

衝突理論に基づく人工化学の拡張の一手法

浅田 祐樹[†] 渡邊 徹[†] 富永 和人[†]

[†] 東京工科大学コンピュータサイエンス学部

人工化学では、仮想的な分子を用意してそれらの相互作用を化学反応として系に設定し、系全体の振舞いを観察する。我々は文字列のパターンマッチと組換えに基づく人工化学を提案している。人工化学はしばしば生命現象のモデル化の手段として用いられる。ある種の生命現象では、分子濃度の時間的変化が意味を持つことがある。人工化学において分子に関するこのような量的変化は重要な研究対象である。化学反応の反応速度を求める理論のひとつに衝突理論がある。衝突理論では分子の衝突に着目し微視的に反応速度を求める。本研究では、衝突理論に基づいて我々の人工化学を拡張し、我々の人工化学に系の量的な振舞いを表現させることを試みる。

Extending an artificial chemistry based on collision theory

Yuuki Asada[†], Tooru Watanabe[†] and Kazuto Tominaga[†]

[†] School of Computer Science, Tokyo University of Technology

Recently artificial chemistries (ACs) are widely used in artificial-life studies. Research methodology using ACs prepares virtual molecules, defines reaction among them, and observes the behaviour of the system. In some process of life, temporal change in concentrations of materials is crucial. Thus, such quantitative properties are an important subject of studies using ACs. Reaction rates are calculated by collision theory from the viewpoint of physical collisions among molecules. In this study, we try to extend our AC, which is based on string pattern matching and recombination, by adopting collision theory in order to model the quantitative behaviour of target systems.

1 はじめに

人工化学は化学反応を抽象化したモデルである¹⁾。人工化学では仮想的な分子を用意してそれらの間の相互作用を化学反応として系に設定し、系全体の振舞いを観察する。抽象モデルを用いて複雑な生命現象を研究する人工生命の分野において、人工化学は近年よく使われるようになったモデル化手法のひとつである。

ある種の生命現象では、分子の濃度の時間的変化が意味を持つことがある。例えば、細胞周期、心臓の鼓動、神経の興奮現象などでは分子の濃度の周期的な変化が系全体の振舞いを変化させる。したがって、人工化学において系に関するこのような量的変化を表現することは重要である。

本研究では、我々の人工化学を拡張し、分子濃度の変化をできるだけ通常の化学反応に近いかたちで表現することを試みる。

2 人工化学

我々は文字列のパターンマッチと組換えに基づく人工化学を提案した²⁾。我々の人工化学では、自

然の化学反応にならない、物質を構成する最小単位となる原子、原子によって構成される分子、そして分子を変形させる化学反応をそれぞれ抽象化する。原体は自然界での原子に対応する。原体は、大文字のアルファベットで始まる英数字列で表記する。例えば、A, B, Ch1 は原体である。分体は自然界での分子に対応する。分体は、図1に示すような、原体から成る文字列の積み重ねである。図1に示した分体はそれぞれ 0#AB/, 0#AB/1#CD/, 0#Ch1/-2#ABCD/ という文字列で表記する。#の前の数字は、最初の行の開始位置と相対的なその行の開始位置を表し、/はその行の終わりを表している。柄は分体に

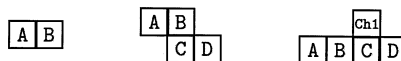
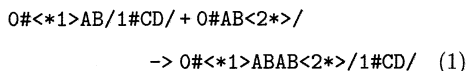


図1: 分体

一致するパターンである。柄には2種類の鬼札を用いることができる。ひとつは1個の原体に一致する原体鬼札であり、<1>のように表記する。もうひとつは0個以上の原体に一致する列鬼札であり、

<*2>, <3*> のように表記する。列鬼札は、行の両端にしか使用できず、<*2> は左端に、<3*> は右端に使用される。これらの鬼札中に現れる数字は、後述する組換え規則において、一致した原体（列）を識別するための識別番号である。柄は分体と同じように表記する。例えば、柄 0#A<1>CD/ は分体 0#ABCD/ に一致する。さらに、柄 0#<*2>AB/1#CD/ は分体 0#ABAB/3#CD/ や分体 0#AB/1#CD/ に一致する。組換え規則によって分体は組み換えられる。組換え規則は以下のように表記する。



組換え規則の各項は柄である。この組換え規則は柄に一致する分体を次のように組み換える。この

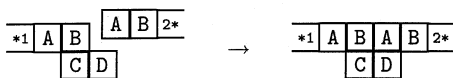


図 2: 組換え規則

組換え規則が分体 0#ABAB/3#CD/ と分体 0#AB/ に適用されると、これらの分体は消滅し、分体 0#ABABAB/3#CD/ が生成される。

系は (Σ, R, P_0) で定義される。ここで Σ は原体の集合、 R は組換え規則の集合、 P_0 は初期状態の分体の多重集合である。系はその状態として分体の多重集合を持つ。この多重集合を反応集合と呼ぶこととする。系は次のように非決定的に動作すると解釈する。1) 反応集合を P_0 に初期化する。2) R から 1 つの組換え規則を選択する。3) 選択した組換え規則を反応集合中の分体に適用する。4) 2 へ戻る。

3 基礎となる理論

本研究では物理化学における衝突理論に基づいて我々の人工化学を拡張する。衝突理論は気相 2 分子反応の反応速度を説明する理論である³⁾。

衝突理論では、化学反応が生じるためにはまず反応物となる分子同士が衝突しなければならない、そしてそのときに衝突した分子がある値以上のエネルギーを持っていないと考える。

3.1 衝突理論

次のような 2 分子反応を考える。



衝突理論では分子を完全弾性衝突する剛体球と仮定する。これにより、2 分子間の距離がお互いの

半径の和のとき分子の衝突が起こる。分子 A と分子 B の衝突距離 r は次式で与えられる。

$$r = r_A + r_B \quad (3)$$

マクスウェル-ボルツマン分布より、分子の平均速度 \bar{c} は次式で与えられる。

$$\bar{c} = \left(\frac{8k_B T}{\pi m} \right)^{1/2} \quad (4)$$

式(4)より、 A と B の相対速度 \bar{c}_{rel} は次式となる。

$$\bar{c}_{rel} = \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} \quad \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (5)$$

A が相対速度 \bar{c}_{rel} で運動すると考えると、図 3 のような円筒状の空間を考えることができる。

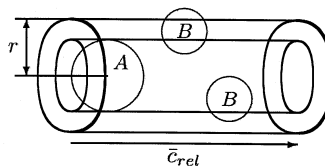


図 3: 相対速度で運動する分子の衝突

A は円筒体積中に中心を持つ B と衝突するから、衝突回数は $\pi r^2 \bar{c}_{rel} n_B$ となる。 n_B は B の数密度である。加えて A も空間中に数密度 n_A で存在するから、 A と B の衝突頻度は次式となる。

$$Z_{AB} = \pi r^2 \bar{c}_{rel} n_A n_B \quad (6)$$

衝突した分子が化学反応を起こすには、化学反応の活性化エネルギーを超える運動エネルギーが必要である。活性化エネルギー E_a を超える運動エネルギーを持った衝突が起こる確率は、マクスウェル-ボルツマン分布より、 $e^{-E_a/RT}$ で与えられる。そして $n_J = N_A [J]$ より、数密度をモル濃度に直すと、式(2)の反応速度 v は次式となる。ここで N_A はアボガドロ定数である。

$$v = N_A \pi r^2 \bar{c}_{rel} [A][B] e^{-E_a/RT} \quad (7)$$

式(7)より、式(2)の速度定数 k は次式となる。

$$k = N_A \pi r^2 \bar{c}_{rel} e^{-E_a/RT} \quad (8)$$

4 人工化学の拡張

今回の拡張では衝突理論と同様に、分体を剛体球と仮定し、それらの衝突と運動エネルギーに応じて組換え規則を適用するものとする。

衝突理論に基づいた計算機実験を行うために、我々の人工化学に各種定数を追加する。

原体に質量と体積の定数を与える。この定数は分体の質量および半径を求めるために用いる。モデルの簡単のために全ての原体の密度は等しく d と仮定する。これにより、原体の質量を m_a とすると、原体の体積 u_a は次式となる。

$$u_a = dm_a \quad (9)$$

原体の質量から分体の質量と半径を以下のように定める。分体 M の質量 m_M をその分体を構成する原体の質量の総和とする。

$$m_M = \sum_{i=1}^k m_{Mi} \quad (10)$$

さらに分体の体積をその分体を構成する原体の体積の総和とし、分体の半径 r_M を求める。

$$r_M = \left(\frac{3 \sum_{i=1}^k u_{Mi}}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (11)$$

組換え規則には活性化エネルギーに関する定数を与える。衝突理論では、活性化エネルギーを超える運動エネルギーを持った衝突が起こる確率は、 $e^{-E_a/RT}$ で与えられた。ここで系の温度を一定と仮定すると、この確率は化学反応毎に一定とみなすことができる。

そこで組換え規則には、活性化エネルギーの代わりに、マッチする分体が衝突したときにその組換え規則を適用する確率を定数として与える。この確率を適用確率 p とする。 p は活性化エネルギー E_a と次のような関係を持つ。

$$p = e^{-E_a/RT} \quad (12)$$

系は次のように動作する。1) 反応集合を P_0 に初期化する。2) 各分体において衝突頻度を計算する。3) 衝突頻度に比例する確率で衝突する分体を選択する。4) 選択した分体に適用できる組換え規則が R 中にあれば、その組換え規則が持つ確率 p でその規則を適用する。5) 2へ戻る。

5 予備的計算機実験

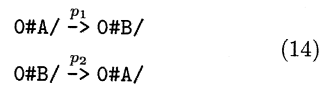
以上の拡張をシミュレータに施し、それを用いて予備的な計算機実験を行った。

5.1 可逆反応

次のような可逆反応を考える。



この反応を表現するために人工化学系を次のように設定した。原体 A と B の質量をそれぞれ 1.0 とし、以下のような組換え規則を与えた。



適用確率はそれぞれ $p_1 = 1.0$, $p_2 = 0.3$ とした。初期状態の反応集合は分体 $0\#A/$ を 10000 個、分体 $0\#B/$ を 0 個とした。

計算機実験の結果を図 4 に示す。また比較の為に、式 (13) の速度定数を $k_1 > k_2$ とした場合の分子の濃度変化を数値的に求めたものを図 5 に示す。ここで速度定数は任意に $k_1 = 3.0$, $k_2 = 1.0$ [mol/Lsec] とし、初期濃度は $A_0 = 1.0$, $B_0 = 0.0$ [mol/L] とした。

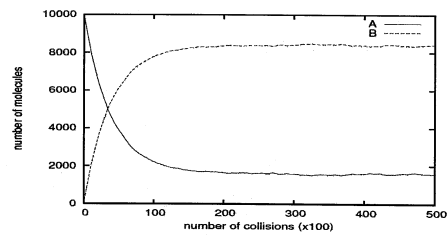


図 4: 可逆反応のシミュレーション結果

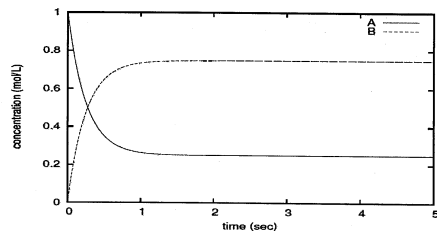
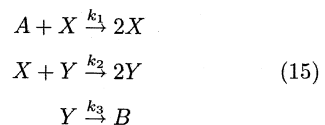


図 5: 可逆反応の分子の濃度変化

5.2 振動反応

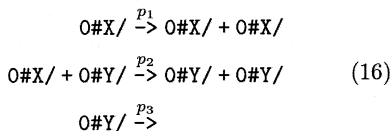
分子の濃度が振動する化学反応の理論的なモデルのひとつに Lotka-Volterra 機構がある³⁾。この機構は以下のような式で表現される。



これらの分子のうち A は常に十分量を供給されて一定の濃度を保ち、B は排出されるものとされ

る。したがって式(15)のうち、最初の式は実質的に速度定数 $k_1[A]$ の X の一次の反応とされ、最後の式は Y が消滅する反応とみなせる。

この機構を我々の人工化学で表現するために系を次のように設定した。原体 X と Y の質量を共に 1.0 とし、以下のような組換え規則を与えた。



適用確率はそれぞれ $p_1 = 0.5$, $p_2 = 1.0$, $p_3 = 0.3$ とした。始めに、初期状態の反応集合に分体 $0\#X/$ と $0\#Y/$ 共に 10000 個与えたところ、振動は起こらず、分体 $0\#X/$ と $0\#Y/$ は共に消滅してしまった。そこで反応機構には直接関係しない分体 $0\#Z/$ を 2000 個追加して実験を行った。ここで原体 Z の質量は 1.0 とした。

シミュレーションの結果を図 6 に示す。また比較の為に、式(15)の速度定数を $k_2 > k_1 > k_3$ とした際の分子の濃度変化を数値的に求めたものを図 7 に示す。ここで速度定数は任意に $k_1 = 2.0$, $k_2 = 3.0$, $k_3 = 1.0$ [mol/Lsec], 初期濃度は $X_0 = 1.0$, $Y_0 = 1.0$ [mol/L] とした。

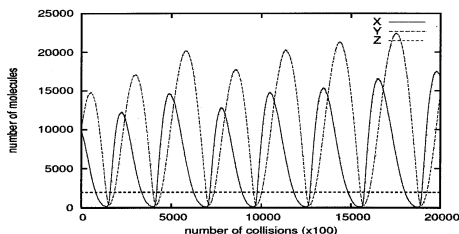


図 6: Lotka-Volterra 機構のシミュレーション結果

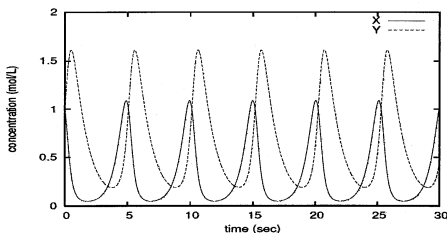


図 7: Lotka-Volterra 機構の分子の濃度変化

6 議論

可逆反応の実験は、反応速度の違いにより A と B が異なる濃度で平衡に達する振舞いを示した。

そして振動反応の実験は、 X と Y の濃度が周期的に変化する振舞いを示した。

振動反応の実験において、数値的に濃度変化を求めたグラフ(図 7)の横軸が時間であるのに対し、実験結果のグラフ(図 6)の横軸は分子の衝突回数である。分子の衝突頻度は系に存在する分子の数で変化するので、この横軸は時間には比例していない。すなわち、系の分子数が多くなると衝突回数は増え、分子数が少なくなると減る。これを踏まえて図 6 と図 7 を比較すると、かなりよい一致を示していると言える。

振動反応の実験では、数値的に求められる分子の濃度変化とは異なり、分体 $0\#X/$ と $0\#Y/$ が共に消滅する現象が観察された。この理由は、系の分子数が減ると、 $0\#X/$ の衝突相手がいなくなり、 $0\#A/$ が増加できなくなるためである。式(16)において、 $0\#X/$ の一次の反応を表現するために A は存在しないものとした。しかし式(15)では、 A は常に一定の濃度で存在しており、 X が衝突する相手が減ることはない。そこで $0\#X/$ が常に衝突する相手として分体 $0\#Z/$ を追加した。これにより図 6 のような数値解に近い振動を得ることができた。

7 おわりに

本研究では、我々の人工化学で系の量的な振舞いを表現する一手法を提案した。そして予備的な計算機実験により、我々の人工化学で系の量的な振舞いに意味のある化学反応をモデル化し得ることを示した。今後は我々の人工化学で、実在する振動反応である Belousov-Zhabotinsky 反応などをモデル化しようと考えている。

参考文献

- 1) P. Dittrich, J. Ziegler, and W. Banzhaf. Artificial chemistries – a review. *Artificial Life*, Vol. 7, No. 3, pp. 225–275, 2001.
- 2) Kazuto Tominaga. A formal model based on affinity among elements for describing behavior of complex systems. Technical report, Department of Computer Science, University of Illinois at Urbana-Champaign, 2004.
- 3) P. W. Atkins. *Physical Chemistry*. Oxford University Press, 6th edition, 1998. 千原秀昭, 中村 巨男 訳. 「アトキンス物理化学上下」東京化学同人, 第 6 版, 2001.