

# 化学反応系における非線形振動

Nonlinear Oscillations in Chemical Reaction Systems

岩 元 和 敏\*・妹 尾 学\*

Kazutoshi IWAMOTO and Manabu SENŌ

非線形振動現象は化学反応系でも、近年、数多く見つけだされており、その研究報告の数は膨大なものとなりつつある。われわれが、ここ数年研究してきたカオス振動を示すモデル系、および、均一状態から不均一状態に自発的に移っていく系について解説する。

## 1. はじめに

非線形振動現象は多くの分野において観察されている。このような系を詳しく調べると、正のフィードバックと呼ばれる機構が含まれている。化学反応系においても非線形振動現象が見いだされ、ここでも正のフィードバックとなる反応が含まれていることが、これまでの研究で明らかにされてきた。

生体系は化学反応が複雑に組み合わせられた系である。生命活動と呼ばれる生体系の示す挙動は化学反応によって具現化されているものが少なくない。そこで、生体系が示す挙動を理解するためには、まず個々の反応について知見を得ることが必要である。現在、多くの研究者がこれらの研究に従事している。しかし、すべての反応について詳細を知る必要があるだろうか。いくつかの反応の組み合わせからなる部分反応系の挙動について知識の蓄積が行われれば、これらの部分反応系の複合により、さらに複雑な挙動について考察を展開することが容易となる。現時点では、これらの知識の蓄積は不十分である。

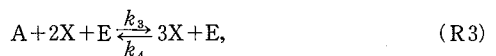
われわれは、多重定常状態を持つモデル反応系をもとに、非線形振動するモデル系が容易に組み立てられることを示し、さらに種々の系への応用についてモデル系を用いて検討してきた。多重定常状態はいろいろと考えを発展させる上で便利である。多重定常状態を示す化学反応系は実験的にもいくつか見いだされているし、また、モデル系を組み立てるのも容易である。現在では、多重定常状態を示す反応系への興味は終わっており、もっと高次の挙動の研究へと進んでいる。同様に非線形振動を示す系のメカニズムも大体理解されている。しかし、カオス振動については、モデル系を随意に組み立てられるほどには理解は進んでいず、まだ完全に研究しつくしたとは言えない。

この解説では、モデル系を用いて非線形振動系の簡単

な説明を行い、次にカオス振動系について述べる。さらに二つの平行に進行する反応列の挙動について考察する。ここで想定しているのは細胞内反応である。細胞内では、多くの反応が平行して進行している。このような反応が強く相互作用したときの挙動について調べたものである。モデル系を用いて研究した結果と、発生における卵分割における非対称分裂との類似性について検討した。一つの受精卵が数回の分裂を経ることにより、個々の細胞には特徴が現れる。発生初期において個々の細胞を特徴づけているのは細胞内で進行している反応の違いであろう。一つの細胞が二つに分裂することにより、それぞれの細胞内反応の速度に差が生じるようになるのは不思議である。4節では、この現象を反応速度の問題として解いてみよう。細胞は、生き物ということを忘れれば、多くの反応が起こっている反応容器である。この反応容器が半分は膜で仕切られることにより、それぞれの反応容器内で起こっている反応に差が生じることが可能であることをモデル系を使って示す。

## 2. 非線形振動モデル<sup>1)</sup>

非線形振動を示す化学反応系のモデルを次に示す。



これらの反応系において化学種 A, B, C の濃度は一定とする。この反応系では、反応中間体 E, X の濃度が時間の経過とともに変化する。その変化の速度は微分方程式(1), (2)で表される。

$$dE/dt = k_1P - k_2EX, \quad (1)$$

\*東京大学生産技術研究所 第4部

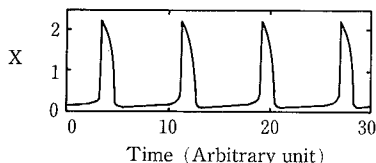


図1 方程式(1), (2)の数値解  
 $A=1.332, B=5.02, C=5.35, P=1.5, k_1=0.1, k_2=0.476, k_3=100.0, k_4=48.64, k_5=10.0, k_6=1.0.$

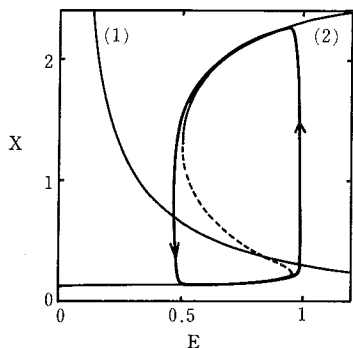


図2 図1の解のE-X平面上表示

$$dX/dt = k_3 A E X^2 - k_4 E X^3 - k_5 B X + k_6 C. \quad (2)$$

これらの方程式はパーソナル・コンピュータで容易に解くことができる。図1に反応中間体Xの時間変化を示した。この変化は図2のようにX-E平面上では1つの閉曲線となる。微分方程式の解は初期値によらずこの閉曲線に落ち着く。すなわち振動状態は周期解になっている。この周期解は(安定)リミット・サイクルと呼ばれている。

図2の曲線(1), (2)はそれぞれ方程式(1), (2)で  $dE/dt = dX/dt = 0$  とおくことにより定まる曲線である。曲線(2)はヒステリシス曲線となり、スイッチの機能を持つ。これまで非線形振動する反応系が数多く見いだされてきた。これらでメカニズムが明らかにされたものを調べると、いずれも多重定常状態を示すような部分反応系が含まれている。反応モデルの研究からは異なるタイプのメカニズムも可能である。単純に振動するだけの系については、すでに多くの報告がある現在<sup>2)</sup>、この節では、反応系における非線形振動がいかように説明されているかに触れるに留めよう。そして、われわれが研究を行ってきたカオス反応モデル系について説明する。

### 3. カオス振動モデル<sup>3)</sup>

非線形振動する反応の実験を十分注意深く行くと、大きい振幅と小さい振幅の振動が組み合わさった複合振動やカオス振動が観察される場合がある。図3はマロン酸を臭素酸カリウムで酸化するとき観察される振動を、触媒として加えられた金属イオンの酸化-還元電位変化として白金電極で検出したものである。反応容器には原料

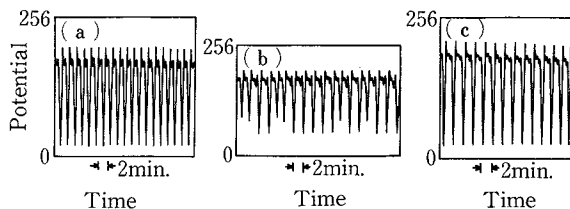


図3 マロン酸-臭素酸カリウム系の振動。(b)はカオス振動<sup>4)</sup>

のマロン酸と臭素酸カリウムの水溶液が別々にポンプで供給され、反応容器内で混合されて反応が起こる。供給速度により振動のようすは変化する。図3の(a), (b), (c)は少しずつ供給速度を変えた結果である。(b)がカオス振動である。2節で示したモデル系はこのような振動は示さない。そこで、次のように直した。



この系は反応中間体E, X, Zを含む。すなわち3変数系であり、微分方程式は次のようになる。

$$\frac{dE}{dt} = k_1 P Z - k_2 E X, \quad (3)$$

$$\frac{dX}{dt} = k_3 A E X^2 - k_4 E X^3 - k_5 B X + k_6 C, \quad (4)$$

$$\frac{dZ}{dt} = k_7 Q - k_8 X Z. \quad (5)$$

この方程式を解くと、実験で観察されると同様な振動が再現された(図4, 5)。さらにパラメーターPを変えて振動のようすの変化を調べた。一周期の振動における大きな振幅の数をL, 小さい振幅の数をSとし、縦軸に  $f = L/(S+L)$ , 横軸にPを示したものが図6である。Pの比較的広い範囲でfが1/2となる。そのほかに、1/3, 2/3, 1/4, 3/4などが比較的是っきりと認めることができる。図4(a)はf=1/5の例である。一方、(b)のカオス振動では、振幅の大小の判定が不可能なピークがあり、fの計算は行えない。したがって図6にはカオス振動は示されていない。fは既約分数であり、分母が大きくなるにつれて、対応するPの範囲は狭くなる。注目すべきことは、Pが大きくなるにつれてfが階段状に大きくなることである。このような階段は『悪魔の階段』<sup>5)</sup>と呼ばれるものとよく似ている。おそらく『悪魔の階段』になってい

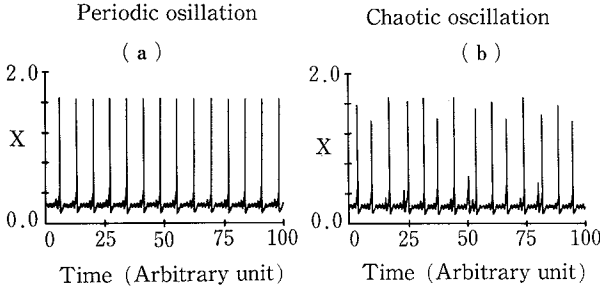


図4 方程式(3), (4), (5)の数値解  
 $A=1.0, B=5.0, C=5.3, Q=1.0, k_1=1.0, k_2=5.0, k_3=100.0, k_4=50.0, k_5=10.0, k_6=1.0, k_7=0.1, k_8=0.4$ . (a) $P=1.13$ , (b) $P=1.14$ .

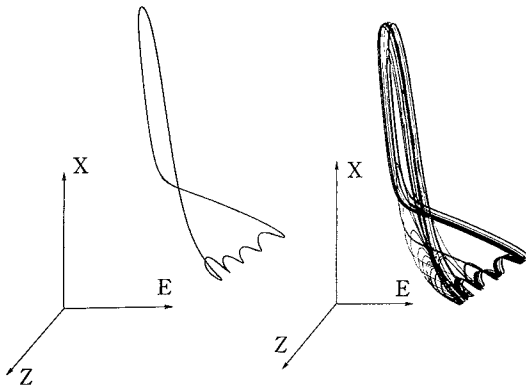


図5 図4の解のE-X-Z空間上表示

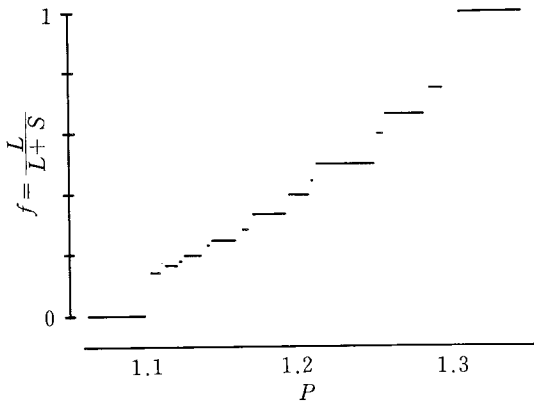


図6  $f$ と $P$ の関係

るだろう。もしそうであれば階段の間には $P$ の狭い範囲で存在する状態が無数に存在するはずである。図6の結果を得るにあたって $P$ の値を0.01キザミで変化させて調べた。おそらく $P$ を連続的に変化させることができれば、さらにこまかな構造が現れると考えられる。このとき $f$ の分母は非常に大きくなり、これに対応する振動では周期が非常に大きくなる。

Maselkoらは図3と同様な実験系について $f$ の値と反

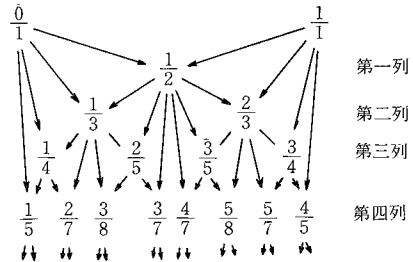


図7 Farey tree (第4列まで示した)

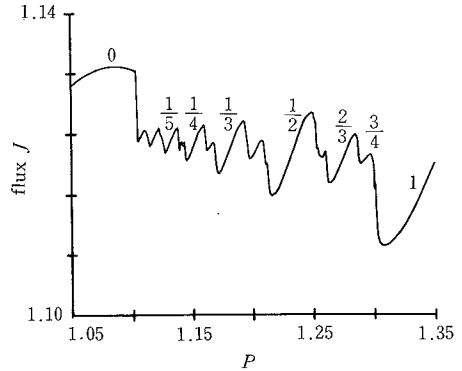


図8 反応の平均フラックス $J$ と $P$ の関係  
 $J$ が増加する $P$ の範囲では図6で $f$ が一定、 $J$ が減少する $P$ の範囲では $f$ が増加している(図中の分数は主な $f$ を示した)

応容器への原料の供給速度との関係を調べ、図6と同様の結果を報告している<sup>6)</sup>。さらに彼らは、 $f$ とFarey数列との関係に注目した。Farey和は $p_1/q_1 \oplus p_2/q_2 = (p_1 + p_2)/(q_1 + q_2)$ と定義され、0と1についてFarey和をとると第1列の数値が決まる。

0, 1/2, 1

つづいて第2列の数値として

0, 1/3, 2/3, 1

が決まる。同様にして近接分数間のFarey和を求めることにより第 $n$ 列の数値が求まる(図7)。 $n$ が大きくなるにつれ、分母は大きくなる。興味深いことは、 $n$ を適当にとると、第1列から第 $n$ 列までに現れた分数が $f$ の値として現れていること、 $P$ が大きくなると $f$ が大きくなること、 $f$ の分母が小さいほど $P$ の広い範囲で存在することなどである。

振動状態を $f$ を用いてまとめることができたが、なぜ階段状の構造が生じるのだろうか。類似の結果を与える系を探してみると、常磁性体の帯磁率( $q$ )と外部磁場の強さ( $H$ )の間に同様な関係が成り立つことがわかった。帯磁率と外部磁場との関係はイジングモデルで説明が出来る<sup>7)</sup>。すなわち、スピン同志の相互作用エネルギーとスピンと外部磁場との間のエネルギーの和が極小にな

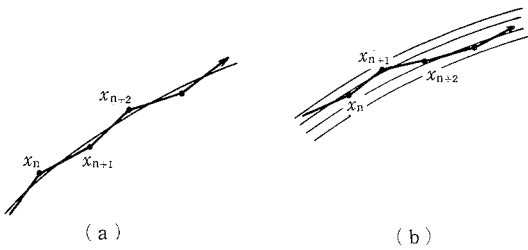


図9 離散系  $x_n = F(x_{n-1})$  の挙動(細い線は軌道, 太い折れ線は離散系の挙動を示す)

る条件から、これから階段状構造が証明されている。振動している系についてもエネルギーのように明確な量を用いて、階段状構造を説明できないのだろうか。一つの試みとして各振動状態における反応フラックスの計算を行ってみた。十分長い時間についてフラックスを積分し、積分時間で割り算することにより平均の反応のフラックスを求めた。図8に示したのは、 $P$ の値を0.01キザミで変化させながら各 $P$ の値における平均フラックス $J$ を示したものである。興味深いことは、図4で $f$ が一定となる $P$ の領域(たとえば $f=1/2$ に対する $1.215 < P < 1.248$ )では $J$ は単調に増加し、隣り合った階段間では $J$ は減少していることである。増加から減少に転じる点は正確( $P$ のキザミが0.01とした範囲で)に $f$ が一定の領域が終わる点であり、減少から増加へ転じる点は、 $f$ が一定の領域が始まる点である。このような興味ある点はあるが、これが意味するところは、現在、まだ不明である。

図6が『悪魔の階段』になっていると仮定しよう。階段と階段の間を拡大すると、また階段構造が現れる。この関係は限りなく続く。すると $f$ の分母はだんだん大きくなる。すなわち一周期の振動がより多くの大小の振幅を持つ振動から形成されるようになる。周期解を軌道と呼び、 $E-X-Z$ 空間に図示してみると、軌道はある広がり空間を形成する(図5参照)。 $f$ の分母が非常に大きくなると軌道はこの空間内を密に覆うこととなる。ここで注意が必要なのは、方程式(3)~(5)を解くにあたって、微分方程式を差分方程式に書き直して数値計算していることである。図9(a)のように軌道が1つしか存在しなければ $x_n = F(x_{n-1})$ で決定される $x_n$ は軌道から離れていくことはない。一方、(b)のように軌道が密に存在すると $x_n$ が近隣の軌道上の点へ移ることもありえる。このとき、振動は不規則となり、カオス振動となる。それゆえ、微分方程式を解くにあたっての差分のキザミ値はカオス振動へ影響すると考えられる<sup>9)</sup>。しかし、ここで調べた系ではほとんど影響が無い。とくに、カオス振動が現れる $P$ の領域に対する影響は認められない。これは、カオス振動が現れるような $P$ の領域では急速に振動の周期が長くなり、軌道が形成する空間内での軌道の密度も急

激に増大するためであろう。カオス振動を示すことと、振動が大小の振幅を持つ場合のように二つのタイプの振動からなる複合振動を持ち、かつ、二つの振動の現れ方が図6のような階段構造を持つことは切り離せない現象のようである。

4. 非対称細胞分割のモデル<sup>9)</sup>

つぎの微分方程式を考えよう。これらに対する化学反応式は後で考える。

$$\frac{dE}{dt} = \gamma(P - EX - EY), \tag{6}$$

$$\frac{dX}{dt} = \alpha(-a_1X^3 + a_2X^2 - a_3X + y + E), \tag{7}$$

$$\frac{dY}{dt} = \beta(-b_1Y^3 + b_2Y^2 - b_3Y + x + E), \tag{8}$$

$$\frac{dx}{dt} = \nu(qX - xY), \tag{9}$$

$$\frac{dy}{dt} = \eta(sY - yX). \tag{10}$$

反応中間体は $E, X, Y, x, y$ であり、時間変化もそれぞれについて考える。まず、これらの方程式の定常状態とその安定性を判定しよう。定常状態を求めるために上の方程式に $dX/dt = dY/dt = dE/dt = dx/dt = dy/dt = 0$ を代入し、得られた5元連立方程式を解く。この方程式は、正の根として $X=Y$ となる一組しか持たない。このようにして決定された定常状態について、線形展開を行い安定性を判定した。 $P$ 以外のパラメーター値は一定とし、 $P$ の値を変えたときの定常状態を図10に示した。実線部分は安定定常状態、点線は不安定定常状態を示し、このとき振動する。図11に $P$ の値を変えたときの微分方程式の解を示した。計算は同じ初期値について行った。

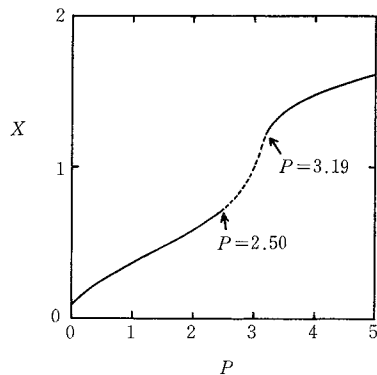


図10 方程式(6)~(10)の定常状態における $X$ の値と定常状態の安定性  
 $a_1 = b_1 = 3.0, a_2 = b_2 = 9.0, a_3 = b_3 = 8.0,$   
 $\alpha = \beta = 2.0, \gamma = 0.5, \nu = \eta = 10.0.$

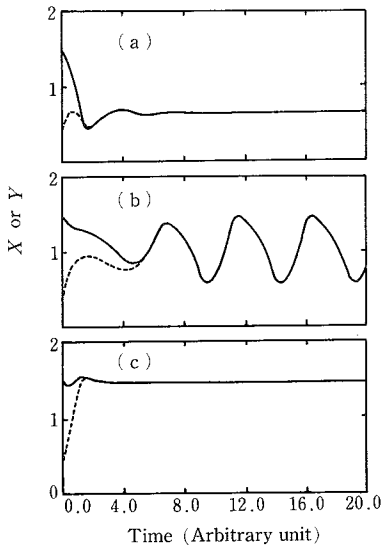


図11 方程式(6)~(10)の数値解  
(a)  $P=2.2$ , (b)  $P=3.0$ , (c)  $P=4.5$ .

以上の解析では、2節で述べた非線形振動を示す系に比べて変数が増え複雑になっただけであり、なんら興味を引くものではない。そこでこれらの反応が一つの反応容器の中で起こっている場合について考えよう。この反応容器は、ある時刻  $t$  に膜により部分反応容器 I, II に分割される仕掛けを持っているとする。膜は化合物を選択的に透過する機能を持つ。ここでは  $x$  と  $y$  が透過できるとしよう。透過速度は膜の両側の濃度差に比例すると仮定し、比例定数を  $h_x, h_y$  とすると、時刻  $t$  以降は微分方程式が次のようになる。

$$\frac{dE_I}{dt} = \gamma(P - E_I X_I - E_I Y_I), \quad (11)$$

$$\frac{dX_I}{dt} = \alpha(-a_1 X_I^3 + a_2 X_I^2 - a_3 X_I + y_I + E_I), \quad (12)$$

$$\frac{dY_I}{dt} = \beta(-b_1 Y_I^3 + b_2 Y_I^2 - b_3 Y_I + x_I + E_I), \quad (13)$$

$$\frac{dx_I}{dt} = v(qX_I - x_I Y_I) - h_x(x_I - x_{II}), \quad (14)$$

$$\frac{dy_I}{dt} = \eta(sY_I - y_I X_I) - h_y(y_I - y_{II}), \quad (15)$$

$$\frac{dE_{II}}{dt} = \gamma(P - E_{II} X_{II} - E_{II} Y_{II}), \quad (16)$$

$$\frac{dX_{II}}{dt} = \alpha(-a_1 X_{II}^3 + a_2 X_{II}^2 - a_3 X_{II} + y_{II} + E_{II}), \quad (17)$$

$$\frac{dY_{II}}{dt} = \beta(-b_1 Y_{II}^3 + b_2 Y_{II}^2 - b_3 Y_{II} + x_{II} + E_{II}), \quad (18)$$

$$\frac{dx_{II}}{dt} = v(qX_{II} - x_{II} Y_{II}) - h_x(x_{II} - x_I), \quad (19)$$

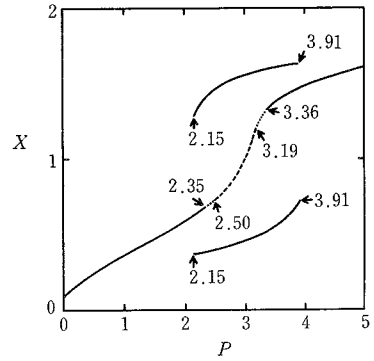


図12 方程式(11)~(20)の定常状態とその安定性  
 $h_x = h_y = 50.0$ .

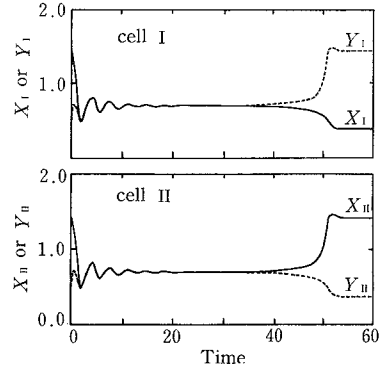


図13 方程式(11)~(20)の数値解

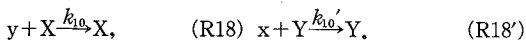
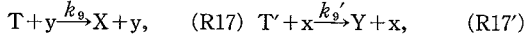
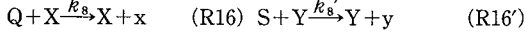
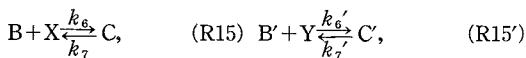
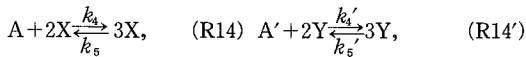
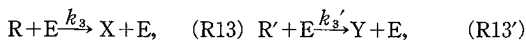
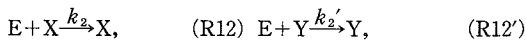
$$\frac{dy_{II}}{dt} = \eta(sY_{II} - y_{II} X_{II}) - h_y(y_{II} - y_I), \quad (20)$$

これらの方程式について定常状態を求め、それらの安定性を判定した結果を図12に示した。

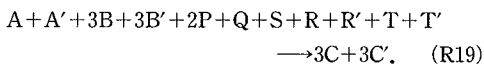
$P=2.4, t=30$  とし、微分方程式を解いた結果を図13に示した。計算の初期値として  $X$  と  $Y$  が等しくない場合を選んだために計算の初期においては減衰する振動が現れているが、やがて安定定常状態へ落ち込む。このとき、部分反応容器 I, II で  $X, Y$  の値は等しく均一定常状態が実現されている。  $0 < t < 30$  では  $h_x = h_y = 0.0$ ,  $t > 30$  では  $h_x = h_y = 50.0$  で解くようにプログラムしておく、図に示すように  $t > 30$  で  $X$  と  $Y$  の値が異なる定常状態、すなわち不均一定常状態へと移行する。部分反応系 I, II で比較してみると、 $X$  と  $Y$  の大小関係が逆転している。なお計算にあたって次のことを考慮した。すなわち計算上は不安定定常状態も実現可能である。しかし、自然の系では微小なゆらぎのために不安定状態は実現されない。そこで  $t=30$  で  $X$  および  $Y$  の値が 1% の変動を受けると考えた。この変動項がないと  $t > 30$  においても時刻  $t$  以前の  $X, Y$  の値が継続する、すなわち、不安定定常状態が継続した。

時刻30以降の挙動は $P$ の値により大きく変化する。すなわち $2.35 < P < 2.50$ ,  $3.19 < P < 3.36$ では膜が無いときは均一定常状態が安定であるが、時刻30での膜による分割により非対称定常状態への移行が起こる(図13)。すなわち、自発的に化学種 $X$ ,  $Y$ の非対称分布が生じる。 $2.50 < P < 3.19$ では、膜が無いとき $X$ と $Y$ は振動しているが、時刻30で非対称定常状態への遷移が起こる。 $2.15 < P < 2.35$ ,  $3.36 < P < 3.91$ では均一定常状態は安定であり、時刻30以降も $X$ と $Y$ は対称に分布している。しかし、より大きな変動が加えられると非対称定常状態への移行が起こる。すなわち閾値を持つ遷移過程である。

以上、非対称定常状態に自発的に分割する系について説明した。さらに考察を進めるために、以下の反応系を考えよう。



全体の反応として



これらの反応の反応速度式を書き下し、次のように各パラメーターを置くと、微分方程式(6)~(10)が導かれる。

$$\begin{aligned} k_5 &= \alpha a_1, \quad k_4 A = \alpha a_2, \quad k_6 B = \alpha a_3, \quad k_7 C = 0.0, \quad k_3 R = \alpha, \\ k_9 T &= \alpha, \quad k_5' = \beta b_1, \quad k_4' A' = \beta b_2, \quad k_6' B' = \beta b_3, \\ k_7' C' &= 0.0, \quad k_3' R' = \beta, \quad k_9' T' = \beta, \quad k_1 = k_2 = k_2' = \gamma, \\ k_8 Q &= \nu q, \quad k_{10} = \eta, \quad k_8' S = \eta s, \quad k_{10}' = \nu. \end{aligned}$$

ここで反応のフラックスを求めよう。反応生成物 $C$ および $C'$ の生成速度を計算すれば、それぞれの反応例(R12)~(R18)と(R12')~(R18')のフラックスが計算できる。すなわち

$$J_C = V(k_6 B X - k_7 C) = \alpha a_3 X,$$

$$J_{C'} = V(k_6' B' Y - k_7' C') = \beta b_3 Y.$$

から個々の反応例のフラックスが計算できる。 $V$ は反応容器の体積である。 $P=2.2$ のときの反応容器内のフラックスを計算してみよう。反応容器の体積を2とすると、それぞれの部分反応容器の体積は1である。均一定常状態では $X=Y=0.64$ であり反応容器内でのフラックスは、それぞれ7.68となり、不均一定常状態では $X=$

1.33 (or 0.37),  $Y=0.37$  (or 1.33) であるから、それぞれのフラックスは10.2となる。すなわち、反応容器の分割により各反応例のフラックスが大きくなることがわかった。ここで反応容器を細胞と置き換えて考えてみよう。細胞の生命活動は細胞内の化学反応等により維持されている。モデル系による研究結果は、同じ細胞内で進行している反応のうちいくつかを、細胞分裂を通して二つの細胞に分担するほうが、高いフラックスが実現できることを示唆している。反応を分担した細胞は、外見上異なる細胞となる。すなわち細胞分化である。

生物は、単一細胞内に生命維持に必要なすべての機能を持つ単細胞生物と機能を分担した多細胞生物に分類できる。明らかに多細胞生物のほうが機能は高度に進化しているが、これは、反応を分担することにより競争力を向上できたためであろう。機能は反応と切り離せないものだからである。生物は長い年月を経て進化してきたと考えられているが、進化は従来種より有利な点を含む種が生き残ることにより達成されてきたと考えられる。同一条件下で反応のフラックスが大きいほうが、生命活動には有利だったと考えてよいだろう。

## 5. お わ り に

われわれがこの数年研究していたことを、紹介させていただく機会を与えていただいたことに感謝する。この解説では学術論文という立場からではなく、かなり自由にわれわれの考えを述べさせていただいた。生命現象と呼ばれている現象の中には、現在、われわれがすでに手にしている手法で説明できるものがかなりあるのではないかと、それらを解明していくことは、将来において生体の持つ機能を応用する上で大いに役だつのではないかと考えている。最後に、研究を行うにあたり議論に参加していただいた大学院学生森田 真君に感謝の意を表する。(1987年7月27日受理)

## 参 考 文 献

- 1) K. Iwamoto and M. Senō: J. Chem. Phys., 70, 5851(1979)
- 2) たとえば, R. J. Field and M. Burger: Oscillations and Travelling Waves in Chemical Systems, Wiley (1985), New York.
- 3) M. Morita, K. Iwamoto, and M. Senō: in preparation
- 4) J.L. Hudson and J.C. Mankin: J. Chem. Phys. 74, 6171(1981)
- 5) 高安秀樹: フラクタル, 朝倉書店 (1986), 第1章
- 6) J. Maselko and H. Swinney: Physica Scripta, T9, 35(1985)
- 7) P. Bak and R. Bruinsma: Phys. Rev. Lett., 49, 249(1982)
- 8) R.M. May: Science, 186, 645(1974)
- 9) K. Iwamoto and M. Senō: to be published