数理解析研究所講究録
第 390 巻 1980 年 93-109

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・ターケ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 で説明できるのではないかという、可能性がひらけてくる。この小論においては我々はこの実際的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い程度には遅く、かくはんしておこなわれる。）

○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。($n=1\sim4$, 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でに提出しているが、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)] 今回は見方を変えて、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)] このサドルをはさむ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、ここでは述べないので、文献 2), 3) を参照していただきたい。

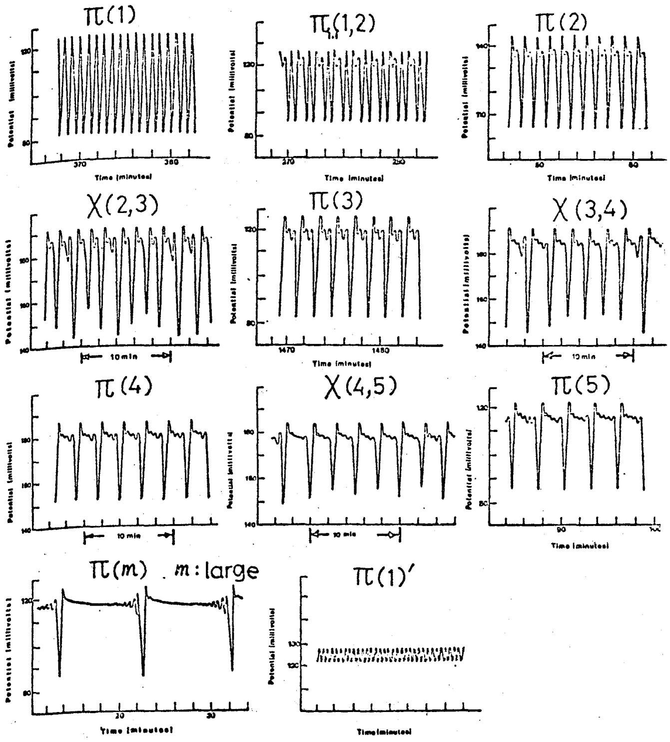


図1

TABLE 1. Observed Belousov-Zhabotinsky Oscillation (HUDSON ET. AL.)

	Rate of flow	Mode	Description
(a)	2.91 ml/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 (* 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[4]も注目に値するが、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 chaotic な振舞が可能であることを次にみる

ことにする。 流域1では軌道は中心の不動点(anti-focus)の回りを複数回巻き、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とする。サドル角を使ってこの面上の写像点をパラメトライズする。($\varepsilon_k = \theta_k - \Theta$)。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・プロットと呼ばれている。さて流域1で$n+1$巻の時を考えよう。

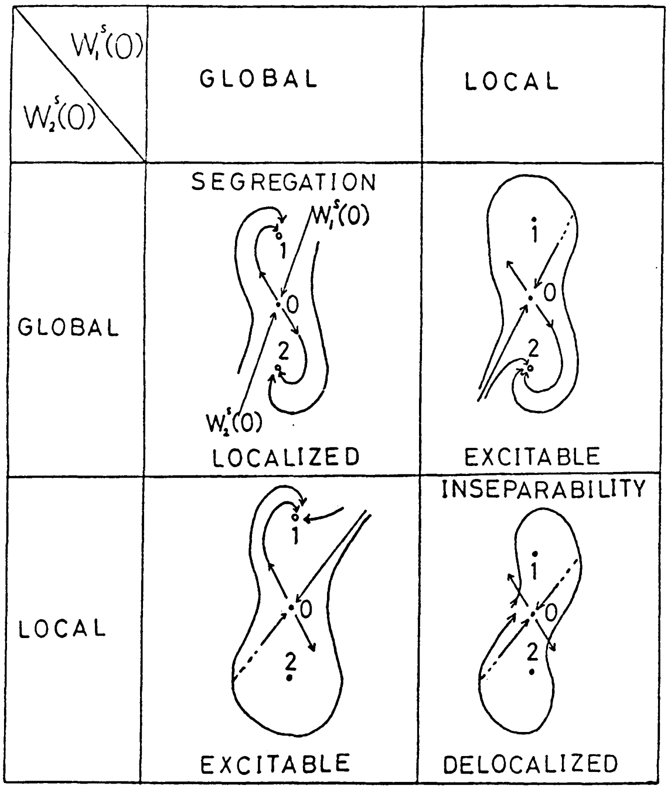


表2

この軌道が$n+1$巻がサドル角に完全におさまっているなら、我々は$n+1$周期解を観測する。ひと巻する間に掃く角度を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。

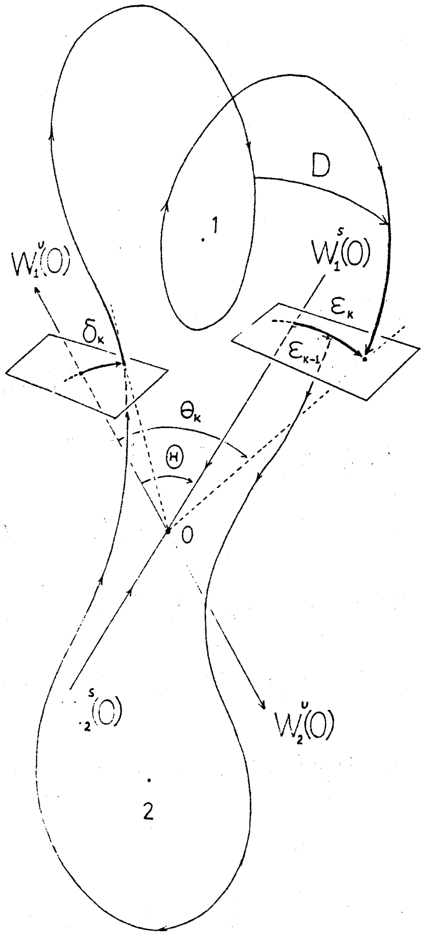


図2

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周期解を表わしている。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（$i\cdot n+j\cdot(n+1)$周期解，$i,j=0,1,2\cdots$）が現われる。これを$\chi(n,n+1)$にするためには写像関数への適当なdecoration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。いかにして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，ど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，$2a<D$としてよい）

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

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

$$\rho = \frac{1}{\tan\alpha} > 1 \qquad (\beta = 45^\circ \text{ とした})$$

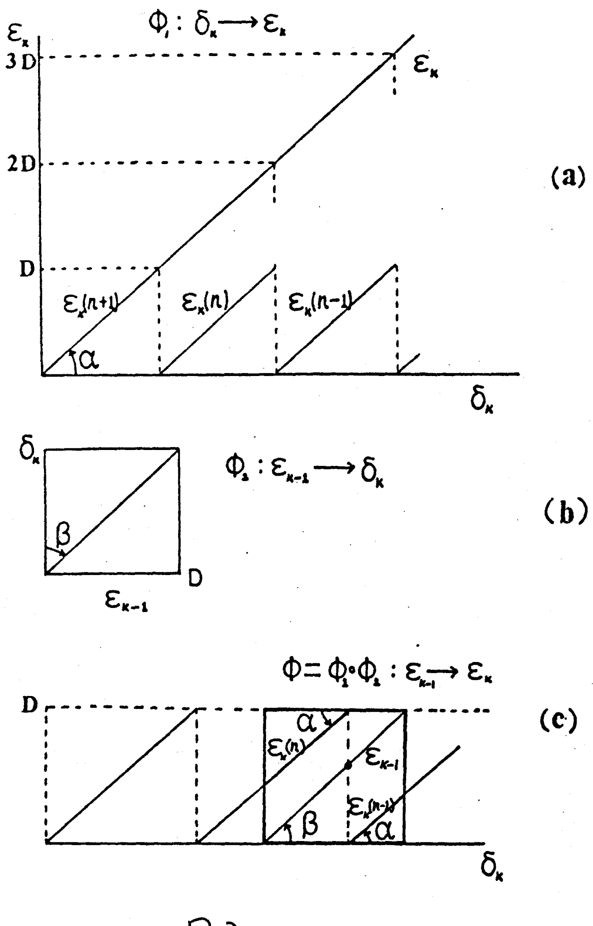


図3

明らかに、これらの領域の外側では単純な周期解しか許されない。それ故、この区間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_1', Q_1 とギャップの像点（カットの入る点と思ってよい）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もはやそれ以上写像してもギャップの数は増加せず、漸近的に $n+1$ 個の不動点が現われる。以下、P 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。

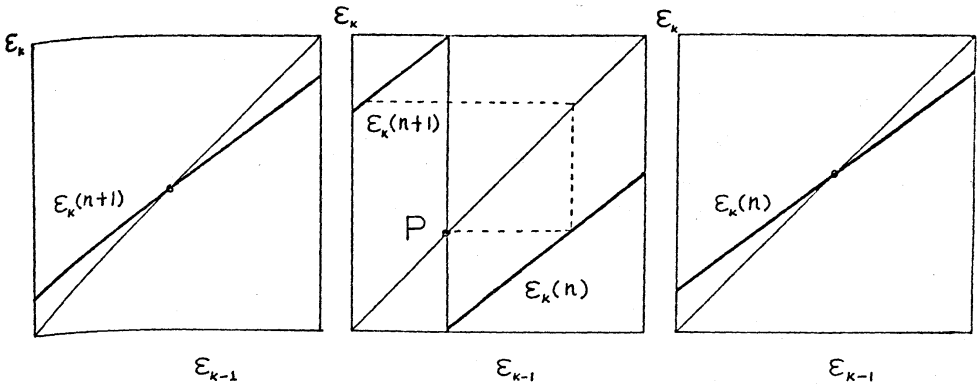


図4

(a) $\pi(n+1)$ (b) $\pi_{m_n, m_{n+1}}(n, n+1)$ $\Downarrow$ $X(n, n+1)$ (C) $\pi(n)$

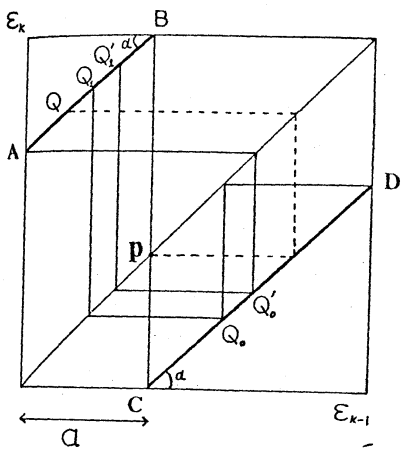


図5

∘ $n=1$ の時

$\pi_{2m+1,2}$ モード $\dfrac{(\rho-1)(\rho^{m+2}+1)}{\rho^{2m+3}-1} < \dfrac{a}{D} < \dfrac{\rho(\rho-1)(\rho^{m+1}+1)}{\rho^{2m+3}-1}$

$\pi_{2m+1,2}$ は n 周期の分枝を $2m+1$ 回, $n+1$ 周期の分枝を2回で閉じる $(2m+1)n+2(n+1)$ 周期解を表わす.

∘ $n=2$ の時

1回目に Q が Q_1Q_1' より下にある時 (U)

$\pi_{3m+1,2}$ モード $\dfrac{\rho(\rho-1)(\rho^{3m+3}-1)-(\rho-1)^2(\rho^{m+1}-1)}{(\rho^{m+1}-1)(\rho^{3m+4}-1)} < \dfrac{a}{D} < \dfrac{\rho(\rho-1)(\rho^{3m+3}-1)}{(\rho^{m+1}-1)(\rho^{3m+4}-1)}$

1回目に Q が Q_1Q_1' より上にある時 (D)

$\pi_{3m+2,3}$ モード $\dfrac{(\rho-1)(\rho^{3m+6}-1)}{(\rho^{m+2}-1)(\rho^{3m+5}-1)} < \dfrac{a}{D} < \dfrac{(\rho-1)(\rho^{3m+6}-1)+(\rho-1)^2(\rho^{m+2}-1)}{(\rho^{m+2}-1)(\rho^{3m+5}-1)}$

◦ $n=3$ の時

(UU)

$\pi_{4m+1,4}$ モード $$\frac{\rho(\rho-1)(\rho^{4m+4}-1)}{(\rho^{m+1}-1)(\rho^{4m+5}-1)}-\frac{(\rho-1)^2}{\rho^{4m+5}-1}<\frac{a}{D}<\frac{\rho(\rho-1)(\rho^{4m+4}-1)}{(\rho^{m+1}-1)(\rho^{4m+5}-1)}$$

(UD)

$\pi_{4m+2,4}$ モード $$\frac{\rho(\rho-1)(\rho^{m+1}+1)}{\rho^{2m+3}-1}-\frac{(\rho-1)^2}{\rho^{4m+6}-1}<\frac{a}{D}<\frac{\rho(\rho-1)(\rho^{m+1}+1)}{\rho^{2m+3}-1}$$

(DU)

$\pi_{4m+2,4}$ モード $$\frac{(\rho-1)(\rho^{m+2}+1)(\rho^{2m+3}+1)}{\rho^{4m+6}-1}<\frac{a}{D}<\frac{(\rho-1)(\rho^{m+2}+1)(\rho^{2m+3}+1)+(\rho-1)^2}{\rho^{4m+6}-1}$$

(DD)

$\pi_{4m+3,4}$ モード $$\frac{(\rho-1)(\rho^{4m+8}-1)}{(\rho^{m+2}-1)(\rho^{4m+7}-1)}<\frac{a}{D}<\frac{(\rho-1)(\rho^{4m+8}-1)+(\rho-1)^2(\rho^{m+2}-1)}{(\rho^{m+2}-1)(\rho^{4m+7}-1)}$$

図6に $\rho=1$, $m=1$ の時の $\pi_{p,q}(n,n+1)$ 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 $\frac{q}{p+q}$ 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、これをいかにchaos化するかである。そこで図8のようにサドルの近傍 $(a-\delta<\varepsilon<a+\delta)$ の写像関数の傾きを1より大きくし $(\rho'<1)$、他は1よりわずかに小さくする $(\rho>1)$。

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

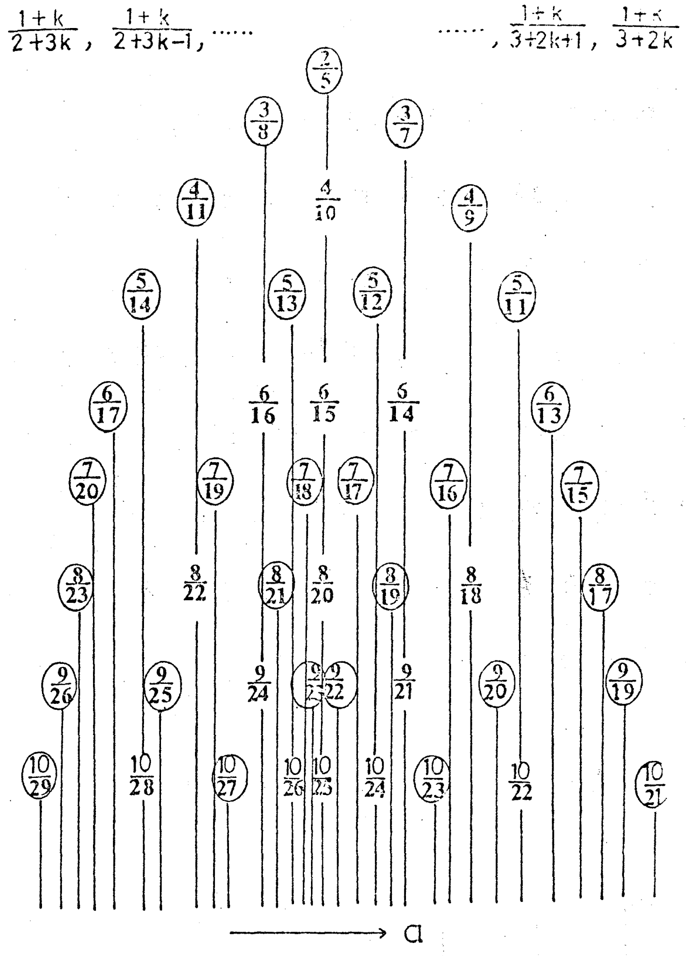


図6

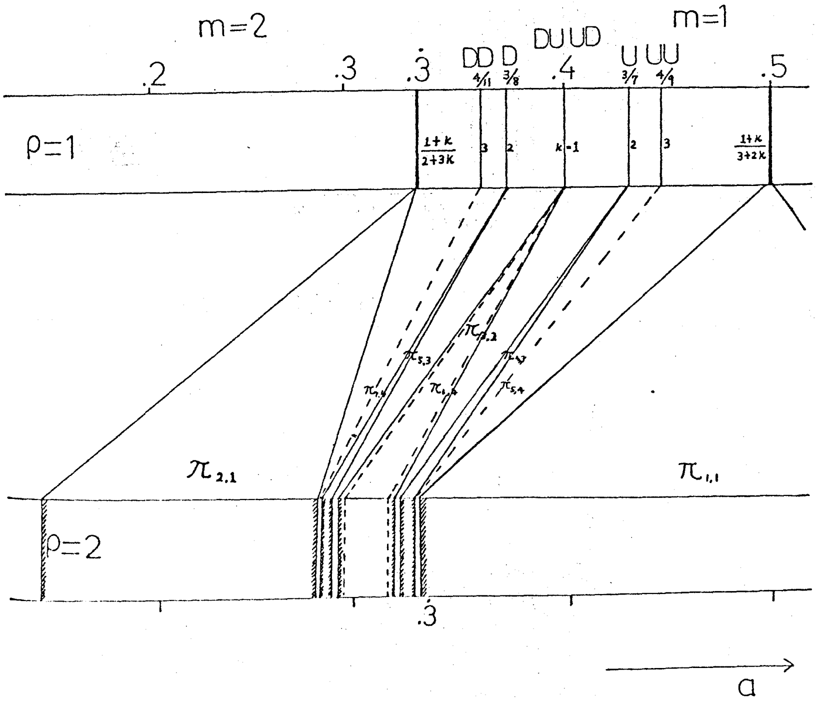


図7

$$\Lambda = 2\delta\left(\ln\frac{\rho}{\rho'}\right) - \ln\rho$$

軌道不安定（chaos化）の条件は $\Lambda>0$ であるので、

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

となる。

次に、このことを具体的に示そう。

$\rho=\frac{20}{19}$，$\rho'=\frac{10}{19}$，$\delta=0.04$ とすれば、上の条件をみたす。図9 に $\delta=0$ の場合と比較して、$\delta=0.04$ の場合、いかに chaos化 するかを、パワースペクトルで示した。

以上のように我々は、パラメーターを変化させた時、写像関数が形を保ち、シフトすると考えることによって、

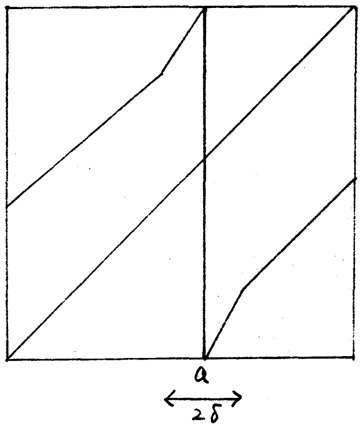


図8

整数周期 (1,2,3,4,5) の周期解とその中間で n 周期と n+1 周期がランダムに入り混った型の 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ー領域では、$a-\delta<\xi<a+\delta$ の写像関数の傾きは、$2\delta < \frac{\ln\rho}{\ln\rho-\ln\rho'}$ をみたすものになっていると考えねばならない。

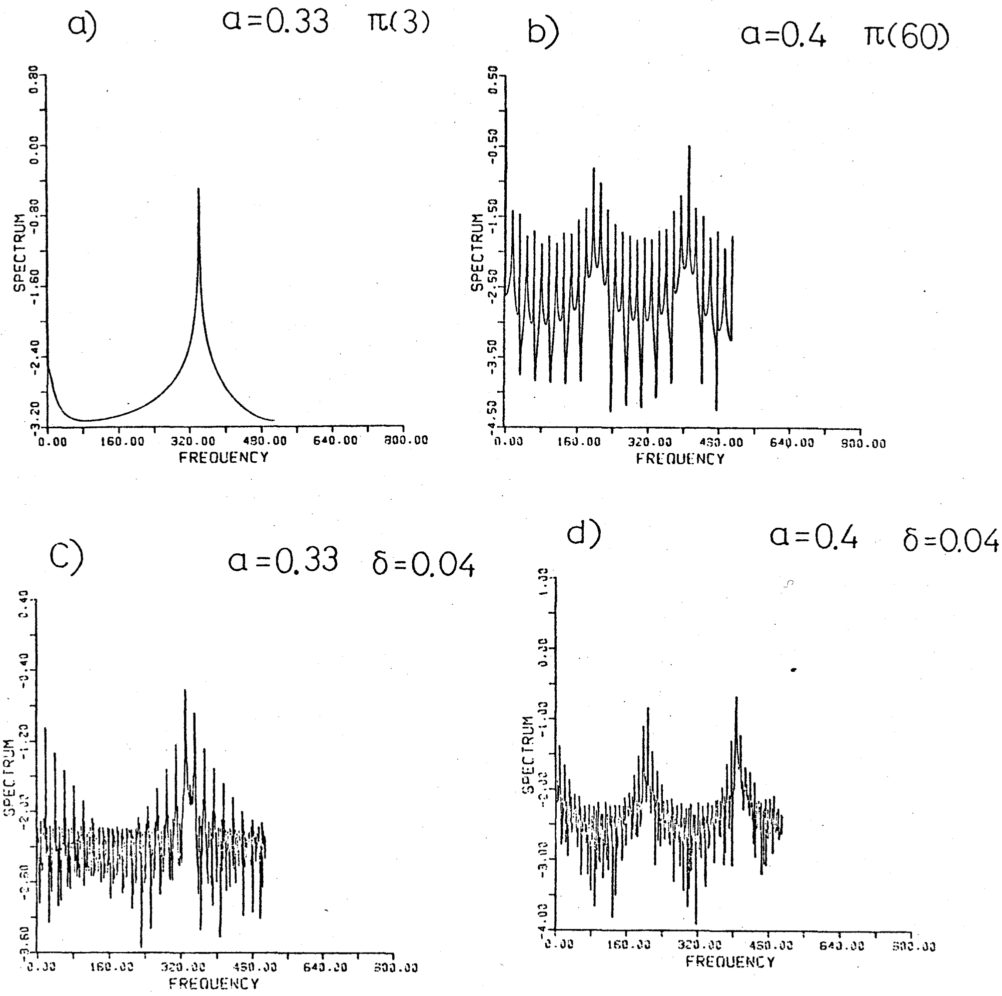


図9

§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．実験データは一変数の時系列しか与えられていない．これだけから，どれだけ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})空間にプロットする．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いるように思われる．このように実験データから得られたローレンツ・プロットが大変よい一次元性を示すことは，データに決定論的法則が内在していることを示し，実験で得られた不規則振動が，雑音によっ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っている．このように我々はHudson達の実験が，現在注目されている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

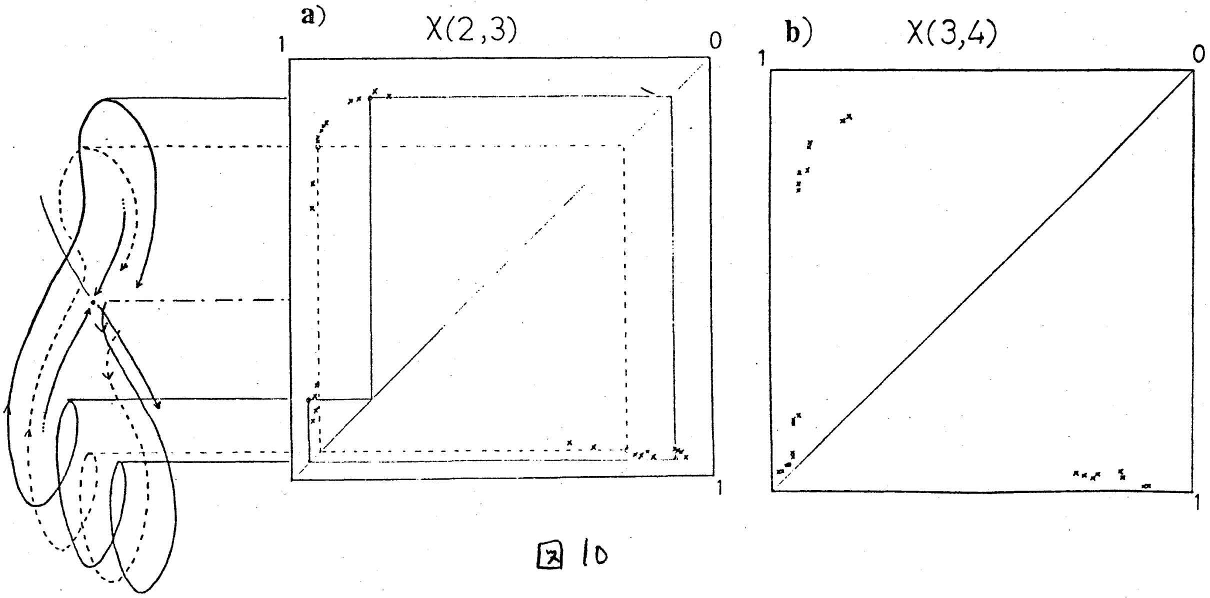


図10

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。それにはまづ、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のプロットを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。

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

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

$$f(x) = \frac{B}{A}\frac{10}{\Gamma(20)}\left(\frac{190}{3}x\right)^{19} e^{-\frac{190}{3}x} \qquad (0.3 \leqq x)$$

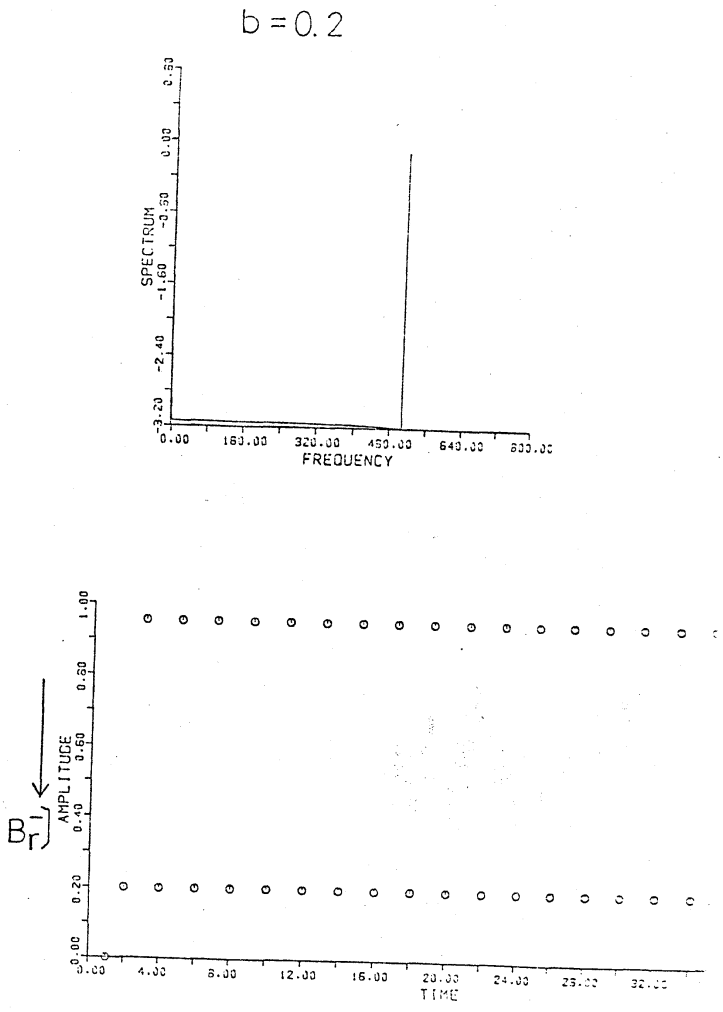
$$A = \frac{10}{\Gamma(20)}(19)^{19}e^{-19}, \quad B = \{(0.175)^{1/3} + 0.5\} e^{-0.3}$$

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，$\tilde{F}(x) = f(x) + b$ とおき，b をパラメーターとして，シミュレーションを行なった。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（$\rho(x) = \lim_{n\to\infty}\frac{1}{n}\sum_{i=0}^{n-1}\delta(x - \tilde{F}^{(i)}(x_0))$）をヒストグラムで描いた。これらから分るように，解析的に近似した写像関数 $\tilde{F}(x)$ 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．

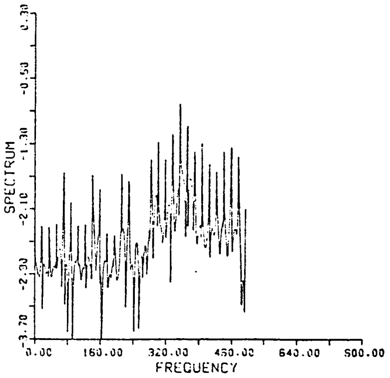
b	THE CHARACTER OF THE ASYMPTOTIC ORBIT
0.2	$\pi(2)$
0.12	$\pi_{3,0}(2,3)$
0.115	$\pi_{1,3}(2,3)$
0.1147	$\chi(2,3)$
0.1146	$\pi_{1,4}(2,3)$
0.0515	$\pi(3)$
0.0502	$\pi_{2,0}(3,4)$
0.049	$\chi(3,4)$
0.0488	$\pi_{2,3}(3,4)$
0.04	$\pi(4)$
0.0265	$\pi_{2,0}(4,5)$
0.0263	$\chi(5,4)$
0.0261	$\pi_{2,2}(4,5)$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

表 3

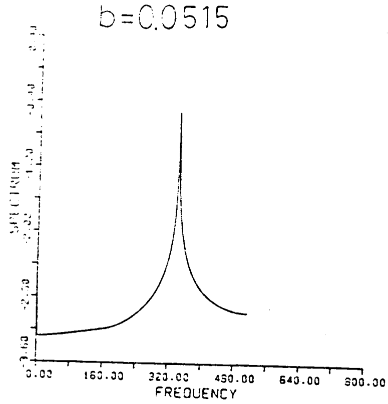


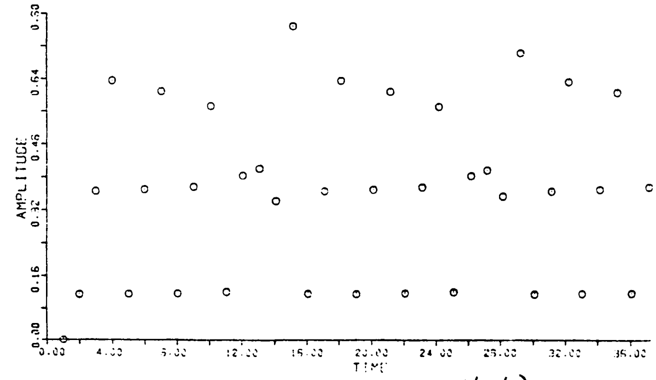
11·a)

b=0.1147

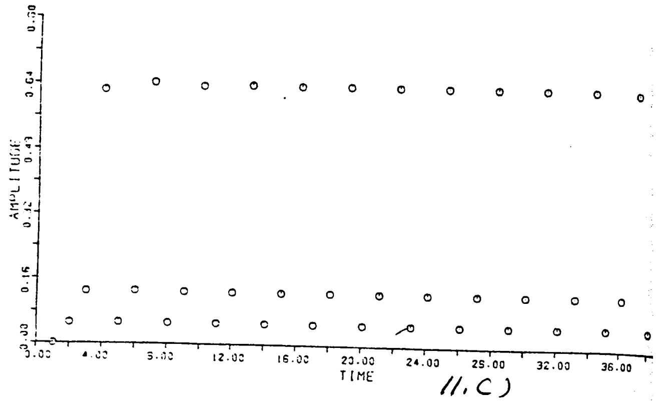


b=0.0515



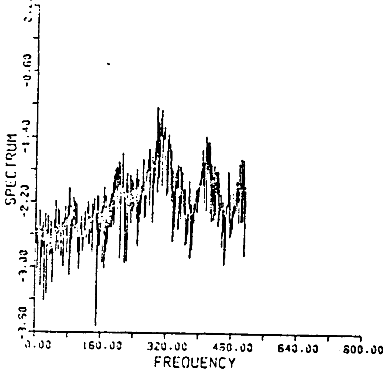


11.b)



11.c)

b=0.049



b=0.04

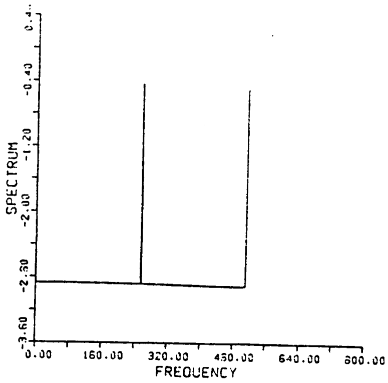
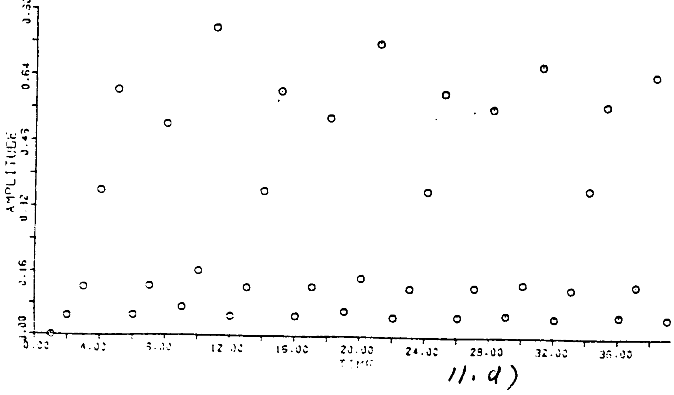
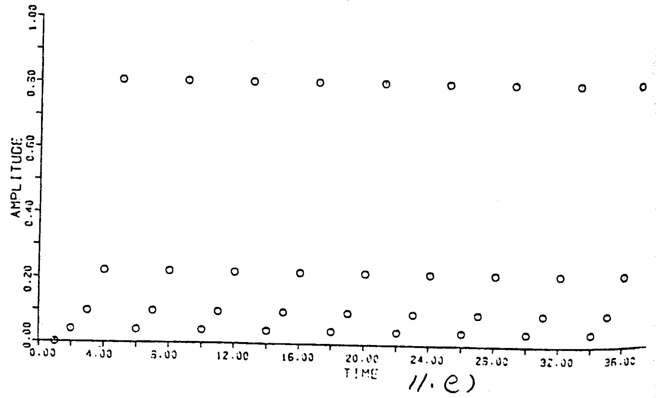


Fig 11.(e)
K. Tomita
I. Tsuda

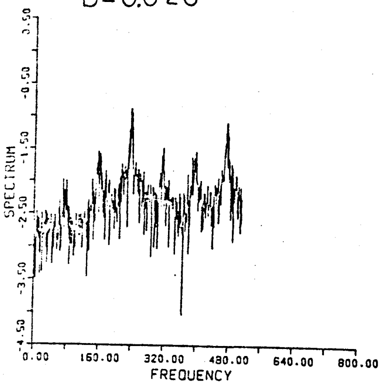


11.d)

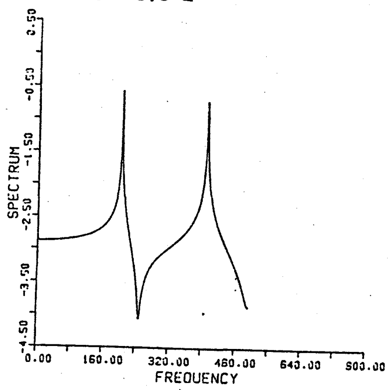


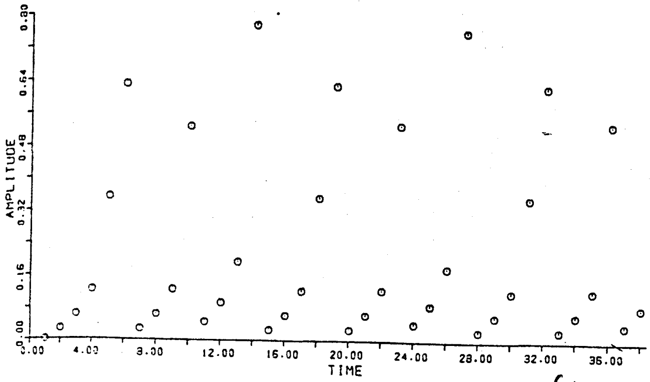
11.e)

b=0.026

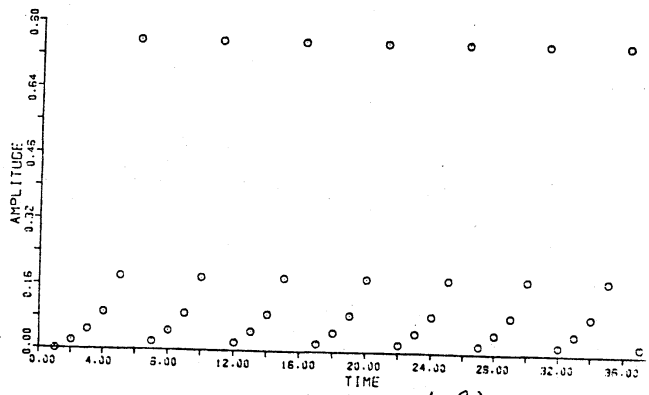


b=0.02



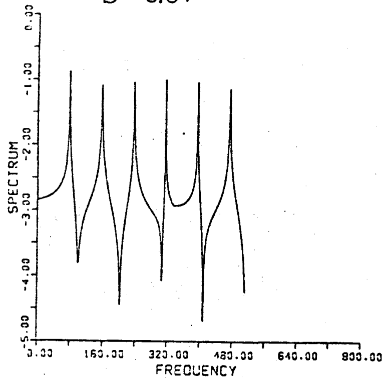


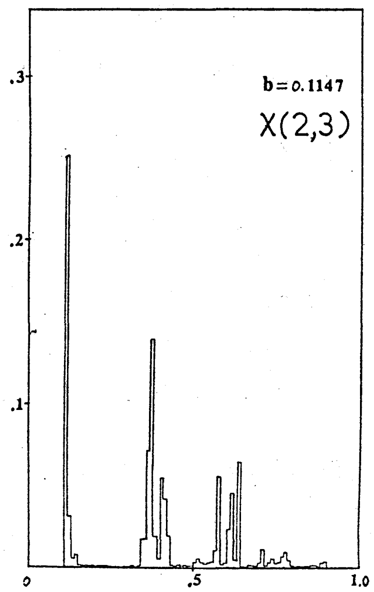
11.f)



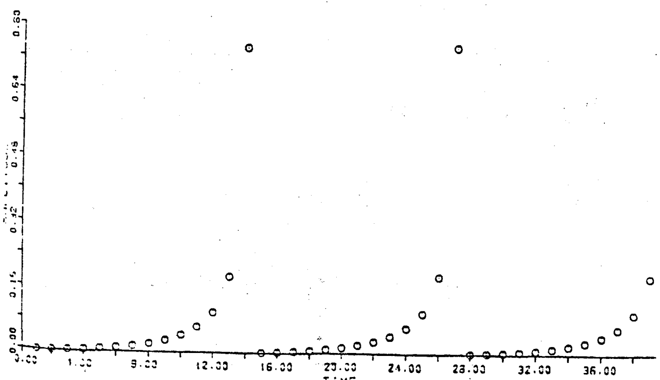
11.g)

b=0.01

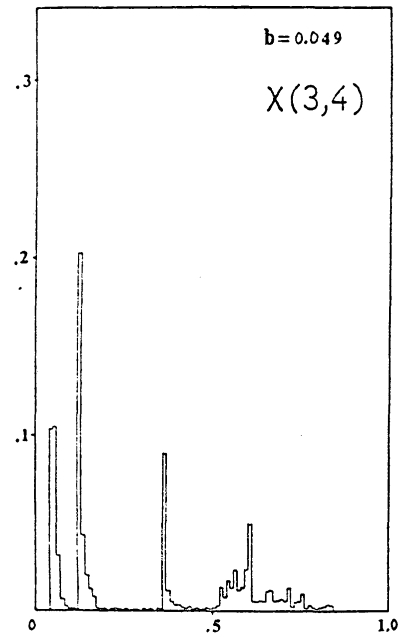




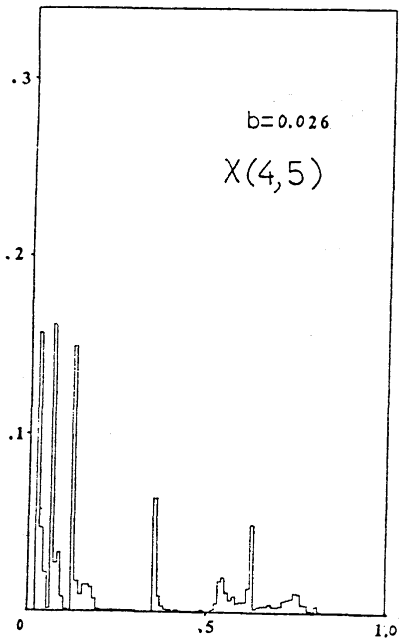
12.1



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，いかにして現われるかを論じた．この時，区分的に線形な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，整数周期とその間に現われるchaosのひきつづきおこる分岐も説明した．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90°ずれた切断面上の一次元プロットと考えられる．）を解析的に近似し，パラメーター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十分な濃度空間の次元は，3より大きくはない事が分る．以前提出した3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出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，今後の問題である．

＊この小論は要点だけをまとめた．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)