荷電高分子の折り畳み転移：ナノ秩序の自己生成
吉川研一

1. はじめに

高分子鎖は、良溶媒中では空間的に広がったランダムコイル状の形態をとり、貧溶媒中では凝縮した構造（グロビュール）となる。従来、このコイル—グロビュール転移は、連続的に起ると見なされてきた。これに反して、最近長鎖ＤＮＡ分子のコイル—グロビュール転移は、著しい不連続性を示し、各々の鎖について「一次相転移」であることが、筆者らの研究により明かとなった。この転移において、分子鎖のアンサンブル（集団）平均は、連続的な変化を示す。このことは、光散乱や粘度測定など、アンサンブルの性質を調べる実験手段では、コイル—グロビュール転移は緩慢転移のように“見える”ことを意味している。筆者らは、各々の単一分子鎖の形態を、蛍光顕微鏡を用いて調べることにより、転移の不連続性を見出した。

ＤＮＡのコイル—グロビュール転移は、一次相転移であるので、通常の結晶成長と同様に「結晶核生成・成長(nucleation & growth)」が、単一鎖上で生じる。単一ＤＮＡの「結晶構造」としては、ドーナツ状・棒状・球状など様々な形態がある。単一分子鎖からなる結晶の形は、自由エネルギー最小の原理だけでは決まらず、速度過程が重要な制御因子となっている。

単一鎖のコイル—グロビュール転移は、次のような条件下で一次相転移となり得ることが理論的に予測される。すなわち、高分子鎖の硬さ (stiffness) が、ある程度以上あることと、持続長に比べ充分大きな分子であることの二つの条件が必要である。ＤＮＡ以外にも、一般に長鎖のポリイオン（荷電高分子）はこの条件を備えていることが期待される。

2. 単一鎖の構造相転移：実験

ＤＮＡ分子をＤＡＰＩなどの蛍光色素を結合させると、水溶液中の高分子鎖の形態や運動性を、蛍光顕微鏡により、観察することができる。

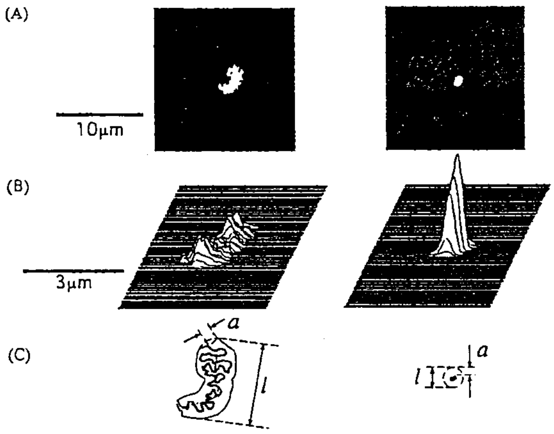

図-1 長鎖ＤＮＡのランダムコイルとグロビュール状態。
(A) Ｔ４ＤＮＡの蛍光顕微鏡像。
(B) 蛍光強度分布。
(C) 蛍光顕微鏡像と二重ラセンＤＮＡ（太線）の比較の模式図。lは長軸長、a ($0.3 \sim 0.4 \mu m$) はニジミの効果。

図-2(A) には、スペルミジン濃度を変化させたときの、Ｔ４ＤＮＡの長軸長 l の分布の変化を示した（蛍光顕微鏡による単一分子鎖観察の実験結果）。図-2(B) より明らかなように、一つ一つのＤＮＡ分子の広がりの分布は、all-or-none の変化を示し、一次相転移現象となっていることがわかる。図-2(B) の破線は、ＤＮＡの長軸長 l のアンサンブル平均であるが、これは見かけ上、連続的な緩慢転移となる。

長鎖ＤＮＡのコイル—グロビュール転移が、一次相転移となることは、スペルミジン以外にも、(1) ＰＥＧなどの中性高分子、(2) ポリグルタミン酸などのポリアニオン、(3) コバルトなどの多価金属錯体、(4) アルコールなどの低誘電率媒質、(5) ＣＴＡＢなどの陽イオン性界面活性剤、などについて確認されている。

このように、ＤＮＡ鎖の不連続な転移は、極めて一般的な現象であることが判る。

吉川 研一 名古屋大学大学院人間情報学研究科 (464-01 名古屋市千種区不老町; TEL:052-789-4849; FAX:052-789-4808; E-Mail:f43943a@nucc.cc.nagoya-u.ac.jp) 教授, 工博

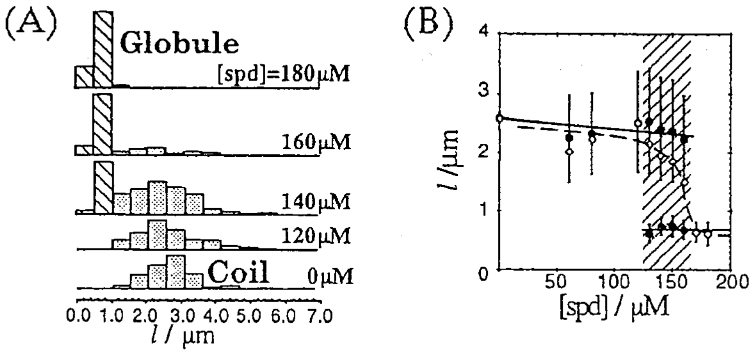

図-2 長鎖ＤＮＡのコイル―グロビュール転移。
(A) Ｔ４ＤＮＡのサイズ分布のスペルミジン（spd）濃度依存性。
(B) 長軸長のスペルミジン濃度による変化。斜線はコイルとグロビュールの共存領域を示す。

3. 単一鎖の構造相転移：理論

水溶液中に存在するＤＮＡを例にとりながら、単一高分子鎖の立体構造（高次構造）を考えてみよう。ヒトの細胞中に存在するＤＮＡは、全長が、１～１０cm のオーダーであり、細菌類では mm のオーダーである。このように、生物が遺伝情報源として利用しているＤＮＡ分子の全長は極めて大きい。細菌に寄生して繁殖するファージでも、その全長は１０μm のオーダーとなる。実際、本稿の後半部で紹介する実験例で出てくるＴ４ファージのＤＮＡ（$166\cdot10^3$塩基対）は、全長が５６μm である。

二重ラセンのＤＮＡ（Ｂ型ＤＮＡ）は、ミクロには、直径 20Å 程度の剛直な円筒状の形態をしている。ところが、このような長鎖ＤＮＡを、サブミクロンのレベルまで粗視化すると、くねくねと曲がった紐のように見えてくる。紐の曲がり方の程度は、持続長λを用いて評価することができる。通常、二重ラセンＤＮＡでは、λは 500Å 程度となる。二重ラセンＤＮＡでは、平行に配向している塩基対間の距離は、3.3~3.4Å であるので、持続長は 200 足らずの塩基対に相当する長さとなる。このことから、長鎖ＤＮＡ分子を、クーン長 ($b = 2\lambda$) の自由連結鎖モデルで記述することが可能となる。Ｔ４ＤＮＡの場合は $166\cdot10^3$塩基対であるから、$N = 500$ 程度のセグメントが連結したモデルに対応する。ここで、実在鎖およびガウス鎖の慣性半径をそれぞれ R、R_0とし、高分子鎖の空間的広がりを表わすパラメータαを導入する。

$$\alpha^2 = \frac{R^2}{\langle R_0{}^2\rangle} \tag{1}$$

高分子鎖の自由エネルギーが、弾性項 (F_{el}) とセグメント間の相互作用項 (F_{int}) の和で表わされるとする。

$$F(\alpha) = F_{el}(\alpha) + F_{int}(\alpha) \tag{2}$$

自由エネルギーの極値を与える条件より、αのχ依存性を求めることができる (図-3)。ここで、χは、セグメント間の二体力に対応するパラメータを表す。

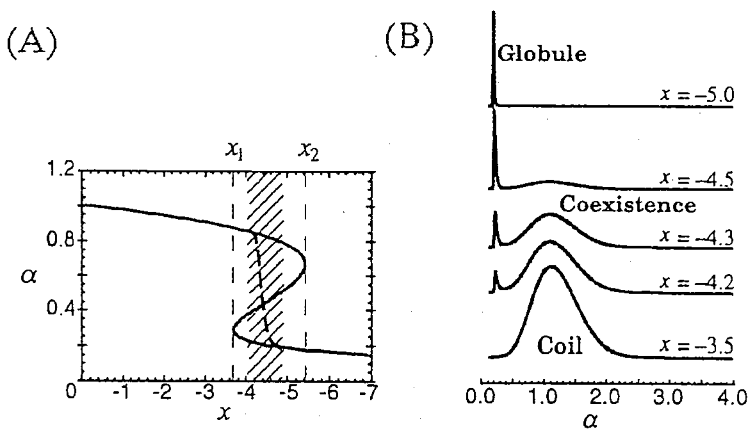

図-3(A) 高分子鎖の広がりを表わすパラメータαの転移曲線。斜線領域はコイルとグロビュールの共存状態を示し、χ_1とχ_2の間は、自由エネルギーに二つの極小が存在する状態に対応している。
(B) 自由エネルギーより計算した、αの分布。

高分子鎖が充分に stiff であれば ($b/d \gg 1$、但し d はポリマーの太さを示す。)、この図のように、転移は各々の高分子鎖について、all-or-none のタイプ（一次相転移）となり、相転移点近傍ではコイルとグロビュール状態が共存する。図-3(B) には、χが変化したときの、αの分布図を示した。
i). 高分子鎖が stiff なとき、コイル—グロビュール転移は、各々の鎖について、all-or-none の一次相転移となる。(ＤＮＡに限らず、$b/d \gg 1$ であれば、一般的に一次相転移となる。)
ii). コイル—グロビュール転移には、有限の巾の共存領域が存在する。このため、高分子鎖のアンサンブルは、緩慢転移を示す。

4. 長鎖ＤＮＡの折り畳みのダイナミクスとナノ構造

図-4 には、モンテカルロシミュレーションによって得られた、紐状分子の折り畳み構造を示した。詳細は省略するが、(A) は自由エネルギー最小の状態に対応している。(B) や (C) は準安定状態ではあるが、室温 ($\sim kT$) では、このような構造が自発的に解けて (A) の形に折り畳まれることはない。言い換えると、(B) や (C) は、速度過程を制御することによって得られるナノ構造体である。

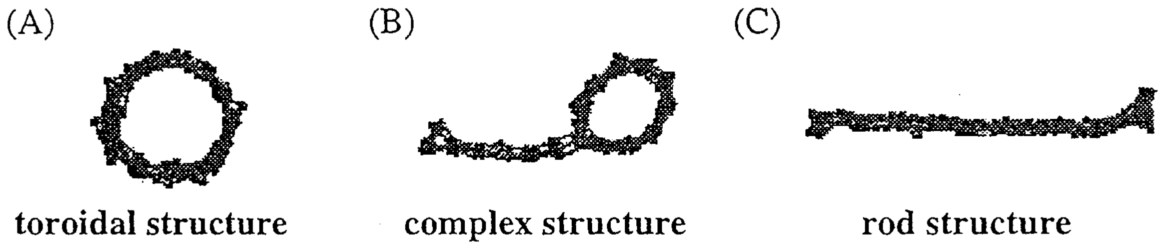

図-4 分子鎖の折り畳み構造（モンテカルロ法による計算結果)。

図-5 には、Ｔ４ＤＮＡを、三価のコバルト錯体により、折り畳んだときの、凝縮構造の電顕像である。図-4 の計算結果とよく似ていることが注目される。

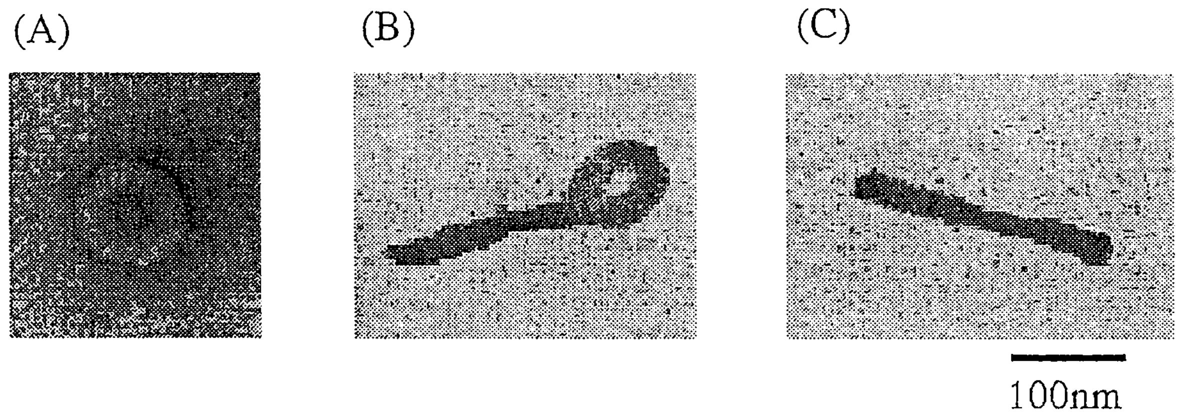

図-5 Ｔ４ＤＮＡの折り畳み構造。透過電顕による観測例。

5. おわりに

「単一分子鎖の構造制御」; このような分野はこれまでの高分子科学では 未開拓の分野である。今後の研究の発展が期待される。なお、本稿では対イオンの議論は省略したが、ＤＮＡやポリイオンでは、その自由エネルギーへの寄与は大きい。それについての実験及び理論的考察は、参考文献 (15)~(18) で論述しているので参照していただくと幸いである。

〔文献〕

単一高分子鎖の自由エネルギーに関する議論は、(1)~(4) を参照していただきたい。(5) 以下は、筆者らの研究室からの、ＤＮＡの高次構造に関する報告である。

1) A. Yu. Grosberg and A. R. Khokhlov, "*Statistical Physics of Macromolecules*" (AIP Press, New York, 1994).

2) P. G. de Gennes（久保亮五監修、高野宏・中西秀共訳）, "高分子の物理学—スケーリングを中心にして—", 吉岡書店 (1984).
3) 土井正男, 小貫明, "高分子物理・相転移ダイナミクス", 現代の物理学第１９巻, 岩波書店 (1992).
4) 吉川研一, "ＤＮＡ分子のダイナミクスと生命現象", 北原和夫・田中豊一編, 「生命現象と物理学」第３章、朝倉書店 (1994).
5) K. Minagawa, Y. Matsuzawa, K. Yoshikawa, M. Matsumoto, and M. Doi, *FEBS Lett.*, 295, 67 (1991).
6) M. Matsumoto, T. Sakaguchi, H. Kimura, M. Doi, K. Minagawa, Y. Matsuzawa, and K. Yoshikawa, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, 30, 779 (1992).
7) K. Yoshikawa, Y. Matsuzawa, K. Minagawa, M. Doi, and M. Matsumoto, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **188**, 1274 (1992).
8) K. Minagawa, Y. Matsuzawa, K. Yoshikawa, Y. Masubuchi, M. Matsumoto, M. Doi, C. Nishimura, and M. Maeda, *Nucleic Acids Res.*, 21, 37 (1993).
9) K. Minagawa, Y. Matsuzawa, K. Yoshikawa, A. R. Khokhlov, and M. Doi, *Biopolymers*, **34**, 555 (1994).
10) Y. Matsuzawa, and K. Yoshikawa, *Nucleosides & Nucleotides*, **13**, 1415 (1994).
11) S. M. Mel'nikov, V. G. Sergeyev, and K. Yoshikawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 2401 (1995).
12) S. M. Mel'nikov, V. G. Sergeyev, and K. Yoshikawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 9951 (1995).
13) V. V. Vasilevskaya, A. R. Khokhlov, Y. Matsuzawa, and K. Yoshikawa, *J. Chem. Phys.*, **102**, 6595 (1995).
14) Y. Yoshikawa, and K. Yoshikawa, *FEBS Lett.*, **361**, 277 (1995).
15) K. Yoshikawa, and Y. Matsuzawa, *Physica*, **D84**, 220 (1995).
16) Yu. S. Mel'nikova, N. Kumazawa, and K. Yoshikawa, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, **214**, 1040 (1995).
17) K. Yoshikawa, and Y. Matsuzawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 929 (1996).
18) K.Yoshikawa, *Macromol. Symp.*, 106, 367 (1996).
19) K. Yoshikawa, M. Takahashi, V. V. Vasilevskaya, and A. R. Khokhlov, *Phys. Rev. Lett.*, 76, 3029 (1996).
20) K. Kidoaki, and K. Yoshikawa, *Biophys. J*, 71, 932 (1996).
21) M. Ueda, and K. Yoshikawa, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 2133 (1996).
22) H. Noguchi, S. Saito, S. Kidoaki, and K. Yoshikawa, *Chem. Phys. Lett.*, 261, 527 (1996).

講談社サイエンティフィック
北原和夫、吉川研一「非平衡の科学I」より

非線形動力学
—時空間の秩序と乱れ—

前章では，時間軸に限って，不安定化の問題や自発的リズム発生などの問題を取り扱った．本章では空間の次元を入れた系での，時間発展の問題を取り扱う．まず前章に出てきた，activator，inhibitor のダイナミクスに，拡散項を入れたものについて，その安定性を調べてみる (反応拡散系)．そこでは，時空間での周期構造の発生のメカニズムが主たる題材となる．とくに，空間的に静止したパターンの現れる “チューリング不安定性” と，時空間カオスを生みだす “位相不安定性” が，パラメータ上，互いに逆方向の不安定性であることを強調する．また，反応-拡散系で生じる “パルス波” 解はある簡略化した条件のもとでは，ソリトン解につながることを説明する．最後に流体の空間パターンについて述べる．流体運動の場合は慣性運動にともなって非線形が生じる．この場合も空間的に静止したパターンや時空間カオスが出現する．ここでは，空間的に静止した安定なパターンとして，ベナール・セルの話題をとりあげる．そして，位相不安定性による時空間の不安定性に対応するものとして，カオスを生成することで有名なローレンツモデルを紹介する．

1　双安定メディアでの進行波

時間に依存した変数 $u(t)$ で表わされる簡単な系を考える (図 6.1 参照)．

$$\frac{du}{dt} = f(u) = -a(u-u_1)(u-u_2)(u-u_3) \qquad (6.1)$$

ここで $u = u_1$ および $u = u_3$ が安定な固定点，$u = u_2$ が不安定となっていることを注意しておこう．1 次元的な広がりを考え，$u = u(x,t)$ について拡散項を導入する．

$$\frac{\partial u}{\partial t} = f(u) + D\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \qquad (6.2)$$

$u(x,t)$ について，境界条件を次のように考えてみよう．

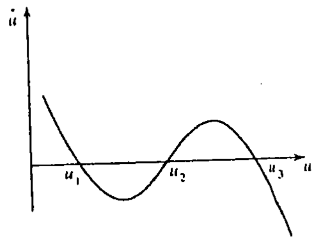

図 6.1　双安定な関数 $u = f(u)$

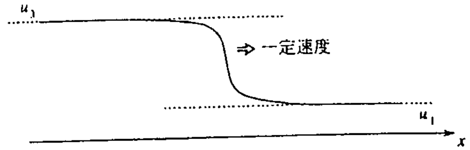

図 6.2　空間的に一定速度で進行する波面の模式図．

$$u(-\infty,t) = u_3,\quad u(+\infty,t) = u_1 \qquad (6.3)$$

ここで，図 6.2 のように u_1 が u_3 に変化する位置を波面であるとみなして，この波面が一定速度で x の正の方向へ向けて運動し続けるような解，トリガー波，が存在するとしよう．すると，$u(x,t)$ は次のように書けるはずである．

$$u(x,t) = u(x-ct) = u(\phi) \qquad (6.4)$$

ただし，

$$\phi = x - ct \qquad (6.5)$$

この式は c の速度で，x の正の方向へ一定速度で動く「運動座標系」に乗ったとき，波面の形・位置が一定であることを意味している．このとき，

$$\frac{\partial u}{\partial t} = -c\frac{du}{d\phi} \qquad (6.6)$$

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{d^2 u}{d\phi^2} \qquad (6.7)$$

したがって $u = f(\phi)$ であることから，式 (6.2) は次のようになる．

$$-c\frac{du}{d\phi} = f(u) + D\frac{d^2 u}{d\phi^2} \qquad (6.8)$$

ここで，次のような関数を導入してみよう．

$$V(u) = \int_0^u f(u)du \qquad (6.9)$$

すると，

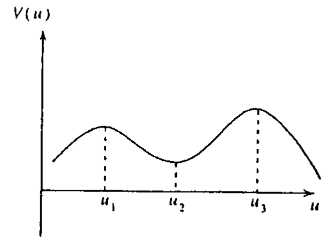

図 6.3　ポテンシャル $V(u)$

$$D\frac{d^2u}{d\phi^2} = -\frac{\partial V}{\partial u} - c\frac{du}{d\phi} \tag{6.10}$$

式 (6.8) は，ϕ を時刻として読みかえると，1 次元座標 u に関して，質量 D の粒子がポテンシャル V の中，摩擦係数 c で運動していることを表す「運動方程式」となっていることが分かる．(図 6.3)

まず $V(u_3) > V(u_1)$ の条件下で考えてみよう．$\phi = 0$ に $u = u_3$ から，初速度 $du/d\phi = 0$ で u_1 の方向へ向けて運動を始めた粒子を考える．もし，摩擦項がゼロ，すなわち，$c = 0$ ならば，上式は保存系となる．このとき，粒子は u_1 を通り越して u の負の方向へ，速度を上げながら運動することになる．これは最初に設定した条件を満たしていない．

一方，c が大きい場合には，粒子は $u = u_2$ に落ちこんで停止することになる．これも，初期条件に反する．そこで，粒子が u_1 に到着したときに，ちょうど速度が $du/d\phi = 0$ となる条件を与える $c = c_0$ のみが，トリガー波の運動を満足する解を与えることになる．すなわち，この c_0 が，トリガー波の速度 (一定値) である．ポテンシャルが $V(u_3) < V(u_1)$ の関係にあるときには，トリガー波の進行方向が逆になるだけで，あとの議論は同様に成り立つ．

さて，もとの $f(u)$ の入った式について，u の解を探してみよう．式 (6.10) は式 (6.11) のように書くことができる．

$$D\frac{d^2u}{d\phi^2} + c\frac{du}{d\phi} - a(u-u_1)(u-u_2)(u-u_3) = 0 \tag{6.11}$$

$$\begin{cases} \phi \to -\infty & \text{では} \quad u \to u_3 \\ \phi \to +\infty & \text{では} \quad u \to u_1 \end{cases} \tag{6.12}$$

(6.12) の条件を満たすような $du/d\phi$ として，最も簡単な形のものには，次式が考えられる．

$$\frac{du}{d\phi} = \alpha(u-u_1)(u-u_3) \tag{6.13}$$

この関係を用いると，

$$(u-u_1)(u-u_3)[(2D\alpha^2 - a)u - \{D\alpha^2(u_1+u_3) - c\alpha - au_2\}] = 0 \tag{6.14}$$

この式が恒等的に成り立つためには，

$$\begin{cases} 2D\alpha^2 - a = 0 \\ D\alpha^2(u_1+u_3) - c\alpha - au_2 = 0 \end{cases} \tag{6.15}$$

この関係より，

$$\begin{cases} \alpha = \left(\dfrac{a}{2D}\right)^{\frac{1}{2}} \\ c = \left(\dfrac{aD}{2}\right)^{\frac{1}{2}}(u_1+u_3-2u_2) \end{cases} \tag{6.16}$$

となり，進行速度に関する単一の解が得られた．このとき，式 (6.13) に代入して，u を求めると，k を定数として，

$$u(\phi) = \frac{u_3 + ku_1\exp[\alpha(u_3-u_1)\phi]}{1 + k\exp[\alpha(u_3-u_1)\phi]} \tag{6.17}$$

$\phi = x - ct$ より

$$u(x,t) = \frac{u_3 + ku_1\exp[\alpha(u_3-u_1)(x-ct)]}{1 + k\exp[\alpha(u_3-u_1)(x-ct)]} \tag{6.18}$$

双安定メディアが，空間的に 2 次元になったときの進行波についても考察してみよう．円形で半径が r の拡大しつづけるようなタイプの進行波の例をあげてみる．極座標系での運動方程式は，

$$\frac{\partial u}{\partial t} = f(u) + D\left(\frac{1}{r}\frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial^2 u}{\partial r^2}\right) \tag{6.19}$$

いま中心から R の位置に波面があるとすると，$\partial u/\partial r$ は $r \fallingdotseq R$ のときのみに，比較的大きな値を示すと考えられる．いいかえると，$r \fallingdotseq R$ 以外の r では，$\partial u/\partial r$ は無視できるほど小さくなるとみなしてよい．また，波面の厚みは充分小さいと仮定してもよいから，

$$\frac{1}{r}\frac{\partial u}{\partial r} \to \frac{1}{R}\frac{\partial u}{\partial r} \tag{6.20}$$

のように，置き換えることが許される．そこで，次の近似式について，進行波解を検討してみよう．

$$\frac{\partial u}{\partial t} = f(u) + \frac{D}{R}\frac{\partial u}{\partial r} + D\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} \tag{6.21}$$

これまでと同様に，$u = u(\phi)$，$\phi = r - c(R)t$ とおき u_3 から u_1 に急激に変化する位置が波面であるとしよう．半径が拡大する方向の進行波では，$u(-\infty) = u_3$，$u(+\infty) = u_1$ となる．そこで，

$$-\left[c(R) + \frac{D}{R}\right]\frac{du}{d\phi} = f(u) + D\frac{d^2 u}{d\phi^2} \tag{6.22}$$

1 次元の進行波の進行速度を c であるとすると

$$c = c(R) + D/R \tag{6.23}$$

c は $R \to \infty$ の波，すなわち平面波の速度に対応していることに注意しておこう．上式より，

$$c(R) = c - D/R \tag{6.24}$$

これで，進行速度の曲率 $(1/R)$ 依存性が求まった．ただし，$R > D/c$ のときにのみ，この式は成り立つ．臨界半径を R_c とする．

$$R_c = D/c \tag{6.25}$$

$R < R_c$ では逆に半径が縮まる方向に変化する．また進行方向に対して，凹な波面では $1/R$ が負となることから，$c(R)$ は平面波よりも大きくなることが予想できる (図 6.4)．

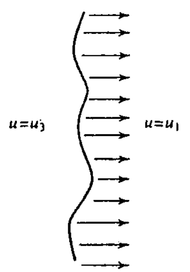

図 6.4　双安定メディアでの進行波は，進行に伴って波面の凹凸が小さくなる傾向を示す．

空間が 3 次元のときには，曲率の主値を $1/R_1, 1/R_2$ であるとすると，2 次元の場合と同様に，

$$c(R_1, R_2) = c - D\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \tag{6.26}$$

となる．この場合も，臨界半径 R_c が存在する．

$$R_c = 2D/c \tag{6.27}$$

2　興奮メディア (媒体) での進行波・パターン形成

ある臨界値よりも大きな摂動 (刺激) によって状態が一過的に大きく変化し，再びもとに戻る．このような興奮性の要素が空間的に連続的に結合している場合を考える．要素間の相互作用は拡散的 (線形) であるとする．双方向メディアと同様に，興奮性メディアにおいては，双安定メディアと同様に，平面波やトリガー波が生じる．興奮性メディアでの特徴的なことは，空間対称性をくずしたようなパターンを初期条件にとると，安定なラセン波 (spiral wave) ができることである．実際，ジャボチンスキー反応において，安定なラセン波が生じることがよく知られている．実験的にラセン波をつくるコツは，まず同心円状のターゲット・パターンをつくっておき，息を吹きかけたり，溶液をゆすったりして，同心円パターンを崩してやる．すると，ラセン波が自然に生じてくる．3 次元空間では，様々な形の渦や円環などが生じる．1 次元空間下の興奮性メディアでの，進行波の様子は，双安定メディアの場合と同様に考えられる．前章でも説明したように，「興奮現象」には，最低 2 変数が必要となる．そこで，自己触媒的過程の入った活性因子 u と，その抑制因子 v からなる 2 変数系での進行波についてまず考えてみよう．

$$\begin{cases} \dfrac{\partial u}{\partial t} = f(u, v) + D_u \dfrac{\partial^2 u}{\partial x^2} \\[2ex] \dfrac{\partial v}{\partial t} = g(u, v) + D_v \dfrac{\partial^2 v}{\partial x^2} \end{cases} \tag{6.28}$$

簡単のために v の時間変化が極めて遅い場合について考える．$f(u, v)$ には，u に関しての自己触媒的な項 (高次の項) が含まれているとして，

$$f(u, v) \to [f(u) - v] \tag{6.29}$$

さらに，$g(u,v)$ は，u, v に対して 1 次の項だけからなっているとする．そこで，$0<\varepsilon\ll 1$ であるとして，

$$g(u,v) \to \varepsilon(-v+\gamma u) \tag{6.30}$$

すると，上式の連立方程式は

$$\begin{cases} \dfrac{\partial u}{\partial t} = f(u) - v + D\dfrac{\partial^2 u}{\partial x^2} \\ \dfrac{1}{\varepsilon}\dfrac{\partial v}{\partial t} = -v + \gamma u \end{cases} \tag{6.31}$$

ここで，$D_u \to D$ とおいた．また，v の時間変化はゆっくりしていると仮定したので，空間的な拡散項の寄与も無視できるとしている．

これまでと同様に，c の速度で動いている運動座標系に乗っているとすると，$\phi = x - ct$ として

$$\begin{cases} D\dfrac{d^2u}{d\phi^2} + c\dfrac{du}{d\phi} + f(u) - v = 0 \\ \left(\dfrac{c}{\varepsilon}\right)\dfrac{dv}{d\phi} + v - \gamma u = 0 \end{cases} \tag{6.32}$$

境界条件として，$\phi \to \pm\infty$ のとき，$u \to 0$，$du/d\phi \to 0$，$v \to 0$ であるとする．双安定なメディアのときと同様に，$f(u)$ は u の 3 次関数であるとしよう (図 6.5)．

$$f(u) = -(u-u_1)(u-u_2)(u-u_3) \tag{6.33}$$

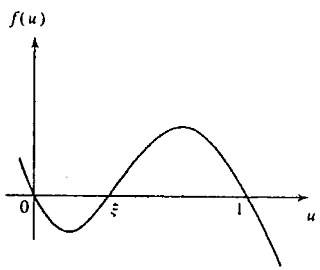

図 6.5　$f(u)$ のグラフ

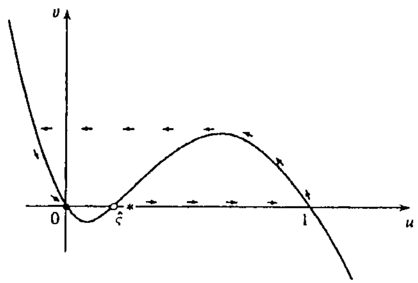

図 6.6　u, v の位相面での安定性．$\varepsilon \ll 1$ のとき印 $*$ から出発すると矢印のような経路を通って $(u,v)=(0,0)$ に戻る．

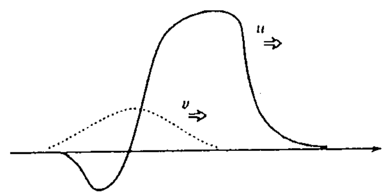

図 6.7　(u,v) の興奮メディアの伝播の波形の模式図

式を簡単にするために，

$$u_1 = 0,\quad u_2 = \xi,\quad u_3 = 1 \qquad ただし，\ 0<\xi<1 \tag{6.34}$$

の場合について考える (図 6.4)．$\varepsilon \to 0$ の極限では，

$$D\frac{d^2u}{d\phi^2} + c\frac{du}{d\phi} - u(u-\xi)(u-1) - v = 0 \tag{6.35}$$

ここで，拡散項を除いたもとの，u, v の方程式は次の形であったことを思い起こそう．

$$\begin{cases} \dfrac{du}{dt} = f(u) - v \\ \varepsilon\dfrac{dv}{dt} = -v + \gamma u \end{cases} \tag{6.36}$$

そこで $du/dt = 0$，$dv/dt = 0$ の定常状態のまわりの安定性を調べてみる．$0<\varepsilon\ll 1$ のとき，$v=0$ のままで u が ξ を少し超えるような摂動を受けると図 6.6 で示したような遠まわりの経路を通って $(u,v)=(0,0)$ に戻ることが分かる．そこで，進行波として $u=0$ から $u=1$ に立ち上がり，またもとの $u=0$ に戻るような形で進行するものを考えると，波の先端部分では $v \fallingdotseq 0$ とみなしてよいことが分かる (図 6.7)．このことから，波の先端部では u の ϕ に関する式は近似的に次のように表される．

$$D\frac{d^2u}{d\phi^2} + c\frac{du}{d\phi} - u(u-\xi)(u-1) = 0 \tag{6.37}$$

この式は，双安定メディアの進行波を表す式と同一である．そこで，進行波 c は次のようになる．

$$c = \left(\frac{D}{2}\right)^{\frac{1}{2}}(1-2\xi) \tag{6.38}$$

これは，$0<\xi<1/2$ のときには進行速度は正で，$1/2<\xi<1$ のときは，速度が

負となることを意味しており，これまでの議論と合致する．

3　ラセン波

BZ 反応では，ガラス壁上の傷や，微小な固形物によって，そのまわりに同心円状のターゲットパターンが発生する．これは，その中心部でなんらかの化学的理由により周期的な振動が発生し，それが同心円状に伝播するためである．このため，同心円のターゲットパターンはトリガー波と呼ばれる．

これに対して，ターゲットパターンに息を吹きかけたり，容器をゆすったりして，同心円構造をくずしてやると，ラセン波が自然に発生し，成長する．ラセン波は定常的な回転運動を示す．このようなラセン波は，ペースメーカーがない均質な反応場において，安定に存在する．そこで，このようなラセン波についてその形状と，波の進行の様子を考察してみよう．

極座標で表すと，ラセン波は一般に次式のようになる．

$$\theta = \Psi(r) \tag{6.39}$$

例えば，アルキメデス・ラセンは $\theta = ar$，対数ラセンは $\theta = a\ln r$ である．このラセン $\Psi(r)$ が角速度 ω で回転していると，そのときの回転ラセンは

$$\theta = \Psi(r) - \omega t \tag{6.40}$$

中心から半径 r の円を考え，ラセンとの交点での円弧とラセンの交角を α とする (図 6.8)．このとき円弧に沿った速度 v_0 は $v_0 = \omega r$ である．ラセンの弧に対して，鉛直方向の速度を v とすると，

$$\left\{\begin{aligned} v &= v_0 \cos\alpha \\ \cos\alpha &= \left[1 + r^2\left(\frac{d\Psi}{dr}\right)^2\right]^{-\frac{1}{2}} \end{aligned}\right. \tag{6.41}$$

であるから，

$$v = \omega r\cos\alpha = \omega\left[\left(\frac{d\Psi}{dr}\right)^2 + \left(\frac{1}{r}\right)^2\right]^{-\frac{1}{2}} \tag{6.42}$$

さて，ラセンを 1 本の線とみなして，その中心部分について，$r \to 0$ を考えると，曲率無限大になってしまう．そこで，$0 < r < r_c$ の範囲では波は生成せず，$r > r_c$ の領域でラセンが生じていると考えよう．$r = r_c$ より内側では，波は発生しないことから，$r = r_c$ の円弧と，ラセンは直交しているとみなそう．すなわち，

$$\left.\frac{d\Psi(r)}{dr}\right|_{r=r_c} = 0 \tag{6.43}$$

またこのとき $v = \omega r_c$ であることに注意して，式 (6.42) を変形すると

$$\left(\frac{d\Psi}{dr}\right)^2 + \frac{1}{r^2} = \frac{1}{r_c^2}$$

あるいは，

$$\left(\frac{d\Psi}{dr}\right)^2 = \frac{1}{r_c^2} - \frac{1}{r^2} \tag{6.44}$$

ラセンの動径方向の間隔を h とすると，

$$\Psi(r+h) - \Psi(r) = 2\pi \tag{6.45}$$

$r \gg h$ のときには，

$$h\frac{d\Psi}{dr} \fallingdotseq 2\pi \tag{6.46}$$

$r \gg r_c$ の領域では $d\Psi/dr \sim 1/r_c$ であるから，

$$h = 2\pi r_c \tag{6.47}$$

となり，r が充分大きい領域では h は定数となる．すなわち，式 (6.39) の極座標表示では $\theta = r/r_c$ となり，アルキメデスラセンになることが分かる (図 6.8)．

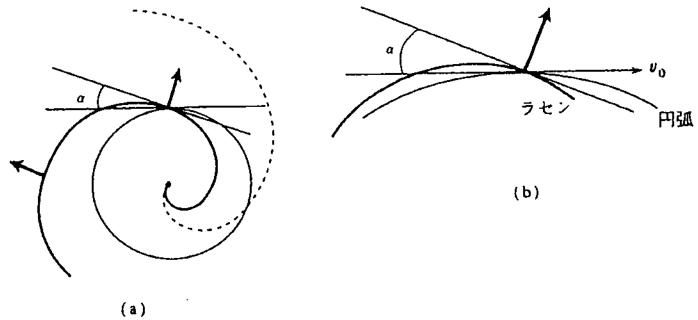

図 6.8　回転するラセン波．(b) は (a) の一部を拡大したもの．

4 振動メディアでの進行波

ここでは,「λ-ω モデル」と呼ばれる簡単な系をとりあげて, 振動媒質中での "化学波" の伝搬を考えてみよう.

$u(r,t), v(r,t)$ の 2 変数系を調べる. r, t は, それぞれ空間・時間の座標である. 次に, u, v 2 成分を各々, 実数, 虚数とみなし, 新たな複素数の変数 W についての変化を考える.

$$W(r,t) = u(r,t) + iv(r,t) \tag{6.48}$$

$W(r,t)$ が調和波 (線形波) のときには振幅 R と振動数 ω, 位相 Φ を使うと, 次のように書き表すことができる.

$$W(r,t) = R\exp[-i(\omega t + \Phi)] \tag{6.49}$$

いま, 時間微分だけを考えると,

$$\frac{dW}{dt} = \lambda W - i\omega W, \qquad \lambda = \frac{dR(t)}{dt} \tag{6.50}$$

拡散項を入れると,

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \lambda W - i\omega W + D\nabla^2 W \tag{6.51}$$

ここで, 拡散係数 D も複素数であるとしよう.

$$D = D_1 + iD_2 \tag{6.52}$$

以上は, 調和波の場合であった. このシステムが弱い非線形であるとし, λ, ω を振幅 R の関数であると考える. さらに, 振幅 R と位相 Φ を時間 t と空間 r の関数であるとする.

$$\lambda = \lambda(R), \quad \omega = \omega(R) \tag{6.53}$$

$$R = R(r,t) \tag{6.54}$$

$$\Phi = \Phi(r,t) \tag{6.55}$$

W は次のようになる.

$$W(r,t) = R(r,t)\exp[-i(\omega_0 t + \Phi(r,t))] \tag{6.56}$$

ただし, ω_0 は $\lambda = 0$ のときの周波数

もとの W に関する偏微分方程式に代入し, 実部と虚部について式を整理すると,

$$\frac{\partial R}{\partial t} = \lambda(R)R + D_1\nabla^2 R - D_1 R(\nabla\Phi)^2 + D_2 R\nabla^2\Phi + 2D_2\nabla R\nabla\Phi \tag{6.57}$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = [\omega(R) - \omega_0] + 2\frac{D_1}{R}\nabla R\nabla\Phi + D_1\nabla^2\Phi^2 - \frac{D_2}{R}\nabla^2 R + D_2(\nabla\Phi)^2 \tag{6.58}$$

振幅の方程式で空間微分の項を抜いた式は,

$$\frac{\partial R}{\partial t} = \lambda(R)R \tag{6.59}$$

ここで, $R = R_0$ のとき $dR/dt = 0$, すなわち, $\lambda(R_0) = 0$ とする. いいかえると, $R = R_0$ のとき R は定常値をとる. そして, $R < R_0$ のとき, $\lambda(R) > 0$, $R > R_0$ のとき, $\lambda(R) < 0$ であるとする. 次に R を $R = R_0 + \delta R$ だけずらしたときの変化を求めよう.

$$\lambda(R_0 + \delta R) \fallingdotseq \lambda(R_0) + \frac{d\lambda(R_0)}{dR}\delta R = \lambda'(R_0)\delta R \tag{6.60}$$

であるから,

$$\frac{d(\delta R)}{dt} = R_0\lambda'(R_0)\delta R \tag{6.61}$$

そこで,

$$\delta R(t) = \{\exp(t/\tau)\}\cdot\delta R|_{t=0} \tag{6.62}$$

となる. ここで τ は緩和時間を表し,

$$\tau = \frac{1}{R_0|\lambda'(R_0)|} \tag{6.63}$$

すべての空間部分で $\delta R/R_0 \ll 1$ であるとし, しかも, 空間スケール L の空間で R が充分なめらかであるとみなす. すなわち, $\nabla R \sim 0$, $\nabla^2 R \sim 0$ とすると, 振幅の方程式は,

$$\delta R = R_0\tau[D_2\nabla^2\Phi - D_1(\nabla\Phi)^2] \tag{6.64}$$

$\nabla R \sim 0$, $\nabla^2 R \sim 0$ の条件下で位相の方程式を考えると,

$$\frac{\partial\Phi}{\partial t} = D_1\nabla^2\Phi + D_2(\nabla\Phi)^2 + \omega'(R_0)\delta R \tag{6.65}$$

そこで,

$$\frac{\partial\Phi}{\partial t} = \left(-D_1\frac{\omega'(R_0)}{|\lambda'(R_0)|} + D_2\right)(\nabla\Phi)^2 + \left(D_1 + \frac{\omega'(R_0)}{|\lambda'(R_0)|}D_2\right)\nabla^2\Phi \tag{6.66}$$

あるいは, 第 1 項, 第 2 項の ( ) 内を a, b とおくと,

$$\frac{\partial\Phi}{\partial t} = a(\nabla\Phi)^2 + b\nabla^2\Phi \tag{6.67}$$

なお, この式にさらに 4 階の微分方程式を含めた式は, 蔵本・シバチンスキー方程式と呼ばれ, 時空間の強いカオスを表す式となる.

$$\frac{\partial\Phi}{\partial t} = a(\nabla\Phi)^2 + b\nabla^2\Phi + c\nabla^4\Phi \tag{6.68}$$

シバチンスキーはこの式でもって, 燃焼反応の炎の先端のカオス的運動を議論した.

簡略化した位相の運動方程式がこのようにして求まった. 空間次元が 1 のときに, 上式のふるまいを考えてみよう.

$$\frac{\partial\Phi}{\partial t} = a\left(\frac{\partial\Phi}{\partial x}\right)^2 + b\frac{\partial^2\Phi}{\partial x^2} \tag{6.69}$$

ここで, Φ を次のように書きかえる.

$$\Phi(x,t) = \frac{b}{a}\ln z(x,t) \tag{6.70}$$

もとの式に代入して, 式を整理すると,

$$\frac{\partial z}{\partial t} = b\frac{\partial^2 z}{\partial x^2} \tag{6.71}$$

となり, 通常の拡散方程式となる.

そこで, $b>0$ のときには, 振動の位相をそろえさせるような効果のあることがわかる. これに対して, $b<0$ のときは, 負の拡散が起こり, 空間的な位相のずれは時間とともに拡大する傾向を示す. いいかえると, 振動の同調した状態が不安定化する. 蔵本らは, このような状態を「位相不安定化」と呼び, 位相空間での負の拡散の効果が, 時空間のカオス的状態 (位相乱流) を作りだすルートとなることを示した.

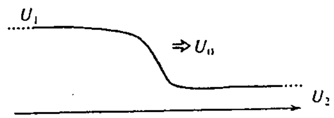

図 6.9　粘性を考慮に入れた衝撃波 (バーガース方程式の定常解). 波の形が一定のままで速度 U_0 で運動する波となる.

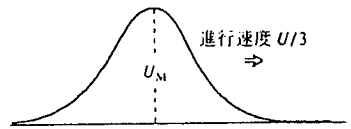

図 6.10　KdV 方程式で現れる孤立波 (ソリトン). 波の形が一定で速度 $U/3$ で伝播する. ただし, U_M は波の高さ.

上式は次のように変形することもできる. すなわち,

$$U(x,t) = -2a\frac{\partial\Phi}{\partial x} \tag{6.72}$$

と置き換えると,

$$\frac{\partial U}{\partial t} = b\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} - U\frac{\partial U}{\partial x} \tag{6.73}$$

これは, バーガース (Burgers) 方程式と呼ばれる式である. バーガース方程式は次のような定常解がある (図 6.9).

$$U(x,t) = U_0 - \frac{U_1 - U_2}{2}\tanh\left(\frac{U_1 - U_2}{4b}(x - U_0 t)\right) \tag{6.74}$$

ただし,

$$U_0 = \frac{1}{2}(U_1 + U_2) \tag{6.75}$$

$$\tanh y = (e^y - e^{-y})/(e^y + e^{-y}) \tag{6.76}$$

波面の定常的な速度 U_0 が, 衝撃波の前後の U の値に依存していることが分かる. このように, バーガース方程式は粘性 b のもとで, 流体の "密度波" が一定速度で進行する様子を記述する式となっている. これに対して, 水深の浅い水路を, 長波長の波が進行するときには, 次の KdV(コルベーグ, ド・フリーズ) 方程式となり, ソリトン解が得られる.

$$\frac{\partial U}{\partial t} = -\mu\frac{\partial^3 U}{\partial x^3} - U\frac{\partial U}{\partial x} \tag{6.77}$$

この定常解は,

$$U(x,t) = U_M\,\mathrm{sech}^2\left[\sqrt{\frac{U_M}{12\mu}}\left(x - \frac{U_M}{3}t\right)\right] \tag{6.78}$$

ただし，

$$\operatorname{sech} y = \frac{1}{\cosh y} = \frac{2}{e^{y}+e^{-y}} \tag{6.79}$$

上式は波高 U_M の波が一定速度 $U/3$ で進行する孤立波を表している (図 6.10)．もとの，λ-ω に戻ろう．ここで，次のように各定数項を書きかえてみる．

$$\left\{\begin{aligned} \lambda(R) &= \alpha_1 - \beta_1 R^2 \\ \omega(R) &= \alpha_2 + \beta_2 R^2 \\ a &= -\frac{\beta_2}{\beta_1} D_1 + D_2 \\ b &= \frac{\beta_2}{\beta_1} D_2 + D_2 \end{aligned}\right. \tag{6.80}$$

すると，

$$\frac{\partial W}{\partial t} = (\alpha_1 - i\alpha_2)W - (\beta_1 - i\beta_2)|W|^2 W + (D_1 - iD_2)\nabla^2 W \tag{6.81}$$

これは，時間依存性の複素ギンツブルグ・ランダウ方程式 (一般化 TDGL 方程式) である．この場合も，$h = (\beta_2/\beta_1)D_2 + D_1 < 0$ では，位相不安定性が生じ，いわゆる位相乱流が起こると考えられる．TDGL 方程式で，$\alpha_1 \sim 0$, $\alpha_2 \sim 0$, $\beta_1 \sim 0$, $D_1 \sim 0$ におくと，

$$\frac{\partial W}{\partial t} = -i\beta_2 |W|^2 W + iD_2 \nabla^2 W \tag{6.82}$$

$$i\frac{\partial W}{\partial t} = -D_2 \nabla^2 W + \beta_2 |W|^2 W \tag{6.83}$$

となり，いわゆる非線形シュレディンガー方程式となる．この方程式はソリトン解をもつ．逆に，右辺の虚数の係数がすべてゼロ ($\alpha_2 \sim 0$, $\beta_2 \sim 0$, $D_2 \sim 0$) の条件では

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \alpha_1 W - \beta_1 |W|^2 W + D_1 \nabla^2 W \tag{6.84}$$

となり，時間依存性のギンツブルグ方程式 (TDGL 方程式) が導かれる．これは，超伝導の相転移などにみられる 2 次転移近傍の (非振動性の) 速度過程を表す式として知られている．

5　チューリング不安定性 —静止パターン—

1952 年，チューリングは生物における形態形成が，化学反応の速度過程を考えることにより説明できるとの仮説を提案した．彼のモデルは，反応拡散系で阻害因子の拡散が速く，活性化因子の拡散が遅い場合には，「負の拡散」の効果が生じ，空間的な静止パターンが生まれるというものである．(図 6.11)

今までと同様に，次のような 2 変数 (2 種類の化学物質) のダイナミクスを考えてみよう．

$$\left\{\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} &= f(u,v) + D_u \nabla^2 u \\ \frac{\partial v}{\partial t} &= \varepsilon g(u,v) + D_v \nabla^2 v \end{aligned}\right. \tag{6.85}$$

ここで $0 < \varepsilon < 1$．簡単のため空間が 1 次元であるとする．すなわち，$\nabla^2 = \partial^2/\partial x^2$ とする．上式で空間的な定常解は

$$\left\{\begin{aligned} -\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} &= \frac{1}{D_u} f(u,v) \\ -\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} &= \frac{\varepsilon}{D_v} g(u,v) \end{aligned}\right. \tag{6.86}$$

ここで，次のような変数の置換を行おう．

$$(D_u)^{-\frac{1}{2}} x = X \tag{6.87}$$

この X を用いて $U = -du/dX$, $V = -dv/dX$ とすると，

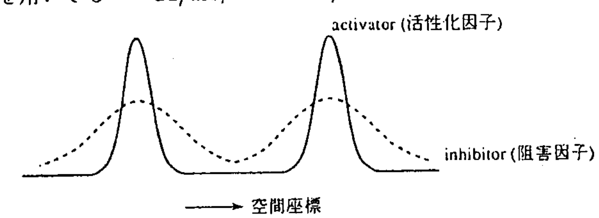

図 6.11　チューリングパターン，化学反応における静止空間パターンの模式図

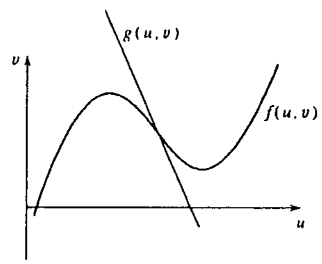

図 6.12　周期解をもつときの $f(u,v)=0$, $g(u,v)=0$ の関係の模式図

$$\left\{\begin{aligned} \frac{dU}{dX} &= f(u,v) \\ \frac{dV}{dX} &= \frac{\varepsilon D_x}{D_y} g(u,v) \end{aligned}\right. \tag{6.88}$$

いま，$f(u,v)$, $g(u,v)$ が図 5.6(式 (5.64)) のような関係にあり u が activator, v が inhibitor であると仮定しよう．すると，拡散項がない場合の時間的変化は次式で表される．

$$\left\{\begin{aligned} \frac{du}{dt} &= f(u,v) \\ \frac{dv}{dt} &= \varepsilon g(u,v) \end{aligned}\right. \tag{6.89}$$

これは図 6.12 に示したような関係があるとき，時間的な周期解をもった．そこで，U,V についても，時間 t を空間座標に置き換えてみると，$dU/dX=0$, $dV/dX=0$ について同様な関係が成り立つとき，時間的には定常的であるが空間的には周期解をもつようになることが予想される．そこでこの点をもう少し詳しく考察してみよう．最初の u,v に関する偏微分方程式に戻ろう．$u_0(x), v_0(x)$ を定常解であるとしよう．

$$u \to u_0 + \delta u, \quad v \to v_0 + \delta v \tag{6.90}$$

のようにおき，線形化して，その安定性を考える (線形安定性解析と呼ぶ)．

$$\frac{d}{dt}\begin{pmatrix} \delta_u \\ \delta_v \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \partial f/\partial u + D_u\partial^2/\partial x^2 & \partial f/\partial v \\ \varepsilon\partial g/\partial u & \varepsilon\partial g/\partial v + D_v\partial^2/\partial x^2 \end{pmatrix} \tag{6.91}$$

ここで，境界条件を次のように定めておく．空間の x 軸上の長さを l として，左右の境界では化学物質 (u,v) の流出・流入はないとする．すると，$\partial^2/\partial x^2$ の固有関係は $\sin(n\pi x/l)$ の形をもつはずである．ここで n は自然数であり，波数を表す．

以下，簡単のため，$l=1$ とする．$l=1$ としても，D_u, D_v をスケールしなおしておけば，一般性を失わないことに注意しておこう．簡単のため

$$\begin{pmatrix} J_{11} & J_{12} \\ J_{21} & J_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} f_u & f_v \\ \varepsilon g_u & \varepsilon g_v \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \partial f/\partial u & \partial f/\partial v \\ \varepsilon\partial g/\partial u & \varepsilon\partial g/\partial v \end{pmatrix} \tag{6.92}$$

$$\rho = (n\pi)^2 \tag{6.93}$$

とおき，式 (6.91) の行列の固有値を求めよう．

$$\begin{aligned} \lambda^2 - [J_{11} + J_{22} - (D_u + D_v)\rho]\lambda + J_{11}J_{22} - J_{12}J_{21} \\ + (D_uJ_{22} + D_vJ_{11})\rho + D_uD_v\rho^2 = 0 \end{aligned} \tag{6.94}$$

$D_u = D_v = 0$ のときには，上式は

$$\lambda^2 - [J_{11} + J_{22}]\lambda + J_{11}J_{22} - J_{12}J_{21} = 0 \tag{6.95}$$

ここで，

$$\left\{\begin{aligned} & J_{11} + J_{22} < 0 \\ & J_{11}J_{22} - J_{12}J_{21} > 0 \end{aligned}\right. \tag{6.96}$$

のときには，λ の実数部は 2 根ともに負となる．このことは，拡散の入った式で考えると空間的に一様な定常解に，空間的に一様な摂動が加えられても，もとの定常状態に戻ることを意味している．すなわち空間的な一様解は安定定常解となる．

この考えを進めると，空間的に一様ではない摂動に対して，安定な一様解が存在するための必要十分条件は次のようになる．

$$\left\{\begin{aligned} & J_{11} + J_{22} - (D_u + D_v)\rho < 0 \\ & J_{11}J_{22} - J_{12}J_{21} + (D_uJ_{22} + D_vJ_{11})\rho + D_uD_v\rho^2 > 0 \end{aligned}\right. \tag{6.97}$$

ρ は常に正であるから，$J_{11} + J_{22} < 0$ であれば，$J_{11} + J_{22} - (D_u + D_v)\rho < 0$ は自動的に満足する．しかし，2 番目の条件は，$J_{11}J_{22} + J_{12}J_{21} < 0$ であっても常に成り立つとは限らない．$D_uD_v > 0$ であるから，ρ が充分大きいときには，常にこの条件が満たされるようになる．このことから，$D_uJ_{22} + D_vJ_{11} > 0$ のときには，$n_1 < n < n_2$ の，ある波数の範囲で，一様解が不安定化し，空間的な周期解が生じることが期待される．ところが，$J_{22} = g_v$ は図 6.12 に示すように負である．ま

た，拡散項を除いた条件では，安定定常状態を考えているので，$f_u > 0$ あるいは，$J_{11} > 0$ である．それゆえ，$\epsilon D_u/D_v \ll 1$ の条件を満足していると，空間的に非一様なある波数領域の定常状態が出現することになる．この条件は次のことに相当する．

i) inhibitor の時間的変化は，activator に対して遅い．

ii) inhibitor の拡散係数は，activator よりも大きい．

このような条件のもとで現れる，定常的な空間パターンのことを，チューリング・パターンと呼んでいる．実験的には 1990 年にフランス，ボルドーの de Kepper がはじめてチューリング・パターンを発生させることに成功した．BZ 反応の関連反応系をゲル媒体中で行わせることにより，mm オーダーの静止パターンを観測したのである[14]．

6 ベナール対流 ―流体のパターン形成―

流体の密度は一般的に温度の上昇にともない，小さくなる．そこで平板の間に流体を満たし，下板の温度 T_1 が上板の温度 T_2 よりも高いときには，流体の上部が高密度に，下部が低密度になり，不安定化が起こる．T_1 と T_2 の差 ΔT が小さいときは，流体は静止したままで，熱伝導のみが起こるが，ΔT がある閾値を越すと，対流運動が開始する．このような条件下で生じる対流をベナール対流と呼ぶ．(図 6.13)

密度 ρ，温度 T の流体が，速度 v で運動しているとする．圧力は p，重力加速度を g，粘性係数を ν とすると，運動量保存則より，

$$\rho\frac{\partial v}{\partial t} + \rho(v\cdot\nabla)v = -\nabla p + \rho g + \nu\rho\nabla^2 v \qquad (6.98)$$

この，ナヴィエ・ストークス方程式で，左辺 2 項目の慣性項が，非線形性を与えていることを注意しておこう．熱の移動については，比熱が温度によらず一定である

図 6.13　ベナール対流の実験．$T_1 > T_2$ 条件下，ベナール不安定性が生じる．

とし，λ を伝熱係数とすると，流体の質量流を考慮に入れて，

$$\frac{\partial T}{\partial t} + (v\cdot\nabla)T = \lambda\nabla^2 T \qquad (6.99)$$

ここで，定常状態で流体が静止しているとすると，

$$v = 0 \qquad (6.100)$$

このとき，定常状態では $\partial T/\partial t = 0$ より，

$$T_s = T_1 + \frac{T_2 - T_1}{d}z = T_1 - \frac{\Delta T}{d}z \qquad (6.101)$$

となる．ただし，z は垂直方向の空間座標，T の添字 s は定常状態を意味する．水相中の圧力変化は $\rho\cdot g$ に依っているから，定常状態の圧力を p_s とすると，

$$\nabla p_s = \rho_s g \qquad (6.102)$$

定常状態 $v = 0, T = T_s, \rho = \rho_s, p = p_s$ からわずかに速度 δv，温度 δT，密度 $\delta\rho$，圧力 δp がずれたとして，線形化した式の安定性を調べよう．

すなわち，

$$\begin{cases} v = \delta v \\ T = T_s + \delta T \\ \rho = \rho_s + \delta\rho \\ p = p + \rho p \end{cases} \qquad (6.103)$$

ここで，ブジネ (Boussinesq) 近似をとる．すなわち密度のわずかな変化は，ナビエ・ストークスの式の中の重力項 $(\rho_s + \delta\rho)g$ のみに効き，その他の ρ はすべて，そのまま ρ_s とおけると仮定する．

ρ の微少な変化は無視できるとしたので，非圧縮性の次の条件式も成り立つことになる．

$$\nabla\cdot v = 0 \qquad さらに，\quad \nabla\cdot\delta v = 0 \qquad (6.104)$$

以上の条件より，

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - \nu\nabla^2\right)\delta v = -\frac{\nabla(\delta p)}{\rho_s} + \frac{(\nabla p_s)\delta p}{\rho_s^2} = -\frac{\nabla(\delta p)}{\rho_s} + \frac{g}{\rho_s}\delta\rho \qquad (6.105)$$

ただし，式 (6.102) の関係を用いた．上式のダイバージェンス (∇ を左側から作用させる) をとると，$\nabla\cdot\delta v = 0$ の条件を使って，

$$\nabla^2 \delta p = \nabla(g \cdot \delta\rho) \tag{6.106}$$

ここで，ρ は z のみの関数で，x, y については変化しないとすると，

$$\nabla^2 \rho p = -g\frac{\partial(\delta\rho)}{\partial z} \tag{6.107}$$

z について，さらに，もう 1 回偏微分をとると，

$$\nabla^2 \frac{\partial(\delta\rho)}{\partial z} = -g\frac{\partial^2(\delta\rho)}{\partial z^2} \tag{6.108}$$

ここで，$\delta p = (0, 0, p)$ であるとした．以下の議論では z 成分のみの安定性を考えよう．ここで，

$$\delta v = (v_x, v_y, v_z) \tag{6.109}$$

とおく．v_z は δv の成分である．すると，式 (6.105) は

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - \nu\nabla^2\right) v = -\frac{1}{\rho_s}\frac{\partial(\delta p)}{\partial z} - g\frac{\delta\rho}{\rho_s} \tag{6.110}$$

両辺の左からラプラシアン (∇^2) を作用させると，

$$\nabla^2\left(\frac{\partial}{\partial t} - \nu\nabla^2\right) v_z = -\frac{1}{\rho_s}\nabla^2\frac{\partial(\delta p)}{\partial z} + -g\nabla^2\frac{\delta\rho}{\rho_s} \tag{6.111}$$

$\nabla^2 = \dfrac{\partial^2}{\partial x^2} + \dfrac{\partial^2}{\partial y^2} + \dfrac{\partial^2}{\partial z^2}$ であることに注意して，式 (6.105) を使うと，

$$\nabla^2\left(\frac{\partial}{\partial t} - \nu\nabla^2\right) v_z = -\frac{g}{\rho_s}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\delta\rho \tag{6.112}$$

ここで，熱膨張率 α (定数) が，次式で与えられているとする．

$$\alpha = -\frac{1}{\rho}\frac{\partial\rho}{\partial T} \tag{6.113}$$

すると，上式は

$$\nabla^2\left(\frac{\partial}{\partial t} - \nu\nabla^2\right) v_z = \alpha g\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\delta T \tag{6.114}$$

温度 T の微小変化 δT についての式は，式 (6.105) を参考にして，

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - \lambda\nabla^2\right)\delta T = -(\delta v \cdot \nabla)T_s = v_z\frac{\Delta T}{d} \tag{6.115}$$

ここで，次のように変数を無次元化しておく．

座標：$(X, Y, Z) = (x, y, z)/d$，時間：$\tau = t\nu/d^2$，温度：$\theta = \delta T/\Delta T$，

z 方向の速度：$w = v_z d/\lambda$，粘性：$\sigma = \nu/\lambda$

無次元化した変数を用いて，式 (6.114)，(6.115) は次のように変形できる．

$$\left\{\begin{aligned} &\nabla^2\left(\frac{\partial}{\partial\tau} - \nabla^2\right) w = -R\left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} - \frac{\partial^2}{\partial Y^2}\right)\theta \\ &\left(\sigma\frac{\partial}{\partial\tau} - \nabla^2\right)\theta = w \end{aligned}\right. \tag{6.116}$$

ここで，R はレイリー数 (Reyleigh number) であり，無次元量．

$$R = \frac{\alpha(\Delta T)gd^3}{\lambda\nu} \tag{6.117}$$

密度反転の不安定性により x, y 面上，波数 k_X, k_Y の波が生じるとすると，θ, w の時間発展は線形近似の範囲で次のように書けるであろう．

$$\left\{\begin{aligned} \theta(X, Y, Z, \tau) &= \Theta(Z)e^{i(k_X X + k_Y Y) + \omega\tau} \\ w(X, Y, Z, \tau) &= W(Z)e^{i(k_X X + k_Y Y) + \omega\tau} \end{aligned}\right. \tag{6.118}$$

これを，式 (6.116) に代入すると，

$$\left\{\begin{aligned} &(D^2 - a^2)(D^2 - a^2 - \omega)W = Ra^2\Theta \\ &(D^2 - a^2 - \sigma\omega) = -W \\ &\text{ただし，}\ D \equiv d/dZ,\quad D^2 \equiv d^2/dZ^2,\quad a = ({k_X}^2 + {k_Y}^2)d^2 \end{aligned}\right. \tag{6.119}$$

上式で求まる，w の実数部の符号に依存して系の安定性が変化する．すなわち W に関する固有値問題である．$\mathrm{Re}\,\omega < 0$ のときは摂動が与えられてもとの状態に緩和していくが，$\mathrm{Re}\,\omega > 0$ のときには，対流が成長していくこと，すなわち，もとの定常状態が不安定であることを意味している．

ここで，Θ と W について境界条件を考えておこう．まず，界面上では流体は静止しているとすると，

$$Z = 0 \quad \text{または 1 で} \quad W = 0 \tag{6.120}$$

固定境界条件下では，X, Y 成分の運動もゼロとなるから，$Z = 0$ または 1 のとき，

$$W = 0,\quad DW = 0,\quad \Theta = 0 \tag{6.121}$$

一方，自由境界条件では，X, Y 面上，歪みがないという条件から，$Z = 0$ または 1 のとき

$$W = 0, \quad D^2 W = 0, \quad \Theta = 0 \tag{6.122}$$

i) 自由境界条件

この境界条件を満たす W, Θ は,

$$W = A_n \sin(n\pi Z) \tag{6.123}$$

$$\Theta = B_n \sin(n\pi Z) \tag{6.124}$$

ここで, n は自然数. すると, 式 (6.119) は

$$\begin{cases} [(n^2\pi^2 + a^2)^2 + \omega(n^2\pi^2 + a^2)]W - Ra^2\Theta = 0 \\ W - [(n^2\pi^2 + a^2) - \sigma\omega]\Theta = 0 \end{cases} \tag{6.125}$$

$w = 0$ となるときの R は,

$$R_0 = \frac{(n^2\pi^2 + a^2)^3}{a^2} \tag{6.126}$$

この R_0 を境として,

$$R < R_0 \text{のとき} \qquad \mathrm{Re}\,\omega < 0 \quad \text{：安定} \tag{6.127a}$$

$$R > R_0 \text{のとき} \qquad \mathrm{Re}\,\omega > 0 \quad \text{：不安定} \tag{6.127b}$$

R_0 は波数に関係するパラメータ a と n に依存している. そこで, R_0 の最小値, すなわち臨界値 R_c は $n = 1$ のもと $\partial R_c/\partial a = 0$ の条件より求めることができる.

$$R_c = 27\pi^4/4 \fallingdotseq 658, \quad a_c = \pi/\sqrt{2} \fallingdotseq 2.22 \tag{6.128}$$

ii) 固定境界条件

この場合の R_c の導出は省略し, 結果だけを示す.

$$R_c = 27\pi^4 \fallingdotseq 1708, \quad a_c \fallingdotseq 3.12 \tag{6.129}$$

7 対流パターンとカオス

レイリー数が臨界値を越えると, 対流が発生することを前節で説明した. それではどのような条件下で発生するのだろうか. この問題についての研究の歴史は古く, 論文も数多く出されている. 対流パターンは非常に興味深い問題ではあるが, 本稿ではその詳細を述べるのは避けて, 文献をあげておくだけにとどめておきたい.

ここでは, ローレンツ・モデルに基づき, 対流によるカオスの生成する筋道を議

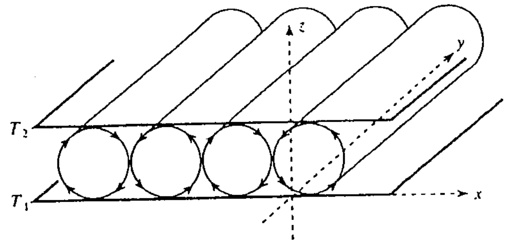

図 6.14　温度差のある平行板中の流体のロール状の対流

論しよう. 自由境界条件のもと, 2 枚の平面にはさまれた流体を考える. 前節と同様に, 下の平板の温度が上の平板よりも高い条件下, ロール状の対流運動により, 下から上へ, 熱が伝搬しているとしよう. 図 6.14 で示したようなロール状の対流を考える.

流体の速度ベクトルを $v = (v_x, v_y, v_z)$ とおく. ロールの波数を a_0 とすると,

$$\begin{cases} v_x \propto \sin(a_0 x)\cos(\pi z) \\ v_z \propto \cos(a_0 x)\sin(\pi z) \end{cases} \tag{6.130}$$

となるであろう. 温度 θ に対しては, v_z による項と, 上・下の境界条件を考えると, $\sin(n\pi z)$ の形の項が期待できる. $\sin(n\pi z)$ の中でも, もとのロールを乱す最も低次のものとして, $\sin(2\pi z)$ だけを考えよう.

前節と同様に速度を無次元化し, u と w を無次元の x, z 方向の速度ベクトルとする. $w = d/\lambda \cdot v_z$ であることから, 次のようにおいてよいだろう.

$$\begin{cases} u = a(t)\sin(a_0 X)\cos(\pi Z) \\ w = -(a_0/\pi)a(t)\cos(a_0 X)\sin(\pi Z) \\ \theta = -b(t)\cos(a_0 X)\sin(\pi Z) + c(t)\sin(2\pi Z) \end{cases} \tag{6.131}$$

式 (6.116) を導く過程で非線形項を残しておくと,

$$\nabla^2\left(\frac{\partial}{\partial t} - \nabla^2\right)w = -R\left(\frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2}\right)\theta + \frac{1}{\sigma}(\mathrm{rot}\cdot\mathrm{rot}(\mathrm{rot}v))_z \tag{6.132}$$

$$\left(\sigma\frac{\partial}{\partial t} - \nabla^2\right)\theta = w - (v\cdot\nabla)\theta \tag{6.133}$$

式 (6.131) の両辺に $\cos(a_0 X)\sin(\pi Z)$ を掛けて $X = (-\pi/a_0, \pi/a_0)$, $Z = (0, 1)$ の範囲で積分すると,

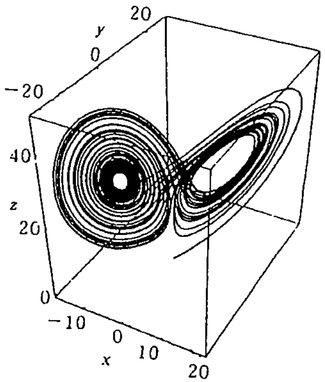

図 6.15　式 (6.137) で得られるストレンジアトラクター (計算はパラメータを $\sigma = 10$, $r = 8/3$, $b = 28$ に設定した)

$$\dot{a}(t) = -(\pi^2 + a_0^2)a(t) + \frac{Ra_0^2\pi}{\pi^2 + a_0^2}b(t) \tag{6.134}$$

式 (6.131) の両辺に $\cos(a_0X)\sin(\pi Z)$ を掛けて，X と Z に関して積分すると

$$\sigma\dot{b}(t) = b(t)(\pi^2 + a_0^2) - \frac{a(t)}{\pi} - a(t)c(t) \tag{6.135}$$

式 (6.131) の両辺に $\sin(2\pi Z)$ を掛けて，積分を実行すると，

$$\sigma\dot{c}(t) = -4\pi^2 c(t) + \frac{1}{2}a(t)c(t) \tag{6.136}$$

時間を $\sigma/(X^2 + a_0^2) \cdot t \to t$ とスケールしなおして，自由境界条件の臨界値 $a_c = X/\sqrt{2}$, $R_c = 27\pi Z/4$ を用いる．$b = 8/3$, $r = R/R_c$ とおくと，

$$\begin{cases} \dot{X} = \sigma(-X + Y) \\ \dot{Y} = -XZ + rX - Y \\ \dot{Z} = XY - bZ \end{cases} \tag{6.137}$$

このようにしてローレンツの方程式が得られた．これは図 6.15 のようなストレンジアトラクターを解としてもち，カオスを生み出す式としてよく知られている．カオスに関しては，近年成書が数多く出版されているので，本章では規則的な対流からカオスに至る筋道の概略を示すだけにとどめておきたい．

注 釈・文 献

化学反応系の非線形ダイナミックスや反応–拡散系についての具体例は，次の単行本およびその巻末の文献リストを参考にされたい．

1)　吉川研一，非線形科学ー分子集合体のリズムとかたち，学会出版センター (1992)

最近出版されたものの中から，5,6 章の内容に近いものを挙げると，以下のような書籍がある．

2)　蔵本由紀ほか，パターン形成，朝倉書店 (1991)

3)　沢田康次，非平衡系の秩序と乱れ，朝倉書店 (1993)

4)　森　肇，蔵本由紀，散逸構造とカオス (現代の物理学 15)，岩波書店 (1994)

5)　長島弘幸，馬場良和，カオス入門–現象の解析と数理，培風館 (1992)

6)　鈴木良次，生物情報システム論，朝倉書店 (1991)

7)　P. Gray, S. K. Scott, *Chemical Oscillations and Instabilities. Non-Linear Chemical Kinetics*, Oxford University Press (1990)

8)　S. K. Scott, *Chemical Chaos*, Oxford University Press (1991)

9)　P. J. Ortoleva, *Nonlinear Chemical Waves*, John Wiley & Sons (1992)

10)　B. C. Eu, *Kinetic Theory and Irreversible Theormodynamics*, John Wiley & Sons (1992)

11)　J. D. Murray, *Mathematical Biolgy*, Springer–Verlag (1989)

12)　A. T. Winfree, *The Geometry of Biological Time*, Springer–Verlag (1980)

13)　D. J. Jorgensen, R. Aris, *Chem. Eng. Sci.*, 38, 45 (1983)

14)　V. Castets, E. Dulos, J. Boissonade, P. de Kepper, *Phys. Rev. Lett.*, 63, 2953 (1990)