

化学反応の chaos

京大理 富田和久・津田一郎

§1. はじめに

近年非平衡開放系における chaos の問題が、注目を集めている。無限個の周期解と非可算無限個の非周期解をもつこの chaos という現象は、ルエル・ターゲンスの理論と結びついて、乱流の一模型と考えられることもあるが、実際の乱流現象と、すぐに結びつけるのは、まだ時期早尚である。しかし、散逸力学系が示す、一つの特徴的な性質として、また低次元系においてもアトラクタの複雑さにより統計法則を議論できる可能性があるという基本的には2重の意味において、chaos を研究することが重要になってきている。もう少し、実際的な見地に立てば、自然界における種々の乱雑挙動を低次元の決定論的方程式の示す chaos で説明できるの否はなにかという、可能性がひろげられる。この小論においては我々はこの実際的な見地に立って議論を進める。すなわち、Belousov-Zhabotinsky 反応の次のような実験事実¹⁾を説明することを目的とする。(この実験は空間構造が、出現しない程度に速く、流体力学的効果が効いてこなり程度には遅く、かくはんして行なわれる。)

○ 反応物質の流れの速度を増加させるに伴い、 n 周期解と、

$n+1$ 周期解が現われ、その中間で、 $n, n+1$ が入りまじった型の chaotic な振舞がみられる。($n=1\sim 4$, ただし $n=1$ の時は、その中間は chaotic ではなく 1 周期と 2 周期が交互に現われる周期解である。) さらに流れの速度を増加させると、長周期解、振幅の小さな 1 周期解が現われる。(図 1, 表 1)

我々は、この実験を説明する微分方程式模型をすむに擬出しているが、この模型では、一段階の chaos と、2 つの異なった型の周期解しか得られなかった。^{2), 3)} 今度は見方を変えて、濃度空間に 2 次元の断面を入れ微分同相写像を定義し、適当な助変数を導入し、1 次元に話を限って問題をとらえる。(ローレンツプロット)

我々は、この現象を 2 つの安定分枝と 1 つの不安定分枝 (サドル) からなる構造をもつ力学系において現われる現象として、とらえる。^{2), 3)} このサドルをはずす 2 つの流域の関係と、それにもとづく上述の一次元化に対する一つの模型が次章で与えられ、周期性の分類と chaos の出現が議論される。

3 章では、別の一次元模型が、実験データから得られた、ローレンツプロットを解析的に近似して提出される。なお Belousov - Zhabotinsky 反応の本質だけ抜き出した機構については、ここでは述べないで、文献 2), 3) を参照していただきたい。

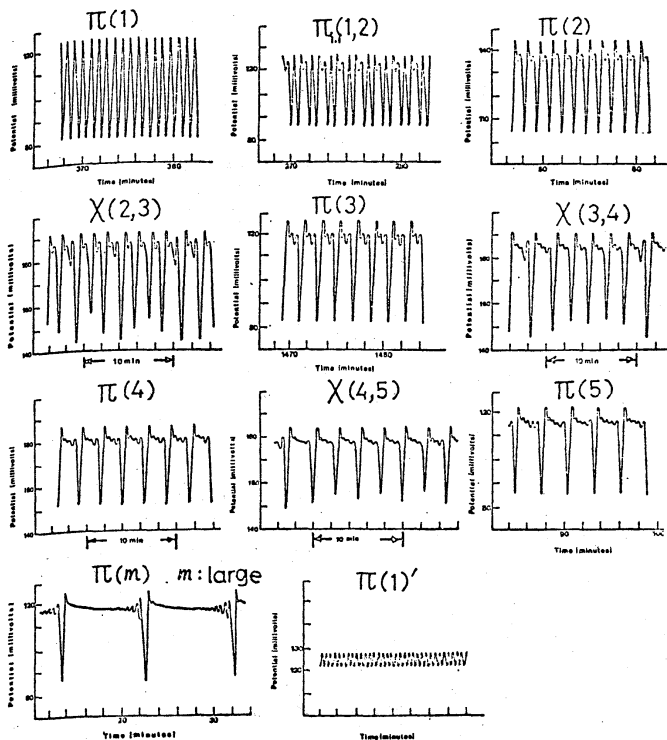


図 1

TABLE 1. Observed Belman-Zhabotinsky Oscillation
(Hudson et al.)

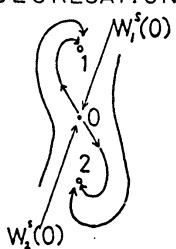
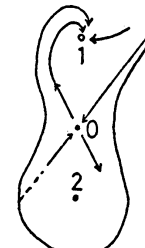
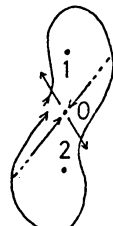
Rate of flow	Mode	Description
(a) 2.91 $\frac{m}{m}$	$\pi(1)$	1-peak periodic
(b) 3.76	$\pi_{1,1}(1,2)$	Periodic switching between 1- and 2-peak modes
(c) 4.06	$\pi(2)$	2-peak periodic
(d) 4.31	$\chi(2,3)$	Chaotic Switching between 2- and 3-peak modes
(e) 4.34	$\pi(3)$	3-peak periodic
(f) 4.51	$\chi(3,4)$	Chaotic Switching between 3- and 4-peak modes
(g) 4.62	$\pi(4)$	4-peak periodic
(h) 4.76	$\chi(4,5)$	Chaotic Switching between 4- and 5-peak modes
(i) 4.81	$\pi(5)$	5-peak periodic
(j) 5.37	$\pi(m)$	multi peak periodic
(k) 5.42	$\pi^*(1)$	1-peak periodic (a small amplitude, short period)
(l) 5.5	F	Flow-induced steady state

表 1

§2 サドルをはさむ2つの流域の関係

3重定常状態が存在して、そのうち一つはサドル(不動点の回りで線形化した時の regression matrix の固有値が実で一般に2つ負で1つ正の場合その不動点をサドルと呼ぶ。)である時、サドルの安定分枝の一つに横断的な2次元断面での、力学系の流れは表2のように分類される。Excitable系も注目⁴⁾に値するか、現在の我々の問題に最も関係があるのは、2つの流域1, 2が不可分の場合であり、軌道は非局在化する。このような場合には chaotic な振舞が可能であることを次に与える

ことにする。流域1では軌道は中心の不動点 (anti-focus) の

$W_1^s(0) \backslash W_2^s(0)$	GLOBAL	LOCAL
GLOBAL	SEGREGATION  LOCALIZED	 EXCITABLE
LOCAL	 EXCITABLE	INSEPARABILITY  DELOCALIZED

回りを複数回巻き、流域2では中心の不動点 (anti-focus) の回りに一回だけ巻くとする。(図2) このような状況は、2つの不動点の安定性に差がある時におこると期待される。図2のように切断面をもうけ、そこを通過する毎に、通過点を追いかける

表2

する。サドル角を使ってこの面上の写像点をバウメトリイする。 $(\varepsilon_k = \theta_k - \theta)$ 。このように2次元の切断面上で、一つの変数を導入し写像点を一次元差分方程式で追いかける方法は、一次元ポアンカレ写像、あるいはローレンツ・アトラクタと呼ばれる。さて流域1で $n+1$ 巻の時を考えよう。

この軌道の $n+1$ 巻がサドル角に完全にわたっているなら、我々は $n+1$ 周期解を観測する。ひと巻する角に掃く角度を D とすれば、軌道が全体として右に D だけ傾けば巻数が一つ減って n 巻の軌道、すなわち n 周期解が現われるであろう。

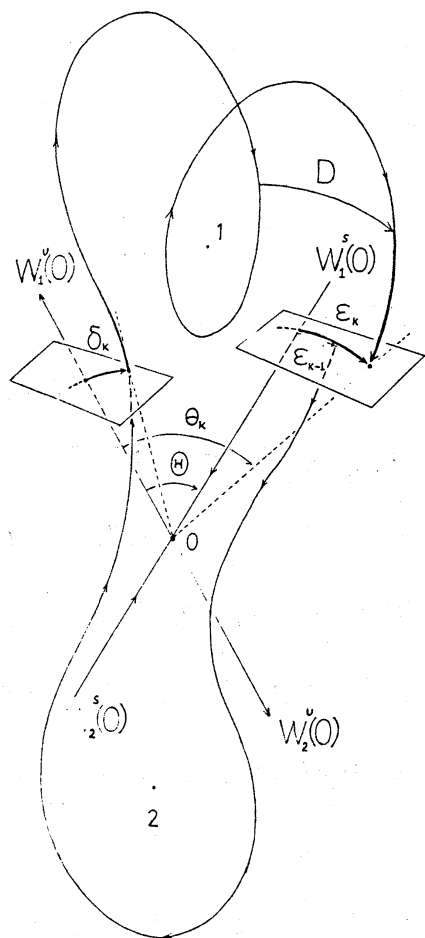


図 2

このような考えをまとめたのが図3
である。結局、我々は図4の写像関数
を研究することになる。流れの速度
が増加するに従い図4の(c)から(a)に
変化する。写像関数は、piece-wise linear
で近似した。図4(a), (c)はそれぞれ
安定な $n+1$ 周期解, n 周期解を表わ
して11る。その中間の(b)では, n 周
期解と $n+1$ 周期解が結合した型の周
期解 (i.e. $n+j, (n+1)$ 周期解, $i, j=0, 1, 2, \dots$)
が、現われる。これを $X(n, n+1)$ にす
るためには写像関数への適当な deco-
ration が、必要である。なぜなら、図

4(b) の状態では、写像関数の傾きが、1より小さく、軌道
は全て安定であり、chaos化しない、いかんしてchaos化させる
かは、後に論じるとして、しばらく図4(b)の状況の下で、こ
のような安定周期解が得られるかを考えよう。

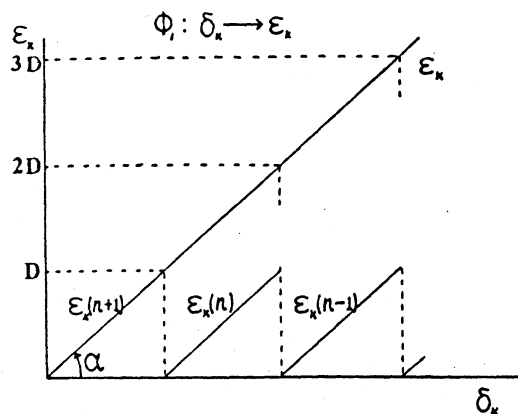
図5に示されているように写像関数のギャップ位置 a が、 45°
の線と交わる点を p とし、 p の逆写像の AB 上への像点を Q
とする。 p から出発して逆写像を考える時、 CD を m 回上って
 AB 上の Q に到達したとすると (一般性を失うことなく、 $2a < D$ としよう)

$$\frac{\rho}{1+\rho+\dots+\rho^{m+1}} < a^* < \frac{1}{1+\rho+\dots+\rho^m}$$

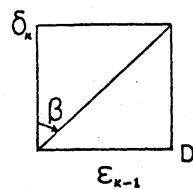
$$a^* = \frac{a}{D}$$

$$\rho = \frac{1}{\tan \alpha} > 1$$

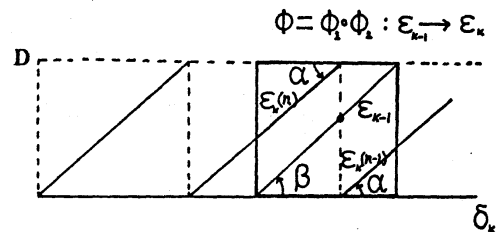
($\beta = 45^\circ$ とした)



(a)



(b)



(c)

図3

ギャップの数は増加せず、漸近的に $n+1$ 個の不動点加現される。
以下、 ρ の逆写像が、 CD を $m+1$ 回上って AB 上の Q に達した
として、条件を与えよう。

明らかに、これらの領域の外側では単純な周期解しか現れない。そのため、この区画の中に注意を集中しよう。この時 $[0, D]$ 区間の端点の正写像の AB 上への像点 Q' , Q_1 とギャップの像点 (カットの入る点と見てよい) との位置関係により周期性が完全に分類される。

今、 n 回の写像で、 Q_1, Q_1' が、 Q をまたいだとすると、これは n 回以上写像しても

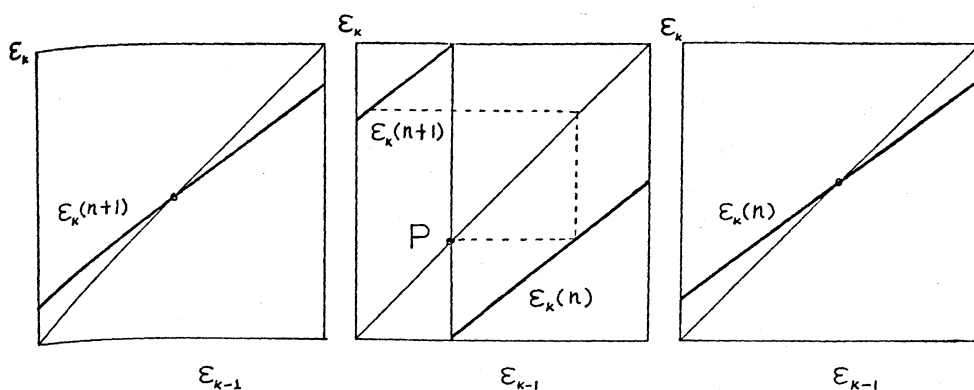


図 4

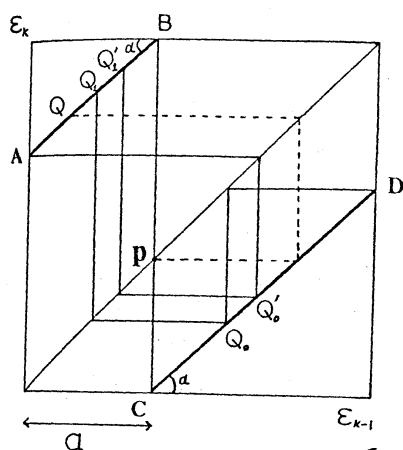
(a) $\pi(n+1)$ (b) $\pi_{m_n, m_{n+1}}(n, n+1)$ (c) $\pi(n)$ $\downarrow$
 $\chi(n, n+1)$ 

図 5

・ $n=1$ の時

$$\pi_{2m+1,2} \text{ に対して } \frac{(p-1)(p^{m+2}-1)}{p^{2m+3}-1} < \frac{a}{D} < \frac{p(p-1)(p^{m+1}-1)}{p^{2m+3}-1}$$

 $\pi_{2m+1,2}$ は n 周期の分枝を $2m+1$ 回, $n+1$ 周期の分枝を 2 回で内包する $(2m+1)n + 2(n+1)$ 周期解を表わす.・ $n=2$ の時1 回目 Q が Q, Q' より下にある時 (U)

$$\pi_{3m+1,2} \text{ に対して } \frac{p(p-1)(p^{3m+3}-1) - (p-1)^2(p^{m+1}-1)}{(p^{m+1}-1)(p^{3m+4}-1)} < \frac{a}{D} < \frac{p(p-1)(p^{3m+3}-1)}{(p^{m+1}-1)(p^{3m+4}-1)}$$

1 回目 Q が Q, Q' より上にある時 (D)

$$\pi_{3m+2,3} \text{ に対して } \frac{(p-1)(p^{3m+6}-1)}{(p^{m+2}-1)(p^{3m+5}-1)} < \frac{a}{D} < \frac{(p-1)(p^{3m+6}-1) + (p-1)^2(p^{m+2}-1)}{(p^{m+2}-1)(p^{3m+5}-1)}$$

• $m=3$ の時

(UU)

$$\pi_{4m+1,4} \text{ に対して } \frac{\rho(\rho-1)(\rho^{4m+4}-1)}{(\rho^{m+1}-1)(\rho^{4m+5}-1)} - \frac{(\rho-1)^2}{\rho^{4m+5}-1} < \frac{a}{D} < \frac{\rho(\rho-1)(\rho^{4m+4}-1)}{(\rho^{m+1}-1)(\rho^{4m+5}-1)}$$

(UD)

$$\pi_{4m+2,4} \text{ に対して } \frac{\rho(\rho-1)(\rho^{m+1}-1)}{\rho^{2m+3}-1} - \frac{(\rho-1)^2}{\rho^{4m+6}-1} < \frac{a}{D} < \frac{\rho(\rho-1)(\rho^{m+1}-1)}{\rho^{2m+3}-1}$$

(DU)

$$\pi_{4m+2,4} \text{ に対して } \frac{(\rho-1)(\rho^{m+2}+1)(\rho^{2m+3}+1)}{\rho^{4m+6}-1} < \frac{a}{D} < \frac{(\rho-1)(\rho^{m+2}+1)(\rho^{2m+3}+1) + (\rho-1)^2}{\rho^{4m+6}-1}$$

(DD)

$$\pi_{4m+3,4} \text{ に対して } \frac{(\rho-1)(\rho^{4m+8}-1)}{(\rho^{m+2}-1)(\rho^{4m+7}-1)} < \frac{a}{D} < \frac{(\rho-1)(\rho^{4m+8}-1) + (\rho-1)^2(\rho^{m+2}-1)}{(\rho^{m+2}-1)(\rho^{4m+7}-1)}$$

図 6 に $\rho=1, m=1$ の時の $\pi_{p,8}(\eta, n+1)$ を与えるサドルの位置を示した。サドルの位置に非常にきれいな関係があることが分る。すなわち $\frac{8}{p+8}$ にサドルが位置する。

$\rho=1$ と $\rho=2$ の場合に、これらの周期解の領域がどのように変化するかを図 7 に示した。

以上で周期解は分類されたわけだが、先程も言ったように、問題は、これと 11 かに chaos 化するかである。そこで、図 8 のようにサドルの近傍 ($a-\delta < \varepsilon < a+\delta$) の写像回数の傾きを 1 より大きくし ($\rho' < 1$)、他は 1 より小さくする ($\rho > 1$)。

この時、リアプノフ数は、次式で与えられる。(全座相を $[0,1]$ に規格化した)

$$\frac{1+k}{2+3k}, \frac{1+k}{2+3k-1}, \dots, \dots, \frac{1+k}{3+2k+1}, \frac{1+k}{3+2k}$$

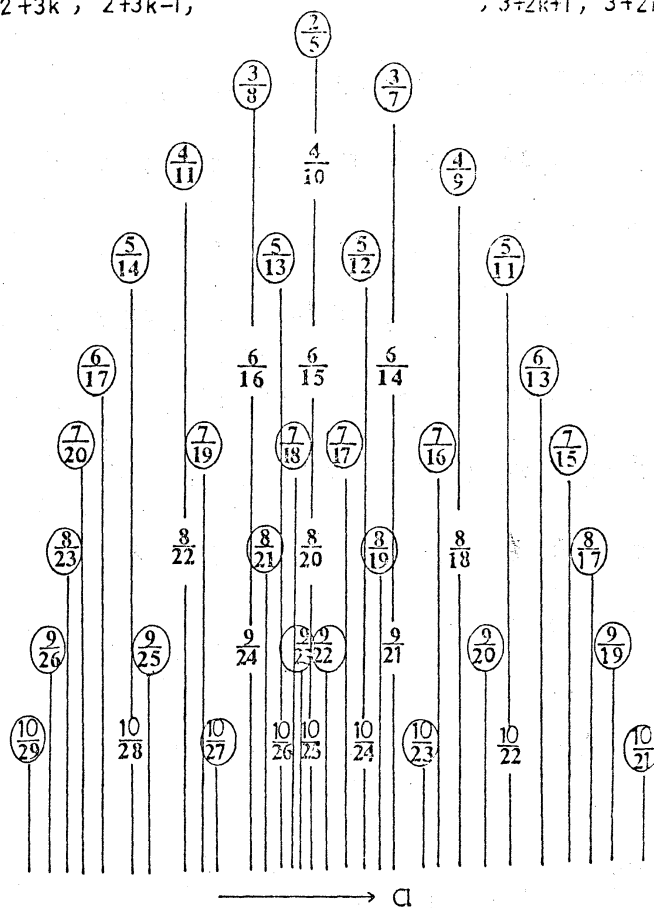


図6

$$1 = 2\delta(\ln \frac{p}{p'}) - \ln p$$

軌道不安定 (chaos化)

の条件は $1 > 0$ である。

$$2\delta > \frac{\ln p}{\ln p - \ln p'}$$

となる。

次に、このことを具体的に

示そう。

$$p = \frac{20}{19}, p' = \frac{10}{19}, \delta = 0.04$$

とすれば、上の条件を満たす。

図9は $\delta = 0$ の場合

と比較して、 $\delta = 0.04$

の場合、1)か1)は chaos化

するかを、バグ-スワム

で示した。

以上のように我々

は、バグ-スワムを変

化させた時、写像

関数の形を保ち、

シフトすると思え

ることによって、

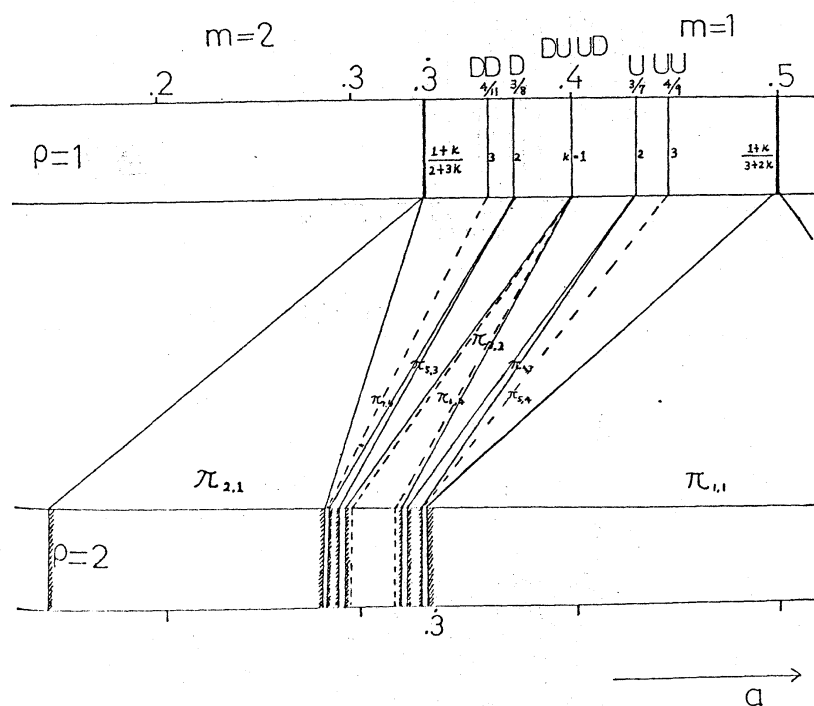


図7

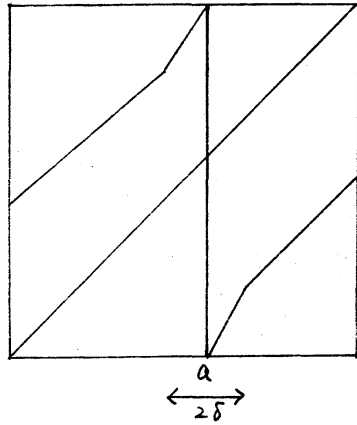


図 8

整数周期 (1, 2, 3, 4, 5) の周期解ととの中
 間で n 周期と $n+1$ 周期 がミスマッチに入
 り混、た型の chaos が得られることを示
 した。ただし、1 周期と 2 周期が出現
 する中間のパラメータ領域では、 $a-\delta < \varepsilon < a+\delta$
 の写像関数の傾きは、 $2\delta < \frac{\ln P}{\ln P - \ln p'}$
 をみたすものになっていいると考えたは
 ならない。

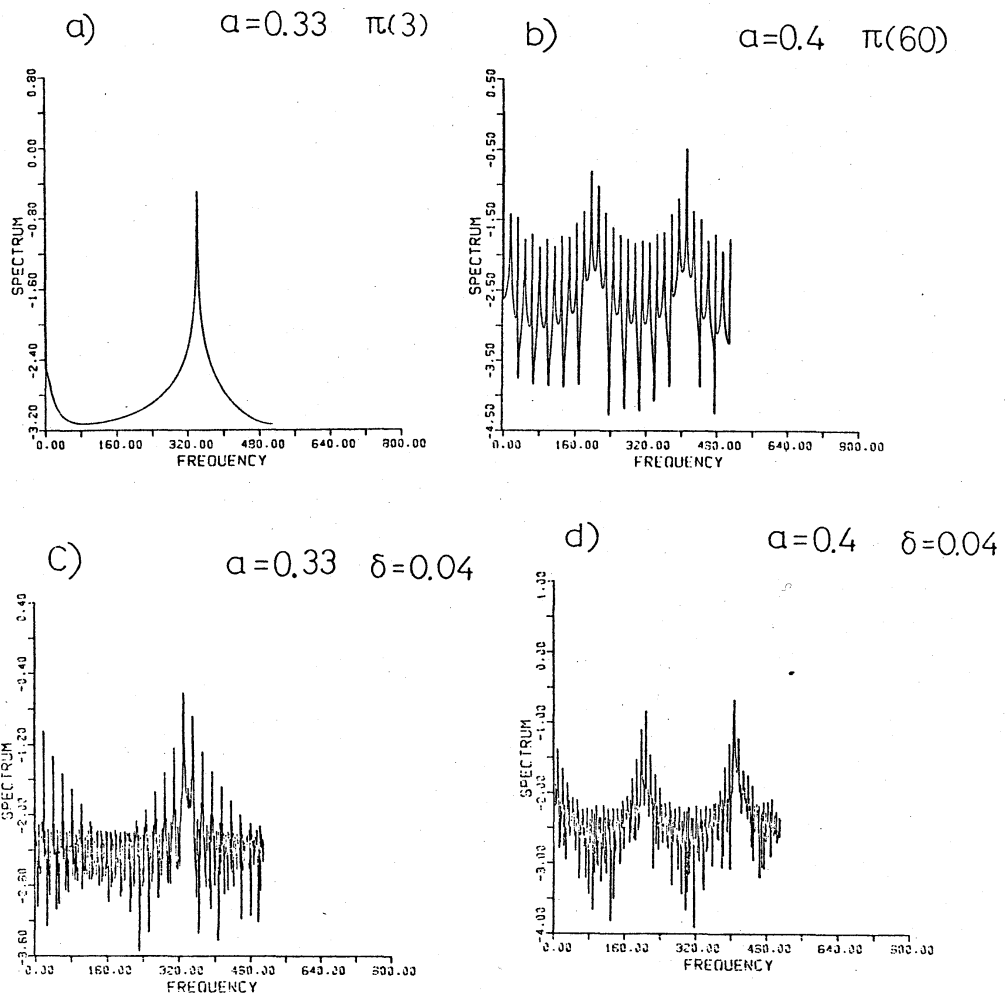


図 9

§3 実験データのローレンツ・プロット にもとづく シミュレーション

Hudson 達の実験に話をもどそう。実験データは一度きりの時系列しか与えられていない。これだけから、いかに多くの情報がひき出せるだろうか。時系列の極小値に着目し、 n 番目の極小値 x_n と $n+1$ 番目の極小値 x_{n+1} を (x_n, x_{n+1}) 座向にプロットする。その結果が図10である。図にみるように、このようにして得られたプロットは、ある一次元曲線上にのってゐるように思われる。このように実験データから得られたローレンツ・プロットが、大度より一次元性を示すことは、データに決定論的法则が、内在してゐることを示し、実験で得られた不規則振動が、雑音によつて誘起されたものではなく、系固有の非線形性によるものであることを物語つてゐる。このように我々は Hudson 達の実験が、現在注目されてゐる chaos であることをみたわけだが、次に、この一次元曲線から §2 で与えたシフトという

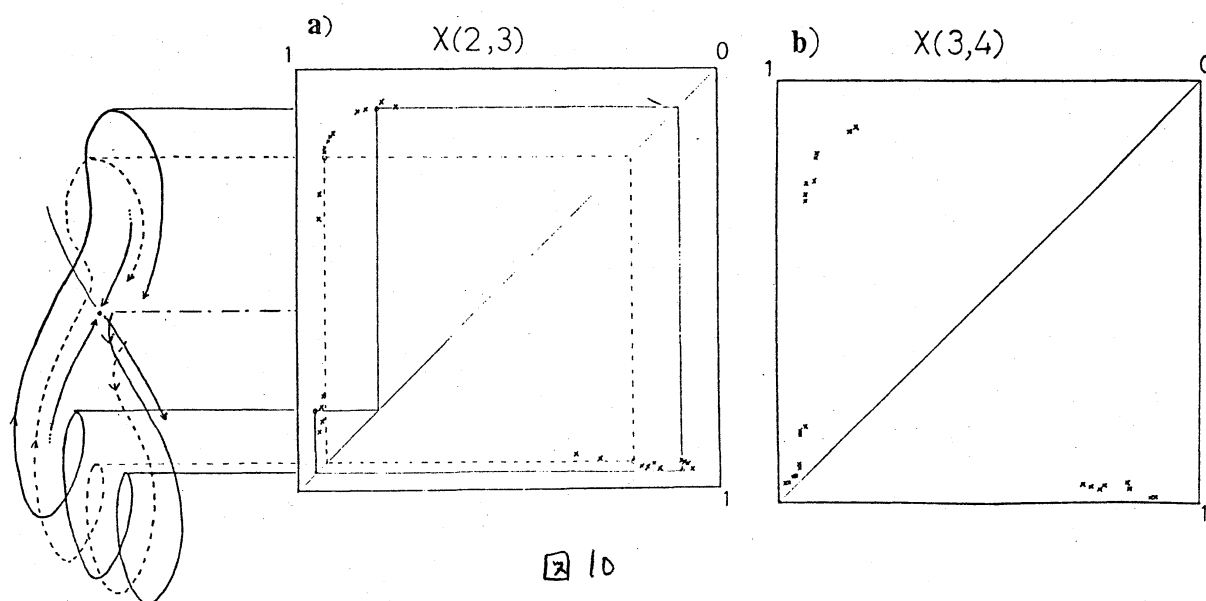


図 10

考えを使って Hudson の実験を数値的に再現することを考える。
 それにはまず、この一次元曲線を解析的な形に書かねばなら
 ない。次のような、一次元差分方程式は図10のプロットと定
 性的に再現しうる。この場合、定性的とは、曲線の微分が、
 無限大になる所が一か所あり（これが、まさに、サドルの存在を
 物語っている。）頂点は、ほぼ round top であるという性質で
 ある。

$$f(x) = \{ \pm (\pm x \mp 0.125)^{1/3} + 0.5 \} e^{-x} \quad (0 \leq x < 0.3)$$

上号, 下号は、それぞれ、 $0.125 \leq x$, $x < 0.125$ の時。

$$f(x) = \frac{B}{A} \frac{10}{P(20)} \left(\frac{190}{3} x \right)^{19} e^{-\frac{190}{3}x} \quad (0.3 \leq x)$$

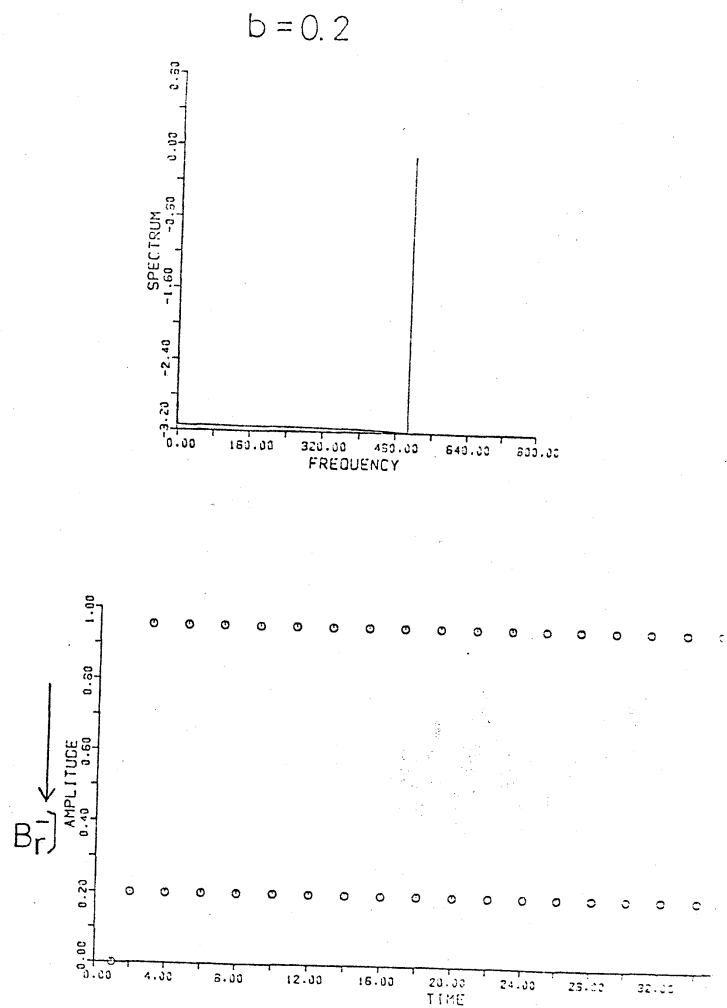
$$A = \frac{10}{P(20)} (19)^{19} e^{-19}, \quad B = \{ (0.125)^{1/3} + 0.5 \} e^{-0.3}$$

この写像関数 $f(x)$ の形を保って左にシフトさせることは、上
 にシフトさせることと等価である。そこで、 $\bar{f}(x) = f(x) + b$
 とおき、 b をパラメータとして、シミュレーションを行った。
 その結果を表3にまとめた。図11には表3に与えた各 b に対
 するパワースペクトルと、振幅をかいた。また図12に、chaos
 の不変測度 $\left(\rho(x) = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1}{n} \sum_{i=0}^{n-1} \delta(x - \bar{f}^{(i)}(x_0)) \right)$ をヒストグラムで
 描いた。このように、解析的に近似した写像関数
 $\bar{f}(x)$ は、Hudson の実験をよく再現する。これは、Hudson の実験 データ
 から得たローレンツ・プロットの形は流れの速度にほとんどよらず、

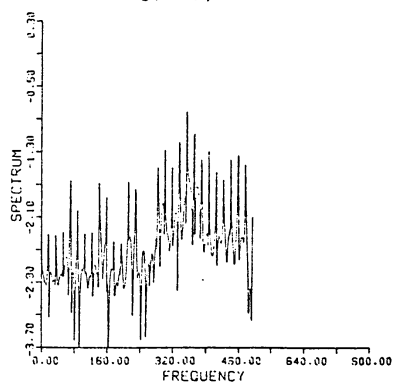
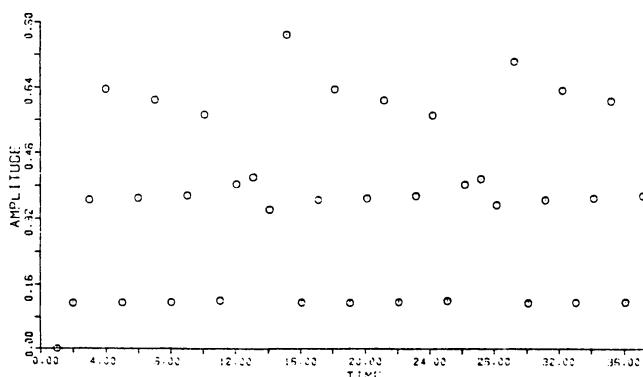
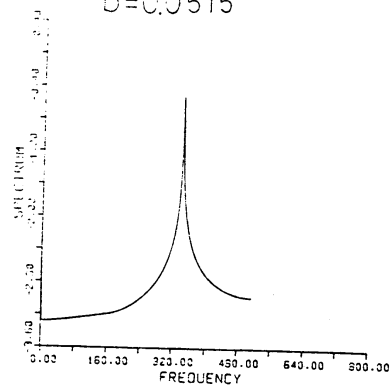
universal であり, 流れの速度の変化は, 単に写像関数をシフト
させるだけであることが分る. 以上の事が, §2 で考えた模型
が現象の把握において妥当なものであることの理由である.

b	THE CHARACTER OF THE ASYMPTOTIC ORBIT
0.2	$\pi(2)$
0.12	$\pi_{3,0}(2,3)$
0.115	$\pi_{1,3}(2,3)$
0.1147	$\chi(2,3)$
0.1146	$\pi_{1,4}(2,3)$
0.0515	$\pi(3)$
0.0502	$\pi_{2,0}(3,4)$
0.049	$\chi(3,4)$
0.0488	$\pi_{2,3}(3,4)$
0.04	$\pi(4)$
0.0265	$\pi_{1,0}(4,5)$
0.0263	$\chi(5,4)$
0.0261	$\pi_{2,1}(4,5)$
0.026	$\chi(4,5)$
0.02	$\pi(5)$
0.01	$\pi(13)$

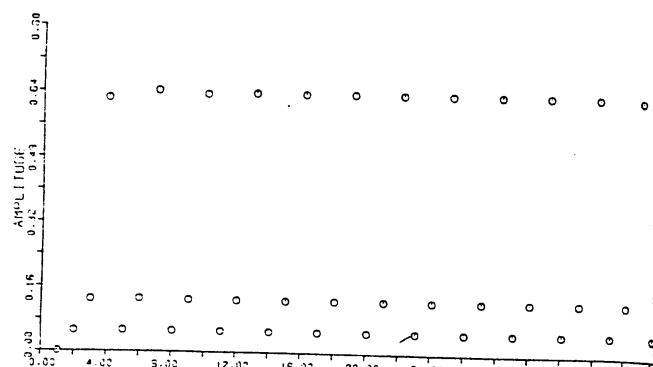
表 3



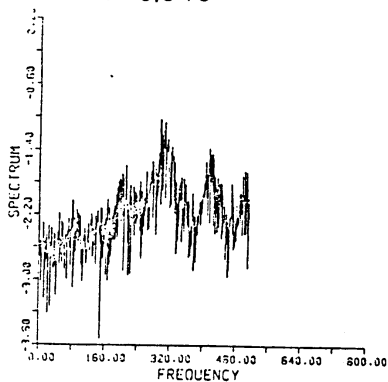
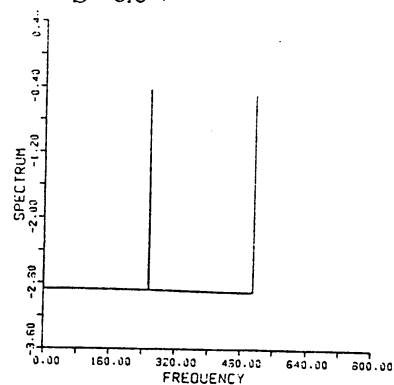
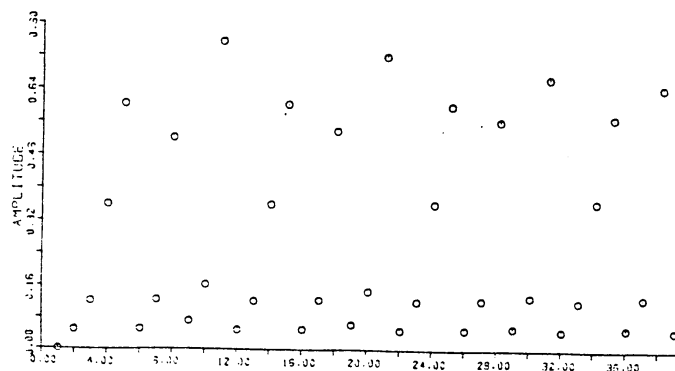
// a)

$b = 0.1147$  $b = 0.0515$ 

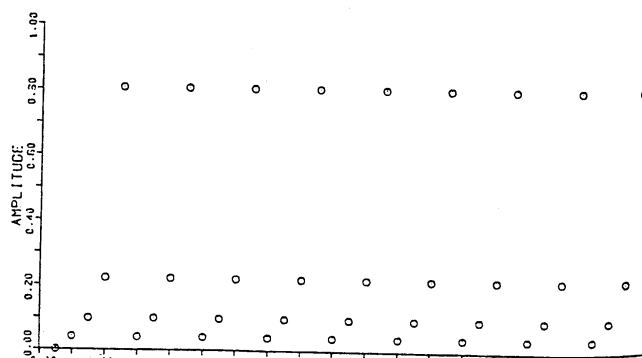
//. b)



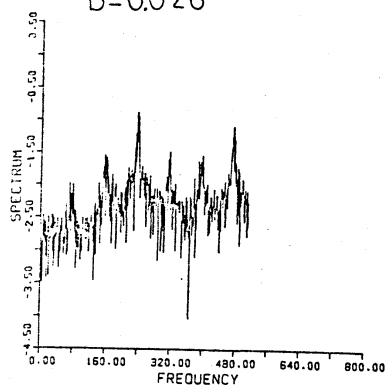
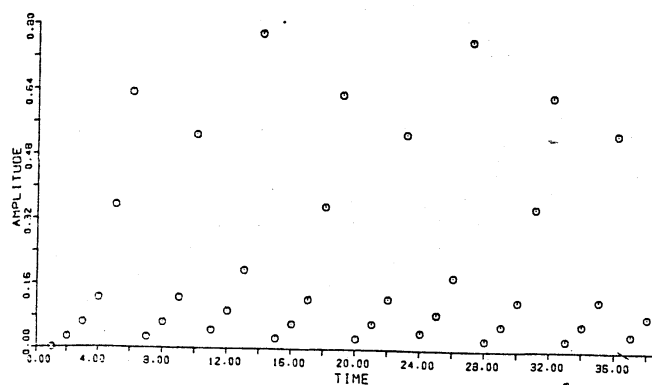
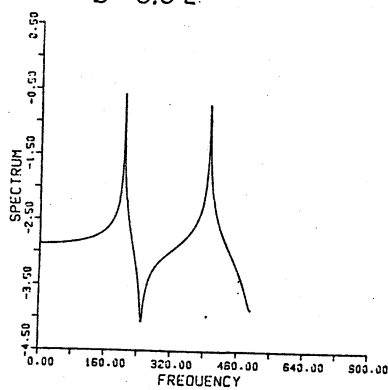
//. c)

 $b = 0.049$  $b = 0.04$ 
 $\bar{F}_{1,2} // (e)$
 $k, T_{\text{out}} k$
 $Z T_{\text{out}} k$


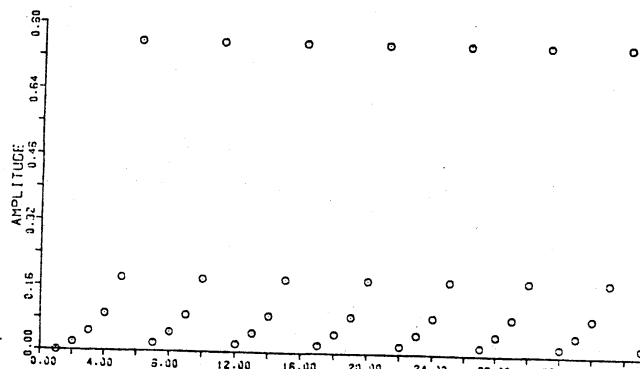
//. d)



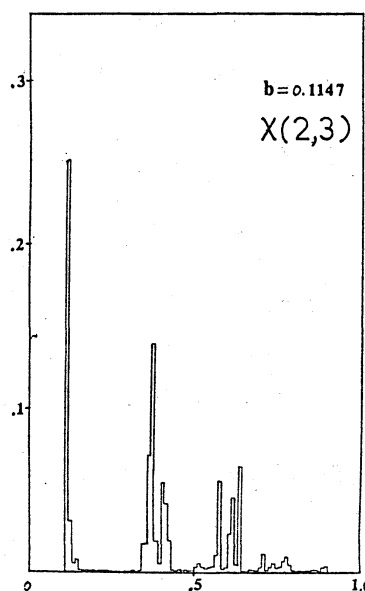
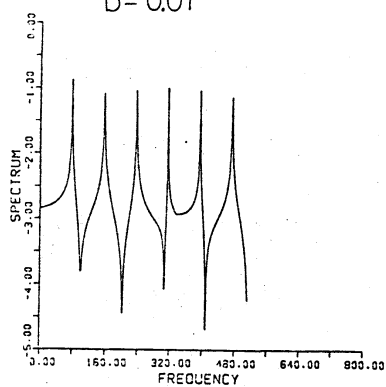
//. e)

$b=0.026$  $b=0.02$ 

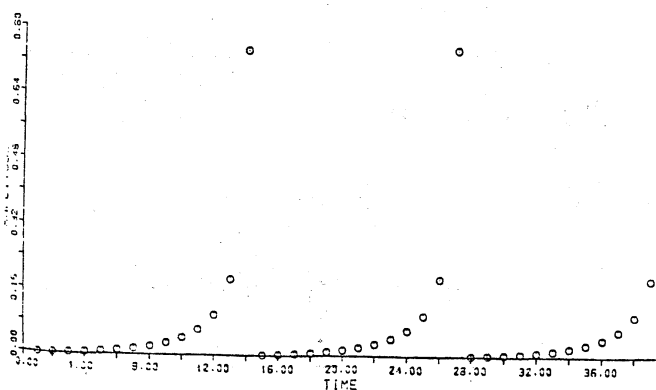
(11.f)



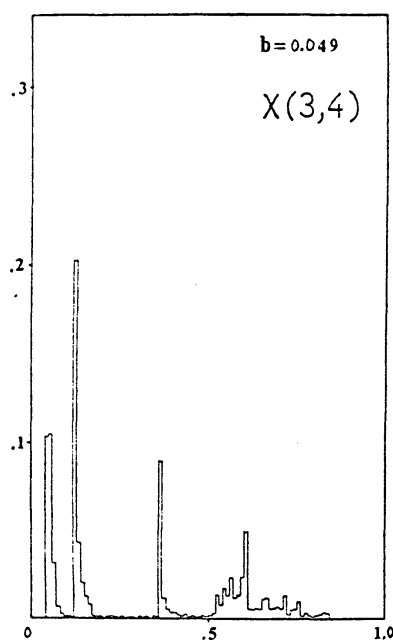
(11.g)

 $b=0.01$ 

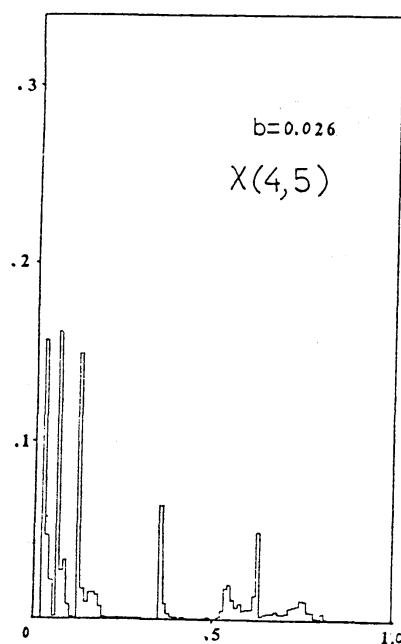
12.1



(11.h)



12.2



12.3

§4 まとめ

この小論において我々は、軌道の不整合な非局在化による chaos が、1) かにして現われるかを論じた。この時、区分はに線形な 1 次元ポアンカレ写像 (ローレンツ・プロット) を形を保ち、シフトさせることにより、整数周期とその内に現われる chaos のひきつづきおこる分岐を説明した。さらに実験データから得られたローレンツ・プロット (これは上のモデルとほぼ等しい) を解析的に近似し、パラメータとして写像関数の形を保ち単にシフトさせるだけのものを選び、シミュレーションした結果、実験をよく再現した。この 2 つのモデルから、軌道は、ほぼ 2 次元的な面上で運動

しており、これらの現象に必要な濃度空間の次元は、3より大きくは無い事が分る。以前提案した自由度微分方程式模型は、Hudsonの実験を説明するには、十分でなく、新たな微分方程式模型が提案されるべきであるが、この場合、現象を記述するには、3変数で十分で、4変数は必要としないであろう。このような微分方程式模型を考えることは、今後の課題である。

*この小論は要旨だけをまとめた。詳しくは文献⁵⁾を参照していただきたい。

参考文献

- 1) J. L. Hudson, M. Hart, and D. Marinko, J. chem. Phys. 71, 1601 (1979)
- 2) K. Tomita and I. Tsuda, Phys. Letters, 71A, 489 (1979)
- 3) 富田和久, 津田一郎, 物性研究 33 no.1, 1 (1979)
- 4) C. Murakami and K. Tomita, J. theor. Biol. 79, 203 (1979)
- 5) K. Tomita and I. Tsuda, Towards the Interpretation of Hudson's Experiment on the Belousov-Zhabotinsky Reaction — chaos due to delocalization — (preprint)