

振動化学反応における光効果 ・カオス

神宮寺 守

非平衡系における化学反応で物質の濃度が周期的あるいは非周期的に変動する現象は、自然環境や生物系でもよく見られることから広く興味もたれている。最近、振動化学反応における時間振動、化学反応波、パターン、そしてカオスなどの非線形現象に対する光効果についての研究が行われている。ここではカオス現象に注目して、これまでに報告されている振動化学反応系の中で、比較的多くの研究がなされているBelousov - Zhabotinsky反応をとりあげ、化学カオスの観測とその反応モデルを紹介し、カオスの制御について最近の我々の研究を含めて述べる。

キーワード：振動化学反応, Belousov - Zhabotinsky反応, 化学カオス, 光効果, カオス制御

1 はじめに

非平衡の化学反応系における振動、化学反応波、パターン、そしてカオスなどの非線形現象は、自然環境中や生物、特に生体システムにもその例が見られることから興味もたれ、多くの研究がなされている¹⁻⁵。我々は非線形ダイナミクスと光との相互作用に興味をもち、これまで光感受性のルテニウム錯体を触媒とするBelousov-Zhabotinsky (BZ)反応について、時間振動に対する光効果⁶および化学反応波の光誘起とパターン形成^{7,8}そして振動化学発光⁸などの研究を行ってきた。また、これらの研究に関連する内容については、それぞれ本誌に総説としてまとめた¹⁰⁻¹²。最近、我々はBZ反応におけるカオスの光制御の実験とシミュレーションについて報告した¹³。

決定論カオスは非線形ダイナミクスの典型的な現象として物理や化学そして生物科学など広い分野で興味もたれてきた。カオス現象は動的な系における3つの基本的な振る舞い(定常状態, 周期変動, カオス)の1つであり、系を特徴づけるのに非常に重要である。そして振動化学反応系における化学カオスの発見と反応モデルによるその特性づけは、カオス研究においてきわめて重要な役割を果たしてきた。ここでは代表的な振動化学反応系で比較的多くの研究がなされているBZ反応における化学カオスについてまとめ、後で光によるカオス制御について述べる。

2 BZ反応におけるカオス

決定論カオスは多くの振動化学反応系で観測されているが、BZ反応におけるカオス現象は化学カオスの最初の例であり、これまで最もよく研究されている。化学カオスは、大きく2つに分類される。1つは、連続流通攪

拌反応器(CSTR)を用いる時系列のカオスであり、もう1つは空間的に展開された時空間カオスである。以下にBZ反応における時系列カオスの観測と反応モデルおよびカオス制御について述べる。

(1) 化学カオスの観測

非平衡における振動化学反応では、初期条件によって定常状態、振動状態あるいはカオス状態が観測される。そして反応物質の濃度や温度あるいは送液速度などの制御パラメータを変化させることでさまざまな応答を示す。CSTRを用いる振動反応では、一般に送液速度の逆数(滞留時間)が分岐パラメータになる。分岐点は定常状態から振動へ、あるいはある一つのタイプの振動から別のタイプの振動への遷移のように動的挙動の定性的変化を表す。そして分岐図(たとえば制御パラメータとしての滞留時間に対する応答)は系全体の挙動を表す。振動化学反応に関する典型的な分岐図は定常状態から振動へ、そして定常状態にもどる道筋を示す。初期条件によっては振動領域でしだいに複雑な振動の系列が起こり、最後にカオスが出現する。カオスは非周期的変動を示すとともに、その特徴として初期条件に著しく依存する。BZ反応においてカオスへの3つの異なる(周期倍分岐,

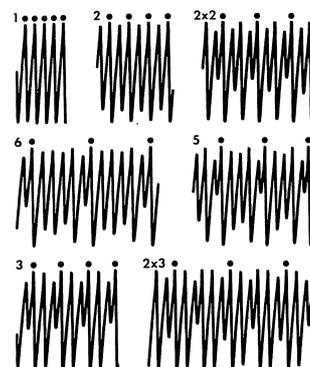


図1 臭素イオン電極電位の周期的変動; 周期は(115 s), 2, 2x2, 6, 5, 3, 2x3。時系列上のドットは一周期を示す。文献14より引用。

周期 - カオス系列, 間欠性) ルートが観測されているが, ここでは周期倍分岐と周期 - カオス系列の例を示し, 間欠性ルートに関しては文献を示すだけにとどめる。

Simoyiら¹⁴⁾はBZ反応においてカオスに至る周期倍分岐ルートを観測した。図1はパラメータとして滞留時間をかえて測定されたBr⁻濃度の周期的変動で, 分岐が起こるごとに前の周期の倍になり, 振動は非周期的(カオス)になる。図2 aはカオスの実験データから3次元空

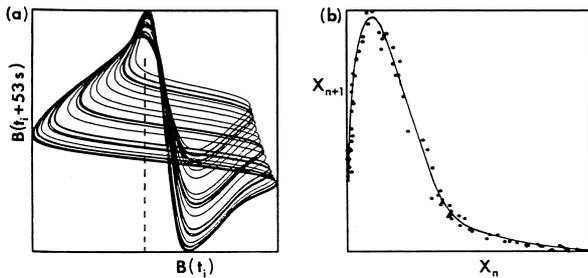


図2 (a)カオス状態の2次元アトラクター: 破線はポアンカレ断面; (b)(a)のデータから作成した1次元写像。文献14より引用。

間で描いたアトラクターを2次元に射影したもので, 図中の破線は、ポアンカレ断面を作成する2次元ポアンカレ面の場所を示す。ポアンカレ断面上の X_k から次の点 X_{k+1} への写像から作成した1次元写像を図2 bに示す。この図で特徴的な単一の山の形をしたグラフが周期倍分岐やカオスのもとになる。実際にグラフを徐々に変形し

てゆくと, カオスアトラクターが周期的アトラクターに変わってゆくことがわかる。

Turnerら¹⁵⁾は分岐パラメータとして滞留時間(t)を変えて周期 - カオス系列を観測した。図3に異なる滞留時間における臭素イオン電極電位の時間変動と, それらの特徴づけるフーリエスペクトルおよび2次元アトラクターがそれぞれ示されている。短い滞留時間($\tau = 0.49$ h)で図3 aに示されるように1周期振動(P1)が観測され, そのアトラクターは予想されるようにリミットサイクルになる。滞留時間を長くしていくと $\tau = 0.90$ hで非周期振動が現われ(図3 b), さらに $\tau = 1.03$ hで2周期振動(P2)が観測される(図3 c)。そして滞留時間が $0.87 < \tau < 2.28$ hの範囲で周期振動と非周期振動が交互に現れる。結果として2つの周期振動 P_k と P_{k+1} の間に, 図3(b)に示したような広いバンドスペクトルで特徴づけられる非周期振動が現れる。非周期振動のアトラクターの解析から, それらは決定論的カオスであることが示された。その断続的に現れるカオスを C_1, C_2, \dots として, 実験で観測された振動 - カオス系列を図4にまとめた。

その他にPomeauら¹⁶⁾はカオスへの可能なルートの1つである間欠性の振動を観測している。また, Hudsonら

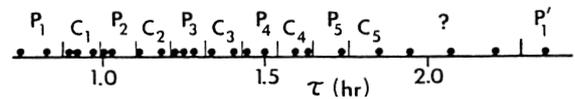


図4 実験で得られた分岐図。実験データを τ で示す。文献15から引用。

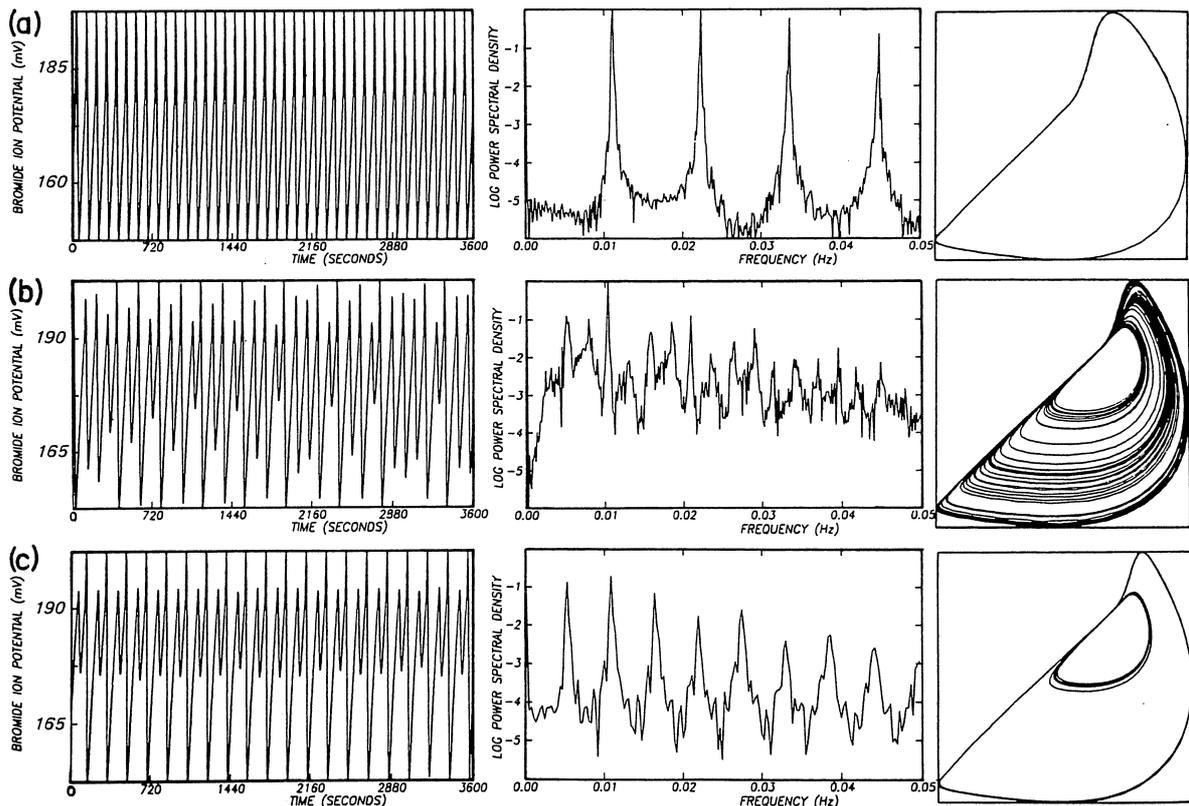


図3 3つの滞留時間(τ)における実験結果:(a)振動P1, $\tau = 0.49$ h;(b)カオスC1, $\tau = 0.90$ h;(c)振動P2, $\tau = 1.03$ h。それぞれの τ に対して, 臭素イオン電極電位($-\log[\text{Br}^-]$ に比例)の時間変動と対応するフーリエスペクトルおよび2次元アトラクターを示す。文献15から引用。

17) は大小の振幅の振動が混ざり合った混合モード系列に現れるカオス現象を観測している。

いずれにしても多年にわたって決定論カオスがBZ反応などの均一化学反応系に存在するかどうか多くの議論があったが、現在ではカオスは純粋に化学過程で発生すると考えられている。

(2) 化学カオスの反応モデル

Noyesらによって提出されたFKNメカニズム¹⁸⁾に基づいたオレゴネイターモデル¹⁹⁾はBZ反応において観測される多くの非線形現象をほぼ正確に説明するが、カオス現象を記述することができなかった。そのためオレゴネイターを改良してカオス現象を説明するさまざまな試みがなされてきた。いくつかの拡張あるいは修正されたオレゴネイターモデルが提出されたが、混合モード振動あるいは間欠性振動パターンをよく再現するが、カオス現象を見いだすことができなかった。GyorgyiとField²⁰⁾はBZ反応でのカオスをモデル化するために、FKNメカニズムに基づいて新しい機構を提案した。このモデルには、重要な別のフィードバックのもとになる臭素イオンの再生成に影響を与える主要な変数として臭化マロン酸が加えられている。

GyorgyiとField(GF)モデルは11-変数のモデルを基本とするが、感度解析や擬定常状態の近似を用いて変数を減らした7-, 4-, そして3-変数のバージョンがある。表1に後で述べるカオスの光制御の実験のシミュレーション

表1 7-変数GFモデル

(R1)	$\text{Br}^- + \text{HBrO}_2 + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{BrMA}$
(R2)	$\text{Br}^- + \text{BrO}_3^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{BrMA} + \text{HBrO}_2$
(R3)	$2\text{HBrO}_2 \rightarrow \text{BrO}_3^- + \text{BrMA} + \text{H}^+$
(R4)	$\text{BrO}_3^- + \text{HBrO}_2 + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{BrO}_2 \cdot + \text{H}_2\text{O}$
(R5)	$2\text{BrO}_2 \cdot + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BrO}_3^- + \text{HBrO}_2 + \text{H}^+$
(R6)	$\text{Ce}^{3+} + \text{BrO}_2 \cdot + \text{H}^+ \rightarrow \text{HBrO}_2 + \text{Ce}^{4+}$
(R7)	$\text{HBrO}_2 + \text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{BrO}_2 \cdot + \text{H}^+$
(R8)	$\text{MA} + \text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{MA} \cdot + \text{Ce}^{3+} + \text{H}^+$
(R9)	$\text{BrMA} + \text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{Br}^-$
(R10)	$\text{MA} \cdot + \text{BrMA} \rightarrow \text{MA} + \text{Br}^-$
(R11)	$2\text{MA} \cdot \rightarrow \text{MA}$

MA=マロン酸, MA·=マロン酸ラジカル,
BrMA=臭化マロン酸

ンで用いられた7-変数GFモデルのメカニズムをあげておく。モデルの変数として用いられた7つの化学種は亜臭素酸, 臭化物, 臭素酸塩, 臭化マロン酸, 臭化マロン酸ラジカル, セリウム(III)とセリウム(IV)である。結果として, GFモデルはBZ反応における化学カオスについての実験と定性的であるがよい一致を示す。

(3) カオス制御

カオス系は実質的に無数の周期振動の貯蔵庫とみなすことができる。カオス制御とはカオスアトラクターに含まれる不安定な周期軌道の安定化して, 取り出すことである。代表的なカオス制御法として, いわゆるOGY(Ott, Grebogi, Yorke)法²¹⁾がよく知られている, その他に繰り返し比例フィードバック(RPF)アルゴリズム²²⁾,

Pyragalによる遅延フィードバック法²³⁾, そして共鳴的カオス制御法²⁴⁾などがある。これらの制御法は化学反応系をはじめ広い分野でのカオス制御に応用されている。

Petrovら²⁵⁾はOGY法よりも実用的なカオス制御のアルゴリズムをBZ反応系に応用し, カオス状態から特定の周期振動を取り出した。それは写像に基づいてカオス系の不安定な周期軌道を安定化, すなわち1次元写像での不安定な固定点を安定化することである。説明のために, 図5に臭素イオン電極の電位振動の振幅をAとして, 3-

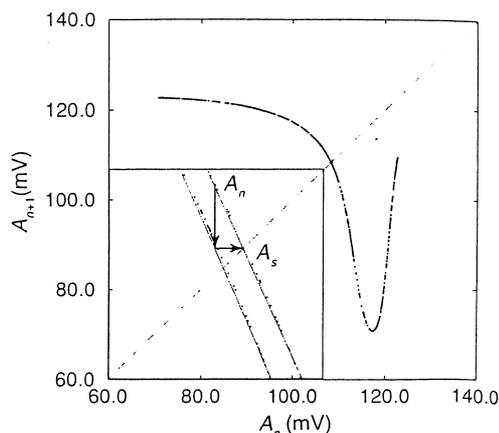


図5 3-変数GFモデルから計算した1次元写像。左下の挿入図は元の写像のA_sの近傍(右側)と流速を変えたときの新しい写像(左側)を部分拡大したもの。文献25より引用。

変数GFモデルから計算された1次元写像(A_nに対するA_{n+1}のプロット)を示す。ここで送液速度を制御パラメータμとして, μを微量μだけ変化させるとする。図5の拡大図に示されるように, 元の写像上の点A_nを新しい写像上の点に移し, それが次の繰り返しで元の写像上の固定点A_sになるように, (1)式にしたがってμを選ぶ。

$$\mu = (A_n - A_s) / g \quad (1)$$

ここでgは定数で, 二つの写像の間の水平距離から計算することができる。この摂動で系は対角線上のA_sに送られ, 固定点は安定化する。すなわち1周期軌道を取り出すことができる。2周期軌道もまた同じアルゴリズムを用いて安定化することができる。図6にBZ反応における

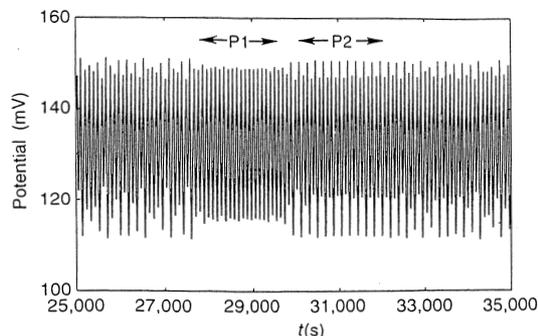


図6 臭素イオン電極電位の時系列。送液速度の変化によるカオス制御: t = 27,800sから29,500sの間で1周期振動, t = 30,000sから32,100sの間で2周期振動が安定化された。文献25より引用。

臭素イオンの電極電位の時間変動として、カオスと安定化された1周期と2周期振動の時系列を示す。ここで紹介したカオス制御のアルゴリズムは、基礎になっている微分方程式などの数学的知識を必要とせず、むしろ実験的に決まる系の1次元写像に基づいているのが特徴である。

一方、共鳴的カオス制御法はフィードバックや濃度の取り込みを必要としない簡便な方法である²⁶⁾。最近、Guderianら²⁷⁾により制御パラメータとして電流を用いた共鳴カオス制御の実験とシミュレーションが報告されている。

3 光によるカオス制御

光感受性のBZ反応において制御パラメータとして光を用いた共鳴カオス制御に関する我々の研究¹³⁾について詳しく述べる。CSTRを用いたBZ反応で、ルテニウム錯体()Ru(bpy)₃²⁺のみを触媒とする系ではカオスが現れ

なかったため、セリウムとRu(bpy)₃²⁺を混合触媒とする系で実験を行った。この反応系ではセリウムに比べて相対的にRu(bpy)₃²⁺濃度が低い時、周期倍分岐ルートで発生するカオス状態が観測される²⁸⁾。全ての測定はカオス領域内で一定の流速($k_f = 4.92 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $\tau = 3.4 \text{ min}$)で行い、光源としてRu(bpy)₃²⁺の吸収波長に対応する発光ダイオード(470nm)を用いた。カオス状態は3.8mWの定常光照射では影響されなかった。矩形光パルスとして周期的な光摂動を加えたとき、摂動の周期に応じて、異なる周期(P1, P2, P3)の不安定周期軌道(UPO)が安定化される。

図7に、光によるカオス制御で安定化されたUPOとカオス状態について、それらのフーリエスペクトルと対応するアトラクターをそれぞれ示した。これらの比較から安定化されたUPOがカオスアトラクターに含まれていることがわかる。カオスに対する光摂動の周期は、50 s (0.02Hz)から94 s (~0.01Hz)の間にあるカオスのフーリエスペクトルの主ピークから決定した。

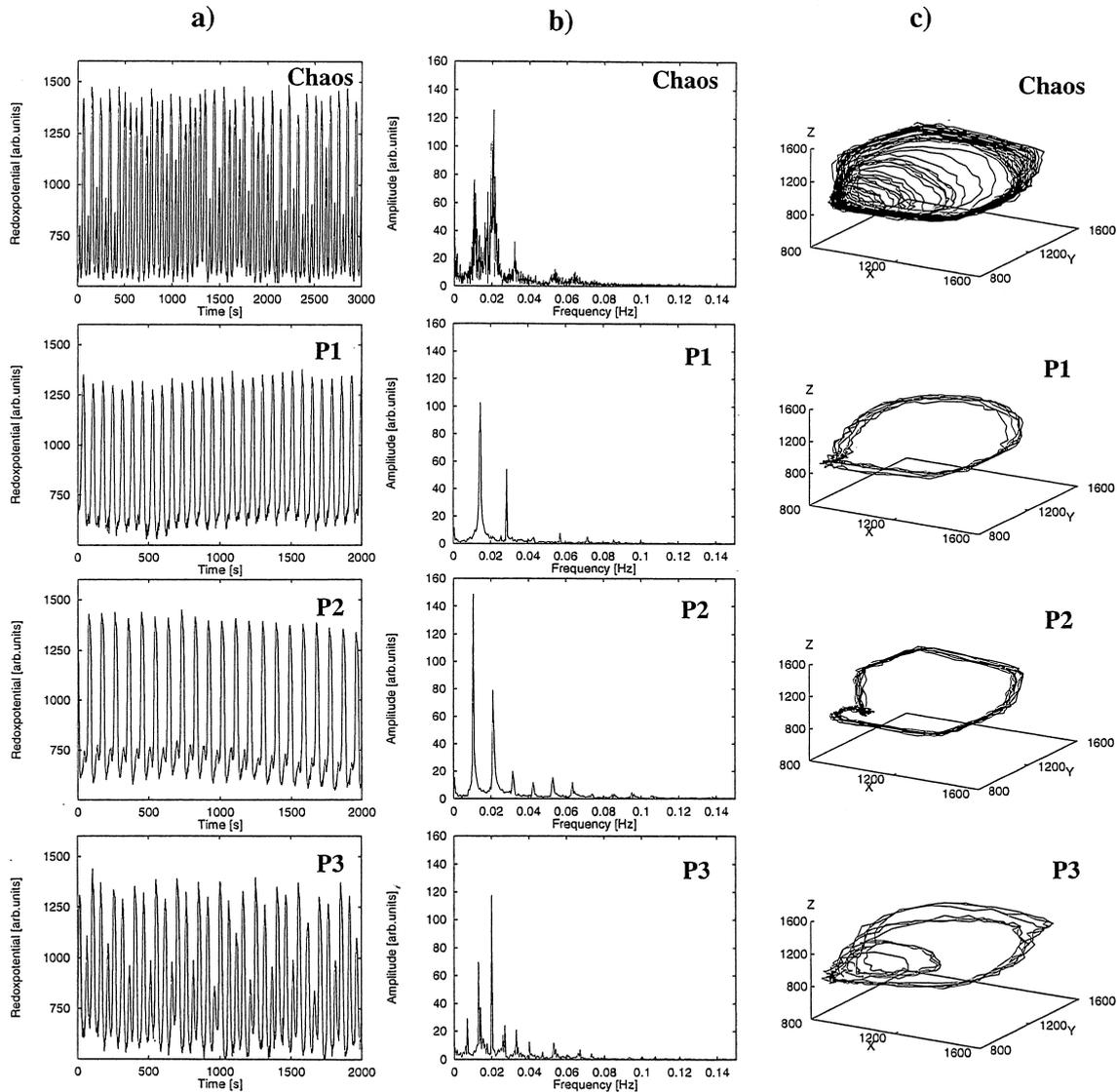


図7 実験：(a)カオスおよび安定化されたP1, P2とP3の時系列；(b)対応するフーリエスペクトル；(c)対応するアトラクター。文献13より引用。

図8に示すようにP3軌道は摂動周期 $T_p=50$ と振幅 $A_p=3.4\text{mW}$ の光摂動を加えると安定化され、応答周期は $T_R=148\text{s}$ である。 $T_p=94\text{s}$ と $A_p=2.8\text{mW}$ の光摂動では、 T_R

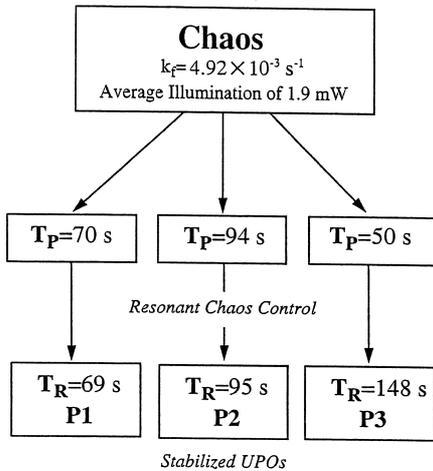


図8 実験のまとめ：P1, P2, とP3が異なる摂動周期(T_p)と応答周期(T_R)で安定化された。文献13より引用。

=95 sのP2軌道、 $T_p=70$ と $A_p=3.8\text{mW}$ の光摂動で $T_R=69\text{s}$ のP1がそれぞれ安定化された。

実験でカオス状態のフーリエスペクトルは0.02Hzと0.01Hzの付近に分布する多くの周波数を含んでいる(図3b)。それゆえフーリエスペクトルの主ピーク($\sim 0.02\text{Hz}$)に対応する共鳴周波数の光摂動でP3状態、より低い共鳴周波数($\sim 0.01\text{Hz}$)の光摂動でP2状態の安定化が起こる。一方、P1状態は $T_p=70\text{s}$ に対応する周波数(0.0144Hz)の光摂動で安定化されるが、その周波数でのフーリエスペクトルは弱いので、P1状態はカオスアトラクター内でたまたま形成されたUPOとして存在すると考えられた。

シミュレーションでは表1にあげた7-変数GFモデル(モンタネイター)を用いた。光によるカオス制御は7-変数モデルに臭素イオンを通して影響を与えとされる。式(2)は化学的な源の項としてのSおよび光強度の周期的変化としての矩形摂動関数 $P(t)$ で、 Br^- を通してのカオス制御を表している：

$$d[\text{Br}^-]/dt = S([\text{Br}^-]) - k_i[\text{Br}^-] + P(t) \quad (2)$$

図9aにカオスとカオス制御で安定化されたP3のそれぞれの時系列についてシミュレーションの結果が示されている。フーリエスペクトルから、シミュレーションにおいてもフーリエスペクトルの主ピークに相当する共鳴周波数での光摂動で、P3状態が安定化した。このことは実験結果と一致する。図9bのそれぞれのアトラクターの比較から、安定化されたP3軌道がカオスアトラクターに含まれていることは明らかである。このことは、さらにいわゆるトラッキング法²⁹⁾を用いても示された。

実験とシミュレーションともに、カオス状態のフーリエスペクトルの主ピークに相当する共鳴周波数の光摂動で、カオス状態における高次の不安定軌道(P2とP3)の安定化が起こることを示した。結果として、光による共

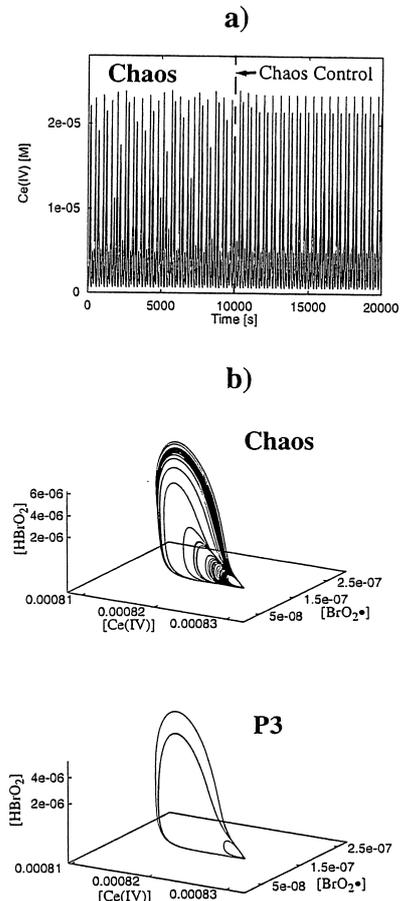


図9 シミュレーション：(a)カオスとカオス制御によって安定化されたP3の時系列；(b)カオスとP3のアトラクター。文献13より引用。

鳴カオス制御は感度が高い方法で、より効果的であることが示された。

結語

代表的な振動化学反応であるBZ反応を中心に、化学カオスと反応モデルそしてそのカオス制御についてまとめた。特に振動化学反応の光効果のシリーズの1つとして光による共鳴カオス制御の実験とシミュレーションを紹介した。カオスは化学反応、電子回路、レーザー発振、心臓、脳などに出現する。そしてカオス制御はその系の非周期的現象(カオス)を周期的現象(秩序)に変換することができる。いたるところに姿を現すカオス現象をまず最初に理解して、それからカオスを制御することは大変重要であると思われる。ここで述べたBZ反応における化学カオスは非線形ダイナミクスの代表的なモデルとして注目されている。カオスはそれ自体大変魅力的な現象であり、光をはじめカオス制御の今後の発展と応用が期待される。

文献

- 1) Field RJ, Burger M, ed. (1985) Oscillations and traveling waves in chemical systems. Jhon Wiley & Sons, New York.
- 2) Scott SK (1994) Oscillation, waves, and chaos in chemical kinetics. Oxford University Press, Oxford.
- 3) Kapral R, Showalter K, ed. (1995) Chemical waves and patterns. Kluwer Academic Publishers, Boston.
- 4) Epstein IR, Pojman JA (1998) An introduction to nonlinear chemical dynamics. Oxford University Press, New York.
- 5) Schuster HG, ed. (1999) Handbook of chaos control. Woley-VCH, Weinheim.
- 6) Jinguji M, Ishihara M, Nakazawa T (1992) Primary process of illumination effect on the Ru(bpy)₃²⁺ - catalyzed. Belousov-Zhabotinskii reaction. J Phys Chem, 96 : 4279-4281.
- 7) Jinguji M, Ishihara M, Nakazawa T (1990) Photoinduced formation of spatial patterns in the Belousov-Zhabotinskii reaction. J Phys Chem, 94 : 1226-1229.
- 8) Jinguji M, Ishihara M, Nakazawa T, Nagashima H (1995) Formation and propagation of rectangular chemical waves in the Belousov-Zhabotinskii reaction. Physica D, 84 : 246-252.
- 9) Jinguji M, Ishihara M, Nakazawa T (1998) Oscillating chemiluminescence in the Ru(bpy)₃²⁺ - catalyzed Belousov-Zhabotinsky reaction. ACH-Models Chem, 135 : 269-278.
- 10) 神宮寺守 (1992) 振動化学反応における光効果 . 時間振動 . 山梨医大紀要 , 9 : 99-108.
- 11) 神宮寺守 (1993) 振動化学反応における光効果 . 空間パターン . 山梨医大紀要 , 10 : 79-86.
- 12) 神宮寺守 (1999) 振動化学反応における化学発光 . 山梨医大紀要 , 16 : 91-96.
- 13) Guderian A, Munster AF, Jinguji M, Kraus M, Schneider FW (1999) Resonant chaos control by light in a chemiluminescent reaction. Chem Phys Lett, 312 : 440-446.
- 14) Simoyi GH, Wolf A, Swinny HL (1982) One-dimensional dynamics in a multicomponent chemical reaction. Phys Rev Lett, 49 : 245-248.
- 15) Turner JS, Roux JC, McCormick WD, Swinny HL (1981) Alternating periodic and chaotic regimes in a chemical reaction - Experiment and theory. Phys Lett, 85A : 9-12.
- 16) Pomeau Y, Roux JC, Rossi A, Bachelart S, Vidal C (1981) Intermittent behaviour in the Belousov-Zhabotinsky reaction. J Phys Lett, 42 : L271-L273.
- 17) Hudson JL, Hart M, Marinko D (1979) An experimental study of multiple peak periodic and nonperiodic oscillations in the Belousov-Zhabotinskii reaction. J Chem Phys, 71 : 1601-1606.
- 18) Field RJ, Koros E, Noyes RM (1972) Oscillations in chemical systems. II. Thorough analysis of temporal oscillation in the bromate-cerium-malonic acid system. J Am Chem Soc, 94 : 8649-8664.
- 19) Field RJ, Noyes RM (1974) Oscillations in chemical systems. IV. Limit cycle behavior in a model of a real chemical reaction. J Chem Phys, 60 : 1877-1884.
- 20) Gyorgyi L, Field RJ (1991) Simple models of deterministic chaos in the Belousov-Zhabotinsky reaction. J Phys Chem, 95 : 6594-6602.
- 21) Ott E, Grebogi C, Yorke J A (1990) Controlling chaos. Phys Rev Lett, 64 : 1196-1199.
- 22) Rollins RW, Parmananda P, Sherard P (1993) Controlling chaos in highly dissipative systems: A simple recursive algorithm. Phys Rev E, 47 : R780-R783.
- 23) Pyragas K (1992) Continuous control of chaos by self-controlling feedback. Phys Lett A, 170 : 421-428.
- 24) Chang K, Kodogeorgiou A, Hubler AW, Jackson EA (1991) General resonance spectroscopy. Physica D, 51 : 99-108.
- 25) Petrov V, Gaspar V, Masere J, Showalter K (1993) Controlling chaos in the Belousov-Zhabotinsky reaction. Nature, 361 : 240-243.
- 26) Kraus M, Muller J, Lebender D, Schneider FW (1996) Resonant chaos control by periodic perturbations. Chem Phys Lett, 260 : 51-58.
- 27) Guderian A, Munster AF, Kraus M, Schneider FW (1999) Electrochemical chaos control in a chemical reaction: Experiment and simulation. J Phys Chem A, 102 : 5059-5064.
- 28) Zeyer KP, Schneider FW (1998) Periodicity and chaos in chemiluminescence: The ruthenium-catalyzed Belousov-Zhabotinsky reaction. J Phys Chem A, 102 : 9702-9709.
- 29) Carroll T, Triandaf I, Schwartz IB, Pecora L (1992) Tracking unstable orbits in an experiment. Phys Rev A, 46 : 6189-6192.

Abstract**Illumination Effect on the Oscillatory Chemical Reaction****. Chaos****Mamoru JINGUJI**

Oscillations, waves and chaos have been observed in nonlinear chemical systems far from equilibrium. Chemical chaos is of central importance in characterizing and understanding nonlinear dynamics found in nature and in biological systems. The illumination effect on the oscillatory chemical reaction has been the subject of experimental studies in the last decade. In this review we first present a brief summary of chaos in the Belousov-Zhabotinsky (BZ) reaction and the chemically realistic models for the observed chaotic behavior. Then our attention is focused on an approach of the controlling chaos which stands for the stabilization of unstable periodic orbits contained in the chaotic attractor. Finally we describe the resonant chaos control using light as the control parameter which turns out to be a convenient and sensitive method, as shown by the light-sensitive BZ reaction and simulation with the 7-variable Montanator.

Department of Environmental Science