するモデルを提案し，論じる．[13]．実際に生体反応に関係のある物質に対しては，自己触媒反応は現在までのところ強く作用するものは発見されていない [46]．したがって，この反応を用いずにホモキラル化に達する反応系を考察することにも価値がある．系は，自発的な異性体生成反応と，相互抑制反応によって鏡像異性体が原料に戻る反応とからなる閉鎖系の単純なモデルである．反応速度式では，反応は双曲線型の固定曲線上に留まり，ホモキラル化は発現しない．一方，マスター方程式によるアプローチでは，固定曲線上に留まった確率分布が揺らぎに誘起される．この誘起された揺らぎにより，確率分布が，固定曲線上をランダムウォークし，完全にホモキラルな状態に吸収されることを示す．この場合には，2章で扱った系とは異なり，詳細つり合いは成り立たない．しかし，全ての確率がホモキラルな状態へ移行することから，最終確率分布を計算することは容易である．このことをマスター方程式を時間発展行列により記述することで示す．また，反応速度式との違いを明確にするために，固定点上で揺らぎが増加する様子をシステムサイズ展開により調べる [47]．時間発展と固有値解析の考察は2章と同様に数値解析により行う．これにより，ホモキラル化に達するまでの時間と相互抑制の反応係数，全粒子数との相関関係を明らかにする．

3章で考察した反応系では閉鎖系であるということと，リサイクル相互抑制反応を仮定した．しかし，小さい系として膜小胞などを想定した場合に，系は外部とのやり取りをおこない，分子は系に流入および流出をする．また，リサイクル相互抑制反応もそれほど一般的な反応系ではない．それゆえに4章では，開放系であっても，自己触媒反応がなくても，ホモキラル化が揺らぎに誘起される可能性について議論する [14]．ここで用いるモデルはFrankモデル [18] から自己触媒反応を除いた反応系であり，自発的生成反応と相互抑制反応からなる．相互抑制反応は異性体同士がヘテロな二量体をつくり系から排出される反応である．この相互抑制反応は3章のモデルで用いたリサイクル相互抑制反応

に比べると一般性がある．異種の鏡像異性体同士が反応し、系から排出されるというモデルは理論的によく議論されるからである [20]．この反応系は反応速度式からではホモキラリ化の兆候は示さず、双曲線型の固定曲線上で反応は停止する．揺らぎを取り入れるためにマスター方程式により反応の時間発展を求めると、確率分布が固定曲線上をランダムウォークによって移動することが示される．固定曲線は異性体のうち一方が零になる直線に漸近する双曲線であるため、十分な時間がたった後には鏡像体過剰率が増幅される．4章で扱った反応系は小さなサイズで成立する．系のサイズが大きくなると、固定曲線上でのランダムウォークに多大な時間が必要になることを論じる．

5章では結論を述べる．

補遺 A では、自発的反応の固有値と固有状態を求めるために場の量子論的手法を用いる方法について説明する．

補遺 B では、リサイクル反応のない場合に、線形触媒の時間発展の確率分布を場の量子論的手法を用いて行う．

補遺 C では、線形自己触媒反応の規格化定数を計算する方法について説明する．



## 第2章 自己触媒反応による鏡像体過剰率の増幅 とキラル対称性の破れ

### 2-1 自己触媒反応と揺らぎの効果

この章では、キラル対称性の破れを実現する反応として、自己触媒反応について考察する。粒子揺らぎを取り入れるために確率過程を用いたマスター方程式を用いる。第2節では、反応速度式から、マスター方程式をつくる方法について説明する。反応速度式では濃度を用いるが、マスター方程式は粒子数による揺らぎを考慮するため、粒子数を用いて表記する。第3節では、キラル対称性の破れを測るために鏡像体過剰率を導入する。このオーダーパラメータは異性体の粒子数の差を異性体の総粒子数で割ったもので定義される。この値が零のときはラセミ体であることをしめし、その絶対値が1となる時、キラル対称性は完全に破れていることを表している。しかし、確率方程式では微視的状态を考慮する必要があるため、磁気相転移で用いるオーダーパラメータと関連付けて、確率方程式における鏡像体過剰率について論ずる。第4節では自己触媒反応モデルをマスター方程式により表現する。自発的反應や自己触媒の効果を明確にするために、2次までの触媒反応過程を用いる。また、後ほど考察するリサイクル反応についても含めてモデル化する。第5節では、Soai 反応と考えられている [24, 39] 二次までの自己触媒反応からなる孤立系について、方向付けられたランダムウォークモデルにより考察する。この手法を用いると、自発的反應と線形触媒の場合には解析的な解を与え、二次触媒反応の場合には数値的に解くことができる。この結果は第7節で時間発展により得られる最終状態と一致する。第6節では、生成反応とその逆反応との間で詳細釣り合いを仮定することで最終状態の確率分布の構造について検討する。この解析は最終確率分布が途中過程によらず一意的に決まる場合に有効である。最終確率分布のピークの位置は反応速度式の固定点の位置に相当する。二次触媒反応では、最終確率分布がダブルピーク構造をとり、キラル対称性の破れを示す。第7節では、マスター方程式の時間発展を数値計算により考察する。また、数値計算によって得られた結果と前節での解析解の結果を比較する。ほとんどの結果は一

致する．一方，系がリサイクル反応のない二次触媒反応からなる場合には，解析解においてリサイクル反応が十分弱い極限から得られる結果と数値結果は著しく異なる．第8節はマスター方程式による時間発展行列の固有値解析を数値的に行う．リサイクル反応がある場合には，その零固有値の固有状態が最終状態に相当する．二次触媒反応においては，最も大きい非零固有値は粒子数の増加に伴い零固有値に接近する．リサイクル反応のない場合には，零固有値が多重に縮退している．これは系が初期条件に依存していることに対応している．第9節では結論を述べる．

## 2-2 反応速度式と確率方程式

一般的には，増幅反応を説明する方法として，化学物質の濃度を用いた反応速度式を用いる．しかし，反応速度式を用いた場合には初期に零でない有限の偏りがないと，その濃度の時間発展はラセミックな軌跡を描き，ホモキラリ化の兆候は全く示さない．これは反応速度式では，揺らぎもしくは反応物質の粒子数による相関を考慮していないためである．一方で，初期条件としてキラリな物質がないアキラリな原料のみの状態から反応を開始した場合，その最終状態として得られる異性体はある場合には一方のキラリティをもち，またある場合はもう一方のキラリティをもつという実験結果が報告されている [38, 40, 41, 48, 49, 51]．また，Soai 反応は，反応をラセミックな状態から開始したときには，図 1.5 で示されるように，その最終確率分布はキラリ対称性が破れた状態にダブルピークをもつ構造をもつ [41]．

粒子揺らぎを考慮する場合には，平均値としての濃度のみではなく，さまざまな状態を考慮しなければならない．このため，濃度のみを用いた反応速度式の代わりに確率方程式を用いる必要がある [44]．そこで，以下ではそれぞれの化学物質の粒子数を変数としたマスター方程式を考える．例として，原料物質  $A$  と生成物質  $B$  を考える． $A$  から  $B$  へは反応係数  $k_A$  で自発生成反応により変わる．一方，物質  $B$  が  $A$  に反応係数  $k_B$  で還元される場合も含めるとその化学反応式は



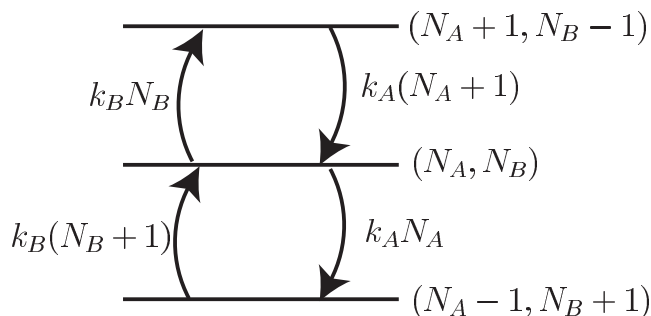


図 2.1: 化学反応  $A \rightleftharpoons B$  における粒子の状態. ■

と表現される．このとき，時刻  $t$  で化学物質の粒子数がそれぞれ， $N_A, N_B$  となる状態  $(N_A, N_B)$  に系を見出す確率を  $P(N_A, N_B, t)$  とする．すると，確率分布  $P(N_A, N_B, t)$  の遷移過程は図 2.1 のようになる．まず，生成物  $B$  が作られる過程を考える．このときある状態  $(N_A, N_B)$  が状態  $(N_A - 1, N_B + 1)$  に遷移する．このとき遷移確率は，原料  $A$  の粒子数  $N_A$  のうちの一個が直接的な自発生成反応により  $k_A$  の割合で生成物  $B$  へと変化するため，単位時間での遷移確率は  $k_A N_A$  で与えられる．

逆反応も同様に考えると，遷移確率  $W$  はそれぞれ，

$$\begin{aligned}
 W(N_A, N_B \rightarrow N_A - 1, N_B + 1) &= k_A N_A \\
 W(N_A + 1, N_B - 1 \rightarrow N_A, N_B) &= k_A(N_A + 1) \\
 W(N_A, N_B \rightarrow N_A + 1, N_B - 1) &= k_B N_B \\
 W(N_A - 1, N_B + 1 \rightarrow N_A, N_B) &= k_A(N_B + 1)
 \end{aligned} \tag{2.2}$$

となり，それ以外の状態間の遷移確率は零になる． $(N_A, N_B)$  から  $(N_A - 1, N_B + 1)$  へ移行すると確率  $P(N_A, N_B, t)$  は減り，一方， $(N_A + 1, N_B - 1)$  から  $(N_A, N_B)$  では  $P(N_A, N_B, t)$  は増える．逆反応も含めて，確率  $P(N_A, N_B, t)$  の時間変化を

表すマスター方程式は

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial P(N_A, N_B, t)}{\partial t} &= \sum_{N'_A, N'_B} P(N'_A, N'_B, t) W(N'_A, N'_B \rightarrow N_A, N_B) \\
 &\quad - \sum_{N'_A, N'_B} P(N_A, N_B, t) W(N_A, N_B \rightarrow N'_A, N'_B) \\
 &= k_1(N_A + 1)P(N_A + 1, N_B - 1, t) \\
 &\quad - (k_1 N_A + k_2 N_B)P(N_A, N_B, t) \\
 &\quad + k_2(N_B + 1)P(N_A - 1, N_B + 1, t)
 \end{aligned} \tag{2.3}$$

と書かれる．

確率分布から粒子数の平均値を求めるためには，確率分布に粒子数をかけたものをすべての状態について足し合わせればよい．そこで，粒子  $A, B$  の平均値をそれぞれ  $\langle N_A \rangle_t, \langle N_B \rangle_t$  と書くことにすると，

$$\langle N_A \rangle_t = \sum_{N_A + N_B = N} N_A P(N_A, N_B, t), \quad \langle N_B \rangle_t = \sum_{N_A + N_B = N} N_B P(N_A, N_B, t). \tag{2.4}$$

と表記できる．ここで，考えている化学反応 (2.1) が 2 種の粒子に関して完全に閉じた孤立系であるため，全粒子数  $N = \text{一定}$ ，を設定すると

$$N_A + N_B = N. \tag{2.5}$$

である．総和はこの式を満たす状態すべてに関して行う．これを式 (2.3) に適用すると，

$$\frac{d}{dt} \langle N_A \rangle_t = -k_1 \langle N_A \rangle_t + k_2 \langle N_B \rangle_t. \tag{2.6}$$

$$\frac{d}{dt} \langle N_B \rangle_t = k_1 \langle N_A \rangle_t - k_2 \langle N_B \rangle_t. \tag{2.7}$$

が得られる．系の体積を  $V$  とすると，化学物質の濃度  $a, b$  は

$$a = \frac{\langle N_A \rangle_t}{V} \quad b = \frac{\langle N_B \rangle_t}{V} \tag{2.8}$$

で定義される．一方，反応速度式は，

$$\frac{da}{dt} = -k_1a + k_2b \quad (2.9)$$

$$\frac{db}{dt} = -k_2b + k_1a . \quad (2.10)$$

であるから，この化学反応では，マスター方程式から得られた濃度の微分方程式 (2.6),(2.7) に一致する．

異種多粒子の化学反応が関わる系をマスター方程式を用いて表現すると，平均粒子数以外に相関関数が式に入り，一般には解くことができない．しかし，粒子数が増大するにつれ，揺らぎの効果が薄れるために反応速度式の結果に一致する．

### 2-3 鏡像体過剰率

鏡像異性体を生成する反応において，そのホモキラル化の割合を表す秩序パラメータとして鏡像体過剰率を用いる．濃度を用いた場合，鏡像異性体  $R, S$  の濃度をそれぞれ  $r, s$  としたとき鏡像体過剰率 (enantiomeric excess, ee)  $\phi$  は以下のように定義される．

$$\phi = \frac{r - s}{r + s} . \quad (2.11)$$

完全なホモキラル化が発現しているときには鏡像体の片方のみが存在しているため，一方の濃度のみがあり，もう一方は0であるから， $|\phi| = 1$  である，一方，ラセミ体を形成している場合には  $r = s$  であるから， $\phi = 0$  である．

異性体  $R, S$  の粒子数をそれぞれ  $N_R, N_S$  とし，確率分布を  $P(N_R, N_S, t)$  とすると，式 2.11 の定義から，粒子数による鏡像体過剰率は

$$\phi = \left\langle \frac{N_R - N_S}{N_R + N_S} \right\rangle = \sum_{N_R, N_S} \left( \frac{N_R - N_S}{N_R + N_S} \right) P(N_R, N_S, t) . \quad (2.12)$$

である．これは確率分布  $P(N_R, N_S, t)$  がラセミックな位置  $N_R = N_S$  にシングルピークをもつような分布の場合には  $\phi = 0$  となり，正しい値をしめす．一方，粒子数の状態  $(N_R, N_S)$  に対し， $\frac{N_R - N_S}{N_R + N_S}$  が零となる位置では確率  $P(N_R, N_S, t)$  は零であるが， $\frac{N_R - N_S}{N_R + N_S}$  が正や負の値を取る位置で確率が様々な値を持つとき，

式 (2.12) は  $\frac{N_R - N_S}{N_R + N_S} > 0$  の状態と  $\frac{N_R - N_S}{N_R + N_S} < 0$  の状態についての平均を表すことになり,  $N_R = N_S$  の確率が零の場合でも  $\phi = 0$  をとりうる. それゆえに, 確率分布を用いた場合には, 式 (2.12) では不十分である. そこで, 確率分布を利用する場合には, 磁気相転移に対する数値計算での磁化の定義を利用する. 磁化の場合にもスピンにより, 正, 負を区別すると, 磁気相転移点以下では強磁性体のように確率分布は磁化が  $+m$  か  $-m$  の点 ( $0 < m \leq 1$ ) で, ダブルピーク構造をとるため, 磁化が零以外の値をとるときに全て正の量をとるように平均二乗偏差を用いる [52, 53]. 系の類似性から, 確率分布を用いる場合には鏡像体過剰率の平均二乗偏差をオーダーパラメータと定義する.

$$|\phi(t)| = \left\{ \sum_{N_R, N_S} \left( \frac{N_R - N_S}{N_R + N_S} \right)^2 P(N_R, N_S, t) \right\}^{1/2}. \quad (2.13)$$

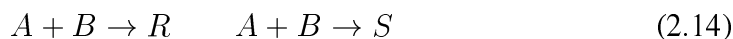
ここで, 鏡像異性体  $R, S$  の粒子数を  $N_R, N_S$  とし, 総和は  $N_R + N_S = 0$  を除いたすべての状態に対して行う. このように定義すると, 様々な確率分布の場合に粒子状態  $(N_R, N_S)$  での鏡像体過剰率の絶対値を計算できる.

以降, ホモキラル化を調べる際には, 絶対値の時間発展を調べる場合には式 (2.13) を用いる. 一方, 確率分布と鏡像体過剰率の関係を示すグラフの場合には, 式 (2.11) を用いる.

## 2-4 モデル化と反応速度式

Soai 反応は自発生成反応と二次触媒反応からなるモデルとして説明されている. しかし, 本章では, 自己触媒反応による効果について検討するため, 線形触媒と二次触媒反応について考える. また, 6 節以降で考察する SH モデルは, 二次触媒反応にリサイクル反応を加えたものである [25, 54]. 本節では, 本章で扱う反応全てを含めてモデル化することにする.

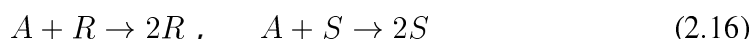
Soai らによる実験において自発生成反応は原料物質を  $A, B$  とするとこの二種の物質により鏡像異性体の一方ができる反応である [38].



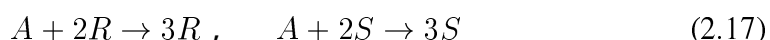
しかし，本論文では，簡単のため原料の一方は十分多量にあるとし，反応の前後で変化しないものとする．このとき，自発生成反応を化学反応式で書くと，



となる．双方の反応係数は等しく  $k_0$  になるとする．反応式 2.15 のみでは後ほど与える反応速度式 (2.19) から， $\dot{r} = \dot{s}$  が得られるため，異性体濃度の差  $r - s$  は一定となる．一方，原料から生成する異性体の濃度は大きくなり異性体の総濃度  $r + s$  は増大する．このため，鏡像体異性体 (ee) の式 (2.11) で，分母のみが大きくなり，鏡像体過剰率は減少する [25, 54]．ee を増幅させるために，いくつかの自己触媒反応を加える．そこで，線形と 2 次の自己触媒反応を考える．線形の自己触媒反応



の反応係数を  $k_1$  とし，2 次の自己触媒反応



の反応係数を  $k_2$  とする．これに，キラルな生成物  $R$  と  $S$  は原料  $A$  へ還元されるリサイクル反応



の反応係数を  $\lambda$  とする．この反応を加えることで ee の値が初期状態によらない一意的な最終状態達することが示される．反応系の反応速度式は以下のように書かれる．

$$\begin{aligned} \frac{dr}{dt} &= (k_0 + k_1 r + k_2 r^2)a - \lambda r, \\ \frac{ds}{dt} &= (k_0 + k_1 s + k_2 s^2)a - \lambda s. \end{aligned} \quad (2.19)$$

系は閉じており，総濃度  $a + r + s \equiv c$  は一定である．これにより原料  $A$  の濃度は  $a = c - r - s$  により決定される．

方程式 (2.19) の右辺を零とおくと，その最終状態が計算される [25, 54]．線形触媒までの反応を考えた場合 ( $k_1 \neq 0, k_2 = 0$ ) には，ee は増幅されず，その

一意的な最終状態はラセミックな位置にただひとつ存在する。一方，2次触媒を考慮に入れた場合 ( $k_2 \neq 0$ ) には，ラセミックな固定点以外にも4つの固定点が存在し，初期状態により ee が増幅される [25]。しかし，反応速度式では平均的な濃度を扱っており，粒子数を無限としてある。初期の段階で鏡像異性体  $R, S$  の量が非常に小さい場合には，粒子揺らぎを考慮にいれた確率論的な手法が重要な役割を果たす。

## 2-5 孤立系での方向付けられるランダムウォークモデル

本章では，自発生成反応と自己触媒反応からなる孤立系について考察する。反応速度式によりえら得る値は決定論的であり，アキラルな初期条件から出発した時間発展ではその最終状態はラセミックな値をもつ。しかし，実験によると，その最終状態は鏡像異性体の片方が過剰にある。これは，反応速度式では揺らぎを無視しているためである。そこで，ランダムウォークモデルにより，揺らぎを取り入れることにする。

粒子数による揺らぎを考えるために，系を濃度の代わりに化学物質の粒子数で記述する。原料物質の粒子数を  $N_A$  とする。また全粒子数を  $N$  とすると，孤立系であるため， $N$  は一定値であり，鏡像異性体の粒子数と原料の関係は

$$N_A + N_R + N_S = N \quad (2.20)$$

を満たす。

ここで提案する簡略モデルは，自己触媒系における確率的な時間発展に関連付けられるものである。すなわち，それは鏡像異性体の粒子数の取りうる状態  $(N_R, N_S)$  を平方格子で表記した場合の，三角領域  $0 \leq N_R, N_S, (N_R + N_S) \leq N$  内でのランダムウォークモデルである。反応は正反応のみであるために，ランダムウォークは格子上で右方向 ( $N_R \rightarrow N_R + 1$ ) か，上方向 ( $N_S \rightarrow N_S + 1$ ) のみに動く。その遷移確率は右方向への移動に対しては次節で詳述するように，

$$W(N_A, N_R, N_S \rightarrow N_A - 1, N_R + 1, N_S) = (k_0 + \kappa_1 N_R + \kappa_2 N_R^2) N_A \quad (2.21)$$

で表される。一方，上方向の遷移確率は式 (2.21) で  $N_R$  を  $N_S$  で置き換えたもので表記できる。このモデルは，あるサイト  $(N_R, N_S)$  上での分布が待機時間



間隔

$$\tau(N_R, N_S) = \frac{1}{[2k_0 + \kappa_1(N_R + N_S) + \kappa_2(N_R^2 + N_S^2)]N_A} \quad (2.22)$$

中はそのサイト上に留まっていることを意味している．ここで，全粒子数保存により  $N_A = N - N_R - N_S$  が成り立つ．確率論的な反応係数は，化学反応の原料に関連した分子の濃度の総和  $c = N/V$  をもちいると，

$$\kappa_1 = k_1/V = k_1c/N, \quad \kappa_2 = k_2/V^2 = k_2c^2/N^2 \quad (2.23)$$

により得られる [26, 45]．また，確率分布は以下でそれぞれ与えられる確率で右か上へ移動する．

$$\begin{aligned} p_r(N_R, N_S) &= \frac{k_0 + \kappa_1 N_R + \kappa_2 N_R^2}{2k_0 + \kappa_1(N_R + N_S) + \kappa_2(N_R^2 + N_S^2)} \\ p_u(N_R, N_S) &= \frac{k_0 + \kappa_1 N_S + \kappa_2 N_S^2}{2k_0 + \kappa_1(N_R + N_S) + \kappa_2(N_R^2 + N_S^2)}. \end{aligned} \quad (2.24)$$

これにより得られた確率分布の平均値は反応速度式 (2.19) と同様の時間発展方程式を導くことが予想される．このモデルで注意する点は， $p_r, p_u$  が  $N_A$  に (すなわち総粒子数  $N = N_A + N_R + N_S$  に) 依存していない点である．また，原料粒子数  $N_A$  が減少すると，待機時間  $\tau(N_R, N_S)$  は増加するにも関わらず，右や上へと移動する遷移率自体は  $N_A$  に依存せず，それどころか  $N_A = 0$  のときでさえ，遷移率は値をもつということである．ランダムウォークにより， $N_R + N_S = N$  上にたどり着くためには，外部から観測した際には極端に長い時間がかかるが，ランダムウォーカーにとっては  $N$  ステップに過ぎない．

初期に  $(N_R, N_S) = (0, 0)$  にある場合のランダムウォークを考える．まず，時間  $t^{(1)} = \tau(0, 0) = 1/2k_0N$  の間  $(N_R, N_S) = (0, 0)$  に待機した後に，同確率で格子上の右か上に移動し， $N_R + N_S = 1$  上へと移る．ついで，直線  $N_R + N_S = 1$  の任意の点にあると，再び時間  $t^{(2)} = t^{(1)} + [(2k_0 + \kappa_1 + \kappa_2)((N-1))]^{-1}$  で右か上へ移動し， $N_R + N_S = 2$  上へと移る．非線形触媒の場合  $\kappa_2 > 0$  のときには，3 番目以降の移動に要する ( $N_R + N_S > 2$  の直線上へ移る) 時間は粒子数  $N_R, N_S$  に依存することになるが， $\kappa_2 = 0$  のときには， $N_R + N_S = 3$  へ移るのに必要な時間は再び  $N_R, N_S$  に依存しない． $n$  ステップまでにかかる時間は 1 ステップ目

にかかる時間から， $n$  ステップ目にかかる時間までの総和で表わされ，それは

$$t^{(n)} = t^{(1)} + t^{(2)} + \sum_{i=3}^n \frac{1}{2k_0 + \kappa_1 i + \kappa_2(N_R^2 + (i - N_R)^2)}(N - i). \quad (2.25)$$

のように表される．すなわち，線形触媒の場合には，任意の  $n$  番目のステップの後， $N_R + N_S = n$  上のどこかに必ずいるわけで， $N_R + N_S$  の総和には依存しても，それぞれ別個の  $N_R, N_S$  に関しては独立となる．このような，簡単な性質を保有しているために，自発的生成反応や，線形触媒の確率の時間発展は計算することが可能である．

### 2-5-1 自発的反応と線形触媒反応の場合

非線形触媒のない場合  $k_2 = 0$  に，有限の  $k_0$  と  $k_1$  をもつ線形触媒反応からなるランダムウォークを考える．格子のサイト  $(N_R, N_S)$  上に分布があるときに，次のステップまでの待機時間間隔は  $\tau(N_R, N_S)$  である．このときに時間間隔は総和  $N_R + N_S = n$  にのみ依存するが，個々の粒子数  $N_R, N_S$  にはよらない．そこで，その待機時間を  $\tau_n$  によって表記する． $n$  はランダムウォークのステップした数でもある．また，初期  $(N_R, N_S) = (0, 0)$  から考えているサイト  $(N_R, N_S)$  までに，全体で  $t^{(n)} = \sum_{i=0}^{n-1} \tau_i$  だけ時間が経過する． $n$  回のステップの後に，分布は  $N_R + N_S = n$  上の任意の点に存在する．このときの確率を  $P_{RW}(N_R, N_S; n)$  と表記する．確率分布は  $N_R + N_S = n$  上では零以外の正の値をとるが，それ以外の線上では零になる．状態  $(N_R, N_S)$  における確率分布は，左と下からの状態遷移によって与えられる．それゆえに，その関係は以下のようになる．

$$\begin{aligned} P_{RW}(N_R, N_S; n) &= p_r(N_R - 1, N_S)P_{RW}(N_R - 1, N_S; n - 1) \\ &+ p_u(N_R, N_S - 1)P_{RW}(N_R, N_S - 1; n - 1) \\ &= \frac{(k_0 + \kappa_1(N_R - 1))P_{RW}(N_R - 1, N_S; n - 1) + (k_0 + \kappa_1(N_S - 1))P_{RW}(N_R, N_S - 1; n - 1)}{(2k_0 + \kappa_1 n)} \\ &= \frac{(N_R + N_S)! \prod_{i=0}^{N_R-1} (k_0 + \kappa_1 i) \prod_{j=0}^{N_S-1} (k_0 + \kappa_1 j)}{N_R! N_S! \prod_{l=0}^{N_R+N_S-1} (2k_0 + \kappa_1 l)} P_{RW}(0, 0; 0) \end{aligned} \quad (2.26)$$

式中で現れる組み合わせ因子は初期条件から，考えている状態  $N_R + N_S = n$  までの間にある右か上へのステップの順番の組み合わせ数を表している．特に

$n$  が全粒子数に等しくなったとき  $n = N$  , 確率分布は  $N_R + N_S = N$  上に達し , したがって , 最終確率分布をもつ . このときの  $P_{RW}(N_R, N_S)$  は Lente による解に一致する [26, 45] .

もし , ランダムウォークの始点が格子上の任意の点  $(N_{R0}, N_{S0})$  のときには ,  $N \geq N_{R0}$  かつ ,  $N \geq N_{S0}$  を満たす格子上の点にたいし , その確率分布は

$$\begin{aligned} & P_{RW}(N_R, N_S) \\ &= \frac{(N_R + N_S - N_{R0} - N_{S0})! \prod_{i=N_{R0}}^{N_R-1} (k_0 + \kappa_1 i) \prod_{j=N_{S0}}^{N_S-1} (k_0 + \kappa_1 j)}{(N_R - N_{R0})!(N_S - N_{S0})! \prod_{l=N_{R0}+N_{S0}}^{N_R+N_S-1} (2k_0 + \kappa_1 l)} P_{RW}(N_{R0}, N_{S0}) \end{aligned} \quad (2.27)$$

である .

### 2-5-2 二次触媒反応によるランダムウォーク

同様の解析は非線形である 2 次触媒反応におけるランダムウォークの時間発展には適用できない . というのも , ある格子  $(N_R, N_S)$  上にある待機時間は和  $N_R + N_S$  に依存するだけでなく , 個々の粒子数  $N_R, N_S$  にも依存するからである . しかし ,  $n$  ステップの後は線形触媒のときと同様に , その確率分布は直線  $N_R + N_S = n$  上の任意の点に存在する . その到着時間が初期  $(0, 0)$  からとりうる経路に依存する . もし ,  $n$  回ステップの後にあるサイト  $(N_R, N_S)$  上にあるならば , その確率分布は  $n - 1$  ステップのときの状態  $(N_R - 1, N_S)$  と  $(N_R, N_S - 1)$  からの遷移確率によって与えられる . それゆえに , 確率分布がサイト  $N_R + N_S = n$  上へ至る全確率は関係式 (2.27) をみたく .

$$\begin{aligned} P_{RW}(N_R, N_S; n) &= p_r(N_R - 1, N_S) P_{RW}(N_R - 1, N_S; n - 1) \\ &+ p_u(N_R, N_S - 1) P_{RW}(N_R, N_S - 1; n - 1) \end{aligned} \quad (2.28)$$

$p_r(N_R - 1, N_S)$  と  $p_u(N_R, N_S - 1)$  の分母は共通ではないために , 解析的にその分布を計算することはできない . しかし ,  $P_{RW}(N_R = 0, N_S = 0 : 0) = 1$  から始めることにより ,  $N_R$  と  $N_S$  の任意の組み合わせに対して  $P_{RW}(N_R, N_S : n)$  を数値的に計算することは可能である . ランダムウォーカーは , あるサイト  $(N_R, N_S$

)を、ただ一度だけ通り、また時間発展を考えた場合には、 $N_R + N_S = N$  上で留まるため、その最終確率分布は  $P_{RW}(N_R, N_S; N)$  によって与えられる。

サイズを  $N = 100$  とした非線形触媒系に対して、反応係数のパラメータを  $\kappa_2 = 10^{-3}k_0$  および  $\kappa_1 = \lambda = 0$  と設定した場合に、その最終確率分布はラセミックな状態にシングルピークを有するという結果を得る (図 2.2(a))。この結果は 2-7 節の結果 (図 2.10(b) での丸模様) とよく一致する。

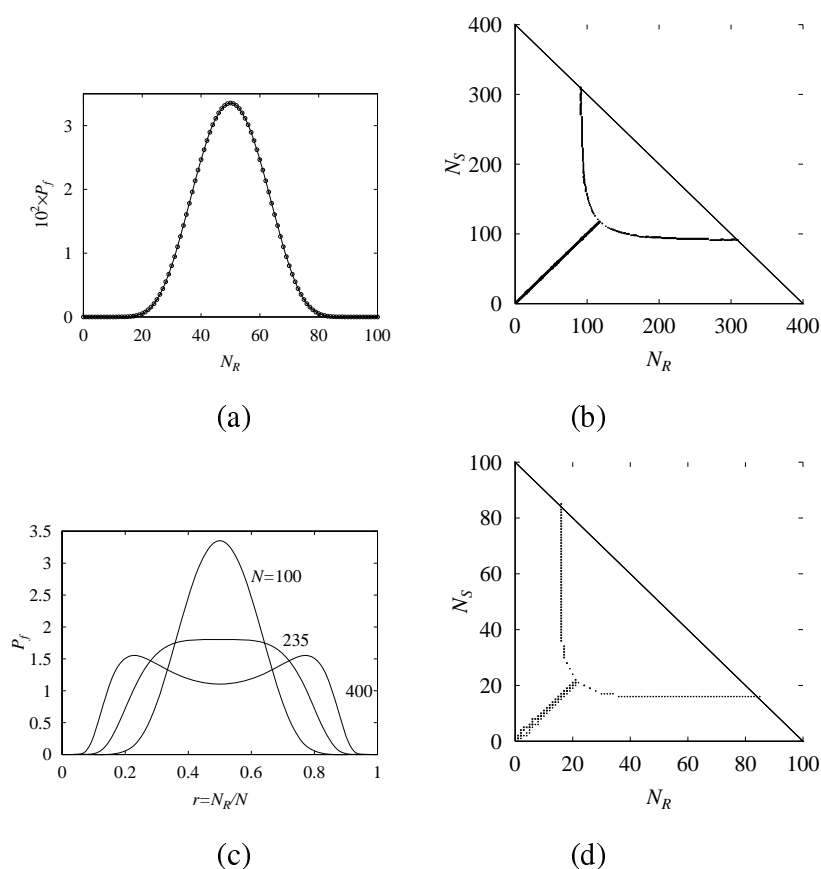


図 2.2: (a) 孤立系での非線形自己触媒反応系における最終確率分布パラメータは  $N = 100, \kappa_2 = 10^{-3}k_0, \kappa_1 = \lambda = 0$  である。図中でシンボルで表記される曲線はマスター方程式の時間発展にり得られた結果、実線で描かれる分布はランダムウォークモデルにより数値的に計算されたもの。(b) 反応係数が  $\kappa_2 = 10^{-3}k_0$  のときに現れる確率分布の極大値の軌跡。(c) さまざまな  $N$  にたいする最終確率分布。(d)  $\kappa_2 = 10^{-2}k_0$  のときに現れる確率分布の極大値の軌跡。■

図 2.2(a) で示される最終確率分布はシングルピークであるが、実際には、そ

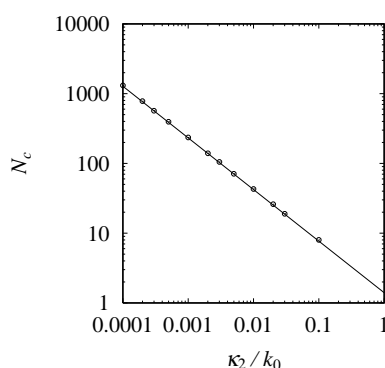


図 2.3: 対称性の破れを発現する臨界粒子数  $N_c$  と二次触媒反応係数  $\kappa_2$  との関係を両対数プロットにより表記したもの(白丸). 実線は  $N_c = 1.4(\kappa_2/k_0)^{0.74}$  であり, 白丸はこの直線上にある. 二次触媒反応の反応係数が小さくなるにつれて,  $N_c$  は大きくなる. ■

の分布の形は化学物質の総数  $N$  に依存する. 図 2.2(b) はサイズ  $N = 400$  まで拡張したときの分布のピーク位置の変遷をプロットしたものである.  $N_R + N_S$  が臨界値  $N_c$  より小さいとき, つまり,  $N_R + N_S < N_c$  にたいしては, 分布はシングルピークを保っているが, その値を超えると  $N_R + N_S > N_c$ , ピークは分岐し, ダブルピーク構造をもつようになる.  $N_c \approx 235$  であり, この周辺でピークは 2 つになり始め,  $N = 400$  ではダブルピークが比較的鮮明に見出せる(図 2.2(c)). 粒子数の代わりに濃度を用いると, その臨界値は  $k_2 c^2 = \kappa_2 N_c^2 \approx 55.2 k_0$  であり, 2-6 節の詳細釣り合いから得られる値の極限  $\lambda \rightarrow 0$ ,  $k_2 c^2 = 4k_0$  に比べると大きくなる. 図 2.2(b) から, ピークが分裂した後では, その軌跡がそれぞれの軸  $N_R, N_S$  に対してほとんど平行になる. このことから, 例えば, ピーク位置で  $N_R$  が一定のとき, もう一方の異性体の粒子数は  $N_S = N - N_R$  である.  $N_R$  は変化しないから, サイズ  $N$  が増大するにつれ,  $N_S$  は大きくなるため, 異性体の粒子数の差の絶対値  $|N_R - N_S| = N - 2N_R$  も増大し, 鏡像体過剰率の絶対値は

$$|\phi| = \left| \frac{N_R - N_S}{N_R + N_S} \right| = 1 - 2\frac{N_R}{N} \quad (2.29)$$

となり, 1 に近づくことがわかる.

ダブルピークが発現する臨界数  $N_c$  は  $\kappa_2/k_0$  に依存する. 例えば,  $\kappa_2$  を  $\kappa_2 =$

$10^{-2}k_0$  と、図 2.2(b) より大きい値を選ぶと、その確率分布の最大値の軌跡は図 2.2(d) のようになり、 $N_c$  は小さくなる。またそれゆえに、鏡像体過剰率は大きくなる。この数値で、 $N_c \approx 43$  を得る。反応係数  $k_2$  を用いると、その臨界値は  $k_2 c^2 = \kappa_2 N_c^2 = 18.5k_0$  である。図 2.3 は自己触媒反応の反応係数に対する臨界値の関係である。 $\kappa_2/k_0$  を  $10^{-4}$  から  $10^{-1}$  まで連続的に変えると、その臨界数  $N_c$  は  $\kappa_2/k_0$  に対し、 $N_c = 1.33(\kappa_2/k_0)^{-0.75}$  のように依存する。またこのとき、指数はおおよそ  $-3/4$  と見積もれることを後ほど確かめる。

$\kappa_2$  が  $k_0$  に近づくと、 $N_c$  は 1 程度になる。このとき、粒子数は離散的であり、このことが  $N_c$  に対する公式に大きな役割を果たす。事実、 $\kappa_2 \approx k_0$  では、確率分布の最大値は境界  $N_R = 0$  と  $N_S = 0$  にあらわれる。これは線形触媒において見出された振る舞いに酷似している。このことは自己触媒反応により、完全なホモキラリ化が発現しうることを示している。すなわち、初期にキラリな生成物が一切存在しない完全なアキラリな原料のみからなる場合にも、初期に自発反応によりランダムにどちらかの鏡像異性体が先に 2 個生成したあとに、もう一度自発反応による生成が生じる前に二次触媒反応のみにより、原料  $A$  が片方の異性体へと変化する。

いま、研究の対象としているのは、 $\kappa_2$  が  $k_0$  よりもずっと小さい場合  $\kappa_2 \ll k_0$  のときであるが、この条件であっても、図 2.2(b)-(d) で考察したように、そのサイズ  $N$  が十分に大きければ、ダブルピーク構造は常に出現しうる。初期にキラリな物質が存在しない、完全なアキラリな状態から始めると、その初期の異性体生成は自発反応  $k_0$  による。触媒反応の反応係数が自発反応係数と等しくなる程度ステップ  $n$  が進んだ後、

$$\kappa_2 n^2 \sim k_0 \quad (2.30)$$

では、二次触媒反応を起こすのに十分なキラリ生成物がある  $n \sim \sqrt{k_0/\kappa_2} \gg 1$ 。ここで、自発的反応が優位に進んでいる間はその確率分布は分散  $n$  をもち、ラセミックな状態  $N_{R0} = N_{S0} = n/2$  に中心のあるガウス分布である。ステップが  $n = N_{R0} + N_{S0}$  のときに、差  $x_0 = N_{R0} - N_{S0}$  を用いると、その確率分布は近似的に以下のように与えられる。

$$P(x_0)dx_0 \propto e^{-x_0^2/2n} dx_0. \quad (2.31)$$

初期段階である  $n$  ステップ後に, 自己触媒反応が影響してくる.  $(N_{R0}, N_{S0})$  をもつ状態は二次触媒反応の反応速度式

$$\dot{N}_R = k_2 N_R^2 (N - N_R - N_S), \quad (2.32)$$

$$\dot{N}_S = k_2 N_S^2 (N - N_R - N_S). \quad (2.33)$$

により決定論的に時間発展する.  $N$  ステップ後に, 状態は  $N_R + N_S = N$  をもつ状態  $(N_R, N_S)$  にたどり着く. またその状態は式 (2.33) により, "初期" の状態  $(N_{R0}, N_{S0})$  と以下の関係をもつ.

$$\frac{1}{N_R} - \frac{1}{N_S} = \frac{1}{N_{R0}} - \frac{1}{N_{S0}}. \quad (2.34)$$

これは, 差  $x = N_R - N_S$  を用いると,

$$x_0 = x \frac{n^2 - x_0^2}{N^2 - x^2} \approx \frac{n^2}{N^2} x \left( 1 + \frac{N^2 - n^2}{N^4} x^2 + \dots \right) \quad (2.35)$$

のようになる. 二番目で行った近似はラセミックな状態付近  $|x_0/n|, |x/N| \ll 1$  で成立する. ラセミック状態  $|x/M| \ll 1$  付近での確率分布は以下で与えられる.

$$P(x)dx = p(x_0)dx_0 \propto e^{-x_0^2/2n} \frac{dx_0}{dx} \sim e^{-Ax^2/2 + \mathcal{O}(x^4)} dx \quad (2.36)$$

ここで, 係数  $A$  は

$$A = \frac{n^3}{N^4} - \frac{6}{N^2} \quad (2.37)$$

である. 係数  $A$  が負になるとき, ラセミックな位置は不安定になるため, 確率分布はダブルピーク構造をとる. したがって, 臨界値  $N_c$  は  $A = 0$  から得られる.  $N \gg n \gg 1$  に対しては, 係数  $A$  は負となり

$$N > N_c = \sqrt{\frac{n^3}{6}} \sim \left( \frac{\kappa_2}{k_0} \right)^{-\frac{3}{4}} \quad (2.38)$$

である. 不等式 (2.38) が成立するときには, 確率分布がラセミックな位置  $x = 0$  で極小となるこの条件では確率分布はラセミックな位置以外の点で極大値をもつ. これは, その確率分布が対称な形状を有することから, ダブルピーク構造をとるはずである. 前述したように, 式 (2.38) で得られた, 臨界値  $N_c$  と反応係数比との関係を表す指数則は数値計算の結果とよく合致する (図 2.3).

以上の数学的な解析結果は物理的には以下のように解釈できる．二次触媒反応係数  $\kappa_2$  が小さいときには，初期段階では自発的反應が優位に進み，したがってその確率分布はガウス分布で近似できるようなシングルピークをラセミックな位置にもつ構造を保つ．しかし，キラルな生成物の総数  $n$  が  $n \sim \sqrt{k_0/\kappa_2}$  程度になると，二次触媒反應の寄与が次第に大きくなり，これにより，生成した鏡像異性体のうち量が多いほうがしだいに増加していく．また，鏡像異性体の総数が  $N$  のときには，係数  $A$  の第二項を無視すると，ラセミ位置の確率分布はガウス分布の幅  $N$  よりも大きい揺らぎ(約  $N^4/n^3$  程度)により，減少する．また，初期段階の異性体の差  $x_0$  以降の非線形関係はそのヤコビアンを変化させるため，非線形な変化をするステップが十分行われると ( $N \sim (\kappa_2/k_0)^{-3/4}$ )，その確率分布はダブルピーク構造へと移行する．

## 2-6 マスター方程式と最終状態

前節で扱った孤立系での最終確率分布は二次の自己触媒反應を考えると，初期条件がアキラルな場合にはダブルピーク構造が出現し，Soai らの実験結果 [41] とよく一致する．しかし，正反應のみを考えると，自発生成反應があるため，ホモキラルな状態にはならず，その最終状態には，両方の鏡像異性体が存在する．そこで，本章では最終状態が一意的になるようにリサイクル反應を加えた SH モデルについて考察することにする．

一般的に正反應のみの場合でも，その最終状態である平衡値ではいくらかの逆反應は存在するが，ここで与えたりサイクル反應は，外部からエネルギーを与えることにより，より高い化学ポテンシャルを持つ定常状態へ移動させるために，ある程度の大きさの反應係数をもつ逆反應を意味する [23]．

系は閉鎖系<sup>2</sup>であり，粒子数は再び式 (2.20) を満たす．ある時刻  $t$  で，状態  $(N_A, N_R, N_S)$  における確率を  $P(N_A, N_R, N_S, t)$  とする．また化学反應は確率論的に状態を変化させる．まず， $R$  が生成される過程を考える．このとき粒子状態  $(N_A, N_R, N_S)$  から  $(N_A - 1, N_R + 1, N_S)$  に変化する．直接的な自発生成反應は 2-2 節と同様に，遷移確率を用いて表現することができる．このときの線

<sup>2</sup>逆反應が無視できる程度の時間内孤立した系を閉鎖系と呼ぶことにする



形自己触媒反応は反応係数  $k_1$  で進行する．生成物質  $R$  が体積  $V$  の中に均質に分布していると，その率は濃度  $r = N_R/V$  に比例する．ここで， $N_R$  は  $R$  の粒子数である．それゆえに，遷移確率の増加量は  $k_1(N_R/V) \times N_A$  である．同じく，2次触媒における，粒子の確率は  $r^2 = (N_R/V)^2$  に比例し，遷移確率は  $k_2(N_R/V)^2 \times N_A$  で増加する．これにより，2次までの自己触媒反応で，生成物  $R$  を生成させる遷移確率は

$$\begin{aligned} W(N_A, N_R, N_S \rightarrow N_A - 1, N_R + 1, N_S) \\ &= (k_0 + k_1 N_R/V + k_2 N_R^2/V^2) N_A \\ &= (k_0 + \kappa_1 N_R + \kappa_2 N_R^2) N_A \end{aligned} \quad (2.39)$$

によって表記される．リサイクル反応に対する遷移確率は直接的な自発生成過程のみであるから，反応係数  $\lambda$  とすると，

$$W(N_A, N_R, N_S \rightarrow N_A + 1, N_R - 1, N_S) = \lambda N_R \quad (2.40)$$

である．生成物  $S$  にたいしても，反応係数がまったく等しいと仮定したために，遷移確率は  $N_R$  を  $N_S$  に置き換えることで定義される．これらの遷移確率から，確率の時間発展はマスター方程式を用いると，

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} P(N_A, N_R, N_S, t) &= \sum_{N'_R, N'_S} P(N'_A, N'_R, N'_S, t) W(N'_A, N'_R, N'_S \rightarrow N_A, N_R, N_S) \\ &\quad - \sum_{N'_R, N'_S} P(N_A, N_R, N_S, t) W(N_A, N_R, N_S \rightarrow N'_A, N'_R, N'_S) \end{aligned} \quad (2.41)$$

と書き表せる．また，鏡像異性体  $R$  の平均濃度

$$\langle r(t) \rangle = \langle N_R(t) \rangle / V = V^{-1} \sum_{N_R, N_S} N_R P(N_A, N_R, N_S, t) \quad (2.42)$$

を用いると，その時間微分は

$$\frac{d\langle r(t) \rangle}{dt} = \langle (k_0 + k_1 r + k_2 r^2) a \rangle - \lambda \langle r(t) \rangle. \quad (2.43)$$

と表記される．したがって，相関を無視して  $\langle ra \rangle = \langle r \rangle \langle a \rangle$  や  $\langle r^2 a \rangle = \langle r \rangle^2 \langle a \rangle$  とすると，再び反応速度式 (2.19) を得る．

式 (2.19) は正反応 (2.15), (2.16) 及び, (2.17) に加え, リサイクル反応 (2.18) が加わっているために, その最終状態は一意的に決まる [25, 54]. それゆえに, この最終状態を表す確率分布  $P_f$  が存在することが期待される. この  $P_f$  は数値計算により式 (2.41) から得ることもできるが, SH モデルの場合, 単純な閉鎖系によって構成されているために, 解析的に解くことが可能である. 計算する際には, 詳細釣り合い (detailed balance) の条件を用いる. 例えば, 最終状態では  $P_f(N_A + 1, N_R - 1, N_S)W(N_A + 1, N_R - 1, N_S \rightarrow N_A, N_R, N_S)$  で表現される状態  $(N_A + 1, N_R - 1, N_S)$  から  $(N_A, N_R, N_S)$  の生成の流れが, これと対応するリサイクル反応の流れ  $P_f(N_A, N_R, N_S)W(N_A, N_R, N_S \rightarrow N_A + 1, N_R - 1, N_S)$  ( $N_R \geq 1$ ) と釣り合っているであろう. これにより, 最終確率分布は

$$\begin{aligned} P_f(N_A, N_R, N_S) &= \frac{W(N_A + 1, N_R - 1, N_S \rightarrow N_A, N_R, N_S)}{W(N_A, N_R, N_S \rightarrow N_A + 1, N_R - 1, N_S)} P_f(N_A + 1, N_R - 1, N_S) \quad (2.44) \\ &= \frac{[k_0 + \kappa_1(N_R - 1) + \kappa_2(N_R - 1)^2](N_A + 1)}{\lambda N_R} P_f(N_A + 1, N_R - 1, N_S) \end{aligned}$$

のように表される. 考えている遷移確率は原料  $A$  と鏡像異性体の一方  $R$  のみであるので, 粒子数が変化するのは  $N_A, N_R$  のみである. 同様の操作を繰り返すことにより, 最終確率分布  $P_f(N_A, N_R, N_S)$  は  $N_R = 0$  の最終確率分布  $P_f(N_A + N_R, 0, N_S)$  を用いて,

$$P_f(N_A, N_R, N_S) = \frac{(N_A + N_R)!}{N_R! N_A!} \frac{\prod_{m=0}^{N_R-1} (k_0 + \kappa_1 m + \kappa_2 m^2)}{\lambda^{N_R}} P_f(N_A + N_R, 0, N_S) \quad (2.45)$$

と表すことができる.

$N_S = 0$  のときには, 式 (2.45) は  $P_f(N, 0, 0)$  を用いて  $P_f(N_A, N_R, 0)$  を決定することができる.  $N_S \geq 1$  に対しては, 上で行ったのと同様の方法を  $N_S$  に適

用して，原料のみが存在する最終確率  $P_f(N, 0, 0)$  により，

$$P_f(N_A, N_R, N_S) = \frac{N!}{N_R!N_S!N_A!} \frac{\prod_{m=0}^{N_R-1} (k_0 + \kappa_1 m + \kappa_2 m^2) \prod_{n=0}^{N_S-1} (k_0 + \kappa_1 n + \kappa_2 n^2)}{\lambda^{N_R+N_S}} P_f(N, 0, 0) \quad (2.46)$$

と書ける．ここで，粒子数保存  $N_A + N_R + N_S = N$  を用いた． $P_f(N_A, 0, N_S)$  は  $N_R$  と  $N_S$  を置き換えることで， $P_f(N_A, N_R, 0)$  と同じ形式を持つ．事実，確率分布は  $N_R$  と  $N_S$  に対して対称であり，

$$P_f(N_A, N_R, N_S) = P_f(N_A, N_S, N_R) \quad (2.47)$$

が成り立つ．これは化学反応(2.15)-(2.18)を反映したものである． $P_f(N, 0, 0)$  は規格化条件

$$\sum_{N_R=0}^N \sum_{N_S=0}^{N-N_R} P_f(N_A, N_R, N_S) = \sum_{N_R, N_S} P_f(N - N_R - N_S, N_R, N_S) = 1 \quad (2.48)$$

から決まる．

リサイクル反応(2.18)以外のすべての反応はアキラルな原料  $A$  を消費する．このように，リサイクル反応なしでは，反応は  $A$  が消費されつくした時点 ( $N_A = 0$ ) で停止する．したがって，その最終確率分布  $P_f$  は  $\lambda \rightarrow 0$  のとき， $N_A \neq 0$  の全ての状態に対し 0 となる．式(2.46)では分母にリサイクル反応係数  $\lambda$  がくるために，極限  $\lambda \rightarrow 0$  をとることができない，しかし， $P_f(N, 0, 0) \propto \lambda^N$  を仮定することで，最終確率分布を得ることができる．実際，式(2.46)で  $P_f(N, 0, 0) = \mathcal{N} \lambda^N$  とおくと，

$$P_f(N_A, N_R, N_S) = \mathcal{N} \frac{N!}{N_R!N_S!N_A!} \lambda^{N_A} f(k_0, \kappa_1, \kappa_2; N_R) f(k_0, \kappa_1, \kappa_2, N_S). \quad (2.49)$$

となる．ここで， $\mathcal{N}$  は規格化定数である．また，関数  $f$  は以下で定義される．

$$f(k_0, \kappa_1, \kappa_2; M) = \begin{cases} 1 & \text{for } M = 0 \\ \prod_{m=0}^{M-1} (k_0 + \kappa_1 m + \kappa_2 m^2) & \text{for } M \geq 1 \end{cases} \quad (2.50)$$

関数として明確に確率論的な反応係数  $k_0$  , 及び  $\kappa_1, \kappa_2$  への依存性を表記したのは, 後の便宜のためである. 規格化定数は一般には簡単な形で求めることはできない. しかし, 自発的反応は簡単な形でもとめることができ, また, 線形触媒の場合にはある程度の簡略化はできる (補遺 C 参照).

大きい系では, その確率は  $r$  及び  $s$  ,  $\mu = c - r - s$  を用いると,  $P_f = e^{-Vg(a,r,s)}$  として表記される. ここで, その実効 "ポテンシャル"  $g$  は

$$\begin{aligned} g(a, r, s) &= -V^{-1} \ln P_f(N_A, N_R, N_S) \\ &= -\text{const} + r \ln r + s \ln s + a \ln a - a \ln \lambda \\ &\quad - \int_0^r dx \ln(k_0 + k_1x + k_2x^2) - \int_0^s dy \ln(k_0 + k_1y + k_2y^2) \quad (2.51) \end{aligned}$$

と表現される.  $g$  を最小とする  $(a, r, s)$  が分布の最大値を与える. つまり, 最終的に実現される状態である. そこで, この定常条件  $\partial g / \partial r = \partial g / \partial s = 0$  は

$$(k_0 + k_1r + k_2r^2)a = \lambda r, \quad (k_0 + k_1s + k_2s^2)a = \lambda s \quad (2.52)$$

を与える. これは反応速度式 (2.19) における固定点を決定する式と同一のものである. ラセミックな解  $r = s$  は

$$(k_0 + k_1r + k_2r^2)(c - 2r) = \lambda r \quad (2.53)$$

を満たし, また, 正の  $k_2$  に対してキラルな解  $r \neq s$  は,

$$r = \frac{c}{2} \left( X_{\pm} \pm \sqrt{X_{\pm}^2 - 4 \frac{k_0}{k_2 c^2}} \right) = X_{\pm} - s \quad (2.54)$$

で与えられる. ここで,

$$X_{\pm} = \frac{k_2 c^2 - k_1 c \pm \sqrt{(k_2 c^2 + k_1 c)^2 - 4 k_2 c^2 \lambda}}{2 k_2 c^2} \quad (2.55)$$

である.

式 (2.52) で  $k_2 = 0$  とすると,

$$\begin{aligned} k_1(r - s)(k_1 a - \lambda) &= 0 \\ (2k_0 + k_1(r + s))a - \lambda(r + s) &= 0 \end{aligned} \quad (2.56)$$

であり,  $r \neq s$  のとき, 式 (2.56) の一式目から  $a = \lambda/k_1$  がでる. これを二式に代入すると  $2k_0\lambda/k_1 = 0$  になる. したがって, 2次触媒反応がないとキラルな状態は存在しない. ただし, その状態は得られた  $r$  と  $s$  の値が実, 且つ正の場合に限って存在しうる.

確率が固定点で極大であるか, あるいは極小, 鞍点であるかは2階微分によって区別できる.

$$\begin{aligned} g_{rr} &= \frac{\partial^2 g(r, s)}{\partial r^2} = \frac{1}{r} + \frac{1}{a} - \frac{k_1 + 2k_2r}{k_0 + k_1r + k_2r^2}, & g_{rs} &= \frac{\partial^2 g(r, s)}{\partial r \partial s} = \frac{1}{a}, \\ g_{ss} &= \frac{\partial^2 g(r, s)}{\partial s^2} = \frac{1}{s} + \frac{1}{a} - \frac{k_1 + 2k_2s}{k_0 + k_1s + k_2s^2} \end{aligned} \quad (2.57)$$

が得られる. 特に, ラセミックな固定点での鏡像異性体の濃度を  $r^* = s^*$  とすると, その周りでは, 対称性から  $g_{rr} = g_{ss}$  がいえる, また, 揺らぎ  $\delta r = r - r^*$  および  $\delta s = s - s^*$  の分布は近似的に

$$\begin{aligned} P_f(r, s) &\approx e^{-Vg(r, s)} \\ &= \exp\left[-V\left(\frac{1}{4}(g_{rr} + g_{rs})(\delta r + \delta s)^2 + \frac{1}{4}(g_{rr} - g_{rs})(\delta r - \delta s)^2\right)\right] \end{aligned} \quad (2.58)$$

で与えられる. それゆえに, この揺らぎはガウス分布の定義により [56],  $a^* = c - r^* - s^*$  を用いて,

$$\begin{aligned} \langle (\delta r + \delta s)^2 \rangle &= \frac{2}{V(g_{rr} + g_{rs})} = \frac{2a^*r^*(k_0 + k_1r^* + k_2r^{*2})}{V(k_0c + (c - a^*)k_1r^* + (c - 2a^*)k_2r^{*2})} \\ \langle (\delta r - \delta s)^2 \rangle &= \frac{2}{V(g_{rr} - g_{rs})} = \frac{2r^*(k_0 + k_1r^* + k_2r^{*2})}{V(k_0 - k_2r^{*2})} \end{aligned} \quad (2.59)$$

と計算できる. これらの公式 (2.59) は以下で行う最終確率分布の考察をするのに役立つ.

### 2-6-1 自発的な反応とリサイクル反応のみの場合

直接的な自発反応とリサイクル反応のみの場合 ( $k_0, \lambda > 0$  且つ  $k_1 = k_2 = 0$ ) においては, その最終確率分布は簡単に

$$P_f(N_A, N_R, N_S) = \frac{N!}{N_R!N_S!N_A!} \frac{k_0^{N_R+N_S} \lambda^{N_A}}{(2k_0 + \lambda)^N} \quad (2.60)$$

が得られる (補遺 A) . この確率分布は式 (2.53) から得られたラセミックな固定点にピークを持ち , それは以下のように計算される .

$$r^* = s^* = \frac{k_0}{2k_0 + \lambda} c, \quad a^* = c - r^* - s^* = \frac{\lambda}{2k_0 + \lambda} c. \quad (2.61)$$

その確率分布はこのピークの周辺にガウス型の分布をもつ . そこで , 十分全粒子数が大きい場合に式 (2.60) は

$$P_f(N_A, N_R, N_S) \approx \exp \left[ -V \left( \frac{(2k_0 + \lambda)^2}{4k_0 \lambda c} (\delta r + \delta s)^2 + \frac{(2k_0 + \lambda)}{4k_0 c} (\delta r - \delta s)^2 \right) \right]. \quad (2.62)$$

と近似できる . 揺らぎ  $\delta r + \delta s$  と  $\delta r - \delta s$  は性質が異なる . 極限  $\lambda \rightarrow 0$  でキララル対称性の破れが発生する方向  $r = -s$  の揺らぎは

$$\langle (\delta r - \delta s)^2 \rangle = \frac{2k_0}{2k_0 + \lambda} \frac{c}{V} \quad (2.63)$$

となり , 有限に留まるが , キラル対称性の破れが発生する方向と垂直な  $r = s$  の揺らぎは

$$\langle (\delta r - \delta s)^2 \rangle = 0 \quad (2.64)$$

となるため消える . 生成物と釣り合いを保つ逆反応に相当するものが存在しないため , リサイクル反応の無い場合 ( $\lambda = 0$ ) には , 詳細釣り合いにより解を得ることはできない . しかし , 極限  $\lambda \rightarrow 0$  での最終状態  $P_f$  を考えると , この形式との関連性を吟味することは価値がある . 全ての原料分子はキララルな生成物に変わるので ,  $N_A = 0$  を満たすように ,  $P_f(N_A > 0, N_R, N_S) = 0$  となるはずである . したがって , この場合の最終状態は固定線  $r + s = c$  , あるいは ,  $N_R + N_S = N$  上に分布する . 極限において確率 (2.60) は固定線上にそって二項分布

$$P_f(0, N_R, N - N_R) = \frac{N!}{N_R!(N - N_R)!} \left( \frac{1}{2} \right)^N \quad (2.65)$$

をとる . この結果は初期状態として , キラル分子の存在しない完全なアキララルな状態  $(N, 0, 0)$  を仮定した場合に , リサイクル反応のない場合に解析された , Lente による解に一致する [26, 45] . また , 2-5 節で得られた式にも一致する .

### 2-6-2 線形自己触媒

線形の自己触媒を加えても、その最終状態は質的に変わるわけではない。 $k_2 = 0$  の場合には、その確率分布は式 (2.53) から得られたラセミックな固定点にピーク

$$r^* = s^* = c \frac{\sqrt{(2k_0 - k_1c + \lambda)^2 + 8k_0k_1c} - (2k_0 - k_1c + \lambda)}{4k_1c}. \quad (2.66)$$

を持つ。この点は反応速度式 (2.19) の固定点に一致する。式 (2.59) によって与えられる固定点周りの揺らぎは  $k_2 = 0$  である限り、非負である。したがって、線形触媒のときには、ガウス分布による近似式 (2.58) は正しい。実際、式 (2.59) において、 $k_2 = 0$  とすると、常に正であり、ラセミックな固定点は常に安定である。

図 2.4 は様々なパラメータを選んだときの最終確率分布である。図 2.4(a) は自発的反応係数に比べて線形自己触媒反応が小さい場合  $k_0 > \kappa_1$  の確率分布である。その構造は自発的反応のみの場合に比べて広い状態にわたり分布しているが、ラセミックな固定点にピークをもち、ガウス分布型である。線形自己触媒反応の反応係数を大きくしていき、 $k_0 = \kappa_1$  のときに描く構造は図 2.4(b) である。この条件のとき、最終確率分布 (2.49) は

$$P_f(N_A, N_R, N_S) = \mathcal{N} \frac{N!}{N_A!} \lambda^{N_A} k_0^{N-N_A} \quad (2.67)$$

のように、鏡像異性体粒子  $N_R, N_S$  に依存しない形になり、そのピーク位置は  $N_A = \lambda/k_0$  であり、この値をもつ状態  $(N_R, N_S)$  は全て同じ  $P_f$  をもつ。自己触媒反応の反応係数が自発的反応に比べて大きくなると、図 2.4(c) のようにホモキラルな状態付近に鋭いピークが現れる。このことは、線形触媒のほうが自発的反応よりも発生率が高いことに起因している。自己触媒反応は生成粒子が多いほど反応するのに有利であるため、ラセミックな位置付近では異性体の双方が生成する反応が活発におこり、したがって不安定になる。それに比べると、ホモキラルな位置では片方のみが優位に反応するために、ラセミックな位置に比べると安定である。

もし、リサイクル反応がなければ ( $\lambda = 0$ )、固定点は  $r^* = s^* = c/2$  且つ  $a^* = 0$  である。したがって、揺らぎ  $\langle (\delta r + \delta s)^2 \rangle$  は消滅し、揺らぎは対角線  $r + s = c$

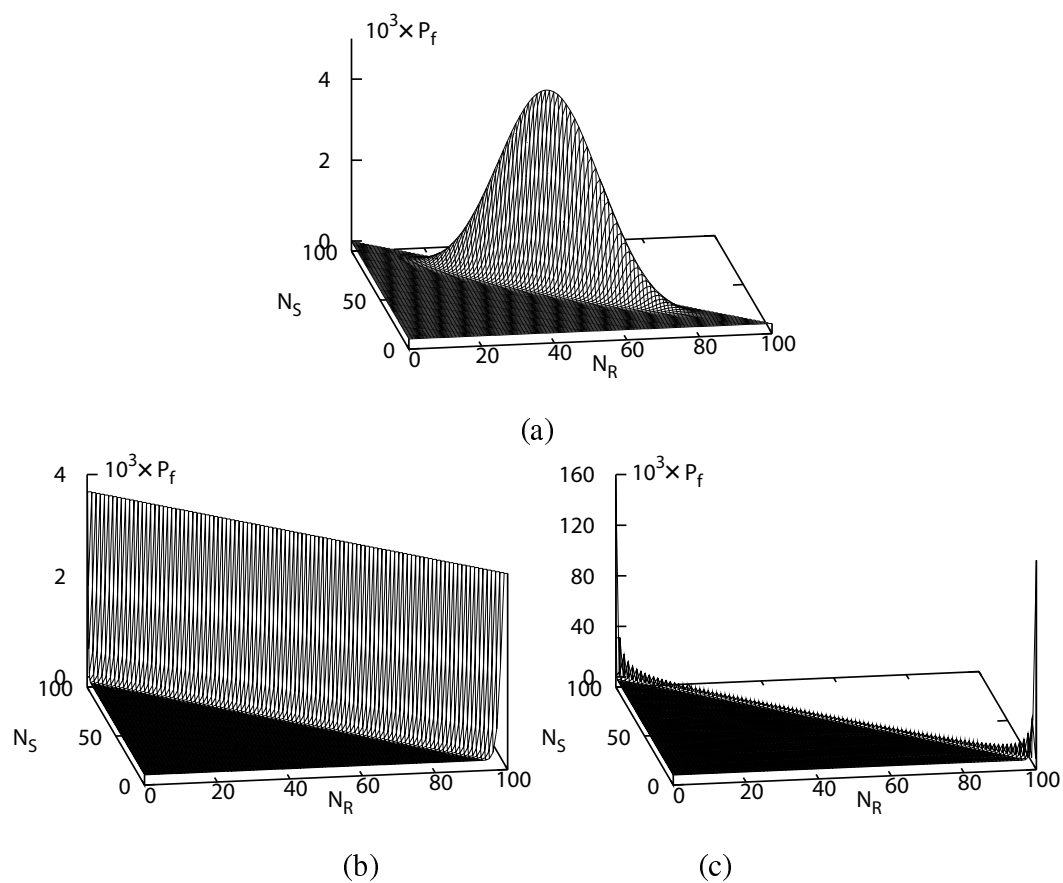


図 2.4: 様々なパラメータのときの最終確率分布 . (a)  $k_0 > \kappa_1$  のとき . パラメータ  $k_0 = 1$   $\kappa_1 = 0.1$  ラセミックな位置でシングルピークをもつ . (b)  $k_0 = \kappa_1$  のとき . パラメータ  $k_0 = 1$   $\kappa_1 = 1$  .  $N_A = \lambda/k_0$  の点で一定値を持つ . (c)  $k_0 < \kappa_1$  のとき , パラメータ  $k_0 = 1$   $\kappa_1 = 10$  . ホモキラルな状態付近に鋭いダブルピークを持つ . ■



上にそって存在する．また，この場合には，揺らぎ  $\langle(\delta r)^2\rangle = \langle(\delta s)^2\rangle$  は  $k_0 > 0$  である限り，有限である．一方，自発的な生成が無い場合 ( $k_0 = 0$ ) のときのみ揺動は発散するが，これは分布が  $r + s = c$  に沿って，平らであることに対応している．

事実， $\lambda \rightarrow 0$  に対して，式(2.49)から，その最終状態は固定点  $N_A = 0$ ，いかえれば， $N_R + N_S = N$  に沿ってのみ非零であるという結論が導かれる．この状態は相空間  $N_R - N_S$  において，以下のように表記できる．

$$P_f(0, N_R, N - N_R) = \mathcal{N} \frac{N!}{N_R!(N - N_R)!} f(k_0, \kappa_1, 0; N_R) f(k_0, \kappa_1, 0; N - N_R) \quad (2.68)$$

この結果は再び，完全なアキラルな状態  $(N, 0, 0)$  を初期条件として時間発展させた Lente による結果と一致し [26, 45]，また，2-5 で得られた式(2.26)と同じものである．

図 2.5 は様々な  $\kappa_1$  に対する最終状態の確率分布を描いたものである．自発生成反応係数  $k_0$  が線形自己触媒反応の反応係数  $\kappa_1 = k_1/V$  と同程度の大きさの場合，すなわち  $k_0 = \kappa_1$  では， $f(k_0, k_0, 0; M) = k_0^M M!$  かつ， $f(2k_0, k_0, 0; N) = k_0^N (N+1)!$  であり，このときの最終確率分布は  $P_f(0, N_R, N - N_R) = 1/(N+1)$  のように，定数となる．さらに  $k_0 < \kappa_1$  の場合には， $P_f$  は  $N_R = 0$  と  $N_S = 0$  に高さ  $P_f \cong 1/2$  のダブルピークをもつ．他の状態に対してはほとんど 0 に近い値をとる．この  $N_R = 0$  と  $N_S = 0$  にできるピークが発生する過程は次のように考えることが可能である．はじめに自発的な反応によって生成した鏡像異性体は，もう一方の異性体が自発的な反応によって発生する前に，全てのアキラルな原料を線形自己触媒反応により，自身と同じ異性体へと変化させる；前者の自発的な反応は 2-5 節により，おおよそ  $\sum_{i=1}^{N-1} 1/\kappa_1 i(N-i) \sim 2 \ln N / \kappa_1 N$  内の時間に発生することが要求されるのに対し，後者の線形触媒反応は  $1/k_0 N$  内の時間に発生すればよい．それゆえに，対数補正を無視すると，自発生成反応係数  $k_0$  が  $\kappa_1$  より小さいときには，再び自発的な反応により異性体が発生する確率はない．

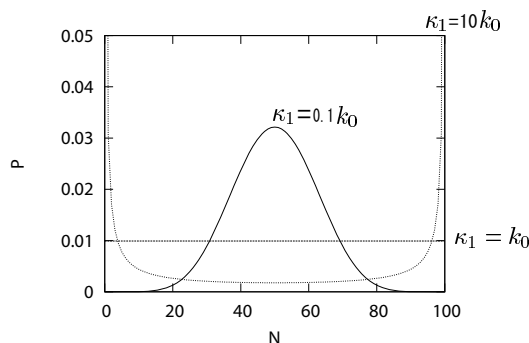


図 2.5: リサイクル反応のない場合の様々なパラメータのときの最終確率分布 ..  
 パラメータ  $N = 100$ .  $\kappa_1 = 0.1k_0$  および,  $k_0 = \kappa_1$ ,  $\kappa_1 = 10k_0$ . ■

### 2-6-3 二次触媒反応

$k_2 > 0$  のときには、最大で 3 つのラセミックな固定点がある [25].  $r^* > \sqrt{k_0/k_2}$  では、式 (2.59) によって与えられる揺らぎ  $\langle(\delta r - \delta s)^2\rangle$  が負になるため、固定点は不安定である。確率分布はそこでは最大値をとらず、鞍点か最小値をとる。一方、式 (2.54) で表記されるように、 $X_{\pm}^2 \geq 4k_0/k_2c^2$  のときには、新しく発生するキラルな固定点が  $r = s = \sqrt{k_0/k_2}$  から分岐する。この場合には、反応速度係数により、最大で 4 つのキラルな固定点がある。 $k_1 = 0$  に対しては、2 次の反応速度係数の臨界値  $k_{2c}$  は式 (2.58) で、 $(\delta r - \delta s)$  が不安定になる点

$$g_{rr} - g_{rs} = 0 \quad (2.69)$$

から、

$$k_{2c}c^2 = 4k_0 \left(1 + \frac{\lambda}{4k_0}\right)^2 \quad (2.70)$$

と計算できる。 $k_2$  が  $k_{2c}$  より大きいときには、ラセミックな固定点が不安定になる、また、この値に対応して最終確率分布  $P_f$  はキラルな状態にダブルピークをもつ。

図 2.6 は式 (2.49) による最終確率分布を描いたものである。図 2.6(a) では、臨界値よりも非線形触媒の反応係数が小さいときである。ラセミックな固定点にシングルピークが発生する。この構造は線形触媒の場合に比べるとピークが鋭く鮮明である。これは、揺らぎ  $\langle(\delta r + \delta s)^2\rangle$  と  $\langle(\delta r - \delta s)^2\rangle$  が線形触媒のときに

比べて小さくなるからである．一方，図 2.6(b) は臨界値  $k_{2c}$  のときの分布である．このとき，ホモキラ化方向の分布の形状は  $g_{rr} - g_{rs} = 0$  より，固定点付近で確率は一定値をとり，ホモキラに垂直な方向に対しては揺らぎが正であるため，シングルピークを描く．図 2.6(c) では，臨界値より大きい場合の確率分布である．ラセミックな固定点は不安定になるため，谷になり，キラ対称性の破れている状態にダブルピークをもつ．さらに非線形触媒の反応係数が大きくなると，線形触媒において  $\kappa_1 > k_0$  のときのようにホモキラな位置に鋭いダブルピークをもつ構造になる．

$\lambda \rightarrow 0$  のとき，その最終確率分布は  $N_A > 0$  に対しては消える． $N_A = 0$  の線上では，その分布は式 (2.49) で与えられるが，今までのところ規格化定数  $\mathcal{N}$  を解析的な表現で得るまでには至っていない． $k_1 = \lambda = 0$  のときには， $P_f$  は式 (2.54) で得られたキラな解を

$$r_{\pm} = c \frac{1 \pm \sqrt{1 - 4k_0/k_2c^2}}{2} = s_{\pm} \quad (2.71)$$

とおくと ( $r + s = c$  を用いた)，キラな固定点 ( $r_+, s_- = c - r_+$ ) 及び，( $r_-, s_+ = c - r_-$ ) にピークを持つ．またその鏡像体過剰率は

$$\phi = \frac{r_{\pm} - s_{\mp}}{r_{\pm} + s_{\mp}} = \pm \sqrt{1 - \frac{4k_0}{k_2c^2}} \quad (2.72)$$

である．

## 2-7 数値計算によるマスター方程式の時間発展

ここでは，前節で得られた最終確率分布を数値計算によって確認するためと，最終状態に達するまでの時間を調べるために，確率分布の時間発展について議論することにする．4 次のオーダーまでの Runge-kutta 法を用いて，数値的に式 (2.41) を時間発展させた [55]．このとき，全粒子数を  $N = 100$  とする．

### 2-7-1 自発的反応

自発反応  $k_0$  と有限のリサイクル反応  $\lambda = k_0$  をもつ場合 ( $k_1 = k_2 = 0$ ) に，確率分布の時間発展は図 2.7(a) で描かれる．図はいくつかの時間に対する等高線

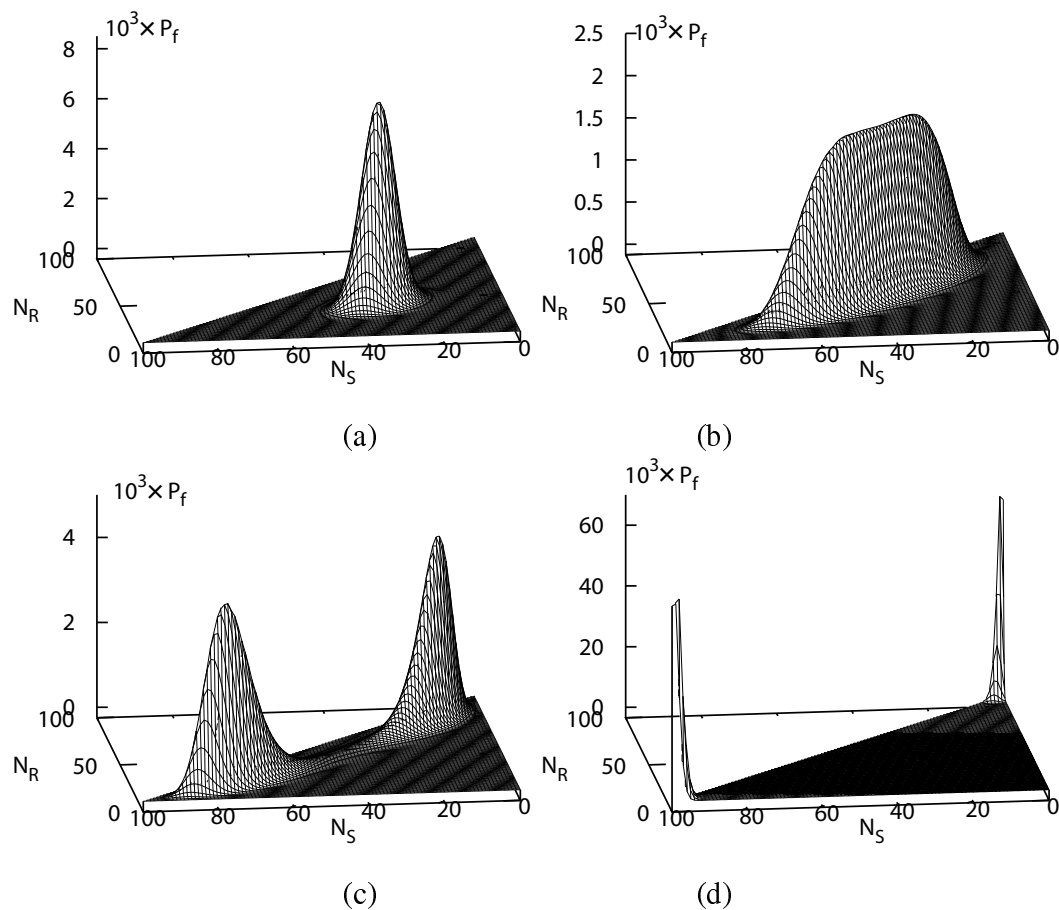


図 2.6: 非線形触媒による最終確率分布 (a)  $k_2 < k_{2c}$  のとき, ラセミックな固定点にシングルピークをもつ. パラメータ  $\kappa_2 = 1.0 \times 10^{-5} k_0$ . (b)  $k_2 = k_{2c}$  のとき, ラセミックな位置付近にピークをもつ台形方の構造をとる. パラメータ  $\kappa_2 = 6.25 \times 10^4 k_0$ . (c)  $k_2 > k_{2c}$  のとき, 臨界値  $k_{2c}$  を超えると, ラセミックな位置での固定点は不安定になり, キラルな状態にダブルピーク構造をもつ. (d)  $k_2 \gg k_{2c}$  のとき, 非線形触媒の反応係数が自発的反應よりも十分大きくなるとダブルピーク構造はホモキラルな位置に現れる. 他のパラメータ  $\kappa_1 = 0$ .

■

をプロットしたものである．アキラルな状態  $(N_A, N_R, N_S) = (100, 0, 0)$  と，キラルな状態  $(N_A, N_R, N_S) = (80, 20, 0)$  から始まった2つ場合に対してプロットした．確率分布はピークをひとつのみに保ったまま一意的な最終状態へ移行する．図 2.7 (b) で描かれる最終確率分布は式 (2.60) によって与えられる結果と一致する．ピーク位置の時間発展は反応速度式によって得られる軌跡を描く．この軌跡は図 2.7(a) において実線で示す．このピーク位置は  $k_0 = \lambda$  のとき，ラセミックな固定点  $N_R^* = N_S^* = N/3$  に接近する．キラルな位置から出発した場合に，状態がラセミックな位置へと指数関数的に接近する．自発的反応の場合には二粒子間の相関を考える必要がないため，その平均値は反応速度式 (2.19) と完全に一致する (解法については補遺 A を参照)．鏡像異性体の差の式として，

$$\langle N_R \rangle_t - \langle N_S \rangle_t = (\langle N_R \rangle_{t=0} - \langle N_S \rangle_{t=0}) e^{-\lambda t} \quad (2.73)$$

が得られる．したがって，ラセミックな位置への緩和時間はリサイクル反応係数  $\lambda$  のみに依存する．またリサイクル反応のない場合には  $\lambda = 0$  であり，その差は変化しない．式 (2.73) が自発生成反応係数  $k_0$  によらないのは，自発生成反応係数にかかる係数が  $a = c - r - s$  であることに起因している．原料  $A$  を一定割合で異性体  $R, S$  に変化させるだけであるため，差  $r - s$  を変化させることはない．

リサイクル反応がない場合 ( $\lambda = 0$ ) には，アキラルな原料は全て消費され，その最終状態は  $N_A = 0$ ，換言すれば， $N_R + N_S = N = 100$  の直線上に分布する．このとき，2-4 で示したように，分布は初期条件に依存する (図 2.7(c))．その初期状態がキラル分子の存在しない完全なアキラルな状態  $N_R(0) = N_S(0) = 0$  のときには，時間発展の間中，ラセミックな値  $N_R = N_S$  を保っている．キラルな状態が初期条件の場合には，キラル性は保たれているが，鏡像体過剰率は減少する．式 (2.65) により得られる最終確率分布は図 2.7(d) において，ラセミックな最終状態をもつ分布に対してのみ正しい．この図で非対称な最終状態は 2-5-1 節で与えた式 (2.27) と一致する．

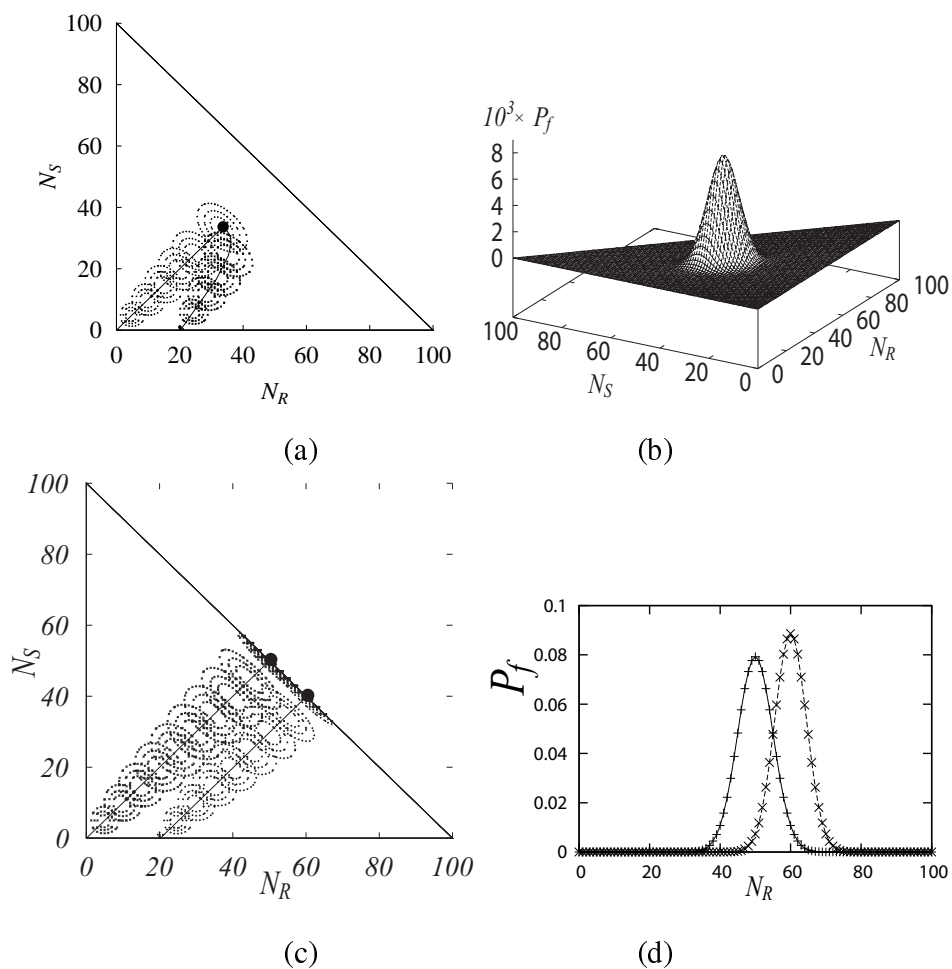


図 2.7: 自発的な反応のみの場合のマスター方程式 (2.41) による時間発展 . (a) ( $\lambda = k_0$ ) のときの等高線による時間発展 . (c) リサイクル反応のない場合の等高線による時間発展 . (b) , (d) はリサイクル反応のある場合とない場合それぞれについての最終状態の確率分布 . その他のパラメータは  $k_1 = k_2 = 0$  かつ  $N = 100$ . ■

### 2-7-2 線形自己触媒

次に、線形の自己触媒の場合について、パラメータを  $\kappa_1 = 0.1k_0$ 、リサイクル反応を  $\lambda = k_0$  として考察する。図 2.8(a) で示されるように、確率分布はラセミックな状態にある一意的な分布へと集まる。初期にキラルな状態の場合 (図 2.8(a) では、 $N_R(0) = 20, N_S = 0$ )、でもその時間発展は、最終的にはラセミックな固定点へと移動する。その最終確率分布は図 2.8(b) で描かれ、これは式 (2.49) で与えられるものである。図は自発的な反応係数に比べて触媒反応の反応係数が小さい場合の構造であり、自発的反応と比べると、その分布の構造は幅広い状態に渡っているが、ピークはひとつのみであり、しかもラセミックな位置にある。したがって、この分布状態ではキラル対称性の破れは発現していないことがわかる。また、図 2.8(a) による時間発展からわかるように、その等高線図の軌跡は直線的に進み、鏡像異性体の総数が  $N_R(t) + N_S(t) = (r^* + s^*)V$  を満たす点でラセミックな位置へと移動する。これは自発的反応の場合 (図 2.7(a)) が徐々にラセミックな位置へ移行するのと対照的である。時間発展の軌跡は反応速度式によるものとほぼ一致し [44]、 $N_R(t) + N_S(t) = (r^* + s^*)V$  をみたす点に達するまでは直線的である。

リサイクル反応がないと、その最終確率分布は初期条件に依存する (図 2.8(c))。アキラルな状態  $N_R = N_S = 0$  が初期状態のときには、その最終確率分布は詳細釣り合いの条件によって得られた式 (2.68) によって表記される (図 2.8(d))。この図で、非対称な確率分布は初期条件が  $N_R = 20, N_S = 0$  のときの最終確率分布である。この状態は 2-5-1 節で与えた式 (2.27) に一致する。

### 2-7-3 二次触媒反応

二次触媒反応がある場合には、その確率分布は前の 2 つの反応とは異なる振る舞いをする。リサイクル反応がある場合にも、以下で示すように確率分布は初期分布に依存する。もし、初期分布が完全なアキラルな原料 ( $N_R = N_S = 0$ ) のみの状態からはじまるならば、その確率分布は対称な構造をもつが、初期に現れるシングルピークの状態は不安定な固定点のまわりで分岐し、ゆっくりとダブルピーク構造に発展する。その等高線図は図 2.9(a) のようになる。この

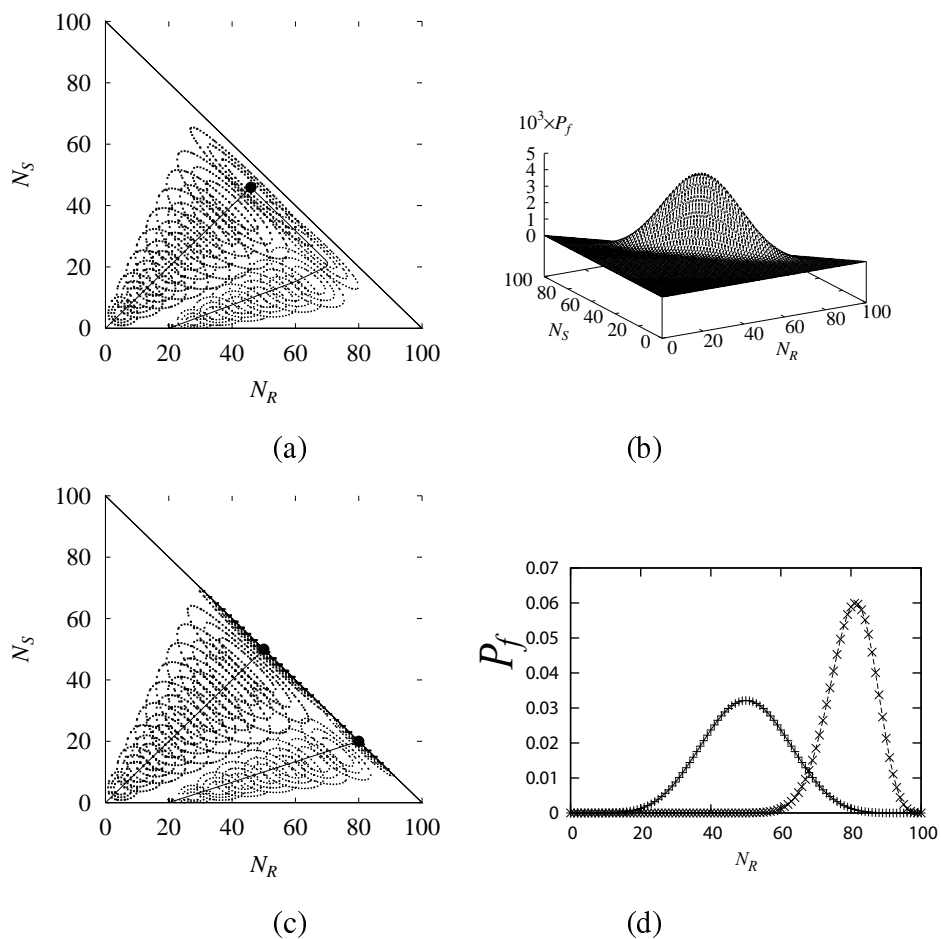


図 2.8: 線形触媒反応の場合のマスター方程式 (2.41) による時間発展 ( $\kappa_1 = 10^{-1}k_0$ ) . (a) ( $\lambda = k_0$ ) のときの等高線による時間発展 . (c) リサイクル反応のない場合の等高線による時間発展 . (b) , (d) はリサイクル反応のある場合とない場合それぞれについての最終状態の確率分布 . その他のパラメータは  $k_2 = 0$  かつ  $N = 100$ . ■

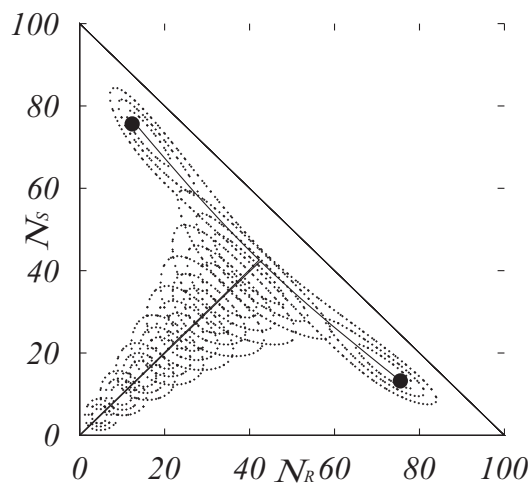


図 2.9 のパラメータは  $\kappa_2 = 10^{-3}k_0$  , および ,  $\kappa_1 = 0$  ,  $k_0 = \lambda$  である . このときの最終確率分布は図 2.9(b) でしめされるようなダブルピーク構造をとり , 式 (2.49) によって表記される . 系がキラルな状態から始まるときには , 図 2.9(c) で描かれるようにその確率分布は非対称な位置にシングルピークをつくる . その分布の構造は図 2.9(d) で表される . ピークの位置は図 2.9(a) におけるダブルピークのうちの片方に相当する . この確率分布は 2-8-3 で示すように , 十分長い時間があれば , もう一方のピークの方へ移動するが ,  $6/\lambda$  オーダーの時間では , 数値的な手法ではもう一方のピークへ移動することはない .

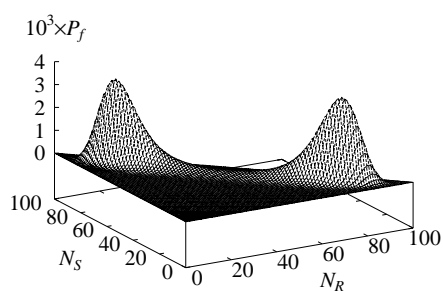
リサイクル反応のない場合 ( $\lambda = 0$ ) には , 系の時間発展は , 原料物質  $A$  が全て消費されるときに  $N_R + N_S = N$  上に留まる (図 2.10(a)) . このことは前に考察した 2 つの反応と同じであるが , アキラルな状態から始まった場合にその最終状態は , 式 (2.49) における  $\lambda \rightarrow 0$  の極限とはまったく異なる (図 2.10(b)) . これは  $\lambda = 0$  では , 生成反応とリサイクル反応の間での詳細釣り合いを仮定することはできないためである . この最終状態の考察については既に 2-5 節で行った .

#### 時間発展と鏡像体過剰率

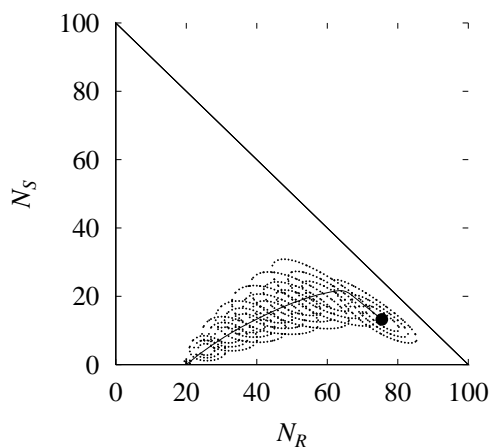
リサイクル反応がある場合に , 非線形触媒は上述したように , 一意的な最終状態へ移行する . その最終状態はキラル対称性の破れた分布構造をもつ . それ具体的にどのような値かを鏡像体過剰率 (2.13) を用いて検討する . その最終状態は式 (2.49) から数値計算により求めると , パラメータが  $\kappa_2 = 10^3k_0$  ,  $\kappa_1 = 0$  ,  $\lambda = k_0$  ,  $N = 100$  のときには  $|\phi| \approx 0.67$  である . 図 2.11 は鏡像体過剰率の時間発展を描いたものである . 図 2.11(a) は初期に鏡像異性体のない完全なアキラルな状態を選んだもの (実線) と , キラルな状態  $(N_R, N_S) = (20, 0)$  から出発したもの (破線) を示した . アキラルな初期状態を持つ場合に鏡像体過剰率が初期段階で大きな値をもつのは , 確率分布のピークが端の状態  $N_R = 0$  及び ,  $N_S = 0$  に近いからである . それに対してキラルな状態が初期状態の場合に初期値が大きいのは , ホモキラルな初期条件を選んだからである . 図 2.11(b) は鏡像体過剰率の飽和値への漸近を対数プロットにより示したものである . 図における実線はアキラルな初期条件 , 破線はキラルな初期条件を示している . 図



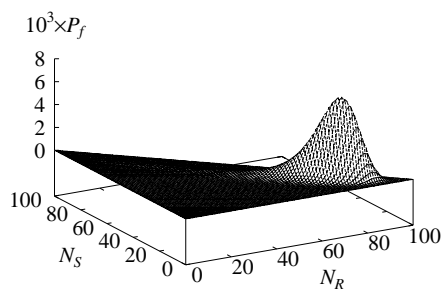
(a)



(b)



(c)



(d)

図 2.9: 非線形触媒の場合の時間発展 ( $\kappa_2 = 10^{-3}k_0$ ) . (a)(b)(c)(d) リサイクル反応のある場合の等高線による時間発展 ( $\lambda = k_0$ ) と最終確率分布. (a)(b) 初期条件がアキラルな原料のとき . (c)(d) 初期条件がキラルなとき ( $N_R = 20, N_S = 0$ ). (b)(d) 最終確率分布. ■

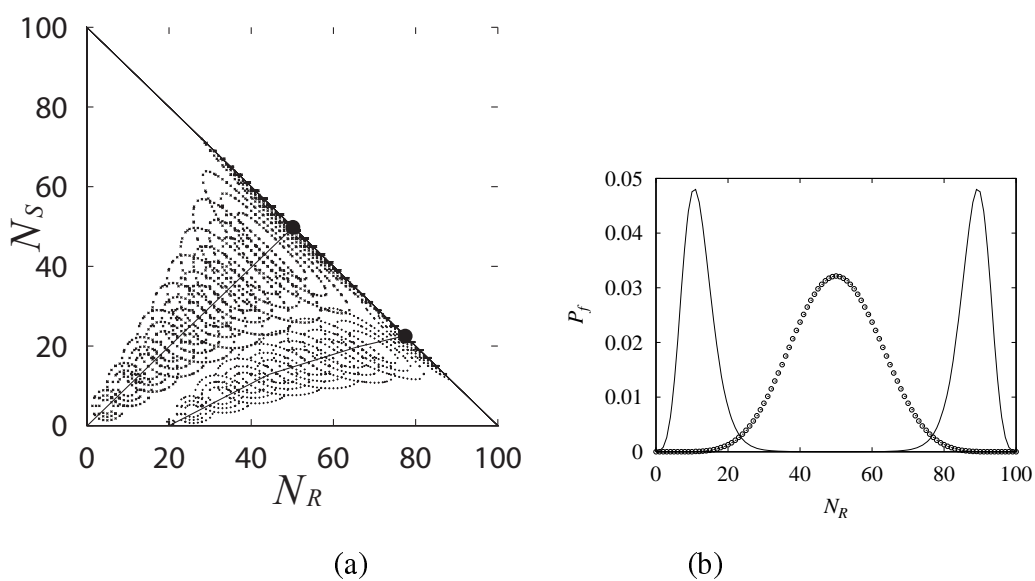


図 2.10: リサイクル反応のない場合 ( $\lambda = 0$ ) . 非線形触媒の場合の時間発展 ( $\kappa_2 = 10^{-3}k_0$ ) . (a) 等高線による時間発展 . (b) 初期がアキラルな場合の最終確率分布 , 丸模様によって表記される分布は数値計算によるもの . 一方 , 実線で表現される分布は詳細釣り合いの条件から導出された式 (2.49) から計算される結果 . 他のパラメータは  $k_1 = 0$  および  $N = 100$  である . ■

の時間範囲では直線的な振る舞いをしており，それゆえに指数関数  $\exp(-\alpha k_0 t)$  により近似することができる．アキラルな初期条件を持つ場合には，その飽和値へ達するまでの緩和時間は  $|\phi| \approx 0.67 - 0.51 \exp(-0.22 k_0 t)$  であり，キラルな初期条件の場合には， $|\phi| \approx 0.67 - 0.21 \exp(-0.27 k_0 t)$  により近似できる．ここで，0.67 は最終確率分布 (2.49) から求めたものである．後ほど固有値解析によりこの緩和時間  $1/\tau$  が第三固有値に近い値をもつことを示す．

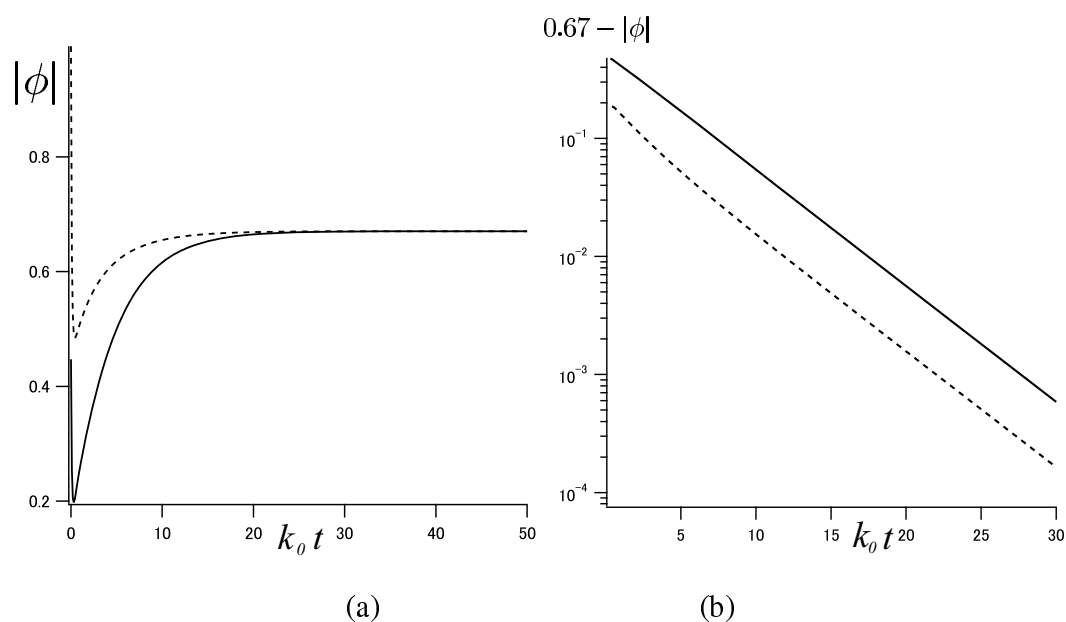


図 2.11: 鏡像体過剰率の時間発展．(a) 実線はアキラルな初期条件  $P(N, 0, 0) = 1$  から，破線はキラルな初期条件  $P(80, 20, 0) = 1$  から時間発展させた．パラメータは  $\kappa_2 = 10^3 k_0$ ,  $\kappa_1 = 0$ ,  $\lambda = k_0$ ,  $N = 100$  である．(b) 時間範囲  $0.3 \leq k_0 t \leq 30$  における，対数プロットによる鏡像体過剰率の飽和値への漸近．実線はアキラルな初期状態，破線はキラルな初期条件のもの．■

## 2-8 固有値解析によるマスター方程式の解析

ここでは，マスター方程式の零固有値の縮退度と縮退する固有関数により，非線形触媒の対称性の破れについて考察する．

マスター方程式 (2.41) は確率分布に対する線形微分方程式であり，時間発展

行列  $\mathbf{M}$  を用いると,

$$\frac{dP(N_A, N_R, N_S, t)}{dt} = \sum_{N'_A, N'_R, N'_S} (N_A, N_R, N_S | \mathbf{M} | N'_A, N'_R, N'_S) P(N'_A, N'_R, N'_S, t), \quad (2.74)$$

と表現できる．ここで，行列  $\mathbf{M}$  は式 (2.39), (2.40) によって定義された遷移確率  $W$  と以下のように関係づけられる．

$$(N_A, N_R, N_S | \mathbf{M} | N'_A, N'_R, N'_S) = \begin{cases} W(N'_A, N'_R, N'_S \rightarrow N_A, N_R, N_S), & (N'_A, N'_R, N'_S) \neq (N_A, N_R, N_S) \\ - \sum_{N_{A1}, N_{R1}, N_{S1}} W(N_A, N_R, N_S \rightarrow N_{A1}, N_{R1}, N_{S1}), & (N'_A, N'_R, N'_S) = (N_A, N_R, N_S) \end{cases}$$

この行列要素で 0 と異なるのは,

$$\begin{aligned} (N'_A, N'_R, N'_S) &= (N_A \pm 1, N_R \mp 1, N_S) && \text{(複号同順)}, \\ (N'_A, N'_R, N'_S) &= (N_A \pm 1, N_R, N_S \mp 1) && \text{(複号同順)}, \\ (N'_A, N'_R, N'_S) &= (N_A, N_R, N_S) && \end{aligned} \quad (2.75)$$

のときである．行列  $\mathbf{M}$  の固有関数  $\Psi_i$  と固有値  $\Lambda_i$  は

$$\mathbf{M}\Psi_i = \Lambda_i\Psi_i \quad (2.76)$$

で定義される．固有値の和は行列の次元に等しい．いま，行列の次元は  $N_A + N_R + N_S = N$  を満たす全ての組み合わせであるから，行列 (2.75) の固有値の個数は

$$\binom{N+2}{2} = \frac{(N+2)!}{N!2!} = \frac{(N+2)(N+1)}{2} \quad (2.77)$$

である．確率分布の時間発展は級数により，以下のように表現できる．

$$P(N_A, N_R, N_S; t) = \sum_{i=1}^{\infty} a_i e^{\Lambda_i t} \Psi_i \quad (2.78)$$

確率分布は保存則  $\sum_{N_A, N_R, N_S} P = 1$  を満たすため， $(N+1)(N+2)/2$  個ある全ての固有値は非正でなければならない．

そこで固有値の番号付けを以下のようにする．

$$\Lambda_1 = 0 \geq \Lambda_2 \geq \cdots \Lambda_i \geq \Lambda_{i+1} \geq \cdots \geq \Lambda_{\frac{(N+1)(N+2)}{2}-1}. \quad (2.79)$$

平衡近傍に定常状態が存在するときには，その最終確率分布  $P_f$  は固有値  $\Lambda_1 = 0$  の固有関数  $\Psi_1$  と一致する．以下では再び，三つの場合に関して議論する．

### 2-8-1 自発的反応

この場合には，その固有値は解析的に計算することが可能である．まず，行列  $M$  を，新たな行列  $A, A^*, R, R^*, S, S^*$  を導入することで簡略化する<sup>3</sup>．それらの行列要素は

$$\begin{aligned} (N_A - 1, N_R, N_S | \mathbf{A} | N_A, N_R, N_S) &= N_A, & (N_A + 1, N_R, N_S | \mathbf{A}^* | N_A, N_R, N_S) &= 1 \\ (N_A, N_R - 1, N_S | \mathbf{R} | N_A, N_R, N_S) &= N_R, & (N_A, N_R + 1, N_S | \mathbf{R}^* | N_A, N_R, N_S) &= 1 \end{aligned} \quad (2.80)$$

$$(N_A - 1, N_R, N_S - 1 | \mathbf{S} | N_A, N_R, N_S) = N_S, \quad (N_A, N_R, N_S + 1 | \mathbf{S}^* | N_A, N_R, N_S) = 1$$

であり，これ以外の行列要素は零である．これらの行列は交換関係は

$$[\mathbf{A}, \mathbf{A}^*] = [\mathbf{R}, \mathbf{R}^*] = [\mathbf{S}, \mathbf{S}^*] = 1 \quad (2.81)$$

を満たす．これ以外の組み合わせでは，交換関係は零である．粒子の状態  $(0, 0, 0)$  を真空状態  $|0, 0, 0\rangle$  とみなすと，たとえば行列  $A^*$  に関しては， $(A^*)^{N_A} |0, 0, 0\rangle = |N_A, 0, 0\rangle$  を得る．したがって，行列  $A^*$  は分子  $A$  の粒子数に対して，生成演算子の役目を担っているとみなすことができる．同様の関係が他の行列についても成り立つ．また，三つの双一次形式  $A^*A, R^*R, S^*S$  は数演算子として機能する．これらの行列を用いると，行列  $M$  は以下のように双一次形式によって表現できる．

$$M = (\mathbf{R}^* - \mathbf{A}^*)(k_0 \mathbf{A} - \lambda \mathbf{R}) + (\mathbf{S}^* - \mathbf{A}^*)(k_0 \mathbf{A} - \lambda \mathbf{S}). \quad (2.82)$$

<sup>3</sup>ここで，記号  $*$  は複素共役を意味するものではない．量子論的手法で用いる生成演算子で使われている規則に従った．

ここで，以下で定義されるような新しい行列を考える．

$$\begin{aligned} C_0 &= \mathbf{A} + \mathbf{R} + \mathbf{S}, & C_0^* &= \frac{\lambda \mathbf{A}^* + k_0 \mathbf{R}^* + k_0 \mathbf{S}^*}{2k_0 + \lambda} \\ C_1 &= \mathbf{R} - \mathbf{S}, & C_1^* &= \frac{\mathbf{R}^* - \mathbf{S}^*}{2} \\ C_2 &= -2k_0 \mathbf{A} + \lambda \mathbf{R} + \lambda \mathbf{S}, & C_2^* &= \frac{-2\mathbf{A}^* + \mathbf{R}^* + \mathbf{S}^*}{4k_0 + 2\lambda}. \end{aligned} \quad (2.83)$$

こうして定義された新しい行列は再び，式 (2.81) と同様の交換関係

$$[C_i, C_j^*] = \delta_{ij} \quad [C_i^*, C_j^*] = 0 \quad [C_i, C_j] = 0 \quad (2.84)$$

を満たす．この行列を用いると，行列  $M$  は

$$M = -\lambda C_1^* C_1 - (2k_0 + \lambda) C_2^* C_2. \quad (2.85)$$

と対角化することができる．行列  $M$  には現れなかった双一次形式  $C_0^* C_0$  はこの系における全粒子数保存を表す．このことは，ある状態  $|N_A, N_R, N_S\rangle$  に対して，とりうる全ての状態に対する遷移を計算することで示せる．実際，

$$\begin{aligned} & \sum_{N'_A + N'_R + N'_S = N} (N'_A, N'_R, N'_S | C_0^* C_0 | N_A, N_R, N_S) \\ &= \sum_{N'_A + N'_R + N'_S = N} \sum_{N''_A + N''_R + N''_S = N} \end{aligned} \quad (2.86)$$

$$\begin{aligned} & (N'_A, N'_R, N'_S | C_0^* | N''_A, N''_R, N''_S) (N''_A, N''_R, N''_S | C_0 | N_A, N_R, N_S) \\ &= N_A + N_R + N_S \end{aligned} \quad (2.87)$$

が得られる．一方， $C_1^* C_1$  および， $C_2^* C_2$  は非負の整数  $n_1, n_2 = 0, 1, 2, \dots, N$  であり， $n_1 + n_2 \leq N$  を満たす．このことは，ある状態

$$|N_A, N_R, N_S\rangle = (\mathbf{A}^*)^{N_A} (\mathbf{R}^*)^{N_R} (\mathbf{S}^*)^{N_S} |0, 0, 0\rangle \quad (2.88)$$

を新たに定義した行列  $C_0^*, C_1^*, C_2^*$  を用いて表現しなおすことで理解することができる．新たな行列により，状態を書き直すと形式

$$(\mathbf{A}^*)^{N_A} (\mathbf{R}^*)^{N_R} (\mathbf{S}^*)^{N_S} |0, 0, 0\rangle = \sum_{n_0, n_1, n_2} (C_0^*)^{n_0} (C_1^*)^{n_1} (C_2^*)^{n_2} |0, 0, 0\rangle \quad (2.89)$$

をもつ．ここで  $(n_0, n_1, n_2)$  は非負の整数である．このとき，行列  $(C_0^*, C_1^*, C_2^*)$  は  $(A^*, R^*, S^*)$  の線形結合であるから，必ず，

$$n_0 + n_1 + n_2 = N_A + N_R + N_S = N \quad (2.90)$$

を満たさなければならない．したがって，

$$n_1 + n_2 = N - n_0 \leq N \quad (2.91)$$

が成立する．この整数を用いると固有値は

$$\Lambda_{n_1, n_2} = -\lambda n_1 - (2k_0 + \lambda)n_2 \quad (2.92)$$

と書ける．固有値は  $\lambda > 0$  である限り，(偶然縮退を除いて) 縮退しておらず，零固有値は  $\Lambda_{00}$  のみであり，系は一意的な最終状態に落ち着く，したがって，相転移はおこらない．

一方，リサイクル反応がない場合 ( $\lambda = 0$ ) には，縮重度は大きくなる．特に，0 から  $N$  までの任意の  $n_1$  に対して， $\Lambda_{n_1, 0} = 0$  が成り立つため，固有値には  $N + 1$  重に縮退している．このことは反応速度式の解析からも予想されるように，系の最終状態が初期条件に依存して様々な状態を取ることに対応している．最終状態は零固有値の固有関数の線形結合で表され，また，最終状態に到達するまでの時間は零以外の最大固有値  $-2k_0$  の絶対値の逆数程度である．2-4 で考察したように，キラルな位置が初期値のときも鏡像体過剰率は増加しない．

任意の固有値  $\Lambda_{n_1, n_2}$  に対する状態  $\Psi_{n_1, n_2}$  も解析的に導出することができる (補遺 A) ．

## 2-8-2 線形触媒反応

現在のところ触媒効果を持った場合には，行列  $M$  から固有値を解析的に導出することには成功していない．そこで，数値的な手法を用いる．固有値と固有状態を得るのに，計算機において，サブルーチン Lapack による "dgeev" を用いた．パラメータは  $\kappa_1 = 0.1k_0, k_2 = 0, \lambda = k_0, N = 100$  とした．横軸を化学物質の総量  $N$  としてプロットした場合の零固有値とそれに続く固有値の関係は図 2.12(a) で描かれる．リサイクル反応がある場合には，第二固有値  $\Lambda_1$  は総粒



子数  $N$  とともに増大するが、零固有値  $\Lambda_0 = 0$  に接近する前に別の値に留まると推測される。全粒子数が増大するときに、 $\Lambda_1$  が零固有値に漸近しないことにより、最終確率分布は常に唯一つである。それゆえに、 $N \rightarrow \infty$  でキラル対称性の破れは生じない。零固有値に相当する固有状態は図 2.12(b) で示されるが、その構造は数値計算で導いた対称な初期条件のときと同じである。図 2.12(c) で示される図は第一固有値  $\Lambda_1$  に対応する固有状態であり、直線  $N_R = N_S$  に対して反対称である。

初期条件が完全なアキラルな状態の場合には、第一固有状態は確率分布の時間発展において現れない。というのも、アキラルな状態からの時間発展ではその分布の構造は  $N_R = N_S$  に対して対称であるからである。実際、時間発展による等高線図 2.8(a) は、そのピーク位置は初期から常にラセミックな位置  $N_R = N_S$  を通り時間発展する。また、その構造も左右対称であるため、反対称な構造をもつ関数  $\Psi_1$  (図 2.12(c)) が現れる余地がないからである。一方、初期条件がキラルな状態である図 2.8(c) のように、その時間発展が非対称な構造を持つ場合には確率分布は反対称な関数と、対称な関数の線形結合で表されるため、固有関数  $\Psi_1$  が発生すると考えられる。

リサイクル反応のない場合には、マスター方程式の時間発展行列の固有値は自発的な反応の場合と同様に縮退する。また、時間発展行列  $M$  が三角行列になるために、その固有値は対角成分の値と等しくなる。求められた固有値を利用すると、アキラルな原料を初期条件にした場合の確率分布の時間発展を解析的に計算することが可能である(補遺 B)。これにより、 $N_R = N_S$  に対して対称な構造をもつ固有関数を求めることができる。また、任意の初期条件に対する最終確率分布を簡単に計算することができる。

### 2-8-3 二次触媒反応

線形触媒反応同様、二次触媒反応のときには解析的な手法で固有値を得ることに成功していないため、数値計算により固有値解析をおこなう。二次触媒反応の場合には、最終確率分布がダブルピーク構造をもつように、パラメータとして  $\kappa_2 = 10^{-3}k_0$  及び、 $\lambda = k_0, k_1 = 0$  を選んだ。第二固有値  $\Lambda_2$  は系のサイズが  $N = 100$  になるにつれて、零固有値に接近する、一方、第三固有値以降の固有値

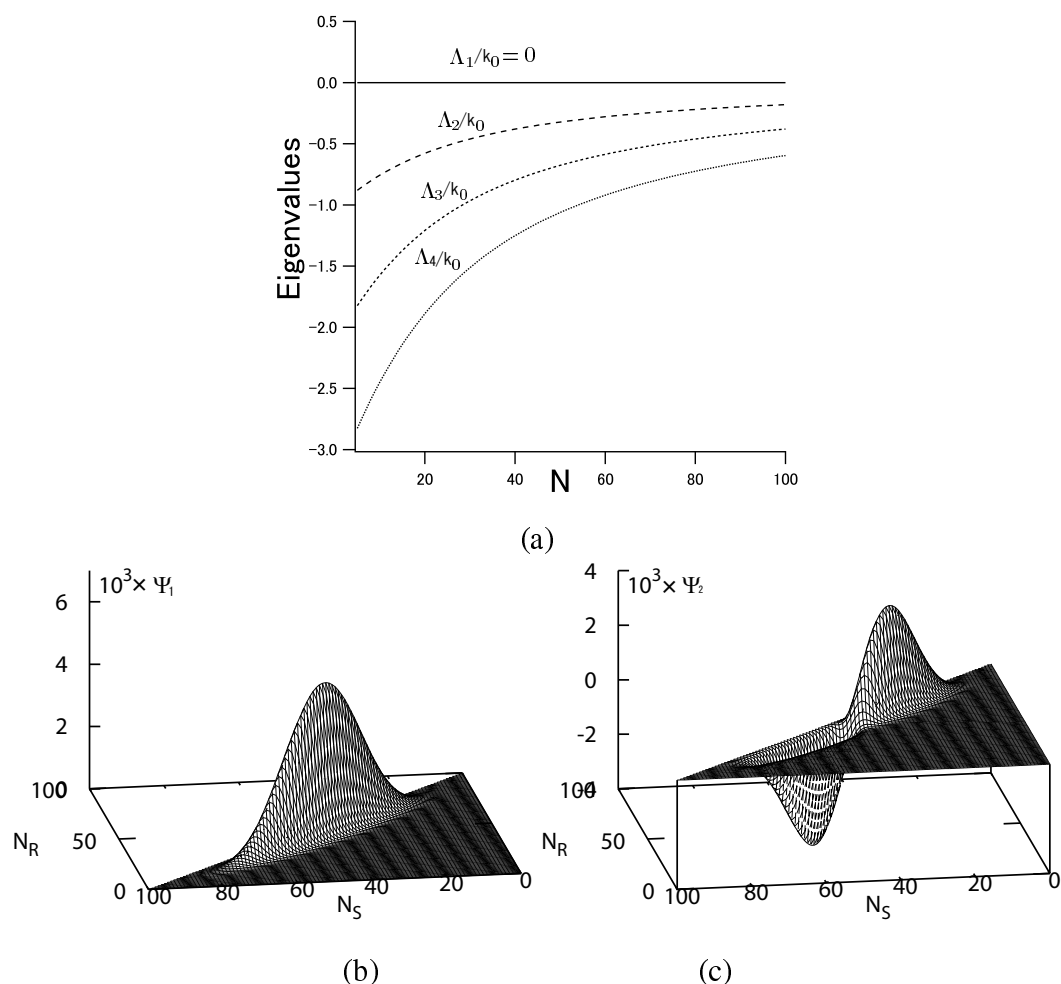


図 2.12: (a) 自発的反応と線形触媒, リサイクル反応からなる系の時間発展行列の固有値のうち, 0 固有値に近いものを横軸  $N$  にたいしてプロットした, パラメータは  $k_1 = 0.1k_0, \lambda = k_0$  と  $k_2 = 0$ . (b)  $\Lambda_1 = 0$  零固有値の固有状態  $\Psi_1(N = 100)$ . 線形自己触媒反応の場合の最終状態を表す. ラセミックな位置にシングルピークをもつ構造であり, キラル対称性の破れは発現しない. (c) 第二固有値  $\Lambda_2$  の固有状態  $\Psi_2(N = 100)$ .  $N_R, N_S$  に対して反対称な構造をもつ. 第二固有値が支配的ある間は鏡像異性体の差は零と異なる. しかし,  $k_0 t > k_0/\Lambda_1$  で最終状態  $\Psi_1$  に移行する. ■

は有限の値に留まる (図 2.13(a)). 式 (2.70) によると, キラル対称性の破れが発現する臨界値は用いたパラメータのときには,  $N_c = 2(1 + \lambda/4k_0)(\kappa_2/k_0)^{-1/2} \approx 79.1$  である (それゆえに,  $N > N_c$  のときに最終確率分布はダブルピーク構造をとる). 図 2.13(b) は固有値を対数プロットしたものである. 事実, 臨界サイズ  $N_c$  付近では,  $-\Lambda_2$  と  $-\Lambda_3$  の差が拡大する. 最大値  $N = 100$  付近では, 固有値  $\Lambda_2$  は  $\Lambda_2 = -4 \times 10^3 \exp(-0.13N) - 5.7 \times 10^{-3}$  のように指数関数的である. しかし, これはあくまでも推測であり固有値の漸近はさらに大きな系で観測されると思われる. 指数則は推測の域をでないが, 反応速度式との結果から, 統計的な極限  $N \rightarrow \infty$  ではキラル対称性は破れると推測される.

固有値  $\Lambda_1 = 0$  のときの固有状態  $\Psi_1$  は図 2.13(c) のように, 左右対称なダブルピーク構造をもち, 時間発展によりえられた最終状態 (図 2.9(b)) と一致する. 一方, 図 2.13(d) は固有値  $\Lambda_2$  の固有状態  $\Psi_2$  に相当する. もし, 初期に小さな対称性の破れがある場合には, 図 2.9(c) のような,  $\Psi_1 = P_f$  で与えられるダブルピーク構造のうち一方のピークのみが発達する. これは, 固有関数  $\Psi_1$  と  $\Psi_2$  の線形結合で表される. ある程度時間がたてば, 第三以降の固有値の影響は小さくなり, 2 成分 ( $\Psi_1, \Psi_2$ ) のみが  $1/\Lambda_2$  程度の時間の間に残っている. この間は, 確率分布は非対称な形を保っており, 図 2.9(d) のようにキラルな状態にシングルピークをもつ.

全粒子数  $N$  を固定し, 二次触媒反応の反応係数を変化させた場合の固有値の変化は図 2.14 で示される. 自己触媒反応の反応係数が大きくなるにつれて, 第二固有値は急速に零に接近することがわかる. このことから, 非線形触媒の反応係数が大きいと, キラル対称性の破れた構造が長時間維持されることがわかる. 第二固有値は指数関数  $\Lambda_2/k_0 \approx -0.24 \exp(-1.6 \times 10^{-3} \kappa_2) - 0.01$  でフィッティングされる. また,  $N = 50$  のときの臨界値を  $\kappa_2$  で表すと,  $\kappa_2 = 2.5 \times 10^{-3}$  であるが, その付近で値に異常は見られない. 一方, 第三以降の固有値は零以外の値に留まる. 完全にアキラルな状態から出発した時間発展では, 線形触媒のときと同様, 確率分布の時間発展が  $N_R = N_S$  に対して対称な構造を持っているので,  $N_R = N_S$  に対して反対称な構造をもつ固有関数  $\Psi_1$  は現れない. キラル対称性の破れが発現するまでの時間は第三固有値  $\Lambda_2$  によって支配される. その固有関数は図 2.15(a) のように, 対称な構造をしている. この固有関数が支

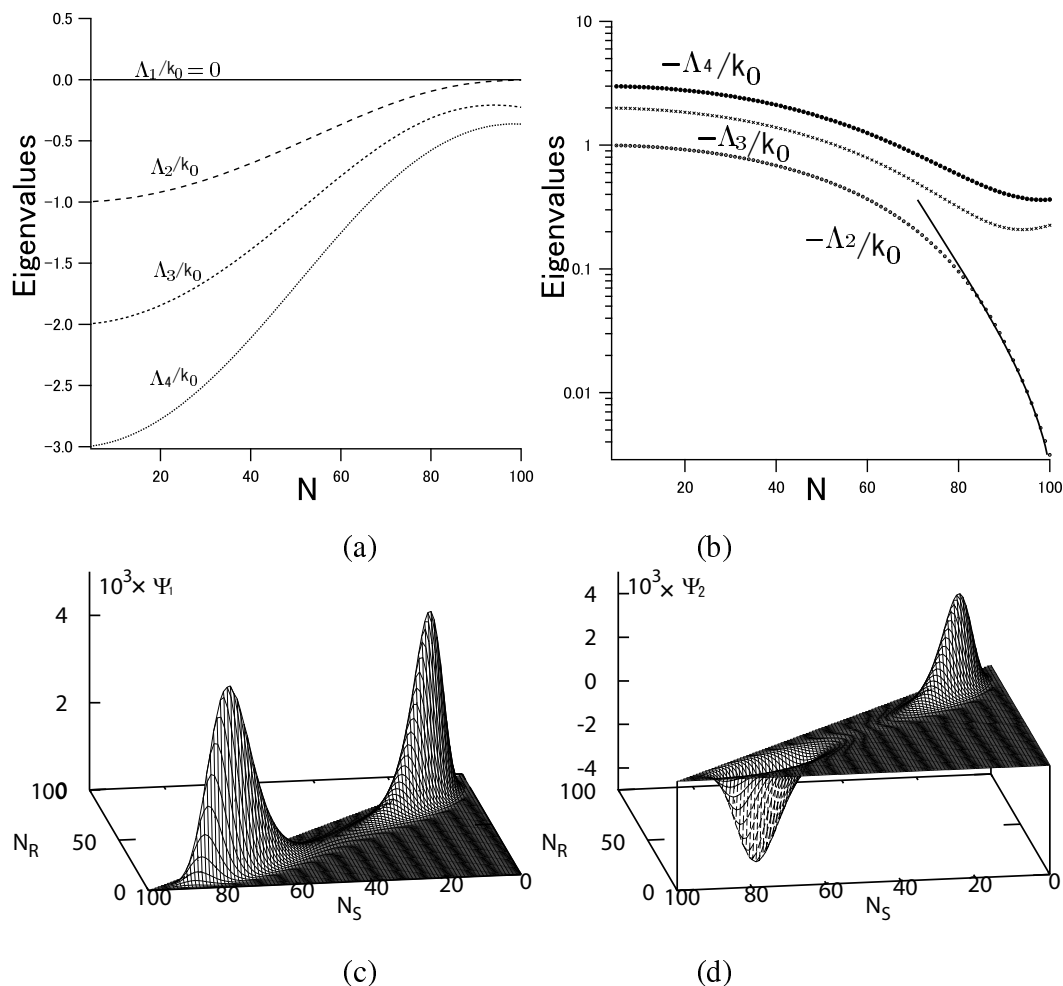


図 2.13: (a) 自発的反応と二次触媒反応，リサイクル反応からなる系の時間発展行列の固有値のうち，0 固有値に近いものを横軸  $N$  に対してプロットした，パラメータは  $k_2 = 10^{-3}k_0$ ,  $\lambda = k_0$  及び  $k_1 = 0$ . 第二固有値  $\Lambda_1$  は，総粒子数  $N$  が増加するにつれて，零固有値に接近する．(b)(a) で用いた固有値を対数プロットしたもの，第二固有値の漸近的な振る舞いは指数関数により  $\Lambda_2/k_0 \approx -4 \times 10^3 \exp(-0.13N) - 5.7 \times 10^{-3}$  でフィッティングされる．(c) 零固有値  $\Lambda_1 = 0$  での固有関数  $\Psi_1$  及び (d) 第二固有値  $\Lambda_2$  の固有関数  $\Psi_2(N = 100)$ . ■

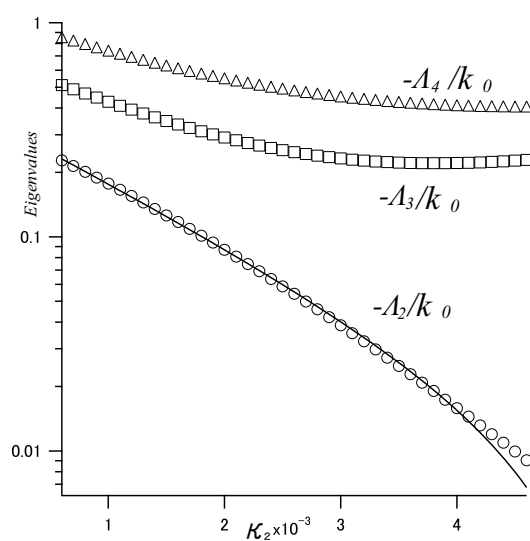


図 2.14: 固有値の  $\kappa_2$  依存性．横軸  $\kappa_2$  に対して 0 固有値に近い固有値をプロット．縦軸は対数プロットである．全粒子数  $N = 50$  とした．パラメータは  $k_1 = 0$ ．丸模様が第二固有値．四角模様は第三，三角模様は第四固有値である．第二固有値は指数関数により， $\Lambda_2/k_0 \approx -0.24 \exp(-1.6 \times 10^{-3} \kappa_2) - 0.01$  によりフィッティングされる． $\Lambda/k_0$ ．二次触媒の反応係数の臨界値  $\kappa_{2c}$  は  $N = 50$  のとき，確率方程式での反応係数  $\kappa_2$  をもちいると， $\kappa_2 = 2.5 \times 10^{-3}$  である．■

配している時間  $1/\Lambda_2$  には，ラセミックな位置を中心に不鮮明なピークをもって確率が分布していることがわかる．また， $N = 100, \kappa_2 = 10^{-3}k_0$  のパラメータではその値は  $\Lambda_2 \approx -0.225k_0$  であり，鏡像体過剰率の時間発展 2-7-3 において得た緩和時間  $1/\tau$  と合致する．

キラルな状態が初期条件の場合には，最終状態になるまでにかかる時間は第二固有値によりきまることが，前述したように，この固有値のみ零に急激に接近するため，全粒子数が十分大きいときには非対称な確率分布が最終状態とみなせる．したがって，この最終状態に達するまでの時間は，第二固有値よりも小さい固有値によって決定される．しかし，完全に対称な形で発展する場合とは異なり，その値を求めることは難しい．というのも，発展する構造は非対称ではあるが，反対称であるわけではないからである．この場合，時間発展に際して，用いる固有関数は対称なものと，反対称なものとの一次結合となる．

第四固有値の固有状態は図 2.15(b) で示されるような反対称な形になる．また，その値も第三固有値に近いことから，キラルな状態から始まる時間発展の緩和時間は  $|\Lambda_3| < 1/\tau < |\Lambda_4|$  である．実際パラメータ  $N = 100, \kappa_2 = 10^{-3}k_0$  のとき，鏡像体過剰率を計算した際にもとめた緩和時間は  $1/\tau \approx 0.27$  であったが， $\Lambda_4 \approx -0.36k_0$  であり，この条件の範囲内に納まっていることがわかる．

リサイクル反応のない場合には，その零固有値の縮退度  $N + 1$  になり，これは上で議論したリサイクル反応のない，自発的反応及び線形触媒反応と同様，その最終確率分布が初期条件に依存することに対応している．また，他の固有値も，線形触媒反応のときと同様解析的に決定することができる．しかし，その固有状態を導出することには成功していない．

## 2-9 結論

本章では鏡像異性体生成反応における化学物質の粒子数の確率分布を確率論的に導出した．

孤立系の場合には，その確率分布は初期条件に依存する．キラルな物質がない完全なアキラルな状態から始めると，その最終確率分布は自発的反応と線形触媒反応の場合には，方向付けられるランダムウォークモデルから解析的に

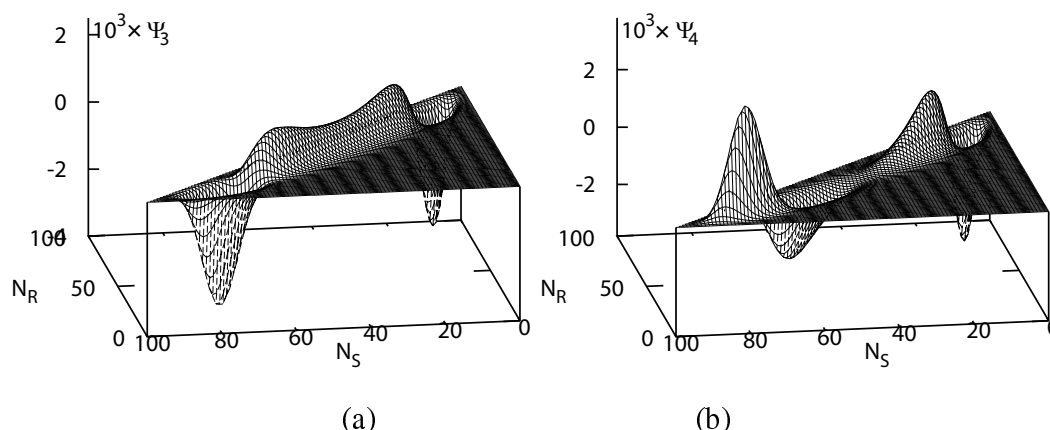


図 2.15: 自発的反応と二次触媒反応，リサイクル反応からなる系の時間発展行列の (a) 第三固有関数．(b) 第四固有関数パラメータは  $k_2 = 10^{-3}k_0$ ,  $\lambda = k_0$ ,  $k_1 = 0$ ,  $N = 100$ . ■

求めることが可能であり，またリサイクル反応のある場合に詳細釣り合いからえられた確率分布に一致する．しかし，二次触媒反応の場合には，方向付けられるランダムウォークモデルでは解析的に解くことはできず，数値的に問題を扱った．二次触媒反応があると，その最終確率分布は反応係数  $k_2$  が増加するに伴い，ダブルピーク構造が発達する．二次触媒反応は初期に自発反応によって造りだされた揺らぎを増幅させ，それによりラセミ位置での確率分布を減少させる．それゆえに，もし反応係数  $k_2$  が因子  $V^2/N^{4/3}$  だけ  $k_0$  より大きいときには，確率分布にダブルピーク構造が現れる．二次触媒反応のときに，リサイクル反応による詳細釣り合いから得られた結果とマスター方程式を数値的に時間発展したものと一致しない．事実，詳細釣り合いの条件がリサイクル反応のない場合にも成立する理由はない．

自発的反応の反応係数が極端に小さい極限  $k_0 \ll k_1/V, k_0 \ll k_2/V^2$  では，確率分布はダブルピーク構造をとるが，このときピーク位置は鏡像異性体の一方のみが存在する点である．この反応で，初期条件としてアキラルな原料のみの場合を考える．このとき，まず，自発的反応によりランダムに鏡像異性体のうち的一方が生成する．次に自発的反応により再び鏡像異性体が生成される前に，自己触媒反応により，原料物質  $A$  が全て一方の鏡像異性体生成物に変化する．

このような反応は反応速度式による手法では現れない，これは確率論的に考えた場合のみに表記可能な現象である．

この確率分布におけるダブルピークは Soai 反応の実験にも見出される．しかし，ホモキラルな状態に鋭いピークをもつわけではない．それゆえに，それほど大きい自己触媒反応係数は期待できない．したがって，一次触媒反応の反応係数で  $\kappa_1 \gg k_0$  のときの反応よりも，二次触媒反応による反応が生じていると考えたほうが妥当である．

続いて，Soai 反応では，その最終状態がホモキラルにならないために，リサイクル反応を加え，最終状態を一意的にする SH モデルの考察を行った．リサイクル反応がある場合には，系において，正反応と逆反応がバランスをとり平衡値近傍で定常状態を保つために，詳細釣り合いを利用することで最終確率分布をえることができる．このとき，最終確率分布は一意的である．正反応が自発的の反応のみの反応系では，その最終状態はラセミ位置にシングルピークをもつ構造をとる．線形触媒反応の場合には， $\kappa_1 > k_0$  に対しては完全なホモキラルな位置付近にダブルピークをもつ．非線形触媒のときには，臨界値を超えるとやはりダブルピーク構造へと変わり，キラル対称性が破れる．

反応速度式とマスター方程式での反応係数の関係は  $\kappa_1 = k_1 c / N$ ,  $\kappa_2 = k_2 c^2 / N^2$  であった．したがって，線形触媒においてダブルピークをもつのは反応速度係数を用いると， $k_1 c > k_0 N$  である．これは全粒子数が大きくなるにしたがって，反応速度係数  $k_1$  が大きくならなければならないことを意味する．一方，二次触媒反応における臨界値は反速度式で定義した反応係数  $k_2$  により表記され，全粒子数  $N$  には依存しない．このため，反応係数  $k_2$  および， $k_0, \lambda$  の関係が決定されれば，キラル対称性の破れが生じる．このことは，反応速度式を用いた場合に，線形触媒の安定な固定点がラセミックな位置にあるのに対し，非線形の場合には安定な固定点がキラル対称性の破れが生ずる位置にあることに対応する．

全粒子数が増大するにしたがって，非線形触媒のある系では，最終状態は一意的であっても，最終状態へと移行するのに非常に長い時間を要することがある．固有値解析によれば，アキラルな物質からなる状態が初期条件で時間発展すれば，その最終状態への移行は比較的速やかに進むと推測できる．しかし，初期に微小なキラル対称性の破れがある場合には，ホモキラルな位置にシング



ルピークを発達させたあとに，ダブルピーク構造へと移行するのに極端に長い時間を必要とする．また，このことと，反応速度式での結果から全粒子数が無限の極限ではキラル対称性の破れを発現すると推測される．

## 第3章 閉鎖系で揺らぎに誘起されたホモキラリ化

### 3-1 触媒反応のない化学反応系のモデル化

前章で扱ったように，キラリ増大の研究においては自己触媒反応が重要な役割を果たす．考案されている増幅モデルは開放系，閉鎖系ともに自己触媒反応がホモキラリ化を誘引する [7, 8, 18, 20, 21, 22, 25, 50, 54, 57, 58, 59]．しかし，前章で考察したように，粒子数が十分大きいときにはその最終分布は初期値に依存する．また，最終的にホモキラリな状態になるためには，初期にある程度の対称性の破れが必要である．そこで，自己触媒反応を用いずに行われるキラリティの選択について議論することにも価値があると思われる．そこで，この章では，自発的な反応とリサイクル相互抑制反応からなる閉鎖系を考え，この系では完全なキラリティ選択，換言すれば，ホモキラリ化が生じうることを示す．

扱うモデルは，アキラリな原料  $A$  と，鏡像異性体  $R, S$  とからなる．このとき自発的な反応は，前章同様に反応係数  $k_0$  をもつとする．



自発的な反応は正反応のみであり，逆反応であるリサイクル反応はないものとする．次に  $R$  と  $S$  が反応して，もとのアキラリな原料  $A$  に戻るとする．



このときの反応係数を  $\mu_0$  とする．以降では式 (3.2) で表される反応をリサイクル反応と呼称することとする．この反応は一見すると Frank による相互抑制反応に似ているが，Frank によるモデルは開放系であり， $R$  と  $S$  は反応した後系から流出する [18] のに対し，今考えているモデルは閉鎖系であり，原料に戻る点が異なる．これを反応速度式により表現すると，

$$\frac{dr}{dt} = k_0 a - \mu_0 r s, \quad (3.3)$$

$$\frac{ds}{dt} = k_0 a - \mu_0 r s, \quad (3.4)$$

及び,

$$c = a + r + s \quad (3.5)$$

となる. 全濃度  $c$  は一定であるが, これは系が閉じていることを表している. 式 (3.3) と (3.4) のそれぞれの右辺がまったく同じために,

$$\frac{d}{dt}(r - s) = 0 \quad (3.6)$$

である. またその最終状態は  $\dot{r} = \dot{s} = k_0 a - \mu_0 r s = 0$  および,  $a + r + s = c$  を連立させて解くことで得られる. この結果得られる固定曲線

$$\left(\frac{r}{c} + \frac{k_0}{c\mu_0}\right)\left(\frac{s}{c} + \frac{k_0}{c\mu_0}\right) = \frac{k_0}{c\mu_0}\left(1 + \frac{k_0}{c\mu_0}\right) \quad (3.7)$$

は双曲線である (図 3.1). 式 (3.7) を利用すると, 式 (3.3) と式 (3.4) を解析的に解くことが可能である. まず, 以下のように式変形する.

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}\left(r + \frac{k_0}{\mu_0}\right) &= -\mu_0\left(r + \frac{k_0}{\mu_0}\right)\left(s + \frac{k_0}{\mu_0}\right) + k_0\left(c + \frac{k_0 + 1}{\mu_0}\right) \\ \frac{d}{dt}\left(s + \frac{k_0}{\mu_0}\right) &= -\mu_0\left(r + \frac{k_0}{\mu_0}\right)\left(s + \frac{k_0}{\mu_0}\right) + k_0\left(c + \frac{k_0 + 1}{\mu_0}\right) \end{aligned} \quad (3.8)$$

また, 鏡像異性体  $R, S$  の初期濃度をそれぞれ  $r_0, s_0$  とすると式 (3.6) より,

$$r - s = r_0 - s_0 \quad (3.9)$$

である. これにより,  $r, s$  の一方を消去し, 微分方程式 (3.8) を解くと,

$$r(t) + s(t) = -\frac{2k_0}{\mu_0} + A_0 \frac{(r_0 + s_0 + A_0) + (r_0 + s_0 - A_0)e^{-A_0\mu_0 t}}{(r_0 + s_0 + A_0) - (r_0 + s_0 - A_0)e^{-A_0\mu_0 t}}, \quad (3.10)$$

が得られる. ここで,  $A_0$  は以下で与えられる ..

$$A_0 = \sqrt{(r_0 - s_0)^2 + \frac{4ck_0}{\mu_0}\left(1 + \frac{k_0 + 1}{c\mu_0}\right)}. \quad (3.11)$$

また, 鏡像異性体の最終の全濃度は

$$r(\infty) + s(\infty) = -\frac{2k_0}{\mu_0} + A_0 \quad (3.12)$$

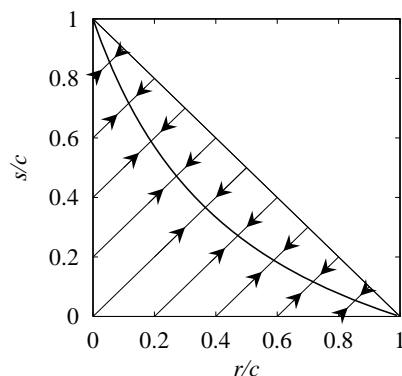


図 3.1: 式 (3.7), 式 (3.9) により表される異性体  $r, s$  の濃度の時間変化による軌跡と双曲線型の固定曲線．パラメータは  $c\mu_0 = 5k_0$  とした．■

と表せる．式 (3.7) と (3.9) から，任意の初期条件  $(r_0, s_0)$  の時間発展は図 3.1 における矢印付きの直線で描かれる．反応は固定曲線で停止する．図において相互抑制反応の反応係数は自発的のものに比べて大きい値を選んだ ( $c\mu_0 = 5k_0$ )．これは，全ての原料が使われる状態である対角線  $r + s = c$  から固定曲線がある程度離れるようにしたためである．しかし，実際に相互抑制反応が存在するとしても，その反応の寄与は小さいことが予期される ( $c\mu_0 \ll k_0$ )．

反応速度式における鏡像体過剰率は初期条件に依存する．このことは， $r - s =$ 一定であり，一方， $r + s$  は式 (3.10) より与えられることからわかる．また，その鏡像体過剰率は最終的に，

$$\phi = \frac{r_0 - s_0}{-\frac{2k_0}{\mu_0} + A_0} \quad (3.13)$$

となり，初期濃度に依存していることがわかる．また，図 3.1 において，固定曲線よりも下の領域

$$\left(\frac{r}{c} + \frac{k_0}{c\mu_0}\right) \left(\frac{s}{c} + \frac{k_0}{c\mu_0}\right) < \frac{k_0}{c\mu_0} \left(1 + \frac{k_0}{c\mu_0}\right) \quad (3.14)$$

では，反応により異性体の全濃度  $r + s$  は単調増大であるから，鏡像体過剰率は減少する．

双曲線による固定曲線上に沿っては安定でも不安定でもない，いわば中立安定状態を保っている．そこで，揺らぎを考えると，この中立安定状態を破り，

さらにこれにより双曲線上に確率分布が留まる新たな固定点を創り出す可能性がある。事実，前章で見たように，自己触媒反応においても同様の現象が観測された。したがって，以降では確率論的な手法により，このモデルを扱うことにする。

### 3-2 揺らぎと確率論的手法

前章で論じたように，確率論的手法では，微視的な状態を考えるため，系を体積  $V$  に制限する。体積  $V$  内における化学物質  $A, R, S$  の粒子数  $N_A, N_R, N_S$  とする。閉鎖系を考えていることにより，その化学物質の総数は一定値  $N = cV$  である。 $N$  と粒子数との関係は，

$$N = N_A + N_R + N_S. \quad (3.15)$$

である。時刻  $t$  で粒子数が  $(N_A, N_R, N_S)$  である確率分布を  $P(N_A, N_R, N_S, t)$  とし，その時間発展を考える。粒子数の遷移確率を  $W$  で表記する。遷移確率を用いると反応 (3.1) は自己触媒反応のときと同様であり，

$$\begin{aligned} W(N_A, N_R, N_S \rightarrow N_A - 1, N_R + 1, N_S) &= k_0 N_A \\ W(N_A, N_R, N_S \rightarrow N_A - 1, N_R, N_S + 1) &= k_0 N_A \end{aligned} \quad (3.16)$$

と表記できる。一方，リサイクル相互抑制反応 (3.2) は，鏡像異性体  $R, S$  が反応し2つの原料  $A$  に戻ることから，粒子数は  $(N_A, N_R, N_S)$  から  $(N_A + 2, N_R - 1, N_S - 1)$  へと移る遷移確率のみが零と異なる値をもつ。その遷移確率は

$$W(N_A, N_R, N_S \rightarrow N_A + 2, N_R - 1, N_S - 1) = \mu N_R N_S. \quad (3.17)$$

で表され，これ以外の遷移確率は零である。また，後ほど確かめるが，微小区間で用いる反応係数  $\mu$  は巨視的な反応係数 (反応速度式で用いた反応係数)  $\mu_0$  と以下の関係をもつ。

$$\mu = \frac{\mu_0}{V} = \frac{c\mu_0}{N}. \quad (3.18)$$

これらの値を用いると，マスター方程式の具体的な形は

$$\begin{aligned} & \frac{\partial P(N_A, N_R, N_S, t)}{\partial t} & (3.19) \\ & = k_0(N_A + 1) \left\{ P(N_A + 1, N_R - 1, N_S, t) + P(N_A + 1, N_R, N_S - 1, t) \right\} \\ & \quad + \mu(N_R + 1)(N_S + 1)P(N_A - 2, N_R + 1, N_S + 1, t) \\ & \quad - \{2k_0N_A + \mu N_R N_S\}P(N_A, N_R, N_S, t). & (3.20) \end{aligned}$$

である．この反応系は閉鎖系であるため，その保存則 (3.15) から，確率分布は図 3.2 のような三角領域

$$0 \leq N_R, N_S, N_R + N_S \leq N, \quad (3.21)$$

のみに分布する．粒子数  $(N_R, N_S)$  による正方格子により化学反応の遷移確率

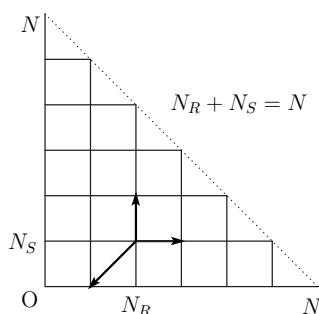


図 3.2:  $N_R - N_S$  空間でのランダムウォークモデル．その領域は三角形である．ランダムウォークする方向は矢印により示される．■

$W$  を記述した場合には，図 3.2 で示されるように，正反応  $A \rightarrow R$  は格子にそって右方向へ移動する矢印で描かれる． $A \rightarrow S$  は同様に格子に沿って上方向への移動を表す．一方，リサイクル相互抑制反応  $R + S \rightarrow 2A$  は格子の対角線に沿った左下向きの矢印である．このような方向付けられたランダムウォークモデルを考えた場合に，ホモキラルな二つの位置  $(N_R, N_S) = (N, 0), (0, N)$  は特別な点であることが容易にわかる．すなわち，この点でのランダムウォークを考えた場合に，遷移確率は流入のみで流出がない，言い換えれば，他の状態に確率分布が残る限り，この二点に確率がたまり続ける．この微視的なホモキラ

ル状態  $(N_A, N_R, N_S) = (0, N, 0), (0, 0, N)$  からの遷移状態は従って零に等しいため、

$$W(0, N, 0 \rightarrow N_A'; N_R'; N_S') = W(0, 0, N \rightarrow N_A'; N_R'; N_S') = 0 \quad (3.22)$$

である。ここで、 $(N_A'; N_R'; N_S')$  は任意の別の状態である。このことは、一度系がホモキラルな状態を達成すると、その状態を維持し続けることを示している。このことは、そのホモキラル化状態が吸い込み口のような機能をはたすことを意味し、これを吸収状態という。ほかの全ての微視的な状態はこの2つの吸収状態と直接、あるいは間接的につながっている。したがって、他の状態での確率分布は最終的に零になる、すなわち、ホモキラルな状態以外では、 $P(N_A, N_R, N_S; t = \infty) = 0$  とならなければならない。このことを以下で段階的に示すことにする。式(3.22)より、完全なホモキラルな状態でのマスター方程式は

$$\frac{\partial P(0, N, 0, t)}{\partial t} = k_0 P(1, N-1, 0, t). \quad (3.23)$$

で表せる。すべての時間発展が止む漸近極限  $\partial P / \partial t = 0$  においては、吸収状態に隣接する状態は零になるから、 $P(1, N-1, 0, t = \infty) = 0$  である。さらに、一般的な状態  $(N_A, N_R, N_S)$  に対しては、式(3.20)により、そのマスター方程式の漸近極限は以下の形式をとる。

$$\begin{aligned} \sum_{N_A'; N_R'; N_S'} W(N_A, N_R, N_S \rightarrow N_A'; N_R'; N_S') P(N_A'; N_R'; N_S'; \infty) = \\ \sum_{N_A'; N_R'; N_S'} W(N_A'; N_R'; N_S' \rightarrow N_A, N_R, N_S) P(N_A, N_R, N_S, \infty) \end{aligned} \quad (3.24)$$

$P(N_A, N_R, N_S, \infty) = 0$  とすると、この状態  $(N_A, N_R, N_S)$  につながる。正の確率を持つあらゆる状態の確率分布は漸近的に零になる。この閉じた系で全ての状態はつながっているから、確率分布も零になる(証明終)。

このことは、数値的にマスター方程式(3.20)を時間発展させることにより確かめることができる。初期条件として原料Aのみがある完全なアキラルな状態を考える。このとき、確率分布は任意の時間に対し対称な構造をとる(図3.3)。図中

の底辺に記された等高線はその時間での確率分布のものである。数値計算において、全粒子数は  $N = 50$  とした。また、分布の状況を確認しやすくするために、反応係数は  $\mu = 0.1k_0$  (あるいは、図 3.1 において  $c\mu_0 = 5k_0$ ) とした。図 3.3(a) は時間発展の初期段階をあらわし、その時間は  $k_0t = 1$  である。この状態は固定曲線付近の状態であり、その確率分布はラセミ位置にピークをひとつのみもち、近似的にガウス型の構造をもっている。また、このときのピーク位置はラセミックな固定曲線上で、異性体の粒子数は  $N_R = N_S = (k_0/\mu)(\sqrt{N\mu/k_0 + 1} - 1) \approx 14.5$  であり、反応速度式によってえられた結果と合致する。図 3.3(b) は時間  $k_0t = 9$  であり、その確率分布は固定曲線である双曲線上に沿って広がっている。またこの段階ではまだピークはひとつのみであり、その位置は (a) と同様に固定曲線上のラセミ位置に相当している。最後に図 3.3(c) は  $k_0t = 19$  である。このときには、(b) の状態から、固定曲線にそって確率分布がしだいに移動していった後で、その確率分布は完全なホモキラルな状態に 2 つの鋭いピークをもつ。図 3.4 では、式 (2.4) により計算した鏡像異性体  $R$  の粒子数の期待値  $\langle N_R \rangle_t$  の時間発展を描いた。期待値  $\langle N_R \rangle_t$  は時間スケールで  $k_0t \approx 1$  程度のときには、反応速度式によって計算されたラセミックな固定点の値 14.5 に達するまで増加し続ける。実際、図 3.4(a) 中での破線は反応速度式による計算式 (3.10) によるものである。 $k_0t \approx 1$  までの時間では、反応速度式による結果とマスター方程式からえられた平均値は完全に一致している。しかし、固定点に達した後  $k_0t > 1$  において、反応速度式の値は一定値をとるはずであるが、マスター方程式による数値計算の結果ではその値はゆっくりと増えていくことがわかる。初期値がラセミックな場合にはマスター方程式の最終状態はホモキラルな位置にピークがある状態のみが零と異なり、しかも、 $N_R = N_S$  に対して、対称であるから、

$$P_f(0, N, 0) = P_f(0, 0, N) = \frac{1}{2} \quad (3.25)$$

となる。また、その期待値は  $\langle N_R \rangle_\infty = N/2$  と計算できる。したがって、マスター方程式の時間発展では、その期待値は除々に  $N/2$  に近づくと考えられる。図 3.4(b) はその接近する様子を対数プロットで示したものである。差の対数  $\ln[N/2 - \langle N_R \rangle_t]$  を時間  $k_0t$  でプロットすると、ほぼ直線的に描かれる。した



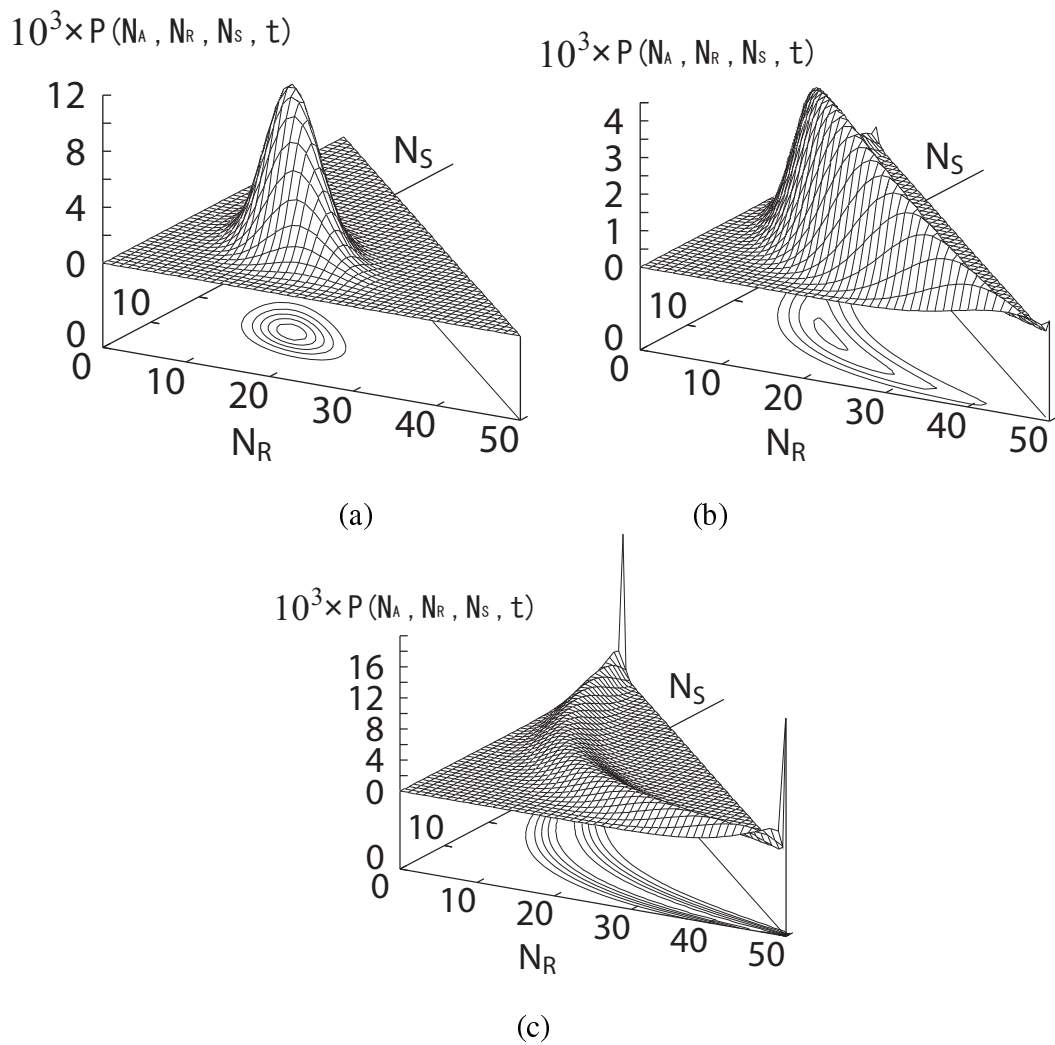


図 3.3: マスター方程式 (3.20) による確率分布の時間発展．底辺にはその確率分布の等高線を記した．このとき，相互抑制反応の反応係数は  $\mu = k_0/10$ ．系の初期状態は  $P(N, 0, 0) = 1$  であり，描いた時刻は (a)  $k_0 t = 1$ , (b)  $k_0 t = 9$  (c)  $k_0 t = 19$ ．他のパラメータは  $N = 50$ ．■

がって，この時間発展は指数関数を用いて以下のように表現される．

$$\langle N_R \rangle_t = \frac{N}{2} - Ae^{-t/\tau}. \quad (3.26)$$

数値計算により，フィッティングパラメータとして  $A = 10$  および  $1/k_0\tau = 0.0163$  をえた．式 (2.13) で記述される鏡像体過剰率の絶対値  $|\phi|$  の時間発展もまた図

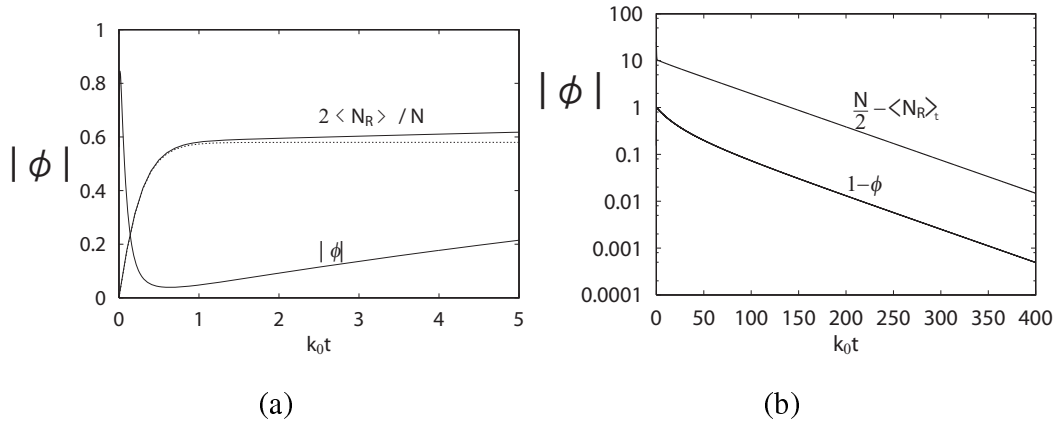


図 3.4: 平均値  $\langle N_R \rangle_t$  の時間発展，および，鏡像体過剰率の絶対値  $|\phi|$ . (a) 初期段階  $k_0 t \leq 1$  で，破線で示される反応速度式の時間発展に等しい．(b) 漸近領域  $k_0 t \gg 1$  での指数関数的緩和過程. ■

3.4(a)(b) に表記してある．図 3.4(a) において，初期段階  $k_0 t \leq 0.2$  において， $|\phi|$  はホモキラルな状態をしめす 1 に近い，したがって非常に大きい値をもっているが，これは確率分布のピークが端  $N_R = 0$ ，あるいは  $N_S = 0$  付近にあるためである．しかし，時間が発展するにしたがって，鏡像異性体分子  $R, S$  の数が増加し，図 3.4(a) で示されるように，確率分布のピーク位置は両端から離れる．このとき，鏡像体過剰率の絶対値  $\phi$  は急激に小さくなる．確率分布のピークがラセミックな固定点にたどり着いた後  $|\phi| \approx 0$ ，その確率分布は固定曲線に沿って広がり， $|\phi|$  は完全なホモキラルな最終状態にいたるまで増加し続ける．さらに長い時間に対しては，図 3.4(b) のように， $k_0 t$  の関数として，差の対数  $\ln[1 - |\phi(t)|]$  をプロットすると，平均値  $\langle N_R \rangle_t$  の緩和率とほとんど同じ  $1/k_0\tau \approx 0.0162$  により，指数関数的に零に近づく．

図 3.5 は初期条件がキラルな状態  $P(40, 10, 0) = 1$  のときのマスター方程式の時間発展である．図 3.5(a) のように  $k_0 t \sim 1$  のときは反応速度式と同じ軌跡を

描きながら，固定曲線との交点までガウス型の分布構造を維持し発展する．このとき，その軌跡は反応速度式と一致するため， $N_R - N_S = 10$  であり，鏡像体過剰率は  $N_R + N_S$  が増加するため，減少する．図 3.5(b) では，固定曲線にたどり着いた後，揺らぎが發展している状態での分布が示されている．固定曲線上で  $N_R$  が多い状態から発達しているため，その分布は  $N_R$  側に大きく偏っている．さらに時間が経つと，図 3.5(c) のように，ホモキラルな位置に鋭いピークが出現する．初期の偏りの結果，その分布はほとんど  $N_R$  側の吸収状態にたまっている．この最終状態は吸収状態により決定されるため，一度決定された状態はその後変化することはない．これはリサイクル反応のある場合の触媒反応や次の章で論じる開放系モデルと大きく違う点である．この 2 つは常に有限の確率でダブルピーク構造のもう一方へ移る．しかし，ここで論じたモデルは，一度最終状態が決定されると，それ以外の状態へ移行することができない．

### 3-3 固有値解析

平均数，及び鏡像体過剰率の漸近的な緩和は同じ特性時間  $k_0 t \approx 60$  で指数関数的に行われることがわかった．このことをマスター方程式の固有値解析を用いて考えることにする．マスター方程式の時間発展行列を再び  $M$  とすると，自己触媒反応の際に用いた式 (2.74) と式 (2.75) でマスター方程式により表記できる．再び，行列  $M$  の固有関数  $\Psi_i$  と固有値  $\Lambda_i$  を用いると，確率分布の時間発展は級数を用いて書き表すことができる (式 (2.78))．確率保存により，すべての固有値は非正の値である．また，前節で，最終状態には 2 つのホモキラルな状態が対応することを示したので，ゼロ固有値は二重に縮退していると考えられるから  $\Lambda_1 = \Lambda_2 = 0$  である．このときの固有状態は  $\Psi_1 = \delta_{N_A,0} \delta_{N_R,N} \delta_{N_S,0}$  と  $\Psi_2 = \delta_{N_A,0} \delta_{N_R,0} \delta_{N_S,N}$  または，その線形結合である．有限で十分長い時刻での漸近的な時間発展は第三固有値  $\Lambda_3$  によって支配される．実際，第三固有値における固有関数は異性体  $R, S$  に対して，対称の構造をもつため，アキラルな初期状態から出発した時間発展において，最後までその構造がのこる．一方，第四固有値は反対称の構造を持ち，初期に異性体間に偏りがある場合にのみ現れる量である．

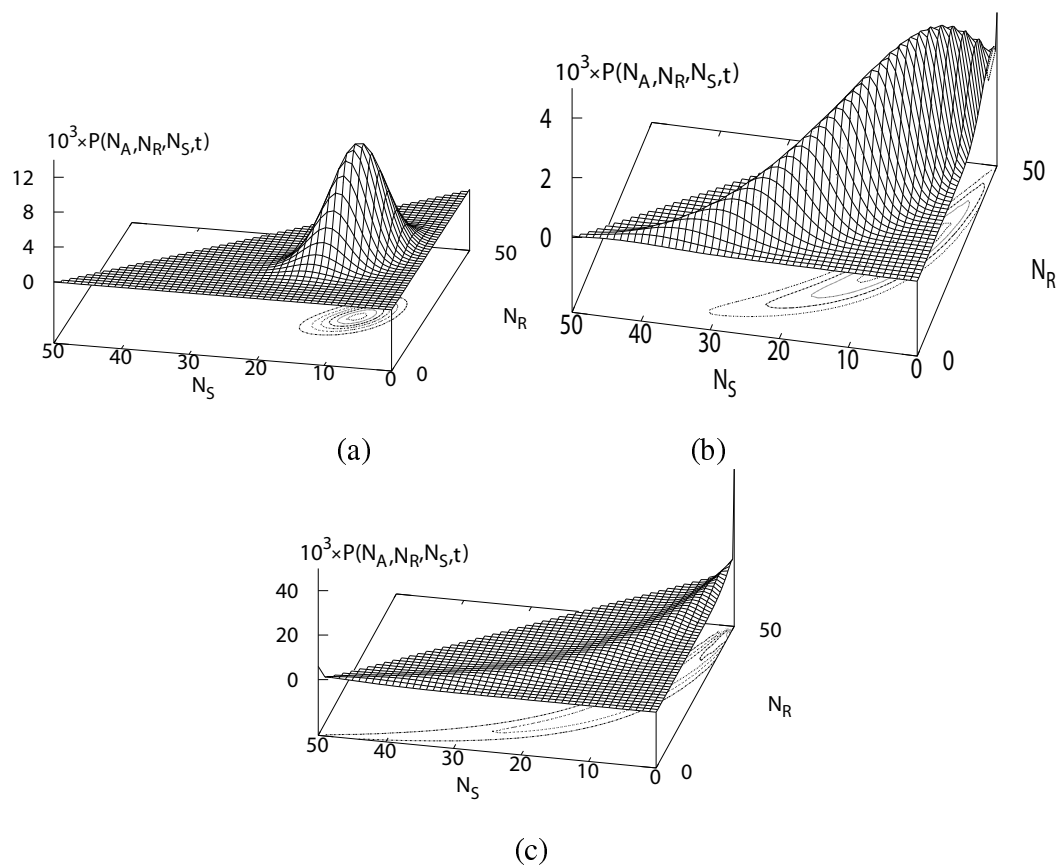


図 3.5: 初期状態がキラルなときのマスター方程式 (3.20) による確率分布の時間発展．底辺にはその確率分布の等高線を記した．このとき，相互抑制反応の反応係数は  $\mu = k_0/10$ ．系の初期状態は  $P(0, 10, 0) = 1$  であり，描いた時間は (a)  $k_0 t = 1$ , (b)  $k_0 t = 9$  (c)  $k_0 t = 19$ . 他のパラメータは  $N = 50$  . ■

固有値の計算には、サブルーチン Lapack の "dgeev" をもちいた。図 3-3(a) および (b) は零固有値に近い固有値を全粒子数  $N$  に対してプロットしたものである。このとき相互抑制反応の反応係数は一定値  $\mu = 0.1k_0$  とした。図 3-3(c)(d) は全粒子数  $N = 50$  を一定にし、固有値を  $\mu/k_0$  の関数としてプロットしたものである。パラメータが  $N = 50$  かつ、 $\mu = 0.1k_0$  のときに、その第三固有値の値は  $\Lambda_3/k_0 = -0.0163$  をとり、平均値および、鏡像体過剰率の時間発展における漸近緩和から得られた結果 (図 3.4(b)) と合致することがわかる。

図 3-3(b), (d) は、固有値の逆数  $-k_0/\Lambda_i$  をプロットしたものである。この図から、緩和時間は全粒子数  $N$ 、及び相互抑制反応の反応係数  $k_0/\mu$  におおよそ比例していることがわかる。このため、相互抑制反応の反応係数が小さく、粒子数の大きい系では、ホモキラル化が観測されるまでにオーダーとして  $N/\mu$  程度のかかり長い時間を要する。

### 3-4 システムサイズ展開

自発生成反応とリサイクル相互抑制反応からなるモデルでは、反応速度式を用いる手法ではキラリティを示さなくとも、確率論的な手法では最終的にホモキラルの兆候をしめす。この異なる結果は微視的プロセスによる粒子数の揺らぎにより生じる。この揺らぎの効果は系の大きさと関連があり、定性的にマスター方程式のシステムサイズ展開により解析される。この手法は R.Kubo らによって発展されたものである [47, 60]。

マスター方程式において、微視的状态  $X$  の確率密度  $P(X, t)$  は遷移確率  $W(X; q)$  によって、1 のオーダーの値  $q$  だけ異なる別の状態  $X + q$  に移るとする。遷移率  $W$  はシステムのサイズ  $N$  あるいは  $V$  の巨視的オーダーからなり、

$$W(X; q) = Vw(x; q) \quad (3.27)$$

のように表される。ここで、 $x$  は 1 のオーダーの密度  $x = X/V$  である。また、 $w$  は  $x$  で表されるシステムのサイズに依存しない遷移確率である。このときの確率は  $P(X, t) = \exp[V\chi(x, t)]$  の形をとると仮定する。平均密度  $\langle x \rangle_t$  と

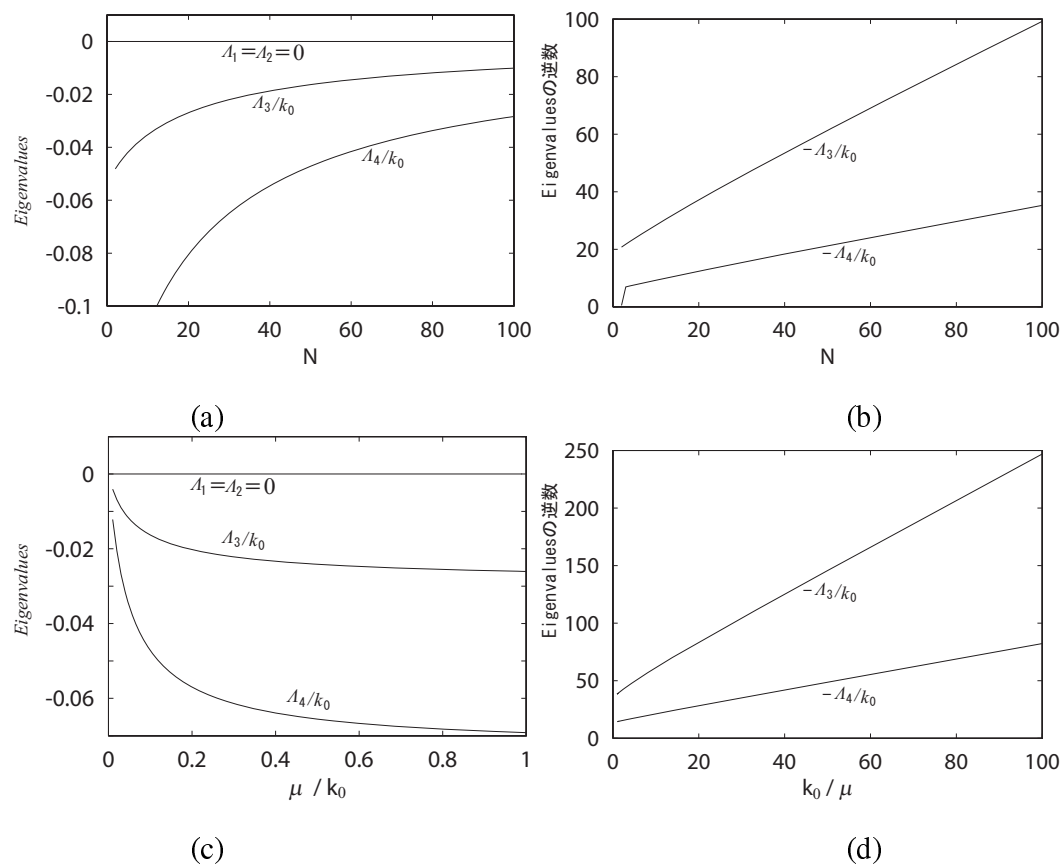


図 3.6: 時間発展行列による固有値  $\Lambda_i$  の大きいもの (a) 相互抑制率  $\mu/k_0 = 0.1$  を一定としてときの全粒子数  $N$  に対する固有値. (b) 全粒子数を  $N = 50$  で固定した場合の  $\mu/k_0$  に対する固有値. (b)(d) 固有値の逆数をプロットしたもの.  $k_0/|\Lambda_i|$  は  $N$  あるいは,  $k_0/\mu$  にたいして, おおよそ線形関係をもつ. ■

ゆらぎの相関関数

$$\sigma_{ij}(t) = V\langle (x_i - \langle x_i \rangle_t)(x_j - \langle x_j \rangle_t) \rangle \quad (3.28)$$

の時間発展は遷移確率  $w$  のモーメント

$$c_{ij\dots}(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{q}} q_i q_j \cdots w(\mathbf{x}; \mathbf{q}) \quad (3.29)$$

により,

$$\frac{d}{dt} \langle x_i \rangle_t = c_i(\langle \mathbf{x} \rangle_t) \quad (3.30)$$

$$\frac{d}{dt} \sigma_{ij}(t) = \sum_k \left( \frac{\partial c_i}{\partial \langle x_k \rangle_t} \sigma_{kj}(t) + \sigma_{ik}(t) \frac{\partial c_j}{\partial \langle x_k \rangle_t} \right) + c_{ij}(\langle \mathbf{x} \rangle_t). \quad (3.31)$$

のように決定されることが示される [47]. より高次の相関に対する発展方程式もまた導かれる [47]. もし系に転移点近傍のような異常がなければ, 揺らぎの相関  $\sigma_{ij}$  は 1 のオーダーのまま留まる. 臨界点付近での相転移の振る舞いのように, 系が不安定ならば, 少なくとも揺らぎ  $\sigma_{ij}$  のうちのひとはシステムのサイズ程度に大きくなる. いま考えているモデルでは, 一次モーメントは

$$c_r = c_s = k_0 a - \mu_0 r s = k_0(c - r - s) - \mu_0 r s \quad (3.32)$$

であり, 二次モーメントは

$$c_{rr} = c_{ss} = k_0 a + \mu_0 r s = k_0(c - r - s) + \mu_0 r s, \quad c_{rs} = \mu_0 r s, \quad (3.33)$$

である. ここで, 式 (3.18) の定義より,  $\mu_0 = V\mu$  である. このように, 平均濃度  $\langle r \rangle_t$  と  $\langle s \rangle_t$  の最低次の相関は反応速度式 (3.3), (3.4) をみたく. 以降では, 式 (3.30) の最低次をそれぞれ  $r$  および  $s$  で表記する. ゆらぎの相関関数の時間発展は以下のようなになる.

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \sigma_{rr}(t) &= -2(k_0 + \mu_0 s) \sigma_{rr} - 2(k_0 + \mu_0 r) \sigma_{rs} + k_0(c - r - s) + \mu_0 r s, \\ \frac{d}{dt} \sigma_{rs}(t) &= -(k_0 + \mu_0 s) \sigma_{rr} - (2k_0 + \mu_0 r + \mu_0 s) \sigma_{rs} - (k_0 + \mu_0 r) \sigma_{ss} + \mu_0 r s, \\ \frac{d}{dt} \sigma_{ss}(t) &= -2(k_0 + \mu_0 r) \sigma_{ss} - 2(k_0 + \mu_0 s) \sigma_{rs} + k_0(c - r - s) + \mu_0 r s. \end{aligned} \quad (3.34)$$

キラル対称性の破れについて調べるために，対称，反対称な変数に変換したほうが便利である．そこで，新たに，

$$x_+ = r + s, \quad x_- = r - s. \quad (3.35)$$

とする．平均値と相関関数はこの変数を用いると，以下のように書き直せる．

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}x_+ &= 2k_0(c - x_+) - \frac{1}{2}\mu_0(x_+^2 - x_-^2), & \frac{d}{dt}x_- &= 0, \\ \frac{d}{dt}\sigma_{++} &= -2(2k_0 + \mu_0x_+)\sigma_{++} + 2k_0(c - x_+) + \mu_0(x_+^2 - x_-^2), \\ \frac{d}{dt}\sigma_{+-} &= -(2k_0 + \mu_0x_+)\sigma_{+-} + \mu_0x_-\sigma_{--}, & \frac{d}{dt}\sigma_{--} &= 2k_0(c - x_+). \end{aligned} \quad (3.36)$$

完全なアキラルな初期条件から始めた場合に，系は平均値  $x_- = 0$  をもつラセミックな状態を維持する．一方，このとき， $x_+$  はラセミックな固定点の値  $(2k_0/\mu_0)(\sqrt{c\mu_0/k_0 + 1} - 1)$  に接近する．系がラセミックな固定点に辿りつく時間は  $1/k_0$  程度である．

しかしながら，反対称な変数の揺らぎはこの近似では無限に増加する．実際， $x_+$  の平均値がラセミックな値をとるときには，揺らぎ  $\sigma_{--}$  は線形に増加し続け，その速度は

$$\frac{\dot{\sigma}_{--}}{c} = \frac{1}{2} \frac{\mu_0}{c} x_+^2 = \frac{1}{2} N \mu \left( \frac{x_+}{c} \right)^2 > 0 \quad (3.37)$$

である．揺らぎの増加は，化学反応の微視的な過程における離散性が，ラセミックな固定点（あるいは，一般的には固定曲線上の点）の不安定性を巨視的なレベルにまで誘起したことを表している．数値計算も，反対称な変数の揺らぎ  $\sigma_{--}(t)/c$  は図 3.7 で示されるように，時間とともに増加することが確かめられた．図 3.7(a) の実線によってしめされる数値計算での初期増加は，断続線によって表記されるシステムサイズ展開から予期されるように，時間  $0 < k_0 t < 10$  でほぼ線形である．時間がさらに経過すると，システムサイズ展開の値は数値計算とずれてくる．これは異性体の総和の平均  $X_-$  がラセミックな固定点から離れていくためである．このときは  $x_+$  の平均値に対する，より高次の寄与を考えなければならない． $\sigma_{--}/c$  によって表現される揺らぎが全粒子数程度の大きさ  $N$  に達するときに，ラセミックな固定点からの発展は巨視的になる．このような状況が現れるまでにかかる時間は式 (3.37) において， $x_+ \sim c$  と仮定す



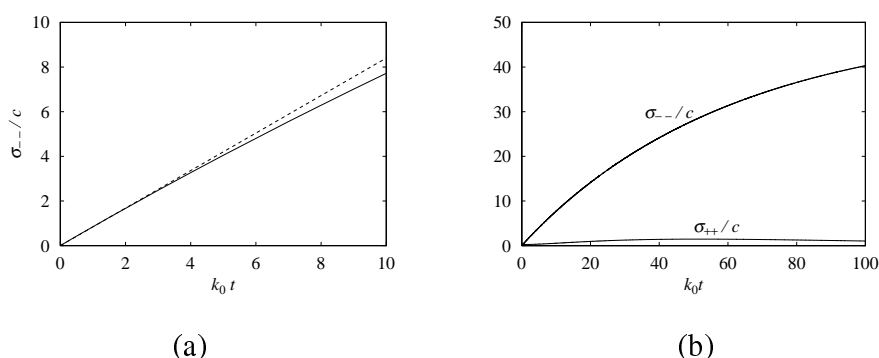


図 3.7: マスター方程式を数値的に時間発展させることで得られる揺らぎの相関関数 (a) 初期段階 (b) ホモキラルが現れるまでの全体的な時間 . パラメータは  $\mu = k_0/10$ , あるいは  $c\mu_0 = 5k_0$  とした . (a) における断続線はシステムサイズ展開における結果を表す . ■

ると,  $1/\mu$  程度である . また, 前節で論じたように, この構造が現れる時間スケールは非零なもっとも大きい固有値  $\Lambda_3$  によって支配され, その値はおおよそ  $1/|\Lambda_3| \approx N/\mu$  程度である .

### 3-5 結論

前章で論じたように, 自己触媒反応はホモキラル化を実現するための重要な因子であると思われるが, この章では, 自己触媒反応を用いずにホモキラル化が達成される簡単なモデルを提案した . このモデルは閉鎖系における自発的な反応トリサイクル相互抑制反応からなる . このモデルを反応速度式で扱うと, 反応が固定曲線上で留まりホモキラル化は生じない . 一方, 確率論的に扱うと完全なホモキラル化が生じる . これは分子の粒子数が離散的であることにより誘起される揺らぎが重要な役割を果たすためである .

もし, この揺らぎの機能により生命におけるホモキラル化を説明できるのであれば, それは, 1898 年に Person によって提案された機構である [61] . ただし, 揺らぎによりホモキラル化が実現されるためには非常に長い時間が必要となる . 固有値解析によれば, 揺らぎが巨視的な大きさになる時間は反応に関係している分子の総数に比例している ( $\approx N/\mu$ ) ことが示された . この特徴を考慮

すると、巨視的なスケールでホモキラリ化が生じるための新しいシナリオが提案できる。まず、小胞のような外部から隔絶された微小な閉鎖系において、揺らぎにより誘起されたホモキラリ化が生じる、この期間は実験系では、極端に長い時間が必要であるが、地球規模の時間ではそれほど長くはないと推測される。ついで、この機構により得られた微小な対称性の破れが、今までのところ、その効果が弱すぎるために、実験室系では見いだされないような未知の触媒反応により、増幅され、巨視的なスケールにおいても観測可能なホモキラリ化が実現するようなモデルが考えられる。

現在、リサイクル抑制反応に相当する反応は見つかっていないが、反応自体は簡単なものであるため、近い将来にこの反応によりホモキラリ化が確認できる可能性もある。

集団遺伝学においては、Wright-Fisher モデル [62, 63] のように、有限集団からなる系では揺らぎの影響により、一意的に遺伝子が選択されることが期待されている。このような現象は本章で扱ったモデルに一見類似しているように思える。しかし、その基本的な過程は大きく異なる。本章で扱ったモデルで重要なのは異種異性体間の相互抑制反応であるが、Wright-Fisher モデルで遺伝子を一意的にするのは、有限系で無作為に繰り替えされる遺伝子の選択の結果生ずる揺らぎである。

## 第4章 開放系における揺らぎに誘起される鏡像体 過剰率の増幅

### 4-1 導入とモデル化

前章で扱ったのは、閉じた小さな系でのリサイクル相互抑制反応であり、この系では、確率論的な手法により、揺らぎを取り入れることで、最終的に完全なホモキラル化が達成されることを示した。これは系がホモキラルな状態に相当する2つの吸収状態をもち、揺らぎが分布をその2つのうちの一方へ移動させるためである。

しかし、このモデルでは2つの未解決の仮定を前提としている、すなわち、系の閉鎖性と、それを維持するために提案したリサイクル相互抑制反応である。小さい系として、小胞などを仮定した場合、小胞は外部と粒子のやりとりを行うため、長い時間発展において、系が閉じた状態を保つことは難しい。また、リサイクル相互抑制反応は現実の系ではいまのところ発見されていない。それゆえに、この章では、引き続き自己触媒反応を用いずに揺らぎがホモキラル化を促すモデルを考察する。ただし、本章ではより現実的な系として開放系を考え、相互抑制反応もリサイクルしないものとする。

簡単のため、鏡像異性体  $R, S$  は外部から一定の割合で系内に供給されるとする。また相互抑制反応により、ヘテロな二量体  $RS$  が形成され、生成した二量体は系から排出されるとする。閉じた系の場合と異なり、アキラルな原料  $A$  に戻るリサイクル過程は想定していない。特に、この反応系で後者の相互抑制反応は Frank モデルによるものと同じものであるが、Frank モデルとは違い、どんな種類の自己触媒反応も仮定していない。以上の反応を化学反応式で表すと、前者の反応は



である。化学反応式 (3.1) で原料  $A$  が十分多く、反応を通して濃度が一定とすると、自発的反応の項  $k_0a$  も一定とみなせる。このため、反応式 (4.1) は原料

$A$  が十分多量に存在すると考えることもできる．一方, 後者の反応は



と表現される．相互抑制の結果生成物が消滅するのは生成するダイマーが反応に関わらず, しかも速やか系の外部に流出するためである．また, この2つの反応は開放系において行われるため, 今まで扱ってきた反応系とはことなり, 全濃度は保存しない．

第2節では, このモデルを反応速度式により考察する．閉鎖系と同様, 反応速度式ではホモキラル化は観測されず, 固定曲線上で停止する．閉鎖系と唯一異なるのは, その固定曲線には終端が存在しないということである．また, 固定曲線上では反応は中立安定であり, パラメータの変化や揺らぎに対して非常に敏感な可能性が出てくる．そこで第3節では揺らぎの効果をマスター方程式を用いた確率論的手法により議論する．ここでは, 解析的な手法により, 確率分布が固定曲線に沿って, 漸近的にホモキラル化の方向へと動いていくことを示す．第4節では, 数値的に粒子状態が制限された空間でマスター方程式を解くことにする．第5節は結論である．

## 4-2 反応速度式による解析

鏡像異性体  $R, S$  が反応式 (4.1) により流入するとき, その反応係数を  $F_0$  とする．一方, 反応式 (4.2) による相互抑制反応の反応率を  $\mu_0$  とする．また, 鏡像異性体  $R, S$  の濃度をそれぞれ,  $r, s$  とする．このとき反応速度式は

$$\dot{r} = F_0 - \mu_0 r s \quad (4.3)$$

$$\dot{s} = F_0 - \mu_0 r s, \quad (4.4)$$

で表せる．初期の濃度を  $r = r_0$  及び,  $s = s_0$  として時間発展させると, 閉鎖系での反応速度式同様,  $\dot{r} - \dot{s} = 0$  より, その濃度の差は

$$r(t) - s(t) = r_0 - s_0. \quad (4.5)$$

と一定値を保つ．それゆえに, 二つの濃度  $r$  及び  $s$  による相空間において, その時間発展の軌跡は傾きが1の直線を描く (図 4.1)．この軌跡において, 2つ

の異性体  $R, S$  は,  $\dot{r} = \dot{s} = 0$  をみたす最終状態へと接近する. これを式 (4.3) (4.4) に適用させると,

$$rs = \frac{F_0}{\mu_0}, \quad (4.6)$$

のように双曲線を描き, これが固定曲線である. その最終状態は初期条件に依存し, 式 (4.6) による固定曲線と, 直線 (4.5) との交点により決定される. たとえば, その初期条件が  $r_0 = s_0$  のときには, その最終状態も

$$r^* = s^* = \sqrt{\frac{F_0}{\mu_0}}. \quad (4.7)$$

のようにラセミックな位置に存在する.

図 4.1 では, ラセミックな固定点により規格化した  $r/r^*, s/s^*$  中にその固定曲線と時間発展の軌跡が示されている. 閉鎖系とは異なり無次元濃度  $r/r^*$  と  $s/s^*$  の範囲は無限遠方まで続く.

相空間での時間発展は鏡像異性体の総濃度  $r + s$  の解析的な解によって理解することができる. その解は反応速度式 (4.3), (4.4) が単純であることから, 簡単に解くことができ,

$$r(t) + s(t) = A_0 \frac{(r_0 + s_0 + A_0) + (r_0 + s_0 - A_0)e^{-A_0\mu_0 t}}{(r_0 + s_0 + A_0) - (r_0 + s_0 - A_0)e^{-A_0\mu_0 t}}, \quad (4.8)$$

である. ここで,  $A_0$  は鏡像異性体の最終濃度であり,

$$A_0 = \sqrt{(r_0 - s_0)^2 + \frac{4F_0}{\mu_0}}. \quad (4.9)$$

と表現できる. したがって, ラセミックな初期条件の場合に系が最終状態へと移行するには, 式 (4.9) の逆数  $1/A_0\mu_0$  の最大値

$$\tau_r = 2/\sqrt{F_0\mu_0} \quad (4.10)$$

程度の時間が必要である.

鏡像体過剰率 (ee) の最終値は

$$\phi_f = \frac{r - s}{r + s} = \frac{r_0 - s_0}{A_0} = \frac{r_0 - s_0}{\sqrt{(r_0 - s_0)^2 + 4F_0/\mu_0}}. \quad (4.11)$$

で得られる．初期に，鏡像異性体の濃度が非常に小さくて，その濃度が式(4.6)による固定曲線の下にあるような状態から始まると仮定すると，鏡像体過剰率の絶対値は最終状態において減少する．実際，

$$|\phi_0|^2 - |\phi_f|^2 = \frac{(r_0 - s_0)^2}{\sqrt{(r_0 - s_0)^2 + 4F_0/\mu_0}(r_0 + s_0)^2} \left[ 4\frac{F_0}{\mu_0} - 4r_0s_0 \right] \quad (4.12)$$

より， $r_0s_0 < F_0/\mu_0$  の範囲内では常に鏡像体過剰率は減少する．

反応速度式では以上のように，固定曲線は無遠方まで伸びるため，吸収状態に相当する状態は存在しない．しかし，閉鎖系同様に異性体の濃度は固定曲線(4.6)上に留まり，その鏡像体過剰率と異性体の濃度が共に増幅されることはない．しかしながら，その固定曲線上では中立安定であり，揺らぎに対して敏感である可能性もある．そこで，以降では確率論的な手法により，微視的な過程に注目することにより，反応系を考察することにする．

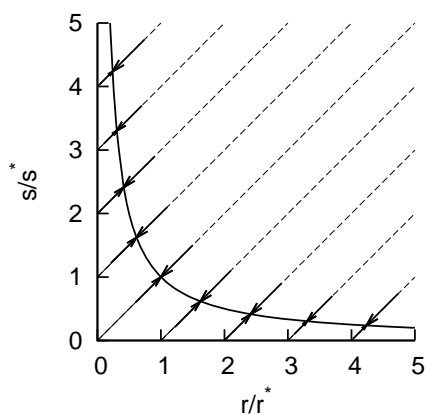


図 4.1: 反応速度式(4.3),(4.4)による異性体濃度の時間発展の軌跡と双曲線型の固定曲線．相空間は  $r/r^*$ ,  $s/s^*$  により規格化されている．■

### 4-3 確率方程式による手法

ここでは，反応過程における微視的な特性をマスター方程式により考察する．まず，系の体積  $V$  とする．鏡像異性体  $R, S$  の粒子数をそれぞれ  $N_R, N_S$  とする．粒子数を用いて，この体積内での微視的状态を特徴づける．次に，反応(4.1)及び，(4.2)をマスター方程式によって表記する．粒子数  $(N_R, N_S)$  で

の確率分布を  $P(N_R, N_S, t)$  とする．状態の遷移確率を再び  $W$  とすると，反応 (4.1) は

$$\begin{aligned} W(N_R, N_S \rightarrow N_R - 1, N_S) &= F \\ W(N_R, N_S \rightarrow N_R, N_S - 1) &= F \end{aligned} \quad (4.13)$$

であり，また反応 (4.2) は

$$W(N_R, N_S \rightarrow N_R - 1, N_S - 1) = \mu N_R N_S \quad (4.14)$$

で表記できる．これらを用いると，具体的なマスター方程式は

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} P(N_R, N_S, t) &= F [P(N_R - 1, N_S, t) + P(N_R, N_S - 1, t)] \\ &\quad - (2F + \mu N_R N_S) P(N_R, N_S, t) + \mu (N_R + 1)(N_S + 1) P(N_R + 1, N_S + 1, t). \end{aligned} \quad (4.15)$$

である． $N_R, N_S$  が零よりも小さい値をとるときその確率分布は  $P(N_R, N_S, t) = 0$  であるから，式 (4.15) は任意の粒子数の状態に対して成立する．

マスター方程式で用いる反応係数  $F$ ， $\mu$  と反応速度式 (4.3)，(4.4) による係数  $F_0$ ， $\mu_0$  との関係は後ほど与える．鏡像異性体の濃度  $r, s$  はそれぞれ  $\mathcal{R} = N_R/V$  と  $\mathcal{S} = N_S/V$  の期待値として， $r = \langle \mathcal{R} \rangle$ ， $s = \langle \mathcal{S} \rangle$  のように与えられるため， $r$  の時間発展は

$$\dot{r} = \frac{d}{dt} \langle \mathcal{R} \rangle = \frac{F}{V} - \mu V \langle \mathcal{R} \mathcal{S} \rangle \quad (4.16)$$

である． $\dot{s}$  も同様の式が得られる．もし， $\mathcal{R}$  と  $\mathcal{S}$  間の相関が無視できるならば， $\langle \mathcal{R} \mathcal{S} \rangle \simeq \langle \mathcal{R} \rangle \langle \mathcal{S} \rangle = rs$  であり，式 (4.16) は式 (4.3) に一致し，反応係数は以下のように定義される．

$$F_0 = \frac{F}{V}, \quad \mu_0 = \mu V. \quad (4.17)$$

反応速度式で見出された固定曲線 (4.6) は

$$N_R N_S = \frac{F}{\mu}. \quad (4.18)$$

によって表現される曲線に相当する．粒子数は自然数であり，離散量であるから，この式の解は不連続である．式(4.18)を近似的に満たす粒子数( $N_R, N_S$ )の集合を粒子数相空間における固定曲線，あるいは簡単に以降では固定曲線と呼ぶことにする．反応に関係する分子の数は，解放系であるため，大きくとる必要がある．

現在までのところ，一般的な場合にマスター方程式を解析的に解くことは成功していない．しかし，主に興味があるのは粒子数の差，あるいは鏡像体過剰率の時間発展であるため，閉鎖系でおこなったのと同様に変数を以下のように対称，反対称なものに変換する．

$$N_+ = N_R + N_S, \quad N_- = N_R - N_S. \quad (4.19)$$

式(4.19)による変数を用いて表現される確率分布  $P(N_+, N_-)$  を考える．この変数の領域は領域  $N_+ \geq |N_-|$  であり，この外の範囲では確率分布は零である．また，和  $N_+ + N_-$  は偶数になる．マスター方程式(4.15)は新たな変数を用いて

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}P(N_+, N_-, t) &= FP(N_+ - 1, N_- - 1, t) + FP(N_+ - 1, N_- + 1, t) \\ &- \left(2F + \mu \frac{N_+^2 - N_-^2}{4}\right) P(N_+, N_-, t) + \mu \frac{(N_+ + 2)^2 - N_-^2}{4} P(N_+ + 2, N_-, t). \end{aligned} \quad (4.20)$$

と書き直すことができる．いま，粒子数の差  $N_-$  空間における確率  $Q(N_-, t)$  を

$$Q(N_-, t) = \sum_{N_+=|N_-|}^{\infty} P(N_+, N_-, t), \quad (4.21)$$

で定義する．この確率を式(4.19)に適用すると

$$\frac{d}{dt}Q(N_-, t) = FQ(N_- - 1, t) - 2FQ(N_-, t) + FQ(N_- + 1, t) \quad (4.22)$$

が得られる．相互抑制反応は鏡像異性体粒子  $R, S$  を同じ量だけ減少させ，粒子数の差  $N_-$  は変化させないため，式(4.22)は係数  $\mu$  に依存しない．式(4.22)は一次元格子上的ランダムウォーク(拡散)と同じ形式をとっている．この方程式(4.22)を拡散と同一視した場合に，反応係数  $F$  は拡散係数とみなすことができる．



例えば，平均値  $\langle N_- \rangle_t$  は一定値をとるが，これは式 (4.5) と合致する．二次モーメント

$$\langle N_-^2 \rangle_t = \sum_{N_-} N_-^2 Q(N_-, t) \quad (4.23)$$

は，微分方程式

$$\frac{d}{dt} \langle N_-^2 \rangle_t = 2F \quad (4.24)$$

に従う．これを解くと， $\langle N_-^2 \rangle_t = 2Ft + \text{const}$  のように時間と共に線形に増加するが，これは拡散過程に特徴的なものである．このことは確率分布  $P(N_+, N_-, t)$  が固定曲線上に沿って連続的に広がることを示している．

キラル対称性の破れの程度を見積もる直接な方法は鏡像体過剰率の確率分布を見出すことである．このため，粒子数が零の状態  $N_R = N_S = 0$  から始める．系は急速に固定曲線上のラセミックな点にたどり着いた後に，上に示した様に固定曲線にそって除々に広がると仮定する．主に本研究で関心があるのは曲線上を広がる様子である．次節では，パラメータが  $F \gg \mu$  の場合にこの種の時間発展が生じることを数値的に示す．

今，系が固定曲線上のラセミックな点  $N_- = 0$  から発達し始めると仮定することで，拡散方程式 (4.22) の解は連続近似として

$$Q(N_-, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Ft}} \exp\left(-\frac{N_-^2}{4Ft}\right). \quad (4.25)$$

が得られる．系が近似的に曲線上にあるとみなし，独立変数として  $N_-$  の代わりに鏡像体過剰率  $\phi$  を用いる．すなわち，固定曲線上での状態  $(N_+, N_-)$  に対して，

$$\phi = N_-/N_+, \quad \frac{1}{4}(N_+^2 - N_-^2) = N_R N_S = \frac{F}{\mu} \quad (4.26)$$

を得る．このとき，粒子数差  $N_-$  とその微小変化  $dN_-$  は鏡像体過剰率  $\phi$  を用いると，

$$N_- = \sqrt{\frac{4F}{\mu}} \frac{\phi}{\sqrt{1-\phi^2}}, \quad dN_- = \sqrt{\frac{4F}{\mu}} \frac{d\phi}{(1-\phi^2)^{3/2}}. \quad (4.27)$$

のように表現できる． $\mathcal{P}(\phi, t)$  と表記される鏡像体過剰率にたいする確率密度は関係  $\mathcal{P}(\phi, t)d\phi = Q(N_-, t)dN_-$  によって得られる．この関係により，

$$\mathcal{P}(\phi, t) = \frac{1}{\sqrt{\pi\mu t}} \frac{1}{(1-\phi^2)^{3/2}} \exp\left(-\frac{\phi^2}{\mu t(1-\phi^2)}\right) \quad (4.28)$$

が与えられる．経過時間  $\mu t = 0.1, 1, 10$  のときの確率分布  $\mathcal{P}(\phi, t)$  の概形は図 4.2 に描かれる．時間が経つに伴い，位置

$$\phi_{\pm} = \pm \sqrt{1 - \frac{2}{3\mu t}}, \quad (4.29)$$

にダブルピークが発達する．このように， $|\phi|$  は  $\mu t \gg 1$  のときに，1 に近づく．図 4.2 では，この条件は  $\mu t = 10$  の場合に満たされる． $N_-$  に対する拡散方程式は“拡散係数”  $F$  によって支配される．一方，鏡像体過剰率は初期に，すなわち  $\phi \simeq 0$  付近では，式 (4.28) が

$$\mathcal{P}(\phi, t) \sim \frac{1}{\sqrt{\pi\mu t}} \exp\left(-\frac{\phi^2}{\mu t}\right) \quad (4.30)$$

のように近似できる．式 4.30 も連続近似における拡散方程式の解の形をしている（初期値は  $\phi = 0$ ）．したがって，相互抑制反応の反応率  $\mu$  を拡散係数とみなすと，確率分布  $\mathcal{P}(\phi, t)$  は  $F$  よりも小さい拡散係数  $\mu (\mu \ll F)$  によって支配される．それから，密度はある程度複雑な依存性を持ちながら，ホモキラルな値の境界付近に蓄積する．

式 (4.10) で導出した固定曲線への到着時刻  $\tau_r$  を単位とすると，条件  $\mu t \gg 1$  は

$$\frac{t}{\tau_r} \gg \frac{1}{2} \sqrt{\frac{F}{\mu}} = \frac{V}{2} \sqrt{\frac{F_0}{\mu_0}}. \quad (4.31)$$

と表現できる．

巨視的な意味では，物理量は  $F$  や  $\mu$  よりも巨視的な反応係数  $F_0, \mu_0$  のほうが適当である．それゆえに，ホモキラルな状態付近に到達する時刻は系の体積に比例し，巨視的なスケールでは莫大な時間がかかる．

にも関わらず，大変小さい系においては，上の結果は有限数による揺らぎが固定曲線上で効果的にホモキラルな状態付近の方へと分布を移動させることを示している．

#### 4-4 数値計算による解析

この節では，マスター方程式 (4.15) を数値解析を用いて直接解く．しかし，開放系では，異性体の粒子数  $N_R$  および  $N_S$  は上限が原理的に設定できない．それ

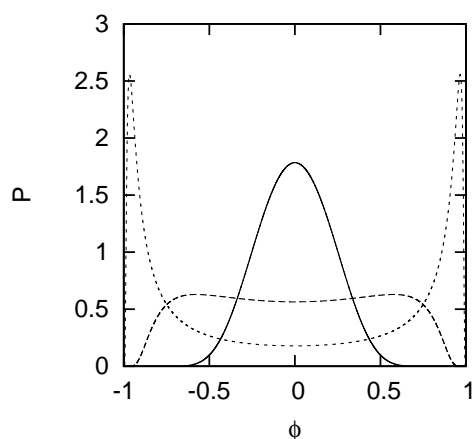


図 4.2: 式 (4.28) によって与えられる  $\phi$  の確率密度の外形．実線, 点線, 破線はそれぞれ  $\mu t = 0.1$  と  $\mu t = 1$ ,  $\mu t = 10$  に相当する．■

ゆえに, 大きな粒子数 ( $N_R, N_S$ ) をとる確率が (かなり小さいが) 存在する．そこで数値計算に際しては, 粒子数空間を  $0 \leq N_R, N_S \leq N$  のような平方領域に区切る必要がある．ここで,  $N$  は粒子数の上限であり, 入力パラメータとして扱う．マスター方程式の領域を制限するとき, その全確率が保存し, 且つ吸収状態が現れるのを防ぐため, 確率が境界から流出したり, ある状態に永久に留まったりすることがないように条件を課すことにする．粒子数  $N_R$  かあるいは  $N_S$  が零よりも小さいか, あるいは上限  $N$  よりも大きくなる時に  $P(N_R, N_S, t) = 0$  であることを想起すると, この条件を満たすにはマスター方程式を境界で以下のようにすればよい．

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}P(N, N_S, t) &= F[P(N-1, N_S, t) + P(N, N_S-1, t)] - (F + \mu N N_S)P(N, N_S, t), \quad (4.32) \\ \frac{d}{dt}P(N_R, N, t) &= F[P(N_R-1, N, t) + P(N_R, N-1, t)] - (F + \mu N_R \cdot N)P(N_R, N, t). \end{aligned} \quad (4.33)$$

この式に対する遷移の構造は図 4.3 で描かれる．

最終確率分布

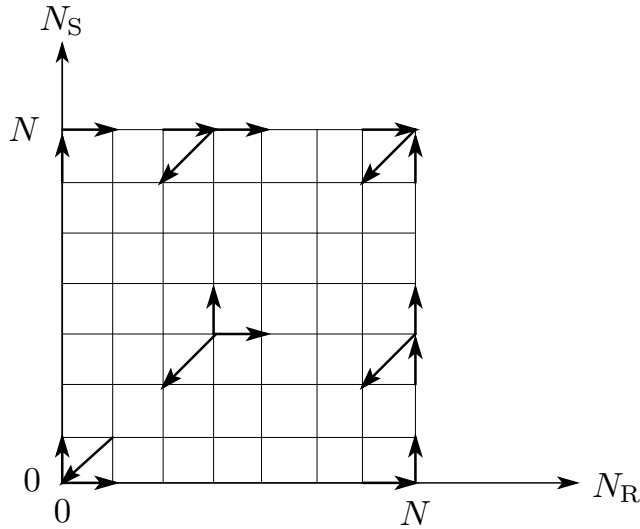
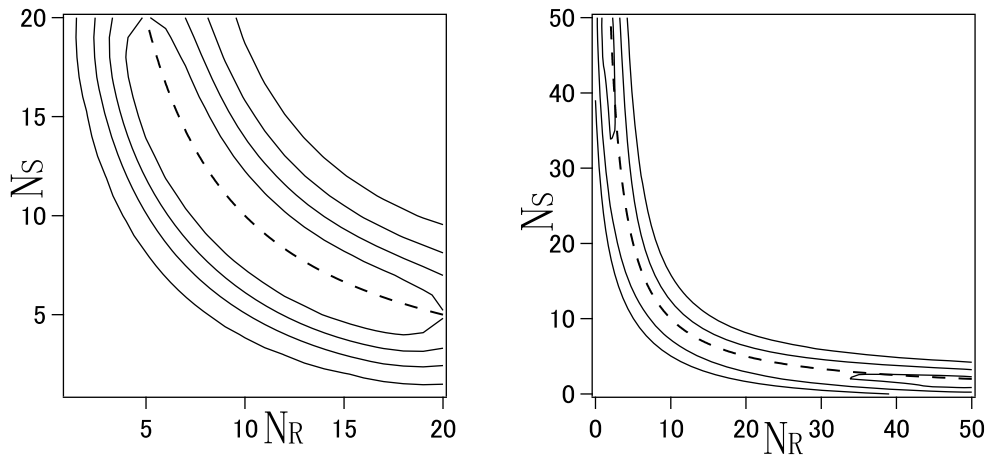


図 4.3: 粒子数空間を  $N \leq N_S, N_R \leq N$  で限定したときのマスター方程式 (4.15) 及び, (4.32), (4.33) における遷移の図解. ■

粒子数の上限が  $N$  のとき, 粒子数の状態の総数は有限で  $(N+1)^2$  であり, その一意的な最終確率分布は遷移行列に対する零固有値と結びついた固有関数によって得られる. 最終確率分布の等高線図は図 4.4 であり, (a)  $N = 20$  (b)  $N = 50$  である. このとき, パラメータは  $\mu = 0.01F$  である. その確率分布は図 4.4 で破線によって描かれる固定曲線 (4.18) に沿って, ある程度の高さと狭い幅をもつ. 固定曲線上での確率分布はほぼ一定であるため, その形状は馬蹄のような型である. したがって, 等高線図 4.4 は粒子数の上限  $N$  に関わらず, ダブルピークは持たない.

系のサイズが増加するにつれ, 分布の尾根の幅は相対的に減少する. 図 4.4(a) ではその境界の上限  $N = 20$  の場合に, その確率分布は固定曲線に沿ってラセミックな状態の周りに浅いピークをもつ. 一方, 図 4.4(b) による上限  $N = 50$  の場合には, その確率分布はキラル対称性が強く破れている制限された領域の端に集中する. サイズが小さい場合には, 境界からの反射がラセミックな状態付近の確率分布を大きくするのに十分な影響をもち, それは近似によるものであると考えられる. 一方, サイズが大きい場合には, 人工的な反射の影響は境界付近に限られる. もし, その粒子数の限界  $N$  がさらに大きくなれば, 拡散方程式 (4.22) で表されるように, その最終確率は固定曲線に沿って広く分布し,

またその幅は小さいであろう．



(a)

(b)

図 4.4: 粒子数を (a)  $N = 20$  または (b)  $N = 50$  で限定した空間での最終状態の確率分布による等高線図．固定曲線は破線で表記される．パラメータは  $\mu = 0.01F$  である．■

#### 時間発展と鏡像体過剰率

数値的に  $(N + 1)^2$  の連立時間微分方程式を解くことにより確率分布関数の時間発展を考察することにする．近似による解析解 (4.28) 比較するため，初期条件はラセミックな固定点に全確率が集中した状態を選ぶ．すなわち，初期条件は  $N_R = N_S = \sqrt{F/\mu}$  での確率分布を  $P(N_R, N_S, t = 0) = 1$  とする．数値計算は上限を  $N = 100$  とした．

ここでは，全確率の外形の時間発展を表す代わりに，鏡像体過剰率に対する確率密度  $P(\phi, t)$  の時間発展を見る．ここで， $\phi = (N_R - N_S)/(N_R + N_S)$  である． $\phi$  のとりうる範囲  $-1 \leq \phi \leq 1$  を幅  $\Delta\phi = 0.1$ ， $\phi_n = n\Delta\phi$  を中心とした全部で 21 個の区間  $\Gamma_n$  で分ける (ただし，両端  $\phi_n = -1, 1$  ではその幅は  $\Delta\phi = 0.05$  とする) と，ある区間  $\Gamma_n$  での確率密度は

$$\mathcal{P}(\phi_n, t) = \frac{1}{\Delta\phi} \sum_{N_R, N_S; \phi \in \Gamma_n} P(N_R, N_S, t). \quad (4.34)$$

のように定義される．ここで， $N_R, N_S$  に対する総和は  $\phi$  が  $\phi_n$  を中心とした区間  $\Gamma_n$  に属する条件下で行われる．もし，得られた  $\phi$  の値が 2 つの区間のちょう

ど境界に位置するとき，その点での確率密度は全確率が保存するように，両方の区間に半分ずつ組み入れることとする．図4.5では，パラメータを  $\mu = 0.01F$  と  $N = 100$  のように設定し，経過時間を  $Ft = (a) 10$  及び (b) 100，(c) 1000，  
 に対しての  $P(\phi_n, t)$  の外形を描いた．これらの図は図4.2におけるパラメータ  $\mu t = 0.1, 1, 10$  にそれぞれ相当する．図4.5(a)から明らかなように， $\phi$  に対する確率は緩和時間  $\tau_r \sim 1/\sqrt{\mu_0 F_0} = 1/\sqrt{\mu F} = 10$  のオーダーでラセミックな位置付近に鋭いピークが発生する．これは反応速度式の結果と一致する．

その後には，拡散的な過程が働き始め，時間オーダー  $Ft = F/\mu = 100$  程度で図4.5(b)のように確率分布は鏡像体過剰率のほぼ全ての値にわたり広がる．十分長い時間が経の後には，図4.5(c)のようになる．そこでは系が最終状態に達し， $\phi = \pm 1$  付近に鋭いピークをもつダブルピーク構造をとる．図4.5において実線によって表記される曲線は解析的な結果 (4.28) によるものである．図のようにその解析解と数値解がほぼ一致することから，式 (4.28) 以降で論じた結論は妥当であることがわかる．図において，数値計算と解析解の間にズレが生じているのは，数値計算では区間  $\Gamma_n$  内での確率を平均しているためである．

以降では，鏡像体過剰率の時間発展を調べるために，式 (2.13) を用いることにする．図4.6(a)では， $|\phi(t)|$  の時間発展の数値計算による結果を示した．ここではサイズの上限としてそれぞれ  $N = 20$ ,  $N = 50$  と  $N = 100$  の場合に対してプロットした．また初期条件は同じく粒子数を  $(N_R, N_S) = (0, 0)$  とし，パラメータとしては  $\mu = 0.01F$  を用いた．より小さい上限  $N$  に対しては， $|\phi(t)|$  はより小さい値で飽和する．これは最終状態での等高線図において論じたように，人為的な境界による反射の効果が原因と考えられる．式 (2.13) により定義される鏡像体過剰率の絶対値を解析的な手法によって得るには式 (4.28) により得られた確率分布を用いる．このとき、 $\phi$  は連続量であり，総和を積分になおす．実際に計算すると

$$\langle \phi^2 \rangle_t = \int_{-1}^1 \phi^2 \mathcal{P}(\phi, t) d\phi = 1 - \frac{2}{\sqrt{\mu t}} e^{\frac{1}{\mu t}} \text{Erfc} \left( \frac{1}{\sqrt{\mu t}} \right), \quad (4.35)$$

のような表式が得られる．ここで， $\text{Erfc}(x)$  は相補誤差関数である．十分大きな経過時間  $\mu t \rightarrow \infty$  に対して漸近的な振る舞いは

$$\sqrt{\langle \phi^2 \rangle_t} \rightarrow 1 - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\mu t}}. \quad (4.36)$$

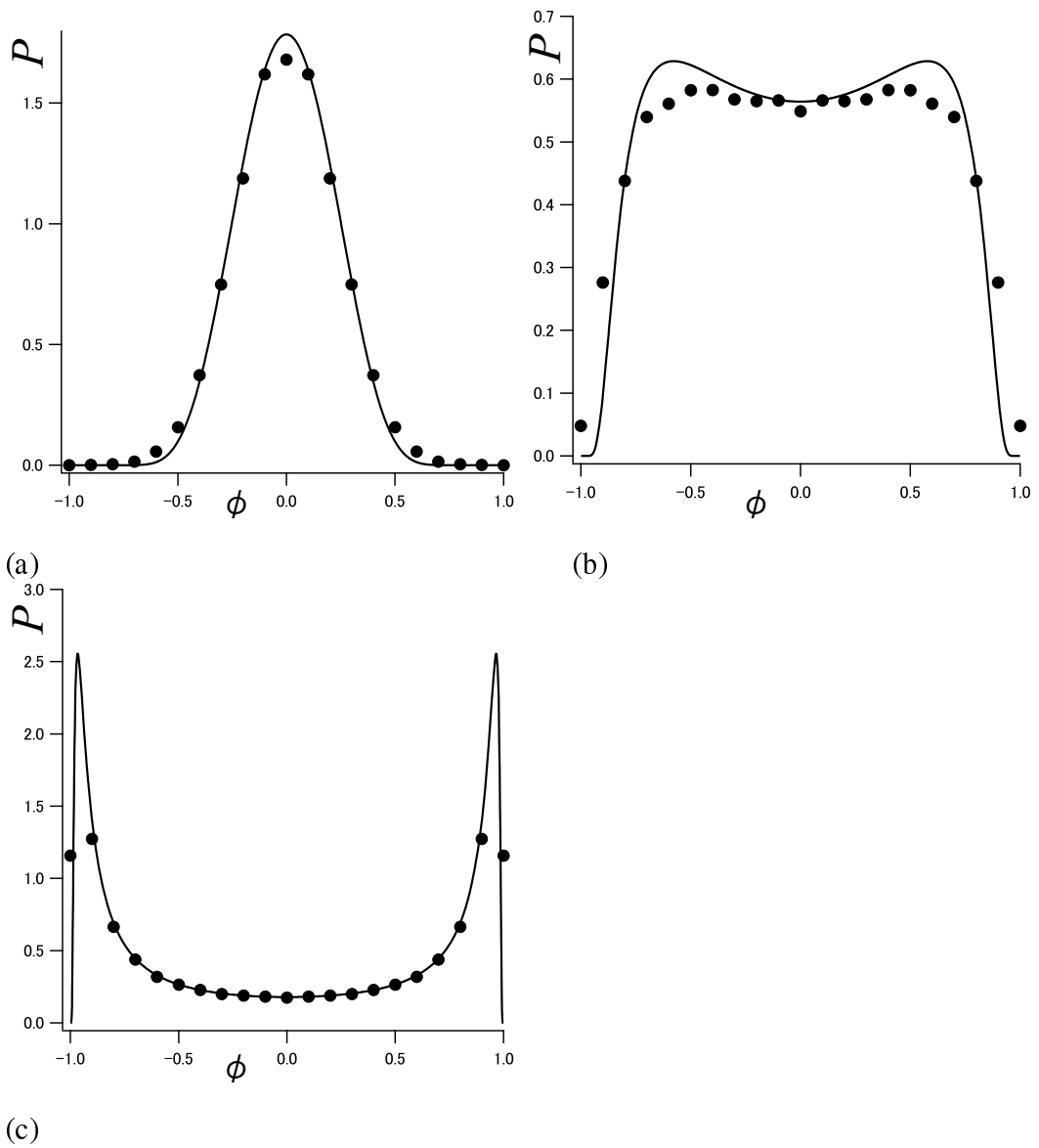


図 4.5: 鏡像体過剰率の時間発展．シンボルで表される点は式 (4.34) による数値計算の結果．パラメータは  $N = 100$  且つ  $\mu = 0.01F$ ．(a) 及び (b), (c) はそれぞれ経過時間  $\mu t = 0.1$  及び  $\mu t = 1, \mu t = 10$  に対する結果である．実線は図 4.2 で表された解析的な結果に相当する．■

により与えられる．図 4.6(a) では，この解析解の結果は実線によって示される．パラメータ  $\mu = 0.01F$  に対して， $N = 100$  にたいする数値計算結果と解析解とはよく一致する．このとき，数値計算はその初期条件が固定曲線上のラセミックな状態にあると仮定してある．以上の結果から， $|\phi(t)|$  は相対的に初期には急速に増加するが，ホモキラルな値をもつ収束値付近ではゆっくりと増加する．図 4.6(b) は，鏡像体過剰率の飽和値と 1 との差  $1 - |\phi|$  と粒子数の上限  $N$  の関係を両対数プロットにより示したものである． $N > 10$  のときに鏡像体過剰率  $\phi$  は  $N$  と

$$|\phi(\infty)| \simeq 1 - \exp(-5.5 \times 10^{-2} N) \quad (4.37)$$

の関係をもちながら 1 へ接近する．

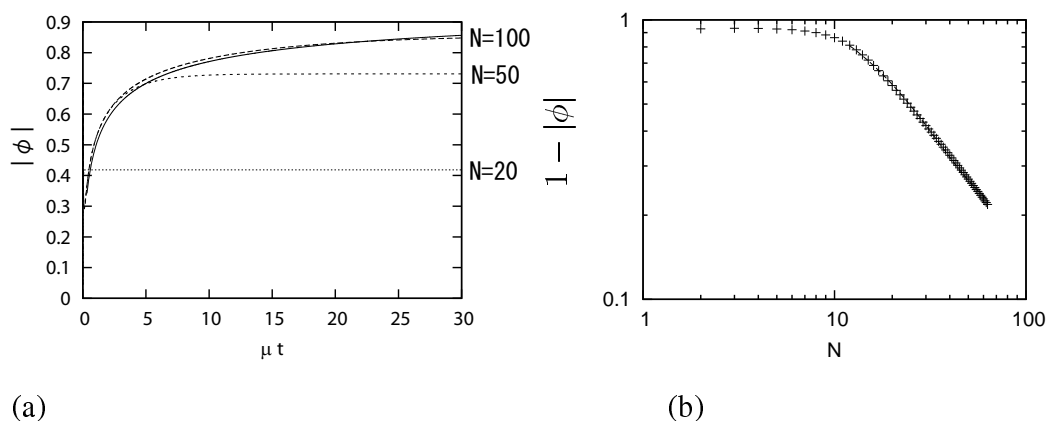


図 4.6: (a) 経過時間  $\mu t$  に対する鏡像体過剰率  $|\phi|$  の時間発展．実線は式 (4.35) による計算結果．断続線と破線，点線はそれぞれ  $N = 100$ ,  $N = 50$ ,  $N = 20$  に対する数値計算による結果．パラメータは  $\mu = 0.01F$  である．(b) 鏡像体過剰率の飽和値と上限  $N$  依存性．両対数プロット．パラメータ:  $\mu = 0.01F$ ． $N > 10$  に対しては指数関数的に  $|\phi|$  は 1 に近づく． $N$  依存性は数値計算により， $|\phi(\infty)| \simeq 1 - \exp(-5.5 \times 10^{-2} N)$  で近似される．■



## 4-5 結論

前章で考案したモデルでは，閉鎖系において自己触媒反応を用いずにホモキラル化が揺らぎによって誘起されることで発現した．しかし，閉鎖系とリサイクル相互抑制反応という2つの仮定には議論の余地がある．というのも，長い時間発展の間に系が孤立し続けることはむずかしく，またリサイクルする相互抑制反応も発見されていないからである．

この観点から，新たにこの章では系を開放系にするために，鏡像異性体  $R, S$  が系の外から一定の割合で系に供給され，また，異性体による二量体  $RS$  が形成されるとすぐに系から排出されるか，沈殿するとした．これは系の開放性のみでなく Frank の意味での相互抑制反応を導入したことを意味する．しかし，この系は Frank モデルとはことなり，どんな自己触媒反応も含んではいない．この系では揺らぎがホモキラル化に決定的な役割を果たす．また，ホモキラル化が発生するには非常に小さい系でも，十分長い時間が必要となる．

鏡像体過剰率の時間依存性は図4.6のように上に凸な形をしている．これは鏡像体過剰率の期待値が初期に急速に増加することを示している．これは自己触媒反応のときと対照的であり，自己触媒反応のときには，鏡像体過剰率は初期にゆっくりと増加し，後半に指数関数的に増加する．それゆえに，前章の結論で論じたように，ホモキラル化に達するシナリオを考えた際に，初期に本章で論じた反応系により小さな系でキラル対称性の破れが生じたほうが，その後の増幅反応にとっても時間的には有利であると考えられる．

閉鎖系と開放系でのモデルの違いは，その時間発展による変化に現れる．閉鎖系においては，その最終状態は初期条件に依存し，またその状態は吸収状態であるため，ひとたび最終状態が決まれば，その状態は維持される．一方，開放系においては，最終状態が存在しないため，時間と共にその初期の情報は次第に小さくなる．特に，固定曲線上を拡散方程式にしたがって分布が移動するため，十分時間が経った後には，確率は固定曲線上を均質に分布する．したがって，たとえば，長い時間が経った後に異性体  $R$  に偏っていたとしても，さらに長い時間が経った後にはその期待値が異性体  $S$  に偏っている有限の確率が常に存在する．

また，閉鎖系，開放系を問わず，揺らぎは初期のキラリティの破れを生成させる原因になりうるため，初期に微小な対称性の破れを必要としない．

## 第5章 結論

本論文では、確率論的手法であるマスター方程式により、キラル対称性の破れが生じる反応系をモデル化し検討した。

第2章で考察したのは、Saito-Hyuga モデルと、実験系である Soai 反応である。この反応系は二次までの自己触媒反応で表現でき、リサイクル反応のある場合には (Saito-Hyuga モデル) では、その最終状態は初期条件によらずに一意的な確率分布をとる。また、正反応とリサイクル反応の間に詳細釣り合いを仮定することで、解析的にその最終状態を求めることが可能である。その分布構造は自発的反応のみの場合にはガウス分布をとり、線形触媒の場合にはマスター方程式で用いた線形触媒の反応係数  $\kappa_1$  が自発的反応の反応係数よりも小さい場合には裾野の広いシングルピーク構造になる。触媒の反応係数が大きくなり、自発的反応よりも大きな値をとると、その最終状態はダブルピーク構造になり、ホモキラルな状態に鋭いピークが出現する。しかし、この構造は全粒子数  $N$  を用いると  $\kappa_1 = k_1/N$  と書ける為、全粒子数が大きくなるにしたがって、この条件を満たすためには、反応速度式の線形自己触媒反応係数  $k_1$  が大きくなければならない。一方、非線形触媒の場合には臨界値は反応速度式の非線形触媒の反応係数で決定される。その値  $k_{2c}$  を超えると、キラル対称性が破れた状態にダブルピーク構造が出現する。また、非線形触媒の場合には、粒子数の増加に伴って、マスター方程式による時間発展行列の零固有値が縮退すると推測できる。このため、初期条件に微小な対称性の破れがあると、その最終確率分布は、ダブルピーク構造の片方のみ分布するシングルピーク構造を維持する。

リサイクル反応がない場合には、その反応は原料  $A$  が完全に消費されるまで続く。したがって、その最終分布は  $N_R + N_S = N$  の直線上に分布する。線形触媒までは、リサイクル反応のある場合の最終状態において、リサイクル反応  $\lambda \rightarrow 0$  の極限をとったときの構造と一致する。しかし、非線形の場合には、リサイクル反応の際に求めた最終状態から推測される構造とは異なる。このため、ランダムウォークモデルにより、数値的に最終状態を計算した。その構造は  $k_2$  が大きくなるにしたがって、ダブルピーク構造が発達する。しかし、ダブ

ルピークが生成する臨界値はリサイクル反応がある場合よりも大きい。その最終状態は初期条件に依存する。初期に微小なキラル対称性の破れがある場合には、異性体の差は増幅される。一方、初期条件が完全なアキラルな状態であっても、その分布は  $k_2$  が十分大きければ、ダブルピーク構造をとる。このため、ラセミックな状態であっても、その最終状態においてキラル対称性は破れている。このような状態は確率的手法により確認されるため、その原因は粒子による揺らぎあるいは相関である。

第3章と第4章では、自然界において自己触媒反応に相当する反応が現在までのところ発見されていないことから、自己触媒反応を用いずにホモキラル化を発現する反応モデルを考察した。第3章では、反応は閉鎖系における自発的反応とリサイクル相互抑制反応からなる。この反応系は反応速度式からホモキラル化を導くことはできない。反応は固定曲線上の一点で留まっている。しかし、マスター方程式を用いると、ホモキラルな状態に吸収状態が出現するため、その最終状態は完全なホモキラルな状態に鋭いピークが出現する。また、この最終状態は初期条件に依存する。キラルな状態から出発した場合に、その最終状態は、非対称なダブルピーク構造をとる。このことは、マスター方程式による時間発展行列の零固有値が二重に縮退していることが原因である。このことにより、その最終状態は2つの状態の線形結合で表せる。ただし、その構造は自己触媒反応のときは異なり、2つの吸収状態を占める割合が変化するのみである。すなわち、その最終確率分布は自己触媒反応は、キラル対称性の破れが発現した位置にダブルピークを持つが、それぞれのピークを中心としたガウス型の分布を持つ。一方、第3章でのモデルでは、その最終確率分布はホモキラルな位置に鋭いダブルピークをもち、この吸収状態以外での確率は常に0である。

この反応系では、粒子の揺動に誘起されることがホモキラル化の原因である。そのため、その全粒子数が多くなるにしたがって、この効果は小さくなるため、ホモキラル化状態になるまでに時間がかかるようになる。数値計算の結果によると、ホモキラル化を発現するまでの時間と全粒子数  $N$  は比例関係にある。したがって、自己触媒のような急激な増幅反応は期待できない。むしろ、初期において小胞のような限定された空間においてホモキラル化を達成させるような

状況が想定できる。

第3章でのモデルは2つの問題がある。一つは閉鎖系であるということである。上述したように、この反応系は限定された空間での反応が予想されるが、小胞などの膜は一般的に外部と粒子をやり取りする。したがって、系が完全に外部から遮蔽されていると考えると、自然界での生命発生のメカニズムからすると不自然である。もう一つはこの閉鎖系を成立させるために用いたリサイクル相互抑制反応である。現在のところ、この反応は自然界では発見されていない。そこで第4章では、開放系を考え、鏡像異性体は異種同士が反応して二量体になり、系から排出されるとした。一方、異性体も一定の割合で系に流入するとし、系内では絶えず流入、流出が行われる状況を考えて。この系でも反応速度式を用いた場合にはキラル対称性の破れは観測されない。前章同様に揺らぎに誘起されることで初めて対称性の破れを発現する。しかし、開放系であることから、とりうる状態は無数にあるため、固定曲線上での確率分布はホモキラル化の方向に対しては拡散方程式と同様の振る舞いをする。開放系ゆえに、平衡状態は存在せず、双曲線型の固定曲線上をほとんど一定の割合で分布するようになる。このため、確率分布は前章までで観測されたようなダブルピーク構造はあられず、双曲線方の固定曲線上に一様分布する。鏡像体過剰率に対して確率分布をプロットしてはじめてダブルピーク構造をとる。また、その状態は初期条件に依存するが、拡散的に振舞うため、十分時間が経った後では、事実上初期依存は消滅するといつてよい。

系が大きくなるにしたがって、揺らぎの効果は小さくなる。また、ホモキラルな状態に達するまでにかかる時間も長くなるため、系がある程度の大きさに限定されなければならない。したがって、例えば、小胞内でのホモキラル化が達成された後に、現在未知の触媒反応等の増幅反応により巨視的な系でのキラル対称性の破れが発現されるといったような二段階のシナリオが想定できる。

## 謝辞

私の気に入っている詩に堀口大学のものでこういうものがあります。

蝉がいた

夏じゅう歌いくらした

秋が来た

困った，困った！

(教訓)

それでよかった

イソップ物語の“ありと蝉”をふまえた詩ですが，私の論文の進行状況も期せずして，同じようなものになってしまいました。勿論，遊んでいたわけではありません。しかし，論文の執筆よりも，あくまでも研究のほうを優先していたために，夏ごろになっても，論文のほうは一向に進まず，指導してくださった日向裕幸先生には多大な迷惑をかけてしまいました。秋も終わりに近づいた頃になり，漸く書きあがった英語論文を懇切丁寧に直してくださいました。また，学部からの計6年間，物理に関する多くのアドバイスをしてくださったことに感謝します。

齋藤幸夫先生には，指導教員である日向裕幸先生と同程度にお世話になりました。博士課程の始めから，多くの問題に対して常に適切なご指導をしてくださったことに感謝します。私の性質上，研究を非常にゆっくりと進める傾向にあるのですが，齋藤幸夫先生は，実に迅速に様々な問題を議論し，解決への糸口を見出してくださいました。また，博士論文においても，詳細な部分に至るまで校正していただきました。

朝倉浩一先生には，化学の分野から用語の定義や，実験における結果など，私の未知の領域に関して様々な指摘をいただき感謝します。名古屋大学の上羽牧夫先生には，同分野の研究者として，多くの参考になる意見をくださったことに感謝します。佐々田博之先生は，他分野の実験家としての観点から，実に多くの博士論文の不備を校正してくださいました。また，博士課程で大きな足枷となった就職活動で様々なご迷惑をかけました。この場を借りて感謝します。

福田禮次郎先生，高野宏先生，江藤幹雄先生，藤谷洋平先生，大橋洋士先生，

山内淳先生，古池達彦先生，光武亜代理先生，土屋俊二氏ら理論研究室の先生方には，主にコロキウムの議論を通して多くのことを学びました．大学生活においては，多くの人にお世話になりました．まず，先に社会人となった上原和憲氏と安藤圭氏は籠りがちな研究生活において，精神的な支えとなりました．次に，坂慎弥氏は，同じ博士課程として共に励みあいました．博士課程1年の雨宮史年氏，大学院生の伊集院明氏，権基幸氏，末廣雄氏，高橋京佑氏，吉井涼輔氏らは，住居と大学の反復のみであった無味乾燥な生活に幾分かの潤いと道草を与えてくれました．

慶應義塾先端科学技術センターには3年間，KLL 後期博士課程助成金を支給してくれたことに感謝の意を表します．多くの研究は助成金により完遂することができました．

最後に，精神的に，且つ資金的にも常に支えてくれた私の両親と姉に感謝します．

## 補遺 A 自発的反応の固有状態と場の量子論的手法

ここでは、第2章で扱った自発的反応とリサイクル反応からなる系について考える。この系はキラル対称性の破れを発現しないため、本論文との関連性が薄いため、ここで論ずることにする。

### A-1 場の量子論的手法

マスター方程式により得られた状態を調和振動子系における生成消滅演算子を用いて表記する手法がある [42, 64, 65]。この手法では、ある確率分布  $P(n, t)$  の状態を  $|n\rangle$  と表記したときに、ある状態  $|\Psi(t)\rangle$  は

$$|\Psi\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} P(n, t) |n\rangle \quad (\text{A.1})$$

のように書ける。この粒子の状態を生成消滅させる演算子を  $b_a, b_a^*$  とすると、以下のように定義される。

$$b_a |n\rangle = n |n-1\rangle \quad (\text{A.2})$$

$$b_a^* |n\rangle = |n+1\rangle. \quad (\text{A.3})$$

また、このとき演算子は交換関係

$$[b_a, b_a^*] = 1 \quad (\text{A.4})$$

を満たす。このとき、リファレンス状態

$$\langle S| = \langle 0| e^{b_a} \quad (\text{A.5})$$

と定義され、性質として

$$\langle S| b_a^* = \langle 0| (b_a^* + 1) e^{b_a} = \langle 0| e^{b_a} \quad (\text{A.6})$$

を有する。これを用いると、期待値は

$$\langle S| b_a^* b_a | \Psi(t) \rangle = \langle S| b_a | \Psi(t) \rangle \quad (\text{A.7})$$



で求めることができる。

粒子  $A$  に対しては  $(b_a, b_a^*)$ , 粒子  $R, S$  にはそれぞれ  $(b_r, b_r^*), (b_s, b_s^*)$  を用いる。このときマスター方程式 (2.41) は,

$$\begin{aligned} \partial_t |\Psi(t)\rangle &\equiv \Gamma_t |\Psi(t)\rangle \\ \Gamma &= (b_r^* - b_a^*) \{ (k_0 + \kappa_1 b_r^* b_r + \kappa_2 (b_r^* b_r)^2) b_a - \lambda b_r \} \\ &\quad + (b_s^* - b_a^*) \{ (k_0 + \kappa_1 (b_s^* b_s) + \kappa_2 (b_s^* b_s)^2) b_a - \lambda b_s \} \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

となる。触媒反応を考えない場合には  $\kappa_1 = 0, \kappa_2 = 0$  である。まず, その粒子数の期待値に対する厳密解を算出するため, 初期値は粒子  $A, R, S$  に対しそれぞれ  $N_A, N_R, N_S$  個の粒子が存在するとするが, 場の量子論としての初期値  $|\Psi(0)\rangle$  は具体的には与えない。また, 粒子数は全体で保存する。  $N_A + N_R + N_S \equiv N$ 。その初期の期待値は

$$(S|b_a|\Psi(0)) = N_A \quad (\text{A.9})$$

$$(S|b_r|\Psi(0)) = N_R \quad (\text{A.10})$$

$$(S|b_s|\Psi(0)) = N_S \quad (\text{A.11})$$

を満たすとする。反応の演算子は

$$\Gamma = (b_r^* - b_a^*) (k_0 b_a - \lambda b_r) (b_s^* - b_a^*) (k_0 b_a - \lambda b_s) \quad (\text{A.12})$$

となるから, これを用いて微分方程式を作成する。

$$\langle \dot{N}_R \rangle = -(S|[\Gamma, b_r]|\Psi(t)) \quad (\text{A.13})$$

$$\langle \dot{N}_S \rangle = -(S|[\Gamma, b_s]|\Psi(t)) \quad (\text{A.14})$$

ここで, 交換関係,

$$[\Gamma, b_r] = -k_0 b_a + \lambda b_r \quad (\text{A.15})$$

を用いると,

$$\langle \dot{N}_R \rangle = k_0 \langle N_A \rangle - \lambda \langle N_R \rangle \quad (\text{A.16})$$

$$\langle \dot{N}_S \rangle = k_0 \langle N_A \rangle - \lambda \langle N_S \rangle \quad (\text{A.17})$$

全粒子数保存により  $\langle N_A \rangle$  を消去すると

$$\langle \dot{N}_A \rangle = k_0 N - (k_0 + \lambda) \langle N_R \rangle - k_0 \langle N_S \rangle \quad (\text{A.18})$$

$$\langle \dot{N}_R \rangle = k_0 N - k_0 \langle N_R \rangle - (k_0 + \lambda) \langle N_S \rangle \quad (\text{A.19})$$

次に,  $\langle N_R \rangle - \langle N_S \rangle, \langle N_R \rangle + \langle N_S \rangle$  を作ると, その方程式は解くことができ,

$$\langle N_R \rangle - \langle N_S \rangle = (N_R - N_S) e^{-\lambda t} \quad (\text{A.20})$$

$$\langle N_R \rangle + \langle N_S \rangle = \frac{2k_0}{2k_0 + \lambda} N (1 - e^{-(2k_0 + \lambda)t}) + (N_R + N_S) e^{-(2k_0 + \lambda)t} \quad (\text{A.21})$$

したがって, 平均粒子数は

$$\langle N_R \rangle = \frac{k_0 N}{2k_0 + \lambda} + \frac{e^{-\lambda t}}{2} \left\{ [N_R + N_S - \frac{2k_0 N}{2k_0 + \lambda}] e^{-2k_0 t} + (N_R - N_S) \right\} \quad (\text{A.22})$$

$$\langle N_S \rangle = \frac{k_0 N}{2k_0 + \lambda} + \frac{e^{-\lambda t}}{2} \left\{ [N_R + N_S - \frac{2k_0 N}{2k_0 + \lambda}] e^{-2k_0 t} - (N_R - N_S) \right\} \quad (\text{A.23})$$

実際, その流れ図は行列化により解いた場合と完全に一致する. ここで現れた  $-\lambda, -(2k_0 + \lambda)$  はこの反応の固有値になっている.

## A-2 固有値の計算

ひとつの状態について考察することで固有値を求める. 確率分布関数は, 量子的に扱うこととするため, ひとつの状態  $|n\rangle = |n(t)\rangle$  のみに関して演算する. ただし  $|n\rangle = e^{\Gamma t} |N_A, N_R, N_S\rangle$  をあらわす. また,  $\langle m| = \langle M_A, N_R, M_S| e^{-\Gamma t}$  である. このとき,

$$\langle m| \dot{b}_a |n\rangle = -\langle m| [\Gamma, b_a] |n\rangle = \lambda [\langle m| b_r |n\rangle + \langle m| b_s |n\rangle] - 2k_0 \langle m| b_a |n\rangle \quad (\text{A.24})$$

$$\langle m| \dot{b}_r |n\rangle = -\langle m| [\Gamma, b_r] |n\rangle = k_0 \langle m| b_a |n\rangle - \lambda \langle m| b_r |n\rangle \quad (\text{A.25})$$

$$\langle m| \dot{b}_s |n\rangle = -\langle m| [\Gamma, b_s] |n\rangle = k_0 \langle m| b_a |n\rangle - \lambda \langle m| b_s |n\rangle \quad (\text{A.26})$$

および,

$$\langle m| \dot{b}_a^* |n\rangle = -\langle m| [\Gamma, b_a^*] |n\rangle = k_0 [2\langle m| b_a^* |n\rangle - \langle m| b_r^* |n\rangle - \langle m| b_s^* |n\rangle] \quad (\text{A.27})$$

$$\langle m| \dot{b}_r^* |n\rangle = -\langle m| [\Gamma, b_r^*] |n\rangle = \lambda [\langle m| b_a^* |n\rangle - \langle m| b_r^* |n\rangle] \quad (\text{A.28})$$

$$\langle m| \dot{b}_s^* |n\rangle = -\langle m| [\Gamma, b_s^*] |n\rangle = \lambda [\langle m| b_a^* |n\rangle - \langle m| b_s^* |n\rangle] \quad (\text{A.29})$$

である．以上を行列化して固有値と固有状態を求める．

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} (m|b_a|n) \\ (m|b_r|n) \\ (m|b_s|n) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -2k_0 & \lambda & \lambda \\ k_0 & -\lambda & 0 \\ k_0 & 0 & -\lambda \end{pmatrix} \begin{pmatrix} (m|b_a|n) \\ (m|b_r|n) \\ (m|b_s|n) \end{pmatrix} \quad (\text{A.30})$$

この固有値は,

$$\begin{vmatrix} -2k_0 - x & \lambda & \lambda \\ k_0 & -\lambda - x & 0 \\ k_0 & 0 & -\lambda - x \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{A.31})$$

より,  $x = 0, -\lambda, -\lambda - 2k_0$  一方, 生成演算子のほうは

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} (m|b_a^*|n) \\ (m|b_r^*|n) \\ (m|b_s^*|n) \end{pmatrix}^T = - \begin{pmatrix} (m|b_a^*|n) \\ (m|b_r^*|n) \\ (m|b_s^*|n) \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} -2k_0 & \lambda & \lambda \\ k_0 & -\lambda & 0 \\ k_0 & 0 & -\lambda \end{pmatrix} \quad (\text{A.32})$$

より,

$$- \begin{vmatrix} -2k_0 - x & \lambda & \lambda \\ k_0 & -\lambda - x & 0 \\ k_0 & 0 & -\lambda - x \end{vmatrix} = 0 \quad (\text{A.33})$$

固有値は  $x = 0, \lambda, \lambda + 2k_0$  である．それぞれの固有状態を利用して, 直交するように線形結合をつくる．新たな消滅演算子を  $(X, Y, Z)$ , 生成演算子を  $(X^*, Y^*, Z^*)$  とおくと,

$$\begin{cases} X = b_a + b_r + b_s \\ Y = b_r - b_s \\ Z = -2k_0 b_a + \lambda b_r + \lambda b_s \end{cases} \quad (\text{A.34})$$

および,

$$\begin{cases} X^* = \lambda b_a^* + k_0 b_r^* + k_0 b_s^* \\ Y^* = b_r^* - b_s^* \\ Z^* = -2b_a^* + b_r^* + b_s^* \end{cases} \quad (\text{A.35})$$

のようになる．この交換関係を計算すると，

$$\begin{aligned}
[X, Q_x^*] &= (2k_0 + \lambda), & [Y, Q_x^*] &= k_0 - k_0 = 0, & [Z, Q_x^*] &= \lambda - \lambda = 0 \\
[X, Q_y^*] &= k_0 - k_0 = 0, & [Y, Q_y^*] &= 2, & [Z, Q_y^*] &= 1 - 1 = 0 \\
[X, Q_z^*] &= -2 + 1 + 1 = 0, & [Y, Q_z^*] &= 1 - 1 = 0, & [Z, Q_z^*] &= 4k_0 + 2\lambda
\end{aligned}$$

である．以上の結果を用いてこの演算子を規格化する．ただし，規格化定数は生成演算子のみにかけることとする．これは，生成演算子は固有状態を求めるために使えるからであり，規格化定数を生成演算子のほうにつけておくと，作られた固有状態が  $\sum_{N_R+N_S+N_A=N} |P(N_A, N_R, N_S)| = 1$  で規格化され，都合がよいからである．あらたに，演算子を  $(Q_x, Q_y, Q_z), (Q_x^*, Q_y^*, Q_z^*)$  とすると，

$$\begin{cases} Q_x = b_a + b_r + b_s \\ Q_y = b_r - b_s \\ Q_z = -2k_0 b_a + \lambda b_r + \lambda b_s \end{cases} \quad (\text{A.36})$$

$$\begin{cases} Q_x^* = \frac{1}{2k_0 + \lambda} \{ \lambda b_a^* + k_0 b_r^* + k_0 b_s^* \} \\ Q_y^* = \frac{1}{2} (b_r^* - b_s^*) \\ Q_z^* = \frac{1}{4k_0 + 2\lambda} (-2b_a^* + b_r^* + b_s^*) \end{cases} \quad (\text{A.37})$$

以上より， $\Gamma$  を表記すると， $Q_y, Q_z, P_y, P_z$  のみで表記できることがわかる．

$$\begin{aligned}
\Gamma &= -\frac{Q_z^* + Q_y^*}{2} \cdot \{ (2k_0 + \lambda) Q_z + \lambda Q_y \} \\
&\quad - \frac{Q_z^* - Q_y^*}{2} \cdot \{ (2k_0 + \lambda) Q_z - \lambda Q_y \} \\
&= -(2k_0 + \lambda) Q_z^* Q_z - \lambda Q_y^* Q_y \quad (\text{A.38})
\end{aligned}$$

をえる．ここで， $Q_x$  があらわれないのは，この演算子が全粒子保存に関わる量を与えるからである． $Q_i Q_i^*, \{i = x, y, z\}$  が数演算子であることをみる．まず，明らかに

$$Q_i |0\rangle = 0 \quad (\text{A.39})$$

である．ここで， $i = x, y, z$ をとる．次に，

$$\begin{aligned} Q_i^* Q_i Q_i^* |0\rangle &= Q_i^* (1 + Q_i^* Q_i) |0\rangle \\ &= Q_i^* |0\rangle \end{aligned} \quad (\text{A.40})$$

であり，一粒子状態のときには数演算子として機能している．また，

$$\begin{aligned} Q_i^* Q_i (Q_i^*)^n |0\rangle &= Q_i^* (1 + Q_i^* Q_i) Q_i^{*n-1} |0\rangle \\ &\vdots \\ &= (n Q_i^{*n} + Q_i^{*n} Q_i) |0\rangle \\ &= n Q_i^* |0\rangle \end{aligned} \quad (\text{A.41})$$

であるから，

$$|n\rangle = Q_i^{*n} |0\rangle \quad (\text{A.42})$$

とおくことができることがわかる．以上を満たす状態を取れば，式 (A.38) はある正整数を用いて，固有値を記述できる．求めたい状態を  $|n\rangle = |N_x, N_y, N_z\rangle$  とすると，

$$\begin{aligned} \Gamma |N_x, N_y, N_z\rangle &= -(2k_0 + \lambda) Q_z^* Q_z |N_x, N_y, N_z\rangle - \lambda Q_y^* Q_y |N_x, N_y, N_z\rangle \\ &= -[(2k_0 + \lambda) N_z + \lambda N_y] |N_x, N_y, N_z\rangle \end{aligned} \quad (\text{A.43})$$

と固有値が求まる．ただし，全粒子数を  $N$  としたとき， $N \geq N_y + N_z$  を満たしている． $Q_y$  は生成粒子  $R, S$  の差を表しており， $Q_z$  は原料  $A$  と生成粒子  $R, S$  の関係を表す．常に  $-\lambda \geq -(2k_0 + \lambda)$  であるから， $k_0$  が  $\lambda$  に比べて極端に大きい場合には，原料と生成粒子との関係が決まった後に，生成粒子の比が決定される．以上で定義された演算子を行列の形に表しておこう．

$$\begin{pmatrix} Q_x \\ Q_y \\ Q_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 2 & 2 \\ 0 & 2k_0 + \lambda & -(2k_0 + \lambda) \\ -2k_0 & \lambda & \lambda \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ r \\ s \end{pmatrix}. \quad (\text{A.44})$$

$$\begin{pmatrix} Q_x^* \\ Q_y^* \\ Q_z^* \end{pmatrix} = \frac{1}{2(2k_0 + \lambda)} \begin{pmatrix} \lambda & k_0 & k_0 \\ 0 & 1 & -1 \\ -2 & 1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a^* \\ r^* \\ s^* \end{pmatrix}. \quad (\text{A.45})$$

元の演算子を以上の演算子を用いて表さねばならない. ところで, 全粒子数は保存することから, 数演算子の総和は変換の前後で不変である. したがって,

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} Q_x^* \\ Q_y^* \\ Q_z^* \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} Q_x \\ Q_y \\ Q_z \end{pmatrix} &= \\ \frac{1}{2(2k_0 + \lambda)} \begin{pmatrix} a^* \\ r^* \\ s^* \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} \lambda & k_0 & k_0 \\ 0 & 1 & -1 \\ -2 & 1 & 1 \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} 2 & 2 & 2 \\ 0 & 2k_0 + \lambda & -(2k_0 + \lambda) \\ -2k_0 & \lambda & \lambda \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a \\ r \\ s \end{pmatrix} & \\ &= \begin{pmatrix} a^* \\ r^* \\ s^* \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} a \\ r \\ s \end{pmatrix} \quad (\text{A.46}) \end{aligned}$$

が成立する. このことから, 生成(消滅)演算子から作られる行列の転置は消滅(生成)演算子から作られる行列の逆行列になることがわかる. このことを用いると,

$$\begin{pmatrix} a \\ r \\ s \end{pmatrix} = \frac{1}{2(2k_0 + \lambda)} \begin{pmatrix} \lambda & 0 & -2 \\ k_0 & 1 & 1 \\ k_0 & -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Q_x \\ Q_y \\ Q_z \end{pmatrix} \quad (\text{A.47})$$

$$\begin{pmatrix} a^* \\ r^* \\ s^* \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 2 & 0 & -2k_0 \\ 2 & 2k_0 + \lambda & \lambda \\ 2 & -(2k_0 + \lambda) & \lambda \end{pmatrix} \begin{pmatrix} Q_x^* \\ Q_y^* \\ Q_z^* \end{pmatrix} \quad (\text{A.48})$$

### A-3 固有状態

以上で定義された演算子で, 生成演算子は確率分布を計算するのに用いられる. 以降では, 固有値の状態を

$$(Q_x^*)^k (Q_y^*)^l (Q_z^*)^m |0\rangle = |N_x = k, N_y = l, N_z = m\rangle \quad (\text{A.49})$$

で表す(ただし,  $k + l + m = N$ ). このとき  $\Gamma$  を右から演算させた場合には,

$$\Gamma |N_x = k, N_y = l, N_z = m\rangle = -[\lambda l + (2k_0 + \lambda)m] |n_x = k, n_y = l, n_z = m\rangle \quad (\text{A.50})$$

となる. これを求めたい状態  $(N_A, N_R, N_S)$  に射影させれば, あらゆる固有状態を計算できる. 例えば, 0 固有値の状態は  $|N_x = N, N_y = 0, N_z = 0\rangle$  であるから,

$$P_{00}(N_A, N_R, N_S) \equiv (N_A, N_R, N_S | N_x = N, N_y = 0, N_z = 0) = (N_A, N_R, N_S | (Q_x^*)^N | 0) \quad (\text{A.51})$$

を計算すればよい. ただし,  $P$  の添え字は,  $N_y, N_z$  を示している. ここで,

$$(Q_x^*)^N = \frac{1}{(2k_0 + \lambda)^N} \sum_{N_R + N_S + N_A = N} \frac{N!}{N_A! N_R! N_S!} (\lambda b_a^*)^{N_A} (k_0 b_r^*)^{N_R} (k_0 b_s^*)^{N_S} \quad (\text{A.52})$$

を用いると,

$$P_{00}(N_A, N_R, N_S) = \frac{1}{(2k_0 + \lambda)^N} \frac{N!}{N_A! N_R! N_S!} \lambda^{N_A} k_0^{N_R + N_S} \quad (\text{A.53})$$

が得られる. これは式 (2.60) と一致する. また, 同様の計算により,

$$\begin{aligned} P_{n,0}(N_A, N_R, N_S) \\ = \frac{1}{2^n (2k_0 + \lambda)^{N-n}} \sum_{i=0}^n (-1)^i \binom{N_R}{n-i} \binom{N_S}{i} \frac{n!(N-n)!}{N_A! N_R! N_S!} \lambda^{N_A} k_0^{N_R + N_S - n} \end{aligned} \quad (\text{A.54})$$

$$\begin{aligned} P_{0,m}(N_A, N_R, N_S) \\ = \frac{1}{2^m (2k_0 + \lambda)^N} \sum_{k=0}^m \binom{N_A}{m-k} \binom{N_R + N_S}{k} \frac{(N-m)! m!}{N_A! N_R! N_S!} (2k_0)^{m-k} (-\lambda)^k \end{aligned} \quad (\text{A.55})$$

である. 一般には

$$P_{n,m}(N_A, N_R, N_S) = (N_A, N_R, N_S | (Q_x^*)^{N-n-m} (Q_y^*)^n (Q_z^*)^m | 0) \quad (\text{A.56})$$

を計算すればよい.

#### A-4 時間発展

初期条件からの時間発展を計算するには，式 (A.48) を利用し， $(a^* r^*, s^*)$  を  $(Q_x^*, Q_y^*, Q_z^*)$  に変換すればよい．例えば，

$$P(N, 0, 0, t = 0) = (N_A, N_R, N_S | (a^*)^N | 0\rangle \quad (\text{A.57})$$

のとき，

$$a^* = 2Q_x^* - 2k_0 Q_z^* \quad (\text{A.58})$$

より，

$$P(N, 0, 0, t = 0) = (N_A, N_R, N_S | (2Q_x^* - 2k_0 Q_z^*)^N | 0\rangle \quad (\text{A.59})$$

である．この時間発展は

$$\begin{aligned} P(N_A, N_R, N_S, t) &= (N_A, N_R, N_S | e^{t\Gamma} (2Q_x^* - 2k_0 Q_z^*)^N | 0\rangle \\ &= (N_A, N_R, N_S | e^{t\Gamma} \sum_{N_x + N_z = N} \binom{N}{N_x} (2Q_x^*)^{N_x} (-2k_0 Q_z^*)^{N_z} | 0\rangle \\ &= \sum_{N_x + N_z = N} e^{-t(2k_0 + \lambda)N_z} \binom{N}{N_x} 2^N (-k_0)^{N_z} (N_A, N_R, N_S | (Q_x^*)^{N_x} (Q_z^*)^{N_z} | 0\rangle \end{aligned} \quad (\text{A.60})$$

により計算できる．このとき，固有関数  $P_{0, N_z}(N_A, N_R, N_S)$  は  $N_z = 0$  のとき以外は負となる粒子数  $(N_A, N_R, N_S)$  が存在するが全体では常に正となる．というのも，初期条件は任意の粒子数で正となるように選んだ．この状態から時間発展させると， $N_z = 0$  のとき以外は指数関数  $e^{-(2k_0 + \lambda)N_z}$  がつくため，初期での値より小さくなる．すなわち，時間発展において，固有状態につく係数を  $c_{N_y, N_z}$  と書くと

$$P(N_A, N_R, N_S, t) = P_{0,0} + \sum_{N_x + N_z = N, N_z \neq 0} c_{0, N_z} e^{-t(2k_0 + \lambda)N_z} P_{0, N_z} \quad (\text{A.61})$$

となり，第一項以外は  $t = 0$  のときよりも常に小さい値をもつため  $P(N_A, N_R, N_S, t = 0) \geq 0$  であれば， $t > 0$  に対しても常に  $P(N_A, N_R, N_S, t) > 0$  である．これは，自発生成反応のときだけでなく，自己触媒反応を加えた場合にも成立する．



## 補遺 B 線形自己触媒の時間発展に対する厳密解

線形自己触媒反応において，リサイクル反応がある場合にその厳密解を求めることは難しく，現在までのところ成功していない．しかし，リサイクル反応のない場合には，前章の場の量子論的手法を用いることで，初期条件がアキラルな場合の時間発展を解析的に導くことが可能である．また，任意の初期条件の最終確率分布は場の量子論的な手法を用いると機能的に解くことができる

マスター方程式を場の量子論的手法を用いると，

$$\partial_t |\Psi(t)\rangle = \Gamma |\Psi(t)\rangle \quad (\text{B.1})$$

かつ，

$$\Gamma = (b_R^* - b_A^*)(k_0 b_A + \kappa_1 b_A b_R^* b_R) + (b_S^* - b_A^*)(k_0 b_A + \kappa_1 b_A b_S^* b_S) \quad (\text{B.2})$$

と表せる．式 (B.2) を前章における演算子の置き換えを参考にして

$$\Gamma = -\{-b_A^*(2k_0 + \kappa_1(b_R^* b_R + b_S^* b_S)) + b_R^*(k_0 + \kappa_1 b_R^* b_R) + b_S^*(k_0 + \kappa_1 b_S^* b_S)\}(-a). \quad (\text{B.3})$$

と書き換える．一方，このときの最終状態は別の手法により導出されており (2-5-1), それを演算子を用いて表すと，

$$\tilde{L}_x^* = b_R^*(k_0 + \kappa_1 b_R^* b_R) + b_S^*(k_0 + \kappa_1 b_S^* b_S) \quad (\text{B.4})$$

のようにかける．この演算子を用いるとその最終状態は  $P_{00}(N_R, N_S) \propto (N_R, N_S | \tilde{L}_x^{*N} | 0)$  であり，またその消滅演算子  $L_x$  は粒子数保存則  $n_A + n_R + n_S = N$  を満たし，

$$L_x = b_A + b_R + b_S \quad (\text{B.5})$$

と表せる．その交換関係は

$$[L_x, \tilde{L}_x^*] = 2k_0 + 2\kappa_1(b_R^* b_R + b_S^* b_S) \quad (\text{B.6})$$

である．

次に，式 (B.3) において現れた演算子を

$$\hat{F}_L = 2k_0 + \kappa_1(b_R^* b_R + b_S^* b_S) \quad (\text{B.7})$$

とおき, これを用いて,  $\tilde{L}_x^*$  を

$$L_x^* = \tilde{L}_x^* \hat{F}_L^{-1} \quad (\text{B.8})$$

と再定義する. この演算子を用いると式 (B.3) は

$$\Gamma = -(-b_A^* + L_x^*)(-b_A) \hat{F}_L \quad (\text{B.9})$$

となる. さらに, 新たな演算子を

$$L_z^* = -b_A^* + L_x^* \quad (\text{B.10})$$

$$L_z = -b_A, \quad (\text{B.11})$$

とおく. このとき  $\Gamma$  は

$$\Gamma = -L_z^* L_z \hat{F}_L \quad (\text{B.12})$$

であり, その交換関係は

$$[L_z, L_z^*] = \hat{1} \quad (\text{B.13})$$

を満たす. 以下では式を導くために役立ついくつかの計算結果をしめす. まず,

$$[\hat{F}_L, L_x^*] = \kappa_1 \tilde{L}_x^* \hat{F}_L^{-1} = \kappa_1 L_x^* \quad [\hat{F}_L, L_x^{*2}] = 2\kappa_1 L_x^{*2} \quad (\text{B.14})$$

であり, このことから, 任意の自然数  $n$  に対して,

$$[\hat{F}_L, L_x^{*n}] = n\kappa_1 L_x^{*n} \quad (\text{B.15})$$

がえられる. このことは数学的帰納法から簡単に導くことが可能であり,  $n$  の成立を仮定すると,

$$\begin{aligned} [\hat{F}_L, L_x^{*(n+1)}] &= [\hat{F}_L, L_x^*] L_x^{*n} + L_x^* [\hat{F}_L, L_x^{*(n)}] \\ &= \kappa_1 L_x^{*(n+1)} + n\kappa_1 L_x^{*(n+1)} = (n+1)\kappa_1 L_x^{*(n+1)} \end{aligned} \quad (\text{B.16})$$

となり,  $n+1$  のときも成立する (証明終). 一方,

$$[\hat{F}_L, L_z^*] = \kappa_1 L_x^*, \quad [\hat{F}_L, L_z^{*2}] = 2\kappa_1 L_z^* L_x^* \quad (\text{B.17})$$

がえられ, 上と同様にして,

$$[\hat{F}_L, L_z^{*n}] = n\kappa_1 L_z^{*(n-1)} L_x^* \quad (\text{B.18})$$

が証明できる．

次にアキラルな原料のみの初期条件を

$$b_A^{*N}|0\rangle. \quad (\text{B.19})$$

を考える． $N$  は全粒子数である．これを新たな演算子を用いて表すと,

$$b_A^* = (L_x^* - L_z^*) \quad (\text{B.20})$$

より,

$$b_A^{*N}|0\rangle = (L_x^* - L_z^*)^N|0\rangle = \sum_{i=0}^N \binom{N}{i} L_x^{*(N-i)} (-L_z^*)^i |0\rangle \quad (\text{B.21})$$

がえられる．この初期条件から出発した確率分布の時間発展を計算するには，この初期条件に演算子  $e^{t\Gamma}$  を右から演算させたものを

$$\begin{aligned} e^{t\Gamma} b_a^{*n}|0\rangle &= e^{-tL_z^* L_z \hat{F}_L} \sum_{i=0}^N \binom{N}{i} L_x^{*(N-i)} (-L_z^*)^i |0\rangle \\ &= \left\{ 1 + (-t)L_z^* L_z \hat{F}_L + \frac{(-t)^2}{2!} [L_z^* L_z \hat{F}_L]^2 + \dots \right\} \sum_{i=0}^N \binom{N}{i} L_x^{*(N-i)} (-L_z^*)^i |0\rangle \end{aligned} \quad (\text{B.22})$$

のように計算する必要がある．

以降では， $L_x^{*(N-n)} L_z^{*n}|0\rangle \equiv |n\rangle_L$  及び， $-\Gamma = L_z^* L_z \hat{F}_L \equiv \hat{\mathcal{N}}$  と書くことにする．ある状態  $|n\rangle_L$  に対して  $\hat{\mathcal{N}}$  を演算させると，

$$\hat{\mathcal{N}}|n\rangle_L = L_z^* L_z \hat{F}_L L_x^{N-n} L_z^{*n}|0\rangle = n(2k_0 + (N-n)\kappa_1)|n\rangle_L + n(n-1)\kappa_1|n-1\rangle_L \quad (\text{B.23})$$

のように，二項からなる式が現れる．第一項目は系の固有値に等しい，それを  $\lambda_n$  とおく，第二項を  $\mu_n$  とおくことにすると， $\hat{\mathcal{N}}$  は以下のように計算できる．

$$\hat{\mathcal{N}}|n\rangle_L = \lambda_n|n\rangle_L + \mu_{n-1}|n-1\rangle_L \quad (\text{B.24})$$

ところで， $-t\mathcal{N} = t\Gamma$  であるから，式 (B.24) で，右辺第二項が無ければ，固有状態が求められたことになる．そこで， $i = 1, 2, 3 \dots n$  までの状態の線形結合により新たな状態  $|n\rangle_{\mathcal{N}}$  をつくり，

$$\hat{\mathcal{N}}|n\rangle_{\mathcal{N}} = \lambda_n|n\rangle_{\mathcal{N}} \quad (\text{B.25})$$

をみたすようにする． $n$  元連立方程式を解くと，新しい状態として，

$$|n\rangle_{\mathcal{N}} = \sum_{i=1}^n \left[ \prod_{j=1}^{i-1} (\lambda_i - \lambda_j) \prod_{k=i}^{n-1} \mu_k \right] |j\rangle_L \quad (\text{B.26})$$

が得られる．これを逆に，状態  $|n\rangle_L$  について解くと，

$$|n\rangle_L = \frac{1}{\prod_{i=1}^{n-1} (\lambda_n - \lambda_i)} [|n\rangle_{\mathcal{N}} - \mu_{n-1} |n-1\rangle_{\mathcal{N}}] \quad (\text{B.27})$$

が得られるため，これを式 (B.22) に代入すれば，その時間発展が計算できる．

固有状態は数式としては解くことが可能であるが，煩雑な形をとるため，その構造を知ることは困難である．しかし，最終確率分布は演算子を用いて機能的に計算できる．最終状態に関わる演算子は式 (B.8) である．全粒子数を  $N$  とし，初期の  $N_R, N_S$  の粒子数をそれぞれ  $N_{R0}, N_{S0}$  とする ( $N_{R0} + N_{S0} < N$ ) と，その最終確率分布  $P_f(N_R, N_S)$  は

$$P_f(N_R, N_S) = (N_R, N_S | (L_x^*)^{N-N_{R0}-N_{S0}} | N_{R0}, N_{S0}) \quad (\text{B.28})$$

これを解くと，式 (2.27) と一致する．

## 補遺 C 線形触媒のときの規格化定数

自己触媒反応で扱った最終確率分布では、確率を全ての粒子数について足し合わせた場合に1になるように規格化定数  $\mathcal{N}$  を導入した。非線形触媒のときには、その値を導くことに成功していないが、触媒反応のない場合はもとめることができ、線形触媒反応の場合には簡略化することが可能である。本章ではその導出法と証明を行う。

線形触媒のときには、計算が煩雑なために、その計算がわかりにくい。そこで、簡単のため、まず初めに無触媒反応の場合を扱うことにする。自発的生成反応とリサイクル反応からなる反応系での最終確率分布は多項定理により計算できる。そのため、その規格化定数も簡単に求めることができる。また、補遺 A で扱った場の量子論的手法では、演算子を算出した時点ですでに規格化定数は求まっており、その値は全粒子数を  $N$  とすると、規格化定数の値は

$$\mathcal{N} = \frac{1}{(2k_0 + \lambda)^N} \quad (\text{C.1})$$

である。

本章では、まず、触媒反応の無いときのマスター方程式

$$\begin{aligned} \partial_t P(N_A, N_R, N_S, t) = & k_0(N_A+1)[P(N_A+1, N_R-1, N_S) + P(N_A+1, N_R, N_S-1, t)] \\ & - [2k_0N_A + \lambda(N_R + N_S)]P(N_A, N_R, N_S, t) \\ & + \lambda(N_R + 1)P(N_A - 1, N_R + 1, N_S, t) \\ & + \lambda(N_S + 1)P(N_A - 1, N_R, N_S + 1, t) \end{aligned} \quad (\text{C.2})$$

を簡略化する。この簡略化により、もともと、 $(N+1)(N+2)/2$  個あった確率  $P(N_A, N_R, N_S, t)$  を  $(N+1)$  個にまで減ずることができる。

次に、マスター簡略化されたマスター方程式を時間発展行列により表現する。えられた行列から固有方程式をつくると、その方程式は  $(N+1)$  次方程式になるため、その解は一般には求めることはできない。しかし、固有値方程式から固有値の積を求めることは可能である。補遺 B の最後で行ったように、リサイクル反応のない場合には自発生成反応や線形触媒の場合には、規格化定数を計算することが可能であった。また、その値は(零固有値を除いた)固有値の積で

ある．また，補遺 A でリサイクル反応のある場合の自発生成反応を計算する場合にも，その規格化定数は固有値の積を  $(-1)^N N!$  で割ったものである．実際には，その固有値の積と規格化定数の関連性について物理的理由は現在不明であるが，以降ではこの関係性を利用して規格化定数をもとめる．勿論，単純に得られた確率分布の総和からも計算することは可能であるが，簡単な形式に直すことは容易ではない．一方，固有値の積を計算すると，比較的簡単な形をしているため，固有値の積によりもとめた値により，それが規格化する前の確率分布関数の総和に等しいことを証明したほうが容易である．ただし，この方法はマスター方程式が簡略化できる，自発生成反応と線形自己触媒反応の場合に限られる．非線形になると，方向付けられるランダムウォークモデル (2-5-2) の場合にその最終確率分布が解析的に求められなかったことと同じ理由で，簡略化することができない．

## C-1 無触媒反応

まず，マスター方程式を簡略化するために，確率を以下のように書き換える．

$$P(N_A, N_R, N_S) = \binom{N_R + N_S}{N_S} P(N_A, N_R + N_S, 0, t) \quad (\text{C.3})$$

これは，すでに確率分布が求まっているため，正しいことが示せる．式 (C.3) を式 (C.2) に代入する．

$$\begin{aligned} & k_0(N_A + 1)[P(N_A + 1, N_R - 1, N_S, t) + P(N_A + 1, N_R, N_S - 1, t)] \\ &= k_0(N_A + 1)\left[\binom{N_R + N_S - 1}{N_S} + \binom{N_R + N_S - 1}{N_S - 1}\right]P(N_A + 1, N_R + N_S - 1, 0, t) \\ &= k_0(N_A + 1)\binom{N_R + N_S}{N_S}P(N_A + 1, N_R + N_S - 1, 0, t) \end{aligned} \quad (\text{C.4})$$

および ,

$$\begin{aligned}
& \lambda(N_R + 1)P(N_A - 1, N_R + 1, N_S, t) + \lambda(N_S + 1)P(N_A - 1, N_R, N_S + 1, t) \\
&= \lambda \left\{ (N_R + 1) \frac{(N_R + N_S + 1)!}{(N_R + 1)!N_S!} + (N_S + 1) \frac{(N_R + N_S + 1)!}{(N_S + 1)!N_R!} \right\} P(N_A, N_R + N_S + 1, 0, t) \\
&= 2\lambda(N_R + N_S + 1) \binom{N_R + N_S}{N_S} P(N_A - 1, N_R + N_S + 1, 0, t)
\end{aligned} \tag{C.5}$$

であるから , 結局マスター方程式は

$$\begin{aligned}
\partial_t P(N_A, N_R + N_S, 0, t) &= k_0(N_A + 1)P(N_A + 1, N_R + N_S - 1, 0, t) \\
&\quad - [2k_0N_A + \lambda(N - N_A)]P(N_A, N_R + N_S, 0, t) \\
&\quad + 2\lambda(N + 1 - N_A)P(N_A - 1, N_R + N_S + 1, 0, t) \tag{C.6}
\end{aligned}$$

と簡略化することができる . この簡略化されたマスター方程式から時間発展行列をつくると  $(N + 1) \times (N + 1)$  簡略化される . このとき , ある  $i$  列目の成分は ,

$$\begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 2\lambda(i-1) \\ -\lambda(i-1) - 2k_0(N-i+1) \\ k_0(N-i+1) \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} = \lambda(i-1) \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 2 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} + k_0(N-i+1) \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 0 \\ -2 \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \tag{C.7}$$

である . ただし , 0 でない行は  $i-1, i, i+1$  行目である . また , 右辺で ,  $\lambda$  に関する項と ,  $k_0$  に関する項に分けた . 上で得られた列ベクトルを以下のように番

号付けする.

$$\mathbf{a}_i = k_0(N - i + 1) \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 0 \\ -2 \\ 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (\text{C.8})$$

$$\mathbf{b}_i = \lambda(i - 1) \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 2 \\ -1 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \quad (i = 2, 3, \dots, N + 1). \quad (\text{C.9})$$

こう定義すると,  $\mathbf{a}_i$  と  $\mathbf{b}_{i+1}$  は同じ行に成分を持つ. さらに  $\mathbf{a}_i$  と  $\mathbf{b}_{i+1}$  二つのベクトルの 0 でない成分のみで行列式を計算すると

$$\det(\mathbf{a}_i, \mathbf{b}_{i+1}) = \lambda(i) \cdot k_0(N - i + 1) \det \begin{pmatrix} -2 & 2 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} = 0 \quad (\text{C.10})$$

となる. 簡略化された行列全体を  $A$  としたとき, 固有値方程式

$$\det(A - xI) = 0 \quad (\text{C.11})$$

の  $x$  に関する一次の項が固有値の積であるため<sup>4</sup>, 上の性質を用いて, この項のみを計算する. そこで,  $i$  行目のみが  $-x$  である列ベクトルを

$$\mathbf{e}_i \quad (i = 1, 2, \dots, N + 1) \quad (\text{C.12})$$

<sup>4</sup>0 固有値が含まれているため, 定数項はない



で定義すると，行列式が0と異なる値をもつのは

$$\det(\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_{i-1}, \mathbf{e}_i, \mathbf{b}_{i+1}, \dots, \mathbf{b}_{N+1}) \quad (\text{C.13})$$

のように， $\mathbf{e}_i$ の左は全て $\mathbf{a}$ ，右は $\mathbf{b}$ であるような場合に限る．

この項を任意の $i$ のときに計算すると，

$$\det(\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_{i-1}, \mathbf{e}_i, \mathbf{b}_{i+1}, \dots, \mathbf{b}_{N+1}) = (-x)(-1)^{N+1} \frac{N!N!}{(N-i+1)!(i-1)!} (2k_0)^{i-1} \lambda^{N-i+1} x \quad (\text{C.14})$$

となり，行列式に関する公式

$$\det(\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_i + \mathbf{b}_i, \dots) = \det(\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_i, \dots) + \det(\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{b}_i, \dots) \quad (\text{C.15})$$

を利用して，これを1～ $N+1$ まで足し上げると，

$$\begin{aligned} & (-x)(-1)^{N+1} \sum_{i=1}^{N+1} \frac{N!N!}{(N-i+1)!(i-1)!} (2k_0)^{i-1} \lambda^{N-i+1} x \\ &= (-x)(-1)^{N+1} \sum_{k=0}^N \frac{N!N!}{(N-k)!(k)!} (2k_0)^k \lambda^{N-k} x \\ &= (-x)(-1)^{N+1} N!(2k_0 + \lambda)^N \end{aligned} \quad (\text{C.16})$$

をえる．したがって，固有値の積が計算できた．このマスター方程式の簡略化は原料と生成粒子との関係のみを表したものであるため， $-(2k_0 + \lambda)$ のみが固有値として現れる．一方 $-\lambda$ のほうの固有値は生成粒子間の関係を表す，しかし，反応過程では $R, S$ は直接的には関係を持たず，原料 $A$ を介して関係する．このため，後者の固有値は単独で簡略化されることはない．

## C-2 一次触媒反応

前節の方法を一次触媒の場合に適用する．リサイクル反応がある場合，線形自己触媒反応の簡略化されたマスター方程式は

$$\begin{aligned} & \partial_t P(N_A, N_R + N_S, 0, t) \\ &= [k_0 + \kappa_1(N_R + N_S - 1)](N_A + 1)P(N_A + 1, N_R + N_S - 1, 0, t) \\ & - \{[2k_0 + (N_R + N_S)\kappa_1]N_A + \lambda(N_R + N_S)\}P(N_A, N_R + N_S, 0, t) \\ & + 2\lambda(N_R + N_S + 1) \frac{2k_0 + (N_R + N_S)\kappa_1}{k_0 + (N_R + N_S)\kappa_1} P(N_A - 1, N_R + N_S + 1, 0, t) \end{aligned} \quad (\text{C.17})$$

である．これから再び列ベクトル

$$\mathbf{a}_i = (N - i + 1) \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 0 \\ -[2k_0 + (i - 1)\kappa_1] \\ [k_0 + (i - 1)\kappa_1] \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (\text{C.18})$$

$$\mathbf{b}_i = \lambda(i - 1) \begin{pmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \\ \frac{2k_0 + (i-2)\kappa_1}{k_0 + (i-2)\kappa_1} \\ -1 \\ 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \quad (i = 2, 3, \dots, N + 1) \quad (\text{C.19})$$

をつくる．この列ベクトルは前節と同じ性質

$$(N - i + 1) \cdot \lambda i \det \begin{pmatrix} -[2k_0 + (i - 1)\kappa_1] & \frac{2k_0 + (i-1)\kappa_1}{k_0 + (i-1)\kappa_1} \\ [k_0 + (i - 1)\kappa_1] & -1 \end{pmatrix} = 0 \quad (\text{C.20})$$

を持つ。したがって、行列式も同じものを計算すればよい。固有方程式の一次の項は

$$\begin{aligned}
& \det(\mathbf{a}_1, \dots, \mathbf{a}_{i-1}, \mathbf{e}_i, \mathbf{b}_{i+1}, \dots, \mathbf{b}_{N+1}) \\
&= (-1)^{N+1} x \prod_{j=1}^{i-1} [2k_0 + (j-1)\kappa_1] (N+1-j) \prod_{j=i+1}^{i-1} \lambda(j-1) \\
&= (-1)^{N+1} x \lambda^{N-i+1} \frac{N!N!}{(i-1)!(N-i+1)!} \prod_{j=1}^{i-1} [2k_0 + (j-1)\kappa_1] \\
&= (-1)^{N+1} x \lambda^{N-i+1} \binom{N}{N-i+1} N! \prod_{j=1}^{i-1} [2k_0 + (j-1)\kappa_1]
\end{aligned} \tag{C.21}$$

と計算できる。前節同様に、 $i$  に関して、 $1 \sim N+1$  の範囲で総和を実行すると、それが固有値の積である。この表式を用いると、規格化定数は

$$\frac{1}{\mathcal{N}} = \sum_{i=1}^{N+1} \lambda^{N-i+1} \binom{N}{N-i+1} \prod_{j=0}^{i-1} [2k_0 + j\kappa_1] \tag{C.22}$$

と推測される。これが実際に、規格化定数であることを示さなければならない。そこで、式 (C.22) であらわされる総和のうちの一つに注目する。ある  $i$  番目の項を原料粒子  $A$  の粒子数と対応させると、 $i$  は  $1$  から  $N$  までの値をとることから、

$$i-1 = N_A = N - N_R - N_S \tag{C.23}$$

となる。このときの項は

$$\lambda^{N-N_A} \binom{N}{N-N_A} \prod_{j=0}^{N_A} [2k_0 + j\kappa_1] \tag{C.24}$$

である。式 (C.24) は原料粒子  $A$  の粒子数  $N_A$  を固定したものとみなせるため、規格化前の確率分布において、 $N_A$  を固定したときの総和と対応している。変数は  $N_R, N_S$  の 2 つであるが、 $N_S = N - N_A - N_R$  と表記できるので、実際は 1 変数である。規格化前の確率分布 (2.49)  $\times 1/\mathcal{N}$  の和は

$$\begin{aligned}
& \sum_{N_R=0}^{N-N_A} P(N_A, N_R, N_S, t) \\
&= \lambda^{N_A} \frac{N!}{(N-N_A)!N_A!} \sum_{N_R=0}^{N-N_A} \frac{(N_R+N_S)!}{N_R!N_S!} \left[ \prod_{m=0}^{N_R-1} k_0 + m\kappa_1 \right] \left[ \prod_{l=0}^{N_S-1} k_0 + l\kappa_1 \right] \tag{C.25}
\end{aligned}$$

である．式 (C.25) が式 (C.24) と等しくなることを示せばよい．

証明

式 (C.25) から，式 (C.24) を導く．ただし，前の定数項は省略する<sup>5</sup>．まず， $N_R = 0$  のとき，

$$\begin{aligned}
& \binom{N - N_A}{0} \prod_{l=0}^{N_S + N_R - 1} [k_0 + l\kappa_1] + \binom{N - N_A}{1} k_0 \prod_{l=0}^{N_R + N_S - 2} [k_0 + l\kappa_1] \\
&= \binom{N - N_A}{0} \left\{ \prod_{l=0}^{N_R + N_S - 2} [k_0 + l\kappa_1] \right\} [k_0 + (N_R + N_S - 1)\kappa_1 + k_0] \quad (\text{C.26}) \\
&\quad + k_0 \prod_{l=0}^{N_R + N_S - 2} [k_0 + l\kappa_1] \left[ \binom{N - N_A}{1} - \binom{N - N_A}{0} \right]
\end{aligned}$$

ここで，

$$\binom{N - N_A - 1}{0} = \binom{N - N_A}{0} \quad (\text{C.27})$$

であることを考えると，

$$\binom{N - N_A}{1} - \binom{N - N_A}{0} = \binom{N - N_A}{1} - \binom{N - N_A - 1}{0} = \binom{N - N_A - 1}{1} \quad (\text{C.28})$$

---

<sup>5</sup>いま，粒子  $N_A$  は一定としている．

このため,  $N_R > 0$  のときには,

$$\begin{aligned}
& \binom{N - N_A - 1}{N_R} \prod_{l=0}^{N_R-1} (k_0 + l\kappa_1) \prod_{m=0}^{N_S-1} (k_0 + m\kappa_1) \\
& \quad + \binom{N - N_A}{N_R + 1} \prod_{l=0}^{N_R} (k_0 + l\kappa_1) \prod_{m=0}^{N_S-2} (k_0 + m\kappa_1) \\
& = \binom{N - N_A - 1}{N_R} \prod_{l=0}^{N_R-1} (k_0 + l\kappa_1) \prod_{m=0}^{N_S-2} (k_0 + m\kappa_1) [k_0 + (N_S - 1)\kappa_1 + k_0 + N_R\kappa_1] \\
& \quad + \left[ \binom{N - N_A}{N_R + 1} - \binom{N - N_A - 1}{N_R} \right] \prod_{l=0}^{N_R-1} (k_0 + l\kappa_1) \prod_{m=0}^{N_S-2} (k_0 + m\kappa_1) \\
& = \binom{N - N_A - 1}{N_R} \prod_{l=0}^{N_R-1} (k_0 + l\kappa_1) \prod_{m=0}^{N_S-2} (k_0 + m\kappa_1) [2k_0 + (N_R + N_S - 1)\kappa_1] \\
& \quad + \binom{N - N_A - 1}{N_R + 1} \prod_{l=0}^{N_R-1} (k_0 + l\kappa_1) \prod_{m=0}^{N_S-2} (k_0 + m\kappa_1)
\end{aligned} \tag{C.29}$$

これを用いて  $N_R$  を  $0 \sim (N - N_A)$  まで足し上げる.

$$\begin{aligned}
& \sum_{N_R=0}^{N-N_A} \binom{N - N_A}{N_R} \prod_{l=0}^{N_R-1} (k_0 + l\kappa_1) \prod_{m=0}^{N_S-1} (k_0 + m\kappa_1) \\
& = \sum_{N_R=0}^{N-N_A-1} \binom{N - N_A - 1}{N_R} \prod_{l=0}^{N_R-1} (k_0 + l\kappa_1) \prod_{m=0}^{N_S-2} (k_0 + m\kappa_1) [2k_0 + (N_R + N_S - 1)\kappa_1] \\
& = \sum_{N_R=0}^{N-N_A-2} \binom{N - N_A - 2}{N_R} \prod_{l=0}^{N_R-1} (k_0 + l\kappa_1) \prod_{m=0}^{N_S-3} (k_0 + m\kappa_1) \prod_{k=1}^2 [2k_0 + (N_R + N_S - k)\kappa_1] \\
& \quad \vdots \\
& = \sum_{N_R=0}^{N-N_A-N_S} \binom{N - N_A - N_S}{N_R} \prod_{l=0}^{N_R-1} (k_0 + l\kappa_1) \prod_{k=1}^{N_S} [2k_0 + (N_R + N_S - k)\kappa_1] \\
& \quad \vdots \\
& = \prod_{k=1}^{N_S+N_R} [2k_0 + (N_R + N_S - k)\kappa_1]
\end{aligned} \tag{C.30}$$

以上より，式 (C.25) が式 (C.24) に等しいことが示せた．したがって，リサイクル反応のある場合の規格化定数は簡略化されたマスター方程式 (C.17) の固有値の積で表現でき，その値は

$$\mathcal{N} = \frac{1}{\sum_{i=0}^N \lambda^{N-i} \binom{N}{i} \prod_{j=0}^i [2k_0 + j\kappa_1]} \quad (\text{C.31})$$

である．また，式 (C.17) の  $N + 1$  個の固有値が全て求めれば，積のみの型で表される．

実は補遺 A で導入した演算子を用いると，規格化定数は簡単に計算することができる．補遺 B で考察したように，一般に，固有関数は計算することはできないが，最終状態は既に式 (2.49) からわかっており，このことから，リサイクル反応のある場合の最終状態の演算子を  $Q_x^*(k_0, \kappa_1, \kappa_2)$  とおくと，

$$Q_x^*(k_0, \kappa_1, \kappa_2) = \lambda b_A^* + b_R^*(k_0 + \kappa_1 b_R^* b_R + \kappa_2 (b_R^* b_R)^2) + b_R^*(k_0 + \kappa_1 b_S^* b_S + \kappa_2 (b_S^* b_S)^2) \quad (\text{C.32})$$

と表現できる．この演算子を用いると，任意の最終確率分布  $P_f(N_A, N_R, N_S)$  は全粒子数が  $N$  のとき，

$$P_f(N_A, N_R, N_S) \propto (N_A, N_R, N_S | Q_x(k_0, \kappa_1, \kappa_2) | 0) \quad (\text{C.33})$$

により求めることができる．規格化定数はこの総和の逆数で与えられる．リファレンス状態  $(S|$  を用いれば，

$$(N_A, N_R, N_S | Q_x^*(k_0, \kappa_1, \kappa_2) | 0) \quad (\text{C.34})$$

が総和である．非線形触媒のときにはこれを簡略化することはできないが，線形触媒のときに  $(\kappa_1 \neq 0, \kappa_2 = 0)$  は，

$$\mathcal{N} = \frac{1}{(S | [\lambda b_A^* + \kappa_1 b_R^* (2k_0 + \kappa_1 b_R^* b_R)]^N | 0)} \quad (\text{C.35})$$

と表記できる．

## 参考文献

- [1] L. Pasteur: *Comptes Rendus*, **26** (1848) 535.
- [2] F. R. Japp: *Nature* **58** (1898) 452.
- [3] D. K. Kondepudi and G. W. Nelson: *Nature* **314** (1985) 438.
- [4] 橋本敬造, 高木正之助, 川手昭平, 中島巖, 徳山泰, 野村昭: 生命現象を考  
える 京都玄文社 (1992).
- [5] M. Calvin, (江上不二夫, 桑野幸夫, 大島泰郎, 中村桂子 訳): 化学進化  
東京化学同人 (1970).
- [6] R. Noyori: *Angew. Chem. Int. Ed* **41** (2002) 2008.
- [7] V. I. Goldanskii and V. V. Kuz'min: *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* **269** (1988) 216.
- [8] I. D. Gridnev: *Chem. Lett.* **35** (2006) 148.
- [9] J. Bailey, A. Chrysostomou, J. H. Hough, T. M. Gledhill, A. McCall, S. Clark,  
F. Menard, M. Tamura: *Science* **281** (1998) 672.
- [10] D. E. Allen, R. D. Gillard: *Chem. Comm. (London)* (1967) 1091.
- [11] J. S. Siegel: *Chirality* **10** (1998) 24.
- [12] F. Faglioni, A. Pasalacqua and P. Lazzeretti: *Orig. Life. Evol. Biosph.* **35**  
(2005) 461.
- [13] T. Sugimori, H. Hyuga and Y. Saito : *J. Phys. Soc. Jpn.* **77** (2008) 064606.
- [14] T. Sugimori, H. Hyuga and Y. Saito: *J. Phys. Soc. Jpn.* **78** (2009) accepted.
- [15] S. F. Mason and G. E. Tranter: *Proc. R. Soc. London. A* **397** (1985) 45.
- [16] See for example a review by B. L. Feringa and R. A. van Delden: *Angew.*  
*Chem. Int. Ed.* **38** (1999) 3418.

- [17] R. A. Hegstrom, D. W. Rein and P. G. H. Sandars: *J. Chem. Phys.* **73** (1980) 2329.
- [18] F. C. Frank: *Biochimi. Biophys. Acta* **11** (1953) 459.
- [19] D. K. Kondepudi and G. W. Nelson: *Phys. Rev. Lett.* **50** (1983) 1023.
- [20] P. G. H. Sandars: *Orig. Life. Evol. Biosph.* **33** (2003) 575.
- [21] Y. Saito and H. Hyuga: *J. Phys. Soc. Jpn.* **74** (2005) 1629.
- [22] A. Brandenburg and T. Multamaki: *Int. J. Astrobiol.* **3** (2004) 209.
- [23] R. Plasson, D. K. Kondepudi, H. Bersini, A. Commeyras and K. Asakura: *Chirality* **19** (2007) 589.
- [24] I. Sato, D. Omiya, K. Tsukiyama, Y. Ogi and K. Soai: *Tetrahedron: Asymmetry* **12** (2001) 1965.
- [25] Y. Saito and H. Hyuga: *J. Phys. Soc. Jpn.* **73** (2004) 33.
- [26] G. Lente: *J. Phys. Chem.* **108** (2004) 9475.
- [27] R. R. Morrison and R. N. Boyd (中西香爾, 黒野昌庸, 中平靖弘 訳): *有機化学 東京化学同人* (1994).
- [28] C. Darwin and A. R. Wallace: *Linn. Soc. (Zoology)*, **3** (1858) 45.
- [29] S. L. Miller: *J. Am. Chem. Soc.* **77** (1955) 2351.
- [30] C. Palm and Calvin: *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 2115.
- [31] K. Harada and S. W. Fox: *The Origins of Prebiological Systems and of Their Molecular Matrices*, Academic Press, New York (1964) 190.
- [32] T. Eriksson, S. Bjorkman, B. Roth, A. Fyge, and P. HoGlund: *Chirality* **10** (1998) 223.
- [33] J. C. Reepmeyer: *Chirality* **8** (1996) 11.



- [34] D. K. Kondepudi and I. Prigogine: *Physica* **107A** (1981) 1.
- [35] D. K. Kondepudi and K. Asakura: *Acc. Chem. Rec* **34** (2001) 946.
- [36] A. Brandenburg, A. C. Andersen, S. Höfner and M. Nilsson: *Orig. Life. Evol. Biosph.* (2005) 35: 225.
- [37] D. K. Kondepudi, R. Kaufman and N Singh: *Science* **250** (1990) 975.
- [38] K. Soai, T. Shibata, H. Morioka and K. Choji: *Nature* **378** (1995) 767.
- [39] I. Sato, D. Omiya, H. Igarashi, K. Kato, Y. Ogi, K. Tsukiyama and K. Soai: *Tetrahedron: Asymmetry* **14** (2003) 975.
- [40] K. Soai, T. Shibata and I. Sato: *Acc. Chem. Res.* **33** (2000) 382.
- [41] K. Soai, I. Sato, T. Shibata, S. Komiya, M. Hayashi, Y. Matueda, H. Imamura, T. Hayase, H. Morioka, H. tabira, J. Yamamoto and Y. Kowata: *Tetrahedron: Asymmetry* **14** (2003) 185.
- [42] D. C. Mattis and M. L. Glasser: *Rev. Mod. Phys.* **70** (1998) 979.
- [43] Y. Saito, T. Sugimori and H. Hyuga: *J. Phys. Soc. Jpn.* **76** (2007) 044802.
- [44] T. Sugimori: 自己触媒反応におけるホモキラル化のマスター方程式アプローチ慶應義塾大学大学院理工学研究科基礎理工学専攻 修士論文 (2005).
- [45] G. Lente: *J. Phys. Chem.* **109** (2005) 11058.
- [46] M. Mauksch, S. B. Tsogoeva, I. M. Martynova and S. Wei: *Angew. Chem.* **119** (2007) 397.
- [47] R. Kubo, K. Matsuo and K. Kitahara: *J. Stat. Phys.* **9** (1973) 51.
- [48] D. A. Singleton and L. K. Vo: *Org. Lett.* **5** (2003) 4337.
- [49] I. D. Grindnev, J. M. Serafimov, H. Quiney and J. M. Brown: *Org. Biomol. Chem.* **1** (2003) 3811.

- [50] Y. Saito and H. Hyuga: in *Progress in Chemical Physics Research*, ed. A. N. Linke, Ch.3, (NOVA, New York, 2005) p.65.
- [51] D. A. Singleton and L. K. Vo: *J. Am. Chem. Soc.* **124** (2002) 10010.
- [52] 西森英稔: スピングラス理論と情報統計力学, 新物理学叢書, 岩波書店 (1999).
- [53] 戸田盛和, 久保亮五, 斉藤信彦, 橋爪夏樹: 現代物理学の基礎 6 統計物理学, 岩波書店 (1972).
- [54] Y. Saito, and H. Hyuga: *J. Phys. Soc. Jpn.* **73** (2004) 1685.
- [55] W. H. press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery: *Numerical Recipes in Fortran* (Cambridge University Press, Cambridge, 1992)
- [56] ランダウ, リフシッツ: 小林秋男, 小川岩雄, 富永五郎, 浜田達二, 横田伊佐秋, 訳: 統計物理学第三版 岩波書店 (1980).
- [57] Y. Saito, and H. Hyuga: *J. Phys. Soc. Jpn.* **74** (2005) 535.
- [58] R. Shibata, Y. Saito, and H. Hyuga: *Phy. Rev. E* **74** (2006) 026117.
- [59] Y. Saito and H. Hyuga: in *Topics in Current Chemistry: Amplification of Chirality*, ed. K. Soai, (Springer, Heidelberg, 2007).
- [60] Y. Saito and R. Kubo: *J. Stat. Phys.* **15** (1976) 233.
- [61] K. Pearson: *Nature* **58** (1898) 496, ibd **59** (1898) 30.
- [62] R. A. Fisher: *The Genetical Theory of Natural Selection* (Clarendon, Oxford, 1930).
- [63] S. Wright: *Genetics* **16** (1931) 97.
- [64] M. Doi: *J. Phys. A* **9** (1976) 1465.
- [65] M. Doi: *J. Phys. A* **9** (1976) 1479.