

BZ 反応を用いた結合振動子系への大域フィードバック

北海道大学 電子科学研究所 附属社会数理研究センター 人間数理分野
大野航太 (Kota OHNO)

概要

Belousov-Zhabotinsky (BZ) 反応は振動する化学反応やパターン形成の代表的な実験モデルである。本研究では光感受性を持った BZ 反応を用いた結合振動子系に大域的な光フィードバック刺激の効果を導入した系について、理論と実験の両側面から調査を行った。我々が構築した系では同相同期と逆相同期が観察されたが、フィードバック刺激の強度と結合力に依存して出現するパターンが変化した。さらに我々は数理モデルの分岐解析を行った。この解析によりフィードバックと結合力の競合で分岐構造が大きく変化する事が確認され、逆相同期が出現する分岐起源を突き止めた。分岐構造を明らかにした事で、理論と実験において同相同期や逆相同期の出現を制御する指標を得る事が出来た。

1 導入

生物や無生物、化学反応系における自己組織化に伴うパターン形成は Turing の理論を発端として解明されてきた [1]。Turing の理論は反応拡散系における「大域フィードバック」というシステムとしても理解されており、これにより非一様な空間パターン出現の分岐構造を調べる事が出来る。さらに系に内在する所望のパターンを「大域フィードバック」によって引き出すことを数値計算上で実現するといった報告も成されている [2, 3]。この様にフィードバックや制御によりパターンダイナミクスを解きほぐすという試みが近年なされている。

一方、実験における空間パターンへのフィードバックの研究は Belousov-Zhabotinsky (BZ) 反応を用いたものが知られている。振動する化学反応としてよく知られる BZ 反応は様々なパターンダイナミクスのモデル実験として扱われるが、制御系としては $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 触媒を用いた光感受性の系がよく用いられている。この光感受性 BZ 反応では、光刺激により振動を抑制することが出来る。Vanag らは光感受性 BZ 反応に対して、振動空間パターンから得た情報を元に制御された光刺激を空間パターンに与えるという、大域的なフィードバック制御を導入している [4]。彼らはこの実験より進行波や螺旋パターンが複雑に絡み合う様な空間パターンから Standing wave 振動への変化を観察している。しかしこの様なパターンの変化について、理論的な理解は未だ十分に成されていない。そこで我々は BZ 反応の数理モデルである Oregonator モデルを、Vanag らが行った様な大域的な光フィードバック刺激が振動を抑制する因子 (抑制因子) に作用する様に改変した。この数理モデルにおいても、Vanag らが報告する様なパターンへの変化を再現した (図 1)。しかし我々のモデルでは抑制因子にフィードバックが作用しているのに対し、既存の大域フィードバック理論では振動を活性化する因子 (活性因子) にフィードバックが作用する系となっている。よって我々が構築した数理モデ

ルには既存の理論と同様の分岐構造は見られず、解析の新たな方向性が求められた。

そこで我々は空間パターンを単純化した一例として、BZ 反応を用いた 2 つの振動子を拡散結合した場合について、理論と実験と繋ぐ学際的な研究を試みた。理論的な面では、光フィードバック刺激を導入した Oregonator モデルを結合振動子系として用いたところ、拡散結合による同相同期と、フィードバックの効果による逆相同期の二種類の同期パターンを観察した。さらに分岐解析を行ったところ、拡散とフィードバックの競合により分岐構造に特徴的な変化が起こることで、解の安定性が変わることを捉えた。また我々は数理モデルと同様の実験システムを構築し、実験を行ったところ、数値計算や分岐構造の変化を再現する結果が得られた。

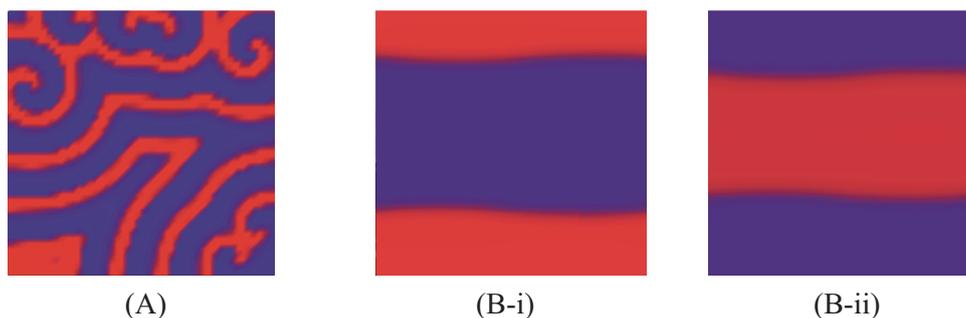


図 1. Oregonator モデルで観察される空間パターン。(A) フィードバック効果なし。複雑な螺旋パターンや進行波パターンが見られる。(B) 光フィードバック効果を導入した数値実験。(i) と (ii) を周期的に繰り返し、standing wave が観察される。

2 BZ 反応

2.1 BZ 反応について

BZ 反応は B. P. Belousov によって発見され、A. M. Zhabotinsky によってその詳細が解明された化学反応であり、両者の名前から Belousov-Zhabotinsky 反応 (BZ 反応) と呼ばれている。大きな特徴としては酸化状態と還元状態を周期的に繰り返す事である。数種類の化学薬品を混ぜて攪拌すると酸化還元反応を繰り返し、その様子は反応に用いる金属触媒の色の変化で観察する事ができる (図 2(A))。また攪拌せずにシャーレに薄く拡げたり、溶液を浸したろ紙を観察したりすると化学進行波が周期的に発生する様子を観察出来る (図 2(B))。この様に周期的な振動や反応と拡散に伴う非一様な空間パターンの出現、そして後述する再現性の高い数理モデルが構築されていることから、結合振動子系や反応拡散系の実験モデルとしてよく用いられている。

2.2 Oregonator model

BZ 反応には数多くの化学反応が絡んでいる。R. J. Field, E. Körös, R. M. Noyes らはその中から下記にある 10 個の特筆すべき化学反応を抽出し、モデルを構築した [5]。

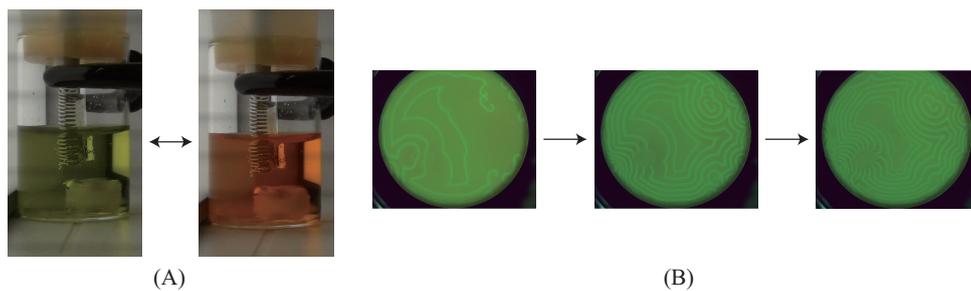
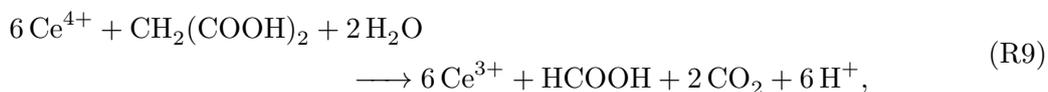
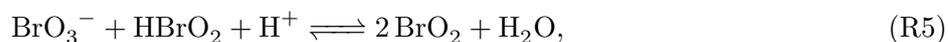
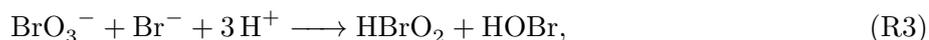
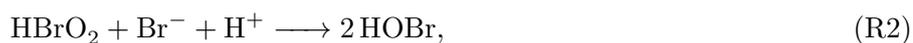
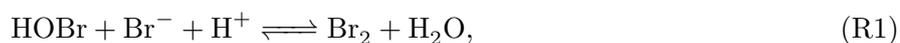
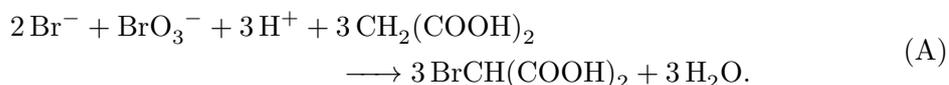


図 2. BZ 反応の実験結果. (A) ビーカー内に BZ 反応溶液を入れて攪拌した際の実験結果. 還元状態 (橙色) から酸化状態 (緑色) へと変化し, またすぐに還元状態に戻る. この色の変化が周期的に観察される. (B) ろ紙に BZ 反応溶液を吸着させて上から観察した結果. BZ 反応による化学進行波が発生し, 場所によっては螺旋パターンも見られる.

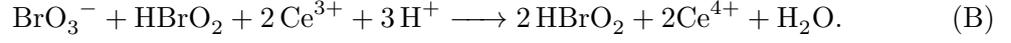


これらの化学反応は次の 3 段階に分けられる.

Step 1 (R2)+(R3)+3(R1)+3(R8) によって Br^- が消費される.



Step 2 Br^- が十分に消費されると反応 (R2) の速度が遅くなる. その一方で反応 (R5)+2(R6) の自己触媒反応により HBrO_2 の濃度が増加する. 同時に触媒は酸化される.



一方で HBrO は (R4) により消費される.

Step 3 酸化された触媒の濃度は反応 (R9) と (R10) により減少する. 同時に Br^- が反応 (R10) によって増加し, Step 1 に戻る.

この分類を元に, Field らは次の様な動的システムを構築した [6].



ここで $\text{X} \equiv [\text{HBrO}_2]$, $\text{Y} \equiv [\text{Br}^-]$, $\text{Z} \equiv [\text{Ce}^{4+}]$, $\text{A} \equiv [\text{BrO}_3^-]$, $\text{B} \equiv [\text{BrCH}(\text{COOH})_2]$, $\text{P} \equiv [\text{HOBr}]$ とする. f は化学量論パラメータである. このシステムから X , Y , Z を変数とすることで, 次の様な 3 変数の微分方程式を構築できる.

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{X}]}{dt} &= k_1[\text{A}][\text{Y}] - k_2[\text{X}][\text{Y}] + k_3[\text{A}][\text{X}] - 2k_4[\text{X}]^2, \\ \frac{d[\text{Y}]}{dt} &= -k_1[\text{A}][\text{Y}] - k_2[\text{X}][\text{Y}] + f k_5[\text{B}][\text{Z}], \\ \frac{d[\text{Z}]}{dt} &= 2k_3[\text{X}][\text{A}] - k_5[\text{B}][\text{Z}]. \end{aligned} \quad (1)$$

さらに無次元化を行う事で次のモデルを得る [7].

$$\begin{aligned} \varepsilon \frac{du}{d\tau} &= qv - uv + u(1 - u), \\ \delta \frac{dv}{d\tau} &= -qv - uv + fw, \\ \frac{dw}{d\tau} &= u - w. \end{aligned} \quad (2)$$

この数理モデルは Oregonator モデルと呼ばれている。ただし、

$$\begin{aligned} u &= \frac{[X]}{X_0}, & v &= \frac{[Y]}{Y_0}, & w &= \frac{[Z]}{Z_0}, & \tau &= \frac{t}{t_0}, \\ X_0 &= \frac{k_3[A]}{2k_4}, & Y_0 &= \frac{k_3[A]}{k_2}, & Z_0 &= \frac{(k_3[A])^2}{k_4k_5[B]}, & t_0 &= \frac{1}{k_5[B]}, \\ \varepsilon &= \frac{k_5[B]}{k_3[A]}, & \delta &= \frac{2k_4k_5[B]}{k_2k_3[A]}, & q &= \frac{2k_1k_4}{k_2k_3}. \end{aligned}$$

である。

2.3 光感受性 BZ 反応

BZ 反応に用いる金属触媒を、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ にする事で BZ 反応は光感受性を持つ。強い光が照射されると振動反応が止まり、空間パターンでは化学進行波が消える様子が観察される [8, 9]。光照射による反応は還元状態への反応を促進する Br^- を増やす事が報告されている。この実験報告を元に式 (2) を次の様に改変する事で、光感受性反応を数理モデルでも再現できる [10]。

$$\begin{aligned} \varepsilon \frac{du}{d\tau} &= qv - uv + u(1 - u), \\ \delta \frac{dv}{d\tau} &= -qv - uv + fw + \phi, \\ \frac{dw}{d\tau} &= u - w. \end{aligned} \quad (3)$$

Br^- を表す v の方程式に、 v を増やす様に ϕ という項が追加されている。

3 結合振動子系への大域フィードバック

3.1 mathematical model

光感受性効果を加えた Oregonator モデル (3) を元に、BZ 反応の結合振動子系への光刺激によるフィードバック系のモデルを下記のように構築した。

$$\begin{aligned} \frac{du_i}{dt} &= \frac{1}{\varepsilon} (qv_i - u_i v_i + u_i(1 - u_i)) + D(u_j - u_i), \\ \frac{dv_i}{dt} &= \frac{1}{\delta} (-qv_i - u_i v_i + fw_i + s\phi) + D(v_j - v_i), \\ \frac{dw_i}{dt} &= u_i - w_i + D(w_j - w_i), \\ \phi &= \frac{w_1 + w_2}{2}. \end{aligned} \quad (4)$$

$(i, j = 1, 2, i \neq j)$

添字は振動子の番号を表し、6本の微分方程式によって構成されている。 ϕ は光刺激によるフィードバック変数を表し、変数 w_i の平均値をとる。これは、BZ 反応の色の変化や酸化還元電位の変化は、金属触媒の濃度に相関があることから設計している。 v の方程式には光フィードバック刺激の効果 $s\phi$ が追加されており、パラメータ s はフィードバック刺激の強度を表す。

3.2 数値計算結果

式 (4) の数値計算結果を述べる．まず $s = 0$ としフィードバックの効果がない場合においては，2つの振動子は拡散結合の効果のみで繋がっている為，同相同期する (図 3(A)-(I))．一方， $s = 1.0$ とフィードバックの効果を加えると，2つの振動子は逆相同期する (図 3(A)-(II))．また2つの振動子の拡散結合を無くし，フィードバックの効果のみで振動子を結合すると，逆相同期の振動が現れる (図 3(A)-(III), (IV))．さらにこれらの逆相同期は振動周期が変わるなどの特徴が見られる．

逆相同期の出現起源や同相同期との関係について調べるために，AUTO^{*1}による数値分岐解析を行った．2つの振動子が拡散結合している状況でフィードバックパラメータ s を分岐パラメータとして同相同期の解を追跡すると，同相同期はある閾値を超えたところで不安定化し，その閾値では周期倍分岐が起こる (図 3(B)-(a, b))．その分岐点から解を追跡すると，不安定な逆相同期が出現し，サドルノード分岐により安定な逆相同期の解となる．この安定な逆相同期は図 3(A)-(II) に該当する．一方，2つの振動子間の拡散結合が十分小さい場合，同相同期上の周期倍分岐点からは常に不安定な逆相同期の解が出現している (図 3(B)-(III, IV))．この時，図 3(A)-(III, IV) の様な逆相同期は s の広い範囲で安定に出現し，この逆相同期は同相同期とは孤立して存在している．

3.3 実験

図 4 の様な BZ 反応の結合振動子系に光フィードバック刺激を与えるシステムを構築した．ピーカーに BZ 反応溶液を入れ，攪拌する事で振動子を作る．その2つの BZ 反応溶液はポンプにより溶液をお互いに交換し合う事で結合している．このポンプの流速を変える事で振動子間の結合力を変える事ができる．また溶液の酸化還元電位を計測する．この計測結果は2つの振動子の振動状態を判定すると共に，フィードバック情報として利用される．2つの酸化還元電位は Arduino に入力され，また平均値を算出し輝度情報として LED ライトに送信される．輝度情報へと規格化した電位を $\psi_i(t)$ ($i = 1, 2$) とすると，Arduino が送信する値は

$$I(t) = \sigma \frac{\psi_1(t) + \psi_2(t)}{2} \quad (5)$$

とした． σ はフィードバック強度を調節するパラメータである．この値を元に LED ライトは輝度を変える．

3.4 実験結果

振動子間の結合力であるポンプの流速とフィードバックパラメータ σ の2種類を変えた際の同期パターンを観察した．尚，観察の際に10分以上同じ振動パターンが観察された場合に，その振動パターンが安定に出現したと判定した．

結合力が強い場合 (ポンプの流速 350 ml/h)， $\sigma = 0.1 \rightarrow 0.3 \rightarrow 0.4$ と変化させた場合では同相同期が観察されたが，その後 $\sigma = 0.5$ とすると逆相同期を観察した (図 5(a-2))．また $\sigma = 0.5$ から

^{*1} AUTO-07p. <http://indy.cs.concordia.ca/auto/>.

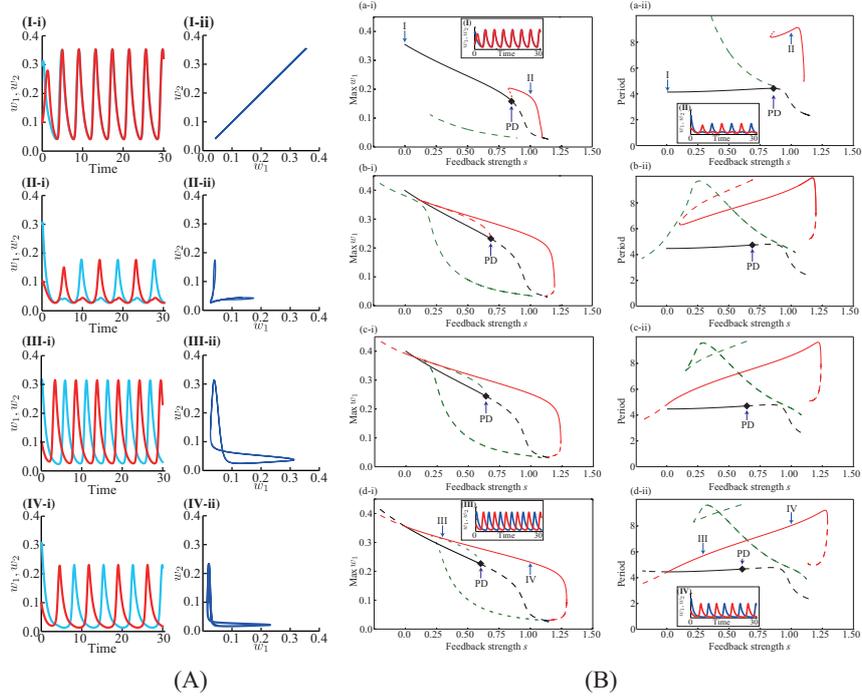


図 3. 数理モデル (4) の (A) 数値実験結果と (B) 分岐解析結果. (A) フィードバック刺激の強度 s と拡散結合 D を変えた際の (i) 変数 w_i の時系列プロット, (ii) w_1 と w_2 の相図. (I) $(s, D) = (0.0, 0.3)$, (II) $(s, D) = (1.0, 0.3)$, (III) $(s, D) = (0.3, 0.0)$, (IV) $(s, D) = (1.0, 0.0)$. (B) フィードバック刺激の強度 s に対する分岐図. 拡散結合パラメータ D は (a) $D = 0.3$, (b) $D = 0.1$, (c) $D = 0.05$, (d) $D = 0.0$ としている. 縦軸はそれぞれ (i) w_1 の最大値, (ii) 振動周期としている. 線の色はそれぞれ黒: 同相同期, 赤と緑: 逆相同期, を表している. また実線: 安定な周期解, 破線: 不安定な周期解を意味する. 「PD」は周期倍分岐点を表す. (I)~(IV) は (A) の数値実験が分岐図上でどの枝の解であるかを示している. ([11] より引用.)

$\sigma = 0.3$ に下げても逆相同期のままであったが, $\sigma = 0.2$ に下げると同相同期を観察した (図 5(a-1)). 一方ポンプの流速を 150 ml/h として結合力を弱めた場合では, $\sigma = 0.6$ で逆相同期を観察した後, $\sigma = 0.6 \rightarrow 0.4 \rightarrow 0.3 \rightarrow 0.2$ と変化させても逆相同期のままであった (図 5(b)). 改めて $\sigma = 0.2$ で同相同期を観察した後, $\sigma = 0.2 \rightarrow 0.3 \rightarrow 0.4$ と変化させると, $\sigma = 0.4$ では逆相同期を観察した.

3.5 Discussion

数理モデルと実験の結果を比較・検証する. 尚, 実験における酸化還元電位は金属触媒の濃度 w_i と正の相関をを持っているため, 数理モデル (4) は実験システムと定性的に一致する. フィードバックパラメータ s と σ を変えた際の数理モデルと実験結果を比較する.

実験において, 結合力が強い場合には σ が比較的小さい場合には同相同期のみが観察され, 比較的小さい場合には逆相同期のみが観察された (図 5(a)). またその中間では同相同期と逆相同期の双安定な領域が観察された. これは数理モデルにおいても拡散が比較的小さい $D = 0.1, 0.3$ においても同様の分岐構造を持っている (図 3(B)-(a, b)).

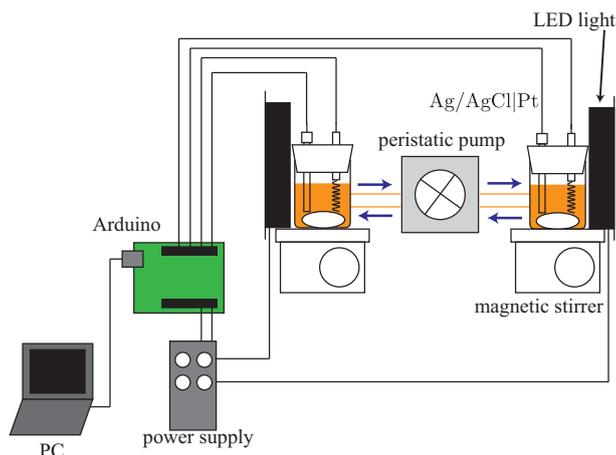


図 4. 実験システムの模式図.

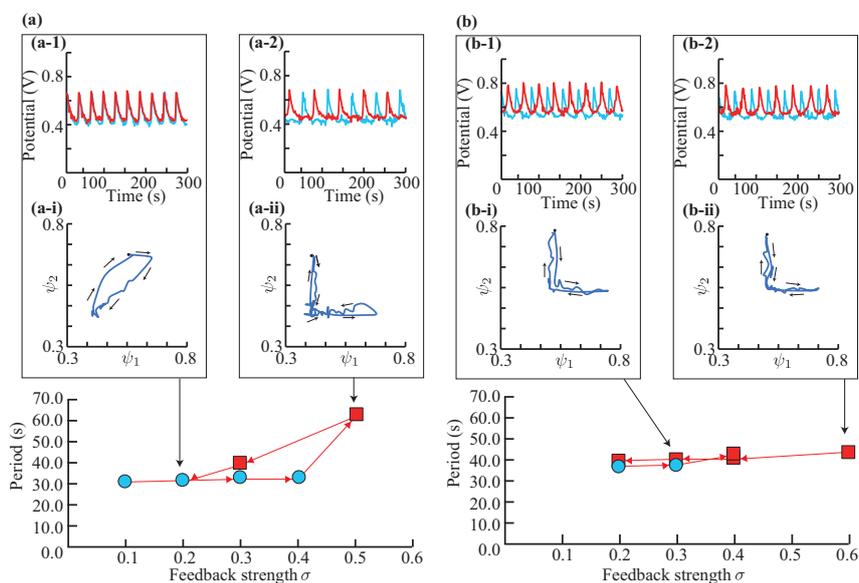


図 5. 実験より得られたフィードバック刺激強度 σ に対する分岐図. 青い丸は同相同期振動, 赤い四角は逆相同期振動が観察された事を表す. 赤い矢印は σ を変えた順序を表す. ポンプの流速はそれぞれ (a) 350 ml/h, (b) 150 ml/h である. (1), (2) は電位測定結果の時系列プロット, (i), (ii) は 2 つの BZ 反応溶液の電位測定データの相図. ([11] より引用.)

一方, 結合力が弱い場合の実験では σ の広い範囲で逆相同期が観察され, また同相同期は σ の値が比較的小さい領域に限っていた (図 5(b)). 数理モデルの拡散が比較的弱い $D = 0.0, 0.05$ においても, s の広い範囲で逆相同期が安定であり, 同相同期は s の比較的小さい範囲で安定である (図 3(B)-(c, d)). 以上の様に数理モデルと実験の分岐構造が定性的に一致する事が確認された.

拡散を変える事で分岐構造が大きく変化するが, これは図 6 の様な分岐枝の繋ぎ変えが起こっている事が予測される. 拡散が小さい場合には同相同期の枝にある周期倍分岐点からは不安定な解が出現し, 安定な逆相同期は同相同期とは孤立して存在している. 拡散結合を強くする事で安定な逆相同期の解は周期倍分岐点から伸びる不安定な解と繋ぎ変えを起こす事でサドルノード分岐を起こし, 周期

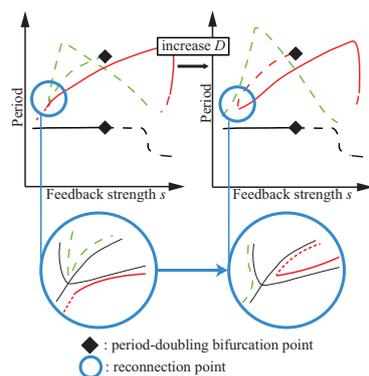


図 6. 分岐図における繋ぎ変えの模式図. ([11] より引用.)

倍分岐点から派生する解となる。この時、元々あった不安定な解は孤立して存在する様になる。このような数理モデルにおけるフィードバックと拡散結合の競合による分岐構造の変化により、実験における安定パターンの変化の構造も理解する事が出来る。

4 結論と今後の課題

我々は光感受性 BZ 反応における大域的なフィードバックシステムについて、理論と実験の両側面から調査を行った。数理モデルの解析では特徴的な分岐構造を捉え、さらに数理モデルの結果は実験と矛盾のない事が確かめられた。

本研究は BZ 反応に注目したものであるが、同様の大域フィードバックの効果をもつ FitzHugh-Nagumo 方程式に導入した際にも同様の分岐構造が現れる。よって本研究で見られた分岐構造の変化は反応拡散系への大域フィードバックというシステムにおいて普遍的なものである事が予測される。

また本研究は、拡散結合と大域フィードバックの競合の中で現れるパターンについて、どのような道筋を辿れば所望のパターンへと辿り着けるかを明らかにしたと言える。このような解析を 3 振動子系や 1 次元、2 次元空間のパターンに応用する事で、内在するパターンの分類や所望のパターンを実現できる事が期待される。

謝辞

本研究は明治大学総合数理学部の小川知之教授と末松 J. 信彦准教授との共同研究である。また基盤研究 (C)17K05375 及び基盤研究 (B)16KT0023 の助成を受けたものである。

参考文献

- [1] M. C. Cross and P. C. Hohenberg, “Pattern formation outside of equilibrium”, *Rev. Mod. Phys.*, **65**(3), 851–1112, 1993.
- [2] K. Kashima, T. Ogawa, and T. Sakurai, “Selective pattern formation control: Spatial

- spectrum consensus and turing instability approach”, *Automatica*, **56**, 25–35, 2015.
- [3] Y. Umezū, T. Ogawa, and K. Kashima. “Selective stabilization of unstable standing waves in a reaction-diffusion system”, *Trans. Soc. Inst. Cont. Engin.*, **51**, 110–119, 2015.
- [4] V. K. Vanag, L. Yang, M. Dolnik, A. M. Zhabotinsky, and I. R. Epstein, “Oscillatory cluster patterns in a homogeneous chemical system with global feedback”, *Nature*, **406**, 389–391, 2000.
- [5] R. Noyes, R. Field, and E. Körös, “Oscillations in chemical systems. i. detailed mechanism in a system showing temporal oscillations” *Journal of the American Chemical Society*, **94(4)**, 1394–1395, 1972
- [6] R. Field and R. Noyes, “Oscillations in chemical systems. iv. limit cycle behavior in a model of a real chemical reaction”, *The Journal of Chemical Physics*, **60(5)**, 1877–1884, 1974
- [7] J. Tyson and P. Fife, “Target patterns in a realistic model of the belousov-zhabotinskii reaction” *The Journal of Chemical Physics*, **73(5)**, 2224–2237, 1980
- [8] V. Gasper, G. Bazsa, and M. T. Beek, “The influence of visible light on the belousov-zhabotinskii oscillating reactions applying different catalysis”, *Z. Phys. Chem (Leipzig)*, **264(1)**, 43–48, 1983
- [9] T. Amemiya, S. Kádár, P. Kettunen, and K. Showalter, “Spiral wave formation in three-dimensional excitable media”, *Physical Review Letters*, **77(15)**, 3244–3247, 1996
- [10] H. J. Krug, L. Pohlmann, and L. Kuhnert, “Analysis of the modified complete oregonator accounting for oxygen sensitivity and photosensitivity of belousov-zhabotinsky systems”, *J. Phys. Chem.*, **94(12)**, 4862–4866, 1990
- [11] K. Ohno, T. Ogawa, and N. J. Suematsu, “Competition between global feedback and diffusion in coupled Belousov-Zhabotinsky oscillators”, *Phys. Rev. E*, **99**, 012208, 2019.