

化学反応系における Chaotic な振舞

京大理 富田和久・津田一郎

§1 はじめに

一時代前の化学者にとっては、空間的に一様な反応系において反応物質や生成物質の濃度が時間的にみて振動したり不規則に変化したりすることは殆ど予想外のことであった。しかし、現在では化学反応に限らず、宇宙系や生物体を含む自然の到るところで、このような現象が重要な役割を果たしていることが、きり認識されつつある。本稿では、その中で特に Chaotic な振舞（不規則な時間変化）の問題に話を限定する。

厳密科学の特に秀れた性質として境界条件を制御した系においては、その振舞も一意に予言できることも挙げることができよう。しかし、我々の周囲の自然界に眼を向ければ、簡単な決定論的予想を外れた不規則な振舞、すなわち広々意味での乱流現象が到る処に見出される。

予想の適中という見地から見れば、このような不規則性は、なくもがたの付着物であるように考えられるかも知れない。しかし法則は決定論的でも解の性質は簡単な予言を許さない現象（Chaotic な振舞）が存在するという意味で我々の認識は今日急速に改まりつつある。すなわち、熱平衡より遠い状態で作動する系においては、熱平衡においては見られなかった

時間的振動が見られるだけでなく、制御パラメーターの適当な領域においては、その振動が本質的に不規則なものとなること、ごく簡単な力学系においても認識されるようになったからである。¹⁾ このような場合には、物理的測定は必然的に不規則性をもともなうという意味で、これは系に固有の“相”であると思た方がよい。Ruelle は流体における乱流現象もこのような見地から見直すことを提唱した。^{2), 3)}

不規則性の原因は必ずしも、上述のごとく内因的なものばかりとは限らない。しかし、外因性の雑音が引き金役を果す場合である。でも、結果として現われる不規則性が系に内在する非線型性のために外部雑音の増幅という概念では律しえず、むしろ系に固有の様相を呈する場合には、實際上、これを chaotic な相に準いて扱う方が便利であることが多い。厳密な数学的取扱いは上記二者は区別すべきものであるが、有限精度をもつ物理的測定においては、両者を区別することは必ずしも容易でないのが現実だからである。

ここでは、次のような意味で決定論的な法則から chaotic な振舞が導かれる一つの例として、Belousov-Zhabotinsky 反応（以下 B-Z 反応と呼ぶ）を取り上げ、現在までに報告されている実験的知見を報告し、これらを全体として理解しようとする理論的な試みについて述べる。

B-Z反応は $Ce^{4+} \rightleftharpoons Ce^{3+}$ を触媒とするマロニ酸の酸化反応であるが、持続振動を出すためには、最低3変数必要な系である。これは次のようにして理解される。(図1)

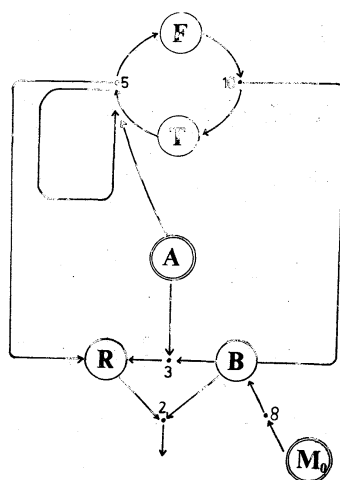
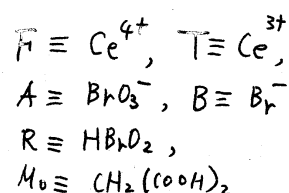


図1 Kyotoモデル

の反応回路



Br^- が多量に存在する時は、主として(2)の反応回路が働き、 $HBrO_2$ が減少する。 Br^- の量が少なくなれば、主として(5)の反応回路が働き、 $HBrO_2$ が自己触媒的に増加するとともに Ce^{4+} が生成される。 Ce^{4+} が多量になれば主として(10)の反応回路が働き、 Br^- の再生産が行われる。

もともとB-Z反応は、非平衡開放系特有の秩序形成(空間的非一様のもとでは、パターン形成であり、空間的一様な場合には、持続振動すなわちlimit cycleである。)の出現する具体的な系として注目を集めたものである。それを理論的に説

明するには上記のように3変数モデルが必要で、連続系で chaos が得られるのに最低必要な濃度空間の次元数と一致する。

最近、B-Z 反応の振動状態が外れをひきただけ制御しても不規則に現われるという実験報告が行われた。この系に、原理的に chaos が存在するか否かについて論争があるので、筆者らは、この系についての模型解析を行なった。

§2 B-Z chaos に関する実験事実

chaotic な振舞を観測した実験は全て流動系で行なわれている。ここで考える流動系においては系を流すの中におくことと開放系の意味が、11. とう明確になる。図2に示すように、マロン酸、 Br^- 、 Ce^{3+} 等を一定流速で系におくりこみ、系内の反応により得られた生成物 (HBrO_2 、 Br^- 、 Ce^{4+} 等) を一定流速で系外に取り出す。流動系を考えることで何か本質的に変るかは重要な問題があるので、後に詳しく議論する。

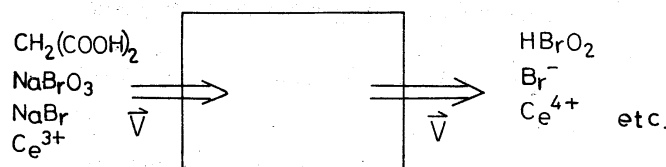


図2 流動系の概念図

さて、今までの化学反応の実験データは全て、一変数の時間変化 (time course) であつたが、Rössler と Wegmann は2種類の電極を用い、2変数の相空間における軌道 (phase portrait) を実験的に描くことに成功した。⁴⁾

2種の電極とは、 Br^- に敏感な電極と、 Br^- 以外のイオンに敏感な電極である。また Hudson 達は Schmitz 達の実験 (図3)⁵⁾をもとに、さらに注意深く実験を行ない、パラメーター (流れの速度) のいくつかの領域において chaotic に再現可能な振動があることを確認している。(図4)⁶⁾

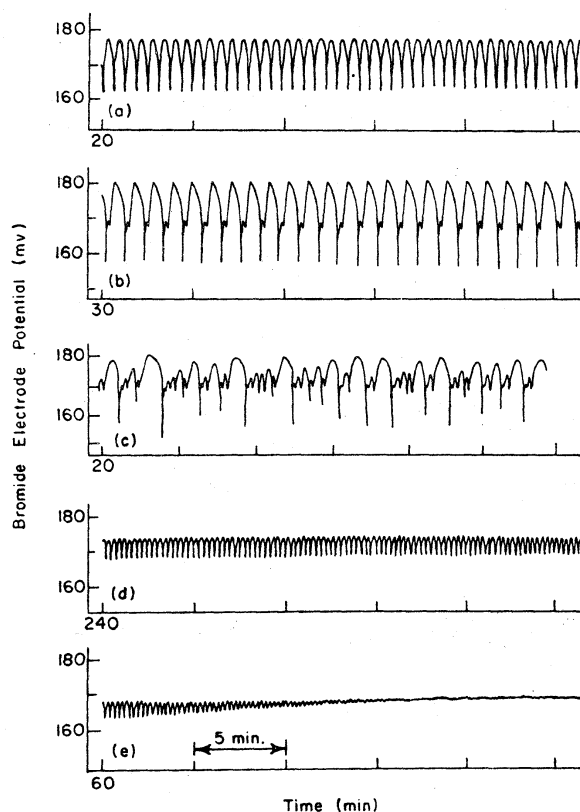
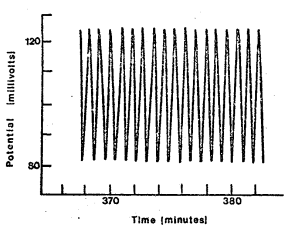


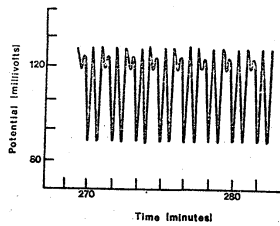
図3 Schmitz 達の実験結果 (参考文献 5) よりとった.)

この結果は次のようにまとめられる。(1) から (11) にいくに従い流れの速度は強くなる。)

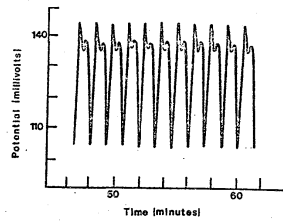
- (1) 1ピークの limit cycle (振幅大)
- (2) 1ピークと2ピークで1周期を構成する limit cycle.
- (3) 2ピークの limit cycle
- (4) 2ピークと3ピークの振動がランダムに現われる。
- (5) 3ピークの limit cycle
- (6) 3ピークと4ピークの振動がランダムに現われる。
- (7) 4ピークの limit cycle
- (8) 4ピークと5ピークの振動がランダムに現われる。
- (9) 5ピークの limit cycle
- (10) 長周期の多重ピーク振動
- (11) 1ピークの limit cycle (振幅小)



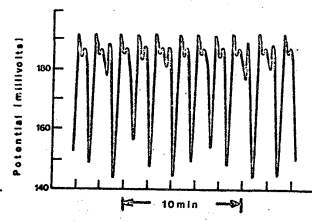
(1)



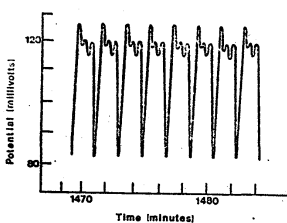
(2)



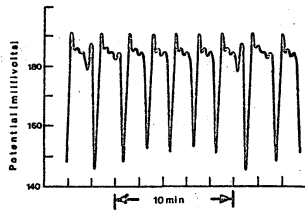
(3)



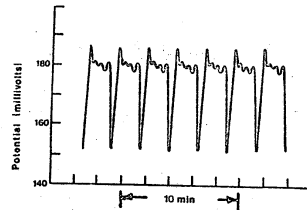
(4)



(5)



(6)



(7)

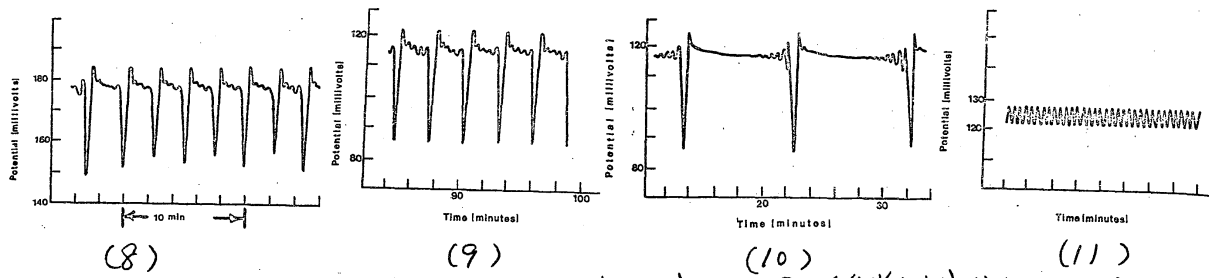


図4 Hudson 連の実験結果 (参考文献'6)よりとった)

Hudson 連の実験は、その問題意識と結果において注目にあるものであるので、後に我々の理論と関連つけて議論することにしよう。

§3 従来の理論的試み

(Modified Oregonator⁷⁾ と Tyson Model⁸⁾)

Noyes は以前彼らが提出した Oregonator に連反応を考慮しさらに流れを入れて 7 変数モデルのシミュレーションも行なった。その結果、limit cycle しか得られなことを示し、化学反応に chaos が存在する事に否定的な見解を述べている。それに反し、Tyson は流れを考慮し Original Oregonator に基づいた 3 変数モデルを作り定性的に chaos の可能性を論じた。これは Rössler の sigmoidal slow manifold に基礎をおいたものであるが、sigmoidal slow manifold は酵素反応における、ミカエリス-メンテン型の反応を仮定して、はじめて出てくるもので、Rössler 流の考えを採用するとすれば、まづ「B-Z 反応にミカエリス-メンテン型の反応が、存在するか？」と

1) 事から始めるべきであろう。

しかるに, Tyson は, このような手続きをふまず, ad hoc になめらかな slow manifold を kinetic constant のスウィッチングをとおして重なりのある step manifold におきかえて議論した。かりに, Tyson モデルをシミュレートして chaotic な振舞が, みられたとしても, 人為的に manifold に階段をつけたため解の一意的性が破れている可能性がある。従って Tyson モデルは, あくまで定性的な範囲で考慮すべきものである。

§4 Kyoto モデル (Kyotor)

このように B-Z 反応に関して, chaos はありえないとする, Noyes 派と Rössler 型の chaos が定性的に可能とする Rössler, Tyson 派との論争が行なわれている。

我々はこのような状況を考慮し, 次前提出した変数 ($[HBrO_2] \equiv \xi$, $[Br^-] \equiv \eta$, $[Ce^{4+}] \equiv \zeta$) モデル⁹⁾に流れ (flow) を加えた問題¹⁰⁾として次の方程式を考察した。

$$\begin{cases} \frac{d\xi}{dt} = (1-\varphi)\xi + \eta - \xi\eta - \xi\zeta \\ \frac{d\eta}{dt} = -(1+\varphi)\eta + \zeta - \xi\eta + m_0 + \eta_0\varphi \\ p \frac{d\zeta}{dt} = -(1+p\varphi)\zeta + \xi - \xi\zeta \end{cases} \quad (1)$$

4-1 (1) 式の導出

この方程式は次下のようにして導かれる。(図1参照)

簡単のため次の記号を用いよう。

流木の速度: v , 容器の体積: V_0 , $[Ce^{4+}] + [Ce^{3+}] \equiv C$,

$[BrO_3^-] \equiv A$, $[CH_2(COOH)_2] \equiv M_0$, $[HBrO_2] \equiv X$,

$[Br^-] \equiv Y$, $[Ce^{4+}] \equiv Z$ ($[X]$ は物質 X の濃度)

反応 i の kinetic constant: k_i

すると、流動系での Kyoto は,

$$\begin{cases} \frac{dX}{dt} = k_3 AY - k_2 YX + k_5 AX(C-Z) - \frac{v}{V_0} X \\ \frac{dY}{dt} = k_{10} Z - k_3 AY - k_2 XY + k_8 M + \frac{v}{V_0} (Y_0 - Y) \\ \frac{dZ}{dt} = k_5 AX(C-Z) - k_{10} Z - \frac{v}{V_0} Z \end{cases} \quad (2)$$

シミュレーションの都合上、次のようなスケーリングを用いよう。

$$\begin{aligned} \tau &= (k_3 A) t, \quad \xi = \left(\frac{k_2}{k_3 A} \right) X, \quad \eta = \left(\frac{k_2}{k_3 A} \right) Y, \\ \zeta &= \left(\frac{k_5}{k_3} \right) Z, \quad C' = \left(\frac{k_5}{k_3} \right) C, \quad m_0 = \frac{k_2 k_8}{(k_3 A)^2} M_0, \\ S &= \frac{k_2 k_{10}}{k_3 k_5 A^2}, \quad a = \frac{k_5 A}{k_2}, \quad \varphi = \frac{1}{k_3 A} \frac{v}{V_0} \end{aligned}$$

Noyes 達が実験的に定めた kinetic constant の値を考慮すれば、このスケーリングによ、て右辺が、same order になる。このようにして (1) 式を得る。(ただし、 $p = \frac{1}{a}$ とし、(1) 式では、 τ を改めて t とかいた。)

4-2 定常状態とその局所安定性

定常解は $\frac{d}{dt} \begin{bmatrix} \bar{x} \\ \eta \\ \bar{z} \end{bmatrix} = 0$, すなわち

$$a_0 \bar{x}^3 + a_1 \bar{x}^2 + a_2 \bar{x} + a_3 = 0 \quad (3)$$

の根で与えられる。

ただし、

$$a_0 = \varphi > 0$$

$$a_1 = \varphi(2 + \varphi + p\varphi) + m_0 + \eta_0\varphi - p\varphi$$

$$a_2 = p\varphi(m_0 + \eta_0\varphi) - 1 - (1 - \varphi^2)(1 + p\varphi)$$

$$a_3 = -(m_0 + \eta_0\varphi)(1 + p\varphi) < 0$$

局所安定性は次のようになる。

$$\bar{x} = \bar{x}_0 + \alpha$$

$$\eta = \eta_0 + \gamma$$

$$\bar{z} = \bar{z}_0 + \varepsilon \quad ((\bar{x}_0, \eta_0, \bar{z}_0) \text{ は定常解})$$

とおいて、

$$\frac{d}{dt} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} = K \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}$$

$$K = \begin{bmatrix} 1-\varphi-\gamma_0-\xi_0, & 1-\xi_0, & -\xi_0 \\ -\gamma_0, & -(1+\varphi+\xi_0), & 1 \\ \frac{1-\xi_0}{p}, & 0, & -\frac{1+p\varphi+\xi_0}{p} \end{bmatrix}$$

K の固有値を λ とすると、 λ は

$$\lambda^3 + A\lambda^2 + B\lambda + C = 0 \quad (4)$$

の根より求まる。

ただし、

$$A = \frac{\gamma+1+p\varphi}{p} + \alpha + \kappa$$

$$B = \alpha\kappa + \frac{\gamma+1+p\varphi}{p}(\alpha+\kappa) + \frac{\gamma\sigma}{p} - \beta\delta$$

$$C = \frac{1}{p} [(\alpha\kappa - \beta\delta)(\gamma+1+p\varphi) + \beta\sigma + \gamma\sigma\kappa]$$

$$\alpha = -1 + \gamma_0 + \xi_0 + \varphi, \quad \delta = \gamma_0$$

$$\beta = \xi_0 - 1, \quad \kappa = 1 + \xi_0 + \varphi$$

$$\gamma = \xi_0, \quad \sigma = 1 - \xi_0$$

Hurwitz の判定条件に従えば,

$AB - C < 0$ で hard mode instability

$C < 0$ で soft mode instability

4-3 指導原理

さて、我々は上記の問題意識のもとで方程式(1)を考察するわけだが、問題は制御パラメータのどの領域に chaos を求めるかである。我々は3重定常状態が存在して、それが全て不安定化する領域を目標とした。

(3)式(4)式を調べれば、そのような状態は、 $m-\phi$ 空間の相図として得られる。(他のパラメータは固定して)

これを図5に与える。

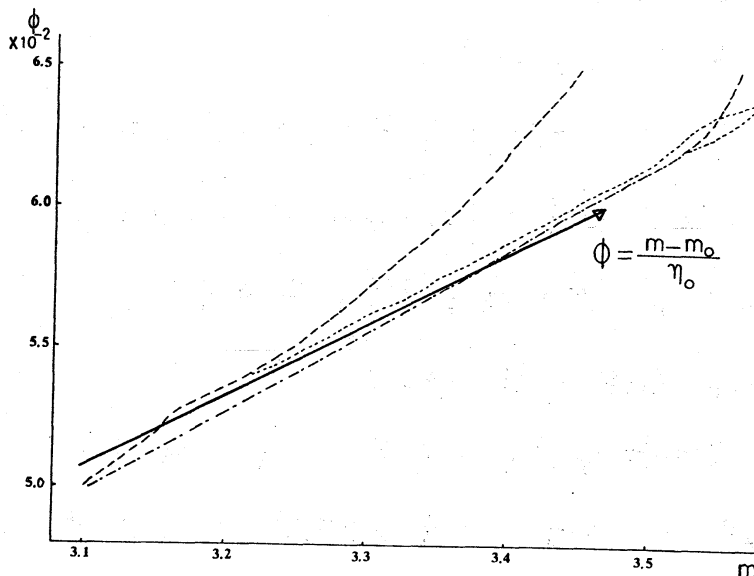


図5 $m-\phi$ 空間での相図

最も外側の2つの線に囲まれた領域が3重定常状態である。

破綻で囲まれた領域が flow induced branch が不安定化する領域で、実線に囲まれた領域が bulk branch が不安定化する領域である。この2つが重なった領域が、3重定常状態が存在し、かつ不安定化する領域である。

ここで $q = \frac{m - m_0}{q_0}$ に注意しよう.

これは, m_0, q_0 を適当に選べば, 制御パラメータとしての流れ q を図の矢印の如く, 変化させることができる. 3重定常状態が, 全て不安定化する領域を広く通過させることができることを意味する. (11) かえれば, この領域で, いくつかの特徴的な運動が現れたとすれば, マロン酸と B_r^- の初期濃度を適当に選ぶことで, その運動の出現する, パラメータ領域を広げることが, できるわけで, 実験的研究を行なう際に考慮すべき問題であろう.

4-4 計算結果

上記の指導原理に導かれて, 我々は (11) をアナログ, コンピューターで解析した. ($p = 90$)

その結果, 次のような3つの特徴的な振動状態を得た.

1) 2種の focus (bulk branch と flow induced branch) を, かかえこむ limit cycle が比較的広い領域で実現する.

(comprehensive limit cycle 図 6(a))

流れが小さい時は定常状態は1つしかない. それは流れがなくとも出る分枝なので, bulk branch と呼ぶ. それに対して比較的強い流れでは, 異なる分枝が出現する. これは流れ

に伴う新しい分枝なので、flow induced branch と呼ぶ。

中間的な強さの流れでは2種の分枝が共存し、両者を取り囲む limit cycle が存在する。これを comprehensive limit cycle とすることにする。

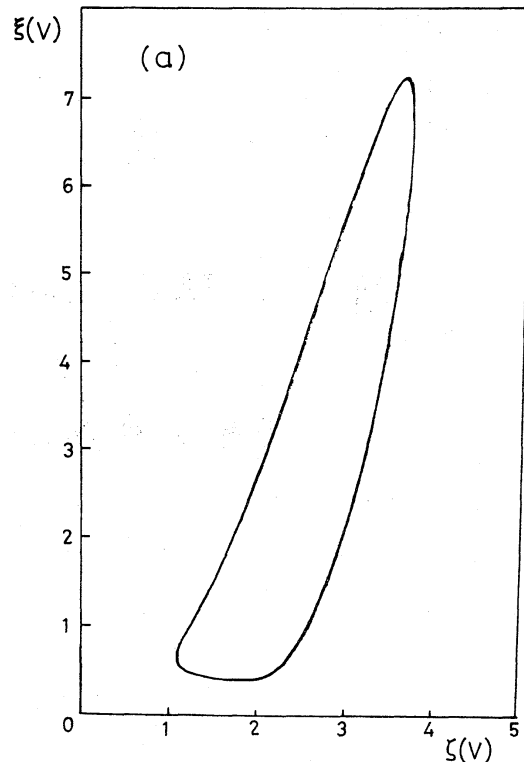
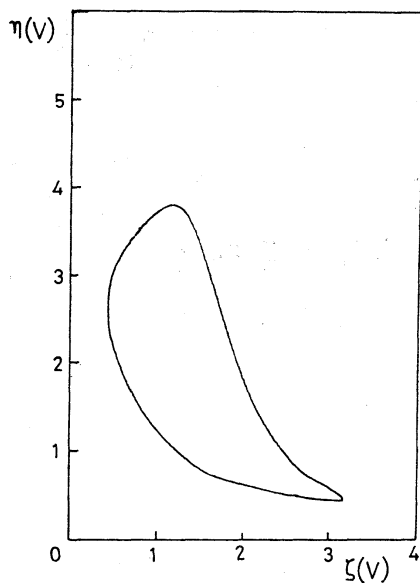
2) 比較的強い流れに対しては flow induced limit cycle に移行する。(図6(c))

3) 1), 2) の中間に明白に chaotic な振舞を示す領域がある。(図6(b))

また、comprehensive limit cycle (C.L.C) の周期は、flow induced limit cycle (F.L.C) の周期のほぼ2倍である。

これは、bulk branch と flow induced branch の共存に伴う運動の周期が、ほぼ等しいことを意味する。

3重定常状態は、bulk branch と flow induced branch が共存する領域で現われる。



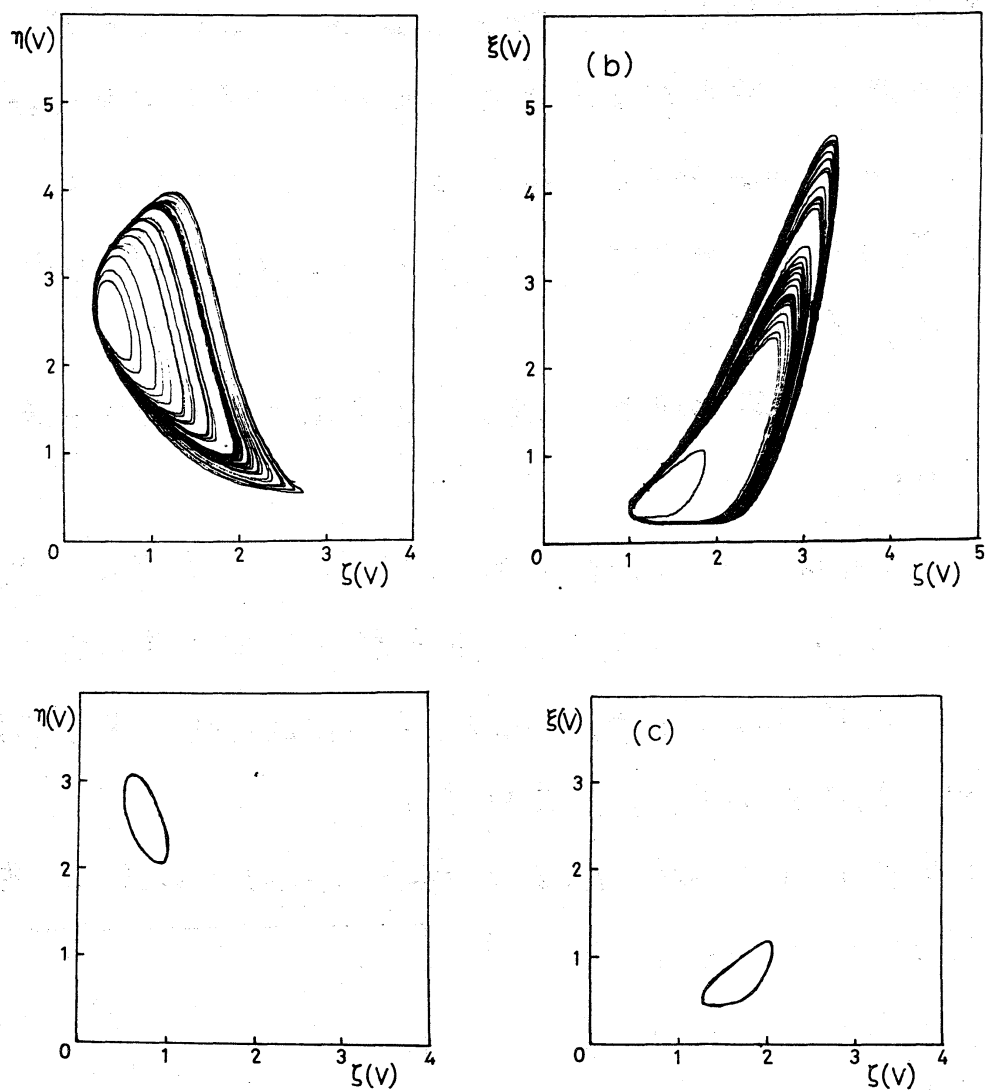


図 6 Phase portrait

3次元空間 ξ - η - ζ 空間の運動を, ξ - ζ , η - ζ 空間に射影した.

3つの定常状態のうち1つはサドルであり、他の2つは、不安定 focus であるが、これらの不安定 focus は、bulke branch と flow induced branch に対応する。これらの3つを全てとり囲む limit cycle が、comprehensive limit cycle である。そして、flow induced branch の回りのみを通る limit cycle が flow induced limit cycle である。

上の1), 2), 3)の結果は定性的に Schmitz 達や Hudson 達の実験結果とよく一致する。このような3つの特徴的な振動状態が、どのようにして得られるかをみることによって、Hudson 達の実験の定性的な説明が可能となる。次節で我々の計算結果の解釈を行ない、Hudson 達の実験を理解することにしよう。

4-5 流れの導入による新しい効果の出現と Hudson 達の実験の解釈

もともと Kyoto は流れなしでは、唯一の定常状態をもつのみであるが、流れの導入により多重定常状態をもつようになった。そこで我々は、問題を流れの効果という観点から考えてみる。

一般に化学反応において、流れはどのような意味をもつのであ

ろうか？ まづ、流れが全然ないとする、反応系の境界からの穿ちはなくなり、反応系内部の全ての反応物質の作り出しや吸い込みが時々刻々行なわれていくことになる。従って、系は *bulk* を定常状態をもつ。(一般にはこのような定常状態の数は一つとは限らないが、今の場合には唯一つである。)

次に流れの速度が無尽大の極限を考えると、系内部で反応がおこるひまなしに反応物質も生成物質も容器の外へとり出される。この時、系内の物質の濃度を測定すれば、常に初期濃度に保たれているはずである。

B-Z 反応の実験を考えると、 $[Br^-] = 1$ 、 $[Ce^{4+}] = [HBrO_2] = 0$ になっている。

このことから流れの導入は *bulk branch* 以外の新しい分枝を出現させることが分る。

もっと実際的に流れの速度が有限の時を考えると、次のようになるであろう。すなわち、速い反応と遅い反応が存在し、かつ *threshold concentration* が存在するため、系に流れを与えることにより強制的に *bulk branch* と異なる分枝を生みだす。この新しい分枝を *flow induced branch* と呼んだのである。

図 7 に示すように *bulk branch* と *flow induced branch* が重なりをもてば、多重定常状態が得られる。

今の問題の場合には、3 重定常状態になる。

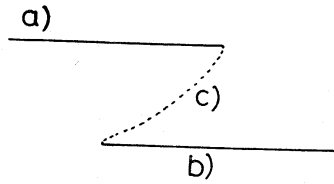


図7 a) bulk branch
b) flow induced branch
c) a), b)をつなぐ安定分枝

この flow induced branch の出現により $F.L.C$ が得られる。これが Schmitz や Hudson の実験で流れの速度を比較的強くした時に現われる小さな limit cycle に対応する。

我々のシミュレーションはこの $F.L.C$ と $C.L.C$ の相互作用により chaotic な振舞がおこっているようにみえる。もし相互作用による周期のみだれが全然ないとする $chaotic$ な振舞にみられる大振幅と小振幅の周期は additive になる。

このような考えに基づいて Hudson 連の実験データも調べてみよう。Hudson の実験データは time course であるが、縦軸は、 B_r^- に敏感な電極での測定値である。(これは我々の η 軸に対応する。) 図4にみられるように、 B_r^- の振動は、大きな振幅の振動に小さな振幅の振動が加わってほぼ1周期を構成する。我々の理論との関連をいえるは、この小振幅の振動は $F.L.C$ に対応し、大振幅の振動は $C.L.C$ に対応する。

これは次のようにして確かめられる。

$C.L.C$ の周期を T , $F.L.C$ の周期を τ とすると、

ほぼ $T \simeq 2\tau$ の関係がなりたつ。 P のピークをもつ limit cycle の周期を $T_p(\text{theor})$ とすれば、これは

$$T_p(\text{theor}) = T + (P-1)\tau = (P+1)\tau$$

で与えられる。

Hudson 達の実験データでは、 $\tau \sim 0.48$ 分であり、これを用いて実験データから $T_p(\text{obs})$ を測定し、 $T_p(\text{theor})$ と比較すると次表のようになる。

P	$T_p(\text{obs})$	$T_p(\text{theor})$	$T_p(\text{theor})$ と $T_p(\text{obs})$ が
1	0.96 min	0.96 min	大変よい一致を示している
2	1.34	1.44	ことが理解される。
3	1.88	1.92	
4	2.50	2.40	さらに Hudson 達の実験データ
5	2.88	2.88	から振幅についても測定し
0	0.48	0.48	てみると、C.L.C. の振幅を

流れの速度の関数とみて $A(\varphi)$, F.L.C. の振幅も同様に $a(\varphi)$ とすれば、 $A(\varphi) \sim 11.0 \times a(\varphi)$ かつ $A(\varphi) \sim \text{const.}$

$a(\varphi) \sim \text{const.}$ の関係がなりたつ。

これらの考察から実験は bulk branch と flow induced branch に対応する2つの分枝の存在を示し、soft mode instability, すなわち安定性の交替 (exchange of stability) の存在を暗示する。これはまさに3重定常状態の領域もみていることになり、モデル計算の結果に基づく我々の考えで、かなりよく説明されること

を示している。実験と理論との直観的な比較のために我々のモデルで chaotic な振舞を示すところの time course をあげておこう。(図9) 一方, Schowalter, Noyes and Bar-Eli の小さい

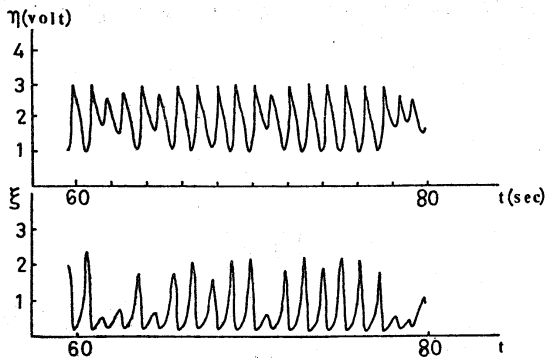


図9. Chaos の時間発展

振動は対数的に小さいのであり, Hudson 達の実験の近似としては、よくないただろう。

次のように chaotic Kyoto は実験事実を定性的によく説明することが分った。

4-6 一つの分岐模型

ここでは一体, Kyoto における chaotic な振舞を分岐(bifurcation)の観点からどのように理解したるよりであろうか。

図10に予想される分岐の様子を書いた。

我々のモデルには slow manifold が存在し状態空間での運動は平面的になる。従って重要な事はサドルの α 枝と ω 枝の位置関係である。図11のような α 枝から ω 枝に引いたベクトルを $\Delta_{\alpha \rightarrow \omega}$ としよう。図10をみると分るように, $\Delta_{\alpha \rightarrow \omega}$ が, C.L.C と F.L.C で符号を変える。従ってその中間に $\Delta_{\alpha \rightarrow \omega} = 0$ の状態が存在する。厳密に $\Delta_{\alpha \rightarrow \omega} = 0$ の状態は接線型ホモクリニック

で構造不安定であるので実際には実現しないが、系が2つの構造安定相 (C.L.C と H.L.C) の間で構造不安定な状態を経過せねばならない以上、C.L.C と H.L.C を移り変る型の chaotic な振舞が中間のパラメータ領域でおこるとするのは不自然な事ではない。

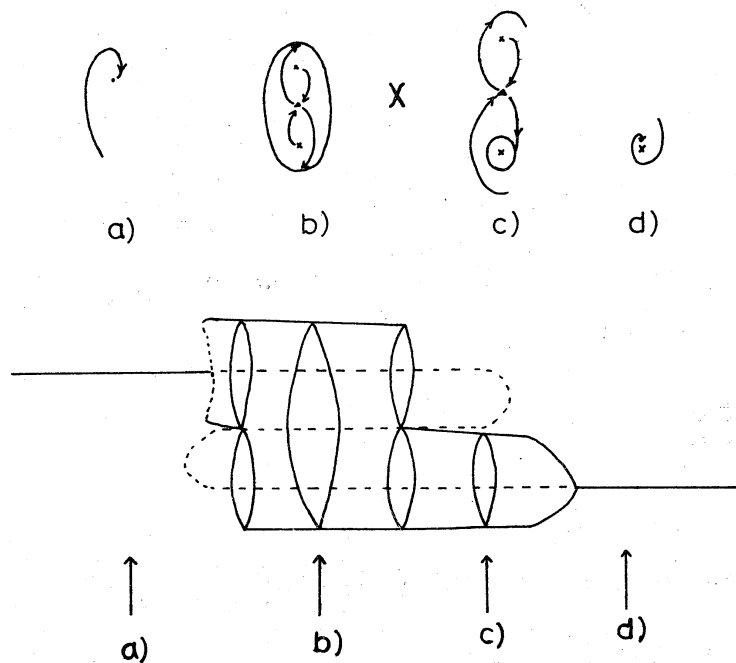
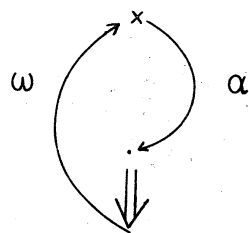


図 10

chaotic Kyoto の分岐の様子。
分岐図の上に対応する
理想化した相図を
書いた。

図 11 サドルの分岐とベクトル $\Delta a \rightarrow \omega$

x はサドルを表わす。

- a は安定な focus または、粗視化した安定な limit cycle を表わす。

Chaotic な振舞の原因としてこの場合考えられるのは次の2つの1つだけである。¹¹⁾

1° 制御パラメータが外部からの擾動(熱雑音, 力学的ノイズ)により, ある幅の精度でしか決定されず C.L.C と F.L.C の向の移り変りをひきおこす.
(extrinsic chaos)

2°, 制御パラメータの代りに第3番目の次元 (slow manifold に垂直な方向の次元) を使, て上記の移り変りが実現される. (intrinsic chaos)

1° の場合には外部からノイズを加えることで chaos の出現するパラメータ領域が広がるはずである. 我々の場合には, そのような事がない事を確かめた.

2° の場合には, ホアンカレ写像か, カット型 (例えばローレンツ chaos) か折れ曲り型 (例えばレスラー chaos) か, いずれかであれば問題は無い.

図10から分るように Kyoto の chaotic な振舞いにとって F.L.C の存在, 従って flow induced branch の存在が重要である.

それでは, 我々のモデルで F.L.C が実際可能かどうかを議論しよう.

(1) 式にもとづいて, (ここで $x \rightarrow x, y \rightarrow y, z \rightarrow z$ と記号を置きかえる.) $P \gg 1$ より $\dot{x} = 0, \dot{y} = 0$ が早く実現する. これは2つの曲面 $y = f(x), z = g(x)$ を決定するが, $z = g(x)$ は z 方向の安定性が決定されるまま残る.

Slow manifold を採用すべきは, $y = f(x) = \frac{(m+1-\varphi)x}{x^2 + (2+\varphi)x - 1}$ である. この面上でのダイナミクスは,

$$\begin{cases} \dot{x} = (1-\varphi)x - \frac{(m+1-\varphi)x(x-1)}{x^2 + (2+\varphi)x - 1} - xz \\ p\dot{z} = -(1+p\varphi)z + x - xz \end{cases} \quad (5)$$

となる. 2つの nullcline $\dot{x}=0$, $\dot{z}=0$ はそれぞれ図12(a)(b)のようになる.

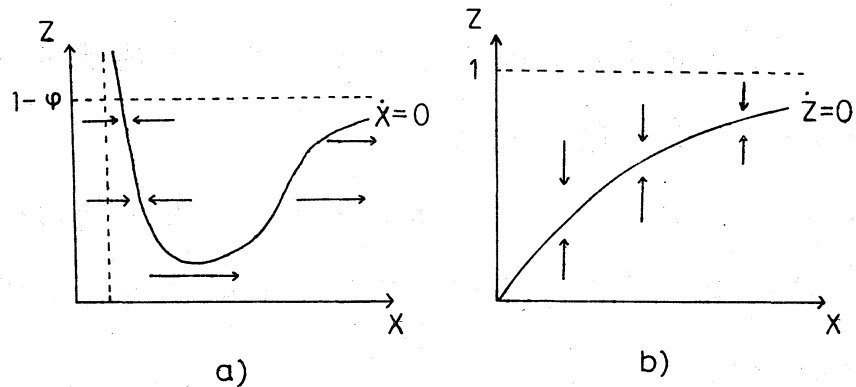


図12 nullcline ($\dot{x}=0$, $\dot{z}=0$)
矢印はベクトル場の方向を示す.

従って slow manifold 上の軌道の定性的な様子は図13のようになる.

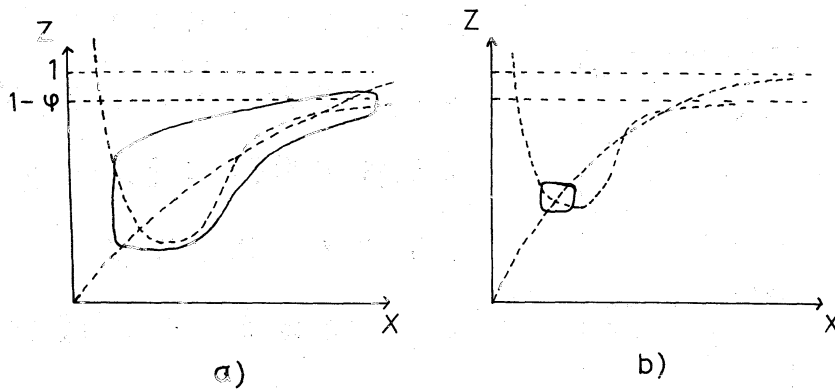


図13 (a) C.L.C (131)

(b) F.L.C

$\dot{x}=0$ と $\dot{z}=0$ の交点が定常状態

(b)のような状況になれば、F.L.Cが可能ということになる。

4-7 スペクトルの問題

我々は、この章を通じて現在注目されている B- π chaos を、
 模型解析によつて重定常状態が全て不安定化する制御パ
 ラメータの領域で考察してきた。chaotic な振舞が、どの程度
 chaotic であるかは、パワースペクトルを調べてみればよい。
 結果を図14に与える。(ただし高調波は書かれていない。)
 14(b)に注目すると C.L.C と F.L.C の周波数を基本的に保ちな
 がら、その周りにパワーが広がっていく。これはまた、軌道
 が C.L.C, F.L.C の周を移り変わっていることを示している。

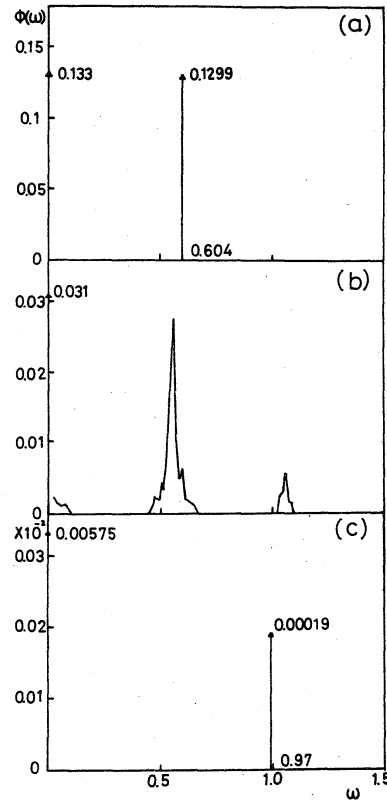


図14 パワースペクトル
(FFTにF3)

- (a) C, L, C
(b) Chaos
(c) F, L, C
それぞれ変数ごとのパワーを示す。

もし、このスペクトルの幅が、もっと広がっているなら軌道の自己相関関数は急激にダンプしすみやかに記憶を失うことになる。今の場合、この幅がそれほど広がらないわけだから、C, L, C と F, L, C の記憶をかなり保っていることが分る。

非線形方程式の出力が、何らかの意味の chaotic な振舞を示す場合、いつもスペクトルが、かなり広い周波数領域にわたって、広がるわけではないうことを注意しておく。

かなり広がる例としては、Lorenz 系の、例えば、 $\sigma=10$, $b=2.667$

$\rho=28$ のスペクトルである。(図15)⁽¹²⁾

また、基本的な周波数の回りに多少、広がる程度のものとしては、Rössler 系があげられる。(図16)^{(13)a, b}

Rössler 系の場合には、x 軸の帯ができているので、座標のとり方によらず、ほとんど周期的に見える方向が存在す

る。¹⁴⁾ このように、パワースペクトルは座標のとり方に、大きく依存するが、我々の場合には δ , η , γ の方向でも、大差ない。

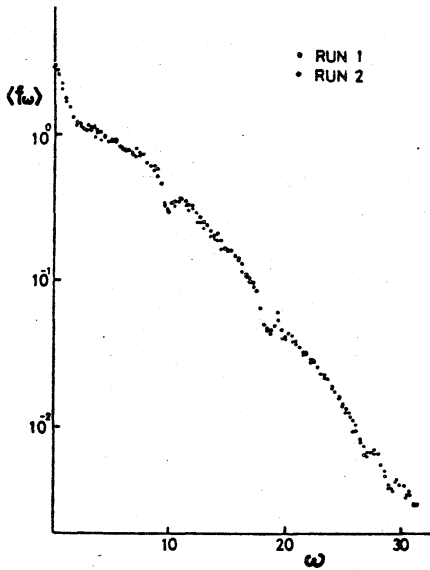


図15 Lorenz系のスペクトル
(参考文献 12) よりとった。

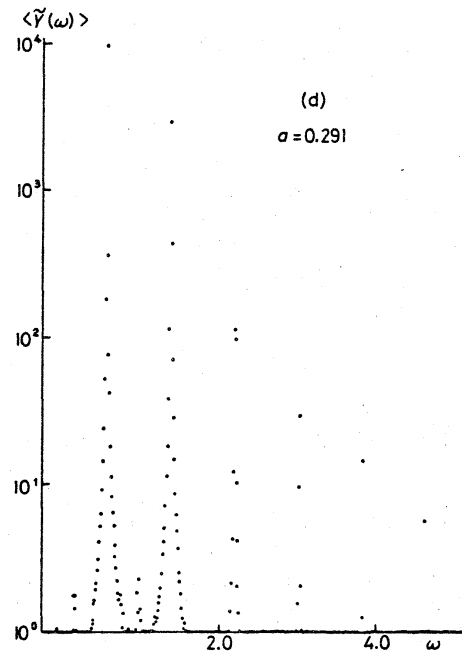


図16 Rössler系のスペクトル
(参考文献 13)₆ よりとった。

4図(b)で、もう一つ注意すべきは、低周波領域にパワーがあることである。

周波数0に極めて近いところは、FFT算法の限界により、定量的には、正確なことは言えないが、かなり高い周波数領域まで、ひろがってくることは、系固有の問題か、内在していると考えられるであろう。

低周波付近, C.L.C 付近, F.L.C 付近のスペクトルの広がり

(幅)が, same order であることを注意しよう。いろいろいへば、それぞれの特性時間 τ が, same order であるということである。今、 $F.L.C$ に周波数の原点を移す。系は $F.L.C$ の近傍に平均でだけ滞在し、 $C.L.C$ に移る。そこで、また平均でだけ滞在し、 $F.L.C$ に戻ってくる。つまり $F.L.C$ に着目すれば、自分の記憶を失って、 τ 時間後にまた記憶も回復するわけである。 $C.L.C$ に周波数の原点を移しても同様の議論が、なされる。このように τ 時間毎の記憶の回復が、0 周波数近傍に特性時間 τ をもつスペクトルの広がりとなって現われる。これは、 $C.L.C$ と $F.L.C$ 間の移りかきりによって生じた重心の運動に由来するもので、switching spectrum とでも呼ぶべきものである。

次上のように chaotic kyoton のメカニズムは、 $C.L.C$ と $F.L.C$ 間のスイッチングであるが、このスイッチングが、本質的に、strange attractor に起因するものかどうかを判定するためには、ポアンカレ写像、あるいは、ローレンツ・プロットを調べる必要がある。

5.5 結び

以上において、我々は、決定論的方程式から chaotic な振舞の導かれる例として、B-Z 反応を選び、単純化した 3 自由度模型 (kyoto 模型) について、その可能性を示した。これは B-Z 反応が chaotic な振舞を示しうるか否かについて、見解の分れている現状においては、意味のある新たな指摘であろう。現在のところ、B-Z 反応系で chaotic な振舞が得られた実験は全て“流れ”の中で行なわれている。流れの導入により、何が本質的になるかは、第 4 章 5 節に詳しく論じたが、新しい分枝の出現により多重定常状態が可能になるということである。流れの中での実験においてのみ chaotic な振舞が観測されていることも思えば、模型解析としては、流れを導入したことにより、かつそのことにおいてのみ、方程式に新しい特性が付け加えられるというものが、現象を説明するためには、最も望ましいであろう。

我々の模型は、ちょうどこのような特徴をそなえている。

そして、我々の問題のたて方も、このような実験事実に則しているということも強調しておきたい。

しかし乍ら、この簡単な模型の場合については、chaos の現れる条件は、実際の反応の場合よりも狭いようで、数学的な

詳細に関しては、デジタル計算を含めて、なお将来の解析を待たねばならない点が多い。さらに、Hudson 達の慎重な実験では *comprehensive limit cycle* と *flow induced limit cycle* の間に数段階のカスケードがあり、各段階に関して chaotic な相が現われているが、これは簡単化した 3 自由度模型から導くことは困難で、より詳細な取扱が必要であろう。しかし、それにも拘らず、3 自由度の模型の示す、1 段階の chaos は定性的にこの領域に現われる chaos の性質をよくあらわしていると言ふことが出来よう。

謝辞

本研究を通して、アナログ計算機を使わせていただいたとき、数々の貴重な議論をしていただいた、京大工学部電気工学教室の上田皖亮教授に感謝いたします。また、アナログ計算機の使用について、お教えいただいた、京大工学部電気工学教室の倉光正己氏に感謝いたします。

参考文献

- 1) Lorenz, E. N., J. Atmospheric Sciences, 20, 130 (1963)
Cook, A. E. and P. H. Roberts, Math. Proc. Camb. Phil. Soc.

- 51, 744 (1970)
- 2) Ruelle, D., Ξ 子セミナー 1978年7月, Progr. theor. phys. suppl. 64, 339 (1978)
 - 3) Tomita, K. and T. Kai, Ξ 子セミナー 1978年7月, Progr. theor. Phys. Suppl. 64, 280 (1978)
 - 4) Rössler, O.E. and K. Wegmann, Nature, 271, 89 (1978)
Wegmann, K. and O.E. Rössler, Z. Naturforsch. 33a, 1179 (1978)
 - 5) Schmitz, R.A., K.R. Graziani and J.L. Hudson, J. chem. phys., 67, 3040 (1977)
 - 6) Hudson, J.L., M. Hart and D. Marinko, J. chem. phys. (to be published)
 - 7) Showalter, K., R.M. Noyes and K. Bar-Eli, J. chem. phys. 69, 2514 (1978)
 - 8) Tyson, J.J., J. Math. Biol. 5, 351 (1978)
 - 9) Tomita, K., A. Itō and T. Ohta, J. theor. Biol. 68, 459 (1977)
 - 10) Tomita, K. and I. Tsuda, Phys. Letters 71A, 489 (1979)
 - 11) Broomhead, D.S., Submitted to Progr. theor. phys.
 - 12) Aizawa, Y. and I. Shimada, Progr. theor. phys. 57, 2147 (1977)

- 13) a, Aizawa, Y. and I. Shimada (private communication)
b, Nagashima, T. Progr. theor. Phys. Suppl. 64, 368 (1978)
- 14) Aizawa, Y. (private communication)