数理解析研究所講究録
第370巻 1979年 108-138

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、その様な現象が重要な役割を果していることがはっ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、その振舞を一意的に予言できることを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、すなわち広い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、この様な不規則性は、なくもがな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あっては、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が、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ともなうという意味で、これは系に固有の"相"であると見た方がよい。Ruelle は流体における乱流現象を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っても、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、実際上、これを chaotic な相に準じて扱う方が便利であることが多い。厳密な数学的取扱いにおいて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、以上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、現在までに報ぜら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 $Ce^{4+} \rightleftarrows Ce^{3+}$ を触媒とするマロン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)

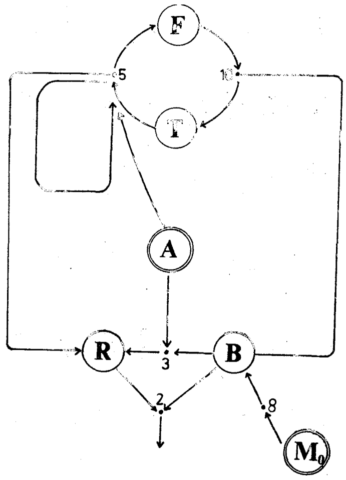


図1　Kyotoモデルの反応回路
$F \equiv Ce^{4+}$, $T \equiv Ce^{3+}$,
$A \equiv BrO_3^-$, $B \equiv Br^-$
$R \equiv HBrO_2$,
$M_0 \equiv CH_2(COOH)_2$

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+}が生みだされる。Ce^{4+}が多量になれば主として(10)の反応回路が働き、Br^-の再生産が行なわれる。

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な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乱をできるだけ制御しても不規則に現われるという実験報告が行なわれた。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れの中におくことで開放系の意味がいっそう明確になる。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，系内の反応によって得られた生成物（$HBrO_2$，Br^-，Ce^{4+}等）を一定流速で系外に取り出す。流動系で考えることで何が本質的に変るかは重要な問題であるので、後に詳しく議論する。

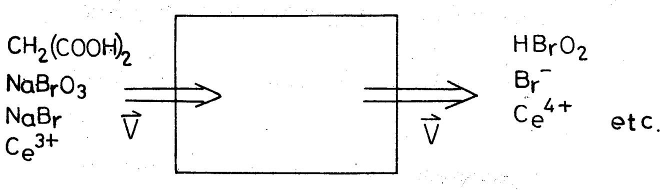


図2　流動系の概念図

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) であったが、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 で再現可能な振動があることを確認している。(図4)[6)]

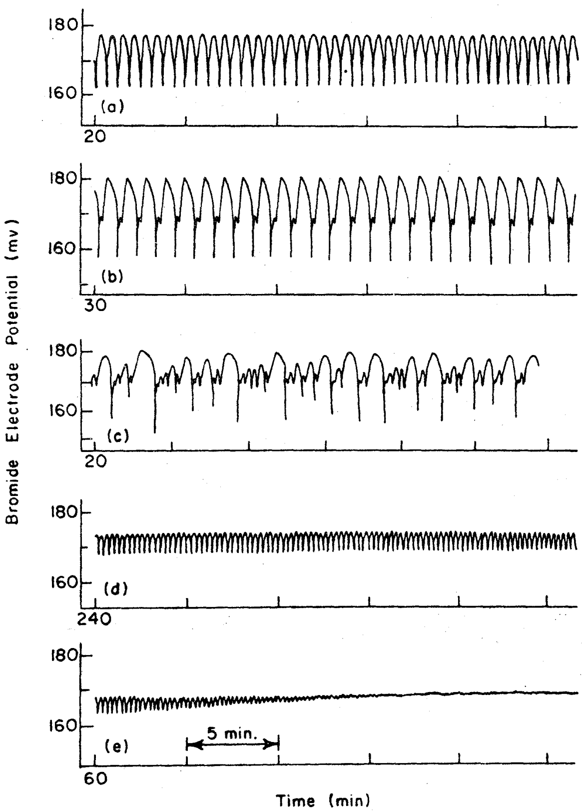
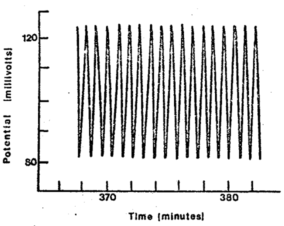


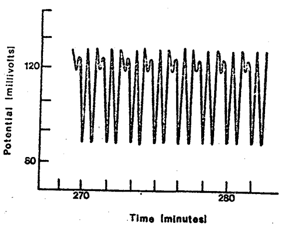
図3 Schmitz達の実験結果(参考文献5)よりとった。)

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。）

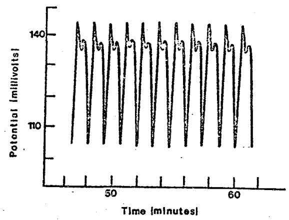
(1) 1ピークの limit cycle（振幅大）
(2) 1ピークと2ピークで1周期を構成する limit cycle.
(3) 2ピークの limit cycle
(4) 2ピークと3ピークの振動がランダムに現われる。
(5) 3ピークの limit cycle
(6) 3ピークと4ピークの振動がランダムに現われる。
(7) 4ピークの limit cycle
(8) 4ピークと5ピークの振動が、ランダムに現われる。
(9) 5ピークの limit cycle
(10) 長周期の多重ピーク振動
(11) 1ピークの limit cycle（振幅小）



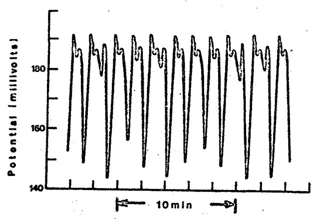
(1)



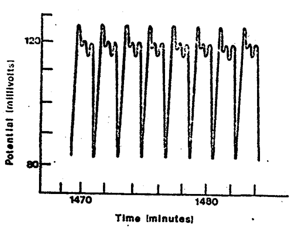
(2)



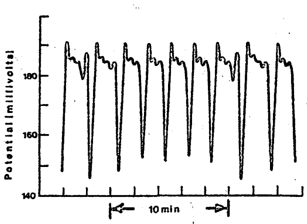
(3)



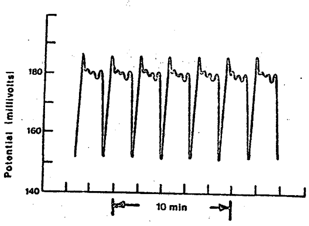
(4)



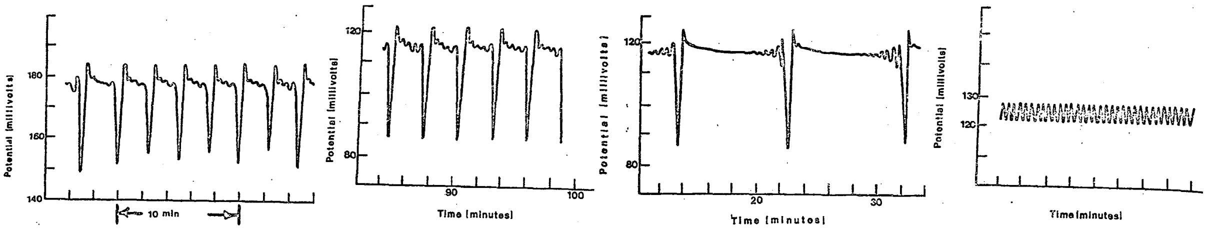
(5)



(6)



(7)



(8)　(9)　(10)　(11)

図4　Hudson達の実験結果（参考文献6)よりとった。）

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

§3　従来の理論的試み
（Modified Oregonator[7] と Tyson Model[8]）

Noyesらは以前彼らが提出したOregonatorに逆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を行なった。その結果、limit cycle しか得られないことを示し、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、まず「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

いう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性が破ら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，以前提出した3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．

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

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.

流れの速度:v, 容器の体積:V_0, $[Ce^{4+}]+[Ce^{3+}]\equiv C$,
$[BrO_3^-]\equiv A$, $[CH_2(COOH)_2]\equiv M_0$, $[HBrO_2]\equiv X$,
$[Br^-]\equiv Y$, $[Ce^{4+}]\equiv Z$ ($[\alpha]$ は物質αの濃度)
反応 i の kinetic constant:k_i

すると,流動系での Kyotor は,

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

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.

$$\tau = (k_3 A)t, \quad \xi = \left(\frac{k_2}{k_3 A}\right)X, \quad \eta = \left(\frac{k_2}{k_3 A}\right)Y,$$

$$\zeta = \left(\frac{k_5}{k_3}\right)Z, \quad C' = \left(\frac{k_5}{k_3}\right)C, \quad m_0 = \frac{k_2 k_8}{(k_3 A)^2} M_0,$$

$$s = \frac{k_2 k_{10}}{k_3 k_5 A^2}, \quad a = \frac{k_5 A}{k_2}, \quad \varphi = \frac{1}{k_3 A}\frac{v}{V_1}$$

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って右辺が，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　$\frac{d}{dt}\begin{bmatrix} \xi \\ \eta \\ \zeta \end{bmatrix} = 0$　，すなわち

$$a_0 \xi^3 + a_1 \xi^2 + a_2 \xi + a_3 = 0 \qquad (3)$$

の根で与えられる．

ただし，

$$a_0 = \varphi \quad > 0$$

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

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

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

局所安定性は次のようになる．

$$\xi = \xi_0 + x$$

$$\eta = \eta_0 + y$$

$$\zeta = \zeta_0 + z \qquad ((\xi_0, \eta_0, \zeta_0) は定常解)$$

とおいて，

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

$$\mathbb{K} = \begin{bmatrix} 1-\varphi-\eta_0-\xi_0, & 1-\xi_0, & -\xi_0 \\ -\eta_0, & -(1+\varphi+\xi_0), & 1 \\ \dfrac{1-\xi_0}{p}, & 0, & -\dfrac{1+p\varphi+\xi_0}{p} \end{bmatrix}$$

$\mathbb{K}$の固有値をλとすると，λは

$$\lambda^3 + A\lambda^2 + B\lambda + C = 0 \tag{4}$$

の根より求まる．

ただし，

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

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

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

$$\alpha = -1+\eta_0+\xi_0+\varphi, \qquad \delta = \eta_0$$

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

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

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ーのどの領域にchaosを求めるかである．我々は3重定常状態が存在して，それら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，$m-\varphi$ 空間の相図として得られる．（他のパラメーターは固定して）
これを図5に与える．

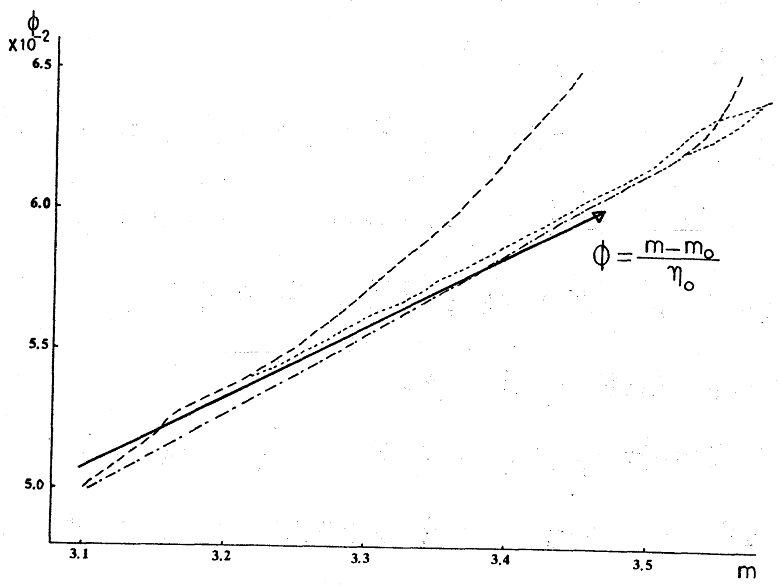


図5 $m-\varphi$ 空間での相図

最も外側の2つの線で囲まれた領域が3重定常状態である．

破線で囲まれた領域がflow induced branchが不安定化する領域で，実線で囲まれた領域が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　$\varphi = \frac{m - m_0}{\gamma_0}$　に注意しよう．
これは，m_0，γ_0 を適当に選べば，制御パラメーターとしての流れ φ を図の矢印の如く，変化させることができ，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．　いいかえれば，これらの領域で，いくつかの特徴的な運動が現われたとすれば，マロン酸と Br^- の初期濃度を適当に選ぶことで，それらの運動の出現する，パラメーター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

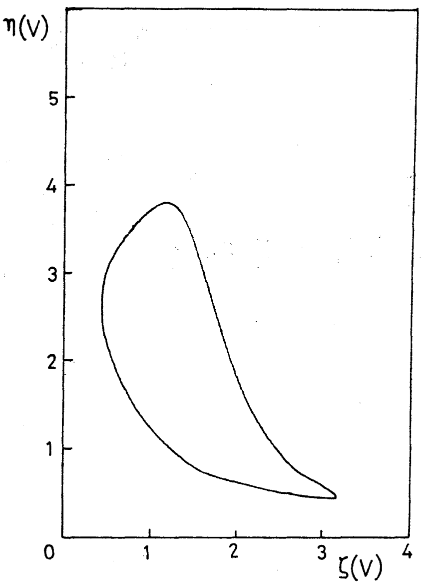
上記の指導原理に導かれて，我々は(1)式をアナログ，コンピューターで解析した．（$P = 90$）
その結果、次のような3つの特徴的な振動状態を得た．
1) 2種のfocus（bulk branch と flow induced branch）を．かかえこむ limit cycle が比較的広い領域で実現する．
（comprehensive limit cycle　図6(a)）
流れが小さい時は定常状態は1つしかない．それは流れが，なくても出る分枝なので，bulk branch と呼ぶ．それに対して比較的強い流れでは，異なった分枝が出現する．これは流れ

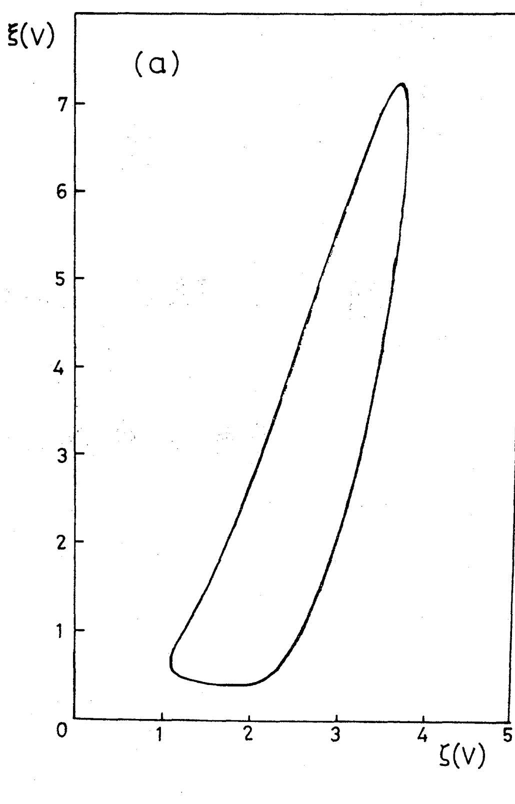
に伴う新しい分枝なので、flow induced branch と呼ぶ。
中間的な強さの流れでは2種の分枝が共存し、両者を取り囲む limit cycle が存在する。これを comprehensive limit cycle ということにする。

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 の夫々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。





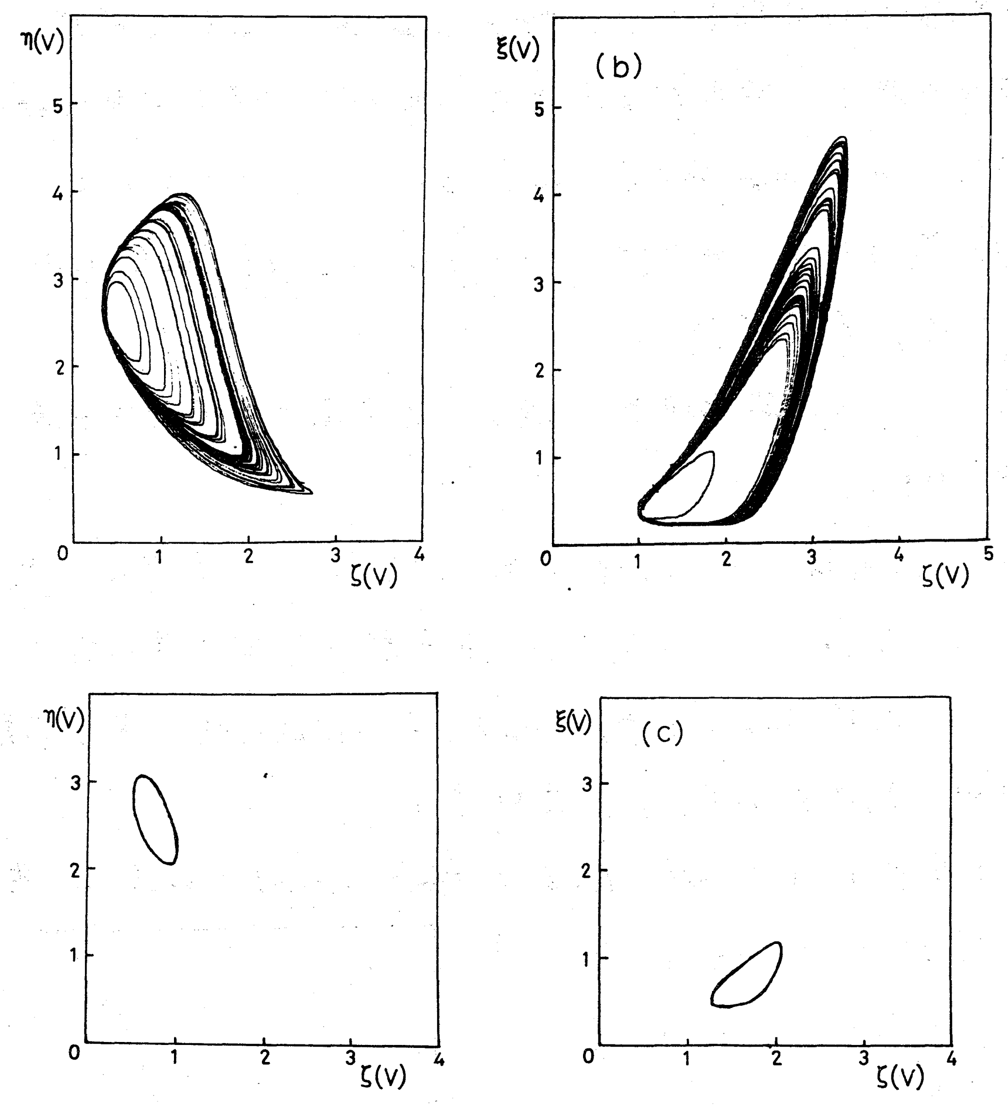


図 6　Phase portrait

3次元空間 $\xi-\eta-\zeta$ 空間の運動を、$\xi-\zeta$, $\eta-\zeta$ 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，bulk branchとflow induced branchに対応する。これら3つを全てとり囲むlimit cycleが，comprehensive limit cycleである。そして，flow induced branchの回りのみを回る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Kyotorは流れなしでは，唯一つの定常状態をもつのみであるが，流れの導入により3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？　まず，流れが全然ないとすると，反応系の境界からの寄与はなくなり，反応系内部の全ての点で物質のわき出しや吸い込みが時々刻々行なわれていることになる。従って，系はbulkな定常状態をもつ。（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限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なら，$[Br^-]=\gamma_0$，$[Ce^{4+}]=[HBrO_2]=0$ 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うることが分る。
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が存在するために，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。

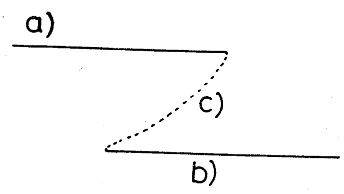


図7　a) bulk branch
b) flow induced branch
c) a), b) をつなぐ不安定分枝

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と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達の実験データを調べてみよう。Hudsonの実験データはtime courseであるが、縦軸は、Br^-に敏感な電極での測定値である。（これは我々のZ軸に対応する。）図4にみられるように、Br^-の振動は、大きな振幅の振動に小さい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でいえば、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_τ のピークをもつ limit cycle の周期を $T_p(\mathrm{theor})$ とすれば，これは

$$T_p(\mathrm{theor}) = T + (p-1)\tau = (p+1)\tau$$

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 $T_p(\mathrm{obs})$ を測定し，$T_p(\mathrm{theor})$ と比較すると次表のようになる．

p	T_p(obs)	T_p(theor)
1	0.96 min	0.96 min
2	1.34	1.44
3	1.88	1.92
4	2.50	2.40
5	2.88	2.88
0	0.48	0.48

$T_p(\mathrm{theor})$ と $T_p(\mathrm{obs})$ が大変よい一致を示していることが理解される．

さらに Hudson 達の実験データから振幅についても測定してみると，C.L.C の振幅を流れの速度の関数とみて $A(\varphi)$，F.L.C の振幅を同様に $a(\varphi)$ とすれば，$A(\varphi) \sim 11.0 \times a(\varphi)$ かつ $A(\varphi) \sim \mathrm{const.}$ $a(\varphi) \sim \mathrm{const.}$ 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重定常状態の領域を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，よくないだろう．

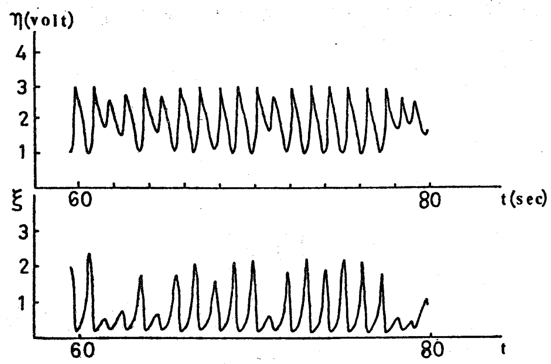


図9. Chaos の時間発展

以上のように 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

それでは一体，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らよいであろうか．
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枝にひいたベクトルを $\Delta_{\alpha\to\omega}$ としよう．図10をみると分るように，$\Delta_{\alpha\to\omega}$ が，C.L.C と F.L.C で符号を変える．従ってその中間に $\Delta_{\alpha\to\omega}=0$ の状態が存在する．　厳密に $\Delta_{\alpha\to\omega}=0$ 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 と万.L.C）の中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 と万.L.C を移り変る型の chaotic な振舞が中間のパラメーター領域でおこるとするのは不自然な事ではない。

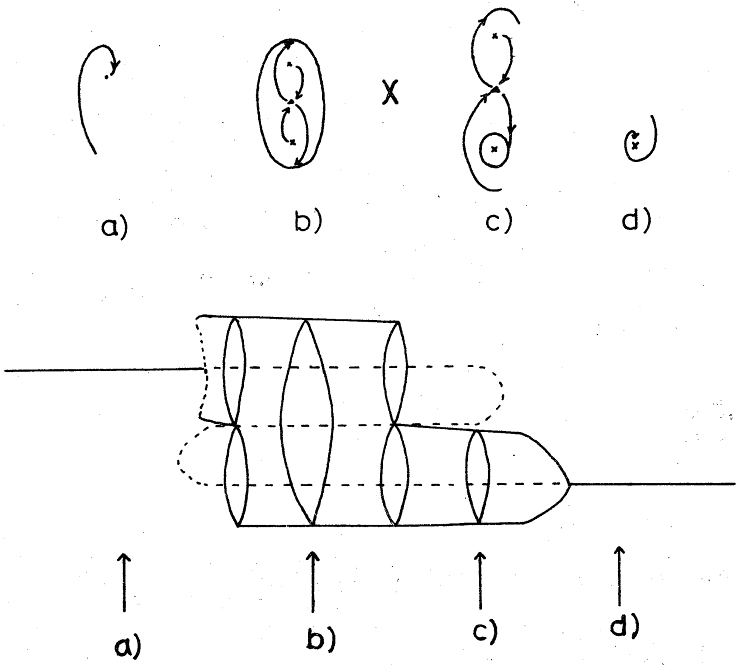


図10

chaotic Kyoto の分岐の様子。
分岐図の上に対応する理想化された相図を書いた。

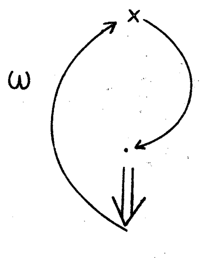


図11　サドルのα枝 ω枝とベクトル $\Delta_{\alpha\to\omega}$

× はサドルを表わす。
• 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つのいづれかである。[11]

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

2°. 制御パラメーターの代りに第3番目の次元(slow manifoldに垂直な方向の次元)を使っ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ー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，ポアンカレ写像が，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ない.

図10から分るようにKyotoのchaoticな振舞にとって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)式にもどろう.(ここで $\xi\to x$, $\eta\to y$, $\zeta\to z$ と記号を，おきかえる.) $P\gg 1$ 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ないまま残る.

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

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

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．

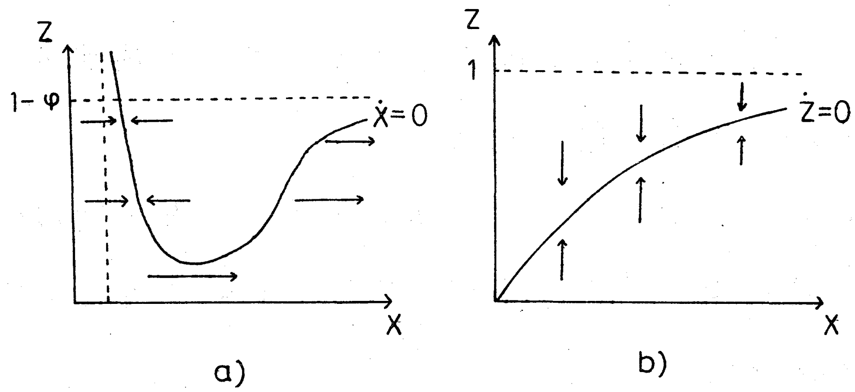


図12　nullcline ($\dot{x}=0$，$\dot{z}=0$)
矢印はベクトル場の方向を示す．

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

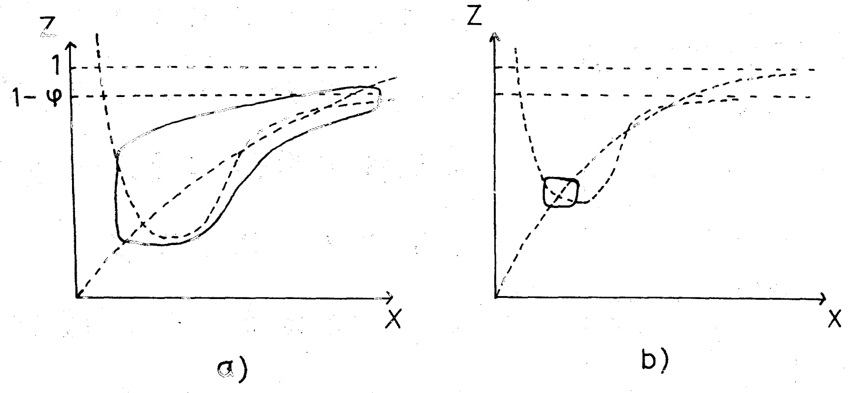


図13　(a) C.L.C (1周り)
(b) F.L.C
$\dot{x}=0$ と $\dot{z}=0$ の交点が定常状態

(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-Z chaos を、模型解析によって3重定常状態が全て不安定化する制御パラメーター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くる。これはまた、軌道が C.L.C, F.L.C の間を移り変っていることを示している。

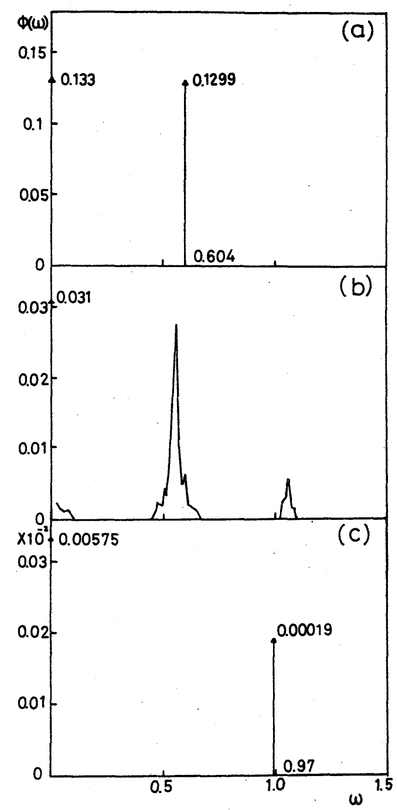


図14　パワースペクトル
(FFT による)
(a) C.L.C
(b) Chaos
(c) F.L.C
それぞれ 変数 ξ のパワーを示す.

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、この幅がそれ程広くないわけだから、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、$\sigma=10$, $b=2.667$ $r=28$ で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、メビウスの帯ができているので、座標のとり方によっては、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 ξ, η, ζ どの方向でも、大差ない。

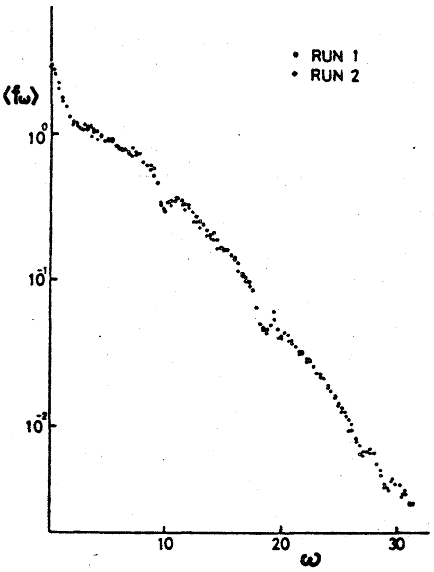


図15　Lorenz系のスペクトル
（参考文献 12) よりとった。）

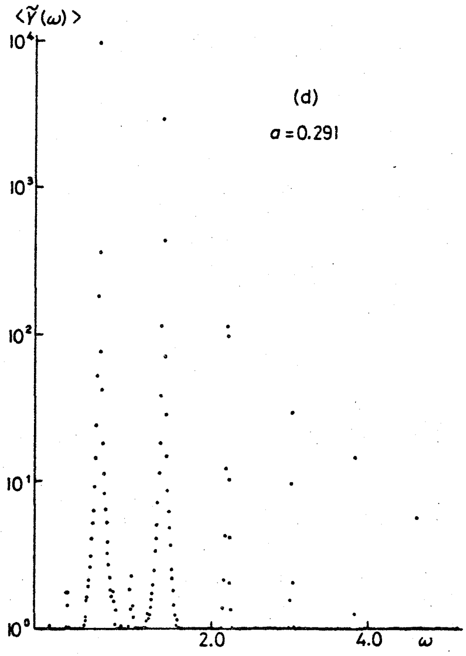


図16　Rössler系のスペクトル
（参考文献 13)$_b$ よりとった。）

14図(b)で、もう一つ注意すべきは、低周波領域にパワーがあらわれることである。
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、系固有の問題が、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 であることに注意しよう. いいかえれば, 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τだけ滞在し C.L.C に移る. そこで, また平均τ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時間後にまた記憶を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 間の移りかわ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.

以上のように chaotic kyoto のメカニズムは, C.L.C と F.L.C 間のスウィッチングであるが, このスウィッチングが, 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 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，簡単化した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，何が本質的に有るかは，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有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を思えば，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加されるというものが，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ことを強調しておきたい。

しかしながら，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，ディ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，より詳細な取扱いが必要であろう。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うことが出来よう。

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睆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., 王子セミナー 1978年7月, Progr. theor. Phys. Suppl. 64, 339 (1978)

3) Tomita, K. and T. Kai, 王子セミナー 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)