

## ベロゾフ・ジャボチンスキー振動子系における確率同期現象

九州大学大学院・工学府 長野 陽(Hikaru Nagano), 福田 弘和(Hirokazu Fukuda),  
Graduate School of Engineering, Kyushu University  
九州大学大学院・工学研究院 甲斐 昌一(Shouichi Kai)  
Faculty of Engineering, Kyushu University

## 概要

本報告では、物質拡散により結合した非線形化学振動子系における引き込みと確率同期現象を述べる。われわれは、これまでの連続系による研究と異なり、イオン交換樹脂ビーズを用いたベロゾフ・ジャボチンスキー反応の離散振動子系を構成した。そのような系で2振動子や格子振動子系において引き込み幅や同期率を新しく定義し、それらとノイズ強度との関係を調べた。その結果、引き込み幅や同期率を最大にするノイズ強度が観測された。これは確率同期現象と呼ばれる。このような現象を数理的に明らかにするために、5変数光感受性GTFモデルを用いて数値シミュレーションを行った。

## 1. はじめに

## 1. 1 引き込み現象と確率同期現象

自然界には最初に異なる周期で振動していたもの同士が相互作用により同期する現象がよくみられる。いわゆる引き込み現象である[1]。この現象は、心筋細胞、蛍の集団発光現象などの生物振動現象や、BZ反応などの化学振動反応で観測される。

一方、自然には熱・光・音などのさまざまな環境雑音(ノイズ)が常に存在し、このノイズが引き込み現象(同期現象)を阻害するものとこれまで一般に考えられていた。ところが、最近、ノイズが引き込み現象を誘起することが見いだされた[2]。これは確率同期現象と呼ばれている。

非線形系にノイズが作用した場合ノイズが有効に働くという例として、確率共鳴現象が既によく知られている[3],[4],[5]。電子回路系[6]、生物の感覚器官[7],[8]や哺乳類の脳[9][10]、イオン・チャンネル[11]などにおいて、この現象によりノイズが信号のSN比を高めることが報告されている。われわれは、ここでは、複数結合した化学振動子系における確率同期現象の研究を行い、新しい事実を見出したので報告する。

## 1. 2 BZ反応

ベロゾフ・ジャボチンスキー(BZ)反応には、振動リズムや時空間パターン、時空間カオスなどの様々な散逸構造が生まれることが知られている[12],[13],[14],[15]。この反応は、酸化剤、反応其質、金属触媒からなる。この反応では反応其質が酸化剤により酸化される反応であるが、その過程で反応は酸化状態

と還元状態との間を振動する。この振動反応は適当な金属触媒を選ぶと色の変化として可視化することができる。

触媒を陽イオン交換樹脂（ビーズ）に吸着したものを、反応溶液の中に浸漬すると、ビーズでのみ周期的反応が起き、単一振動子となる。この際にビーズ上の触媒の吸着量を制御することにより振動数を変えることができる。また、ビーズ同士を接近させると反応物質の拡散により、振動子間の相互作用の大きさ、つまり結合の大きさを変えることができる。これが離散系にした大きな特徴である。

なお、触媒としてルテニウムピリジル錯体 ( $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ) を使用すると触媒性を光で制御できるため、光による振動が可能となる。通常の場合には光照射により酸化が抑制されて振動しにくくなり、光強度が十分に大きいと振動停止（興奮）状態になる[16]。

## 2. 2 振動子結合系 [2]

### 2. 1 実験

BZ 溶液は、硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )、臭素酸カリウム ( $\text{KBrO}_3$ )、臭化カリウム ( $\text{KBr}$ )、マロン酸 ( $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ )、ルテニウムピリジル錯体 ( $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ )（ビーズに吸着）からなり、濃度はそれぞれ 833mM、277mM、83mM、111mM、 $4.17 \sim 20.83 \cdot 10^{-6} \text{mol/g}$  である。このときの固有周期は約 110～280 秒の範囲である。用いたビーズは DOWEX 50-W4(mesh20-50)で、直径 0.8mm のものを採用した。

実験系は、Fig. 1 のようになっている。 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  を吸着させたビーズを BZ 溶液の中に沈めて適切な距離に保ち、振動の様子をビデオ・レコーダで録画した。得られた映像は、一定時間 (6.5 秒) ごとにサンプリングし、時系列データを作成した。そこから 2 振動子間の位相差  $\Delta \theta$  が定義できる。ある時点から後には位相差が一定値をとるようになり、これを引き込みと定義した。なお、引き込みが無い場合、位相差は増大し続ける。

確率同期現象の実験の場合、引き込みに対するノイズの影響を調べるという目的で、結合させている BZ 振動子の片方にのみノイズ光を照射した。ここで用いたノイズは、コンピュータの BASIC プログラムで発生させた乱数をもとにした 10 秒ごとに切り替わる矩形波である。そのパワースペクトルは BZ 振動子の振動数領域 (0.01Hz 以下) では一定で、波高分布は一様である。ノイズ光の強度  $I$  は、 $I = I_n \xi(t)$  で与えられ、ここで  $I_n$  はノイズ強度、 $\xi(t)$  は 0～1 の一様乱数で、10 秒間隔で切り換わる。

## 2. 2 実験結果

### 2. 2. 1 引き込み現象

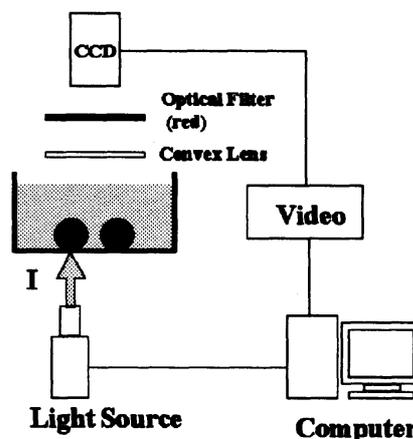


Fig. 1. 実験装置

BZ 振動子間の距離を変えて引き込みの様子を観測し、1:1の引き込み現象の相図を得た (Fig. 2)。縦軸は振動子の中心間距離  $d$ 、横軸は自然振動数比  $\log(f_1/f_2)$  である。 $f_2$  は常に一定である。引き込みが起こる領域が  $\log(f_1/f_2) = 1$  近傍で広がっていることからわかるように、両振動子の自然振動数比が小さいと、より弱い結合で引き込みが起きることがわかる。また、同じ振動数比でも  $d$  が小さいほど引き込みが起きやすいことがわかる。距離  $d$  が大きくなると、到達する拡散物質の濃度が小さくなり、結合は弱くなる。

次に、振動子の表面間距離を一定に保って (0.2mm) 結合させたときの振動数比  $\log(f_1'/f_2')$  と自然振動数比  $\log(f_1/f_2)$  の関係を調べた (Fig. 3(a))。フラットな部分が引き込んでいる領域である。これにより、その領域から  $f_1/f_2$  が外れると、傾き 1 の直線 (相関が無い状態) へと漸近していくことがわかる。引き込み現象のこの挙動は、よく知られており、理論的にも理解されている。なお、実線は理論的に予測される曲線である。

## 2. 2. 2 確率同期現象

次に、結合させている 2 つの BZ 振動子の片方に対してノイズを印加し、それに伴う引き込み曲線の変化を調べた (Fig. 3)。ノイズ強度の上昇に伴って、まず引き込み領域の増加がみられ (Fig. 3(b),(c))、その後、引き込み領域の減少が起こった (Fig. 3(d))。これらの結果から、引き込み領域の広さを entrainment width (E.W.) と定義し、そのノイズ強度依存性を示したのが

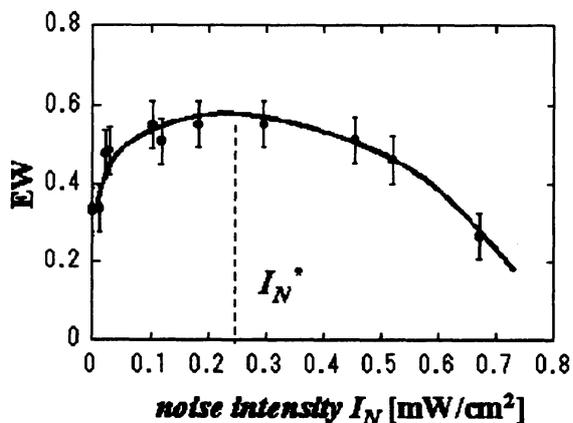


Fig. 4. EW のノイズ強度  $I_N$  依存性

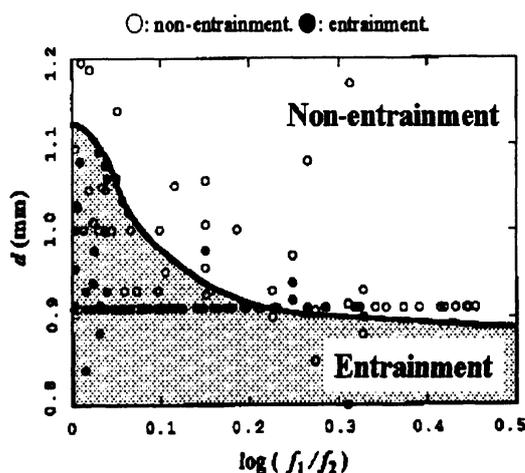


Fig. 2. 引き込みの相図 ( $I_N = 0 \text{ mW/cm}^2$ )

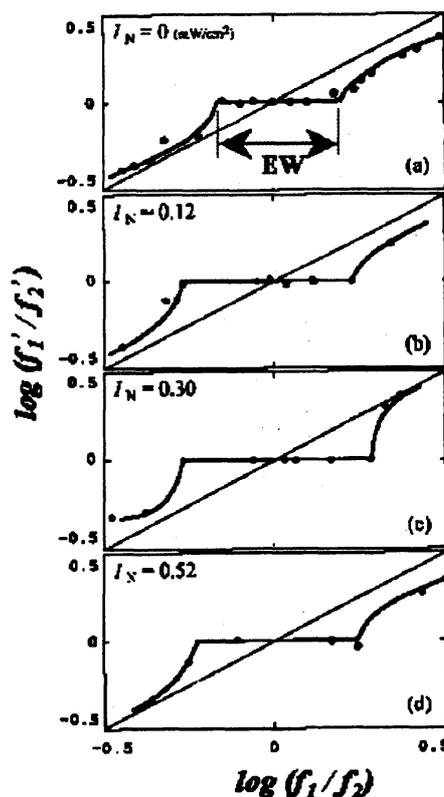


Fig. 3. 引き込み曲線

- (a)  $I_N = 0 \text{ mW/cm}^2$ , (b)  $I_N = 0.12$ , (c)  $I_N = 0.30$ ,  
(d)  $I_N = 0.52$ .

Fig. 4である。E.W.はノイズ強度を上げていくと増加し、ピークを示した後、減少している。すなわち、E.W.を最大にする適度なノイズ強度  $I_N^*$  の存在し、確率同期現象が起きていることが明らかとなった。

### 3. 5 × 5 格子振動子系

#### 3. 1 実験

BZ 溶液は、硫酸 ( $H_2SO_4$ )、臭素酸カリウム ( $KBrO_3$ )、臭化カリウム ( $KBr$ )、マロン酸 ( $CH_2(COOH)_2$ )、ルテニウムビピリジル錯体 ( $Ru(bpy)_3^{2+}$ ) (ビーズに吸着) からなり、濃度はそれぞれ 833mM、28mM、60mM、110mM、 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$  である。このときのビーズの固有周期の分布はガウス分布 (平均  $T_0 = 213 \text{ s}$ 、標準偏差  $\sigma = 0.04125 \times T_0$ ) となっている。用いたビーズは直径  $D = 0.9 \pm 0.05 \text{ mm}$  のものを採用した。

実験系は、2 振動子系の実験に用いたものと基本的に同じである。ここでは、 $Ru(bpy)_3^{2+}$  を吸着させたビーズを BZ 溶液の中に沈めて一定の距離  $d$  に保ち 5 × 5 の格子状に並べたものを使用した (Fig. 5)。その同期の程度を定量的に調べるために、次のような同期率  $R$  を定義した。

$$R = \frac{1}{N} \sum_{i,j} F_{i,j} \quad (1)$$

ここで、 $i, j$  は 2 つの最近接振動子の組み合わせを表し、 $N$  はその組み合わせの総数である。もし、隣接振動子  $i, j$  間の位相差のリターンマップが引き込みを示していれば  $F_{i,j} = 1$  (Fig. 6(a) (b))、引き込みを示していないならば  $F_{i,j} = 0$  (Fig. 6(c)) とする。その組み合わせ数 (1) で、同期率を定量的に示す。

本実験では、格子状に並べた BZ 振動子系の全体に、空間的に一様なノイズ光を照射した。ここで用いたノイズは、コンピュータの C プログラムで発生させた乱数をもとにした 1 秒ごとに切り替わる矩形波である。そのパワースペクトルは BZ 振動子の振動数領域 (0.01Hz 以下) ではホワイトで、波高分布は一様である。ノイズ光の強度  $I$  は下の式により設定され、 $I_N$  はノイズ強度、 $\xi(t)$  は 0~1 の一様乱数で、1 秒間隔で切り換わる。

$$I = I_N \xi(t) \quad (2)$$

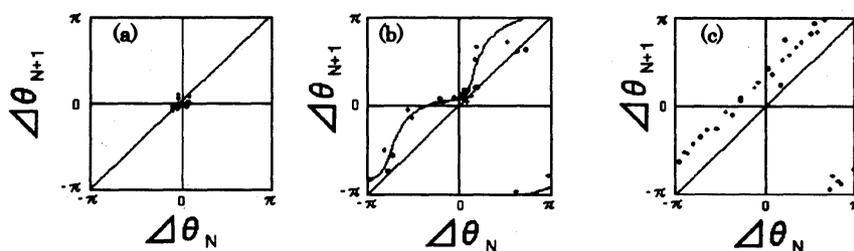


Fig. 6. 最近接振動子間位相差のリターンマップ

(a) 完全引き込み, (b) 部分引き込み, (c) 引き込みなし

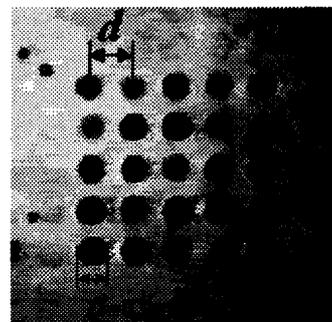


Fig. 5. 2次元格子振動子系

### 3. 2 実験結果

#### 3. 2. 1 引き込み実験

ここでは、BZ 振動子間距離を変えて引き込みの様子を観測した (Fig. 7)。横軸はビーズの最近接間距離  $d-D$ 、縦軸は同期率  $R$  である。ビーズが接しているとき ( $d-D=0$  のとき)、 $R=1$  となり、 $d$  が増すにつれて  $R$  は指数関数的に減少していく。これは拡散を通じた振動子間の結合が、 $d$  が大きいほど小さくなるためである。

#### 3. 2. 2 確率同期現象

$5 \times 5$  の格子状 BZ 振動子の全体に対して空間的に一様なノイズを印加し、それに伴う同期率の変化を調べた (Fig. 8)。同期率  $R$  は、ノイズ強度を上げていくと増加し、ピークを示した後、減少している。これにより、同期率を最大とする適度なノイズ強度の存在が観測された。これにより同期率を最大にする最適ノイズ強度があることが分り、確率同期現象が存在することが分る。

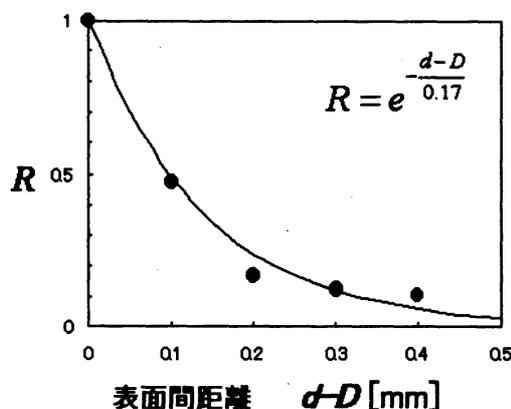


Fig. 7 同期率  $R$  の距離  $d$  依存性

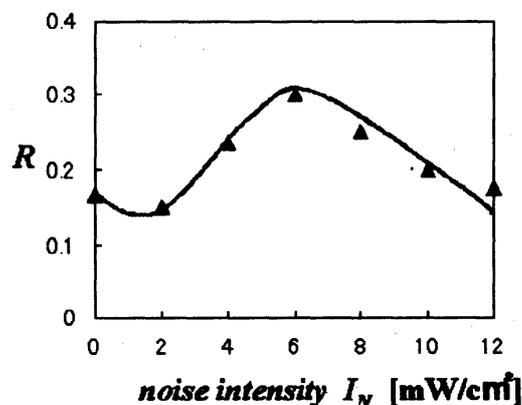


Fig. 8 同期率  $R$  のノイズ強度  $I_N$  依存性

## 4. 数値シミュレーション

### 4. 1 5変数光感受性GTFモデル

モデル方程式は、縮約されたGTFモデルに光の効果を加えた5変数の微分方程式である[17],[18]。本来、BZ反応は非常に複雑な反応過程であり、そのままでは、その本質を研究するのは困難である。そのため、光反応過程を含むモデルは次9つの反応過程に縮約される。このうち、(P1) ~ (P3) は、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  の励起種である  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+*}$  が含まれており、光による反応過程を表している。

- (1)  $X+Y+H \rightarrow 2P$
- (2)  $Y+A+2H \rightarrow X$
- (3)  $2X \rightarrow P$
- (4)  $X+A+H \leftrightarrow 2B$
- (5)  $G+B+H \leftrightarrow Z+X$
- (6)  $Z+M \rightarrow 2G+Y-Z$
- (P1)  $G+I \leftrightarrow G^*$
- (P2)  $G^*+X+H \rightarrow B+Z$
- (P3)  $G^*+A+2H \rightarrow Z+B$

ここで、 $X=HBrO_2$ ,  $Y=Br^-$ ,  $Z=Ru(bpy)_3^{3+}$ ,  $B=BrO_2^*$ ,  $G=Ru(bpy)_3^{2+}$ ,  $G^*=Ru(bpy)_3^{2+*}$ ,  $M=CH_2(COOH)_2$ ,  $R=Z+G+G^*$ ,  $A=BrO_3^-$ ,  $P=HOBr$  であり、 $I$  は光強度を表す。各反応速度定数は  $k_1=2 \times 10^6 \text{ mol}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_2=2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_3=3 \times 10^3 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_4=33 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_5=4.2 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_6=1.2 \times 10^4 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{-5}=1.4 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_6=0.046 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{p1}=1 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{p2}=1 \times 10^{10} \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{p3}=2 \times 10^2 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$ ,  $k_{-p1}=2.23 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  である。

#### 4. 2 振動子結合系

2 振動子結合系における確率同期現象を調べるため、拡散結合させた 2 振動子のモデル方程式を立てた。拡散結合は、結合係数を  $\varepsilon$  として一般的に次式のように書ける。

$$\begin{aligned} \frac{dX_i}{dt} &= F_{X_i} + \varepsilon(X_j - X_i) & F_X &= -k_1 HXY + k_2 H^2 AY - k_3 X^2 - k_4 AHX + k_4 B^2 + k_5 HGB - k_5 XZ - k_{p2} HXG^* \\ \frac{dY_i}{dt} &= F_{Y_i} + \varepsilon(Y_j - Y_i) & F_Y &= -k_1 HXY - k_2 H^2 AY + k_6 MZ \\ \frac{dZ_i}{dt} &= F_{Z_i} & F_Z &= k_5 HGB - k_5 XZ - 2k_6 MZ + k_{p2} HXG^* + k_{p3} H^2 AG^* \\ \frac{dG_i^*}{dt} &= F_{G_i^*} & F_{G^*} &= k_{p1} IG - k_{p2} HXG^* - k_{p3} H^2 AG^* - k_{-p1} G^* \\ \frac{dB_i}{dt} &= F_{B_i} + \varepsilon(B_j - B_i) & F_B &= 2k_4 AHX - 2k_4 B^2 - k_5 HGB + k_5 XZ + k_{p2} HXG^* + k_{p3} H^2 AG^* \\ & & G_{total} &= Z + G + G^* \end{aligned}$$

ここで、 $(i, j)$  は(1,2)あるいは(2,1)であり、 $\varepsilon$  は結合強度である。Z、 $G^*$  は触媒に関する濃度を表している。この場合触媒はビーズに吸着してあり振動子間の移動はないので、X、Y、B のみの結合にしている。

モデルでは、実験と同じ条件とするように触媒の総濃度である  $G_{total}$  の値を変え、2 振動子の振動数がそれぞれ異なるようにしている。その上で、結合させている 2 つの BZ 振動子の片方にノイズ光を印加し、引き込み曲線の変化を調べた (Fig. 9)。その結果、ノイズ強度を増すとともに、引き込み領域 (E.W.) が広がるのが観測された (Fig. 9(b))。さらに増加すると、引き込み領域の減少が起こった (Fig. 9(c))。これらの結果から、E.W. のノイズ強度依存性を示したのが Fig. 10 である。このように本モデルにおいても、E.W. を最大とする適度なノイズ強度があり、実験結果と同様な結果が得られた。

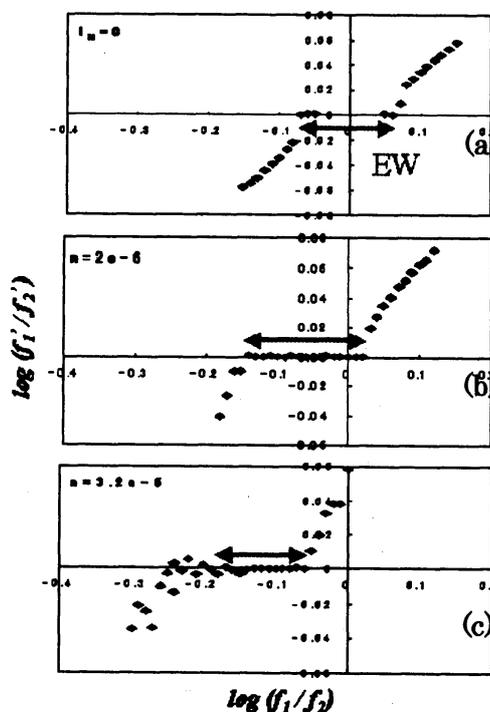


Fig. 9. 引き込み曲線

$\varepsilon = 0.01$ ,  $X_0=0M$ ,  $Y_0=1 \times 10^{-4}M$ ,  $Z_0=0M$ ,  
 $G_0=0M$ ,  $B_0=0M$ ,  $H=0.37M$ ,  $A=0.15M$ ,  
 $M=0.2M$ ,  $V=0.05M$ ,  $G_{total}=0.01 \sim 0.023M$ .  
 (a)  $I_N=0$ , (b)  $I_N=2 \times 10^{-6}$ , (c)  $I_N=3.2 \times 10^{-6}$

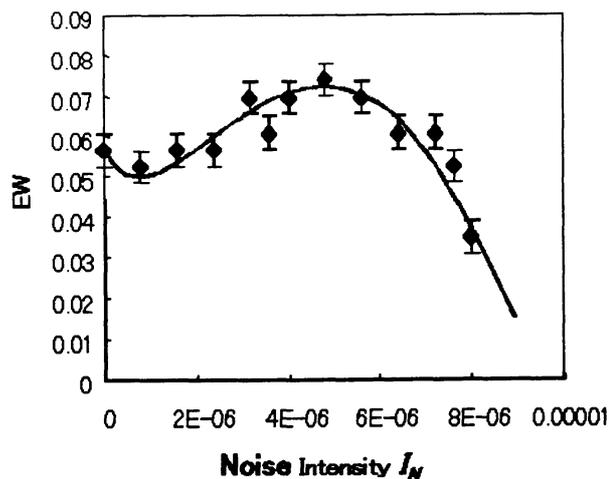


Fig. 10. E.W.のノイズ強度  $I_N$ 依存性

## 5. まとめ

BZ 結合振動子系において、引き込み幅 EW や同期率 R から、明白な確率同期現象が得られた。また、5変数光感受性 GTF モデルのシミュレーションからその挙動が確かめられた。

## 参考文献

- [1] 蔵本由紀：「パターン形成」(蔵本由紀、川崎恭治、山田道夫、甲斐昌一、篠本滋 著、朝倉書店、1991) 第5章.
- [2] K. Fujii, D. Hayashi, O. Inomoto, S. Kai: Forma 15 (2000) 219
- [3] 甲斐昌一：地球 17 (1995) 283.
- [4] F.モス and K.ピーセンフェルト：日経サイエンス 10 (1995) 126.
- [5] L. Gammaitoni, P. Hanggi, P. Jung and F. Marchesoni: Rev. Mod. Phys. 70 (1998) 223.
- [6] A. Bulsara and G. Schmerla: Phys. Rev. E 47 (1993) 3734.
- [7] J.K. Douglass, L. Wilkens, E. Pantanzelou and F. Moss: Nature 365 (1993) 337.
- [8] J. E. Levin and J.P. Miller: Nature 380 (1996) 165.
- [9] B. J. Gluckman et al.: Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 4098.
- [10] T. Mori and S. Kai: Phys. Rev. Lett. 88 (2002) 218101
- [11] S.M. Bezrukov and I. Vodyanoy: Nature 378 (1995) 362.
- [12] A. N. Zaikin and A. M. Zhabotinsky: Nature 225 (1970) 535.
- [13] A. M. Zhabotinsky and A. N. Zaikin: J. Theor. Biol. 40 (1973) 45.
- [14] A.T. Winfree: The Geometry of Biological Time (Springer-Verlag, Berlin 1980).
- [15] R. J. Field, M. Burger (Eds.): Oscillations and Traveling Wave in chemical systems (John Wiley and Sons, 1985).
- [16] 三池秀敏、森義仁、山口智彦：「非平衡系の科学Ⅲ-反応・拡散系のダイナミクス-」(講談社、1997)

- 第5章1節. S. Kadar, T. Amemiya, and K. Showalter: *J. Phys. Chem. A* 101 (1997) 8200.
- [17] T. Turányi, L. Györgyi, R. J. Field: *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 1931
- [18] I. Hanazaki, Y. Mori, T. Sekiguchi, G. Rábai: *Physica D* 84 (1995) 228