

Belousov-Zhabotinsky 反応

京大理 富田和久
太田隆夫，伊藤 昭

化学反応における濃度の時間的，空間的振動という現象としては，化学電池内の電流の振動¹⁾，Liesegang ring²⁾，などが古くから知られていた。しかしこれらの例では，もともと濃度勾配が存在していたため，一様な系では振動が現われることはありえないという考えが支配的であった。

このような訳で，Bray³⁾が1921年に H_2O_2 のヨウ素(I_2)を触媒とする分解反応において， O_2 の発生， I_2 の濃度が周期的に変化することを見出したとき，人々がこの原因を種々の外因に求めたのは自然であった。即ち，不純物，光，溶液の不均一性，発生した酸素のあわによる効果等々。そのいずれもが満足すべき説明を与えないことが指摘されたのは比較的最近のことである(H. Degn, 1967)⁴⁾。

一方理論家たちの一部は早くから振動する反応系の問題をとり上げていた。1920年にLotka⁵⁾がfeed back mechanismによってSustained Oscillationを行うモデルを作っている。生体系との関連でOpen Systemの概念の重要性を主張したのはSchrodinger⁶⁾，Prigogine⁷⁾らであった。50～60年代に入り，特に生体系において振動，周期性が豊富に見出されるようになると，やっこの問題も物理学者の中に市民権を得るようになった。

Belousov⁸⁾が一様な系における振動現象の第二の例を報告したのは1959年である。彼は臭素酸(KB_rO_3)による C_e イオンを触媒としたクエン酸の酸化反応において， C_e^{IV} の濃度が周期的に変化することを見出した。続いてZhabotinsky⁹⁾はこの種の反応の研究を幅広く進め， C_e^{IV} は F_e^{III} ， M_n^{III} で，クエン酸はマロン酸等で置きかえられること，空間的進行波が存在すること，などを見出した。このBelousov-Zhabotinsky反応は以後徹底的に研究され，特にオレゴンのR. M. Noyes¹⁰⁾(1972～)のグループによる反応経路の研究により，ほぼその機構はつきとめられたとあって良い。これによって(少なくとも時間的振動に関しては)振動で外部的要因によるものでなく，系がFar From Equilibriumにあることからくる非線型効果によるものであることが確立された。

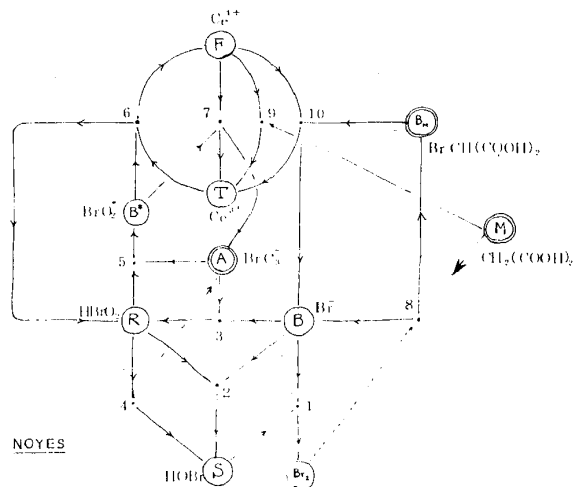
富田和久, 太田隆夫, 伊藤昭

Field-Körös-Noyes¹⁰⁾ (1972) による B-Z 反応の分析を図によって要約すれば第 1 図のごとくなる。外部から濃度を調節できる量としては M, BM, A. 及び $\phi \equiv F + T$ が考えられる。Noyes は反応 [1]

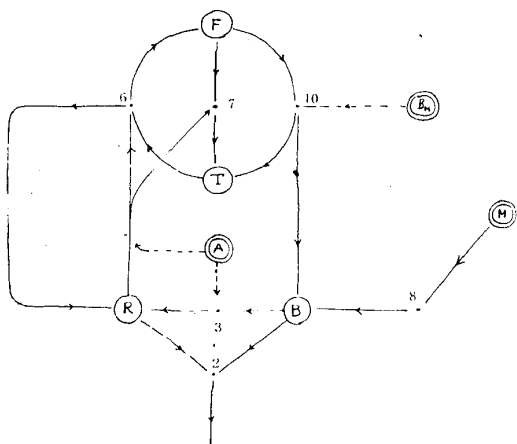
が他の反応に比べて極めて短時間に平衡に達すること, $[B^*]$ の変化について定常近似を用いることによって, 方程式を簡単化し, 定性的に振動の発生することを論じたが, ここではさらに模型を簡単化し, 振動発生につながる本質的な骨組を追ってみる。そこで Noyes の近似に加えて, 反応 [5],

[6] の逆過程と反応 [4], [9] を省略し, [6], [7] の反応係数が同程度であると仮定すれば, くり込んだ反

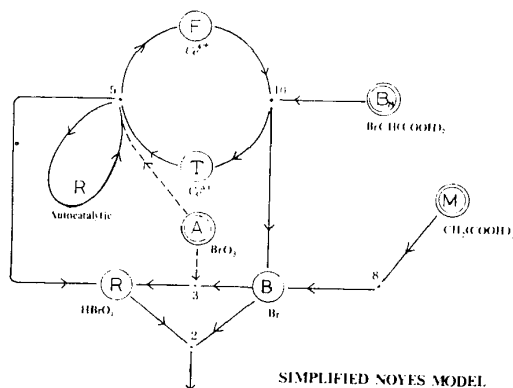
応係数を用いて方程式系は第 2 図の反応系と同等となる。そこで, これをさらに簡単化して第 3 図のごとき反応を考え, その振舞をしらべてみた。



第 1 図 Noyes の提出した反応径路 $X + Y \xrightarrow{k_i} Z$ が $\begin{matrix} X \\ Y \end{matrix} \xrightarrow{j} \cdot \rightarrow Z$ と表わされている。



第 2 図 第 1 図でいくつかの反応を縮約したもの。本文参照。



第 3 図 第 2 図をさらに簡単化して数値計算にかかるとしたものの。[5] の loop は $R + T \rightarrow 2R + F$ の自己触媒的反應を表す。

単純化した結果はっきりした第一の特徴は、くり込んだ反応〔5〕について自己触媒作用の存在することであり、この feed-back の存在によって平衡からはなれた所で振動の起こる可能性がみえてくる。この系の濃度変数 F , B , R のみならず速度方程式は

$$\frac{d}{dt} F = k_5^* \cdot R \cdot T - k_{10} F \quad (1)$$

$$\frac{d}{dt} B = v_8 + k_{10} F - k_3 B - k_2 B \cdot R \quad (2)$$

$$\frac{d}{dt} R = k_5^* R T + k_3 B - k_2 B R \quad (3)$$

$$F + T = \phi \quad (4)$$

ここに k_5^* はくり込まれた係数で A に比例する。

反応の主な流れの経路が交代する原因は反応〔5〕が自己触媒的であること、 B (B_r^- イオン) が反応〔5〕に対する抑制作用を持つことである。即ち B が十分多量に存在する間は、 R は主として反応〔2〕を通じて消費され、〔5〕の反応は進まない。しかし B が消費されて少量になると一気に反応〔5〕が流れ出し (R が自己触媒として働く)、 F が増大する。他方 F が増加すれば反応〔10〕によって B が再び増加する。 B が十分大量になれば R が急速に消費され、反応〔5〕は再び禁止される。このようにして反応の経路の交代は繰返すことになる。

このことは方程式系(1)~(4)を数値的に調べることによって実際に確かめられた。この方程式系の定常状態 (F_s , B_s , R_s) の安定性を調べるために定常状態からの小さなずれ (δF_s , δB_s , δR_s) について方程式系を線型化し、時間的変化 $\propto e^{\lambda t}$ を調べてみると、 λ についての固有方程式

$$\lambda^3 + \alpha \lambda^2 + \beta \lambda + \gamma = 0 \quad (5)$$

がえられる。 α , β , γ は外部から制御できる成分 A , B , M , ϕ の関数となる。ここで振動する mode ($\text{Im} \lambda \neq 0$) が不安定化する (hard mode instability) 条件。

$\text{Re} \lambda \geq 0$ は、

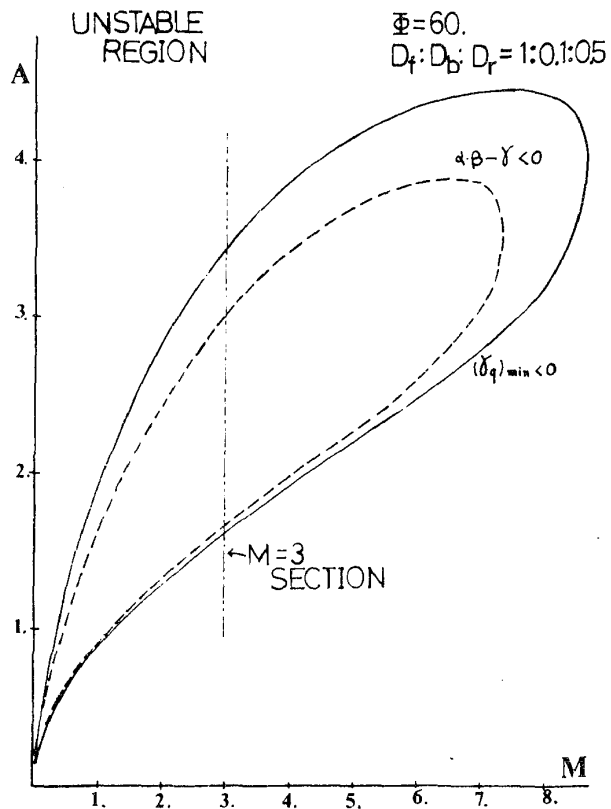
$$\alpha \cdot \beta \leq \gamma \quad (6)$$

である。定性的な振舞をみるために、 $k_2 = k_{10} = 1$, $v_8 = 2M$, $k_3 = A/6$, $k_5^* =$

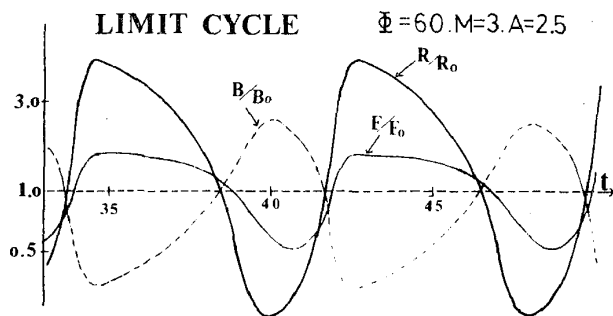
富田和久, 太田隆夫, 伊藤昭

$A/10$ とおけば不安定領域は (A, M) 平面で第4図破線で表わされる閉じた曲線の内部となる。ここでは定常状態は不安定であり, 系は Limit Cycle の状態に移る。数値計算の結果えられた Limit Cycle の例が第5図に与えられている。

さて以上の取扱いは反応系が空間的に一様であることを仮定しているが, こうして得られた解は空間的に変化する擾動に対して必ずしも安定であるとはいえない。空間的变化を許した場合の系の安定性を支配するものは, 各成分についての拡散の強さである。そこで i 番目の成分 X_i についての拡散係数を D_i とすれば, 方程式系(1)~(3)の右辺に夫々 $D_i \nabla_r^2 X_i(r)$ なる項が加わることになり, Fourier 変換すれば $-D_i q^2 X_i(q)$ なる形



第4図 定常状態の不安定領域の図。破線の内部では一様なゆらぎに対して不安定となり時間的振動が生じる。実線の内部では有限の波数を持ったゆらぎに対して不安定で, 静止した空間パターンを得る。二つの領域の位置関係は拡散係数によって変わる。



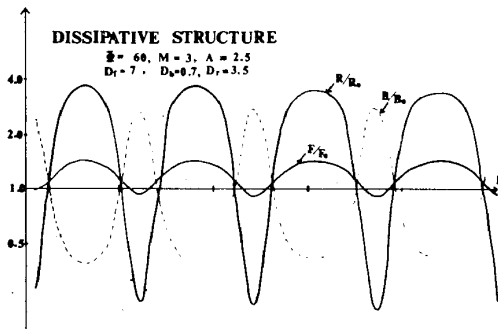
第5図 リミットサイクルの図。定常状態の値で規格化してある。

の項となる。この項を加えた上で再び一様な定常状態の安定性を調べると, λ に対する固有方程式(5)の係数 α, β, γ は q に依存することになり, 臨界条件として $q=0$ に対する(6)の条件に加えて

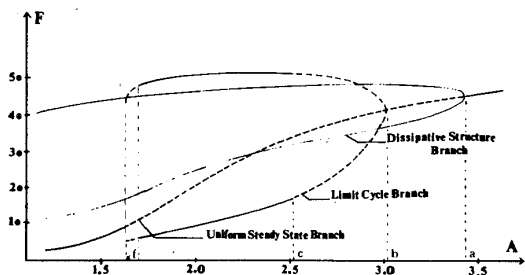
$$\gamma(q_c) \leq 0 \quad (7)$$

なる条件がえられる (exchange of Stability)。ここに q_c は $\gamma(q)$ の極小を与える波数であり、この臨界値を越えて現れる状態は、大略波数が q_c で与えられる静止した空間的パターンであることが確かめられる。外部から制御できる変数 A , M , の関数として、(7)に対応する安定性交代の境界を示せば第4図実線のごとくなる。前例で limit cycle を生じた点 ($A = 2.5$, $M = 3.0$, $\phi = 60^\circ$) はたまたま(7)の領域にも属しているので、一様でない初期条件から出発して偏微分方程式系 (1)~(3) に $D_i \nabla_r^2 X_i(r)$ を加えたものを) を数値的に調べた結果、第6図のような静止した空間的パターンになることが確かめられた。

時間的振動領域(6)とパターン領域(7)とが重なっているということは問題を複雑にするが、代表的な点を数値的に調べた結果、安定性に関して第7図のような結果がえられた。



第6図 空間的パターン。このパターンは安定で、種々の初期条件から出発しても時間がたつとこの形におちつく。



第7図 三つの相とその安定性。図4の $M=3$ で A を変えたときのもの。
 A の大きな方から a までは一様な定常状態が安定。 a をすぎると連続的に空間的パターンが成長する。
 b をすぎると一様な解としては limit cycle が存在するが、 c にきて初めて安定となる。このとき空間的パターンはいぜんに安定である。以下同じ。 f 点で limit cycle は不連続に消滅する。

第7図は、一様な定常状態、時間的振動 (limit cycle), 空間的パターン (Dissipative Structure) についてその振動の極大と極小とを示したものである。実線は安定な部分、破線は不安定な部分である。たとえば点 W では定常状態、時間的振動ともに不安定で空間的パターンが安定であるが (溶液を攪拌するなどして) 強制的に系を一様にしてやれば時間的振動が出現する、等。これによれば、一つの相の不安定化と他の相の出現とが必ずしも同時におこらず、二つ以上の安定な相が共存することもあるようである。

富田博之, 富田和久, 太田隆夫

Belousou-Zhabotinsky反応の簡単化した模型については, この他に Degn¹¹⁾, Zhabotinsky¹²⁾等の提出したものがあリ, Noyes達も上記と殆ど同じ模型について, limit cycleの存在¹³⁾, 空間的進行波の振舞等を論じている¹⁴⁾。なお定性的問題として決着を要するものに進行波の発生原因がある。すなわち, 進行波が不純物の存在によるとする見方¹⁵⁾と, 不純物の存在を前提とせず理解しようとする見方¹²⁾があり, まだ解決していない。

文 献

- 1) Fechner, A. Th., Schweigg. 53 141 (1828)
- 2) Lesegang. J., Naturw. Wochschr., 11 353 (1896)
- 3) Brag, W. C., J. Amer. Chem.Soc, 43 1262 (1921)
- 4) H. Degn, Acta. Chem Scand. 21, 1057 (1967)
- 5) A. Lotka, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S., 6 410 (1920)
- 6) E. Schrödinger, "What is life?" Cbambridge Univ. Press London 1945
- 7) たとえば P. Glansdorff & I. Prigogine. "Thermodynamic Theory of Structure, Stability-and Fluctuations." Wiley-Interscience New York N. Y., 1971.
- 8) Belousov. B. P., Sb. ref. radiats. Med., Moscow. 1958 145 (1959)
- 9) A. A. Vavilin and A. M. Zhabotinsky, Kinet-Katal 10 (1965) 83 and 657.
- 10) R. M. Noyes. R. J. Field & E. J. Körös J. Amer. Chem. Soc. 94, 1394 (1972), 94 8649 (1972)
- 11) H. Degn. Nature 213 589 (1967)
- 12) A. M. Zhabotinsky & A. N. Zaikin. J. Theor. Biol. 40 45 (1973)
- 13) R. J. Field & R. M. Noyes J. Chem, Phys. 60 1877 (1974)
- 14) R. J. Field & R. M. Noyes J. Amer. Chem. Soc. 96 2001 (1974)
- 15) Peter. Ortoleva & J. ohn Ross. J. Chem. Phys. 58 5673 (1973)