

修士論文

等温系における化学-機械エネルギー変換： 非平衡開放系の特質を生かした実空間モデルの構築

平成 15 年 1 月 30 日

京都大学大学院理学研究科 物理学宇宙物理学専攻

物理学第一分野 化学物理・生命物理

学籍番号 0530-13-0322

北畑 裕之

目次

第 1 章	序言	3
	図	5
第 2 章	反応拡散系とそのモデル	6
2.1	質量作用の法則から反応拡散系へ	6
2.2	反応拡散系による時空間構造の記述	6
2.3	実験モデル—Belousov-Zhabotinsky(BZ) 反応	7
2.4	BZ 反応のモデリング—セルオートマトン	8
2.5	BZ 反応のモデリング—Oregonator	9
	図	11
第 3 章	BZ 反応に伴う対流現象	18
3.1	はじめに	18
3.2	実験装置・方法	18
3.3	実験結果	19
3.4	数値計算	19
3.5	考察	20
3.6	結論	21
	図	22
第 4 章	BZ 反応液滴の自発的運動	28
4.1	はじめに	28
4.2	実験装置・方法	28
4.3	実験結果	28
4.4	考察	29
4.5	結論	32
	図	34
第 5 章	生体内の分子機械における化学-機械エネルギー変換	36
5.1	はじめに	36
5.2	分子機械の特徴	36
5.3	揺らぎの中で働く分子機械	37
5.4	結論	38
	図	39

第 6 章	カップに流れる水流による振動・履歴現象	40
6.1	はじめに	40
6.2	実験装置・方法	40
6.3	実験結果	41
6.4	考察	41
6.5	結論	43
	図	44
第 7 章	レーザー場におけるマイクロビーズバースティング	53
7.1	はじめに	53
7.2	実験装置・方法	53
7.3	実験結果	53
7.4	考察	54
7.5	結論	55
	図	56
第 8 章	結論と課題	61
付 録 A	BZ 反応とカップルさせた流体運動の数値計算について	63
A.1	モデル方程式	63
A.2	SMAC 法のアルゴリズム	63
A.3	計算結果・考察	66
	図	67
付 録 B	カップに流れる水のパターンの履歴・振動現象の改良モデル	70
B.1	モデリング	70
B.2	計算結果・考察	71
	図	73
	謝辞	76
	業績リスト	77
	参考文献	78

第1章 序言

古来より、生命現象は、人類にとって身近であるが理解できない神秘的な現象であった。あくなき好奇心ゆえに数多くの人々が生命を、そして人間を理解するためにさまざまなアプローチをし、多くの知見が得られてきたが、その本質を語りえたとはいえないのが現状である。近年では、分子生物学の技術の急速な進歩に伴って、DNA の塩基配列をすべて読み取ろうとする動きが盛んである。実際、ヒトを含め数種類の生物の全塩基配列が解読されるに至っている。分子生物学の分野では、DNA から RNA が転写され、RNA からたんぱく質が発現するというセントラルドグマに従い、遺伝情報はすべて DNA の塩基配列に書き込まれているという信じられてきた。しかし、DNA の塩基配列のみで生命の時空間構造すべてを記述しえるのであろうか？

DNA は、二重らせん構造をもち、4 種類の塩基 (アデニン (A)、チミン (T)、グアニン (G)、シトシン (C)) が 1 次元的に並ぶ構造をもつ。その並び方がたんぱく質を作るためのアミノ酸配列をコードしていたり、それを制御する役割を担っていると言われていたが、その情報量はせいぜい知れている*。例えば、DNA に刻まれているたんぱく質を試験管で混ぜてやっても、そこに生命は生まれてこない。ここで重要なのは、生命も他の無機物と同じく、物理や化学の法則に従うべきであり、逆に生命は物理や化学の法則を利用して、複雑で多様な時空間構造を作っているという事実である。つまり、DNA に書かれた情報は、われわれの生きている現実空間というハードウェアを制御するソフトウェアであり、生命の本質を理解するには、DNA の遺伝情報を理解することも必要であるが、生命が“生きて”いるこの世界の物理、化学をよく理解することもまた大切である。

しかし、現在のところ、生命を記述するために必要な物理学は、まだ確立されていない。生命は、絶えずエネルギーや物質の流入、流出がある系である。このことを、Schrödinger は、生命について議論した著書 “What is Life?” [1] の中で、「生命は負のエントロピーを食べて生きている」と表現した。Prigogine は、このような非平衡開放系を、“絶えずエネルギーの散逸がある” という意味で、“散逸構造 (Dissipative Structure)” と呼んだ [2]。彼は、散逸構造の一例として反応拡散系 (reaction-diffusion system) をあげて議論した。つまり、空間的に一様ではない系における反応と“もの”の拡散を通して、生命の多様性を理解しようとしたのである。反応拡散系に限らず、非平衡開放系 (散逸系) においては、一般的に、非線形振動や分岐 (bifurcation)、カオス (chaos) などといった興味深い現象が起こることが知られている (図 1.1)。

また、別の面から考えると、生命のサイズは、原子レベルから比べると非常に大きく、しかし、われわれが住んでいるマクロな世界から見ると小さい (細胞を単位として考えると)。つまり、生命は、メソスコピック (mesoscopic) な領域に存在しており、多体性、揺らぎが大きく効いてくる。原子のように量子力学で考えることができないが、一方、完全に中心極限定

* ヒトの遺伝情報は 23 対の染色体に刻まれており、この中の DNA を引き伸ばすと、長さにして約 2 m であると言われている。これは、塩基対に直すと約 6×10^9 bps (base pairs) にあたる。1 bp は 4 種類の塩基があることから 2 bit の情報量を持つので、全体では 1.5 Gbyte の情報をもつ。これは、非常に大きな情報のように思われるが、この中に、時間 1 次元、空間 3 次元の情報がそのままの形で書き込まれているとは考えづらい。

理が成り立たないので、熱力学や統計力学をそのまま適用することができない。しかし、生命現象は、揺らぎに対してロバストであり、どのようにして大きな揺らぎの中から決定論的な現象を作り出しているかは興味深い [3]。

本論文では、まず第2章で、基本的な反応拡散系の考え方および反応拡散系の簡単な実験モデルである Belousov-Zhabotinsky 反応 (BZ 反応) について紹介する。第3章では、BZ 反応における鉄触媒の界面張力 (interfacial tension) 差を用いて、自発的に対流 (convection) が発生する現象、及びモデルを構築、数値計算を行った結果について述べる [4]。次に第4章でこの対流現象が原因と思われる BZ 反応液滴の自発的な運動について述べる [4]。この液滴の自発的運動と関係して、生体内の分子機械が行っている化学-機械エネルギー変換 (chemo-mechanical energy transduction) について第5章で考察する [3]。また、非平衡開放系における非線形現象に典型的な定常振動、分岐現象 (hysteresis) の実験モデルを構築する研究も行った。第6章では、水をガラスのカップの中に注いだときに、セルの中にたまる水のパターン形成、及び、履歴現象についての研究について [5, 6]、また、第7章では、レーザーを用いた非平衡場においてポリスチレンのマイクロビーズがクラスターを形成したり、崩壊したりする現象についての研究を紹介する [7]。第8章では、これまで述べてきたことについてまとめ、更にこれからの展望を述べる。

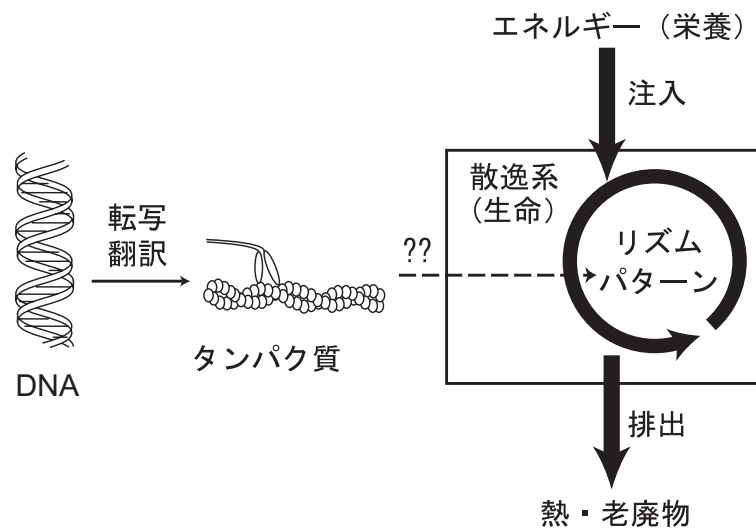


図 1.1: 散逸系 (非平衡開放系) としての生物の概念図。生物は、外部からエネルギーや物質を取り入れ、熱や老廃物の形で排出することによって“生きて”いる。このような系を散逸系と呼ぶ。このような時空間構造が DNA の中にすべて記録されているとは考えにくい。生命を理解するには、散逸系として物理的に記述することも必要である。

第2章 反応拡散系とそのモデル

2.1 質量作用の法則から反応拡散系へ

近年の生命科学の進歩により明らかになってきたように，細胞内・生体内で起こっている現象の背景には，分子レベルの変化や化学反応の速度過程 (chemical kinetics) がある．実際，生命現象のある一面は，化学反応によって記述することができる．化学反応の素過程は一般に質量作用の法則に従い，反応速度は反応物の濃度の単純な関数 (1 次関数あるいは 2 次関数) で記述できる．反応に関与する化学種の濃度の組を変数 $\vec{u}(t)$ とすると，系の時間発展は次式で書き表せる (図 2.1(a)) ．

$$\frac{d\vec{u}}{dt} = \vec{f}(\vec{u}). \quad (2.1)$$

(2.1) の方程式では，系全体で濃度が一様であることが暗黙の仮定となっている．実験室での化学反応と対応させるならば，系が攪拌されている状態にあたる．しかし，空間的な濃度分布がない系は非常に特殊である．そこで，空間的に濃度分布のある系に拡張することを考える．サイズが a のセルを 1 次元的に並べた系を考え， i 番目のセルでの濃度を変数 $\vec{u}_i$ とする．それぞれの系の中では，(2.1) の形の方程式を満たす．そして，隣り合ったセルとの間で濃度差に比例した物質の出入り，つまり拡散があるとすると，

$$\frac{\partial \vec{u}_i}{\partial t} = \vec{f}(\vec{u}_i) + D \frac{\vec{u}_{i+1} - \vec{u}_i}{a} + D \frac{\vec{u}_{i-1} - \vec{u}_i}{a}, \quad (2.2)$$

となる． D は拡散テンソルであり，一般には対角成分のみを持つ．ここで， $a \rightarrow 0$ の極限を考え，また，3 次元空間に拡張して $\vec{u}(t, \vec{x})$ を空間・時間による変数とすると，

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = \vec{f}(\vec{u}) + D \vec{\nabla}^2 \vec{u}. \quad (2.3)$$

(2.3) 式は，反応拡散方程式と呼ばれている．通常の拡散方程式

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = D \vec{\nabla}^2 \vec{u}, \quad (2.4)$$

では濃度の空間パターンは，時間と共に消去され，均一な解に落ち着く．それに対して，反応拡散方程式では，空間均一な解に落ち着くとは限らず，条件により時空間パターン (spatio-temporal pattern) が自発的に生成されうる [8–12] ．

2.2 反応拡散系による時空間構造の記述

反応拡散系は一般に数多くの化学種の濃度を変数とするために，多変数の連立微分方程式となる．化学反応の速度過程には速いものと遅いものがあるが，そのうち，断熱的に速い速

度過程を消去し、遅い速度過程に繰り込むことにより、本質を捉えたままで変数を減らす (縮約) ことができる。今、2 変数 $\vec{u} = (u, v)$ で記述される反応拡散系を考える。

$$\frac{\partial u}{\partial t} = f(u, v) + D_u \vec{\nabla}^2 u, \quad (2.5)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = g(u, v) + D_v \vec{\nabla}^2 v. \quad (2.6)$$

反応項の間に

$$\frac{\partial f}{\partial v} < 0, \quad (2.7)$$

$$\frac{\partial g}{\partial u} > 0, \quad (2.8)$$

の関係があるとき、 u を activator (活性因子)、 v を inhibitor (抑制因子) と呼び、この系を activator-inhibitor 系と呼ぶ。空間一様な状態、すなわち、反応項のみによる時間発展 ($\frac{d\vec{u}}{dt} = \vec{f}(\vec{u})$) を考えると、activator-inhibitor 系では、振動現象や興奮現象が起こりうる (図 2.1(b))。

また、この系において、二つの拡散係数 D_u と D_v の比を変化させると、時空間パターンの特徴が質的に変化する (図 2.2)。

u の拡散係数が、 v の拡散係数よりもずっと小さい ($D_u \ll D_v$) ときには、空間的に一様な系が不安定になり、ある特徴的な波数を持った空間パターンが出現しうることが Turing によって予想された (図 2.2(a))。彼は、そのパターンと生物の体表の模様との関係を示唆した [13]。後に Ouyang らによって、ゲルを用いた化学反応系で、Turing パターンが観察され [14]、また、近藤らによって、タテジマキンチャクダイの体表模様が Turing パターンの特質を示すことが明らかにされた [15]。一方、 $D_u \sim D_v$ や $D_u > D_v$ のときには、進行波が伝播し、自己成長するターゲットやスパイラルなどの動的パターンが生じる (図 2.2(b))。神経のパルス伝播も、縮約すると FitzHugh-Nagumo 方程式と呼ばれる activator-inhibitor 系の方程式で記述できることが知られている* [16]。このときは $D_u \gg D_v$ となる。興奮場上をパルスが伝播することに着目した並列演算の試みなど、生物の情報処理モデルとしての研究が進められている (図 2.2(c)) [21–24]。

2.3 実験モデル—Belousov-Zhabotinsky(BZ) 反応

1951 年、ロシアの科学者、Belousov が生物の代謝経路 (クエン酸回路/TCA 回路) を模倣した化学反応系を考案し、実験を行ったところ、溶液の色が時間的に振動することを発見した[†]。ところが、この現象は当時の常識では考えられないことで、認められなかった。1964 年

*Hodgkin と Huxley は、ヤリイカの神経を用いた実験から神経膜の電位の時間変化を記述する常微分方程式 (Hodgkin-Huxley 方程式と呼ばれる) を導出した [17]。更に FitzHugh、南雲により別々に Hodgkin-Huxley 方程式が 2 変数の常微分方程式 (FitzHugh-Nagumo 方程式) に縮約された [18–20]。

$$\tau \frac{du}{dt} = -u(u-1)(u-\alpha) - v, \quad (2.9)$$

$$\frac{dv}{dt} = u - \gamma v. \quad (2.10)$$

この FitzHugh-Nagumo 方程式で神経をとらえると、activator-inhibitor 系として記述することができる。

[†]最初に Belousov が発見した時には、セリウム (Ce) 触媒を用いていた。後に、Zhabotinsky によってフェロインを用いても振動することが発見された [25]。また、Gáspár らによって、Ru(bpy)₃ (ルテニウムビピリジル錯体) を用いても振動反応が発生し、光に対する応答性が強いことが発見された。現在、光で BZ 反応を制御する研究が広く行われている [26–29]。

になって、同じくロシアの Zhabotinsky が追試を行い、この現象が正しいことを確認、さらに、1970 年頃には、この化学反応溶液を静かに置いておくと、同心円状のパターン（ダーツ等の的のように見えることから target pattern と呼ばれる）が発見された [25]。二人の名前をとってこの反応は Belousov-Zhabotinsky 反応と呼ばれる [30–32]。

Belousov-Zhabotinsky 反応は、反応拡散方程式で記述されることが知られている。触媒の酸化状態と還元状態を交互に繰り返すのだが、それぞれの状態に対応して触媒の色が変化するために、容易に状態を観察することができる。そのため、反応拡散系の実験モデル系として、広く研究されてきた。

Belousov-Zhabotinsky 反応溶液を静置しておくと、シャーレの傷や、埃などがペースメーカー[‡]となって、図 2.3(a) のような target pattern が生成する。次にこのパターンの一部を攪乱するなどして、連続している波の面を壊すことにより、パターンは図 2.3(b) のようにらせん型に変化する (spiral pattern)。また、このような化学波の特徴として、波同士が衝突すると、対消滅することが挙げられる。このような特徴は、極めて粗い近似では、セルオートマトン (cellular automaton) の考え方で、定量的には、Oregonator と呼ばれる数理モデルで説明される。

2.4 BZ 反応のモデリング—セルオートマトン

古典力学で考えている限りは、現実空間において、物理量は時間的にも空間的にも連続である。しかし、数値計算を行うときには、時間、空間は離散化して考えることが多い。つまり、タイムステップを指定したり、空間をメッシュに切って計算したりする。その時、一般的に、物理量は連続量として扱う。しかし、物理量も離散化して考えることができる。そのようなモデルをセルオートマトンと呼ぶ。つまり、いくつかの状態とその時間発展の規則を仮定して、どのような挙動を示すかを見る方法である。

BZ 反応のパターンの時間発展に関して、ある一面は、セルオートマトンで記述することができる [32]。BZ 反応のリズムの中で、特徴的な次の 3 つの状態（興奮期、不応期、休止期）を考える。興奮期は、触媒が酸化されている状態、つまり、青くなっている状態にあたり、不応期は、酸化状態から還元状態に（つまり、青から赤に）戻りつつあるときにあたり、休止期は、還元状態（赤い状態）にあたる。それぞれの状態には次のような特徴がある。

あるセルが休止期にあるとき、隣接するセルが興奮期でそこから物質が拡散してくると、興奮し始める。興奮期、不応期にあるセルは、隣接するセルで興奮が起こっても反応せず、一定時間がたつと興奮期は不応期に、不応期は休止期になる。このような規則にしたがって時間発展させることを考える。規則を模式的に示すと、図 2.4(a) のようになる。

このような規則に基づいて、系を時間発展させる。すべてのセルが休止期にあると、ずっと休止期でありつづけることから、この系は興奮条件に相当する。規則として、休止期にあるセルは、一定時間（興奮期→不応期、不応期→休止期の移行時間と比べたら長い時間）たつと、興奮期になるという条件を課すと振動条件になる（図 2.4(b)）。また、今回は格子を六角格子にし、興奮条件のみを考えるとする。

まず、興奮条件にして、初期値として一点のみを刺激した場合、つまり、1 つのセルが興奮期である状態を考える。このとき、六角形の波（格子の切り方の影響で六角形になるが、円に相当）が中心から広がっていくパターンが観察される（図 2.5(a)）。次に、一点をペースメー

[‡] 人為的に刺激するためには銀線を用いる事が多い。銀線で軽く触れることによって、触れた位置から化学波が発生する。

カーとして、一定の周期で興奮期にすると、同心円状のターゲットパターンが観察される (図 2.5(b)) .

ここまでは自明であるが、次にらせんパターンを再現してみよう。らせんパターンは、化学波の一部を攪乱することによって生成するので、実際にそれに対応するような操作をする。つまり、平面波を作って、その一部を消した状態を初期条件とする。このとき、自発的に、らせんのコアが形成され[§]、回転しながら、双子のらせんパターンが生成する様子が観察される。また、二つの化学波が衝突したときに、対消滅する様子も観察される (2.6(a)) . 更に、初期条件として平面波が途中で切れたもの (フィラメント; filament と呼ぶ) をとると、回転しながら、らせんパターンが成長していく (図 2.6(b)) .

このように、非常に粗い近似ではあるが、セルオートマトンによって、BZ 反応の化学波によるパターン形成のある重要な側面、特に、リミットサイクル (limit cycle) 振動が関わっている部分はうまく再現していることが分かる。

2.5 BZ 反応のモデリング—Oregonator

セルオートマトンは、定性的には、ある程度 BZ 反応の一面を記述するが、定量性は殆どない。これに対して、化学的に素過程を考えることにより、BZ 反応のメカニズムを記述しようという試みが長年、行われてきた。1972 年に、Field, Körös, Noyes らは、BZ 反応の素過程を調べ、主には 10 のプロセスから成り立っていることを主張した [35]。これは、3 人の名前を取って、FKN モデルと呼ばれる。これらの素過程から、反応物、生成物、反応中間体に対する時間発展方程式が得られる。しかし、これらの式は非常に複雑である。そこで、速い速度過程を断熱的に消去、近似することにより、より少変数のモデルを構築することができる。

それらのうち、BZ 反応のモデル式として、広く使われている Oregonator は、Field, Noyes によって FKN モデルを簡略化することで提唱されたモデルであり、BZ 反応の振動を 2 つの準定常状態として記述する。それは、反応中間体である HBrO_2 (臭素酸; 不安定で反応中間体としてしか存在しない) の多い状態と少ない状態に対応する。具体的には、次の 5 つの反応を考える。



ここで、A は BrO_3^- に、B は $\text{CH}_2(\text{COOH})_2 + \text{BrCH}(\text{COOH})_2$ に、P は HOBr に、X は HBrO_2 に、Y は Br^- に、Z は酸化状態の触媒に対応する。また、 h は、酸化状態の触媒 1 分子を消費する時に何分子の Br^- が生成されるかを表すパラメータ (h パラメータ) である。

[§]ターゲットパターンを作るためには、ペースメーカーとして、特異点を定義しなければならない。それに対して、らせんパターンでは、コアの部分も特異点ではない。つまり、コアの部分が空間的に特別な点ではない。実際、コアは、固定されることもあるが、円やトロコイドの軌跡を描きながら、運動することが知られている (メandering; meandering) [33, 34]。

この時に, A, B の濃度変化は無視できると仮定して定数とすると, X, Y, Z の3つの物質の濃度に関する微分方程式を書くことができる.

$$\frac{dX}{dt} = k_1 AY - k_2 XY + k_3 AX - 2k_4 X^2, \quad (2.16)$$

$$\frac{dY}{dt} = -k_1 AY - k_2 XY + h k_5 BZ, \quad (2.17)$$

$$\frac{dZ}{dt} = 2k_3 AX - k_5 BZ. \quad (2.18)$$

ここで, X, Y, Z の3変数の濃度をそれぞれ, X, Y, Z で表した. $k_1 \sim k_5$ は, 各反応(2.11)~(2.15)の速度定数である. この連立常微分方程式を, 3変数 Oregonator と呼ぶ [36].

Tyson は速度定数の実験値から, 3変数 Oregonator の無次元化を行った. このとき, Y の時間変化は, 他の2変数 X, Z と比べて, 非常に速くなる. そのため, Y を断熱的に消去すると, 変数はさらに一つ減り, 2変数 Oregonator (Tyson バージョン) が得られる [37]. 2変数 Oregonator は, 次のように記述される. (ここで, $X \rightarrow U, Z \rightarrow V$ と書き直した.)

$$\epsilon \frac{dU}{dt} = U(1 - U) - fV \frac{U - q}{U + q} \equiv f(U, V), \quad (2.19)$$

$$\frac{dV}{dt} = U - V \equiv g(U, V). \quad (2.20)$$

U は HBrO_2 , V は金属触媒の酸化状態 (鉄触媒であれば $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ (フェリイン; 青色), 一方, 還元状態であるフェロインは赤色である.) の濃度に対応する. 3つのパラメータ f, q, ϵ は, それぞれ, 閾値, 興奮性, 無次元化した速度定数を表すパラメータである. 方程式(2.19), (2.20)により記述される力学系は, これらのパラメータによって, 1つの安定固定点を持つ状態 (興奮性の状態) であるか, 1つの不安定固定点とリミットサイクルを持つ状態 (振動性の状態) であるかが変化する[¶](図 2.7 参照).

ここまでの Tyson バージョン Oregonator に対して, Rovinsky, Zhabotinsky は, 異なる縮約の方法を提唱した [38]. それが Rovinsky-Zhabotinsky モデルであり, 同じく, HBrO_2 , $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ の濃度を2変数 U, V として, 次のように書ける.

$$\epsilon \frac{dU}{dt} = U(1 - U) - 2q\alpha \frac{V}{1 - V} \frac{U - \mu}{U + \mu}, \quad (2.21)$$

$$\frac{dV}{dt} = U - \alpha \frac{U}{1 - U} V. \quad (2.22)$$

Rovinsky-Zhabotinsky モデルは, Tyson バージョンのものに比べて, $\frac{U}{1-U}$ の項が加わっており, フェロインの系ではより実験結果に近いと言われている^{||}が, 本論文では主に Tyson バージョン 2変数 Oregonator を用いた.

[¶]パラメータとして f を変化させると, Hopf 分岐が起こって, 安定固定点が不安定化し, リミットサイクル軌道が分岐する.

^{||}近年, Gorecki らは, Rovinsky-Zhabotinsky モデルを更に改良したモデルを提案した [24].

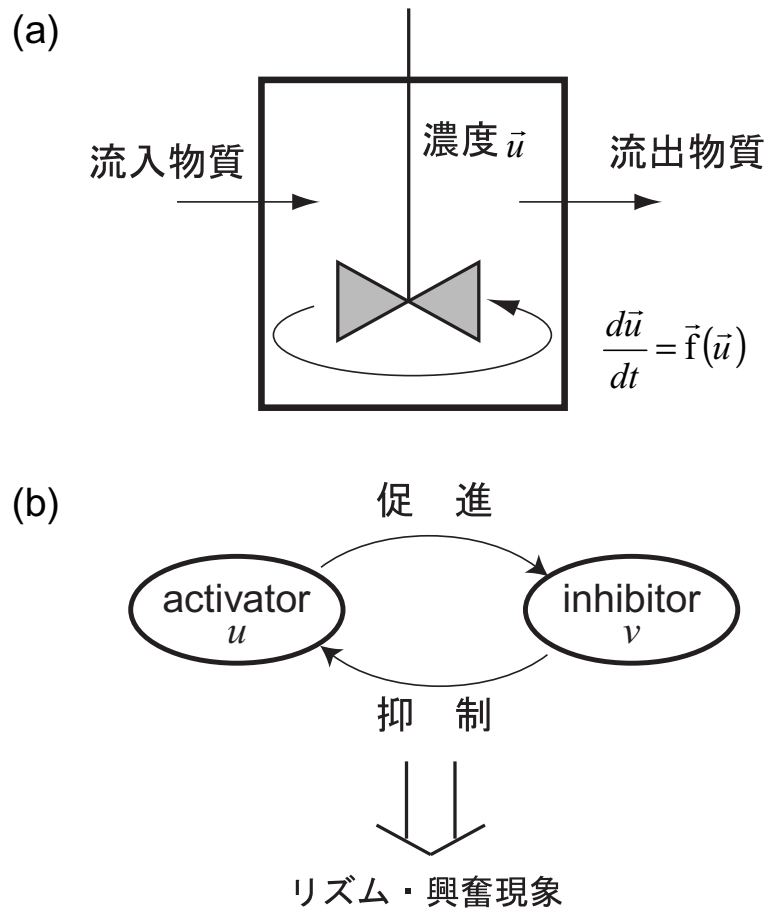
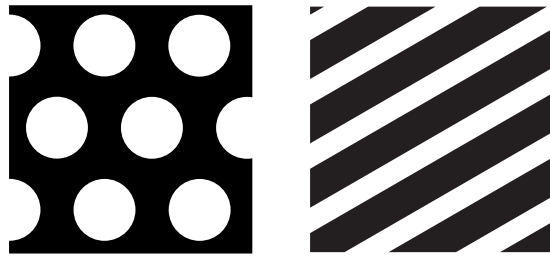
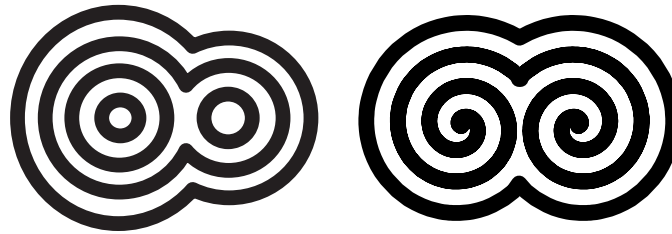


図 2.1: 質量作用の法則と反応拡散系．(a) 質量作用の法則．系は攪拌され，常に全体は同じ濃度であるとする質量作用の法則が成り立つ．(b) 2 変数 activator-inhibitor 系の概念図． u (activator) は v (inhibitor) を増やそうとし， v は u を減らそうとする．この微妙なバランスによってリズムを生み出したり，興奮現象を起こしたりする．

(a) $D_u \ll D_v$ Turingパターン



(b) $D_u \sim D_v$ 時空間パターン



(c) $D_u \gg D_v$ 神経でのパルス伝播

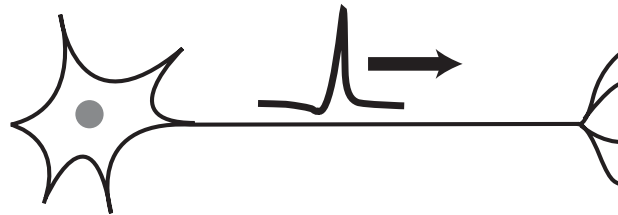
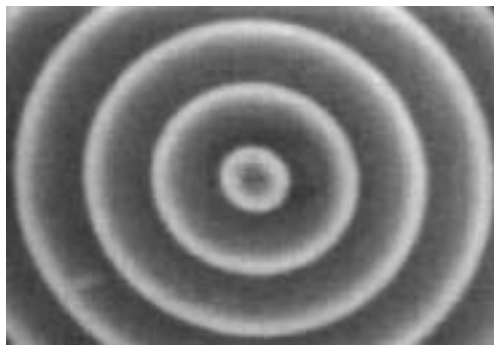


図 2.2: 反応拡散系によるパターン形成．activator-inhibitor 系では，2つの拡散係数の比によって，パターンが変化する．(a) $D_u \ll D_v$ のときに生成する Turing パターン．空間一様な解が不安定化し，特徴的な波数を持ったパターンが現れる．(b) $D_u \sim D_v$ のときに現れるターゲットパターンやスパイラルパターン．(c) $D_u \gg D_v$ とすると，神経におけるパルス伝播のモデルとも対応する．

(a)



(b)

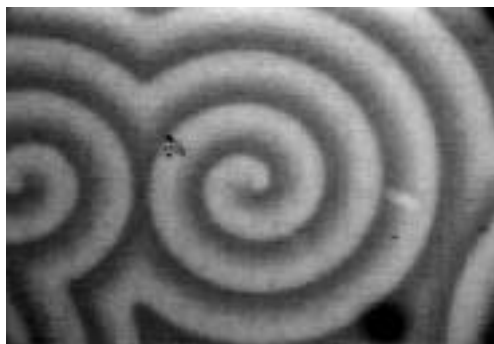
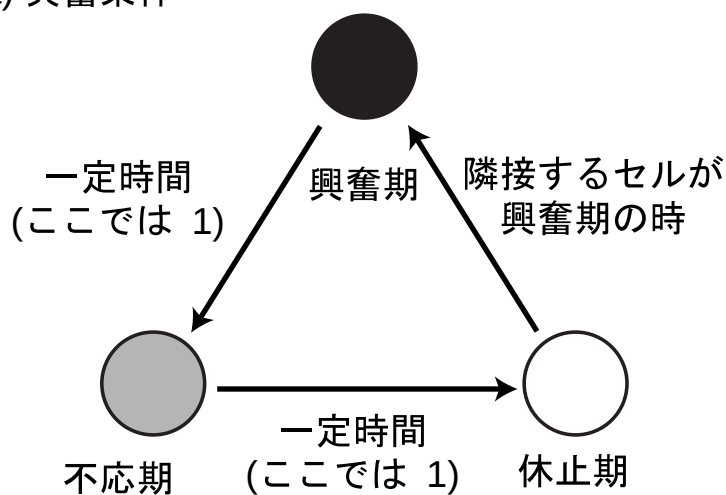

3 mm

図 2.3: Belousov-Zhabotinsky (BZ) 反応による時空間パターン生成の実験 . (a) 一点 (中心) がペースメーカーとなって, そこから同心円状に広がっていくターゲットパターン . (b) ターゲットパターンの一部を攪乱することによって生じるスパイラルパターン .

(a) 興奮条件



(b) 振動条件

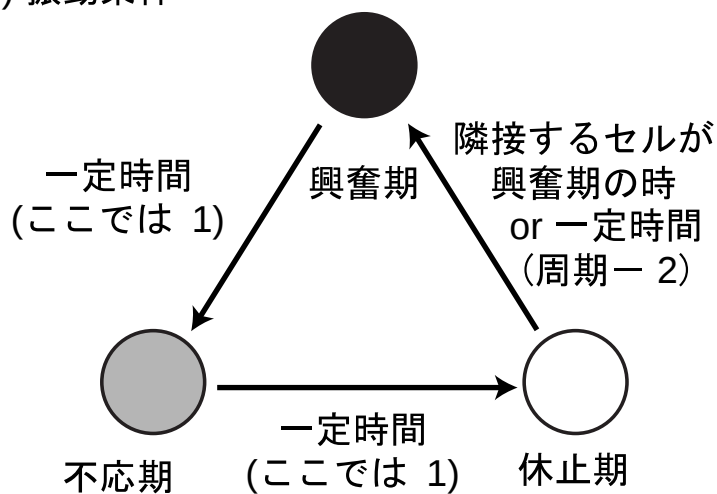
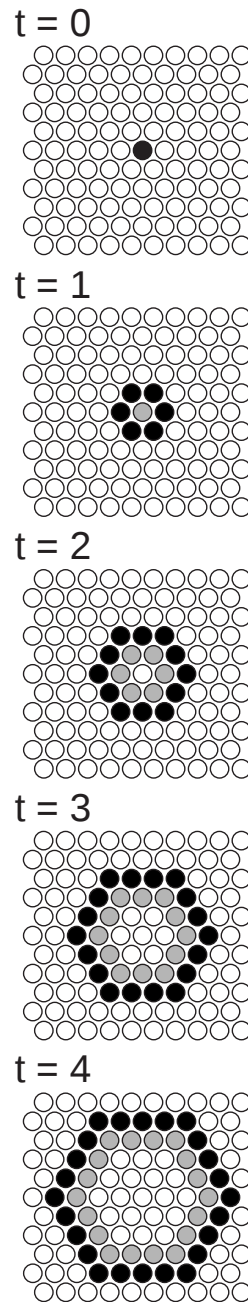


図 2.4: BZ 反応に対応するセルオートマトンの規則。(a) 興奮条件に対応するもの。あるセルが休止期にあるとき、隣接するセルが興奮期にありそこから物質が拡散してくると、興奮する。興奮期、不応期にあるセルは、隣接するセルで興奮が起こっても反応せず、一定時間がたつと興奮期は不応期に、不応期は休止期になる。(b) 振動条件に対応するもの。(a) に次の規則を追加する。休止期にあるセルは、一定時間たつと近傍のセルが興奮していなくても興奮期になる。

(a) 1回の刺激



(b) ペースメーカー

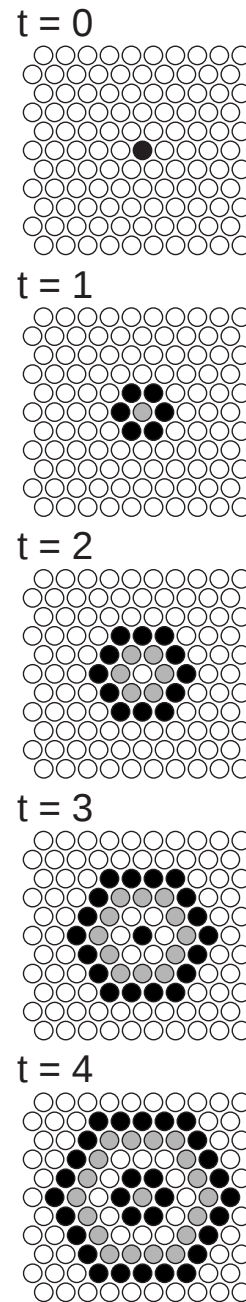
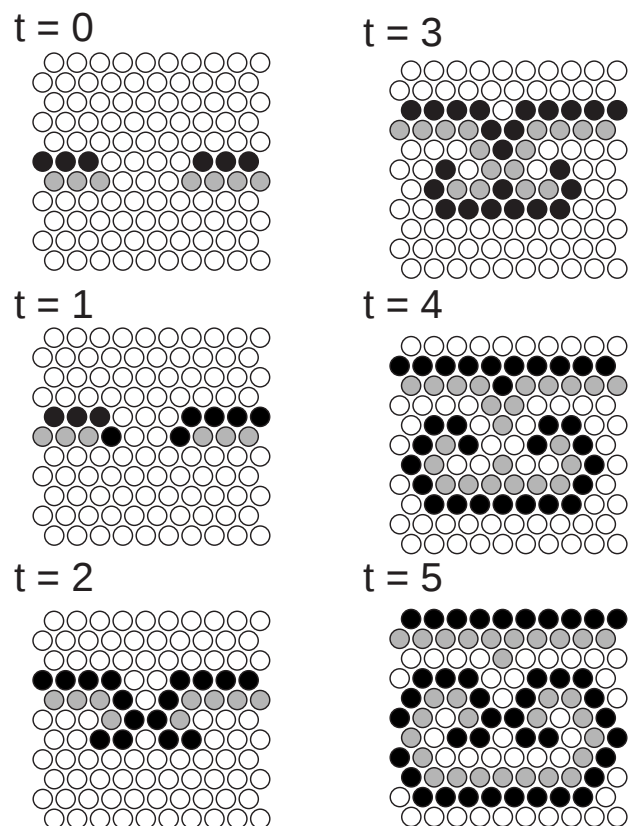


図 2.5: BZ 反応に対応するセルオートマトンの結果．六角格子，興奮条件にしてある．黒，グレー，白がそれぞれ興奮期，不応期，休止期に対応する．(a) 一点をある時刻に刺激したとき，同心円状に広がっていく化学波が発生する．(b) 一点 (中心) に周期 3 で振動するペースメーカーを置いた場合，ターゲットパターンを再現できる．

(a) 平面波の一部を切った時(双子らせん)



(b) 一本のフィラメントから発生するらせん

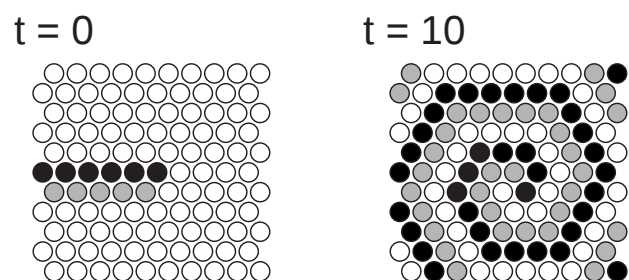


図 2.6: BZ 反応に対応するセルオートマトンの結果．図 2.5 と同じく，六角格子，興奮条件．黒，グレー，白がそれぞれ興奮期，不応期，休止期に対応する．(a) 初期条件として平面波の一部を消去したものとすると，攪乱を受けた部分から巻き始めて，双子のらせんパターンが生成するのが分かる．(b) 初期条件として，(a) の一方のフィラメントだけをとると，らせんが回転しながら成長する．

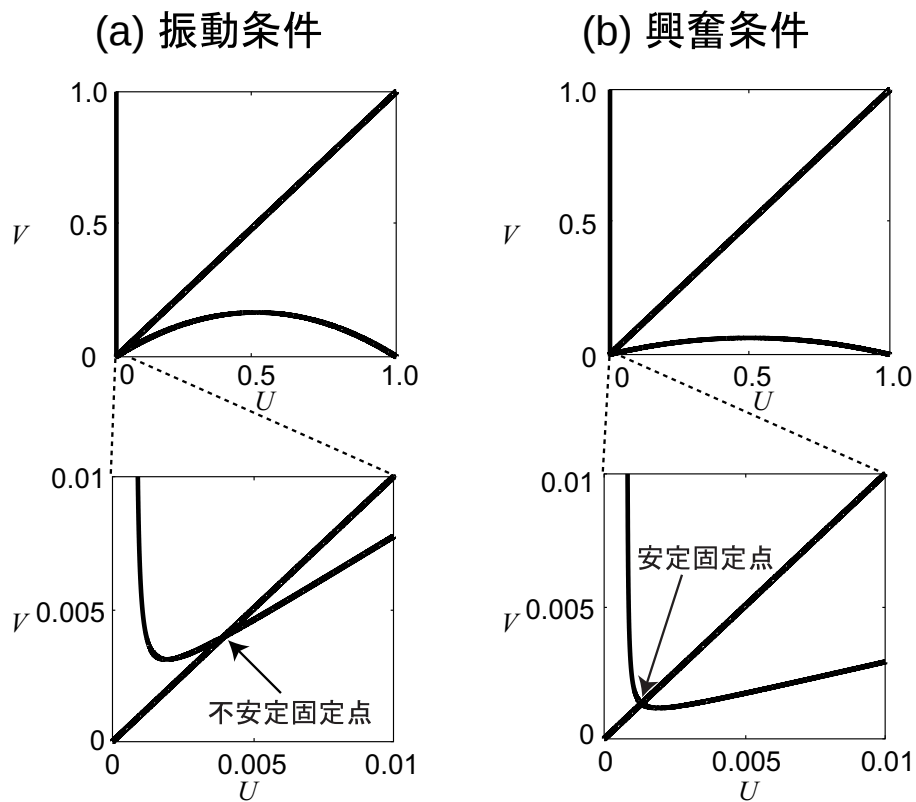


図 2.7: 2変数 Oregonator(Tyson バージョン) を用いたときのパラメータによるヌルクラインの違い．それぞれ (a) 振動条件，(b) 興奮条件に当たる．パラメータは， $q = 0.0008$ は共通にして， f を (a) では $f = 1.5$ ，(b) では $f = 4.0$ とした．各々，下の図は原点付近にある交点が見やすいように拡大したもの．

第3章 BZ反応に伴う対流現象*

3.1 はじめに

BZ 反応の溶液系において，三池らによって自由界面で対流現象が発生すること [39–41] が報告されて以来，BZ 反応と対流のカップリングに関するさまざまな実験，考察がなされている [42–49]．一方，BZ 反応の鉄触媒の価数によって，界面張力が変化することがわれわれのグループで既に見いだされている [50]．これより，界面張力が原因となって対流が発生していると思われるが，以前の考察の中では，重力の影響を考えたもの [42, 45] や，あるいは，界面張力を考えてはいるものの，平衡系での Marangoni 効果の境界条件を使っているもの [46] であった．

今回は，まず，反応によって発生する対流現象を可視化し，対照実験も行って，対流が界面張力の影響であることを確認した．更に，流体力学の基礎方程式である Navier-Stokes 方程式に界面張力の項を体積力的に付け加えることで，ダイナミクスを直接扱い，数値計算を行った．その結果と実験結果を比較，考察した．

3.2 実験装置・方法

2 枚のガラス板の間にガラスのスペーサーを挟み込むことで，約 1 mm のスペースを作り，そこに BZ 反応溶液とオレイン酸 (oleic acid; 分子式: $C_{18}H_{34}O_2$ ，1 カ所にシス型二重結合を持つ不飽和脂肪酸) を注ぎ込んで，2 相の界面を作った．流れの可視化のために，両相にポリスチレン製の直径 10 μm のビーズ (General Science Corporation) を分散させて，下から倒立顕微鏡 (Nikon DIAPHOT-TMD) で観察した (図 3.1)．

反応溶液は，表 3.1 のような組成のものを使用した．(振動性であるが反応性は低いため，制御しやすい状態である．界面張力変化を大きくするため，フェロイン濃度は大きくしてある．)

表 3.1: BZ 反応による対流生成の実験の溶液の初期濃度

物質名	化学式	濃度
臭素酸ナトリウム	NaBrO_3	0.15 mol/l
硫酸	H_2SO_4	0.60 mol/l
マロン酸	$\text{CH}_2(\text{COOH})_2$	0.10 mol/l
臭化カリウム	KBr	0.030 mol/l
フェロイン	$[\text{Fe}(\text{phen})_3]\text{SO}_4$	0.0050 mol/l

*この章は，文献 [4] の内容に関するものである．

3.3 実験結果

BZ 反応の化学波が伝播すると共に、ウェーブフロント (波面) が 2 相の界面と接触する点へ向かう対流が観察された。5 s ごとに 1 s 間の画像を積算して流線を描いたのが図 3.2 である。このとき、光源の空間的な明暗の差を取り除くため、時間的に平均化した画像を作り、それとの差をとっている [51]。また、流速場の解析ソフト (時空間局所最適化不均一照明モデルを使用 [52]) を用いて、流線を描いても同様に対流の様子がはっきりと観察される (図 3.3)。

この対流が界面張力によるものかどうかを検証するため、オレイン酸にヨウ素 (I_2) を溶かしたものを用い、他の条件は全く同じにして実験を行った。ヨウ素は BZ 反応においては、少量であれば inhibitor として働く [53, 54]。ヨウ素が界面から BZ 反応溶液相へ少しだけ拡散し、界面近くでは BZ 反応の進行波が伝播しない。このときには、全く対流が観察されなかった (図 3.4)。

3.4 数値計算

では、この現象はどのような式で記述されうるのだろうか？ 流体運動があるということは、速度場 $\vec{v} = (u, v)$ を導入しなければならない。

まず、BZ 反応溶液の状態変化に関しては、2.5 節を参考にして、2 変数 Oregonator を用いることにする。

$$\frac{\partial U}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} U = f(U, V) + D_U \nabla^2 U, \quad (3.1)$$

$$\frac{\partial V}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} V = g(U, V) + D_V \nabla^2 V. \quad (3.2)$$

但し、 $f(U, V)$, $g(U, V)$ は、式 (2.19), (2.20) で用いた Oregonator の反応項である。速度場を導入することで、 $\vec{v} \cdot \vec{\nabla} U$, $\vec{v} \cdot \vec{\nabla} V$ という移流項 (advection term) が必要となる。言い換えると、時間微分を Lagrange 的にする必要がある。

速度場に関しては、流体力学での Navier-Stokes 方程式を用いることにする [55]。ただし、界面張力を式の中に取り込まなければならない。平衡状態を考えると、界面張力は境界条件の形で取り込むことが一般的であるが[†]ここでは、平衡に達しているかどうか分からないため、境界条件ではなく、体積力として、界面付近でのみ働く力として式の中に取り込む。また、界面張力は、文献 [50] に基づいて、inhibitor に対応する化学種 (フェロイン) の濃度に比例すると仮定する[‡]。

今、簡単のため、2 次元で考え、座標は x 軸を界面に平行に、 y 軸を界面に垂直にとる。溶液中では非圧縮条件は良く成り立つので、速度場と界面張力に関して、次の 3 式が得られる。

$$\rho \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v} \right) = \eta \nabla^2 \vec{v} + \vec{F}_i, \quad (3.3)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0, \quad (3.4)$$

[†]一般的には平衡状態を仮定して、界面張力定数を γ とすると、境界条件は、 $\frac{\partial u}{\partial y} = \frac{\partial \gamma}{\partial x}$ で与える [45]。

[‡]フェロインとフェリインの界面張力の違いは、その電荷の違いによるものと考えられる。フェロイン、フェリインは、それぞれ 2 価、3 価の鉄イオン 1 分子に対し、フェナントロリン ($C_{12}H_8N_2$) が 3 分子配位している構造である。フェナントロリンは疎水性であるため、フェナントロリン錯体も水とは混ざりにくい。しかし、一般的に、電荷が大きいほど親水性が大きいため、フェリインのほうがまだ親水性が高い。つまり、フェロインの方がより疎水的で、そのために、フェロインの方が界面にたまりやすい。ところで、界面張力は単位表面積あたりのエネルギーと考えることができる [56]。界面で疎水性の物質の濃度が大きいということは、分子間力が小さくなり、エネルギーが下がることを意味する。そのためにフェロインの方が界面張力が小さくなる。

$$\vec{F}_i = F_i \vec{e}_x \propto \frac{\partial V}{\partial x} \delta(y) \vec{e}_x. \quad (3.5)$$

ここで, ρ は流体の密度, η は粘性係数, $\vec{F}_i$ は界面張力, $\vec{e}_x$ は x 軸方向の単位ベクトル, $\delta(y)$ は Dirac のデルタ関数である.

(3.1)~(3.5) 式を用いて数値計算を行った結果を図 3.5 に示す. 今回は簡単のため, 対流が反応項に及ぼす影響 (つまり, 移流項 $f(U, V)$, $g(U, V)$) は考えなかった[§]. 対流が化学波のフロントに向かって発生し, 化学波が左から右に向かって伝播するのにつれて, 対流の位置も移動していく結果が得られた. これは, 実験結果とおおむね一致する.

3.5 考察

また, (3.1)~(3.5) 式を用いることが妥当であるかどうかを検証するために, 実験結果から界面張力を逆に計算し, 文献 [50] の実験値と比較する.

(3.3) の x 軸方向の成分は,

$$\rho \left(\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} \right) = \eta \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) + F_i, \quad (3.6)$$

となる. ここで今, 界面近くでの運動を考えているため, u は v に比べて十分大きいので, $\rho v \partial u / \partial y$ の項は無視できる. また, $\eta \partial^2 u / \partial y^2$ の項は, x 軸方向の流速 u の y 方向への粘性拡散の項である. 界面張力を界面近くの厚さ Δy の層に働く体積力であると仮定することにより, 界面張力項へ繰り込むことができる. ここで, Δy は, 界面張力によって引き起こされる速度勾配の典型的な距離であるとする, と,

$$\Delta y \sim \sqrt{\frac{\eta}{\rho} \Delta t} \simeq 0.3 \text{ cm}, \quad (3.7)$$

となる. ここで, Δt は, 化学波が通過するのにかかる典型的な時間であり, 10 s とした. この典型的な距離を用いることにより, 界面張力定数 γ は, 次のように書ける.

$$\frac{\partial \gamma}{\partial x} = F_i \Delta y. \quad (3.8)$$

一方, 一般的に反応拡散系において, 化学波は等速で進行することが知られている. 流れのプロファイルは, 化学波と共に等速で, つまり, 速度 c で平行移動することが考えられる. このとき, $\vec{u}$ のプロファイルは,

$$\frac{\partial \vec{u}}{\partial t} = c \frac{\partial \vec{u}}{\partial x}, \quad (3.9)$$

を満たす.

以上より, (3.6) 式は,

$$\rho \left(c \frac{du}{dx} + u \frac{du}{dx} \right) = \eta \frac{d^2 u}{dx^2} + F_i, \quad (3.10)$$

となる.

界面近くの流体の速度を映像から測定し (図 3.6(a)), (3.10) 式より, 界面張力の大きさを計算した. 図 3.6(c) にその結果を示す. また, 一方で, 化学波のプロファイルを映像から測定し

[§] ここで用いた Navier-Stokes 方程式 (3.3) は圧力項が入っていない. 圧力項を入れた場合, また, 移流項を考慮した場合についても数値計算を行った (付録 A 参照).

た (図 3.6(d)) . この二つの結果を比較すると, 多少ピークの位置はずれているものの, ほぼ定性的に等しいと言える. ただし, 界面張力の絶対値は文献値 [50] とはオーダーで 1 桁小さくなる. この原因としては, 両側をガラスで挟んでいるために, 流れが阻害されること, また, 化学波の両側で対流の向きが異なるため, 互いに打ち消し合う効果があることが考えられる. 以上より, 反応拡散方程式に移流項を付け加えることで, うまく現象を再現していることがわかる.

3.6 結論

BZ 反応溶液とオレイン酸の界面において, 化学波のフロントに引き込むような対流現象を実験的に観察した. また, 抑制因子であるヨウ素を拡散させることにより界面に化学波が到達しない状態では, 対流が発生しないことを確認した. つまり, 対流現象は化学波が界面に到達することによってはじめて発生することを示した. また, 基礎方程式である Navier-Stokes 方程式に界面張力を体積力として取り入れて数値計算を行ったところ, 化学波の前方で強い流れが発生するなど, 実験とほぼ一致する結果が得られ, 対流が発生するダイナミクスを説明することができた.

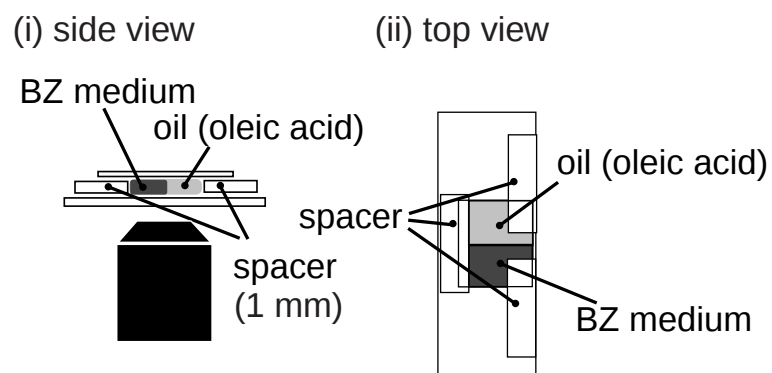


図 3.1: BZ 反応による対流の実験装置図 . (a) は横からの図 , (b) は上からの図である .

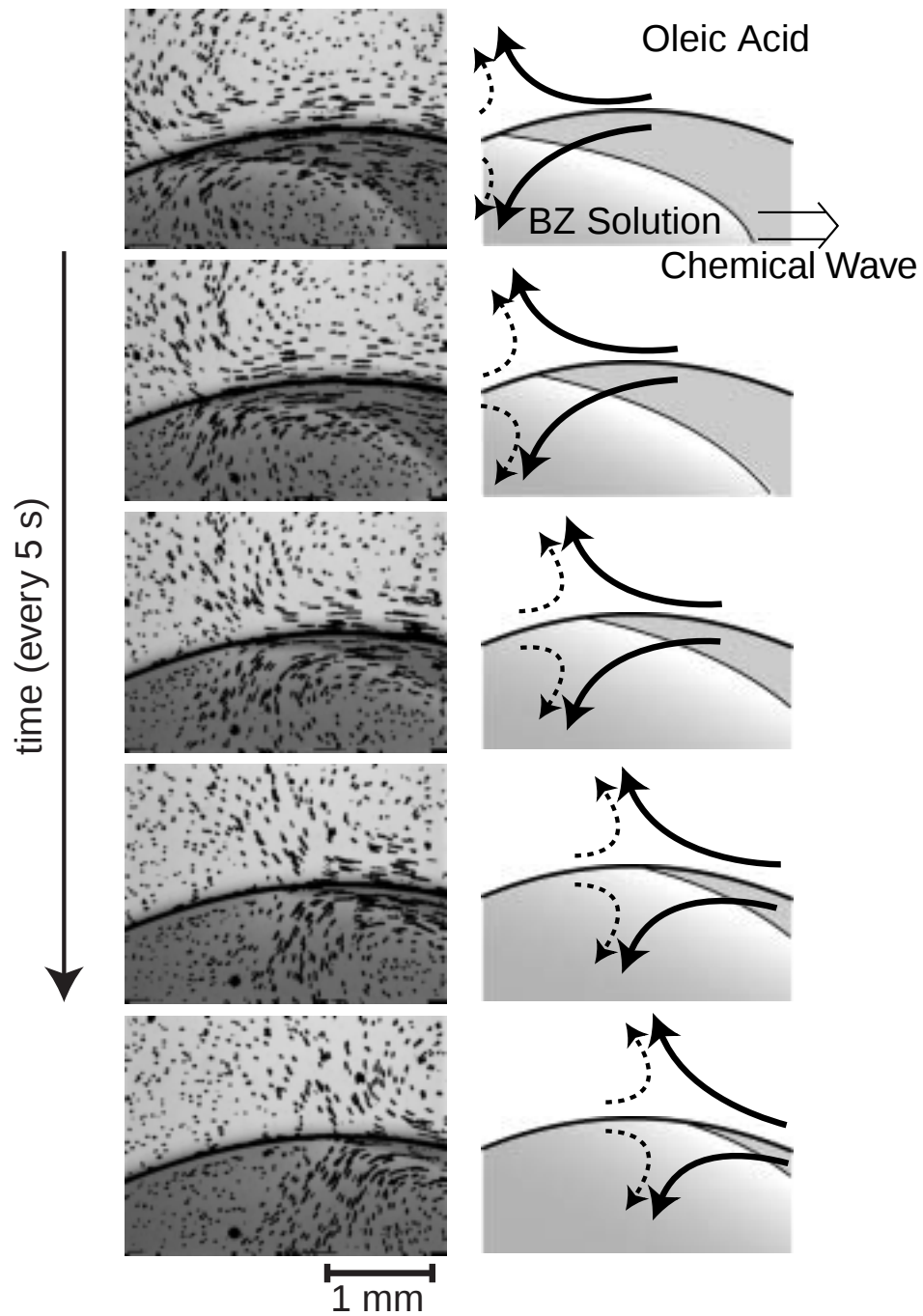


図 3.2: BZ 反応によって発生する対流現象の実験結果．左列：実験結果の積算図．5 s ごとにそれぞれ 1 s 間のイメージを積算して流れを見やすくした．上がオレイン酸，下が BZ 反応溶液．化学波が左から右へと伝播している．化学波のウェーブフロントに向かって，対流が生成している．右列：対流の向きを示すための模式図．

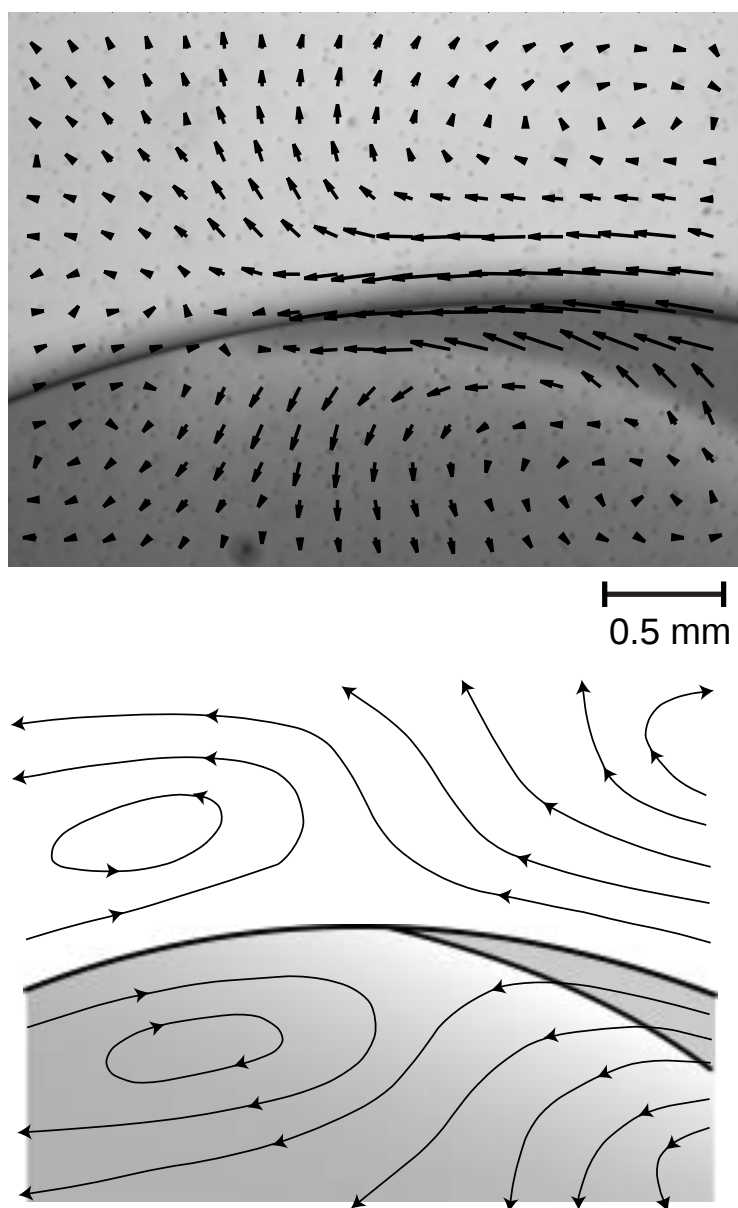


図 3.3: BZ 反応によって発生する対流現象．上図：流体解析ソフトを用いて，実験結果から計算した流速のプロファイル．下図：上図のプロファイルを参考にして描いた流線．

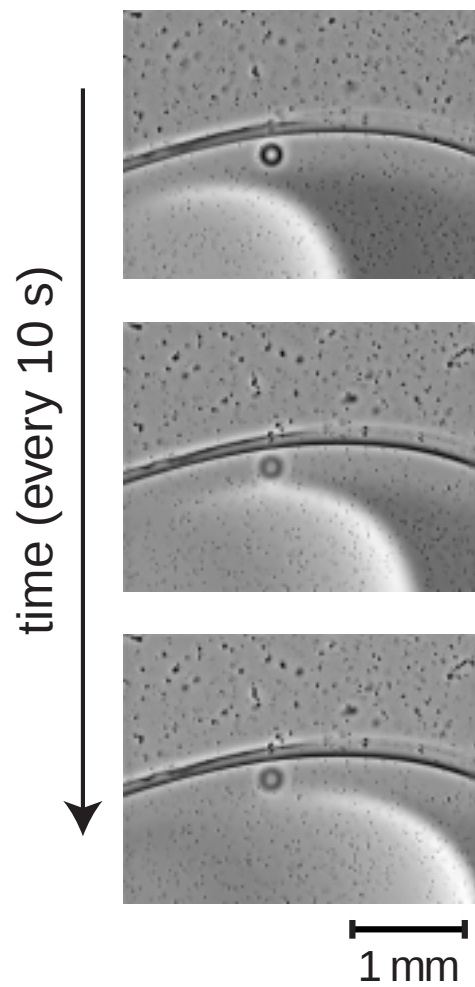


図 3.4: BZ 反応によって発生する対流の対照実験． I_2 (抑制因子) をオレイン酸に加えることにより，界面付近で BZ 反応が起こらなくなる．化学波が左から右へと伝播しているが，界面付近には化学波は届かない．このとき，両相において対流は見られない．写真は図 3.2 と同じように画像を積算処理したものである．

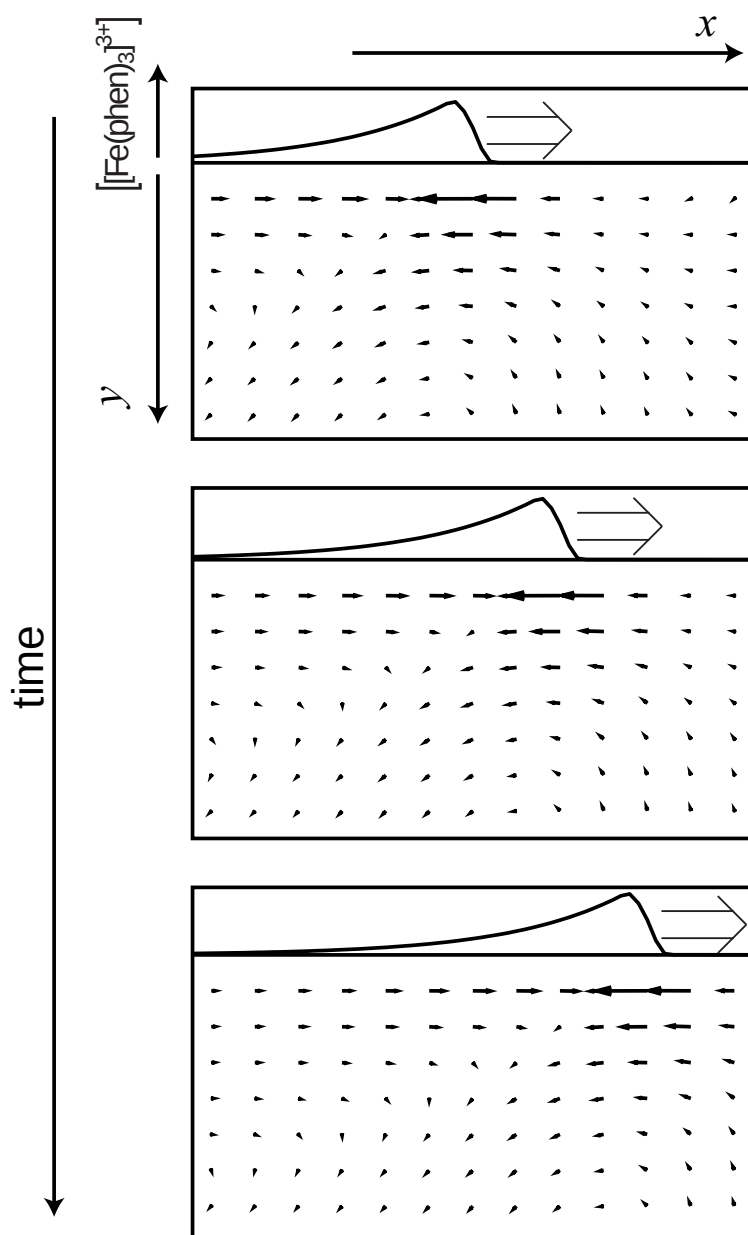


図 3.5: 数値計算による対流のプロファイルの結果．化学波の前方で強く引き込む流れが起こるなど，実験結果とおおむね一致する結果が得られる．

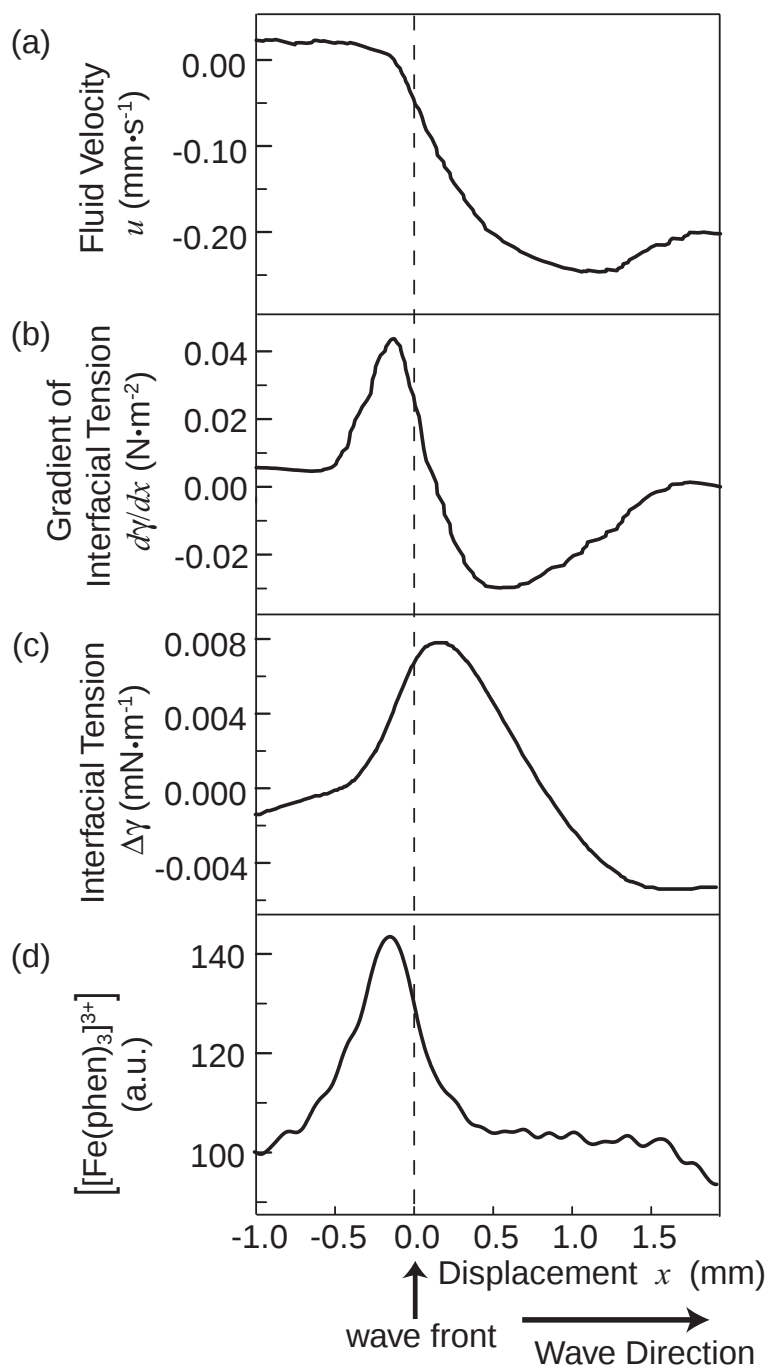


図 3.6: 実験結果から計算した界面張力のプロファイル。(a) 界面近くでの流速, (b) 界面張力の勾配, (c) 界面張力をそれぞれ表す。また, (d) は, 界面での化学種の濃度を測定した結果である。(c) と (d) を比較すると, 多少のずれはあるものの, ほぼ一致しており, この流れが化学種の界面張力によることが分かる。

第4章 BZ反応液滴の自発的運動*

4.1 はじめに

前章では、BZ反応とカップルして、触媒の状態による界面張力変化によって、対流が発生することを示した。つまり、スカラー量である化学エネルギーから、ベクトルである流れを生み出すことができた。そこで、その対流を用いて、もっと見やすく動きを取り出すことを目指す。BZ反応は、ほとんど発熱、吸熱がないことが知られており、動きを取り出すことができれば、等温系で化学エネルギーから運動を生み出す系であるということが出来る。

現在まで、実験系として等温系で化学エネルギーを運動に変換する系はほとんど見つかっていなかった。わずかに、油虫 [57, 58]、蒸留水に浮かべた樟脳 (camphor) [59–61] やその誘導体 [62, 63] の運動、水銀の酸化還元反応に伴う界面張力変化による運動 [64, 65]、ゲル系 BZ 反応でのゲル振動 [66, 67] などが知られているだけである [68]。今回は、非平衡開放系のモデルとしてよく使われる BZ 反応で化学-機械エネルギー変換を行う実験系を構築することができた。

BZ 反応を用いたゲル系では、ゲルの振動が報告されているが、約 1% しかサイズが変化していない [66, 67]。今回、系のスケールを工夫して、空間対称性の破れと界面張力の効果が大きく現れるようにすることで、BZ 反応の液滴が自発的に運動するような系を構築した。今回、サイズの約 30% の並進運動を取り出すことができた。その運動のメカニズムについて、前章で用いたのと同じ方程式を用いて解析を試みる。

4.2 実験装置・方法

シャーレに約 3 mm の厚さでオレイン酸を入れ、その上に、BZ 反応溶液の微小液滴を乗せた。液滴の体積は $1\ \mu\text{l}$ とし[†]、真上からデジタルビデオカメラで拡大、撮影した (図 4.1)。BZ 反応溶液の濃度は表 4.1 に示すとおりである。ここでは前章の場合と異なって、振動しやすい条件になっているため、刺激しなくても自発的に化学波が発生する。

4.3 実験結果

撮影した映像から液滴の中心を通る直線部分を切り出してつなぎ合わせ、時空間プロットを作成したのが図 4.2 である。化学波が中心から少し左にずれたところから発生し、一方の端 (左側) に到達したときに、液滴が右向きに運動し始めた。もう一方の端に到達する (全体が酸化状態になる) と、今度は反対向きに運動し始めた。この振動は、振幅は小さくなるものの、十数回続いた。最初に化学反応が始まる、つまり、化学波が広がり始める位置はランダムに決

*この章は、文献 [4] の内容に関するものである。

[†]BZ 反応溶液の方がオレイン酸よりも密度が大きいので、液滴は沈むように思われるが、界面張力のために浮かんでいる。形状はほぼ球になっている。完全に球であると仮定すると直径は 1.24 mm となる。

まる．そのために振動する向きもランダムであった．しかし，一連の振動の中では，ほぼ同じ場所から化学波が発生するために，同じ向きに振動した．

4.4 考察

BZ 反応液滴が運動するメカニズムを考えることにする．第3章の系を扱ったのと同じように，Navier-Stokes 方程式に界面張力を加えた方程式を考える．

反応波がオレイン酸と BZ 反応液滴との界面に達している部分を局所的に考える．このとき，酸化状態の部分と還元状態の部分の境界，つまり波面（ウェーブフロント）はほぼ等速度で進んでいるように見てもよい（図 4.3）．このとき，フェリイン濃度，つまり，界面張力はステップ関数的に変化するであろう．

$$V = V_0 \theta(x - \tilde{v}t). \quad (4.1)$$

但し， $\theta(x)$ はステップ関数 (Heaviside 関数)

$$\theta(x) = \begin{cases} 1 & (x \geq 0), \\ 0 & (x < 0), \end{cases} \quad (4.2)$$

である．

だが，化学波の界面は小さなスケールで見るとある程度の厚みがある．そこで，極限操作をとるとステップ関数になる逆正接関数 ($\arctan$)[‡] を使ってフェリインの濃度を表すことにする．

$$V = V_0 \left(\frac{1}{\pi} \arctan \alpha (x - \tilde{v}t) + \frac{1}{2} \right), \quad \alpha > 0. \quad (4.3)$$

また，流体及び BZ 反応の時間発展方程式は，第3章で議論したように，式 (3.1)~(3.5) を用いることとする．ここで，レイノルズ数 (Reynolds number) R を計算すると，

$$R = \frac{\rho ul}{\eta} = \frac{1 \text{ g} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 0.01 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot 0.1 \text{ cm}}{0.01 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}} = 0.1. \quad (4.4)$$

但し，特徴的なサイズとしては液滴の直径．速度としては反応波の速度 $\tilde{v}$ を用いた．レイノルズ数は小さいと見なせるので，非線形項 $(\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v}$ は無視できる．そうすると式 (3.3) は次のようになる．

$$\rho \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = \eta \nabla^2 \vec{v} + \vec{F}_1. \quad (4.5)$$

表 4.1: BZ 反応液滴の運動に関する実験における BZ 溶液の初期濃度

物質名	化学式	濃度
臭素酸ナトリウム	NaBrO ₃	0.15 mol/l
硫酸	H ₂ SO ₄	0.60 mol/l
マロン酸	CH ₂ (COOH) ₂	0.10 mol/l
臭化カリウム	KBr	0.030 mol/l
フェロイン	[Fe(phen) ₃]SO ₄	0.0050 mol/l

[‡] $y \rightarrow -\infty$ のとき $\arctan \alpha y \rightarrow 0$, $y \rightarrow +\infty$ のとき $\arctan \alpha y \rightarrow 1$ であるので，ステップ関数の界面をなだらかにしたものと考えることができる．

このとき、2つの相がそれぞれ独立に存在するときに界面でどのくらいの流速になるのかを計算する．簡単のため、一定時間、同じ強さの力を受けている時の界面での流速を計算する．今、 y 軸方向のみを考えると、

$$\rho \frac{\partial u}{\partial t} = \eta \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + F_i. \quad (4.6)$$

簡単のため、界面張力は、化学波が通り過ぎる前後の一定時間、同じ強さで働き、他では0であると仮定する．つまり、

$$F_i = \begin{cases} u_0 \delta(y) & (0 < t < t_0), \\ 0 & (\text{otherwise}). \end{cases} \quad (4.7)$$

(4.6), (4.7) 式は、一定時間 ($0 < t < t_0$) だけ、原点に一定量の物質の流入がある拡散方程式である．この方程式は Green 関数の方法 [69] を用いることによって解くことができ[§]、解は

$$u(t_0, y) = \frac{u_0}{\rho} \left\{ \sqrt{\frac{t_0}{\pi D}} \exp\left(-\frac{y^2}{4Dt_0}\right) - \frac{y}{2D} \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{y}{\sqrt{4Dt_0}}\right)\right) \right\}, \quad (4.13)$$

となる．

このとき、 $y \rightarrow +0$ の極限を考えると、

$$u(t_0, 0) = u_0 \sqrt{\frac{t_0}{\rho \pi \eta}}, \quad (4.14)$$

となる．但し、式 (4.8)~(4.11) において、 $D = \eta/\rho$ とおいていたので、元に戻した．

今、BZ 反応溶液とオレイン酸との界面を考えているが、各相の密度と粘性係数は、表 4.2 のようになり、密度の差は殆どなく、粘性係数がオレイン酸の方が BZ 反応溶液よりも 1 桁以上大きいことが分かる．

そこで、仮に界面で 2 相間での相互作用 (摩擦) がなければ、界面での界面に平行な方向の流速は、BZ 反応溶液相の方がオレイン酸相よりも約 6 倍大きくなるはずである．しかし、2 つの相が接している場合、その界面での流速は一致しなければならない．そのためには、2 相

[§]まず、

$$\frac{\partial G}{\partial t} = D \frac{\partial^2 G}{\partial y^2} \quad \text{with} \quad G(t=0, y) = \delta(y), \quad (4.8)$$

の解を考えると、

$$G(t, y) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{y^2}{4Dt}\right), \quad (4.9)$$

である．時刻 $t = 0$ から $t = t_0$ まで、一定量 a_0 の流入があるときには、式 (4.9) を積分することによって解が得られる．このようにして、式 (4.6), (4.7) の解は、形式的に

$$u(t_0, y) = a_0 \int_0^{t_0} G(t, y) dt. \quad (4.10)$$

とかけるが、この積分は解析的に実行できて、

$$u(t_0, y) = a_0 \left\{ \sqrt{\frac{t_0}{\pi D}} \exp\left(-\frac{y^2}{4Dt_0}\right) - \frac{y}{2D} \left(1 - \operatorname{erf}\left(\frac{y}{\sqrt{4Dt_0}}\right)\right) \right\}. \quad (4.11)$$

となる．ここで、 $\operatorname{erf}(x)$ は誤差関数 (error function)

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^x \exp(-y^2) dy, \quad (4.12)$$

である．

間で運動量の交換，つまり，力の交換があるはずである．このように考えれば，オレイン酸相は BZ 反応溶液相から流れを強くする向き，つまり，流れと同じ向きに力を受け，BZ 反応溶液相はオレイン酸相から流れを弱くする向き，つまり，流れと反対向きに力を受ける．この力の交換が原因で液滴の動きが発生すると考えられる．

液滴のサイズも非常に重要である．駆動力は界面張力である．しかも，化学波が液滴の表面と接している部分だけで力が発生するので，力の大きさは半径に比例する．

$$|\vec{F}_i| \propto \gamma r. \quad (4.15)$$

そこで，液滴の受ける加速度を考えると，質量は体積に比例する．つまり，半径の 3 乗に比例する．

$$M = \rho r^3. \quad (4.16)$$

よって，加速度は，半径の 2 乗に反比例することになる．

$$|\vec{F}_i| = M\alpha, \quad (4.17)$$

$$\alpha \propto \frac{\gamma}{\rho} \frac{1}{r^2}. \quad (4.18)$$

このように考えると，サイズは小さければ小さい方がよいように思われる．ところが，小さくなれば，化学波が発生しにくくなる．また，前述した界面に到達する時間差が必然的に小さくなるので，動きは小さくなってしまう．以上の要因を考え，実験より判断すると，1 mm というのは適当なサイズであることがわかる．

また，液滴全体が酸化状態になった後，液滴が反対方向に動いている．このメカニズムについては，まだ明らかにされておらず，これからの課題である．オレイン酸の粘弾性が効いているのではないかと考えられるが，定式化はできていない．

Curie-Prigogine の定理は，“等方的な系では，線形非平衡の枠組みで考えている限り，スカラーの物理量とベクトルの物理量はカップルできない”ことを主張する [70, 71]．この原理を逆手にとると，非線形性を強くすること，そして，系の等方性を大きく破れば，スカラー量の化学エネルギーからベクトル的な運動をうまく取り出すことができるはずである．そこで，系の等方性の破れを人為的に制御することを考える．具体的には，球形の液滴を用いて自発的な運動をさせているところを対称性の破れた形状にさせて動きの方向を制御する，あるいは，サイズを大きくすることで等方性の破れを顕著にするなどの方法が考えられる．このスカラーとベクトルのカップリングは，次章で議論する生体の分子機械の動作原理の考察とも関係する．

表 4.2: BZ 反応溶液とオレイン酸の密度および粘性係数

物質	密度 (ρ)	粘性係数 (η)
BZ 反応溶液 (水)	1.0 g cm ⁻³	0.01 g cm ⁻¹ s ⁻¹
オレイン酸	0.9 g cm ⁻³	0.35 g cm ⁻¹ s ⁻¹)

4.5 結論

BZ 反応溶液の微小液滴をオレイン酸に浮かべた系において、化学振動反応に同期して、運動する現象を見いだした。その現象のメカニズムを解明するため、第3章で用いた Navier-Stokes 方程式に界面張力項を加えた方程式を用いて解析計算を行った。両相が独立に存在する時には、粘性の差によって界面での流速に差が生じるが、実際には界面では両相の流速が一致しなければならず、両相の間で運動量の交換が行なわれて、液滴の運動の駆動力が得られることを示した。

BZ 反応は、ほぼ等温系であることから、この系は、等温系で化学エネルギーから運動を取り出している系だということができる。次章で議論するように、生体内の分子機械も等温条件下で ATP の化学エネルギーから運動を作り出しており、この実験系は、分子機械のメカニズムの理解のためにも有用であると思われる。

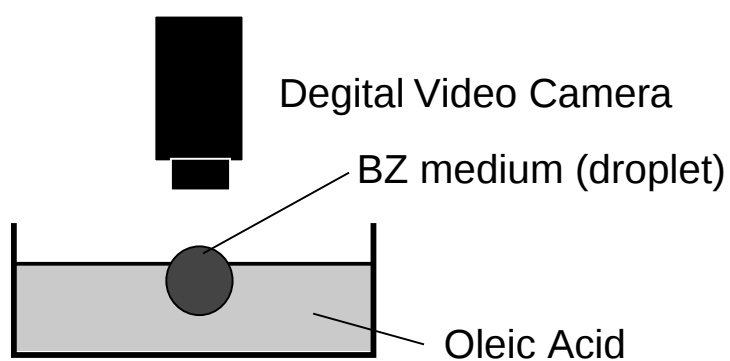


図 4.1: BZ 反応液滴の自発的運動の実験装置図．オレイン酸を入れたシャーレの上に BZ 反応溶液の液滴を乗せて，上からデジタルビデオカメラで拡大，撮影した．

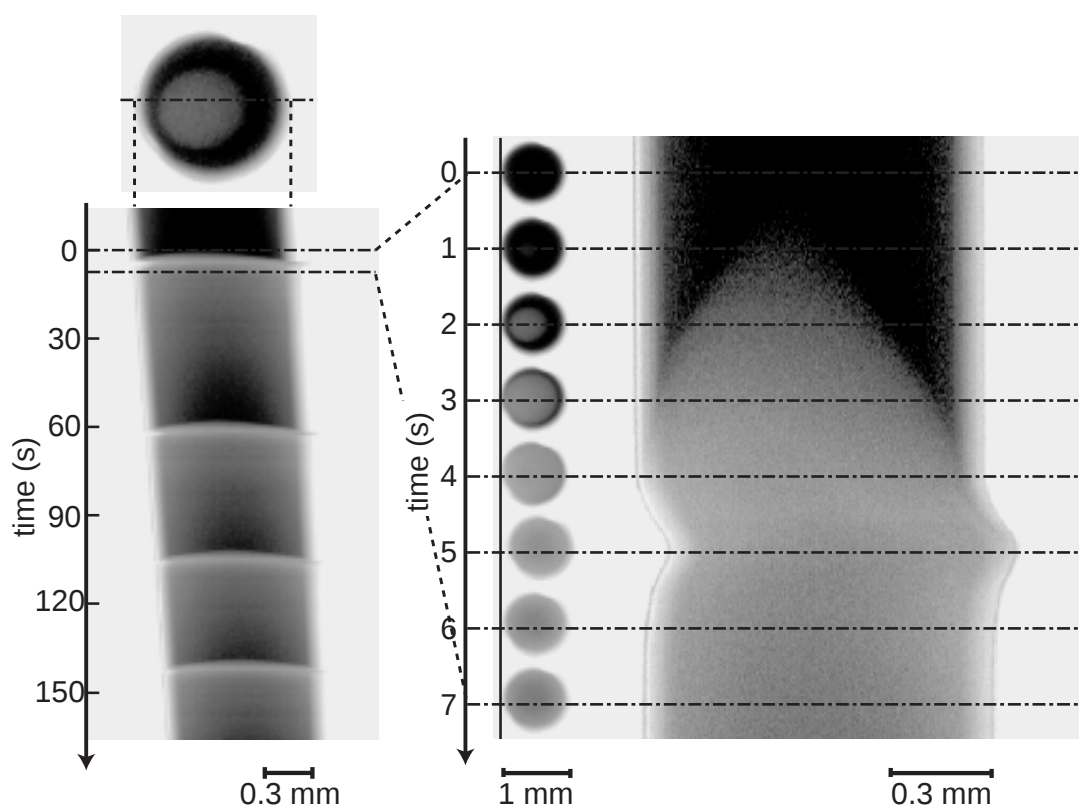


図 4.2: BZ 反応液滴の実験結果．スナップショットと液滴の中心を通る直線を切り出して，つなぎ合わせた時空間プロットを示す．左側の図の一回の振動の時間軸を拡大したものが右側の図である．液滴の中央よりやや左側に外れた部分から化学波が発生し，左側の界面に到達した時に液滴は右向きに動き始める．そして，化学波が右側の界面に到達した時に液滴は動く向きを反転させ，左向きに動き始め，しばらくして止まる．

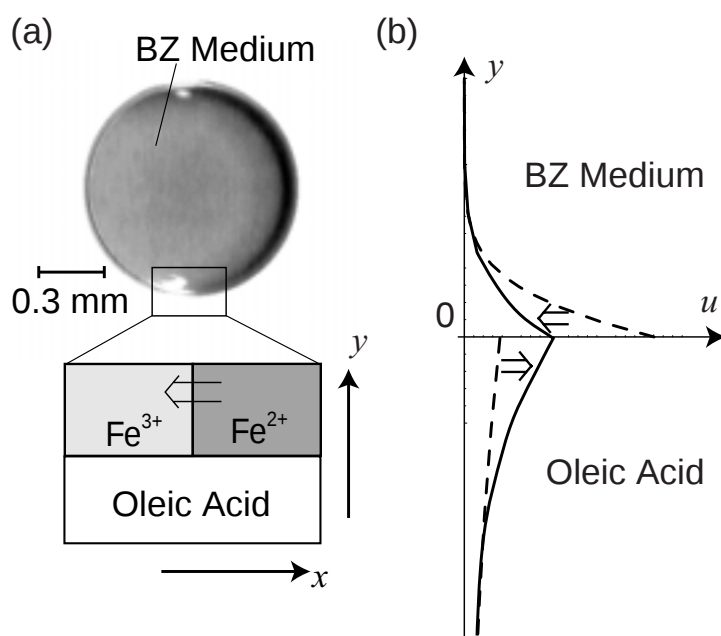


図 4.3: BZ 反応液滴の運動のメカニズム．(a) で示すように，化学波のフロントと界面が接している部分を考える．界面張力の違いにより，矢印の向きに対流が発生するが，そのスピードは，両相の間でずりがなければ，(b) の点線のように BZ 反応溶液相で速くなる．しかし，2 相の流体が接する界面では速度は等しくならなければならない，(b) の実線で示したようになる．この時，二相の間で運動量が交換され，液滴の運動が駆動される．

第5章 生体内の分子機械における化学-機械エネルギー変換*

5.1 はじめに

生命現象のなかで興味深いものの一つは、その動きである。われわれが生物を見たときに、それが“生きている”と認識するのは、その特徴的な運動によることが多いであろう。高等生物のマクロな動きも、細胞単位の動きが共同して起こっているものである。多数の単位が相互作用する現象を非線形ダイナミクスの切り口で考えることは興味深い。

ここでは、単位となっている細胞の中での運動を作りだすメカニズムについて考えてみる。生物の教科書には、「ATPの化学エネルギーを用いて細胞は運動(仕事)をしている」と書かれている。しかし、このことは従来の反応拡散系では記述しようと思っても不可能である。それは、すべてスカラー量(濃度をベクトルで書いているが、実空間でのベクトルではない)で表されており、動きを表現することはできないからである。しかし、例えば、第3,4章のように、対流項を入れることによって、ベクトルの物理量を導入することができ、これによって運動を表現できる。

5.2 分子機械の特徴

生体内の分子機械が行っている化学-機械エネルギー変換の特徴を通常の熱機関と比較して考えてみよう。熱機関のエネルギー変換機構の特質は、カルノー(Carnot)サイクルを用いて論じることができる。

まず、類似点としては、熱力学的な力と変位を2軸にとる相空間で考えたときに、サイクルを一周回る、つまり、“働く”ためには、行き帰りの経路が異なる必要があることがあげられる。この経路を、力と変位の相空間に射影したときに囲む面積が仕事に相当する。

次に、相違点を考える。カルノーサイクルでは熱効率 κ は、熱力学第二法則によって次の不等式で抑えられる[72]。

$$\kappa \leq \frac{T_H - T_C}{T_H} . \quad (5.1)$$

ここで、 T_H は高温熱源の温度、 T_C は低温熱源の温度である。つまり、等温条件下では、熱エネルギーを仕事に変換することができない。しかし、分子機械はほぼ等温の条件のもとで働いている。しかも、生命は、ATPの化学エネルギーを非常に効率よく運動エネルギーに変換している。その効率のよさは、熱機関のものに遠く及ばない。実際、生体中の筋肉では、50%以上のエネルギー変換効率になっていると言われている[73]。

また、熱エンジンのような大きなスケールでは、熱揺らぎの効果は無視してよいが、分子機械のような小さなスケールになると、揺らぎの効果が顕著に効いてくる。例えば、分子機械の

*この章は、文献[3]の内容に関するものである。

典型的なスケールは nm ,そして, 典型的な力は pN である. 仕事に換算すると, 約 1×10^{-21} J となる. 一方, 室温では, 熱揺らぎの典型的な大きさは, $k_B T \sim 4 \times 10^{-21}$ J であり, オーダーでほぼ変わらない. そのような大きな揺らぎの中で, 逆に揺らぎを利用して仕事をするメカニズムが必要である.

まとめると, 分子機械は, 等温条件のもと, ミクロな揺らぎの中で, その条件をうまく利用して効率よく働いているものと思われる.

5.3 揺らぎの中で働く分子機械

大きな揺らぎの中で分子機械が働くための条件を考えてみよう. まず, 平衡揺らぎを考えると, 詳細釣り合い (detailed balance; 局所平衡) が成り立っている限り, 揺らぎから仕事を取り出すことは不可能である. これは, 「マクスウェルの悪魔 (Maxwell's Demon)」を使った議論で熱力学第2法則により説明される [74].

それに対して, 非平衡揺らぎに関する考察が富田らによってなされた. 彼らは, 「揺らぎの循環」という物理量を定義し, 詳細釣り合いが成り立っているときには, 揺らぎの循環は 0 であり, 破れているときには, ノンゼロであることを示した. 揺らぎの循環 (circulation of fluctuation) は, 2つの物理量を2軸にとった相空間での, 面積速度に相当する [75–77]. つまり, 非平衡揺らぎがある条件においては, 揺らぎが相空間内でサイクルを回る. だから, 変位 x と力 f の相空間に射影したときにも, サイクルを回ることがあってよい. このとき, 系は

$$W = \oint_{\text{cycle}} f(x) dx, \quad (5.2)$$

だけの仕事をすることになる. よって, 非平衡条件下では, 揺らぎから仕事を取り出すことが可能になる (図 5.1).

このような描像で分子機械を捉えることにより, その特質について次のことを予想することができる. 非線形・非平衡現象を考えると, 分岐現象 (解の性質が不連続に変化すること) が一般的に起きてよい. ある物理量 (ここでは, 平衡揺らぎからのずれ, “非平衡度” と呼ぶことにしよう) をパラメータとして考えると, 非平衡度がある閾値以下では, 相空間内での循環量が 0, つまり, x, y の二変数で考えているとすると,

$$\overline{\oint_{\text{cycle}} y dx} = 0, \quad (5.3)$$

であるが, ある閾値以上では,

$$\overline{\oint_{\text{cycle}} y dx} \neq 0, \quad (5.4)$$

となる. ここで, バーは時間平均を表す. つまり, 循環量が 0 からノンゼロへの分岐が起こる. これをマクロに見ると, ある “臨界非平衡度” が存在し, それ以下では仕事をしないが, それ以上では仕事をすることが可能になることを意味している. これに関連して, 柳田らは, アクチン・ミオシン系における単一分子レベルの実験で, 揺らぎから仕事が行なわれていると論じている [78].

一方, 物理サイドからも, 分子機械について, さまざまなモデルが提唱されてきている. その中で, 最も多いものが, ラチェット型のポテンシャルを用いるモデルである [79]. 揺らぎに時間相関を導入したり, ポテンシャルを平らなものやラチェット型のものとを交互にとる仮定を入れたりすることで, 一方向の運動を取り出すことが可能である. しかし, ラチェットモデ

ルには、ポテンシャルの揺らぎが正当には取り入れられていない。あるいは、揺らぎの中のあるモードだけが非常に強調されていると考えられる。現実には、分子自体が外力から受ける揺らぎとミクロなスケールに伴う環境の揺らぎの双方が影響しているはずである。そこを取り入れないと、実空間でのエネルギー変換の本質を切り出しているとは言えない。

それでは、どのようなアプローチをすればよいのだろうか？ 現実の系は、多自由度系であるが、反応拡散系を少変数に縮約するときと同様、速い過程を断熱消去することによって、少変数の空間で考えることが可能である。また、前述したように非平衡条件下では、変位と力の相空間内でマクロな物理量がサイクルを回ってよい。このとき、リミットサイクル振動は揺らぎに対して比較的安定であるので [80]、大きな揺らぎの中でも仕事をすることが可能である。

実空間ではどのようなになっているかを考えると、相転移による2状態間遷移を含むリミットサイクルを考えればよい。これまでに、単一のDNA分子鎖の高次構造が一次相転移を示すことが明らかになっている [81, 82]。DNA分子がこのような相転移を示す性質を活用することにより、レーザーによるエネルギー流の中(散逸場)で高次構造を周期的に振動させることに成功している [83, 84]。一般的に、高分子は、環境(温度、媒質の化学ポテンシャルなど)の変化によって、高次構造が相転移的に変化することが知られており、エネルギー流のある散逸場の中で、安定なリミットサイクル的振動をしてもよく、それが、化学-機械エネルギー変換のメカニズムの本質になっていると考えられる。

5.4 結論

生体内の分子機械は、ATP等の化学エネルギーから、運動・仕事を生み出している。しかし、スケールを考えると、分子機械がする仕事は、熱揺らぎとほぼ同じくらいである。つまり、分子機械は、その揺らぎに打ち勝ち、逆に、その揺らぎを利用しつつ働いているはずである。

そこで、どのようなメカニズムで働いているかを考えた。生命が非平衡開放系であるため、リミットサイクル振動が起こりうる。力と変位の相空間に射影して考えた時、行き帰りのパスが異なる、つまり、サイクルを回ると仕事をすることが可能になる。更に、リミットサイクル振動は揺らぎに対して比較的安定であるので、生命はこれを利用していると考えられる。

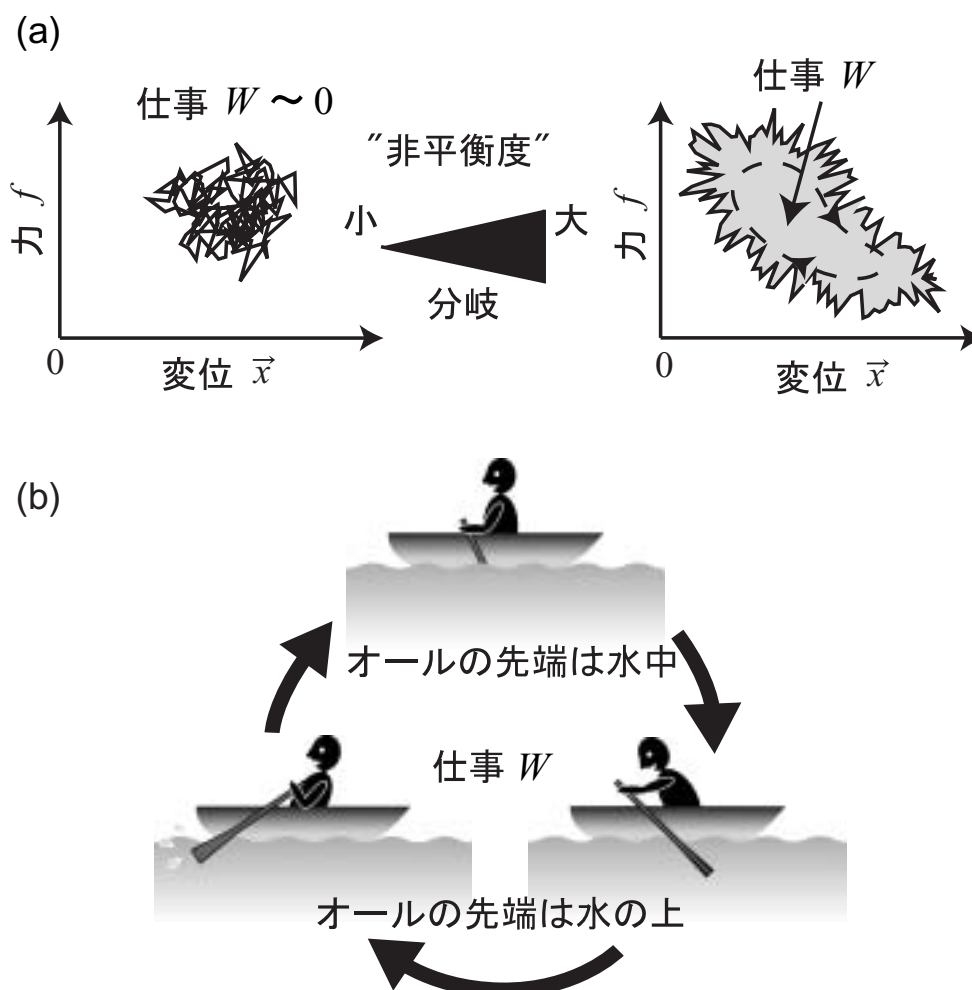


図 5.1: 揺らぎから仕事を取り出すメカニズムの概念図．(a) 平衡揺らぎからのずれ，“非平衡度”の大きさに応じて，2 変数の相空間で，循環量が 0 になるか、ノンゼロになるかの分岐が発生する．循環量がノンゼロのとき，変位と力の相空間で考えても，長時間平均で考えたときにサイクルになっていてもよく，そのときには，この系は仕事をするようになる．(b) 仕事をするには相空間上で行きと帰りで異なる経路を通る必要がある．例えば，ボートをこぐときのオールの運動を考えてみよう．オールの往復運動において行き帰りの経路が異なっていることで駆動力を生み出していることがわかる．

第6章 カップに流れる水流による振動・履歴現象*

6.1 はじめに

序章において、生命は非線形の散逸系として語られることを述べた．このような系の特徴として、リミットサイクル振動や分岐現象が起こることが知られている．

ガラスのカップに真上から連続的に水を流したときに、そのカップの中に特徴的なパターンが生成する．今回、そのパターンを三つに分類し、モードⅠ、Ⅱ、Ⅲと名づけた．モードⅠは、流量が小さい時に、カップに水がたまり、周囲からゆっくりと水が流れ出るものである．モードⅡは、流量が大きい時に、カップ内に殆ど水がたまず、カップの周囲に沿って周りに飛び散るパターンである．モードⅠ、Ⅱは定常的なパターンであるのに対して、モードⅢはカップ内に水がたまる/たまらないを時間的に交互に繰り返すものである．これらのパターンは、パラメータとして水流の強さを変化させることによって変化する．また、水量を増やしていく、減らしていくときによって、モードが変化する流量が異なる履歴現象が見られる．

このような流体系を用いた実験、考察は、これまでもいろいろと行われてきている．古くは Rayleigh が水平な板に当たる水流についての考察を行った [85]．Shaw は、水道の蛇口から落ちる水滴が、流量によって周期的になったり、多重周期運動 (multi-periodic oscillation) になったり、カオス的 (chaotic) になったりすることを示した [86, 87]．また、Bohr らは、水平な板に水流を鉛直方向に注いだとき、円形 [88, 89] や多角形 [90, 91] のパターンが形成されること (hydraulic jump) を示した．それ以来、hydraulic jump に関する流体力学的な考察も多く報告されている．

今回扱う現象は、非平衡開放系 (散逸系) に典型的なリミットサイクル振動および履歴現象である．もともと、このような流体系を扱うには、非常に複雑な取り扱いが必要である．つまり、非線形な偏微分方程式を解く必要がある．しかし、今回は、少ない変数を用いて、定性的な議論を行いつつ、その系の本質をとらえることを目的としたモデル化を行った．このようなアプローチの仕方は、例えば塩水振動子などで成功しており [92–94]、非平衡開放系としての特徴を記述するのに有効であると思われる．

6.2 実験装置・方法

水道の蛇口に流量計 (STEC, LF10-PTN, Kyoto, Japan; 測定精度 1.7 ml s^{-1}) をとりつけ、その先にガラスのチューブを取り付ける．このチューブの径は、パラメータとして変化させることができる．このガラスのチューブの真下に、ガラス製のカップ (高さ: 34 mm, 上部の半径: 34 mm, 底部の半径: 10 mm, 体積: 55 ml) を水平に静置し、カップの中央に水を注いだときのカップの中の水流の様子について観察する．主には、斜め上方向からデジタルビデ

*この章は、文献 [5], [6] の内容に関するものである．

オカメラで撮影して、解析を行った。また、水面の高さの変化を調べるため、発泡スチロール製の球 (直径 5.0 mm) に棒をさしたものをチューブ (内径 1.0 mm, 長さ 50 mm) に通して固定し、上下方向のみに動くようにして、挙動を観察した (図 6.1 参照)。

6.3 実験結果

ガラス管からガラスのカップに流れる水の流量を変化させた。その結果、ガラスのカップがほとんど水で満たされ、周囲から流入量とほぼ同じ量の水がこぼれ出るパターン (モード I) が流量の少ないときには観察され、流量の大きな時には、カップの中にほとんど水はたまりず、流入した水がカップの周囲に沿って外向きに流れ、カップの周囲から勢いよく飛び出すパターン (モード II) が観察された。この二つのパターンは、ほぼ定常的であり、流量を変化させていくと、ある流量 (転移点と呼ぶ) で、急激に他方のモードに移り変わる。このような転移点は、流量を増やしていくときと減らしていくときとで異なる。つまり、履歴があるということができる。更に、ガラス管の太さを変化させた。細いガラス管から水を流したときには、モード I からモード II に変化する間で、水がカップにたまる/たまらないを時間的に繰り返すモード III が観察された。しかし、モード II からモード I に移る時には観察されなかった。太いガラス管を用いて水を流したときには、モード III が観察されることはなかった。

つまり、まとめると、太い管を用いて水を流したときには、流量を増やしていくとモード I $\rightarrow$ II, 減らしていくと、モード II $\rightarrow$ I の転移が見られ、細い管を用いたときには、増やしていくとモード I $\rightarrow$ III $\rightarrow$ II, 減らしていくとモード II $\rightarrow$ モード I の転移が見られる。ここで、モード i からモード j へ転移する時の流量を Q_{i-j} で表すことにする。太い管を用いたときには、 $Q_{I-II} > Q_{II-I}$ の関係が、細い管を用いたときには、 $Q_{III-II} > Q_{I-III} > Q_{II-I}$ の関係が成り立つ。モード III が安定に存在できる流量の範囲は非常に小さかった (図 6.2 参照)。実際に、ガラス管の径を様々に変化させ、水量を増やす時、減らす時の転移点を観察したデータを図 6.3 に示す。モード III の様子を知るために、撮影した映像を用いて、くぼみのサイズを画像の色で判断し[†]、その時間変化を調べた。その結果が図 6.4 である。約 4.3 Hz で振動している様子がわかる。また、同様にして、それぞれの太いガラス管、細いガラス管を使った時に、水流を増やした時、減らした時の水のくぼみの大きさも調べた。その結果が図 6.5 である。先ほど述べたモードの転移の様子がはっきりと分かる。

更に、垂直方向にしか動けない棒に固定した浮きを浮かべて (図 6.1 参照)、くぼみが実際にどのような形をしているか、そして、どのように変化しているかを調べた。この実験は、太いガラス管 ($r_t = 0.25$ mm) を用いて行った。水流を増やしていく時には、徐々に水面が下がっていき、くぼみが形成されていく (図 6.6(a)) が、水流を減らしていく時には、急に水面が上がる様子が観察された (図 6.6(b))。

6.4 考察

これらの実験結果より、この現象をどのように少変数で記述し、モデル化すればよいかを考える。ここで、変数として、水のくぼみ (water hollow) の大きさ (半径) r_h (m) と、水流がくぼみを作ろうとする圧力 (力) P (Pa) を考え、この 2 変数に対する時間発展方程式を考える。

[†] 図 6.2 で分かるように、くぼみの部分は黒くなっている。そこで、画像処理ソフトを用いて、黒い部分の面積を測定し、くぼみの大きさとした。

ここで, R_h は, くぼみの半径 r_h を実際のガラスのカップの半径 $r_0 = 34 \text{ mm}$ で割ることにより, 0 から 1 の値をとるように規格化してある. つまり, $R_h = r_h/r_0$ である.

まず, R_h の時間発展から考える.

$$\frac{dR_h}{dt} = aP - f(R_h). \quad (6.1)$$

ここで, $a \text{ (Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}\text{)}$ は定数である. 第1項は水流がくぼみを作ろうとする力によって, くぼみの直径が大きくなることを意味する. その比例定数が a である. 第2項の $f(R_h) \text{ (s}^{-1}\text{)}$ は, カップの周辺部で, 外に出て行かずに, カップの中に戻ってくる backflow(図 6.7) の影響を表す項である. この backflow が大きいほどくぼみは小さくなる傾向がある. 当然, この backflow はくぼみの大きさにより起こり方が変化する. その関係を次のような3次関数で考える.

$$f(R_h) = \alpha R_h^3 - \beta R_h^2 + \gamma R_h. \quad (6.2)$$

この形が3次関数になるということは, Landau の相転移の描像を使っていると考えられることもできる [72, 95–97]. つまり, R_h に2つの安定状態(モード I, モード II)を仮定し, フリーエネルギーのポテンシャルが4次関数でかけるダブルミニマムの形をとるとすると, 微分は3次関数であり, (6.1) 式のようなになるはずである. ダブルミニマムの形をとらせている原因が backflow であると言える.

次に, P の時間発展を考える.

$$\frac{dP}{dt} = bQ - g(R_h, P). \quad (6.3)$$

ここで, $Q \text{ (m}^3 \text{ s}^{-1}\text{)}$ は, カップに流入する水の流量である. つまり, くぼみにかかる力は流量に比例して増加する. ここでは, 増加の仕方は線形であると仮定する. 次に, 第2項の $g(R_h, P) \text{ (Pa s}^{-1}\text{)}$ は, くぼみのサイズによって P が変化する作用を表す. 水流によって水面を押し下げる力は bQ であったが, これとくぼみを維持するのに必要な力がつり合っていれば, P は変化しないとする. くぼみを R_h に保っておくために必要な力はくぼみの体積 (R_h^3) と P に比例するとした. そして, つり合っていない時には, つり合う向きに P が時間発展すると仮定する. よって, $g(R_h, P)$ の関数形は, くぼみを R_h に保つのに必要な力ということで次のようになる.

$$g(R_h, P) = \eta R_h^3 P. \quad (6.4)$$

ここで $\eta \text{ (s}^{-1}\text{)}$ は定数である.

式 (6.1)~(6.4) 式を用いて数値計算を行った. 数値計算には4次の Runge-Kutta 法を用いた. 流量 Q が時間的に変化しないとしたときの結果を図 6.8 に示す. パラメータはキャプションに書いたとおりである. 流量 Q をさまざまな値に変えることにより, R_h が小さい定常状態(モード I に相当), R_h が振動する状態(モード III), R_h が大きい定常状態(モード II)の3つの状態をとることが分かる.

また, 流量 Q を時間的に変化させながら数値計算を行った. その結果を図 6.9 に示す. 流量を増やしていった時には, モード I からモード III を経て, モード II に移り, 流量を減らしていった時には, モード II からモード I に直接移る様子が再現された.

但し, 今回の数値計算では, ガラス管の径が細い場合の現象しか再現しておらず, 十分であるとはいえない. そこで, ガラス管の系も考慮に入れた考察を進めている(付録 B 参照).

6.5 結論

ガラスのカップに径の異なるガラス管を通して水を流すことにより、カップ内の水流のパターンが変化する。そのパターンには、主に、定常的な2つのパターン(モードI;カップにほぼいっぱいになり水がたまると、周囲からこぼれる状態,モードII;カップにはほとんど水がたまずに周囲から勢いよく飛び出す状態)と、周期的なパターン(モードIII;水のたまり方(あるいは、水のくぼみの大きさ)が振動する状態)をとることが分かった。水を注ぐガラス管の径が太い時にはモードI,IIのみが起こる。流量を増やしていく時と減らしていく時で、モードが転移する時の流量が異なった。つまり、履歴現象が見られた。また、ガラス管の径が細い時には、流量を増やしていった時に、モードIからモードIIIを経て、モードIIに転移する。逆に減らしていった時には、モードIIIになることはなく、モードIIから直接モードIに転移する。径が細い時も転移する流量はそれぞれに異なる。

この現象を理解するために、今回は、流体力学を用いるのではなく、少変数のモデルに縮約して考える。カップ内の水のくぼみにかかる圧力(力)と、くぼみのサイズの2変数に着目し、時間発展方程式を立てることによって、現象のある側面を再現することができた。しかし、モデルはまだまだ不十分であり、改良していく必要がある。

この現象は、水を流し続けるという非常に簡単な手法によって非平衡開放系を作り出しているのだが、その中で、リミットサイクル振動や履歴現象という特徴的な性質を生み出すことができた。更に系に工夫を加えることにより、非平衡開放系に特徴的な他の現象を見ることができよう。

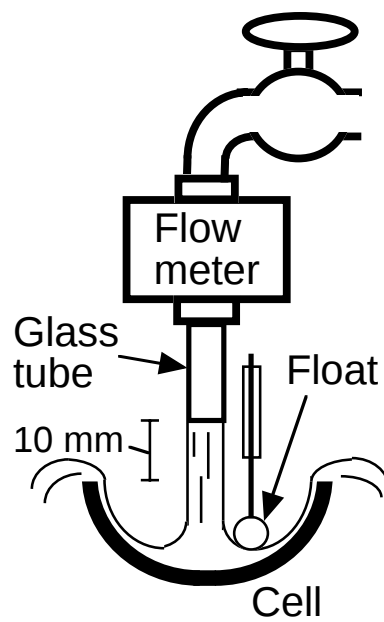


図 6.1: カップに流れる水流による振動・履歴現象についての実験装置図 .

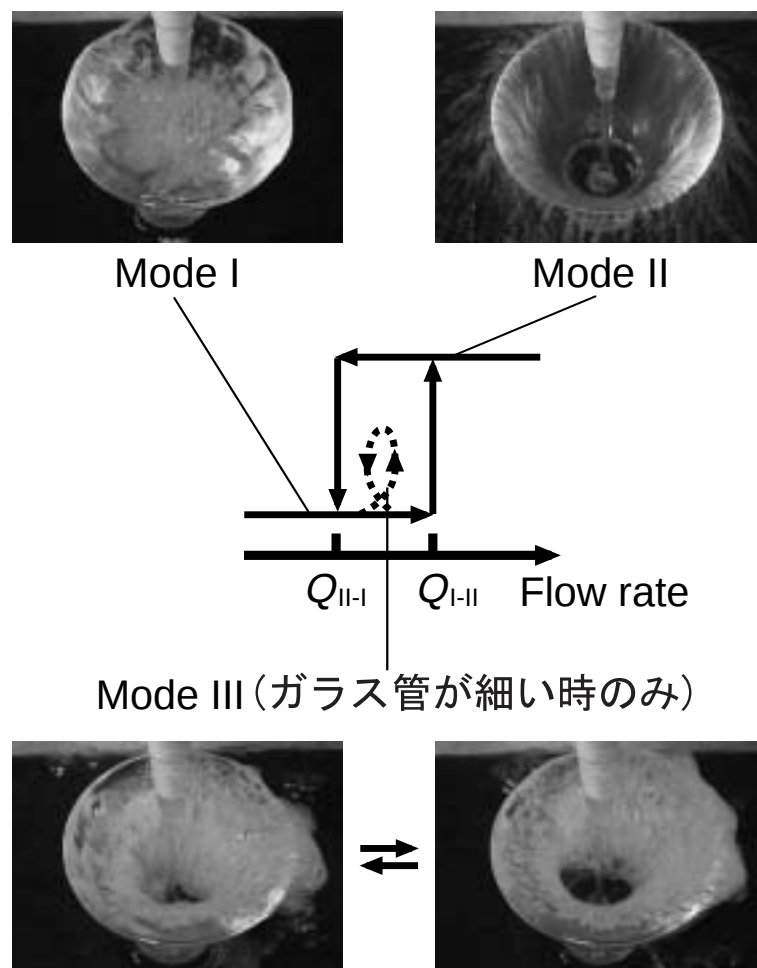


図 6.2: ガラス管の径の太さと流量によるモードの転移の概略と各モードの写真 .

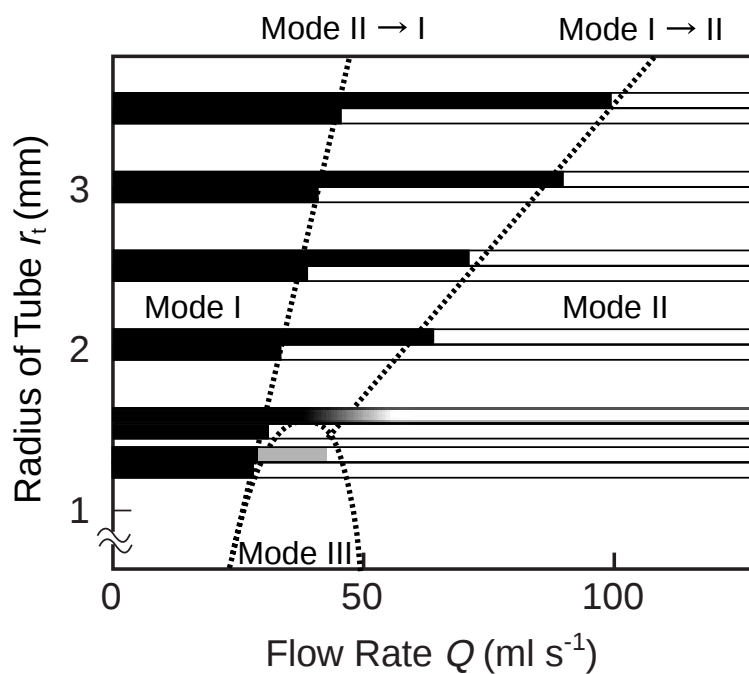


図 6.3: さまざまな径のガラス管を用い，水流を増やしていく時（上側），減らしていく時（下側）のそれぞれについて，モードの転移点を描いたもの．ガラス管が太い時は，モード I と II しか現れないが，ガラス管が細い時は，水流を増やしていく時に限り，モード I からモード III を経て，モード II に転移する．水流を減らしていく時は，モード II から直接モード I に戻る．モードの転移点は行き帰りで異なり，履歴現象が見られる．

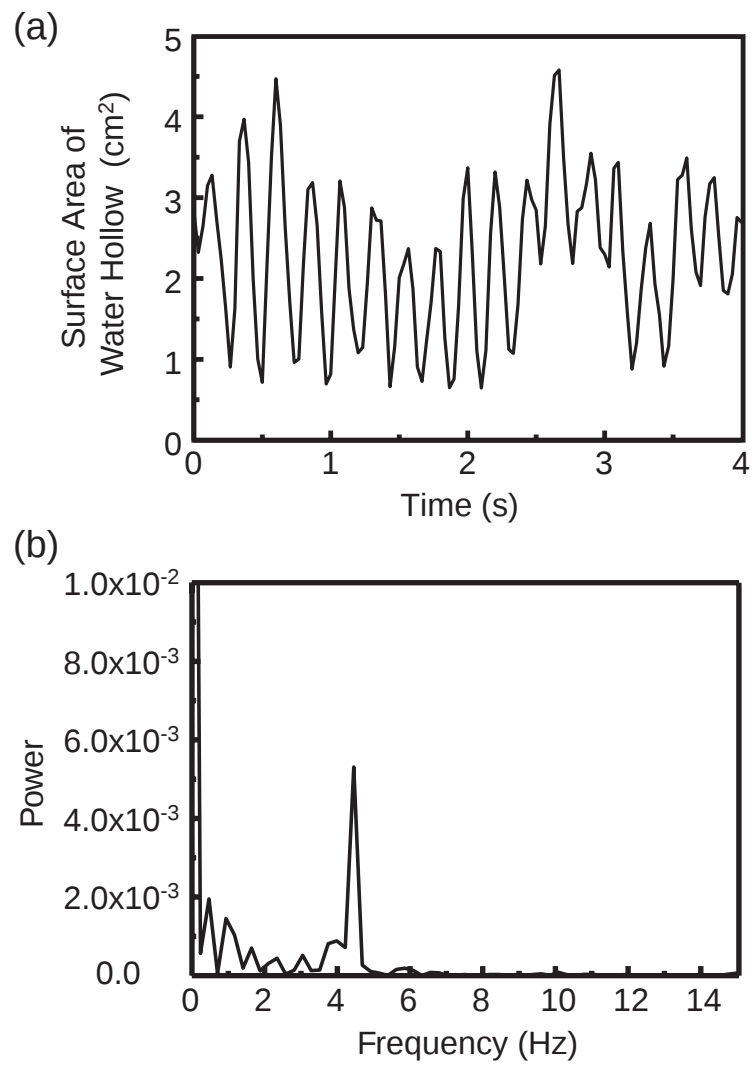


図 6.4: モード III(振動) の時の水のくぼみの大きさの時間変化．ガラス管の半径 $r_t=1.25$ mm である (細いガラス管)．(a) 実時間での時系列と，(b) Fourier 変換によるパワースペクトルを示す．約 4.3 Hz の振動をしているのが分かる．

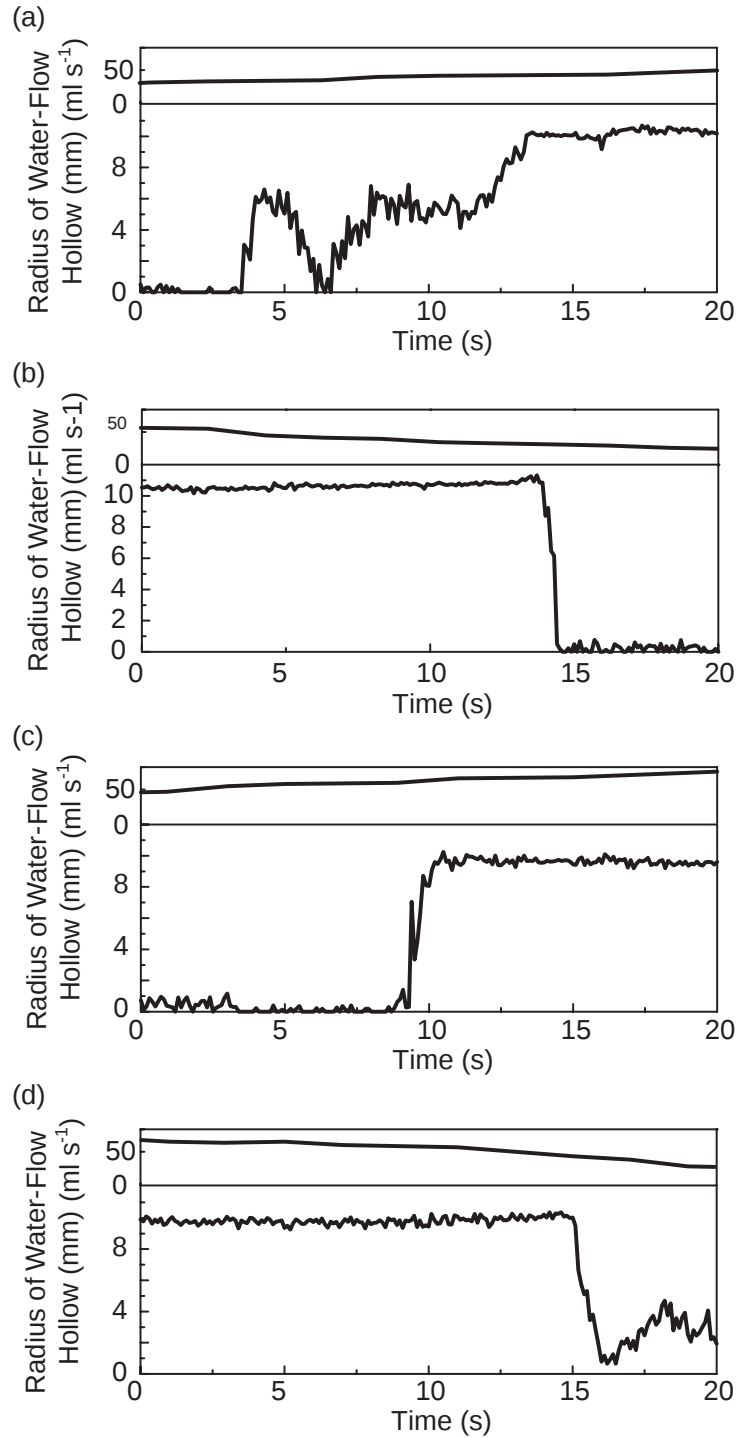


図 6.5: 徐々に水流を変化させた時の水のくぼみの大きさの時間変化．(a) 細いガラス管で水流を増やした時，(b) 細いガラス管で水流を減らした時，(c) 太いガラス管で水流を増やした時，(d) 太いガラス管で水流を減らした時に対応する．なお，細いガラス管の半径は $r_t = 1.25$ mm，太いガラス管の半径は $r_t = 2.50$ mm であった．また，水流の変化量はほぼ 1 ml s^{-2} であった．

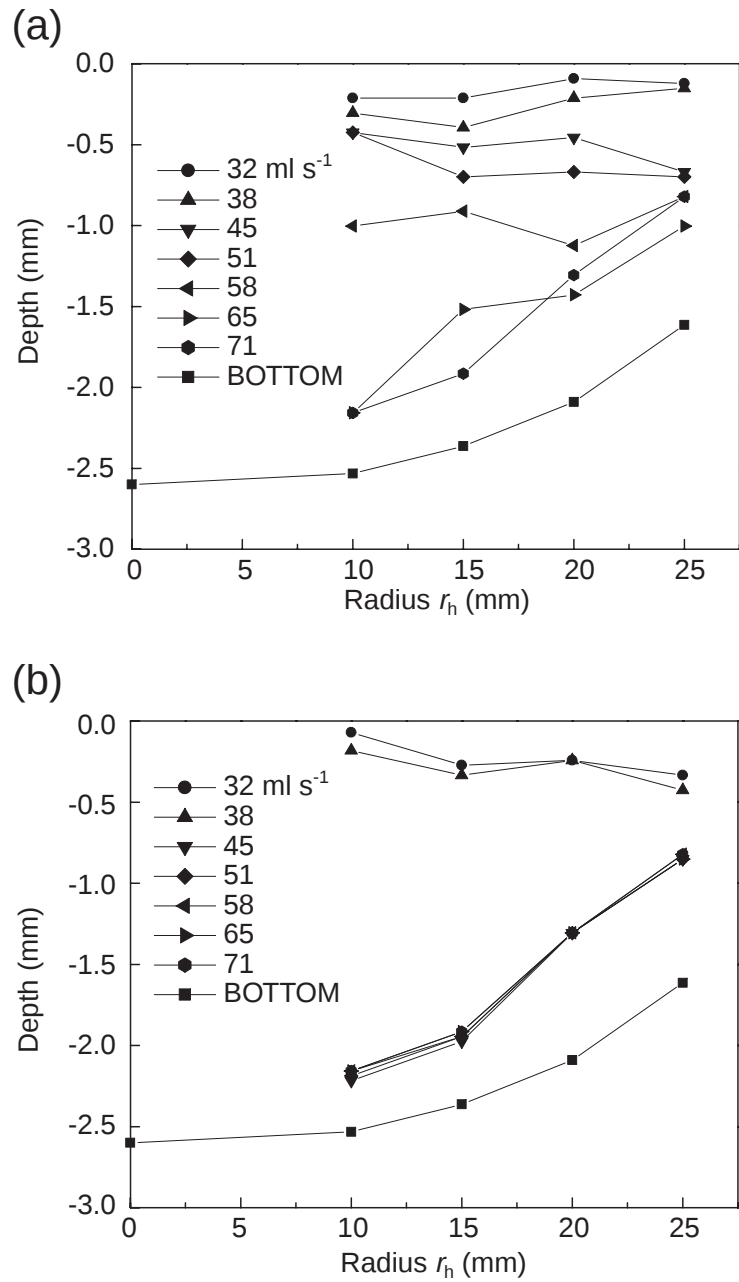


図 6.6: 徐々に水流を変化させた時の水のくぼみの形状の変化．この実験では太いガラス管 ($r_t = 2.5$ mm) を用いた．(a) 水流を増やしていく時，徐々に水面が下がっていき，くぼみが形成されていく．(b) 水流を減らしていく時，最初，水はほとんどたまらず，水面はカップの側面とほぼ同じであるが，転移点を過ぎると急に水面が上がる．ここでも，水流の変化量はほぼ 1 ml s^{-2} であった．

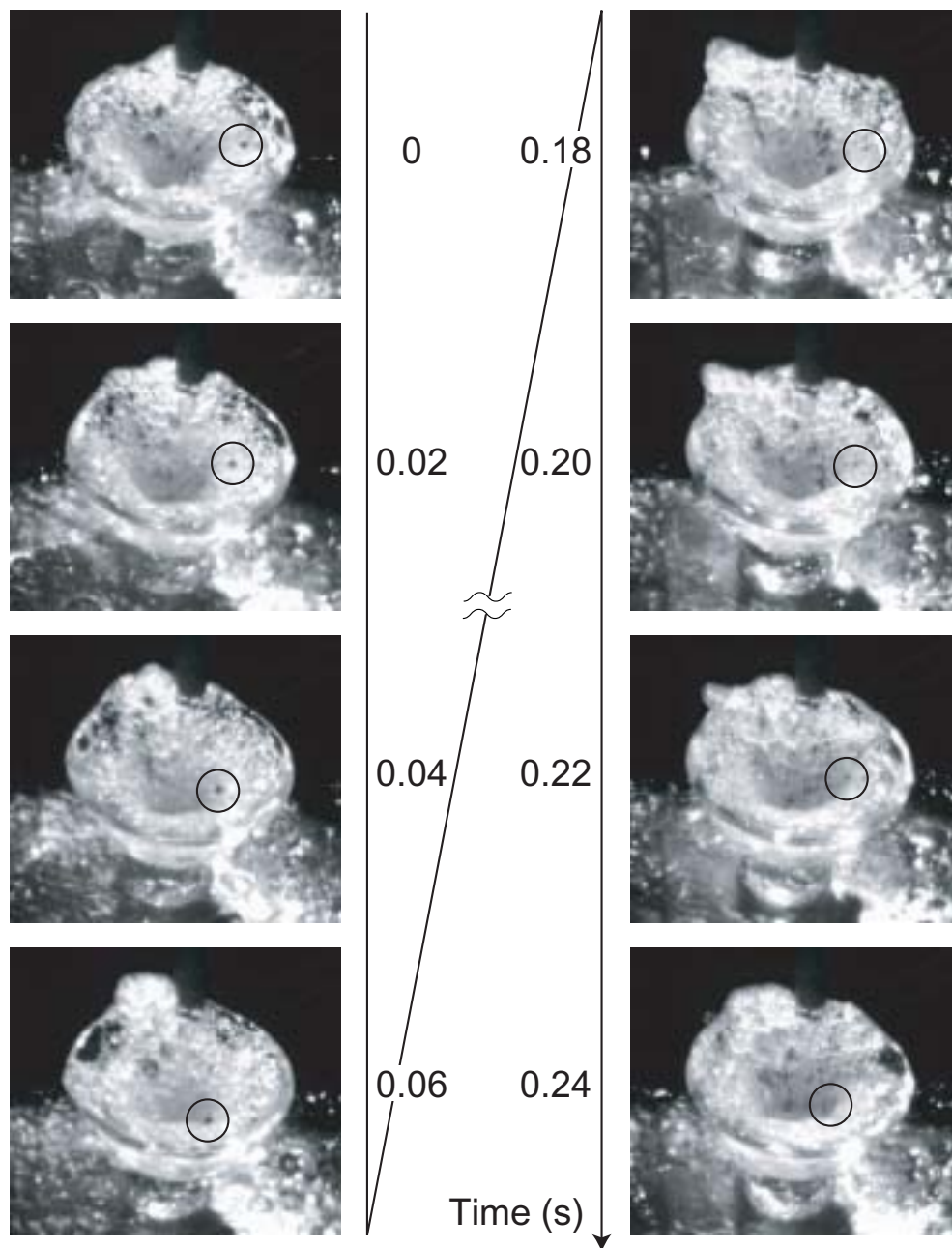


図 6.7: backflow の様子．カップの中に粒子 (沸騰石 質量 20 mg, 直径 3 mm) を上から落とし, その運動で水の流れる様子を観察した．高速度カメラ (Motion Scope PCI 8000S (Redlake, USA)) を用いて撮影したもの．容器の周囲まで押し上げられた水が, くぼみの方へと戻って流れてくる様子が分かる．粒子は何度か周期的に回った後, 外へとこぼれていった．

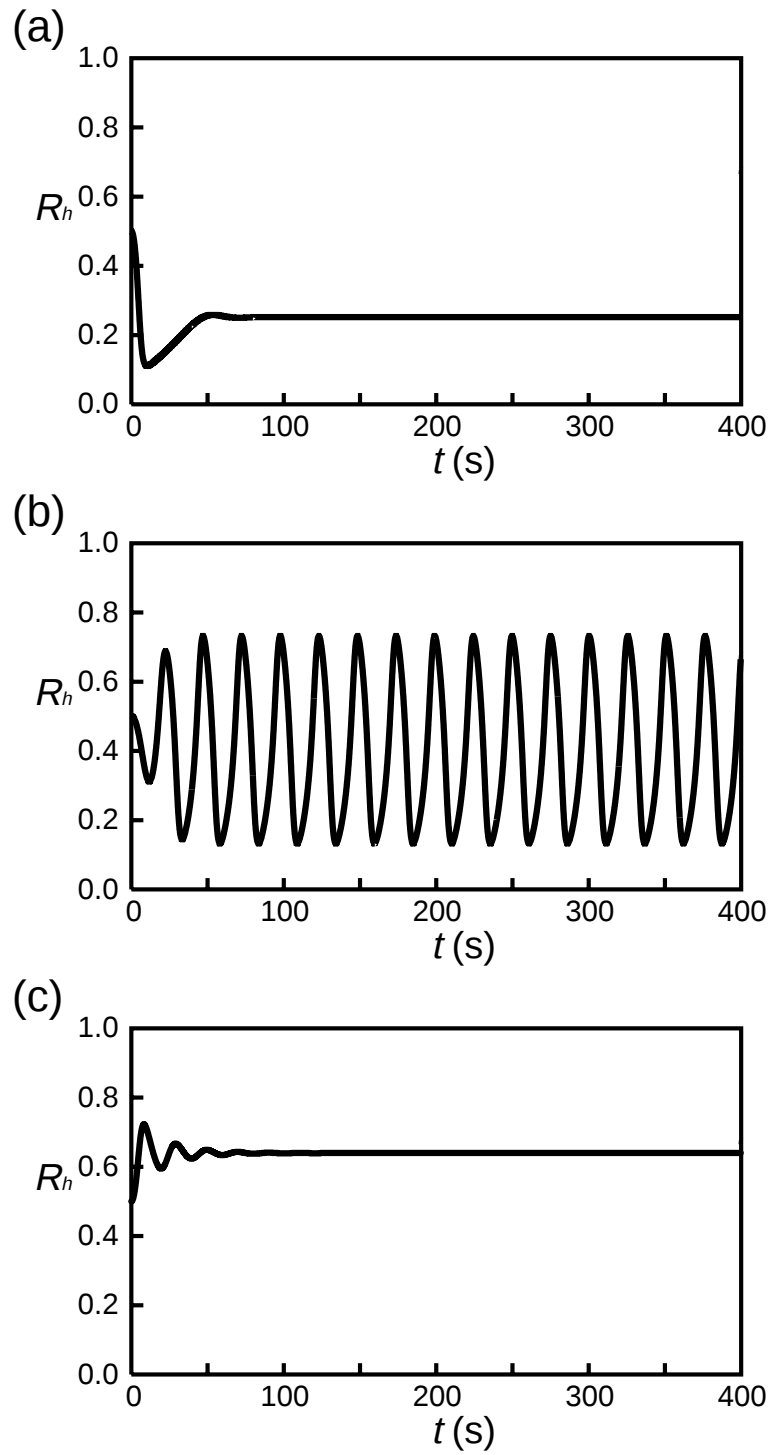


図 6.8: 式 (6.1)~(6.4) を用いた数値計算の結果．時間発展を示す．各々(a) モード I ($Q = 5 \text{ ml s}^{-1}$) , (b) モード II ($Q = 25 \text{ ml s}^{-1}$) , (c) モード III ($Q = 50 \text{ ml s}^{-1}$) に対応する．それぞれパラメータは , $a = 0.3 \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $b = 2000 \text{ Pa m}^{-3}$, $\alpha = 2.4 \text{ s}^{-1}$, $\beta = 3.6 \text{ s}^{-1}$, $\gamma = 1.5 \text{ s}^{-1}$, $\eta = 1.5 \text{ s}^{-1}$ とした．また , 初期条件として $t = 0 \text{ s}$ で $R_h = 0.5$, $P = 0.5 \text{ Pa}$ とした．

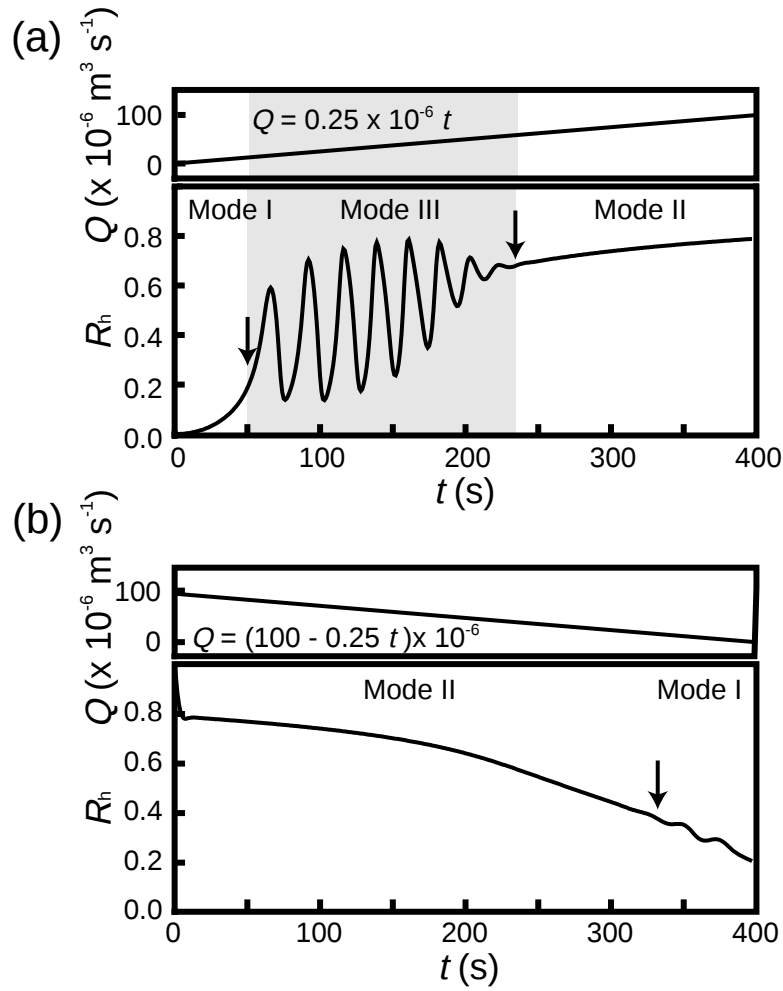


図 6.9: 図 6.8 と同じ数値計算で、水流を徐々に変化させた時。(a) 水流を徐々に増やしていった時。モード I $\rightarrow$ III $\rightarrow$ II の変化が見られる。(b) 水流を徐々に減らしていった時。モード II $\rightarrow$ I の変化が見られる。パラメータは図 6.8 と同じである。初期条件として $t = 0$ s で (a) $R_h = 0.0$, $P = 0.0$ Pa, (b) $R_h = 1.0$, $P = 1.0$ Pa とした。ガラス管の径が細い場合の実験結果 (図 6.5(a),(b)) に対応する。

第7章 レーザー場におけるマイクロビーズバー スティング*

7.1 はじめに

非平衡開放系は、生命を記述する上での非常に重要なキーワードのひとつである。先ほどの章では、水を流し続けることによって、エネルギーを供給し、非平衡性を維持しつづけたが、この章では、レーザーによってエネルギーを供給し、非平衡開放場を作っている。このような非平衡開放場、具体的には化学反応系や生体现象で、いろいろなタイムスケールの振動が起こることが知られている [30, 98–100]。ここでは、レーザーはエネルギーを供給するだけでなく、安定性と不安定性の双方を誘起する。その微妙なバランスの中で、レーザーパワーをパラメータとして変化させたときに、定常振動定常の系の分岐を起こすことができた。

水の中で分散しているマイクロビーズは、その誘電率の違いによりレーザーによってトラップすることができる [101]。そこで、マイクロビーズの分散液中にレーザーを照射することによりクラスターを形成する系を考える。レーザーによるトラップ力 (trapping force) が安定化の要因であり、散乱力 (scattering force; 光が散乱されることにより物体に加わる力) がクラスターを壊そうとするため不安定化の要因になっている [102]。これらの二つの力の微妙なバランスによって、定常状態になったり、振動が起こったりする。今回、この実験結果について、少変数で記述されるモデルを構築し、現象を定性的に再現することができた。

7.2 実験装置・方法

直径 $0.20\ \mu\text{m}$ のポリスチレン製のマイクロビーズ (Dow Chemicals) を分散させた溶液中 (厚さは約 $100\ \mu\text{m}$) に、Nd:YAG (Neodymium-doped yttrium aluminum garnet) レーザー (1064 nm, SL902T, Spectron) を照射する。このとき、集光角 (convergence angle) を十分に大きく (120°) とすると、マイクロビーズは水よりも誘電率が大きいため、レーザーの焦点に引き寄せられ、トラップされてクラスターを形成する。しかし、集光角を 80° に小さくすることにより、マイクロビーズをトラップする力が小さくなり、レーザーの光圧により受ける力が大きくなるようにした。レーザーのパワーをパラメータとして変化させ、焦点付近の様子を倒立顕微鏡 (TE-300, Nikon) を用いて拡大、撮影した (図 7.1)。

7.3 実験結果

焦点付近を撮影した映像で、クラスターの部分を黒く塗りつぶしたスナップショットと焦点を通る直線を並べて作った時空間プロットを図 7.2 に示す。約 $1.3\ \text{s}$ 周期でマイクロビーズのクラスターが成長と崩壊を繰り返している様子がわかる。

*この章は、文献 [7] の内容に関するものである。

また、レーザーのパワーを変化させて、どのように挙動が変わるかを観察した。映像の中で黒い部分の面積を測定し、その時間発展と Fourier 変換のパワースペクトルを図 7.3(a) に示す。また、レーザーパワーを変化させた時、定常状態であればその値を、振動状態であれば最大値と最小値をプロットしたのが、図 7.3(b) である。レーザーパワーが十分に小さい時には、クラスターが形成され、定常的にほぼ同じサイズを保っていた (図 7.3(b) 中, clustering)。レーザーパワーを徐々に大きくしていくと、時々、ビーズのクラスターがバーストする現象 (intermittent(I)) を経て、周期的にクラスターがバーストする現象が観察された (oscillatory)。更にパワーを大きくしていくと、周期性が消えていき、間欠的なクラスター生成、バーストを起こすようになり (intermittent(II))、最終的には、ビーズのクラスターは全く形成されなくなった (continuous flow)。

7.4 考察

前節で述べた実験結果を元にしながら、この系のメカニズムを理解するために簡単な常微分方程式系で記述されるモデルを考える。変数としてクラスターのサイズ、つまり、クラスターになっているビーズの数 n と、クラスターから流れ出る粒子の流れ u に着目する。この2つの変数の時間発展方程式として、今回の系を表すことを考える。

まず、 n の時間発展を次の式で記述する。

$$\frac{dn}{dt} = k(n_c - n)^\gamma - u. \quad (7.1)$$

この第1項は、クラスターの臨界サイズ n_c があって、臨界サイズとの差に応じて、クラスターが成長するという意味である。但し、線形ではなくて、 $(n_c - n)$ の γ 乗に比例した成長を考える。ここで、 k はレーザーによる引力の大きさであり、レーザーのパワーに相当する。次に、第2項は単位時間あたりにクラスターから流れ出る粒子の数である (u の定義参照)。

ここで、 γ の意味はクラスターの形状がクラスタリングの仕方に与える影響である。例えば、クラスターが同じ半径の円柱状であれば、ビーズが成長しうるクラスターの面に衝突する確率はサイズによらないので、線形になるはずで $\gamma = 1$ である。しかし、クラスターが球状であれば、サイズ (ビーズの個数) が大きくなればなるほど表面積は増加するため、 $(n_c - n)$ が小さくても、 n が大きければ、成長速度は大きくなるはずである。その補正項が γ で一般に1よりも小さい値をとる。今回は $\gamma = 0.5$ を選んだ。

次に、 u の時間発展については、次の方程式を考える。

$$\frac{du}{dt} = n - (u - a)^\eta + cu - b. \quad (7.2)$$

ここで、 a, b, c は、定数である。第1項は、クラスターのサイズに比例して、流出量が増えることを表す。クラスターが大きいと流出量は増えようとし、小さいと減ろうとする。残りの3項は、図 7.3(b) の実験結果より2本のブランチ (branch) があることが分かるので、それを表現するためのものである。つまり、2本のブランチがあるということは、フリーエネルギー的に考えて、ダブルミニマムのポテンシャルがあるということにあたる [72, 95–97]。このポテンシャルは最低次では、4次関数でかける。このとき、実効的な力はポテンシャルの微分で与えられるので3次関数になる。そこで、今回、 η としてもっとも簡単な $\eta = 3$ を用いる。

以上のようにして得られた2変数 n, u の時間発展方程式 (7.1), (7.2) を用いて、数値計算を行った。数値計算には4次の Runge-Kutta 法を用いた。その結果を図 7.4 に示す。レーザーのパワーによって、定常–振動–定常と変化する様子が再現された。

以上のモデリングにより、今回のレーザーによるビーズのバースティングは、次のようなメカニズムで発生しているものと考えられる (図 7.5 参照)。(I) レーザーのトラップ力により、焦点付近にクラスターが形成され始める。(II) クラスターが成長していくにつれ、レーザーによる散乱力が大きくなっていくが、まだトラップ力が強いので、クラスターの成長は続く。(III) クラスターがどんどん大きくなり、臨界サイズに近づくと、散乱力が大きいため、クラスターの重心が焦点からずれる。(IV) クラスターの重心が焦点からずれて不安定化すると、マイクロビーズはもともと負の電荷を帯びているために、ビーズ相互間に斥力が働き、バースティングを起こしてクラスターが崩壊する。(I) レーザーのトラップ力により、新たなクラスターが形成し始める。このサイクルを繰り返すことにより、今回観察された周期的なバースティングが起こると考えられる。

7.5 結論

レーザーによって作り出される非平衡開放場の中で、秒のオーダーでのリズム現象を見出した。これは、レーザーの集光角を工夫することにより、トラップ力と散乱力をうまくバランスさせることにより可能になった。つまり、トラップ力により集まってきたマイクロビーズがクラスターを形成するのだが、クラスターが成長するにつれて散乱力が大きくなることで不安定化し、更に、ビーズ相互間の斥力によりバースティングが起こると考えられる。

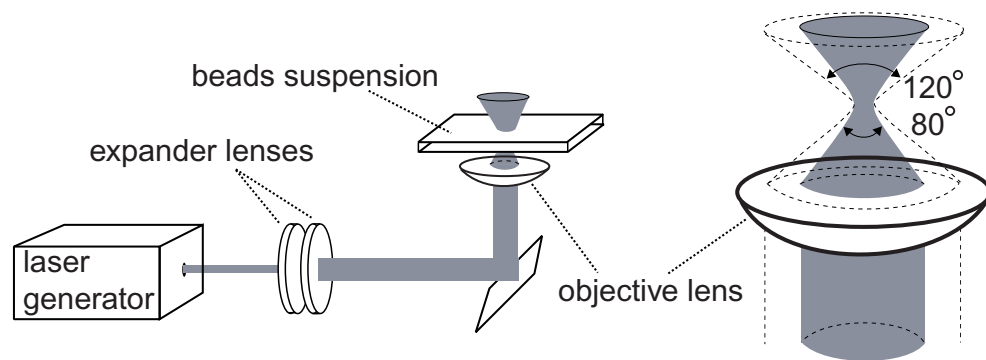


図 7.1: レーザーによるマイクロビーズのクラスタリングの実験装置図。

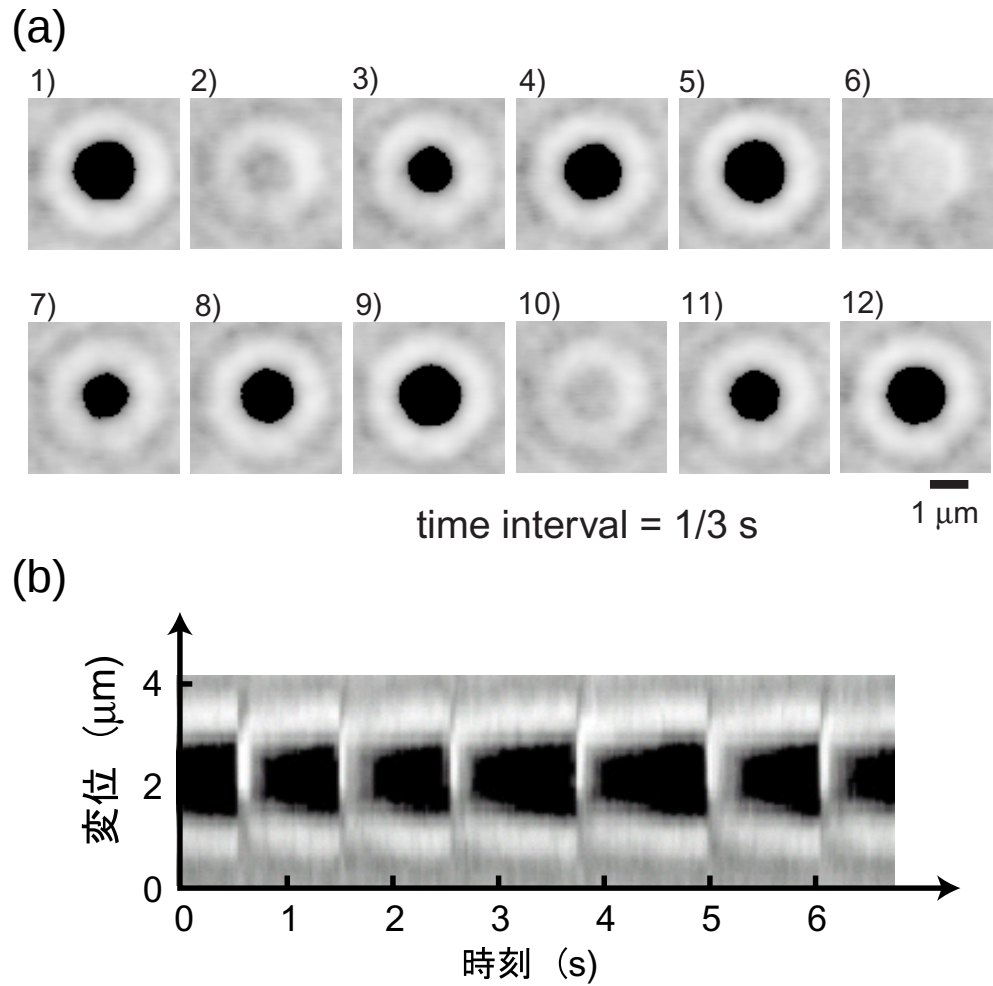


図 7.2: レーザーによるマイクロビーズのクラスタリングの実験結果 . (a) $1/3$ s 毎のスナップショット . (b) 焦点を通る直線を時間軸方向につなぎ合わせた時空間プロット . 黒く塗られている部分がマイクロビーズのクラスターである . 約 1.3 s 周期でクラスターの生成 , 崩壊を繰り返していることがわかる .

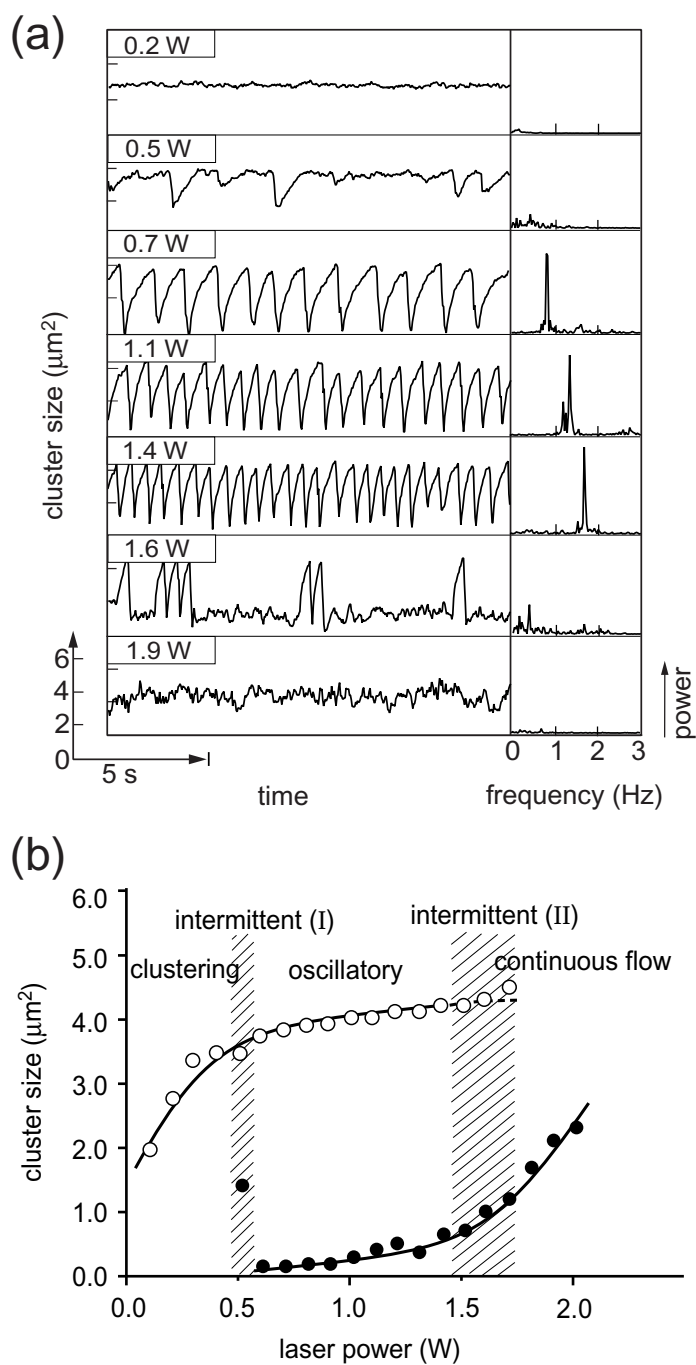


図 7.3: レーザーによるマイクロビーズのクラスタリングの実験結果. (a) 図 7.2 で黒く塗られている部分 (マイクロビーズのクラスターにあたる) の面積を測定し, その時間変化をプロットしたもの. 右列は, Fourier 変換により求めたパワースペクトルである. (b) レーザーパワーに対してクラスターサイズをプロットしたもの. 定常状態ではその値を, 振動状態では最大値と最小値とをプロットしてある. 2 本のブランチがあることが分かる.

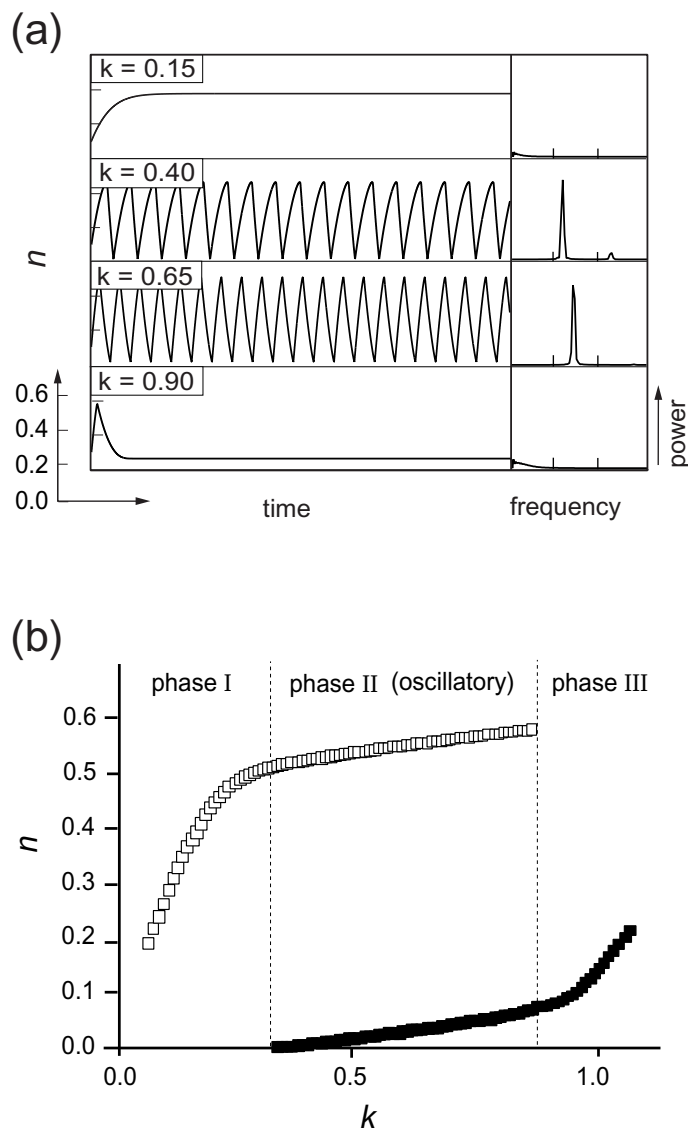


図 7.4: (7.1), (7.2) 式による数値計算で, レーザーによるビーズのクラスタリングを再現したもの. (a) レーザーパワーにあたるパラメータ k を変化させた時のクラスターサイズ n の時間変化と, その Fourier 変換のパワースペクトル. レーザーパワーが小さい時は, クラスターサイズが大きいところで定常になり (図 7.4(b) 中, phase I), 大きくしていくと振動し (phase II), 更にパワーを大きくすると, 小さいクラスターサイズで定常状態になる (phase III). (b) 図 7.3 と同じく, 定常状態ではその値を, 振動状態では最大値と最小値をプロットしたもの. Intermittent な領域はないものの, 図 7.3 の実験結果をよく再現していることが分かる. パラメータは, $a = 1.0$, $b = 1.0$, $c = 0.7$, $n_c = 3.0$, $\gamma = 0.5$, $\eta = 3.0$ とした.

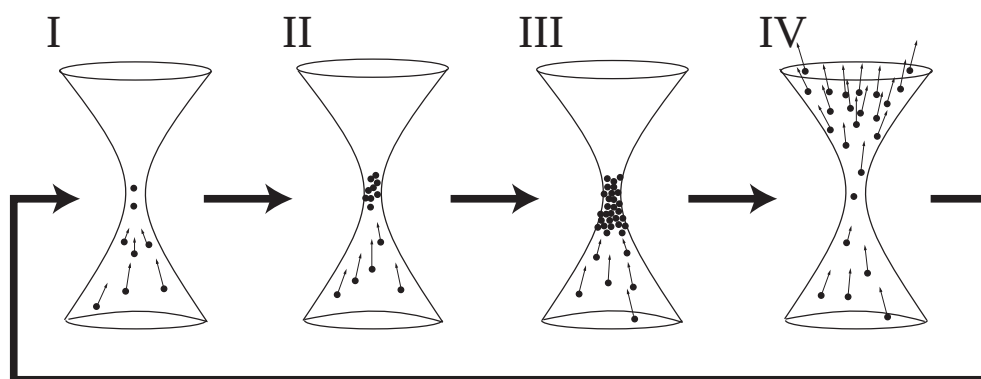


図 7.5: レーザーによるマイクロビーズのクラスタリングの模式図．(I~III) レーザーのトラップ力によりマイクロビーズのクラスターはどんどん成長していくのだが，クラスターが大きくなると散乱力を強く受けるようになり，焦点から押し出されるようにして不安定化する．(IV) 不安定化したクラスターは，もともとビーズ相互間に斥力が働くので，バースティングを起こす．これを繰り返すことにより，周期的なバースティングが見られると考えられる．

第8章 結論と課題

ここまで、非平衡開放系に関する現実空間でのモデル実験系についての実験結果、モデリング、数値計算の結果を主に述べてきた。しかし、それぞれの系において、不十分な点も多い。

まず、BZ 反応を対流、運動とカップルさせた系 (第 3, 4 章) についてであるが、液滴の運動のメカニズムはまだ十分に説明されたとは言えない。特に、液滴が対流を介して運動量をやりとりしているという仮説は検証の余地がある。これらの仮説を検証するために、液滴内の液体の対流を調べる、他の粘性の異なる油を使うなどという裏づけの実験を行う必要がある。また、発展として、運動の方向、タイミングの制御、効率を良くするための方法などまだまだ未解決の課題は多い。

次に、カップに流れる水流の振動・履歴現象 (第 6 章) についてであるが、考えるべきパラメータが多すぎて、どのように現象を捉えるかが難しい系である。その中で、今回は水のくぼみと backflow, そして、水を流すガラス管の径に着目して、実験、モデリングを行った。他にも自発的なパターンの対称性の破れ、あるいは、わざと対称性を崩したときにどうなるかなど興味深い点も多い。モデルにおいては、水のくぼみに加わる水流による圧力 (力) P が、物理的に分かりにくく、直接測定できない量であるので、再考の余地がある。

レーザー場中でのマイクロビーズのバースティングの系 (第 7 章) については、レーザーのトラップ力と散乱力について電磁気学から出発して定式化することで、力あるいはポテンシャルのプロファイルを書くことができる。そのような基礎的なところからどのように縮約していけば、今回用いたような少変数の式を得られるのかは興味深い。

このように、課題はまだ多いのだが、それぞれの系について、実験結果とある側面は一致するようなモデルを作り、その系の特徴を捉えることはできた。その中で共通しているのは、複雑な系の中からどこに着目するかを決め、極めて多次元の系から数個の変数を取り出して、簡単な方程式で記述している点である。こうすることで、そのままでは見えてこなかった系の本質をとらえることができるようになり、また、逆にそこから実験のほうにフィードバックすることもできる。

このような考え方は、極めて複雑なシステムである生命を捉えるときにも役立つであろう。生命は、今回扱った系よりもずっと複雑で多自由度の系である。そのままの形で物理的な考察をすることはほとんど不可能といってもよい。そこで、生命の本質を考えるにあたって適当なモデルを考えることは有効である。但し、モデルとしては、理論的なものとともに現実空間の実験モデル系を構築して考えることが重要である。それは、理論モデルのみを考えていると、実際には効いてくるであろう現実空間の効果を忘れてしまう危険性があるからである。例えば、反応拡散系は、生命現象のうち、時空間パターンの自己生成、発展を考察する際に有用なモデルとなる。また、BZ 反応という実験モデル系があり、理論・実験の両方の側面から考えることができる。

今回、着目した化学-機械エネルギー変換については、まず、スカラー量とベクトル量のカップリングという側面がある。これは、Curie-Prigogine の定理が主張するように、線形非平衡の枠組みで等方的な系では実現しない。そこで、非線形性を仮定する必要がある。今回、BZ

反応による対流についての実験で、BZ 反応の非線形性による化学波の形成、つまり対称性の破れが界面張力を通して対流を生み出し、最終的に BZ 反応の化学エネルギーから運動を生み出すというフレームワークを提唱した。

また、そのサイズを考慮して、分子機械が行う仕事とほぼ同程度の熱揺らぎの中でどのようにすれば、分子機械がうまく働くことができるのかを考えた。非平衡開放系の特質を生かしたリミットサイクル振動であれば、揺らぎがあっても平均してサイクルを描くことが可能である。変位と力の相空間に射影したときに、サイクルを描いていれば、仕事をする事ができる。リミットサイクル振動をするために、フリーエネルギーがダブルミニマムの形をしていて、その二つの極小を行き来するメカニズムがあればよいことが、カップに流れる水のパターンの実験やレーザー場でのマイクロビーズバースティングの実験のモデリングから分かった。これまでに、高分子は、相転移的に構造が変化することが知られており、フリーエネルギープロファイルが二つのあるいは、数個のローカルミニマムを持ってもよい。このとき、一般的にリミットサイクル振動が生じてもよく、先ほど述べたメカニズムで仕事をしてもよい。

しかし、上の議論は単なる仮定に過ぎず、具体的なことを何も述べていない。実験モデル(実空間モデル)、理論モデルを作りながら、数値計算も利用しつつ、上で述べたメカニズムが正しいかどうかを検証をしていくことがこれからの大きな課題である。

付 録 A BZ 反応とカップルさせた流体運動の数値計算について

A.1 モデル方程式

第 3 章では, BZ 反応と流体力学の基礎方程式である Navier-Stokes 方程式をカップルさせた方程式で, 数値計算を行った. 具体的に用いた式は, (2.19), (2.20), (3.1)~(3.5) である. もう一度, 書き直すと,

$$\rho \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v} \right) = \eta \nabla^2 \vec{v} + \vec{F}_1, \quad (\text{A.1})$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{v} = 0, \quad (\text{A.2})$$

$$\vec{F}_1 = F_1 \vec{e}_x = k \frac{\partial V}{\partial x} \delta(y) \vec{e}_x, \quad (\text{A.3})$$

$$\frac{\partial U}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} U = f(U, V) + D_U \nabla^2 U, \quad (\text{A.4})$$

$$\frac{\partial V}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} V = g(U, V) + D_V \nabla^2 V, \quad (\text{A.5})$$

$$f(U, V) = U(1 - U) - fV \frac{U - q}{U + q}, \quad (\text{A.6})$$

$$g(U, V) = U - V. \quad (\text{A.7})$$

ここで, (A.3) 式中での比例定数を新たに k とした. しかし, Navier-Stokes 方程式 (A.1) の中で, 圧力項は無視している. 実際, 圧力項を入れると, 式 (A.1) は,

$$\rho \left(\frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \vec{\nabla}) \vec{v} \right) = \eta \nabla^2 \vec{v} - \vec{\nabla} p + \vec{F}_1, \quad (\text{A.8})$$

となるべきである. そこで, 実際に (A.8) 式を数值的に解く事により, 圧力項を無視してもほぼ同じプロファイルが得られることを示す. 圧力項が入った途端に方程式は解きづらくなる. ここでは, SMAC 法 (Simplified Marker And Cell method) というアルゴリズムを用いて計算した. そこでまず, 次節で SMAC 法について述べ, その後, 数値計算の結果を紹介する.

A.2 SMAC 法のアルゴリズム

はじめに, SMAC 法のアルゴリズムについて説明する [103]. 時間刻みを Δt とし, 時刻 $t = t_0$ における速度場, 圧力を $\vec{v}_0, p_0$ と書く. この $\vec{v}_0, p_0$ から時刻 $t = t_0 + \Delta t$ における速度場 $\vec{v}_1$, 圧力 p_1 を得ることができれば, これを繰り返すことにより系の時間発展を追うことができる.

まず, (A.8) 式を差分化して, 陽的 (explicit) に時間発展させて, 速度場 $\tilde{\vec{v}}$ を得る. つまり,

$$\tilde{\vec{v}} = \vec{v}_0 + \Delta t \left(-(\vec{v}_0 \cdot \vec{\nabla}) \vec{v}_0 - \frac{1}{\rho} \vec{\nabla} p_0 + \frac{\nu}{\rho} \nabla^2 \vec{v}_0 + \frac{1}{\rho} \vec{F}_i \right). \quad (\text{A.9})$$

しかし, $\tilde{\vec{v}}$ は連続の式 (A.2) を満足しない. そこで, 連続の式を満足するように $\vec{v}_1$ を定めることを考える. そこで, 渦なし速度場 $\vec{v}'$ を加えて*

$$\vec{v}_1 = \tilde{\vec{v}} + \vec{v}', \quad (\text{A.10})$$

として, 両辺の発散 (divergence) をとり, 連続の式を考慮すると,

$$0 = \vec{\nabla} \cdot \tilde{\vec{v}} + \vec{\nabla} \cdot \vec{v}'. \quad (\text{A.11})$$

ところで, $\vec{v}'$ は渦なしと仮定したのでスカラーポテンシャル (scalar potential) ϕ を用いて,

$$\vec{v}' = \vec{\nabla} \phi, \quad (\text{A.12})$$

と書ける. よって, (A.11), (A.12) 式から $\vec{v}'$ を消去することによって, 次の式が得られる.

$$\nabla^2 \phi = -\vec{\nabla} \cdot \tilde{\vec{v}}. \quad (\text{A.13})$$

今, $\tilde{\vec{v}}$ は, (A.9) 式により得られているので, そこから divergence を計算すれば, (A.13) 式の右辺は計算できる. よって, (A.13) の Poisson 方程式を解けばよい. 境界条件としては, 速度場に関する境界条件からスカラーポテンシャルについての境界条件を求め, 定数を加える自由度を考慮して決めればよい. 今回, Poisson 方程式は, ヤコビ (Jacobi) 法[†] [104] を用いて解いた. ϕ が求まると, それを微分する (勾配 (gradient) をとる) ことにより, $\vec{v}_1$ が得られる.

次に, 時刻 $t = t_0 + \Delta t$ における圧力 p_1 を計算しなければならない.

$$p_1 = p_0 + p', \quad (\text{A.17})$$

とおき, Navier-Stokes 方程式を差分近似した式

$$\vec{v}_1 = \vec{v}_0 + \Delta t \left(-(\vec{v}_0 \cdot \vec{\nabla}) \vec{v}_0 - \frac{1}{\rho} \vec{\nabla} p_1 + \frac{\nu}{\rho} \nabla^2 \vec{v}_0 + \frac{1}{\rho} \vec{F}_i \right), \quad (\text{A.18})$$

* (A.9) 式で圧力として, $t = t_0$ の値 p_0 を用いているのが問題であると考ええる. 圧力の部分を $p_0 + p'$ とすると, 速度場に $-\Delta t \vec{\nabla} p' / \rho$ の項が加わる. この項は, $\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} p' = \vec{0}$ からわかるように渦無しである.

[†] Poisson 方程式

$$\nabla^2 \phi = f \quad (\text{A.14})$$

を差分化する. 今, 2 次元で考え, x 方向と y 方向のメッシュのサイズは同じ h であるとし, x 軸方向に i 番目, y 軸方向に j 番目の格子点上での値を $\phi_{i,j}$, $f_{i,j}$ と書くことにすると,

$$\frac{1}{h^2} (\phi_{i+1,j} + \phi_{i-1,j} + \phi_{i,j+1} + \phi_{i,j-1} - 4\phi_{i,j}) = f_{i,j}. \quad (\text{A.15})$$

この連立方程式を解けばよいのだが, 格子のサイズが大きくなるとかなりの時間と計算機のメモリが必要である. そこで, ある初期値から出発して, 求める精度で (A.15) 式を満たすまで反復計算を繰り返す手法をとる. つまり, $\{\phi_{i,j}^{(n)}\}$ から $\{\phi_{i,j}^{(n+1)}\}$ を計算する方程式を与え, この $\{\phi_{i,j}^{(n)}\}$ の値が緩和するまで計算を繰り返す. 具体的には,

$$\phi_{i,j}^{(n+1)} = \frac{1}{4} \left(\phi_{i+1,j}^{(n)} + \phi_{i-1,j}^{(n)} + \phi_{i,j+1}^{(n)} + \phi_{i,j-1}^{(n)} - h^2 f_{i,j} \right), \quad (\text{A.16})$$

の式を用いて反復を繰り返す. $\{\phi_{i,j}^{(n)}\}$ の値が緩和した時, (A.15) 式を満たしていることになる.

に代入すると,

$$\vec{v}_1 = \vec{\tilde{v}} - \Delta t \vec{\nabla} p', \quad (\text{A.19})$$

となる. 両辺の divergence をとると, $\vec{\nabla} \cdot \vec{v}_1 = 0$ であるので,

$$\nabla^2 p' = \frac{1}{\Delta t} \vec{\nabla} \cdot \vec{\tilde{v}}, \quad (\text{A.20})$$

である. これを (A.13) 式と比較して,

$$p' = -\frac{\phi}{\Delta t}, \quad (\text{A.21})$$

であるので, p_1 は,

$$p_1 = p_0 - \frac{\phi}{\Delta t}, \quad (\text{A.22})$$

となる.

このようにして, $\vec{v}_0, p_0$ から $\vec{v}_1, p_1$ が得られ, これを繰り返すことによって, 系の時間発展が分かる. このアルゴリズムを SMAC 法と呼ぶ.

但し, 今回, p の時間発展に関しては, (A.22) 式ではなく (A.18) 式を直接用いて p_1 についての Poisson 方程式を書き下し, 計算した. それは, (A.22) 式には Δt での除算があり, 時間刻みを小さくすると不安定になるからである. また, このようにしたほうが連続の式を精度よく満足する. (A.18) 式の両辺の divergence をとると,

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{v}_1 = \vec{\nabla} \cdot \vec{v}_0 + \Delta t \left(-\vec{\nabla} \cdot (\vec{v}_0 \cdot \vec{\nabla}) \vec{v}_0 - \frac{1}{\rho} \nabla^2 p_1 + \frac{\nu}{\rho} \vec{\nabla} \cdot (\nabla^2 \vec{v}_0) + \frac{1}{\rho} \vec{\nabla} \cdot \vec{F}_i \right), \quad (\text{A.23})$$

となる. ここで, $\vec{\nabla} \cdot \vec{v}_1 = 0$ であり, また,

$$\vec{\nabla} \cdot (\nabla^2 \vec{v}) = \vec{\nabla} \cdot (\vec{\nabla} (\vec{\nabla} \cdot \vec{v}) - \vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{v}) = \nabla^2 (\vec{\nabla} \cdot \vec{v}), \quad (\text{A.24})$$

を用いると,

$$\nabla^2 p_1 = \left(-\rho \vec{\nabla} \cdot (\vec{v}_0 \cdot \vec{\nabla}) \vec{v}_0 + \nu \nabla^2 (\vec{\nabla} \cdot \vec{v}) + \vec{\nabla} \cdot \vec{F}_i \right) + \frac{\rho}{\Delta t} \vec{\nabla} \cdot \vec{v}_0. \quad (\text{A.25})$$

ここで, $\vec{v}_0$ に関して基本的には連続の式が成り立っているとする $\nabla^2 (\vec{\nabla} \cdot \vec{v}) \ll \vec{\nabla} \cdot \vec{v}_0 / \Delta t$ としてよい. よって, p_1 についての次のような Poisson 方程式を解けばよいことになる.

$$\nabla^2 p_1 = \left(-\rho \vec{\nabla} \cdot (\vec{v}_0 \cdot \vec{\nabla}) \vec{v}_0 + \vec{\nabla} \cdot \vec{F}_i \right) + \frac{\rho}{\Delta t} \vec{\nabla} \cdot \vec{v}_0. \quad (\text{A.26})$$

また, 今回の差分は, 各物理量に対して, 空間の格子点の切り方をずらす “スタガード (staggered) 格子 (食い違い格子)” を用いた. この方法を用いることにより, 圧力と速度場の関係を表す差分式が幾分簡単になる.

なお, 非圧縮性 (A.2) を満たしていることから, 次式を満たすような速度ポテンシャル ψ を定義することができる.

$$u = \frac{\partial \psi}{\partial y}, \quad (\text{A.27})$$

$$v = -\frac{\partial \psi}{\partial x}. \quad (\text{A.28})$$

それは,

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\partial^2 \psi}{\partial x \partial y} = -\frac{\partial v}{\partial y}, \quad (\text{A.29})$$

となり, 連続の式を満たすからである. ここで, $\psi = \text{const.}$ の曲線を考えると,

$$d\psi = \frac{\partial \psi}{\partial x} dx + \frac{\partial \psi}{\partial y} dy = -v dx + u dy = 0. \quad (\text{A.30})$$

よって,

$$\frac{dy}{dx} = \frac{v}{u}, \quad (\text{A.31})$$

となり, $\psi = \text{const.}$ は流線であることが分かる. 実際に数値計算中では, 計算された速度プロファイルから,

$$\psi(x, y) = \int^y u(x, y') dy', \quad (\text{A.32})$$

を計算し, 流線を描いた.

A.3 計算結果・考察

(A.2)~(A.8) 式を用いて数値計算を行った. まず, 第 3 章で行ったのと同じく, Oregonator ((A.4), (A.5) 式) 中の移流項を無視して数値計算を行った. その結果を図 A.1 に示す. また, ψ を計算して流線を描いたものを図 A.2 に示す. 第 3 章での数値計算の結果と同じような対流のパターンが見える. パラメータはキャプションに示す通りである. つまり, 圧力項を無視してもほとんど同じようなプロファイルが得られることがわかる.

また, 流体運動から BZ 反応の化学波の挙動へのフィードバックも考慮した数値実験も行った. すなわち, 図 A.1, 図 A.2 では無視していた移流項も取り入れた. その結果を図 A.3 に示す. 実験では界面付近で化学波の伝播が遅れる現象が見られたが, その現象をある程度, 再現した. しかし, 化学波から BZ 反応への影響が小さい時しか成功しておらず, まだまだ不十分な点も多い.

今回, 化学反応 (反応拡散系) と流体運動を界面張力によって相互作用させることができた. このフレームワークは, 界面と流体とのカップリングに関係する他の現象 (樟脳やその誘導体の運動[‡] [59–63], 油虫 [57, 58], 水-アルコール系における界面張力振動 [105–107]) にも応用できるであろう.

[‡]樟脳の誘導体カンフェン (camphene) を蒸留水に浮かべた系において, 間欠運動をすることが知られている. この間欠運動の原因が, カンフェンの界面張力による対流である可能性があると報告されている [63].

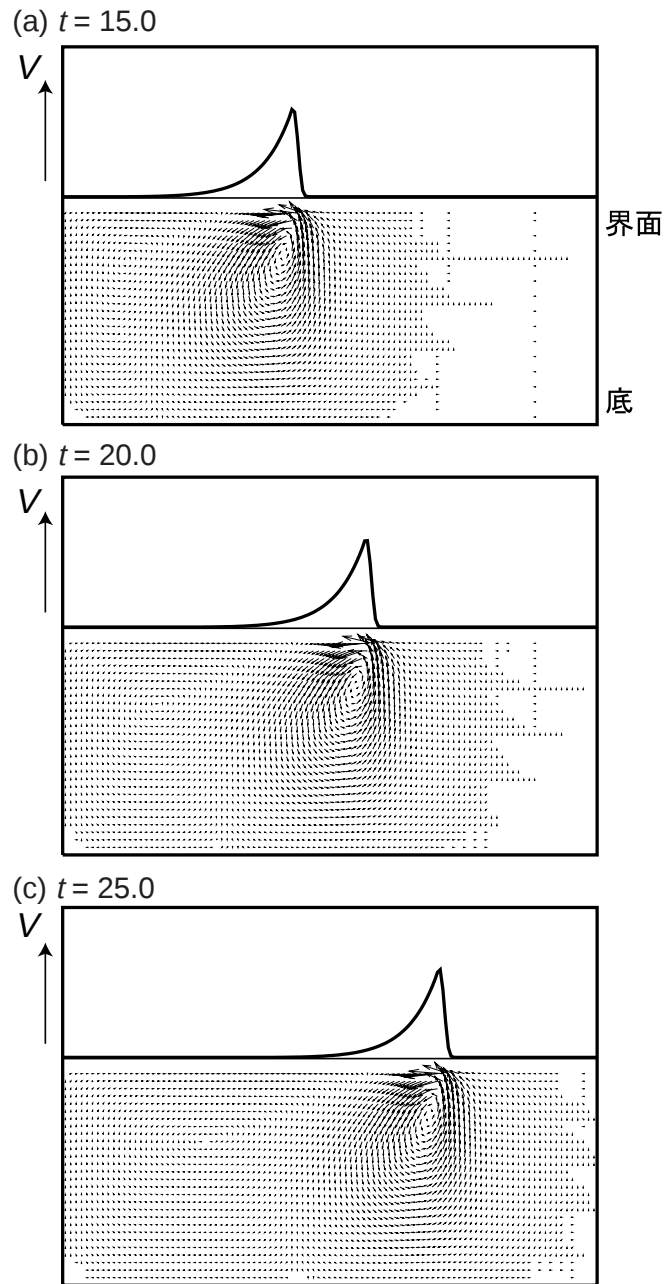


図 A.1: 数値計算による対流のプロファイル．流体運動から BZ 反応の挙動へのフィードバック ((A.4), (A.5) 式中の移流項) は無視した． $t = 0$ において，左端を刺激し化学波を発生させた．各々，(a) $t = 15.0$ ，(b) $t = 20.0$ ，(c) $t = 25.0$ での界面での BZ 反応のインヒビター濃度 (上段， V に対応) と，流れのプロファイルを示す．化学波の前方で強く引き込む流れが起こるなど，実験結果とよく一致する結果が得られる．各パラメータは $\rho = 1.0$ ， $\eta = 1.0$ ， $k = 10.0$ ， $\epsilon = 0.04$ ， $f = 3.0$ ， $q = 0.0008$ とした．

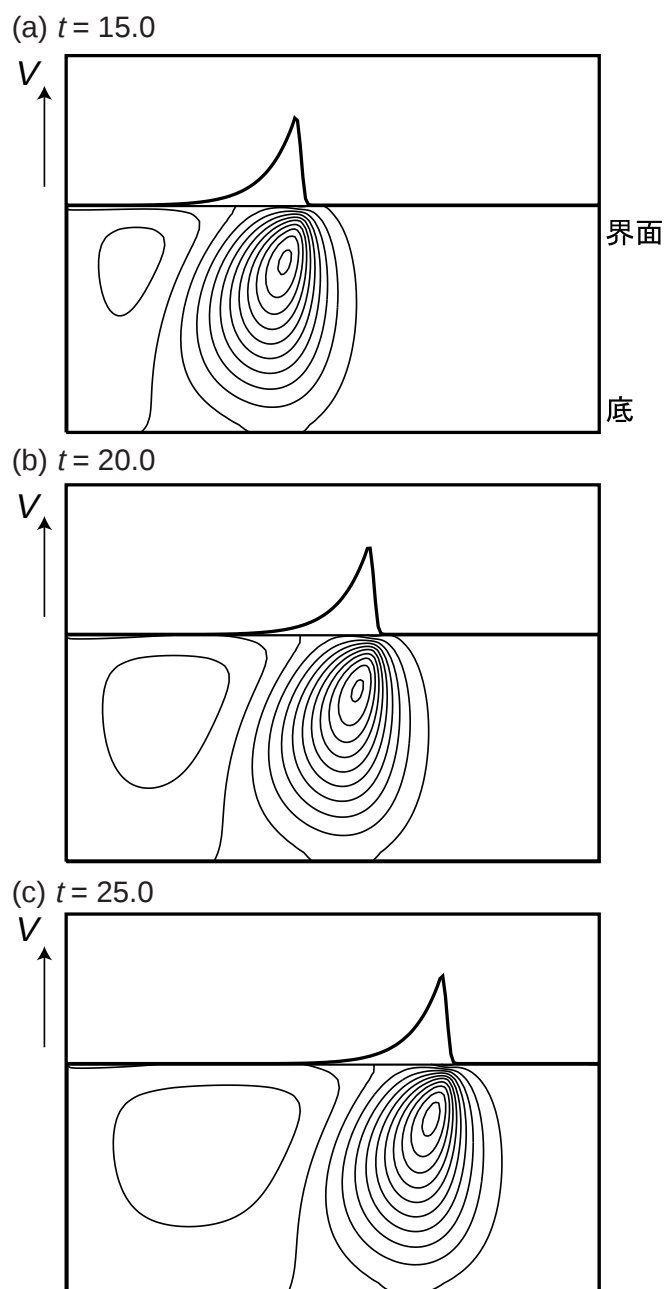


図 A.2: 数値計算による対流の流線．流体運動から BZ 反応の挙動へのフィードバックは無視した．(a) , (b) , (c) 及び , 各パラメータは図 A.1 と同じである .

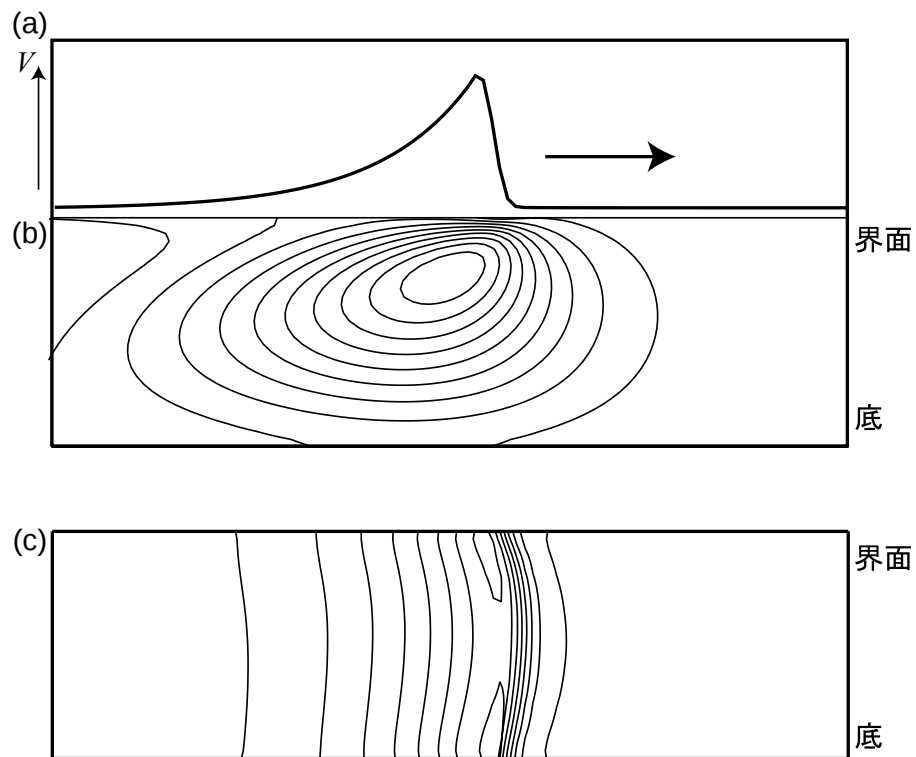


図 A.3: 対流による化学波の形状の影に関する数値計算結果．流体運動から BZ 反応の挙動へのフィードバック ((A.4), (A.5) 式中の移流項) も考慮した． $t = 0$ において，左端を刺激して化学波を発生させ， $t = 20.0$ における (a) 界面での BZ 反応のインヒビター濃度 (V) のプロファイル，(b) 流線，(c) BZ 反応のインヒビター濃度 (V) の等高線を示す．化学波は左から右へと伝播しており，化学波のプロファイルが界面近くで遅れている様子がわかる．パラメータは $k = 0.01$ とした以外は，図 A.1 と同じである

付 録 B カップに流れる水のパターンの履歴・振動現象の改良モデル*

B.1 モデリング

第 6 章で議論したモデルをガラス管の径 r_t (m) への依存性が入るように更に改良することを試みる．但し，使う変数は，第 6 章と同じく 2 変数，つまり，水のくぼみにかかる圧力 (力) P (N m^{-2}) と，規格化した水のくぼみの半径 $R_h (=r_h/r_0)$ である．ここで， r_h (m) は水のくぼみの実際の半径， r_0 (m) はカップの半径である．

水のくぼみを維持しようとする力のつりあいは次の式で与えられる．

$$(P_0 - \phi(r_t)) r_h^2 = \rho \left(\frac{Q}{r_t} \right)^2 . \quad (\text{B.1})$$

ここで， P_0 (N m^{-2}) は，系がつりあっている時に，水のくぼみを小さくしようとする方向にかかる圧力である．また， ρ (kg m^{-3}) は水の密度， Q ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$) は流入する水流の量， r_t (m) はガラス管の内径， $\phi(r_t)$ (N m^{-2}) はガラス管の内径を変化させた時に変化する圧力を表す項である．これは，流入する水流がカップの中の水と相互作用するとき，水流の系の太さによって側面積が変化するためであると思われる．(B.1) 式の左辺と右辺は，それぞれ，水のくぼみを減らそうとする力と作ろうとする力であると考えられる． $\phi(r_t)$ の項に関しては，太いガラス管を使った方が，細いガラス管を使うよりも大きな水のくぼみを作るという実験事実に基づくものである．ここで， $\phi(r_t)$ は流入する水流の周囲長 ($2\pi r_t$) に比例すると仮定する．つまり，次の形になる．

$$\phi(r_t) = \kappa r_t . \quad (\text{B.2})$$

ただし， κ (N m^{-3}) は上で述べた実験結果から得られる比例定数である．(B.1) 式の右辺について説明する． Q/r_t^2 は流れの速度 v に対応するので， $\rho Q v$ は流入する流れが水のくぼみを作ろうとする力に相当する．ここで，(B.1) 式で表される力の平衡を考える．特徴的な緩和時間 τ (s) を仮定すると，次のような微分方程式が得られる．

$$\tau \frac{dP}{dt} = -a (P - \phi(r_t)) R_h^2 + \rho \left(\frac{Q}{r_t} \right)^2 . \quad (\text{B.3})$$

ここで， a は r_h を R_h に置き換えた時に現れる r_0^2 に比例する定数である．

次に，カップのサイズで規格化した水のくぼみの大きさ R_h のダイナミクスについて考察する．ここでは，現象論的な定式化を考えることとする．まず，水のくぼみの大きさの時間変化 dr_h/dt は，圧力 P と関係する．圧力が大きければ大きいほど，水はこぼれやすくなる．更に，“水のこぼれにくさ”，つまり，水をカップの外にこぼすのに必要なエネルギーは，当然，水のくぼみの大きさ r_h によるはずである．今， r_h は規格化したくぼみのサイズ R_h を用いて，

*この章は，文献 [6] の内容に関するものである．

$r_h = R_h r_0$ と書けるので, R_h の時間発展方程式は,

$$\frac{dR_h}{dt} = b(P - c\psi(R_h)), \quad (\text{B.4})$$

となる．ここで, b (m s kg^{-1}) は水のくぼみを大きくする効率に対応し, c (N m^{-2}) は $\psi(R_h)$ を無次元化, 規格化したために圧力と次元を合わせるために必要な定数である． P が大きければ大きいほど R_h が増加し, 逆に P が小さければ R_h が減少すると考えるのは自然である．(B.4) 式中の $\psi(R_h)$ は“水のこぼれにくさ”に対応する．図 B.1 に $\psi(R_h)$ の概形を示す．(i) R_h が非常に小さい時, カップはほとんど水で満たされており, 過剰な水は簡単にこぼれる．つまり, $\psi(R_h)$ の値は小さい (0 に近い)．(ii) R_h が大きくなると, カップの中央付近で水のくぼみが成長してくる．水のくぼみの中では水面の高さが周りよりも低いため, 周りにある水が, 外にこぼれることなく, backflow としてくぼみの中に落ち込んでこようとする (図 6.7 参照)．そのために, 水はこぼれにくくなり, $\psi(R_h)$ の値は大きくなる．(iii) R_h が 1 に近づくと, 水は容器の側面で薄い層を形成し, 外に勢いよく飛び出る．このとき, backflow の影響は減少し, 再びこぼれやすくなる．つまり, $\psi(R_h)$ は小さくなる．(iv) R_h がちょうど 1 の時, つまり, カップの中に全く水がない時には, 何も“こぼれる”ことができない．これは, 実験的に考えると, R_h が 1 になる前にこぼれる水の量が減るために実現しえない状況である．しかし, メカニズムとして考えることは必要であり, $R_h = 1$ の周りで, $\psi(R_h)$ の値は急激に大きくなる．今回は, シャープな極小値とブロードな極大値を持つ必要があることから, 3 次関数ではなく, 4 次関数を採用することにした．今回のシミュレーションでは, 次の関数を用いた．

$$\psi(R_h) = \frac{-5280R_h^4 + 15056R_h^3 - 13488R_h^2 + 4251R_h}{539}. \quad (\text{B.5})$$

この関数は, $R_h = 0.25$ で極大値を, $R_h = 0.65$ で極小値を持つ．

このようにして 2 つの発展方程式が導かれた．これは, 第 6 章で述べたものとほとんど同じである．多少の違いはあるが, それは, 現象論的に縮約する際にどのような仮定をおいたかに依存するもので, 本質的なところは同じである．この章では, 物理的な意味と実験結果の再現性を求めるという観点から縮約を行い, (B.2)~(B.5) 式を得た．

B.2 計算結果・考察

(B.2)~(B.5) 式を用いて, 数値計算を行った．まず, 流量 Q と, ガラス管の径 r_t を変化させて, そのときの系の挙動を調べた．結果を図 B.2 に示す． r_t が小さいとき, Q が十分に小さければ, 系は単安定で R_h は小さい値をとる．つまり, モード I に対応する． Q が大きくなると, 系は双安定になる, つまり, 履歴を持ってよい．更に Q が大きくなると, 系は再び単安定になるが, R_h は大きな値をとる．これはモード II に対応する．一方, r_t の値が小さい時, Q が非常に小さいか非常に大きければ, r_t が大きい時と挙動は変わらなかった．しかし, Q が中間的な値をとると, 系は, 双安定状態にならず, 振動する．このようなプロファイルは, ある程度の違いはあるが, 実験結果とよく一致している (図 6.3 参照)．違いの一つは, モード I の単安定状態から, 双安定の状態へ転移する点 ($Q_{\text{II-I}}$ に対応) が, 実験的には r_t が大きくなるに従って増加するのだが, 数値計算では減少する点である．

次に, Q を時間的に変化させて数値計算を行った．ここで, 流量の時間変化は線形であると仮定した．つまり, Q は時刻 t の線形関数である．結果を図 B.3 に示す．ガラス管の径 r_t が大きい時, Q が増加するに従って, モード I はモード II へと直接転移した．また, Q が減少

する時にも、モード II は直接モード I へと転移した。しかし、モード I から II へ転移する時の流量 Q_{I-II} と、モード II から I への流量 Q_{II-I} は、大きく異なった。一方、 r_t が小さい時、 Q が増加するに従って、モード I はモード III へと転移した。つまり、系は単安定状態ではなくなり、振動し始めた。更に、モード III からモード II の単安定状態へと再び転移した。 Q が減少する時には、モード II は直接モード I へと転移した。これらの結果は実験結果 (図 6.5) と一致する。

このように新しいモデルを用いることで、ガラス管の内径を変化させた時の挙動もある程度まで再現することができるようになった。しかし、このモデルの中で用いている p のわかりにくさが解消できていない。また、仮定やパラメータが多すぎるモデルであるので、更に改良・発展させていく必要がある。

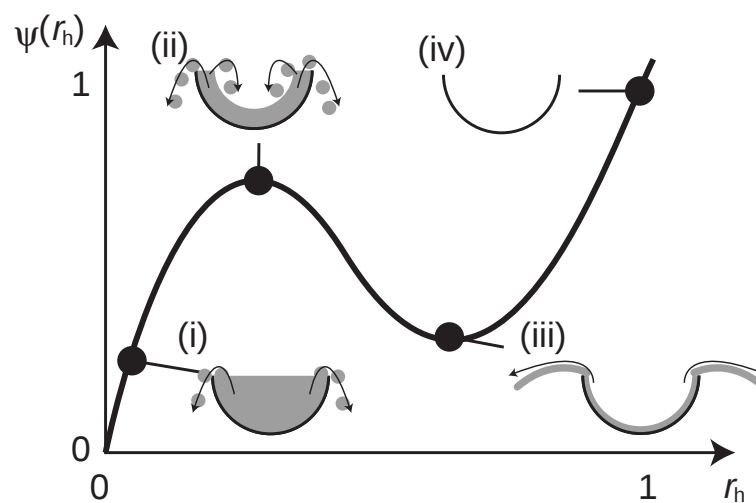


図 B.1: $\psi(R_h)$ の概形．この関数は，水のくぼみの半径 R_h に対して “こぼれにくさ” を示すものである．言い換えると，カップから水がこぼれ出るのに必要なエネルギーを表す．カップの周囲での backflow がこの関数形を決める時に重要である．

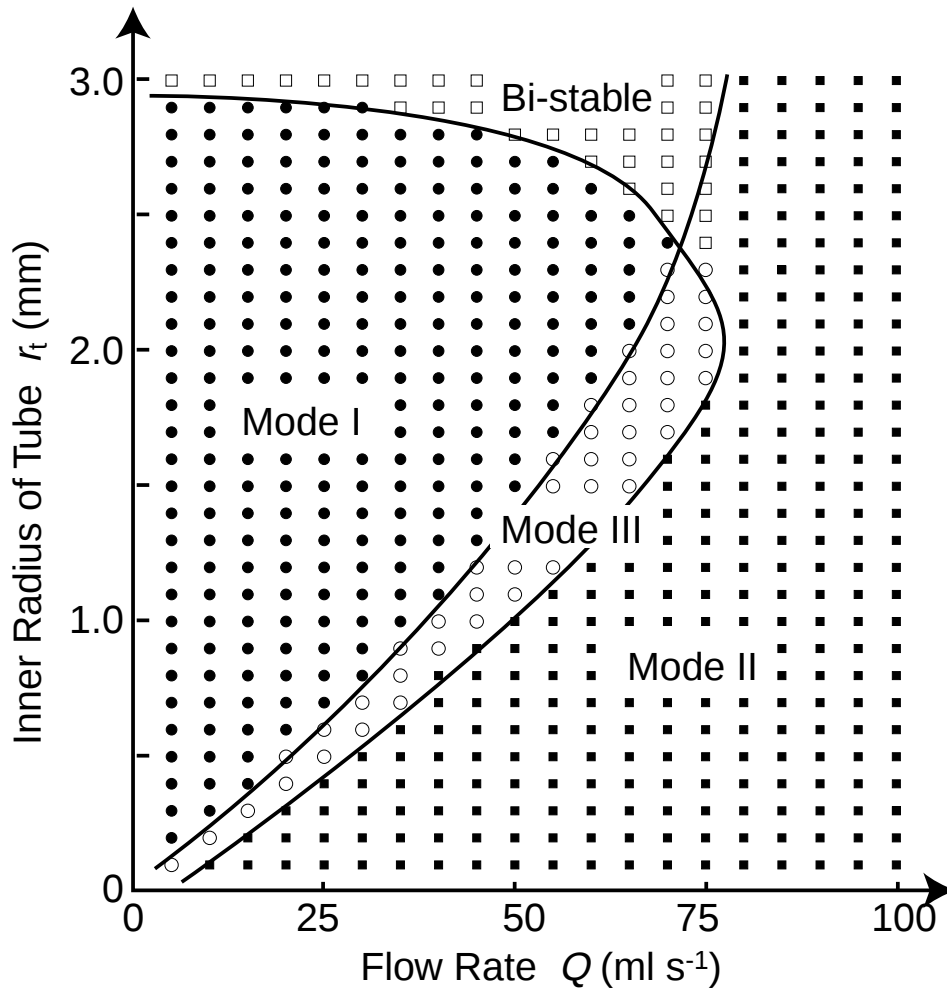


図 B.2: (B.2)~(B.5) 式を用いた数値計算の結果．流量 Q と水を流すガラス管の径 r_t を様々に変化させた時の系の挙動をプロットしたもの．パラメータは次のようにした． $a = 2.89 \times 10^{-4}$, $b = 346.8 \text{ m s kg}^{-1}$, $c = 8.65 \times 10^4 \text{ N m}^{-2}$, $\tau = 1.445 \times 10^{-7} \text{ s}$, $\kappa = 1.384 \times 10^7 \text{ N m}^{-3}$, $r_0 = 0.017 \text{ m}$, $\rho = 1000 \text{ kg m}^{-3}$ ．黒丸 (●) と黒四角 (■) は，それぞれモード I と II の定常状態 (単安定状態) に相当する．白丸 (○) はモード III に相当し，白四角 (□) は，モード I とモード II の双安定状態に相当する．線は，相の境界を見やすくするために引いたものである．この計算結果は図 6.3 で示した実験結果とおおむね一致する．

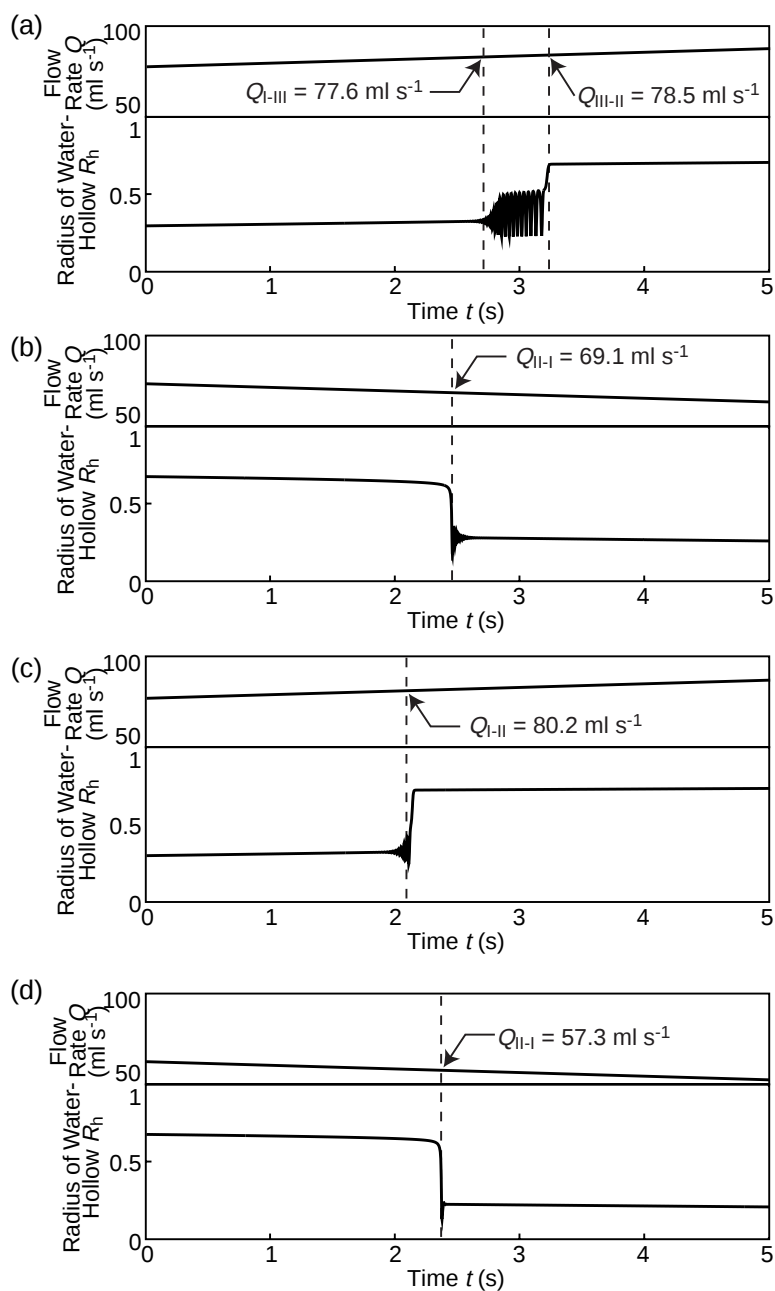


図 B.3: Q を時間的に変化した時の数値実験結果．パラメータは図 B.2 と同じである．系が細いガラス管を使った ($r_t = 2.5 \times 10^{-3}$ m) 場合，(i) Q が 2 ml s^{-2} で増加する時には，モード I からモード III を経て，モード II へと転移する．一方，(b) -2 ml s^{-2} で Q を減少させた時には，モード II から直接モード I へ転移する．径の太いガラス管を使った ($r_t = 2.7 \times 10^{-3}$ m) 場合，(c) Q が増加すると，モード I から直接モード II に転移し，(d) Q が減少する時も，モード II からモード I に直接転移する．この計算結果は図 6.5 で示した実験結果とほぼ対応する．

謝 辞

本修士論文は、京都大学大学院理学研究科の吉川研一教授のご指導のもとに行った研究をまとめたものです。吉川教授には、自然に潜む興味深い現象に対して、研究者としてどのような問題意識を持ち、どのように研究を進めていけばよいかを教えていただきました。また、自分の興味の向くまま進んでいこうとする私を暖かく見守り、必要な時には適切なアドバイスをいただきました。心から感謝しております。

馬籠信之博士(京都大学)、相原良一博士(理化学研究所)、小平将裕氏(京都大学)、一野天利氏(京都大学)は、Belousov-Zhabotinsky 反応をはじめとして、様々な非線形振動現象や界面現象の実験手法について基礎から教えていただき、そのおもしろさを伝えていただきました。また、さまざまな局面において議論に乗っていただき、アドバイスをいただきました。

奈良教育大学の中田聡助教授および中田研究室の皆様とは、水の流れによる振動の研究を協同で行わせていただきました。また、界面現象や化学-機械エネルギー変換に関わる興味深い実験結果をもとにいろいろと議論していただき、大きな刺激を受けました。

お茶の水大学の森義仁助教授には、BZ 反応を主として化学振動反応についての化学的な内容に関する助言を多く頂きました。山口大学の三池秀敏教授、長篤志助手には、流体運動の解析方法について教えていただき、解析用のソフトウェアを提供していただきました。また、広島大学の三村昌泰教授、京都大学の長山雅晴助手には、数学的な側面、数値計算の手法について助言をいただきました。

また、毎日のようにさまざまな分野にわたる色々な事柄に関して議論を交わし、研究が行き詰まったときには相談に乗ってもらい、一緒に雑談しながらお茶を飲み、困っているときには助けていただいた吉川研究室の皆様に感謝いたします。

最後に、この2年間、私に研究の機会を与えてくれ、暖かく見守ってくれた家族に感謝いたします。

業績リスト

1. “Convective and periodic motion driven by a chemical wave”,
Hiroyuki Kitahata, Ryoichi Aihara, Nobuyuki Magome, and Kenichi Yoshikawa,
J. Chem. Phys., **116**, 5666-5672 (2002).
この論文の内容は，第 3,4 章に含まれる．
2. “Mode-switching in the flow of water into a cup”,
Satoshi Nakata, Hiroyuki Kitahata, Akane Terada, and Toyoki Matsuyama,
Chem. Phys. Lett., **351**, 379 - 384 (2002).
この論文の内容は，第 6 章に含まれる．
3. “Rhythmic Bursting in a cluster of microbeads driven by a continuous-wave laser beam”,
Nobuyuki Magome, Hiroyuki Kitahata, Masatoshi Ichikawa, Shin-ichiro M. Nomura,
and Kenichi Yoshikawa,
Phys. Rev. E, **65**, 045202 (2002).
この論文の内容は，第 7 章に含まれる．
4. “非線形システム：反応拡散系から生命現象へ”，
北畑裕之, 吉川研一,
応用物理，**71**, 1126-1132 (2002).
この論文の内容は，第 5 章に含まれる．

参考文献

- [1] E. シュレーディンガー, 生命とは何か—物理的にみた生細胞— (岩波新書, 1951).
- [2] G. ニコリス, I. プリゴジーン, 散逸構造 (岩波書店, 1980).
- [3] 北畑 裕之, 吉川研一, 応用物理, **71**, 1126 (2002).
- [4] H. Kitahata, R. Aihara, N. Magome, and K. Yoshikawa, *J. Chem. Phys.*, **116**, 5666 (2002).
- [5] S. Nakata, H. Kitahata, A. Terada, and T. Matsuyama, *Chem. Phys. Lett.*, **351**, 379 (2002).
- [6] H. Kitahata, A. Yamada, and S. Nakata, in preparation.
- [7] N. Magome, H. Kitahata, M. Ichikawa, S. M. Nomura, and K. Yoshikawa, *Phys. Rev. E*, **65**, 045202 (2002).
- [8] J. D. Murray, *Mathematical Biology* (Springer-Verlag, Berlin, 1989).
- [9] 蔵本由紀, 川崎恭治, 山田道夫, 甲斐昌一, 篠本滋, パターン形成 (朝倉書店, 1991)
- [10] 森肇, 蔵本由紀, 散逸構造とカオス (岩波書店, 2000).
- [11] 太田隆夫, 非平衡系の物理学 (裳華房, 2000).
- [12] 西浦廉政, パターン形成の数理 (岩波書店, 1999).
- [13] A. M. Turing, *Phil. Trans. Roy. Soc. London B*, **327**, 37 (1952).
- [14] Q. Ouyang and H. L. Swinney, *Nature*, **352**, 610 (1991).
- [15] S. Kondo and R. Asai, *Nature*, **376**, 765 (1995).
- [16] 田崎一二, 松本元, 神経興奮のメカニズム (産業図書, 1975).
- [17] A. Hodgkin and A. Huxley, *J. Physiol.*, **117**, 500 (1952).
- [18] R. FitzHugh, *J. Gen. Physiol.*, **43**, 867 (1960).
- [19] R. FitzHugh, *Biophys. J.*, **1**, 445 (1961).
- [20] J. Nagumo, S. Arimoto, and S. Yoshizawa, *Proc. IRE*, **50**, 2061 (1962).
- [21] Á. Tóth and K. Showalter, *J. Chem. Phys.*, **103**, 2058 (1995).

- [22] I. Motoike and K. Yoshikawa, *Phys. Rev. E*, **59**, 5354 (1999).
- [23] I. N. Motoike, K. Yoshikawa, Y. Iguchi and S. Nakata, *Phys. Rev. E*, **63**, 036220 (2001).
- [24] J. Siewewiesiuk, J. Gorecki, *J. Phys. Chem. A*, **105**, 8189 (2001).
- [25] A. N. Zaikin and A. M. Zhabotinsky, *Nature*, **225**, 535 (1970).
- [26] T. Sakurai, E. Mihaliuk, F. Chirila, and K. Showalter, *Science*, **296**, 2009 (2002).
- [27] K. Agladze, Á. Tóth, T. Ichino, and K. Yoshikawa, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 6677 (2000).
- [28] S. Kádár, J. Wang, and K. Showalter, *Nature*, **391**, 770 (1998).
- [29] T. Amemiya, S. Kádár, P. Kettunen, and K. Showalter, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3244 (1996).
- [30] R. Kapral and K. Showalter, *Chemical Waves and Patterns*, (Kluwer Academic, Dordrecht, 1995).
- [31] 吉川研一, 非線形科学—分子集合体のリズムとかたち— (学会出版センター, 1992).
- [32] 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 (講談社サイエンティフィック, 1997).
- [33] G. S. Skinner and H. L. Swinney, *Physica*, **48D**, 1 (1991).
- [34] Z. Nagy-Ungvarai, J. Ungvarai, and S. C. Müller, *Chaos*, **3**, 15 (1993).
- [35] R. J. Field, E. Körös, and R. M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 8649 (1972).
- [36] R. J. Field and R. M. Noyes, *J. Chem. Phys.*, **60**, 1877 (1972).
- [37] J. J. Tyson and P. C. Fife, *J. Chem. Phys.*, **73**, 2224 (1980).
- [38] A. B. Rovinsky and A. M. Zhabotinsky, *J. Phys. Chem.*, **88**, 6081 (1984).
- [39] H. Miike, S. C. Müller, and B. Hess, *Chem. Phys. Lett.*, **144**, 515 (1988).
- [40] H. Miike, S. C. Müller, and B. Hess, *Phys. Rev. Lett.*, **61**, 2109 (1988).
- [41] H. Miike, S. C. Müller, and B. Hess, *Phys. Lett.*, **141A**, 25 (1989).
- [42] J. A. Pojman and I. R. Epstein, *J. Phys. Chem.*, **94**, 4966 (1990).
- [43] H. Miike and S. C. Müller, *Chaos*, **3**, 21 (1993).
- [44] K. Matthiessen and S. C. Müller, *Phys. Rev. E*, **52**, 492 (1995).
- [45] H. Wilke, *Physica*, **86D**, 508 (1995).
- [46] K. Matthiessen, H. Wilke, and S. C. Müller, *Phys. Rev. E*, **53**, 6056 (1996).
- [47] T. Sakurai, H. Miike, E. Yokoyama, and S. C. Müller, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **66**, 518 (1997).

- [48] T. Sakurai, E. Yokoyama, and H. Miike, *Phys. Rev. E*, **56**, 2367 (1997).
- [49] L. M. Pismen, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 382 (1997).
- [50] K. Yoshikawa, T. Kusumi, M. Ukitsu, and S. Nakata, *Chem. Phys. Lett.*, **211**, 211 (1993).
- [51] H. Miike, L. Zhang, T. Sakurai, and H. Yamada, *Pattern Recog. Lett.*, **20**, 451 (1999).
- [52] L. Zhang, T. Sakurai, and H. Miike, *Image and Vision Computing*, **17**, 309 (1999).
- [53] R. J. Field and M. Burger, *Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems* (John Wiley & Sons, New York, 1985).
- [54] R. J. Kaner and I. R. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 4073 (1978).
- [55] L. D. ランダウ, E. M. リフシッツ, ランダウ-リフシッツ理論物理学教程 流体力学 1 (東京図書, 1970).
- [56] 小野周, 物理学 One Point 9 表面張力 (共立出版, 1980).
- [57] K. Yoshikawa and N. Magome, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 3352 (1993).
- [58] N. Magome and K. Yoshikawa, *J. Phys. Chem.*, **100**, 19012 (1996).
- [59] L. Rayleigh, *Proc. R. Soc. London*, **47**, 364 (1880).
- [60] S. Nakata, Y. Iguchi, S. Ose, M. Kubota, T. Ishii, and K. Yoshikawa, *Langmuir*, **13**, 4454 (1997).
- [61] S. Nakata, M. I. Kohira, and Y. Hayashima, *Chem. Phys. Lett.*, **322**, 419 (2000).
- [62] Y. Hayashima, M. Nagayama, Y. Doi, S. Nakata, M. Kimura, and M. Iida, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**, 1386 (2002).
- [63] S. Nakata, Y. Doi, and Y. Hayashima, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 11681 (2002).
- [64] D. Avnir, *J. Chem. Educ.*, **66**, 211 (1989).
- [65] S. Nakata, H. Komoto, K. Hayashi, and M. Menzinger, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 3589 (2000).
- [66] R. Yoshida, T. Takahashi, T. Yamaguchi, and H. Ichijo, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 5134 (1996).
- [67] K. Miyakawa, F. Sakamoto, R. Yoshida, E. Kokuguda, and T. Yamaguchi, *Phys. Rev. E*, **62**, 793 (2000).
- [68] 中田聡, 福永勝則, 金田義亮, ダイナミックな現象を科学する—身近に見るリズムやパターンに潜む非線形性を考える— (産業図書, 1996).
- [69] 寺沢寛一, 自然科学者のための数学概論 (岩波書店, 1954).

- [70] A. カチャルスキー, P. F. カラン, 生物物理学における非平衡の熱力学 (みすず書房, 1975).
- [71] S. R. de Groot and P. Mazur, *Non-Equilibrium Thermodynamics* (North-Holland, Amsterdam, 1962).
- [72] L. D. ランダウ, E. M. リフシッツ, ランダウ-リフシッツ理論物理学教程 統計物理学 上 (岩波書店, 1980).
- [73] 柳田敏雄, 石渡信一, 生物物理から見た生命像 3 ナノピコスペースのイメージング (吉岡書店, 1997).
- [74] ファインマン, レイトン, サンズ, ファインマン物理学 II 光・熱・波動 (岩波書店, 1968).
- [75] 富田和久, 科学, **45**, 9 (1975).
- [76] K. Tomita and H. Tomita, *Prog. Theor. Phys.*, **51**, 1731 (1974).
- [77] 北原和夫, 吉川研一, 非平衡系の科学 I 反応・拡散・対流の現象論 (講談社サイエンティフィック, 1994).
- [78] K. Kitamura, M. Tokunaga, A. H. Iwane, and T. Yanagida, *Nature*, **397**, 129 (1999).
- [79] K. Sekimoto, *Prog. Theor. Phys.*, **17**, 130 (1998).
- [80] D. Gonze, J. Halloy, and A. Goldbeter, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **99**, 673 (2002).
- [81] K. Minagawa, Y. Matsuzawa, K. Yoshikawa, A. R. Khokhlov, and M. Doi, *Biopolymers*, **34**, 555 (1994).
- [82] K. Yoshikawa, M. Takahashi, V. V. Vasilevskaya, and A. R. Khokhlov, *Phys. Rev. Lett.*, **76**, 3029 (1996).
- [83] H. Mayama, N. M. Nomura, H. Oana, and K. Yoshikawa, *Chem. Phys. Lett.*, **330**, 361 (2001).
- [84] H. Mayama and K. Yoshikawa, *Faraday Discussion*, **120**, 67 (2001).
- [85] L. Rayleigh, *Proc. R. Soc. London A*, **90**, 324 (1914).
- [86] R. Shaw, *The Dripping Faucet as a Model Chaotic System* (Aerial Press, Santa Cruz, 1984).
- [87] P. Martien, S. C. Pope, P. L. Scott, and R. S. Shaw, *Phys. Lett.*, **110A**, 399 (1985).
- [88] T. Bohr, V. Putkaradze, and S. Watanabe, *Phys. Rev. Lett.*, **79**, 1038 (1997).
- [89] T. Bohr, C. Ellegaard, A. E. Hansen, K. Hansen, A. Haaning, V. Putkaradze, and S. Watanabe, *Physica*, **249A**, 111, (1998).
- [90] C. Ellegaard, A. E. Hansen, A. Haaning, K. Hansen, A. Marcussen, T. Bohr, J. L. Hansen, and S. Watanabe, *Nature*, **392**, 767 (1998).

- [91] C. Ellegaard, A. E. Hansen, A. Haaning, K. Hansen, A. Marcussen, T. Bohr, J. L. Hansen, and S. Watanabe, *Nonlinearity*, **12**, 1 (1999).
- [92] K. Yoshikawa, N. Oyama, M. Shoji, and S. Nakata, *Am. J. Phys.*, **59**, 137 (1991).
- [93] S. Nakata, T. Miyata, N. Ojima, and K. Yoshikawa, *Physica*, **115D**, 313 (1998).
- [94] M. Okamura and K. Yoshikawa, *Phys. Rev. E*, **61**, 2445 (2000).
- [95] 川崎恭治, 非平衡と相転移—メソスケールの統計物理学—(朝倉書店, 2000).
- [96] W. ゲブハルト, U. クライ, 相転移と臨界現象 (吉岡書店, 1992).
- [97] K. Yoshikawa and H. Noguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **303**, 10 (1999).
- [98] G. Nicolis and I. Prigogine, *Self-Organization in Nonequilibrium Systems* (Wiley, New York, 1977).
- [99] H. Haken, *Synergetics* (Springer-Verlag, Berlin, 1978).
- [100] A. T. Winfree, *The Geometry of Biological Time* (Springer-Verlag, Berlin, 1978).
- [101] A. Ashkin, *Phys. Rev. Lett.*, **24**, 156 (1970).
- [102] Y. R. Shen, *The Principles of Nonlinear Optics* (Wiley & Sons, New York, 1984).
- [103] 河村哲也, 応用数値計算ライブラリ 流体解析 I (朝倉書店, 1996).
- [104] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, and B. P. Flannery, Numerical Recipes in C [日本語版] C 言語による数値計算のレシピ (技術評論社, 1993).
- [105] V. I. Kovalchuk, H. Kamusewitz, D. Vollhardt, and N. M. Kovalchuk, *Phys. Rev. E*, **60**, 2029 (1999).
- [106] N. M. Kovalchuk and D. Vollhardt, *J. Chem. Phys. B*, **104**, 7987 (2000).
- [107] N. M. Kovalchuk, V. I. Kovalchuk, and D. Vollhardt, *Colloids Surfaces A*, **198**, 223 (2002).