

# 非平衡科学: 授業ノート

伊藤 創祐  
(Dated: April 9, 2021)

このノートは 2020 年度に東京大学で行った学部 4 年生/大学院生向けの授業「非平衡科学」に関する追加分のノートです.

誤りや不明点を発見した時は, 伊藤 (sosuke.ito@ubi.s.u-tokyo.ac.jp) までおしらせください.

## Contents

## 7. 化学熱力学

### 7.1 レート方程式

今回は決定論的な濃度変化で記述される非線形力学系であるレート方程式において、授業前半の確率的な熱力学の議論とのアナロジー (すなわち化学熱力学) が成立するかどうかを見ていきたい。このレート方程式における確率的な熱力学相当のアナロジーが成り立つという話は古くは [Shear, D. (1967). An analog of the Boltzmann H-theorem (a Liapunov function) for systems of coupled chemical reactions. *Journal of theoretical biology*, 16(2), 212-228.] などに起源を求めるのがいいのかもしれないが、このアナロジーの近年の指摘として有名なものとしては [Rao, R., & Esposito, M. (2016). Nonequilibrium thermodynamics of chemical reaction networks: wisdom from stochastic thermodynamics. *Physical Review X*, 6(4), 041064.], [Ge, H., & Qian, H. (2016). Nonequilibrium thermodynamic formalism of nonlinear chemical reaction systems with Waage-Guldberg's law of mass action. *Chemical Physics*, 472, 241-248.] がよく纏まっている。これらの現代的な理解をもとに再構成した我々の現在の理解 [Yoshimura, K., & Ito, S. (2020). Information Geometric Inequalities of Chemical Thermodynamics. arXiv preprint arXiv:2005.08444.] に従って、今回の話をしていきたいと思う。

今回の話は分子濃度の時間発展がレート方程式で記述されるような、希薄な溶液中の化学反応を考えている。また希薄溶液は閉じた系として、すべての分子はレート方程式に従って時間発展する状況とする。まず、次のような化学反応

$$\sum_{i=1}^N \nu_{i\rho} X_i \xrightleftharpoons[k_{\rho}^{-}]{k_{\rho}^{+}} \sum_{i=1}^N \kappa_{i\rho} X_i, \quad (1)$$

を考える。ここで、 $X_i$  は  $i$  番目の分子であり、 $i = 1, \dots, N$  まで取りうる。また  $\rho$  は反応をラベルする添字であり、 $\rho = 1, \dots, M$  とする。また  $\nu_{i\rho}$ ,  $\kappa_{i\rho}$  は  $\rho$  番目の反応に関わってくる数を表現しており、非負の整数値をとり化学量論係数 (stoichiometric coefficient) と呼ばれる。 $k_{\rho}^{+}$ ,  $k_{\rho}^{-}$  は反応  $\rho$  における反応レートである。例えば以前見た自己触媒反応  $A + B \rightleftharpoons 2B$  の場合、 $N = 2$ ,  $M = 1$  で、 $X_1 = A$ ,  $X_2 = B$ ,  $\nu_{11} = 1$ ,  $\nu_{21} = 1$ ,  $\kappa_{11} = 0$ ,  $\kappa_{21} = 2$  とすれば良い。この表記で非常に複雑な化学反応を記述することが可能であり、化学反応ネットワーク (chemical reaction networks, CRNs) と呼ばれる分野ではこの表記を用いて議論されている。化学反応ネットワークについては [Feinberg, M. (2019). *Foundations of chemical reaction network theory*. New York, NY: Springer International Publishing.] の教科書が参考になる。

さて、この化学反応の濃度変化を記述するレート方程式を考えよう。分子  $X_i$  の濃度を  $[X_i]$  とすると、その時間発展は

$$\frac{d[X_i]}{dt} = \sum_{\rho=1}^M (\kappa_{i\rho} - \nu_{i\rho}) J_{\rho}, \quad (2)$$

$$J_{\rho} = J_{\rho}^{+} - J_{\rho}^{-}, \quad (3)$$

$$J_{\rho}^{+} = k_{\rho}^{+} \prod_{i=1}^N [X_i]^{\nu_{i\rho}}, \quad (4)$$

$$J_{\rho}^{-} = k_{\rho}^{-} \prod_{i=1}^N [X_i]^{\kappa_{i\rho}}, \quad (5)$$

という非線形力学系で与えられる。 $J_{\rho}$ ,  $J_{\rho}^{+}$ ,  $J_{\rho}^{-}$  は反応レートと呼ぶ。これをベクトル表記すると、次のようになる。

$$\frac{d[\mathbf{X}]}{dt} = \mathbf{S}\mathbf{J} \quad (6)$$

$$[\mathbf{X}] = ([X_1], \dots, [X_N])^T \quad (7)$$

$$\mathbf{J} = (J_1, \dots, J_M)^T \quad (8)$$

$$\mathbf{S}_{i\rho} = \kappa_{i\rho} - \nu_{i\rho} \quad (9)$$

ただし、 $\mathbf{T}$  は転置を表す。一般には  $M \neq N$  なので、行列  $\mathbf{S}$  は正方行列ではない。自己触媒反応  $A + B \rightleftharpoons 2B$  の場合は

$$J_1^{+} = k_1^{+} [X_1][X_2] \quad (10)$$

$$J_1^{-} = k_1^{-} [X_2]^2 \quad (11)$$

となっている。

この行列  $S$  はある種の保存則を与える. もしベクトル  $l$  が

$$l^T S = \mathbf{0}^T \quad (12)$$

を満たすならば, ベクトルの内積  $l \cdot [X] = l^T [X] = \sum_{i=1}^N l_i [X_i]$  は時間依存しない. すなわち

$$\frac{d}{dt}(l \cdot [X]) = l^T S J = \mathbf{0}^T J = 0. \quad (13)$$

となる. 例えば自己触媒反応  $A + B \rightleftharpoons 2B$  の場合は

$$S = \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (14)$$

より,

$$l = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (15)$$

のベクトルに対して,  $l^T S = \mathbf{0}^T$  を満たす. よって  $l \cdot [X] = [A] + [B]$  が保存することがわかる.

## 7.2 Gibbs の自由エネルギー

今ここで, 理想希薄溶液での濃度  $[X]$  での単位体積あたりの Gibbs の自由エネルギー  $G([X])$  の値を考えていこう. まず理想希薄溶液とは化学ポテンシャルの形が溶質について

$$\mu_i([X]) = \mu_i^{\text{sol}} + RT \ln[X_i] \quad (16)$$

で, 溶媒について

$$\mu_{\text{sol}}([X]) = \mu_{\text{sol}}^* + RT \ln[X_{\text{sol}}] \quad (17)$$

の形で与えられるものである. ただし  $R$  は気体定数,  $T$  は温度である. ここで  $\mu_i^{\text{sol}}$  は温度  $T$  には依存するが濃度  $[X]$  には依存しない量であり, 一般に溶媒の性質に依存する. また  $\mu_{\text{sol}}^*$  は純溶媒での化学ポテンシャルであり, こちらも温度  $T$  に依存するが密度  $[X]$  には依存しない. この二つの式の現象論的な意味は, 溶媒についてラウールの法則が成り立ち, 溶質についてヘンリーの法則が成り立つということである.

より具体的には, 溶媒と溶質に関して蒸気圧はモル分率に比例するという法則 (ラウールの法則およびヘンリーの法則) を仮定して, 気相と液相で化学ポテンシャルが一致する気液平衡を考察すれば, この理想希薄溶液での化学ポテンシャルの表記が得られる. 理想気体の化学ポテンシャルは, Gibbs の自由エネルギーの変化量  $\Delta(n\mu_{\text{gas}}) = \int V dP$  に状態方程式  $V = nRT/P$  を代入して計算すれば, 混合する前の蒸気圧  $P^\circ$  から混合した後の蒸気圧  $P$  の変化の形で  $\mu_{\text{gas}} = \mu^\circ(P^\circ) + RT \ln(P/P^\circ)$  と表されるため, ラウールの法則およびヘンリーの法則を使って蒸気圧  $P$  として濃度  $[X_{\text{sol}}]$  もしくは  $[X_i]$  に比例するものを代入し, それぞれ  $\mu_i^{\text{sol}}$  と  $\mu_{\text{sol}}^*$  を適切に取り直して, 気相の化学ポテンシャルと液相の化学ポテンシャルを同一視すればいい.

単位体積あたりの Gibbs の自由エネルギー  $G([X])$  は溶媒と溶質のそれぞれの化学ポテンシャルの寄与  $\sum_{i=1}^N \mu_i([X])[X_i]$  と  $\mu_{\text{sol}}([X])[X_{\text{sol}}]$  を足したものである

$$G([X]) = \sum_{i=1}^N \mu_i([X])[X_i] + \mu_{\text{sol}}([X])[X_{\text{sol}}]. \quad (18)$$

ここで  $[X_{\text{tot}}] = [X_{\text{sol}}] + \sum_{i=1}^N [X_i]$  を導入する. 希薄溶液なので  $\sum_{i=1}^N [X_i] \ll [X_{\text{sol}}]$  を仮定して,  $O(\sum_{i=1}^N [X_i]/[X_{\text{tot}}])$  を無視する形で展開すると,

$$G([X]) = \sum_{i=1}^N \mu_i([X])[X_i] + \mu_{\text{sol}}([X])[X_{\text{sol}}] \quad (19)$$

$$= \sum_{i=1}^N \mu_i([X])[X_i] + \mu_{\text{sol}}^* \left( [X_{\text{tot}}] - \sum_{i=1}^N [X_i] \right) + RT \left( [X_{\text{tot}}] - \sum_{i=1}^N [X_i] \right) \ln \left( [X_{\text{tot}}] - \sum_{i=1}^N [X_i] \right) \quad (20)$$

$$= \sum_{i=1}^N (\mu_i([X]) - \mu_{\text{sol}}^* - RT \ln[X_{\text{tot}}])[X_i] + (\mu_{\text{sol}}^* + RT \ln[X_{\text{tot}}])[X_{\text{tot}}] - RT \sum_{i=1}^N [X_i] + O \left( \frac{\sum_{i=1}^N [X_i]}{[X_{\text{tot}}]} \right) \quad (21)$$

と計算でき,  $G_0 = (\mu_{\text{sol}}^* + \ln[X_{\text{tot}}])[X_{\text{tot}}]$  と Gibbs の自由エネルギーの原点を定義し, 標準化学ポテンシャルの原点を取り直して  $\mu_i^{\text{sol}} - \mu_{\text{sol}}^* - RT \ln[X_{\text{tot}}]$  を標準化学ポテンシャル  $\mu_i^\circ$  と変更しなおせば,

$$G([\mathbf{X}]) = \sum_{i=1}^N \mu_i([\mathbf{X}])[X_i] - RT \sum_{i=1}^N [X_i] + G_0 \quad (22)$$

$$\mu_i([\mathbf{X}]) = \mu_i^\circ + RT \ln[X_i] \quad (23)$$

となる. 実際この表記から出発すれば, 化学ポテンシャルの定義として

$$\mu_i([\mathbf{X}]) = \frac{\partial G([\mathbf{X}])}{\partial [X_i]} \quad (24)$$

を満たすことが確かめられる.

この Gibbs の自由エネルギーの話が, レート方程式でどのように取り入れられるのかを考えていく. まず確率過程の時の詳細釣り合い条件を思い出して, 平衡状態というのを今すべての反応  $\rho$  で

$$J_\rho^+ = J_\rho^- \quad (25)$$

で与えられるとし, それを満たす  $[\mathbf{X}] = [\mathbf{X}]^{\text{eq}}$  の存在を仮定しよう. すなわち

$$k_\rho^+ \prod_{i=1}^N [X_i]^{\text{eq} \nu_{i\rho}} = k_\rho^- \prod_{i=1}^N [X_i]^{\text{eq} \kappa_{i\rho}}, \quad (26)$$

がすべての  $\rho$  で成り立っているとす. 両辺を対数で取って  $RT$  をかけると

$$RT \ln \frac{k_\rho^+}{k_\rho^-} - \sum_{i=1}^N S_{i\rho} RT \ln [X_i]^{\text{eq}} = 0 \quad (27)$$

となる. ここで局所詳細釣り合い条件として

$$RT \ln \frac{k_\rho^+}{k_\rho^-} = - \sum_{i=1}^N S_{i\rho} \mu_i^\circ \quad (28)$$

と反応レート  $k_\rho^+$ ,  $k_\rho^-$  の比の対数が, 反応  $\rho$  が起きたときの標準化学ポテンシャル  $\mu_i^\circ$  の増減分だとみなすと, 詳細釣り合い条件は

$$\sum_i S_{i\rho} \mu_i([\mathbf{X}]^{\text{eq}}) = 0 \quad (29)$$

と書き直すことができる. よって, 平衡の時の濃度  $[\mathbf{X}]^{\text{eq}}$  とは, 反応  $\rho$  が起きたときの化学ポテンシャルの変化量が局値をとっていると理解することができる. これは平衡の定義としては尤もらしく, 局所詳細釣り合い条件の正当化として良さそうである. また式 (29) は  $[\boldsymbol{\mu}([\mathbf{X}]^{\text{eq}})]^T \mathbf{S} = \mathbf{0}^T$  であるため,  $\sum_i \mu_i([\mathbf{X}]^{\text{eq}})[X_i]$  は時間に依存せず, 保存則を満たしていることもわかる.

### 7.3 f-ダイバージェンスと Gibbs の自由エネルギー

ではここから Gibbs の自由エネルギーの別表現についてみていくことにしよう. まず,  $\sum_i \mu_i([\mathbf{X}]^{\text{eq}})[X_i]$  に関する保存則から, 初期条件  $[\mathbf{X}]$  から  $[\mathbf{X}]^{\text{eq}}$  に時間  $t \rightarrow \infty$  で緩和すると仮定すると

$$\sum_i \mu_i([\mathbf{X}]^{\text{eq}})[X_i] = \sum_i \mu_i([\mathbf{X}]^{\text{eq}})[X_i]^{\text{eq}} \quad (30)$$

が成り立つ. 平衡の時の濃度  $[\mathbf{X}]^{\text{eq}}$  での Gibbs 自由エネルギーを計算すると

$$G([\mathbf{X}]^{\text{eq}}) = \sum_{i=1}^N \mu_i([\mathbf{X}]^{\text{eq}})[X_i]^{\text{eq}} - RT \sum_{i=1}^N [X_i]^{\text{eq}} + G_0 \quad (31)$$

$$= \sum_{i=1}^N \mu_i([\mathbf{X}]^{\text{eq}})[X_i] - RT \sum_{i=1}^N [X_i]^{\text{eq}} + G_0 \quad (32)$$

と初期条件  $[\mathbf{X}]$  を一部用いて記述することができる。よって初期条件  $[\mathbf{X}]$  での Gibbs 自由エネルギーとの差を計算してみると

$$G([\mathbf{X}]) - G([\mathbf{X}]^{\text{eq}}) = \sum_{i=1}^N \mu_i([\mathbf{X}])[X_i] - \sum_{i=1}^N \mu_i([\mathbf{X}]^{\text{eq}})[X_i]^{\text{eq}} - RT \sum_{i=1}^N [X_i] + RT \sum_{i=1}^N [X_i]^{\text{eq}} \quad (33)$$

$$= \sum_{i=1}^N \mu_i([\mathbf{X}])[X_i] - \sum_{i=1}^N \mu_i([\mathbf{X}]^{\text{eq}})[X_i] - RT \sum_{i=1}^N [X_i] + RT \sum_{i=1}^N [X_i]^{\text{eq}} \quad (34)$$

$$= RT \left[ \sum_{i=1}^N [X_i] \ln \frac{[X_i]}{[X_i]^{\text{eq}}} - \sum_{i=1}^N [X_i] + \sum_{i=1}^N [X_i]^{\text{eq}} \right] \quad (35)$$

$$(36)$$

となる。

ここで、 $[X_i] \geq 0$ ,  $[Y_i] \geq 0$  を満たす非負のベクトル  $[\mathbf{X}]$ ,  $[\mathbf{Y}]$  間の f-ダイバージェンスという量を

$$D_f([\mathbf{X}]||[\mathbf{Y}]) = \sum_{i=1}^N \left[ [X_i] \ln \frac{[X_i]}{[Y_i]} - [X_i] + [Y_i] \right] \quad (37)$$

と定義してみよう。この量はダイバージェンスの定義 (I)  $D_f([\mathbf{X}]||[\mathbf{Y}]) \geq 0$ , (II)  $D_f([\mathbf{X}]||[\mathbf{Y}]) = 0 \Leftrightarrow [\mathbf{X}] = [\mathbf{Y}]$ , (III)  $D_f([\mathbf{X}]||[\mathbf{X}] + d[\mathbf{X}])$  の展開は半正定値行列で展開できる、を満たし、Kullback-Leibler ダイバージェンスの一般化の量になっている。実際に  $\sum_{i=1}^N [X_i] = 1$ ,  $\sum_{i=1}^N [Y_i] = 1$  という確率の規格化を満たしていれば、Kullback-Leibler ダイバージェンスに一致する。また非負性は、 $f(x) = -\ln x + x - 1$  とすると  $D_f([\mathbf{X}]||[\mathbf{Y}]) = \sum_i [X_i] f([Y_i]/[X_i])$  でかけるため、 $f(1) = f'(1) = 0$ ,  $f''(x) = 1/x^2 > 0$  という関数  $f$  の凸性から示すことができる。凸な関数  $f$  から作ったダイバージェンスの総称が f-ダイバージェンスであるが、本ノートでは  $f(x) = -\ln x + x - 1$  に対するの f-ダイバージェンスにのみ言及する。

この f-ダイバージェンスを用いると Gibbs 自由エネルギーは

$$G([\mathbf{X}]) = G([\mathbf{X}]^{\text{eq}}) + RT D_f([\mathbf{X}]||[\mathbf{X}]^{\text{eq}}) \quad (38)$$

と計算でき、f-ダイバージェンスの非負性から

$$G([\mathbf{X}]) \geq G([\mathbf{X}]^{\text{eq}}) \quad (39)$$

と平衡の時に Gibbs 自由エネルギーが最小値となることがわかる。

#### 7.4 f-ダイバージェンスと熱力学第二法則

次に Gibbs 自由エネルギーの時間変化を見ていこう。今エントロピー生成を無次元量にしたいため  $R = 1$  とおいておく。化学熱力学において、エントロピー生成率  $\sigma$  はギブス自由エネルギーの時間微分を用いて

$$\sigma = -\frac{1}{T} \frac{dG}{dt} \quad (40)$$

で与えられる。レート方程式を用いて具体的に計算すると、 $d[X_i]^{\text{eq}}/dt = 0$  に注意して、

$$\sigma = -\frac{1}{T} \frac{dG}{dt} \quad (41)$$

$$= \sum_{i=1}^N \frac{d[X_i]}{dt} \ln \frac{[X_i]}{[X_i]^{\text{eq}}} \quad (42)$$

$$= \sum_{i=1}^N \sum_{\rho=1}^M S_{i\rho} J_{\rho} \ln \frac{[X_i]}{[X_i]^{\text{eq}}} \quad (43)$$

とかける. ここで平衡分布として  $\ln \frac{k_\rho^+}{k_\rho^-} = \sum_{i=1}^N S_{i\rho} \ln[X_i]^{\text{eq}}$  と  $S_{i\rho} = \kappa_{i\rho} - \nu_{i\rho}$  代入すると

$$\sigma = \sum_{\rho=1}^M J_\rho \ln \frac{k_\rho^+ \prod_{i=1}^N [X_i]^{\nu_{i\rho}}}{k_\rho^- \prod_{i=1}^N [X_i]^{\kappa_{i\rho}}} \quad (44)$$

$$= \sum_{\rho=1}^M (J_\rho^+ - J_\rho^-) \ln \frac{J_\rho^+}{J_\rho^-} \quad (45)$$

となる. 特に確率的な熱力学とのアナロジーを使って, 熱力学的な力を  $F_\rho = \ln[J_\rho^+/J_\rho^-]$  とおけば

$$\sigma = \sum_{\rho=1}^M J_\rho F_\rho \quad (46)$$

とかける.  $F_\rho$  と  $J_\rho$  は同符号なので, エントロピー生成率は非負

$$\sigma \geq 0 \quad (47)$$

かつ, 等号成立条件は  $J_\rho^+ = J_\rho^-$  と平衡の時である. すなわち熱力学第二法則を示すことができる. またこの非負性を f-ダイバージェンスの非負性に求めることもでき, 実際

$$\sigma = D_f(\mathbf{J}^+ || \mathbf{J}^-) + D_f(\mathbf{J}^+ || \mathbf{J}^-) \quad (48)$$

$$D_f(\mathbf{J}^+ || \mathbf{J}^-) = \sum_{\rho=1}^M \left[ J_\rho^+ \ln \frac{J_\rho^+}{J_\rho^-} - J_\rho^+ + J_\rho^- \right] \quad (49)$$

とすれば  $D_f \geq 0$  から熱力学第二法則  $\sigma \geq 0$  が導ける. このようにレート方程式上での化学熱力学でも, 確率的な熱力学と同様の議論が成立しうる.

しかしながら, 一般に  $[X_i]$  は確率ではなく, それゆえ  $J_\rho$  なども同時確率分布などから意味づけることはできないため, 確率的な熱力学の一部の議論 (揺らぎの定理など) は成立しないように思える. よって, 確率的な熱力学で得られた様々な結果が熱力学的に”まとも”なのか, ということ, 化学熱力学でも同様の結果が成立するかどうかという視点から考えていくことはできるのではないだろうか. 今後, 確率的な熱力学で得られた様々な”法則”がこの化学熱力学でどう修正を受けるのか, もしくは単に確率の性質に起因するアーティファクトなのか, というのを考えていくことで, 確率的な熱力学の再考察が進んでいくと期待したい.