

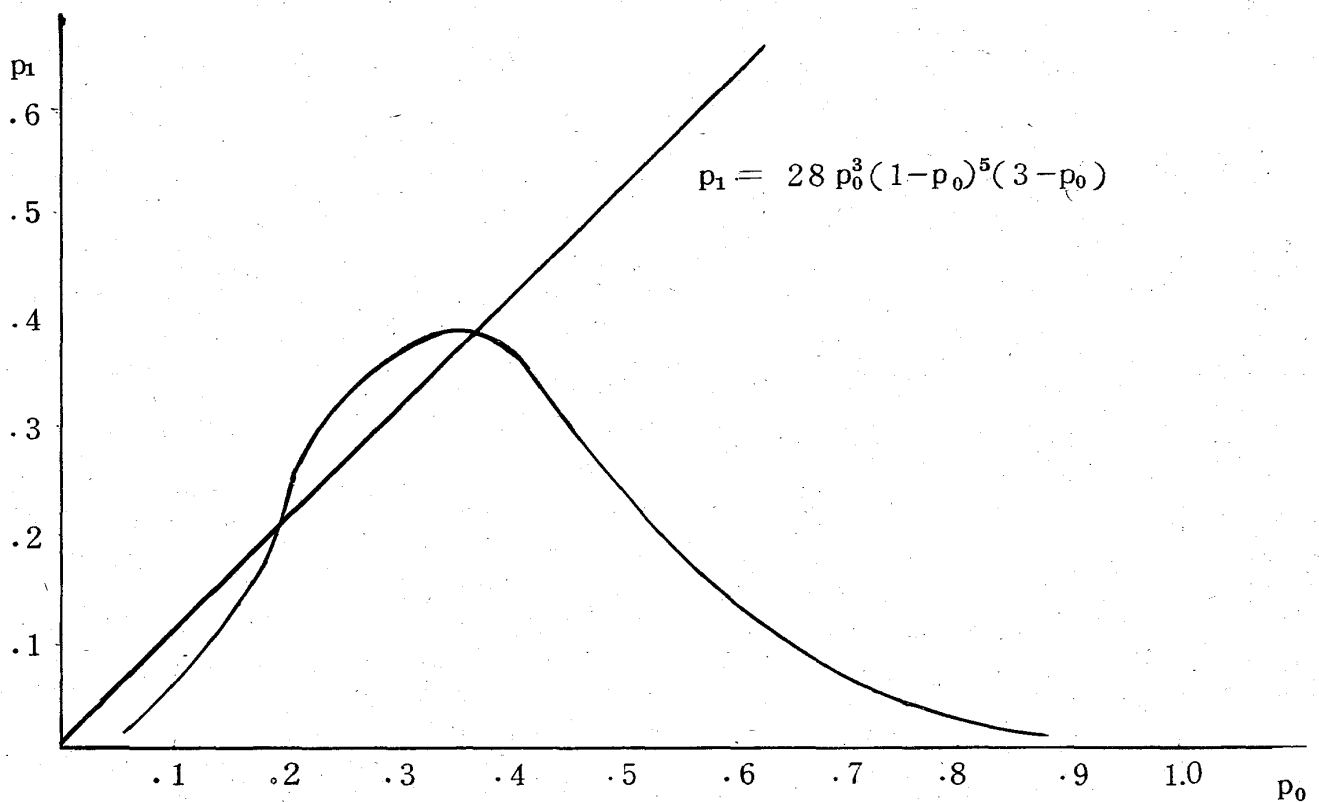


図 3

化学反応における振動現象

— Belousov-Zhabotinsky 反応の模型 —

京大理 富田和久

生体系が膨大な数の原子分子の集合体であることは言うまでもないが、このような系を理論的に扱おうとする場合、従来の物理学者の常識からはみ出すかのように見える問題がいくつかある。その一例として、生体の構造には、いわゆる結晶性の物質にみられるような、微視的構造に関する繰返しが存在しないにも拘わらず、巨大構造の隅々にまで

及ぶと考えられる coherence が存在するという事実がある。

そこで、既に知られた事実の中に類似の現象をさがすとすれば、閉じた系の平衡状態において、例えば温度を下げていくと、いわゆる相転移を経過することにより空間的な対称性が下って秩序のある状態 (ordered state) の出現することが想起される。しかし、生体系においては、単純な物理系の場合の様な不変量の存在を予想することが難しいだけでなく、問題となる秩序というのは、単なる空間的秩序ではなく、時間を含む生体の振舞い全般に関係した、広い意味での機能的秩序 (functional coherence) であることがごく一般的に認められている。

しからは、簡単な物理系の場合に、生体の体内時計 (biological clock) の様な意味で、時間的な対称性が下って全系の周期運動が自発的に保たれるという例があるであろうか。この問いに対して、狭い意味で物理学者の扱い慣れた閉じた系をとり、平衡状態の近傍で起る現象に話を限るとすれば、答は否定的である。何故なら、この様な事態を記述する熱力学的速度方程式に関する重要な定理として、Onsager の相反定理なるものが存在し、その定理の支えとなっている微視的可逆性 (microscopic reversibility) は、系の安定な状態をあらわす解として、周期的な解の存在しないことを保証しているからである。

そこで、生体系の振舞いにみられるような、時間的な対称性の低下する現象を具体例によって考察しようとするれば、我々はどうしても 開いた系の平衡から十分に離れた状態 を考察の対称としなければならない、という帰結に導かれる。ここで問題にしようとする化学反応は、主要な反応物質の濃度を外部的に制御することによって、上述の様な状況を簡単に実現することの出来る現象の典型的な一例である。

さらに、化学反応は別の意味で生体系の振舞いと切っても切れぬ関係がある。それは、生体系に特有の振舞いの中で、少なくともエネルギー代謝 (metabolism) に関係した部分は、殆どすべてが化学反応によって支配されていると見られるからである。

化学反応がある条件の下において振動的振舞を示すことは、かなり以前から知られていたが、特に大きな関心と呼ぶこともなかった。しかし、近年、生体系の振舞いに対して上述の様な基礎論的な考察が行なわれるようになってから、化学反応の振動現象は大きな関心を呼び、濃度の定量的な測定の技術の長足な進歩に助けられて幾つかの反応が

定量的に詳細に追求されるに至った。

この様な背景の下に、ここではソ連学派によって最初に研究されたマロン酸の酸化反応における触媒 Ce^{3+} (および Ce^{4+}) の濃度の振動的な振舞い——Belousov-Zhabotinsky 反応¹⁾⁻⁴⁾——をとり上げ、簡単な模型をたてた上、濃度を外部から制御することによって、定常状態が不安定化するという観点からこの問題をしらべた⁵⁾。

不安定性は外部的に制御可能の成分 (major reactant) の空間における限られた領域に対してのみ現われ、濃度変化に着目する成分 (reference reactant) の空間では、濃度が不安定化した定常状態をかこむ一つの limit trajectory 上の周回運動を続けることが導かれた。この様にしてえられた濃度の振動の波型は反応の速度係数の相対比を決定するのに役立ち、いくつかの reference reactant の振動の相対的位相関係は採用した反応模型の妥当性を判定するのに役立つと考えられる。

以上は空間的には濃度が一様であると仮定して、時間的変化のみを追求した結果であるが、拡散項を導入して空間的变化を許せば、化学反応が波動として伝播する現象を論ずることが出来る。上述の反応に関してはこの様な事実が既に実験的にとらえられており、理論的取り扱いが目下進行中である。

- 1) B.P.Belousov, Sb. Ref. Radiats. Med. 1958, Medgiz, Moscow, (1959)
- 2) A.A.Vavilin and A.M. Zhabotinsky, Kinet. Katal. 10, 83, 657 (1969)
- 3) H.Degn. Nature (London), 213, 589 (1967)
- 4) R.M.Noyes, R.J. Field, Endre Körös, J. Amer. Chem. Soc. 95, 1394 (1972), and two further preprints.
- 5) 富田和久, 北原和夫, 太田隆夫, 日本物理学会第28回年会予稿集(1973)5 p-K-1