

BZ 反応槽に連結したフローセルでみられる同期振動と間欠振動

大阪大学大学院 生命機能研究科 宮崎淳, 吉岡伸也, 木下修一

◆はじめに

非線形振動子では周期的外力を与えることで、同期をはじめ様々な興味深い現象が観測される。また、そこではノイズが積極的な役割を果たしていることが報告されている。本研究では Belousov-Zhabotinsky(BZ)反応を対象として物質の流れによる周期的外力を実験的に与え、その影響について測定を行うと共に、3変数オレゴネーターを基にノイズによる効果を考慮に入れてシミュレーションを行った。

◆実験

一般的な連続流通攪拌反応槽 (CSTR) に小さなフローセルを取り付け、シリンジポンプを用いて一定速度で送液する装置を作製した(図1)。送液速度が小さいときには反応槽、フローセル共に定常的な振動状態にある。この送液速度を大きくすると振動状態にある反応槽から送られる溶液が周期的外力としてフローセルに働く。このようにフローセルは送液により反応槽に従属されている。一方、連結による効果が小さいときそれぞれの容器における振動周期の活性化エネルギーに差異が見られることがわかった。そのため温度を変えることで振動周期の差を変えることができる。高温ではフローセルのほうが反応槽より周期が小さいが、温度を下げていくと徐々に周期の差が小さくなり、やがてある温度で振動周期が等しくなる。さらに温度を下げていくと振動周期の大小が逆転し、今度はフローセルのほうが反応槽より周期が大きくなる。このように温度を変化させて二つの振動子の周期の差の符号を変え、また送液速度により振動子の連結強度を変化させたときの振る舞いについて、フローセルの吸光度の時間変化を追うことにより測定を行った。

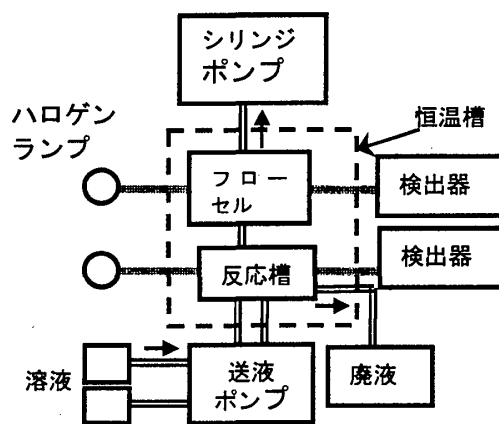


図1 測定装置

◆実験結果

i) 高温領域

高温領域において、送液速度が小さく連結による効果が小さいときには、フローセルのほうが反応槽より振動周期が小さく、それぞれの振動子は独立に振動している。送液速度を大きくして連結を強めていくとフローセルの平均振動周期は徐々に大きくなり反応層のそれに近づいていく。やがて二つの振動子の振動周期は等しくなり同期する様子が見られた(図2a)。また完全に同期する直前では、二つの振動子がある決まった位相差のときに

フローセルの振動周期が一時的に反応層の振動周期にロックされる様子がみられた。

ii) 低温領域

低温領域において連結による効果が小さいときには、活性化エネルギーの違いにより高温領域とは逆にフローセルの方が反応槽より振動周期が大きい。送液速度を大きくして連結を強めていくと、定常的に振動状態にあった系が間欠的に振動状態と振動停止状態をとるようになる(図2b)。このとき振動停止状態では吸光度は一定せず、比較的大きな時間スケールでゆらいているようすがみられる。また振動状態においてフローセルは反応槽に対して独立に振動しているのではなく、反応槽の位相があるタイミングのときに振動が起こっている様子がみられた。

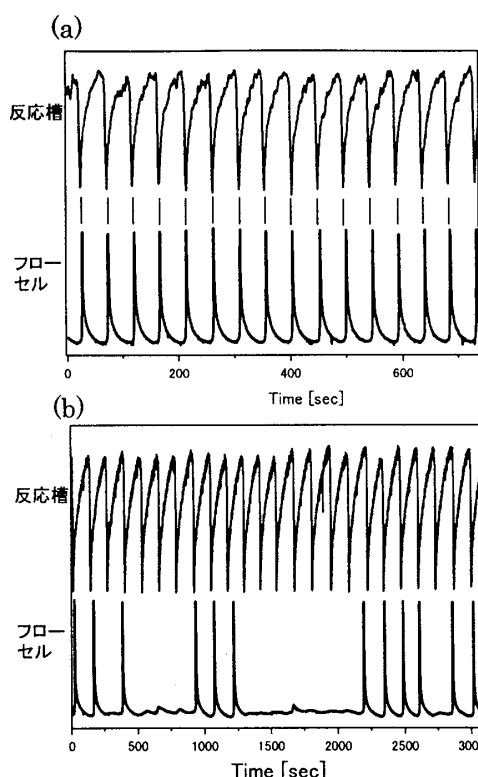


図2 連結による効果
(a)同期
(b)間欠的な振動

◆ 考察

3変数オレゴネーターを基に次のような式によるシミュレーションをおこなった。

$$\begin{aligned} \varepsilon \frac{du}{d\tau} &= qw - uw + u(1-u) - \rho(u-u') + \xi(t) & u: \text{HBrO}_2 \\ \frac{dv}{d\tau} &= u - v - \rho(v-v') + \xi(t) & v: \text{Fe(phen)}_3^{2+} \\ \varepsilon' \frac{dw}{d\tau} &= -qw - uw + fv - \frac{\rho}{2}(w-w') + \xi(t) & w: \text{Br}^- \end{aligned}$$

u 、 v 、 w はフローセルの濃度、一方 u' 、 v' 、 w' は反応槽の溶液の濃度であり、それらは一般的な3変数オレゴネーターの振動状態により与えられる。また ρ は送液速度に比例する量で、それが係る項は連結による効果を表している。ノイズとして ξ はホワイトノイズを与えた。 ε 、 ε' 、 q 、 f は反応速度定数、化学量論係数から決まるパラメータである。

この式を用いて同期、間欠的な振動現象を定性的に再現することができた。特に間欠的な振動は、連結により双安定になった焦点とリミットサイクルとの間にノイズが働くことで系が二つの状態間を遷移することにより引き起こされる現象であると考えられる。