# 化学反応に生じる熱のゆらぎに新たな普遍則を発見

## ―生命活動含む非平衡熱力学の理解へ―


**概要**

氷を−1℃から 1℃まで温めると、わずか 2℃の違いで固体の氷は液体の水へと大きく姿を変えます。氷が融けている間は、熱を加えても温度がほとんど上がらず、温度の上がりにくさを表す熱容量が非常に大きくなります。一方、ミクロな視点から見ると、このような状態変化（相転移）では氷と水の間でやり取りされるエネルギーのゆらぎも大きくなります。状態変化における熱容量とエネルギーゆらぎの振る舞いやその関係については普遍的な法則が成り立っています。こうした状態変化の物理学はよく研究されてきましたが、氷の場合と違って外からエネルギーや物質が持続的に供給される「非平衡系」では、エネルギーが外部に逃げる現象（散逸といいます）が起き、そのゆらぎとの間の同様の法則はよくわかっていませんでした。京都大学大学院理学研究科の齊藤圭司教授と玉野恭多大学院生（博士課程 1 年）は、物質が供給され続ける化学反応の状態変化に対して、反応に伴うエネルギーの散逸とそのゆらぎの普遍的な法則を発見しました。化学反応の状態変化においては、安定する状態が 2 つに分かれたり、平衡系では見られない時間的な振動をしたりすることがわかっていました。本研究では代表的な四種類の状態変化でのエネルギー散逸の変化とそのゆらぎが示す特徴的な振る舞いを明らかにしました。さらに、状態変化の境目に近づくにつれて、反応条件のわずかな違いでエネルギー散逸が大きく変化するようになると、そのゆらぎも必ず増大するという一般法則を証明しました。本研究結果によって、化学反応の理解のみならず、生命活動を含む幅広い非平衡現象の普遍的な性質の理解につながると期待されます。本研究成果は、2026 年 11 月 9 日に米国の国際学術誌「*Physical Review Letters*」へ掲載されました。また、本雑誌の注目論文として Editors’ suggestion にも選出されました。

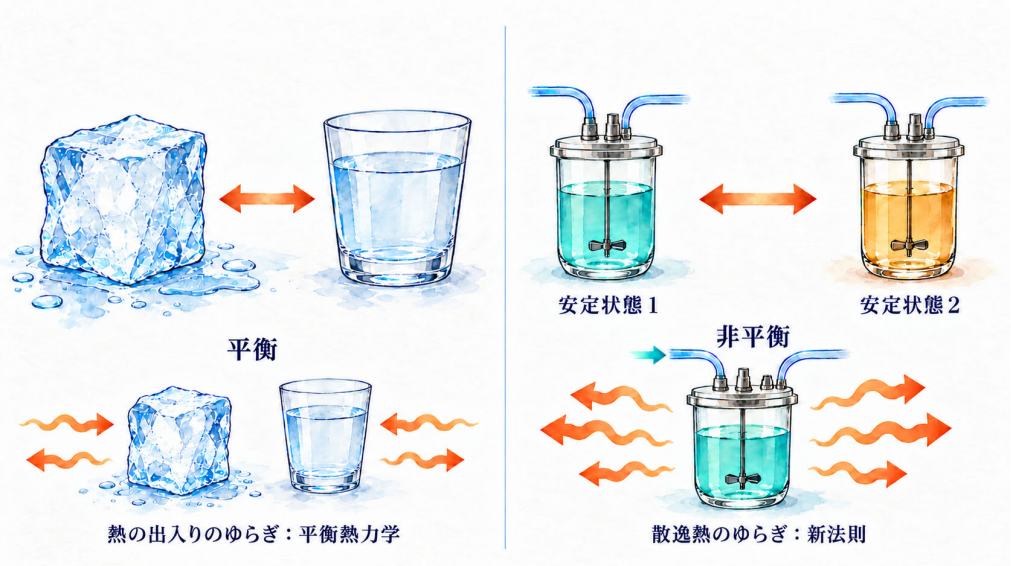




図 1：氷と水との相転移（平衡相転移）と化学反応において安定状態が変わる分岐現象（非平衡相転移）の概念図。非平衡相転移現象では、常に周囲に熱を放出している（熱散逸）。本研究では、この熱散逸に新たな法則があることが発見された。

## １．背景

**平衡相転移と非平衡相転移：**　氷が水になり、水が水蒸気になる。このように物質の状態が変わる現象は「相転移」[注1)]と呼ばれ、物理学の重要な研究対象となってきました。特にこれらは、温度が一定であればエネルギーを供給し続けるようなことをせずとも安定な状態を維持します。このように状態の維持に継続的な物質・エネルギーの流れを必要としない状態は平衡状態と呼ばれます。氷が水になったり、水が水蒸気になったりする相転移は平衡相転移に分類される相転移になります。平衡相転移では、見た目だけでなく、熱の受け渡しにも特徴が現れます。例えば、氷が融けている間は、熱を加えても温度が上がらず、その熱は状態を変えるために使われます。熱の受け渡しを調べるもう一つの方法が「熱容量」[注2)]です。これは、物質の温度を１度上げるために必要な熱の量を表します。熱容量は、温度という操作条件を変えたときに、物質のエネルギーがどれだけ変わるかを表す「応答」[注3)]の一例です。連続的な相転移の中には、転移点に近づくと熱容量が異常に大きくなるものが多くあります。平衡相転移の研究では、平均的な応答に加えて「ゆらぎ」[注4)]も大切です。物質は平均的には周囲の熱環境から熱が入り続けたり出続けたりはしませんが、短い間観測すると熱をやり取りしており、それが常にゆらいでいます。平衡熱力学[注5)]では熱容量と熱のゆらぎが結びつくという普遍的な性質が分かっています。応答とゆらぎを調べることは、物質が変わる仕組みを理解する基本的な方法となっています。

では、物質やエネルギーを受け取り、反応し続ける化学反応ではどうでしょうか？　化学反応では閉じた系では反応が弱まり、平衡に近づいていきます。反応を維持するためにはエネルギーを供給し続けなければならず、非平衡状態にあります。非平衡状態にある化学反応でもなんらかのパラメータを変化させると安定状態が劇的に変化することがあります。例えば、外から化学的な原料を供給し、また生成物を取り出し続ける化学反応で、反応が続いていても物質の濃度が一定に保たれる場合を考えましょう。供給原料濃度を変えると、一定だった濃度が周期的に増減し始めることがあります。また、安定に保たれる濃度が二つに分かれたり、それまでの状態が消えたりする変化も起こります。このように、条件を変えると状態の数や安定性、時間変化の仕方が質的に変わる現象を「分岐現象」[注6)]と呼びます。本研究では、分子数が非常に多いときに現れる分岐現象を、非平衡相転移として捉えました。このような非平衡相転移点でも、平衡相転移と似た熱のやり取りに関する異常性や普遍法則があり得るでしょうか？　本研究は、この問いに取り組みました。

**熱の出入り（平衡熱力学）から散逸の熱力学（非平衡熱力学）へ：**化学反応では、熱に加えて、出入りする物質が運ぶ化学的なエネルギーも関わります。そこで本研究グループでは、反応の不可逆性やエネルギーの散逸を表す「エントロピー生成」[注7)]に着目しました。これは、異なる反応を同じ熱力学的な基準で比較するための量です。本研究では、反応から環境へ流れるエントロピーを解析しています。調べたのは、供給する物質の濃度を少し変えたときに平均的な散逸がどれだけ変わるかという「応答」と、同じ条件で反応を繰り返したときに散逸がどれだけばらつくかという「ゆらぎ」です。この２つに対して、反応が変わる境目（臨界点）付近での特徴を調べました。生命活動も、外部からの物質供給を受け、エネルギーを失いながら秩序構造を維持する非平衡系と考えられています。

## ２．研究手法・成果

**中心多様体の理論で分岐点（臨界点）の本質を取り出す：**多くの分子種が関わる反応でも、臨界点の近くで重要になる動きは、少数の変数で記述できる場合があります。わずかな変化がすぐに収まる動きに対し、臨界点では、なかなか元に戻らない動きや、持続する振動が本質となります。この性質を数学的

に扱うのが、数学で確立した「中心多様体の理論」[注8)]です。対象は、十分によく混ざり、正反応と逆反応の双方が起こる化学反応です。濃度に応じて反応速度が決まる「化学平衡の法則」[注9)]に基づき、中心多様体の理論で本質的な動きを取り出しました。さらに、分子一つ一つの反応の偶然性を表す確率的な理論と結びつけ、応答とゆらぎの変化を計算しました。振動する状態の解析には、一周期ごとの安定性を調べる数学的な方法も用いました。

分子数が非常に多くなると、反応の平均的な動きは濃度の方程式で記述できます。しかし、平均的な動きを求めるだけでは、反応に伴う散逸がどれだけばらつくかは分かりません。本研究では、分子一つ一つの確率的な反応から散逸のゆらぎを記述する一般式を導き、分岐点近くの動きを取り出す中心多様体理論と結び付けています。さらに、振動する状態の安定性を扱う理論や、反応経路の確率に関する情報理論的不等式を用い、個別の反応を超えて成り立つ法則を導きました。具体的には、化学反応を記述する確率過程を解析し、化学反応炉体積の大きさを巨大にする極限での漸近的な有効方程式をまず導出します。完全に化学反応炉体積が大きい極限では、ミクロな確率過程は、濃度に応じて反応速度が決まる「化学平衡の法則」に従うよく知られた反応方程式に帰着します。次に、化学反応の種類に依存しない形で、熱散逸のゆらぎを記述する普遍的な公式を導出します。この公式に対して、さらに上で説明した中心多様体理論を採用することで、分岐現象が現れる相転移付近での普遍的な熱散逸のふるまいを明らかにしたのです。

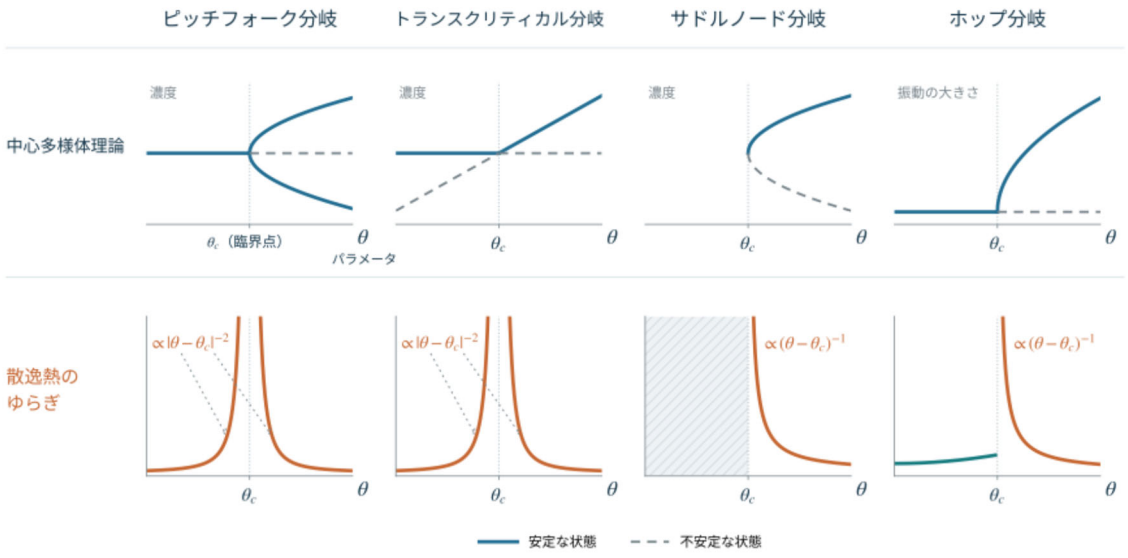



図 2：上段は反応状態の分岐、下段はそれに対応する熱散逸のゆらぎを示す。同じ分岐の型では、反応の詳細を超えて共通の発散則が現れる。サドルノード分岐の斜線部分は、局所的な分岐の型だけではふるまいが定まらない領域である。

### 3．波及効果、今後の予定

本成果は、平衡系の相転移で培われてきた「応答とゆらぎから変化を理解する」という考え方を、動き続ける化学反応へ広げるものです。平衡状態の相転移では、物質の詳細が異なっても共通の法則が現れることが、物理学の大きな理解につながってきました。本成果は、反応し続ける非平衡系についても、散逸の応答とゆらぎを共通の基準として、相転移を比較・分類するための理論的な足場を与えます。個別の反応ごとに調べられてきた異常を、分岐の型とエントロピー生成という共通の基準で整理できるよう

になったのです。また、本成果は化学振動などの非平衡現象を熱力学から理解するための基礎を与えます。今後は、有限の分子数や観測時間でも理論の特徴がどう現れるか、実験でどのように測定できるかを調べる必要があります。空間的な濃度の偏りを伴う反応への拡張も課題です。

**４．研究プロジェクトについて**

本研究は下記の助成金と研究機関による支援を受けて行われました。
(1) JSPS 科研費基盤研究 A 「非平衡熱力学と散逸複雑性における普遍構造と相互関係の究明」JP26H02015（研究代表者：齊藤圭司）
(2) 文部科学省 科研費　学術変革領域研究(A)「動的物質科学の創成：量子と古典の枠を超える」JP26H00388
(研究代表者：竹内一将、研究分担者：齊藤圭司)

**＜用語解説＞**

注１） 相転移：物質の構造や熱力学的性質（相と呼ばれる）が、パラメータ（平衡状態なら、温度や圧力をなど）を変化させた場合に劇的に変化する現象。

注２） 熱容量：温度を１度上昇させた際に、周囲（熱環境）から物質に入り込む熱。

注３） 応答：温度や供給濃度などを少し変えたとき、平均的な熱力学量がどれだけ変わるかを表す割合。熱容量はその一例。

注４） ゆらぎ：一定時間に測定した際に得られる観測量のばらつき。

注５） 平衡熱力学：熱が仕事に変換される現象やその限界を定量化する学問体系。ちなみに非平衡熱力学は、平衡熱力学に並べられるような形式までには確立されていない。

注６） 分岐現象：微分方程式においてパラメータを変化させたときに安定解が変化する現象。

注７） エントロピー生成：自然には元に戻らない変化の程度を表す熱力学的な量。

注８） 中心多様体理論：分岐の近くで重要になる少数の動きを取り出し、もとの多変数の方程式を簡潔に記述する数学理論。

注９） 化学平衡の法則：化学種の濃度と化学反応率だけで決まる、マクロな化学反応が従う決定論的な方程式。質量作用の法則とも呼ばれる。

**＜研究者のコメント＞**

「化学反応は、科学において最も重要な研究対象の１つであるにも関わらず、これまで、熱散逸に関する普遍的な性質は研究されてきませんでした。化学反応が非平衡科学におけるもっとも重要な物理対象でありつづけることは間違いなく、本研究成果が与える影響は非常に大きいと思われます。これからは、より幅広い非平衡現象で本研究の考え方を深化させ応用していければと思います。」（齊藤圭司）

**＜論文タイトルと著者＞**

タイトル：Universal criticality of entropy production in chemical reaction networks（化学反応ネットワークにおけるエントロピー生成の普遍的臨界性）
著　　者：Kyota Tamano and Keiji Saito
掲 載 誌：*Physical Review Letters* (2026)　　DOI：https://doi.org/10.1103/j2x1-tlq7