

ランダム触媒反応ネットワーク系の分子数不足による構造化（渋滞？）

粟津暁紀（東大理）

多成分ランダム触媒反応ネットワーク系において、系が十分多量の分子を含まない状況で現れる動的、統計的性質について議論する。特に、分子数不足による反応ネットワークの遮断が引き起こす間欠的反応と、それに伴う統計的性質、実効ネットワークの変化について、紹介する。

1. 考える事

生命にとって、外部から体内に物質（餌）を取り入れ、エネルギーを取り出す「代謝」、外部環境等の変動を体内に伝え、それに応じた行動を実現する「シグナル伝達」、等は、その生存を支える最も重要な活動である。これらの活動は、多数の化学物質（蛋白、核酸、糖...）が織りなす、複雑なネットワーク状の化学反応の連鎖によって、実現されることが知られている。近年様々な生物に対し、この反応ネットワークの地図を書く作業が多くの生物学者等によって進められており、徐々にその詳細が明らかになりつつある。

しかしこのような地図の詳細が明らかになるにつれ、普段使われている反応経路が実際には全体のごく一部である事や、また状況に応じた経路の切り替え等が起きたりする事等も明らかになってきている。そのためこれらの生体活動を理解するためには、その反応の動力学、ネットワーク上の流れの動力学について考える必要があるようである。

多成分化学反応系は、強い非平衡状態において様々な時空間構造の形成を可能する事から、非線形動力学、形態形成やリズム形成の生化学、といった立場から興味を持たれ、多くの研究がされている。これらの現象は多くの場合、化学分量（比）についての微分方程式系によってモデル化される。しかし今念頭に入れている生体内反応系では、全ての分子種においてその数が（連続量扱いできる程）十分に多い訳ではないようである。そこでそのような状況では、分子が少数であるがゆえの数の離散性が、系に何らかの影響を及ぼすのでは、という疑問も浮かび上がる¹。

このような背景を踏まえた上で、反応ネットワーク系の内包する基本的な動的性質を議論していきたい。そこで今回はそのモデル反応系として、最も簡単な反応である2体触媒反応の連なりによって構成される、ランダム2体触媒反応ネットワーク系に注目し、特に系内の分子の少数性が系全体の動力学に及ぼす影響を議論する。

2. モデル

（概観）分子種数 M のランダム2体触媒反応ネットワーク系を考える。2体触媒反応とは、分子種 B, A, C について「 $B + C \rightarrow A + C$ 」という反応式で記述される最も単純な2体反応である（ B :反応前の基質、 A :反応後の生成物、 C :触媒。）。ここでこの各々の反応を図1(a)のように表記しそれらを連ねる事で、触媒反応ネットワークが図1(b)のように構成できる。ここで丸の中の文字（数字）は反応前後の分子種、矢印とその脇の文字（数字）は、反応の方向とその反応を触媒する分子種を表している。系の発展は、このネットワークに従った反応を分子同士が確率的に衝突するたびに繰り返す事で、進行していく。

¹ すでにいくつか研究されている [2, 3]

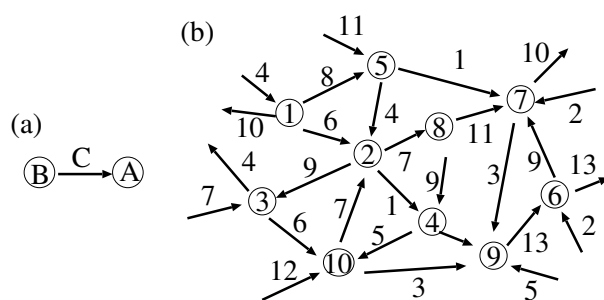


図 1: (a) 2 体触媒反応の表記。(b) ランダム 2 体触媒反応ネットワークの例。

今回はまず最も単純な場合として、自己触媒反応を含まない一様ランダムな触媒反応ネットワークを考える²。この場合、各分子種から別の分子種への平均的な反応経路数、 K 、がそのネットワークを特徴づけるパラメーターになり、 K がある値 (K_c) 以上の場合、ネットワークはパーコレーションする。今回は $K: K_c < K \ll M$ であるような反応ネットワークに注目する。

(時間発展ルール) 系の時間発展は、以下の手順の繰り返しで進められる。1) N 個の分子からランダムに 2 つ選ぶ (2 分子のランダム衝突)。2) その 2 分子が触媒する、される関係にあれば反応 (分子種を変更) し、触媒関係になれば、そのまま。3) N 個の分子からランダムに 1 つ選び、非常に小さい確率 P (今回、 $\sim 10^{-3}/N$) でランダムに選んだ別の分子種へ変更する。ここで 1) 2) は、ネットワークに従った反応過程であり、3) は系外との相互作用や分子の入れ替わり、揺らぎ等の効果を単純にルール化したもので、系全体への弱い平均場的な効果を及ぼす。

3. 分子数不足の効果

このモデルは、系の総分子数 N が十分大きいと仮定した場合、 M 次元微分方程式系として記述できる。しかしこの微分方程式系はあまり面白い動的挙動を示さず、与えられたネットワークに対し唯一の固定点解 (定常な分子数分布) に収束する³。それに対し N があまり大きくない場合、特に $\sim M, < M$ となるような状況では、当然、微分方程式系記述の前提が破綻するため、分子数の離散性が大きく顔を出し、このような一見面白みの無いような系においても、何らかの非自明な挙動が期待される。そして実際 $N < M$ の場合、分子数が 0 となるような分子種が常に存在することになり、その結果ネットワーク上の流れが遮断され、その影響が様々な悪さをする場合がある。そこでその影響が及ぼす具体的な効果を、以下、少し紹介する。

図 2 (a)(b) は、ある同一の反応ネットワークにおける、各分子種 ($i: i = 1 \sim M$) の分子数密度 (n_i/N) の、典型的な時間発展を示したものである。ここで $M = 100, K = 12$ で、(a) $N = 800$ 、(b) $N = 12$ である。まず (a) のように N が十分大きい場合、各種の分子数分布の時間発展は、ある平均的な分布の周りで多少揺らぐ程度の挙動しか示さない。それに対し N が M に比べ非常に小さい場合、(b) のように反応が間欠的に起こり、幾つかの分布が異なる準定常的な状態間の切り替えが見られる。図 2 (c) は上記 (a)(b) それぞれの場合における、系の反応率の時間発展を示している。ここで、(反応率) = (ある時間間隔 τ 内に反応した分子数) / $N\tau$ である。この図より、 N が十分大きい場合では、反応はほぼ定常的に起きているのに対し、 N が M に比べ非常に小さい場

² 簡単のため、系内のみでのエネルギーバランスは課していない。これは、系と何らかのやりとりのある外系 (熱浴、粒子浴等) の存在を、暗黙に仮定している。

³ 多くの場合、経験的に。

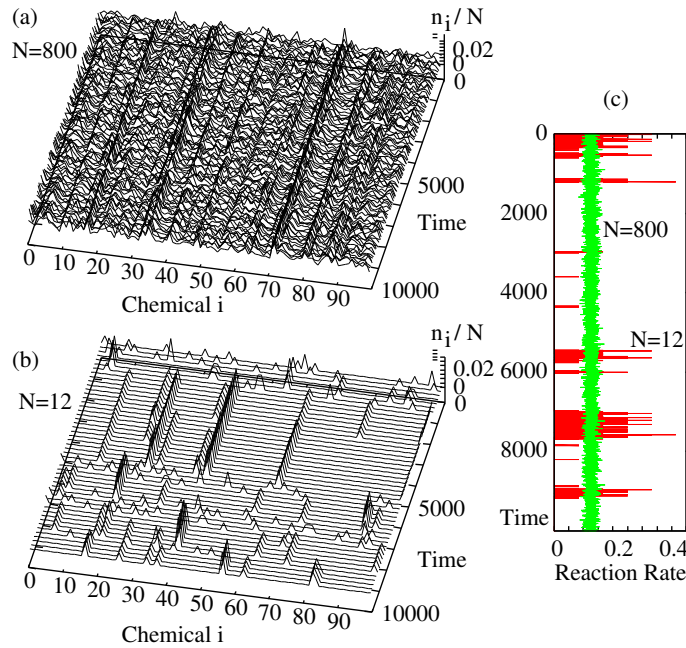


図 2: (a)(b) 各分子種 i の分子数密度 n_i/N の、典型的な時間発展。($M = 100$ 、 $K = 12$ 、 (a) $N = 800$ 、 (b) $N = 12$)。 (c) 反応率の時間発展。

合、反応は間欠的に起こる事が見て取れる。この間欠性は、分子数不足によるネットワーク遮断の結果として起こる反応の凍結、及びランダムな平均場の反応（系外からの効果等）による遮断の解消、の繰り返しに起因する。

このような分子数不足による動的挙動の変化は、系の統計的性質にも影響を及ぼす。図 3 (a)(b) は図 2 (a)(b) のように得られた、ある同一の反応ネットワークにおける分子数分布を、長時間平均したもの ($\langle n_i/N \rangle$) である。これらからすぐ分かるように、同じ反応ネットワーク系であっても、定常分布は総分子数によって大きく変化する。その変化の仕方を少し違う角度から見てみる。図 3 (c)(d) は、(c) 各分子種 (i) の平均分子数密度 ($\langle n_i/N \rangle$) の N 依存性、及び (d) 各分子種 (i) の、 $\langle n_i/N \rangle$ の大きい方からの順位 $Rank(\langle n_i/N \rangle)$ の N 依存性を示したものである。ここで各々の連続した曲線が、それぞれ $\langle n_i/N \rangle$ 、 $Rank(\langle n_i/N \rangle)$ の変化を表している。これらの図より、 N がある値より大きい場合、 $\langle n_i/N \rangle$ 、 $Rank(\langle n_i/N \rangle)$ は N の変化に鈍感であり、このままこの系を微分方程式でモデル化した場合 ($N \rightarrow \infty$) の結果にスムーズに収束する。それに対し N がある値より小さい場合、 $\langle n_i/N \rangle$ 、 $Rank(\langle n_i/N \rangle)$ は N の変化に対し非常に敏感に変化する。これは各 N によって、分子数不足の程度、ネットワークの遮断の程度が変化する事に因る。またこのようなネットワークの遮断の効果は、 $NK/M < 3 \sim 5$ となる辺り、つまり $N < 3 \sim 5 \times M/K$ から始まるようである。（詳細は省略。また factor の意味は今のところ不明。）これは、分子数が多いか少ないかが、 N のみでなくネットワークの性質 (M, K) との関係で決まる事を意味している。

4. まとめ

このように、単純な反応ネットワーク系において、分子数不足が以下のような効果を及ぼす事が見られた。

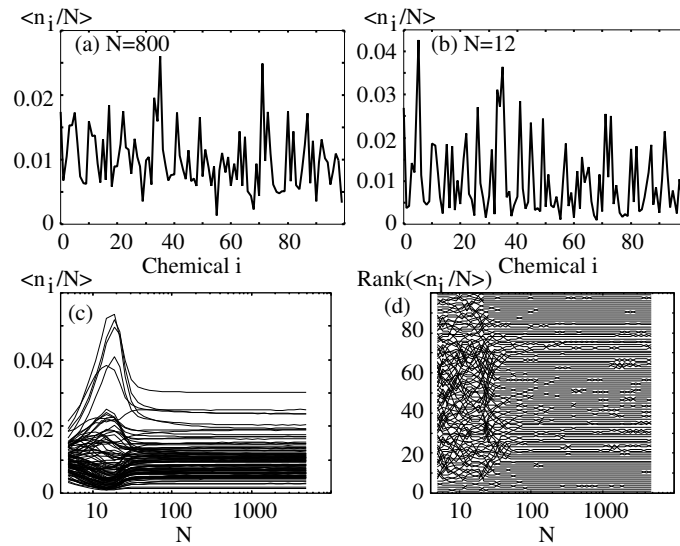


図 3: (a)(b) 分子数密度の長時間平均 $\langle n_i/N \rangle$ ($M = 100$, $K = 12$, (a) $N = 800$, (b) $N = 12$)。 (c) 各分子種 (i) の平均分子数密度 ($\langle n_i/N \rangle$) の N 依存性。 (d) 各分子種 (i) の $\langle n_i/N \rangle$ の大きい方からの順位 $\text{Rank}(\langle n_i/N \rangle)$ の N 依存性。

I) 系の化学状態は、(揺らぎや外部からの作用により) 多数の準定常的な状態間を経巡る。この系では、内部の分子数分布がそのまま触媒反応経路を示しているため、これは準定常的な反応経路間の切り替えとも見る事ができる。

II) 系の長期平均的な化学状態が、総分子数に依存して敏感に変化する。これは実効的な反応経路が、総分子数に依存して敏感に変化する事を意味している。

また分子数が多いか少ないかは、分子数とネットワークの性質とのバランスで決定される。

このような系の議論は、生物物理的興味のみならず、道路交通網や工場生産系など様々な自律分散系、社会システムの理解において重要になるのでは、と期待している。

本研究は、東大院総合文化研究科の金子邦彦氏と協同で行われたものである。

参考文献

- [1] B. Alberts, A. Johnson, J. Lewis, M. Raff, K. Roberts and P. Walter; Molecular Biology of the Cell 4th. (Garland Science, New York, 2002).
- [2] Y. Togashi and K. Kaneko, Phys. Rev. Lett., 86 (2001) 2459-2462
- [3] C. Furusawa and K. Kaneko, Phys. Rev. Lett., 90 (2003) 088102