The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

| | |
|---|---|
| Title | 微小構造化媒質における化学反応波に関する研究 |
| Author(s) | 鈴木, 健二 |
| Citation | 大阪大学, 2001, 博士論文 |
| Version Type | VoR |
| URL | https://doi.org/10.11501/3184341 |
| rights | |
| Note | |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

# 微小構造化媒質における化学反応波に関する研究

2000年

鈴木 健二

目次


第 1 章　序論　1
　1-1　緒言　1
　1-2　振動反応及び化学反応波に関する研究の概要　2
　1-3　本研究の目的と論文の構成　3
　参考文献　5

第2章　Belousov-Zhabotinsky 反応　7
　2-1　緒言　7
　2-2　BZ 反応の反応機構と縮約方程式　7
　2-3　振動性　10
　2-4　興奮性　12
　2-5　不応期　12
　2-6　化学反応波　14
　2-7　まとめ　15
　参考文献　16

第 3 章　ドット反応場アレイでの化学反応波の伝播　17
　3-1　緒言　17
　3-2　実験方法　17
　　3-2-1 ドット反応場アレイの調製と評価　17
　　3-2-2 実験系の構成　21
　3-3　化学反応波の異方性伝播　22
　3-4　まとめ　26
　参考文献　27

第 4 章　化学反応波の拡散伝播と分周現象　28
　4-1　緒言　28
　4-2　実験方法　28
　　4-2-1　マイクロギャップの調製と評価　28
　　4-2-2　実験系の構成と化学反応波列の入力方法　30
　4-3　臨界伝播長　32
　4-4　化学反応波列の分周現象　34
　　4-4-1　化学反応波列の分周特性　34
　　4-4-2　分周特性と不応期　38
　4-5　化学反応波の分散関係　41
　4-6　まとめ　43
　参考文献　45

第5章　興奮性の異なる反応場間での化学反応波の一方向伝播　46
5-1　緒言　46
5-2　実験方法　46
5-2-1　非対称ギャップの調製と評価　46
5-2-2　実験系の構成　47
5-3　化学反応波の一方向伝播　50
5-3-1　化学反応波の一方向伝播特性　50
5-3-2　化学反応波の一方向伝播と興奮性　56
5-4　考察　57
5-4-1　物質収支と興奮性　57
5-4-2　RZモデルでの化学反応波の一方向伝播　59
5-5　まとめ　61
参考文献　62

第6章　不応期の異なる反応場間での化学反応波の分周現象　63
6-1　緒言　63
6-2　実験方法　63
6-2-1　境界を持つ反応場の調製と評価　63
6-2-2　実験系の構成　66
6-3　化学反応波列の分周現象　67
6-3-1　不応期特性　67
6-3-2　化学反応波列の分周特性　68
6-4　考察　73
6-4-1　境界のモデル化　73
6-4-2　周期倍分岐とカオス的挙動　74
6-4-3　周期倍分岐のメカニズム　78
6-5　まとめ　81
参考文献　82

第7章　総括　83

謝辞　85

業績リスト　86

# 第１章 序論

## １－１ 緒言

複数の反応過程からなる化学反応の中には、反応の進行に伴い化学種濃度が自発的に増減を繰り返す振動反応が存在する。振動反応は非線形性を持つ化学反応系に広く見られる現象であり、酸化還元反応系や生化学反応系で数多く報告されている。空間的に拡がった振動反応の溶液中では、化学反応と物質拡散とが共役して進行するため、化学反応の状態が空間を伝播する波“化学反応波”が観察されることがある。これまで化学反応波は均一触媒系を中心に研究されてきた。しかし、振動反応の工業的な利用を考えるとき、反応に関与する酵素や触媒を担体に固定して反応を行う不均一触媒系での化学反応波の挙動を理解する事が重要である。

不均一触媒系は酵素や触媒を生成物から分離し再利用する事が容易であると言う利点があるため、非常に多くの工業プロセスですでに採用されている。不均一触媒系での化学反応は、バルクから触媒担体表面への基質の拡散、触媒担体表面からバルクへの生成物の拡散などの拡散輸送現象と共役しているため、触媒の量は言うまでもなく、触媒担体のサイズも反応速度に大きな影響を及ぼす場合がある事が良く知られている。しかし、非線形性の弱い化学反応系を対象とする従来の工業プロセスにおいては、触媒担体の形状や配列などの“反応場の幾何学的な構造”は、化学反応の進行に対して臨界的な変化をもたらすことは無いためこれまであまり注目される事はなかった。一方、生成物によって反応が触媒される自己触媒的過程を持つ非線形性の強い化学反応の場合、触媒担体のサイズだけでなく、その形状や配列などの反応場の幾何学的な構造も化学反応の進行に対して本質的な意味を持つ場合がある。これは核分裂連鎖反応における臨界が、核燃料・減速材・構造材・冷却材の性質や量のみならず、それらの幾何学的な構造にも大きく依存していることと良く似ている。これまでに発見されたほぼ全ての振動反応は化学種あるいは反応熱の自己触媒的過程を本質的に必要としていると言う事実を考慮すれば、振動反応においても反応場の幾何学的な構造が反応の進行に大きな影響を及ぼすであろうことは容易に予想される。しかも、振動反応は単なる自己触媒反応ではなく、自己触媒過程の on、off を繰り返すダイナミックな化学反応である。従って、反応場の幾何学的な構造が振動反応の進行に及ぼす影響は、単なる自己触媒反応の場合に比べてより複雑なものとなる。振動反応を不均一触媒系で制御しようとすれば、反応場の幾何学的な構造が化学反応波の伝播に与える影響を理解し、さらにそれらの影響を積極的に利用する事が非常に重要となる。

## １－２振動反応及び化学反応波に関する研究の概要

溶液系での最初の振動反応(Bray-Liebhafsky 反応)は 1921 年に Bray によって報告された[1]。その後、Krebs により提案されたクエン酸回路に触発されて、今日良く知られている Belousov-Zhabotinsky(BZ)反応が、Belousov によって 1957 年に発見された[2]。その後も振動反応の発見は続き Briggs-Rauscher(BR)反応、FIS (ferrocyanide-iodate-sulphite)反応、CIMA(chlorite-iodide-malonic acid)反応などが現在良く知られている。振動反応は生化学の解糖系の中にも見つかっており 1957 年には酵母にグルコースを与えたときに補酵素 NADH(nicotinamide adenine dinucleotide)の濃度が振動する事が発見され[3]、その後 1964 年には複数の酵素を含む均一な酵母細胞抽出液でも振動反応が起こる事が確認された[4]。またペルオキシダーゼ存在下での酸素による NADH の酸化反応においても $NADH/NAD^+$の濃度差が振動することが知られている。

振動反応を化学反応波の研究に用いたのは Zhabotinsky が初めてであり、1970 年に薄く広げた BZ 反応溶液中に現れる同心円状の波とラセン状の波とを発見している[5]。その他の振動反応系でも化学反応波が観察されており、1996 年には酵母細胞抽出液中を伝播するラセン波も観測されている[6]。

振動反応の振動メカニズムは 1968 年に Prigogine らにより自己触媒反応を含む単純な数理モデル（Brusselator）を用いて説明することができることが明らかにされた[7]。ここで化学反応に 3 次以上の非線形性があること、反応場が非平衡の開放系であることが振動反応の必要条件であることが示された。その後 BZ 反応の振動メカニズムを理解できる 10 個の素反応過程からなる簡単な反応機構として Field-Körös-Noyes(FKN)メカニズムが Field らにより提案され[8]、この反応機構に基づいて現在広く支持されている BZ 反応の数理モデル（Oregonator）が考案された[9]。Oregonator を用いることで振動や空間パターンの数値シミュレーションが可能となり、振動反応や化学反応波の研究は BZ 反応を中心にして急速に発展した。その後、空間パターンの研究で広く用いられるフェロイン触媒の BZ 反応をより忠実に再現できる Rovinsky-Zhabotinsky(RZ)モデル[10-12]や BZ 反応の持つカオス的側面を再現できる Györgyi-Field(GF)モデル[13,14]などが提案された。現在では、BZ 反応は自然界で見られる様々なリズムやパターン形成現象の化学的なモデル反応として広く認められる様になっている。

BZ 反応自体の反応機構が明らかになるにつれて、BZ 反応の持つ非線形振動子としての側面に注目が集まるようになり、光刺激に対する BZ 反応の応答[15-20]、連結された BZ 反応槽間での引き込み現象[21-24]などの、非線形ダイナミクスに重点を置いた研究が行われる様になった。これらの研究を基にして、BZ 反応を用いた画像処理[25,26]や論理素子[27,28]なども数多く提案されている。

従来、化学反応波は主にペトリ皿内に薄く広げられた均一な溶液系を用いて研究されて来た。近年、このような溶液系で問題となる対流によるパターンの乱れを取り除くため、ゲル、

多孔性ガラス、イオン交換膜、イオン交換ビーズなどの担体にBZ触媒を固定し、触媒を含まない BZ 溶液に担体を浸漬して担体表面あるいは内部で BZ 反応を行う系が開発された[29-34]。このような不均一触媒系を用いた研究が進む中で、ゲル、多孔性ガラス、イオン交換膜などに存在するマイクロメートルオーダーの微小な欠陥で[35-37]、あるいはマイクロメートルオーダーで近接するイオン交換ビーズの間で[38-44]、化学反応波の伝播や消滅が起こることが明らかになってきた。最近では、BZ反応場の幾何学的な構造が化学反応波の伝播に及ぼす影響を理解し、さらに反応場の幾何学的な構造を制御することで化学反応波の伝播を制御しようという試みが現れてきてきる[45-50]。化学反応波は物質拡散を介して空間伝播しているため、化学反応波の伝播を制御するためには反応場の構造をマイクロメートルオーダーで制御する必要があると予想されている。しかし、これまでそのような反応場を作製する事は不可能であり、反応場の幾何学的な構造が振動反応の進行に及ぼす影響を系統的に研究した例はなかった。

## １－３ 本研究の目的と論文の構成

反応場の幾何学的な構造が振動反応の進行に及ぼす影響を理解するためには、基本的な構造を持つ反応場での化学反応波の挙動を明らかにすることが重要である。ここでは、図 1-1 に示す 4 種類の基本的な構造を取り上げる。このような、触媒の空間分布が離散的あるいは連続的な境界で起こる現象について調べることで、より複雑な反応場での化学反応波の挙動を理解できると期待される。また、これらの構造には特有の空間スケールがあり、構造の空間スケールが拡散距離と同等の数十～数百マイクロメートル付近において、化学反応波の伝播挙動が変化する事が予想される。本論文では、反応速度論的な基礎が確立されている数少ない振動反応の一つである BZ 反応系を実験系として採用し、触媒分布が離散的あるいは非対称な BZ 反応場での化学反応波の伝播現象を、微小な構造を持つ BZ 媒質を用いて研究した。

本論文の構成は以下の通りである。

第 2 章では、BZ 反応について概説し、BZ 反応のダイナミクスを理解する上で必要となる振動性、興奮性、不応期などの概念について、RZ モデルに基づいて説明した。

第 3 章では、フォトリソグラフィー技術を応用したイオン交換膜上への触媒の微細パターン形成方法について説明し、二次元格子状に配列された触媒ドット反応場での化学反応波の伝播現象について述べる。

第 4 章では、触媒固定量の同じ反応場間の微小ギャップを介して伝播する化学反応波に関して、その伝播メカニズムと分周現象とについて述べる。

第 5 章では、触媒固定量の異なる反応場間の微小ギャップを介して伝播する化学反応波に関して、その一方向伝播現象の実験結果と RZ モデルに基づいたシミュレーションに基づいて、メカニズムについての考察を述べる。

第 6 章では、触媒固定量の異なる反応場間を伝播する化学反応波列に関連して、その分周現象の実験結果と RZ モデルに基づいたシミュレーションに基づいて、メカニズムについての考察を述べる。

第 7 章では本論文を総括し、将来的な展望について述べる。

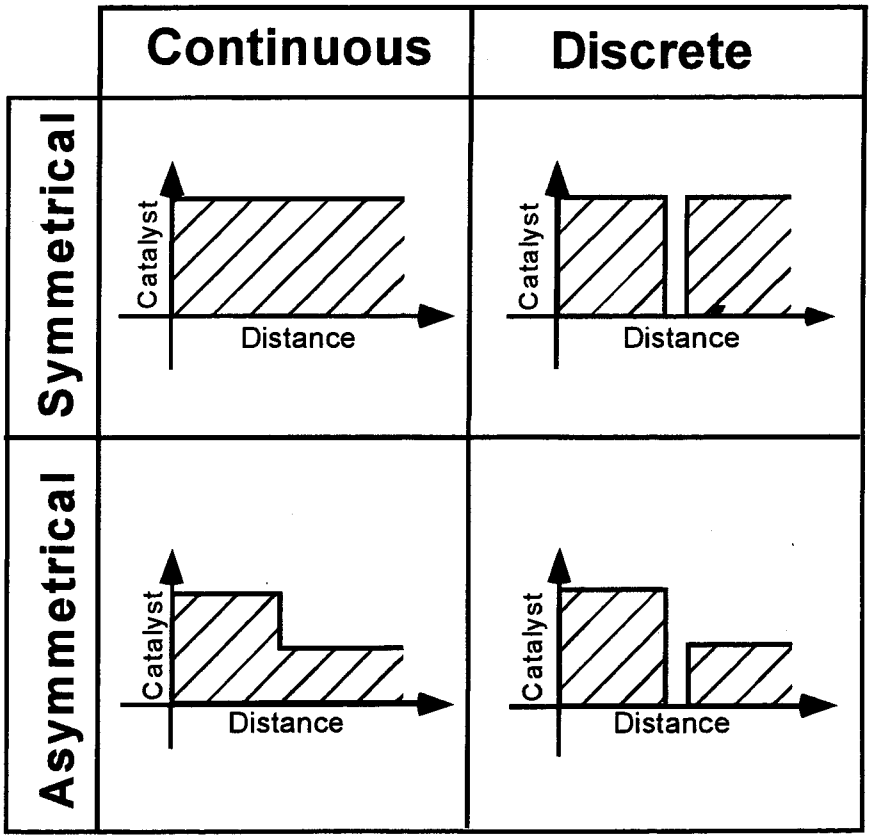


図 1-1 触媒の空間分布に基づいて分類された反応場の構造

参考文献

[1] W. E. Bray, J. Am. Chem. Soc., **43**, 1262, 1921.
[2] R. J. Field and Burger eds., Oscillation and Traveling Waves in Chemical Systems, pp. 605-613, John Wiley & Sons, 1985.
[3] L. N. M. Duysens and J. Amesz, Biochem. Biophys. Acta, **24**, 19, 1957.
[4] B. Chance et al., Biochim. Biophys. Res. Commun., **16**, 182, 1964.
[5] A. N. Zaikin and A. M. Zhabotinsky, Nature, **225**, 535, 1970.
[6] T. Mair and S.C.Muller, J. Biol. Chem., **271**, 627, 1996.
[7] I. Prigogine and R. Lefever, J. Chem. Phys., **48**, 1695, 1968.
[8] R. J. Field, E. Körös, R. M. Noyes, J. Am. Chem. Soc., **94**, 8649, 1972.
[9] R. J. Field and R. M. Noyes, J. Chem. Phys., **60**, 1877, 1974.
[10] A. B. Rovinsky and A. M. Zhabotinsky, J. Phys. Chem., **88**, 6081, 1984.
[11] A. B. Rovinsky, J. Phys. Chem.,**90**, 217, 1986.
[12] R. R. Aliev and A. B. Rovisnky, J. Phys. Chem., **96**, 732, 1992.
[13] L. Györgyi, T. Turányi and R. J. Field, J. Phys. Chem., **94**, 7162, 1990.
[14] T. Turányi, L. Györgyi and R. J. Field, J. Phys. Chem., **97**, 1931, 1993.
[15] V. A. Vavilin et al., Russ. J. Phys. Chem., **42**, 1649, 1968.
[16] I. Hanazaki, J. Phys. Chem., **96**, 5652, 1992.
[17] T. Sekiguchi, Y. Mori, N. Okazaki, I. Hanazaki, Chem. Phys. Letters, **219**, 81, 1994.
[18] V. Petrov, Q. Ouyang and H. L. Swinney, Nature, **388**, 655, 1997.
[19] S. Kadar, T. Amemiya, and K. Showalter, J. Phys. Chem. *A*, **101**, 8200, 1997.
[20] T. Amemiya, T. Ohmori, M. Nakaiwa, and T. Yamaguchi, J. Phys. Chem. A, **102**, 4537, 1998.
[21] M. Marek and I. Stuchl, Biophys. Chem. **3**, 241, 1975.
[22]H. Fujii, and Y. Sawada, J. Chem. Phys. **69**, 3830, 1978.
[23] M. F. Crowley and R. J. Field, J. Phys. Chem., **90**, 1907, 1986.
[24] M. Yoshimoto, K. Yoshikawa and Y. Mori, Phys. Rev. E, **47**, 864, 1993.
[25] L. Kuhnert, Nature, **319**, 393, 1986.
[26] L. Kuhnert, K. I. Agladeze and V. I. Krinsky, Nature, **337**, 244, 1989.
[27] K.-P. Zeyer, G. Dechert, W. Hofhmann, R. Blittersdorf and F. W. Schneider, *Z. Naturforsch.*, **49a**, 953, 1994.
[28] D.Lebender and F. W. Schneider, J. Phys. Chem. **98**, 7533, 1994.
[29] K. I. Agladze, V. I. Krinsky, A. V. Panfilov, H. Linde, L. Kuhnert, Physica

D, **39**, 38, 1989.
[30] J. Maselko and K. Showalter, Nature, **339**, 609, 1989.
[32] D. Winston, M. Arora, J. Maselko, V. Gáspár, K. Showalter, Nature, **351**, 132, 1991.
[33] T. Amemiya, M. Nakaiwa, T. Ohomori, T. Yamaguchi, Physica D, **84**, 103, 1995.
[34] T. Yamaguchi, L. Kuhnert, Z.N.-Ungvarai, S.C. Müller and B. Hess, J. Phys. Chem. **95**, 5831, 1991.
[35] J. A. DeSimone, D. L. Beil, L. E. Scriven, Nature, **180**, 946, 1973.
[36] H. Linde, C. Zinkel, *Z. Phys. Chem.*, **174**, 145, 1991.
[37] K. Agladze, C. Dupont, V. Krinsky, *Il Nuovo Cimento D*, **20**, 103, 1998.
[38] J. Maselko, J. S. Reckley and K. Showalter, J. Phys. Chem. **93**, 2774, 1989.
[39] J. Maselko and K. Showalter, Physica D, **49**, 21,1991.
[40] N. Nishiyama and K. Eto, J. Chem. Phys., **100**, 6977, 1994.
[41] N. Nishiyama, Physica D **80**, 181, 1995.
[42] N. Nishiyama and T. Matsuyama, J. Chem. Phys. **106**, 3427, 1997.
[43] K. Miyakawa, T. Okabe, M. Mizoguchi and F. Sakamoto, J. Chem. Phys, **103**, 9621, 1995.
[44] K. Miyakawa, T. Okabe, F. Sakamoto, Phys. Rev. E, 2005, 1997.
[45] Á. Tóth, V. Gáspár and K. Showalter, J. Phys. Chem., **98**, 522, 1994.
[46] Á. Tóth and K. Showalter, J. Chem. Phys., **103**, 2058, 1995.
[47] O. Steinbock, P. Kettunen and K. Showalter, Science, **269**, 1857, 1995.
[48] O. Steinbock, P. Kettunen and K. Showalter, J. Phys. Chem., **100**, 18970, 1996.
[49] K. Agladze, R. R. Aliev, T. Yamaguchi and K. Yoshikawa, J. Phys. Chem., **100**, 13895, 1996.
[50] T. Kusumi, T. Yamaguchi, R. R. Aliev, T. Amemiya, T. Ohmori, H. Hashimoto, K. Yoshikawa, Chem. Phys. Lett., **355**, 271, 1997.

# 第 2 章　Belousov-Zhabotinsky 反応

## ２－１ 緒言

本章では、先ず BZ 反応について概説した後、５章以降でシミュレーションに用いるフェロイン触媒 BZ 反応の縮約方程式である Rovinsky-Zhabotinsky(RZ)モデルについて述べる。さらに、無次元化された 2 変数 RZ モデルの時間発展を相平面を用いて考察し、BZ 反応の持つ動的挙動を理解するために必要となる振動性、興奮性、不応期などの概念についても述べる。

## ２－２ BZ 反応の反応機構と縮約方程式

BZ 反応は金属触媒を用いた臭素酸による有機化合物の酸化反応である。BZ 反応の標準的な組成は、$Ce^{3+}/BrO^{3-}/CH_2(COOH)_2/H_2SO_4$ である。これらの化学物質を含む水溶液中で各物質の濃度を適当な値に設定すると、水溶液中の触媒 $Ce^{3+}$ と $Br^-$ の濃度が周期的な時間変化すなわち振動反応を示す。 またこれらの溶液を薄く広げると同心円状あるいはラセン状の化学反応波が伝播する様子が観察される。ここで、触媒 $Ce^{3+}$ は $[Fe(phen)_3]^{2+}$ や $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ と、有機化合物であるマロン酸はリンゴ酸やクエン酸と、それぞれ置き換える事ができる。化学反応波の形成する空間パターンを研究する際には、明瞭な色の変化を示すフェロイン $[Fe(phen)_3]^{2+}$ を触媒として用いる事が多い。一般に、BZ 反応における振動の機構は $Ce^{3+}$ 触媒 BZ 反応での実験結果を基に Field らにより提案された FKN メカニズム[1,2]に基づいて理解されている。Rovinsky と Zhabotinsky は FKN メカニズムを基に、フェロイン触媒BZ反応に対して 11 個の過程から成る反応機構(RZ メカニズム)を提案した[3-5]。

$$H^+ + HBrO_3 + HBrO_2 \rightleftharpoons HBrO_2^{\ +} + BrO_2\cdot + H_2O \tag{RZ1}$$

$$BrO_2\cdot + H^+ \rightleftharpoons HBrO_2^{\ +} \tag{RZ2}$$

$$\left[Fe(phen)_3\right]^{2+} + HBrO_2^{\ +} \rightleftharpoons \left[Fe(phen)_3\right]^{3+} + HBrO_2 \tag{RZ3}$$

$$2HBrO_2 \rightleftharpoons HOBr + HBrO_3 \tag{RZ4}$$

$$H^+ + Br^- + HBrO_2 \rightleftharpoons 2HOBr \tag{RZ5}$$

$$H^+ + Br^- + HOBr \rightleftharpoons Br_2 + H_2O \tag{RZ6}$$

$$H^+ + Br^- + HBrO_3 \rightleftharpoons HBrO_2 + HOBr \tag{RZ7}$$

$$\left[Fe(phen)_3\right]^{3+} + CHBr(COOH)_2 \rightleftharpoons \left[Fe(phen)_3\right]^{2+} + H^+ + \cdot CBr(COOH)_2 \tag{RZ8}$$

$$H_2O + \cdot CBr(COOH)_2 \rightleftharpoons H^+ + Br^- + \cdot COH(COOH)_2 \tag{RZ9}$$

$$HOBr + CHBr(COOH)_2 \rightleftharpoons CBr_2(COOH)_2 + H_2O \tag{RZ10}$$

$$Br_2 + CHBr(COOH)_2 \rightleftharpoons CBr_2(COOH)_2 + H^+ + Br^- \tag{RZ11}$$

以上に加えて臭化マロン酸の加水分解反応も考慮されている[4,5]。

$$CHBr(COOH)_2 + H_2O \rightleftharpoons CHOH(COOH)_2 + H^+ + Br^- \tag{RZ13}$$

RZ メカニズムに関して、反応中間体濃度$[HBrO_2] = X$、$[Br^-] = Y$、$[Fe(phen)_3]^{3+} = Z$、$[HBrO_2^+] = U$、$[\cdot CBr(COOH)_2] = R$について速度式を記述すると次のように成る。

$$\frac{dX}{dt} = k_3U(C-Z) - k_{-3}XZ - k_1h_0AX + k_{-1}U^2 - 2k_4h_0X^2 - k_5h_0XY + k_7h_0AY \tag{2-1}$$

$$\frac{dY}{dt} = qk_9R - k_7h_0AY - k_5h_0XY + k_{13}B \tag{2-2}$$

$$\frac{dZ}{dt} = k_3U(C-Z) - k_{-3}XZ - k_8BZ + k_{-8}h_0R(C-Z) \tag{2-3}$$

$$\frac{dU}{dt} = -k_3U(C-Z) + k_{-3}XZ + 2k_1h_0AX - 2k_{-1}U^2 \tag{2-4}$$

$$\frac{dR}{dt} = k_8BZ - k_{-8}h_0(C-Z)R - k_9R \tag{2-5}$$

ここで、反応中間体 HOBr と $Br_2$ とは反応(RZ6)、(RZ10)、(RZ11)によってすばやく消費されていると仮定して、これらの化学種に関する項を無視した。また反応物の濃度は一定と仮定して $A = [HBrO_3]$、$B = [CHBr(COOH)_2]$、$C = [Fe(phen)_3]^{2+} + [Fe(phen)_3]^{3+}$、$-log(h_0) = H$ ($H$は一般化された $pH$)とした。$q$ は$\cdot CBr(COOH)_2$ 1 個当たりに生成される $Br^-$の個数を表す化学量論係数である。

さらに、$k_3 >> k_{-3}$及び $k_{-8} >> k_9 >> k_8$の関係が実験的に確認されており、変数 $U$、$R$は $1-(Z/C)<<1$ でない限り非常に小さい値に保たれるので、$dU/dt = 0$、$dR/dt = 0$ を仮定して、$U$と $R$ とを消去して次の 3 変数系にすることができる。

$$\frac{dX}{dt} = k_1h_0AX + k_7h_0AY - k_5h_0XY - 2k_4h_0X^2 \tag{2-6a}$$

$$\frac{dY}{dt} = q\frac{K_8BZ}{h_0(C-Z)} - k_5h_0XY - k_7h_0AY - k_{13}B \tag{2-6b}$$

$$\frac{dZ}{dt} = 2k_1 h_0 AX - \frac{K_8 BZ}{h_0(C-Z)} \tag{2-6c}$$

ここで、$K_8 = k_8k_9/k_{-8}$である。さらに $dY/dt = 0$を仮定して $X$と $Z$のみの式にし、無次元化すると次に示す縮約方程式（2 変数の RZ モデル）が得られる。

$$\frac{dx}{d\tau} = \frac{1}{\varepsilon}\left[x(1-x) - \left(2q\alpha\frac{z}{(1-z)} + \beta\right)\frac{x-\mu}{x+\mu}\right] \equiv F(x,z) \tag{2-7a}$$

$$\frac{dz}{d\tau} = x - \alpha\frac{z}{1-z} \equiv G(x,z) \tag{2-7b}$$

ここで $x$と $z$はそれぞれ無次元化された亜臭素酸($HBrO_2$)とフェリイン($[Fe(phen)_3^{3+}]$)の濃度である。また、$[HBrO_2] = (k_1A/2k_4)x$、 $[Fe(phen)_3^{3+}] = Cz$、 $\varepsilon = k_1A/k_4C$、 $\alpha = k_4K_8B/k_1^2A_2h_0^2$、$\mu = 2k_4k_7/k_1k_5$、 $t = (k_4C/k_1^2A^2h_0)\tau$、 $\beta = 2k_4k_{13}B/k_1^2A^2h_0$ 、$A = [BrO_3^-]$、$B = [CHBr(COOH)_2]$、$C = [Fe(phen)_3^{2+}] + [Fe(phen)_3^{3+}]$である。この 2 変数モデルを用いることで図 2-1 に示す様に化学種濃度の振動現象が再現できる($\alpha = 4.25\times10^{-3}/(h_0^2)$, $\beta = 1.36\times10^{-3}/h_0$, $\varepsilon = 0.4525$, $\mu = 5.1\times10^{-4}$, $q = 0.5$)。

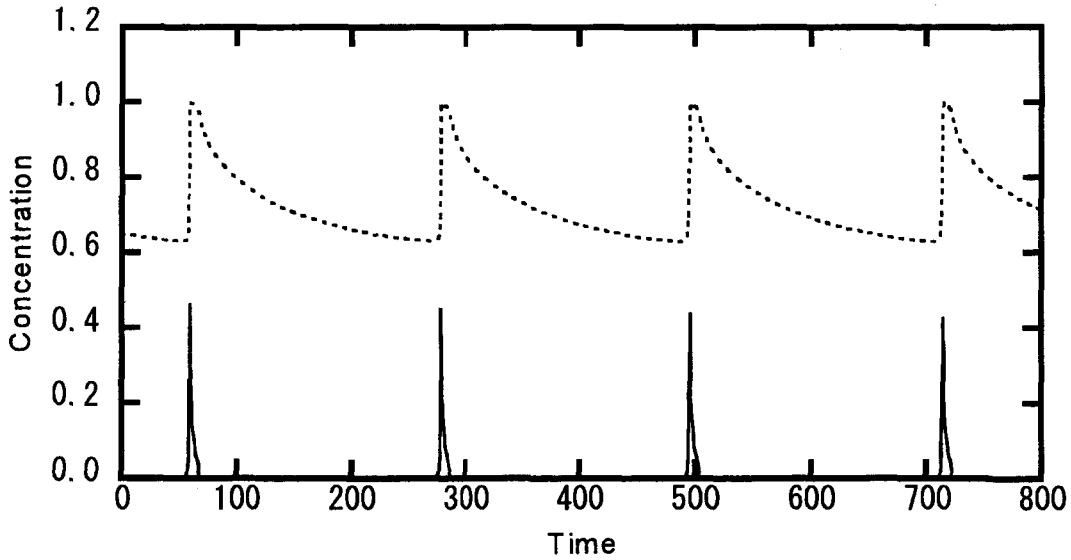


図 2-1 RZ モデルでの振動現象（$h_0 = 0.9$）
$x$(実線)、$z$(点線)

## ２－３ 振動性

式(2-7)の様な時間発展方程式から、振動現象などの系の示す動的な挙動を読み取るのは困難である。そこで、相平面（$x$-$z$平面）を考える[6-8]。$x$-$z$平面上では、ある時点における系の状態は１つの点として表される。従って、系の時間発展は、$x$-$z$平面上での点の軌跡として把握することができる。

図2-1に示した振動現象が見られる場合の相平面を図2-2に示す。ここでは$x$-$z$平面上に、$F(x,z) = 0$、$G(x,z) = 0$で表される曲線である$x$-ヌルクライン、$z$-ヌルクラインがそれぞれ実線と点線で描かれている。二つのヌルクラインの交点は系の定常解に対応している。ここで、二つのヌルクラインは相平面を $dx/d\tau$あるいは $dz/d\tau$の符号（正負）が異なる４つの領域に分割している。$x$-ヌルクラインの左右の領域ではそれぞれ $dx/d\tau > 0$、 $dx/d\tau < 0$であり、$z$-ヌルクラインの上下の領域ではそれぞれ $dz/d\tau < 0$、 $dz/d\tau > 0$である。図中の矢印はそれぞれの領域での点の動きを大まかに示している。$x$-ヌルクラインはその傾きから、点 $P1$ より左側の枝（傾き負）、点 $P1$ と点 $P2$ とに挟まれた中間の枝（傾き正）、点 $P2$ より右側の枝（傾き負）に分類される。ここで、$x$軸方向の点の動きのみに注目すれば、傾きが負の領域で $x$-ヌルクラインは吸引的であることが分る。つまり、摂動を与えても系は $x$-ヌルクライン上に戻ろうとする傾向がある。一方で、二つの領域に挟まれた傾きが正の領域では、系はわずかな摂動を与えても $x$-ヌルクライン上から遠ざかろうとする傾向がある。一方、$z$-ヌルクライン上にある点は $z$軸方向に関して常に吸引的である事が分る。

もし $x$-ヌルクラインと $z$-ヌルクラインが互いの吸引的な枝で交わっているなら、その交点に相当する系の定常解は $x$ 軸方向、$z$ 軸方向ともに吸引的な安定定常状態 $SSS$ となる。しかし、今回の場合は $z$-ヌルクラインが吸引的でない $x$-ヌルクラインの中間枝で交わっているために、交点は不安定定常状態 $USS$ となる。従って、系は不動点を持たない、系が周期解を持つ事が予想される。

実際に軌道をシミュレーションし、その結果を図 2-3 に示した。ここで系の初期状態は $USS$ から離れた点 $S$ にあるとした。系は点 $S$ から $x$ の増大方向に急速に移動し、$z$-ヌルクライン（点 $A$）に到達する。これは、化学的には $HBrO_2$ の自己触媒過程とそれに続く $[Fe(phen)_3]^{2+}$の酸化過程とに相当する。その後、系は $z$-ヌルクラインに沿って $x$ 減少方向に移動し始め $z$-ヌルクラインから離れると、$x$-ヌルクラインの吸引的な枝（点 $B$）まで急速に移動する。その後は、$x$-ヌルクラインに沿って $z$ の減少方向に移動する。これは $[Fe(phen)_3]^{3+}$の還元過程に相当している。系が $x$-ヌルクラインの極小点 $P1$ を越えると再び $z$-ヌルクライン（点 $C$）に急速に移動する。その後、系は $z$-ヌルクラインに沿って移動し、再び点 $B$ 付近に急速に移動した後、$P1 \rightarrow C \rightarrow B$ 付近を通るサイクル運動を繰り返しながら閉軌道に漸近して行く。このようなリミットサイクル振動をする性質を振動性と呼んでいる。

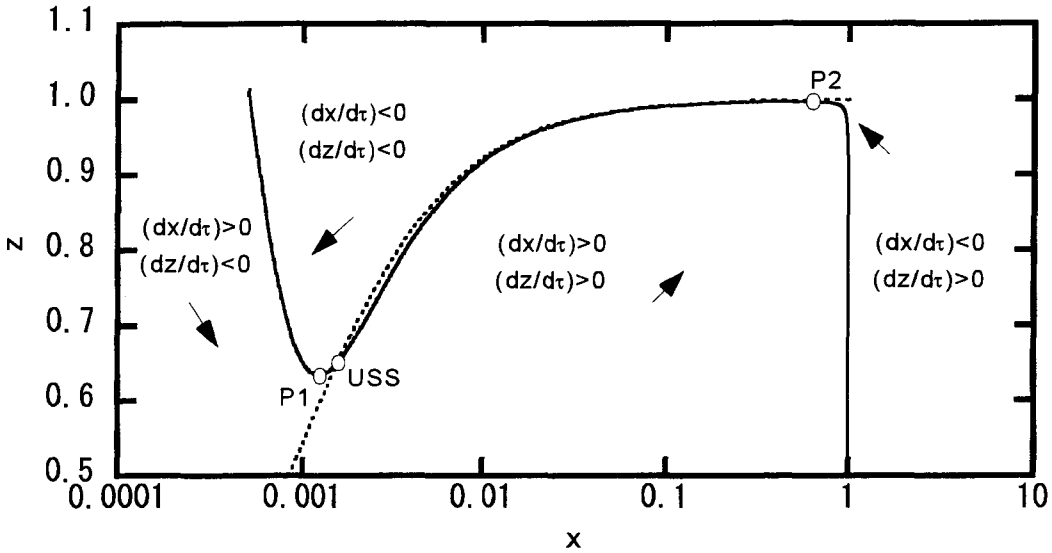


図 2-2 RZ モデルでの相平面（振動性 $h_0$= 0.9）

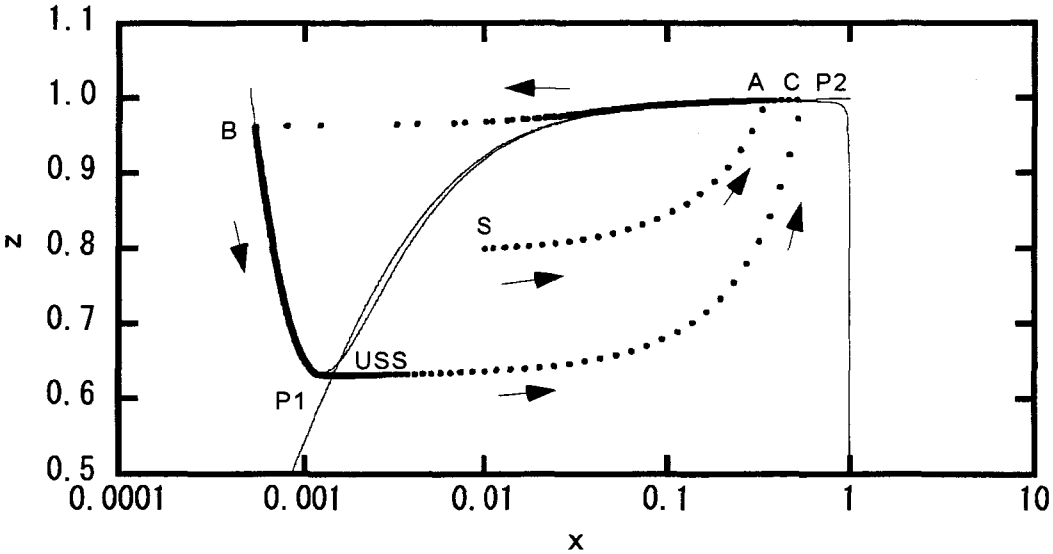


図 2-3 リミットサイクル振動

## ２－４興奮性

前節ではBZ反応における振動性を、相平面を用いて説明した。BZ反応系は、硫酸や臭素酸の濃度を下げることで、振動性から自発振動はしないが外部からの刺激に対して系が一過的に応答する興奮性に変化する。以下では、興奮性についても相平面を用いて説明する。

RZモデルにおける $h_0$ の値を小さくしていくと、図2-4aに示す様に $z$-ヌルクラインは $x$-ヌルクラインの極小点 $P1$ の左側にある吸引的な枝と交わる様になる。この時、交点は $SSS$ に相当し摂動が無ければ系はこの点に止まっており、自発的な振動をする事はない。ここで、摂動を加えて系を $SSS$ から一時的に遠ざけた時に起きる系の運動について述べる。

系に $x$ 増大方向の摂動を瞬間的に加え、系がx-ヌルクラインの中間の枝を越えない点 $S1$ まで瞬時に移動した場合、図2-4aに示す様に、系はすばやく $SSS$ に戻る。しかし、図2-4bに示す様に、摂動により系が $x$-ヌルクラインの中間の枝を越える点 $S2$ まで瞬時に移動した場合、系は $SSS$ から急速に遠ざかり $z$-ヌルクラインに到達する（点 $A$)。さらに、系は $z$-ヌルクラインに沿って $x$ 減少方向に動き、$z$-ヌルクラインを離れると、$SSS$ のある $x$-ヌルクラインの吸引的な枝（点 $B$) まで急速に移動して戻る。その後は、$x$-ヌルクラインに沿って $z$ の減少方向に移動しやがて $SSS$ に到着し、次に新たな摂動が与えられない限り $SSS$ に止まり続ける。このような摂動に対する一過的な運動を興奮と呼び、この様に系が興奮を起こす性質を興奮性と呼ぶ。

以上の考察から分る様に、興奮性を示す系は加えられた摂動の大きさに対して閾値を持っている。つまり、摂動の大きさが系の持つ閾値より大きい場合には興奮し、小さい場合には興奮できない。系が $SSS$ にある時点で興奮に必要な摂動の強さは、$x$ 増大方向の摂動に関しては、図2-4a,bで $x$ 増大方向に取った $SSS$ から $x$-ヌルクラインの中間の枝までの距離を基に評価する事ができる。つまり、この距離が大きいほど閾値が大きくなり、系の興奮性は小さいといえる。

## ２－５不応期

次にx軸方向の摂動に関して、１回目の摂動のあとに２回目の摂動が時間をおいて加えられる場合に系が示す挙動について述べる。図2-4bにおいて、1回目の摂動の後に系が点 $S2$ から点 $A$ に向かっている期間は、2回目摂動が加えられても1回目の興奮と重なっているため新たな興奮が引き起こされる事はない。この期間は「興奮期」に対応する。その後に系が点 $A$ から点 $B$ を経由して $SSS$ に向かっている期間は、摂動の大きさに関わらず興奮の起こらない「絶対不応期」と摂動の大きさが充分大きければ興奮が起こる「相対不応期」に分類できる。図2-4bにおいて絶対不応期と相対不応期との境界を厳密に示す事は困難であるが、系が点 $B$ から $SSS$ に向かっている期間は相対不応期にあると言える。この期間は、$SSS$ に滞在する期間に比べて $S2$ と同じ領域に到達するために必要な閾値が相対的に大きい。

従って、一回目の摂動により興奮が起こった後、二回目の摂動が興奮を引き起こすことのできない期間「不応期」は系に加えられる摂動の大きさに依存している。系が *SSS* に近づくに連れて、閾値の大きさは連続的に減少し「休止期」に入る。

興奮期、不応期の概念は振動性の場合にも当てはまる。しかし、振動性の場合は図 2-3 から分る様に *B* 点から *P1* に向かう期間に閾値が減少し、*P1* 付近で閾値は 0 となり次の興奮が自動的にスタートする。従って振動性の場合は休止期が存在しない。

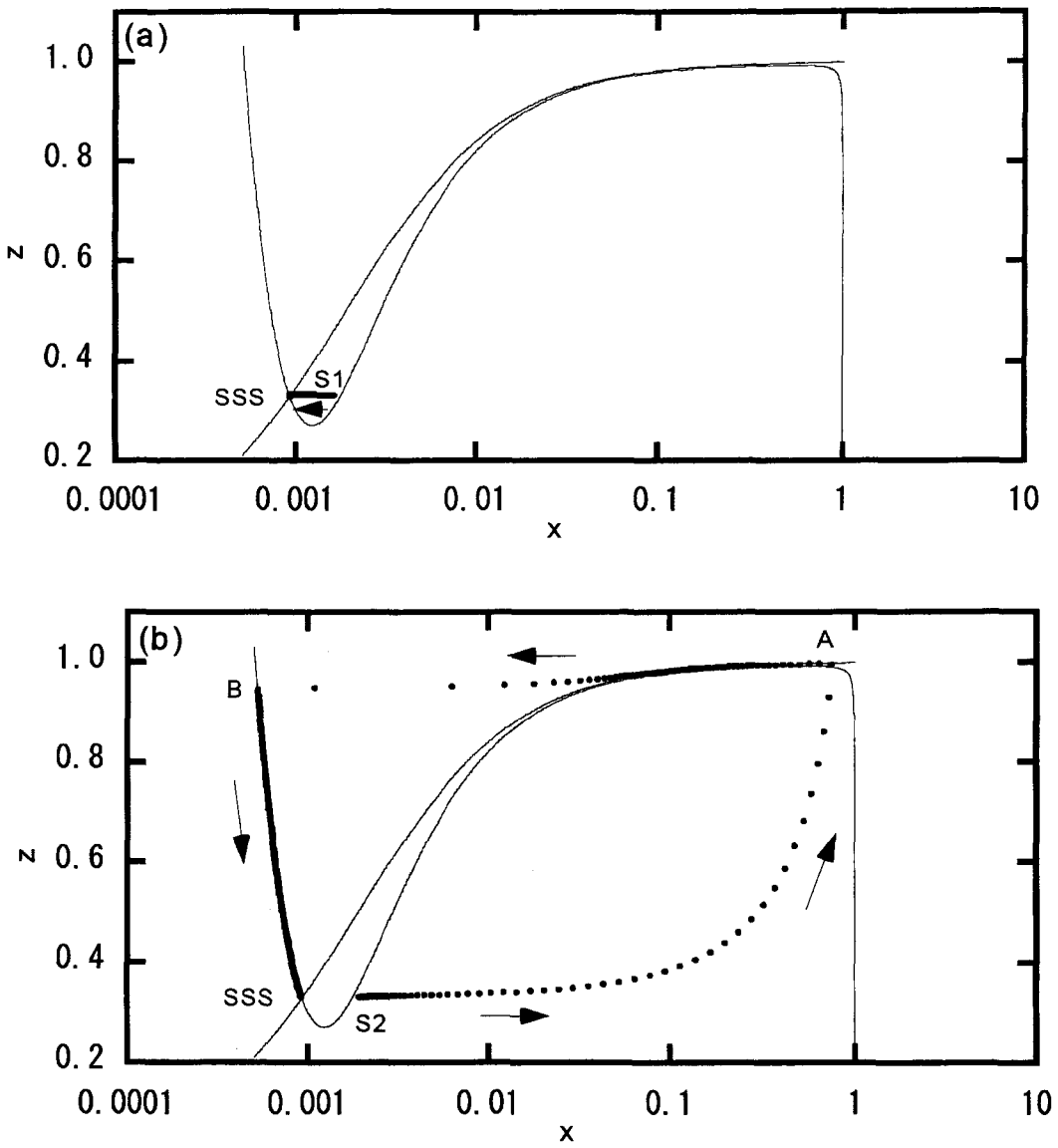


図 2-4 興奮性のダイナミクス($h_0 = 0.6$)

## ２－６ 化学反応波

空間的な広がりを持つBZ媒質においては、興奮状態が空間を伝播する波、化学反応波が観察される。化学反応波は伝播メカニズムの違いから、トリガー波、位相波、位相拡散波などに分類できるが、ここではトリガー波について述べる。

銀線をBZ媒質などに接触させると銀線のふれたBZ媒質から化学反応波が発生し伝播する事が知られている。銀線がBZ溶液に接触すると、酸化剤である臭素酸の働きで銀が酸化され銀イオンが生成し、それがBZ溶液中の$Br^-$を減少させる。

$$Ag \rightarrow Ag^+ + e \tag{2-8}$$

$$Ag^+ + Br^- \rightarrow AgBr\downarrow \tag{2-9}$$

$Br^-$は反応(RZ5) により系の $HBrO_2$ を常に消費しているため、反応式(2-9)により系の $Br^-$ 濃度が低下すると結果的に系の$HBrO_2$濃度が増大する。これが図2-4に示した$x$増大方向の摂動となり、銀線に隣接する系を一過的に興奮させている。この興奮が$HBrO_2$の拡散を介して、隣接するBZ媒質に次々と新たな興奮を引き起こしてゆく現象が、化学反応波の伝播現象である。

化学反応波の伝播はRZモデルに$x$、$z$の拡散項を付け加えた反応拡散方程式を用いて記述する事が出来る。

$$\frac{\partial x}{\partial \tau} = F(x,z) + \Delta_{\rho x} x \tag{2-10a}$$

$$\frac{\partial z}{\partial \tau} = G(x,z) + \Delta_{\rho z} z \tag{2-10b}$$

$\Delta_\rho$は座標$\rho_i$に対するラプラス演算子であり、$\rho_i$は無次元化された空間座標である。$\rho_i$は次式で与えられる。

$$\rho_i = r_i \left[ \frac{k_1{}^2 A^2 h_0}{k_4 C D_i} \right]^{1/2} \tag{2-11}$$

ここで$r_i$は空間座標である。図2-5にRZモデルに基づき一次元ライン上でシミュレーションした化学反応波のプロファイルをしめす。実験ではフェロイン／フェリイン間での色の変化を観察しているので、実験で観測される化学反応波の波頭は$z$が急激な増大を示している点に相当している。観測はできないが$z$の変化に先立って$x$の変化が起こっている事が分る。図2-6に化学反応波がある点に到達する際に、その点のBZ系が示す挙動を示した。化学反応波が到着すると隣接する点から拡散して来る$x$ ($HBrO_2$) により、系は$SSS$から$x$増大方向に移動する。系が$x$-ヌルクラインの中間の枝を越えたところで急激な興奮が始まっている。同様の事が全ての点で起こっているので、化学反応波の伝播が$HBrO_2$の増大と言う摂動によって引き起こされた各点の興奮として理解できることが分る。また、化学反応波の波頭後方に続く$z$の値が大きい領域では、系が不応期にある。従って、光や音波などと異なり、化学反応波は正面衝突すると互いにすり抜ける事ができず消滅する。

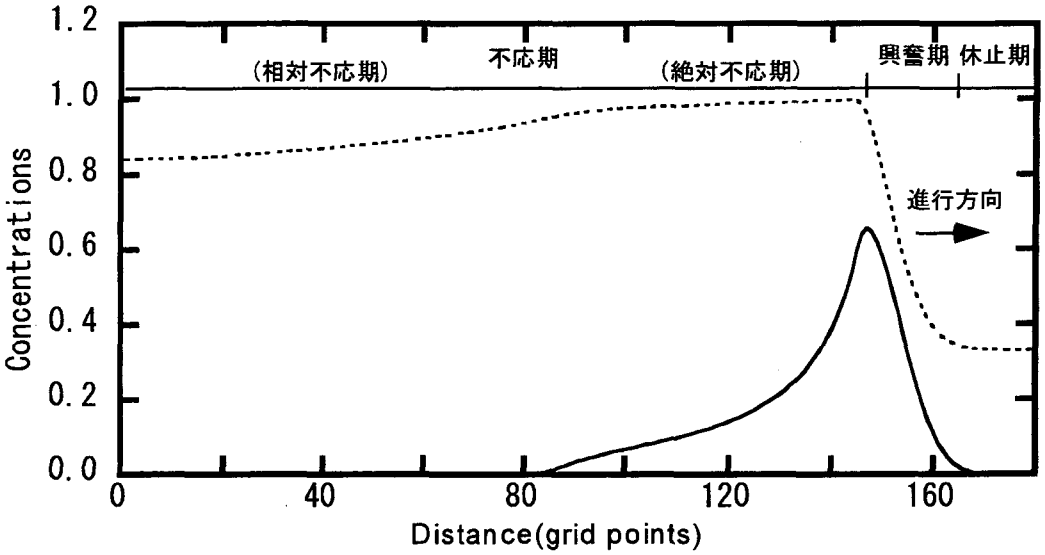


図 2-5 化学反応波のプロファイル($h_0 = 0.6$)
x(実線)、z(点線)

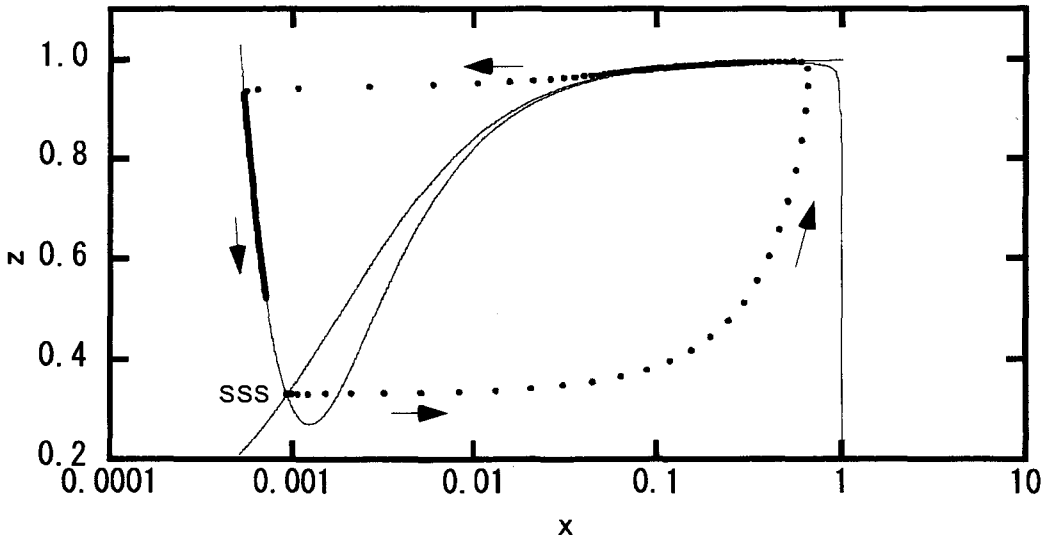


図 2-6 化学反応波の伝播に伴う系の挙動

## 2－7 まとめ

本章では、BZ 反応について概説した。特に第 5 章以降での実験結果の解析において基礎となる RZ モデルについて述べた。この中で、BZ 反応系の示す振動性、興奮性、不応期特性などを相平面を用いて説明した。また、化学反応波(トリガー波)の伝播が $HBrO_2$ の拡散によって次々に最近接する場所に引き起こされる興奮現象として理解できる事に付いても述べた。

参考文献

[1] R. J. Field, E. Körös, R. M. Noyes, J. Am. Chem. Soc., **94**, 8649, 1972.
[2] R. J. Field and R. M. Noyes, J. Chem. Phys., **60**, 1877, 1974.
[3] A. B. Rovinsky and A. M. Zhabotinsky, J. Phys. Chem., **88**, 6081, 1984.
[4] A. B. Rovinsky, J. Phys. Chem., **90**, 217, 1986.
[5] R. R. Aliev and A. B. Rovisnky, J. Phys. Chem., **96**, 732, 1992.
[6] S. H. Strogatz, "Nonlinear Dynamics and Chaos"; Addison-Wesley: New York, 1994.
[7] S. K. Scott, "Oscillations, Waves, and Chaos in Chemical Kinetics"; Oxford: New York, 1994.
[8] 三池秀敏, 森義仁, 山口智彦,「非平衡系の科学-反応・拡散系のダイナミクス」; 講談社サイエンティフィク：東京,1997.

# 第３章　ドット反応場アレイでの化学反応波の伝播

## ３－１ 緒言

空間的に不均一な媒質でBZ反応を行う場合、媒質の持つ構造因子によって、現れる化学反応波パターンが大きく変化する[1-3]。媒質の構造と化学反応波の形成するパターンとの関係を明らかにすることは、充填層型反応装置での振動反応の進行のような反応装置工学における問題とも深く関わっており工学的にも重要である。

BZ触媒の固定された担体ビーズの充填層内では、溶液組成やビーズの平均粒径に依存して化学反応波パターンの空間相関関数の値が大きく変化し、規則的なスパイラルパターンや不規則パターンが現れる事が知られている[1-2]。しかし、これまで充填層内に存在する構造因子に注目し、その影響を系統的に調べた研究はない。担体ビーズが不規則に充填されているBZ媒質には様々な構造因子が混在しており、空間パターンの変化の背景となる構造因子の特定を困難にしていた。

最近、数個のビーズを接触しない程度に接近させた場合に起こるBZ反応の引き込み現象が報告され、ビーズ間の距離が150μm以下程度になると引き込みが起こること、二つのビーズの持つ固有振動数とビーズ間距離とを変えることで様々な引き込みモードが現れることが明らかにされた[4-8]。このようなビーズ間のギャップを介した相互作用は、充填層内にも存在し化学反応波のパターン形成に大きな影響を与えていることが予想される。本章では、フォトリソグラフィー技術を応用してイオン交換膜上にBZ触媒パターンを作製する新規な技術を考案し、この方法に基づいて作製されたドット反応場アレイ上での化学反応波パターンを研究した。

## ３－２ 実験方法

### ３－２－１ ドット反応場アレイの調製と評価

図3-1にフォトリソグラフィーを用いた、ドット反応場アレイの作製過程を示す。

(1) 乾燥状態にある陽イオン交換膜（DUPONT：Nafion117）を90℃の純水中で1時間かけて吸水させる。吸水状態にある陽イオン交換膜を濾紙に挟み表面の水分を軽く取り除いた後、シリコン系接着剤（信越化学工業株式会社：KE45T）を用いてガラス基板上に固定し、接着剤が固化するまで水蒸気の飽和したケース内に補完する。

(2) ガラス基板上に固定した膜の上にポジ型G線用フォトレジスト（シプレイ・ファーイースト株式会社：S1818）をスピンコートする。

(3) 目的とするＢＺ反応場パターンの付いたガラスマスクで膜上を覆い、ハロゲンラン

プの光を照射する。

(4) 膜を現像液（シプレイ・ファーイースト株式会社：MFCD-26）に浸漬した後、純水中で洗浄する。

(5) 膜をフェロイン溶液（純水：エタノール＝1：1 を溶媒として $[Fe(phen)_3]^{2+}$：12mM）に浸漬してフェロインを膜上に固定する。ここで、フェロイン錯体（$[Fe(phen)_3]^{2+}$）は 2 価陽イオンであるため膜中で解離しているスルホ基（$-SO_3^-$）に強く吸着される。

(6) 膜上のフォトレジストをエタノールで除去したのち、不純物を取り除くため、膜をガラス基板ごと純水中に浸漬し洗浄する。

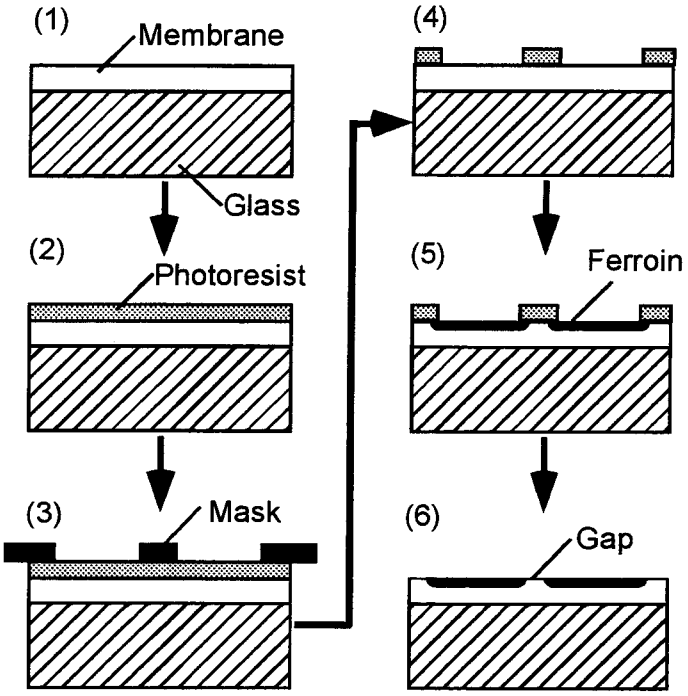


図 3-1　微細触媒パターンの作製方法
(1)ガラス基板上への膜の固定
(2)フォトレジストのスピンコート
(3)フォトレジストの感光
(4)フォトレジストの現像
(5)フェロイン溶液への浸漬
(6)フォトレジストの除去

図 3-2(a)に、直径 200μm の円形窓アレイのあるマスクを用いて膜上に作製したドット反応場の平均直径を、フェロイン溶液への浸漬時間に対してプロットした。膜内部でのフェロインの横方向拡散により、ドット反応場の直径は浸漬時間とともに増大している。図 3-2(b)は一つのドット反応場当たりの平均フェロイン量と浸漬時間との関係を示している。平均フェロイン量は紫外可視分光器を用いてフェロインの最大吸収波長に相当する 510nm での吸光度を測定することで見積もられた。固定されるフェロイン量はほぼ 1 分程度で飽和し始めることが分る。図 3-2(a)、(b)から、様々な形やサイズを持つ反応場を 20μm 程度の分解能で作製することが可能であることが分る。

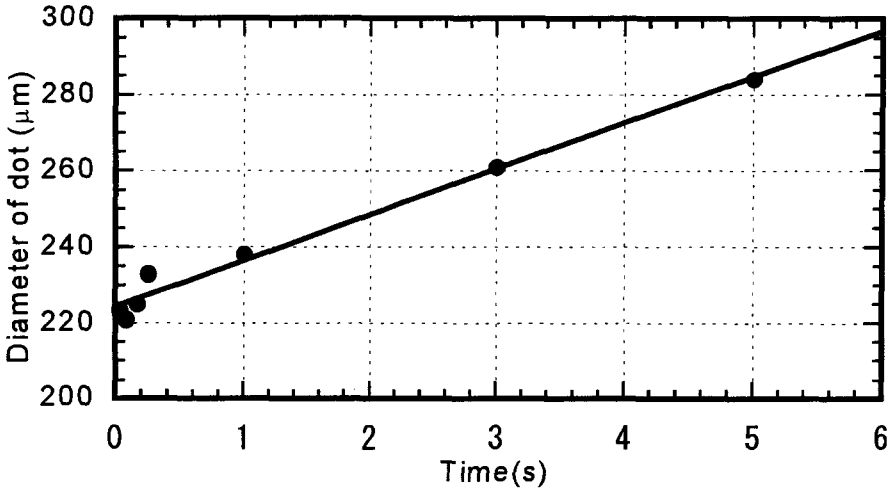


図 3-2a　反応場の直径の浸漬時間依存性
直径 200μm の円形窓マスクを用いた場合

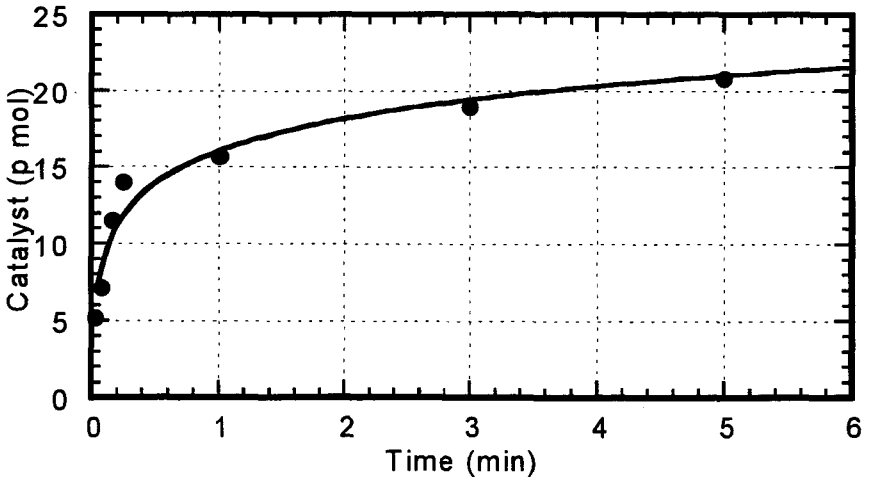


図 3-2b　反応場の触媒量の浸漬時間依存性

図 3-3(a)、(b)はドット反応場アレイを上から見た写真である。図 3-3(a)ではドット反応場が正方格子配列を取っており、図 3-3(b)ではドット反応場が三角格子配列を取っている。図 3-3(c)は膜の断面である。反応場（フェロインの固定されている部分）の大きさや深さがほぼ均一であることが分かる。

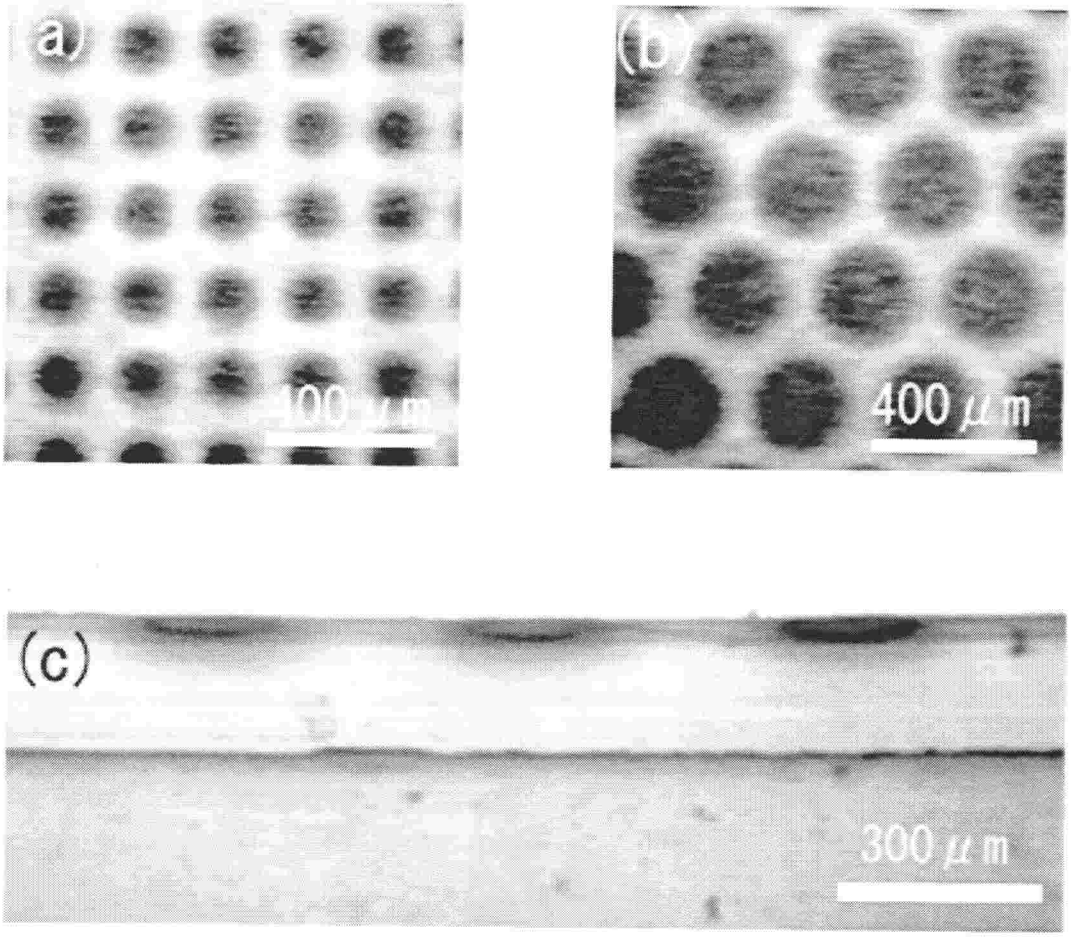


図 3-3　膜上に固定された触媒パターン
(a)正方格子配列、(b)三角格子配列、(c)膜断面

### 3－2－2 実験系の構成

図 3-4 に化学反応波を観察するための実験系を示す。フェロインを固定した膜をガラス基板ごと触媒のみ含まない BZ 溶液（[$NaBrO_3$] = 0.33M、[NaBr] = 0.066M、[$CH(COOH)_2$] = 0.50M、[$H_2SO_4$] = 0.50M）に浸漬する。BZ 溶液の深さは 10mm 程度であり、液温は室温（23 ± ℃）である。BZ 溶液浸漬後数分で反応場の色が赤と薄い青の間で振動し始める。膜は青色フィルター（50%T at 441nm）を透過したハロゲンランプの光によって底面から照らされており、$[Fe(phen)_3]^{2+}$の最大吸収波長は 510nm であり、$[Fe(phen)_3]^{3+}$の最大吸収波長は 630nm であるので、反応場の色の変化は光強度の変化としてモノクロ CCD カメラで観察できる。図 3-5 は、ある反応場内での光強度の時間変化を示している。振動の周期は 110 秒であり、ピーク位置は反応場の色が薄い青色になった時刻である。この振動的な挙動から個々のドット(200μm)が BZ 振動子として働いていることが分かる。

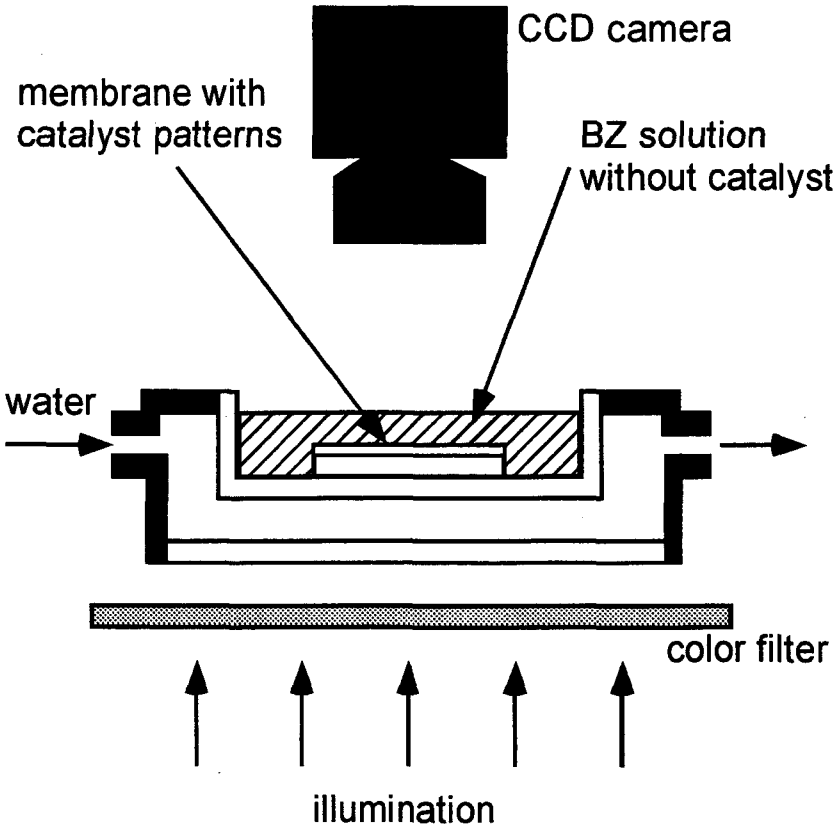


図 3-4　実験系の構成

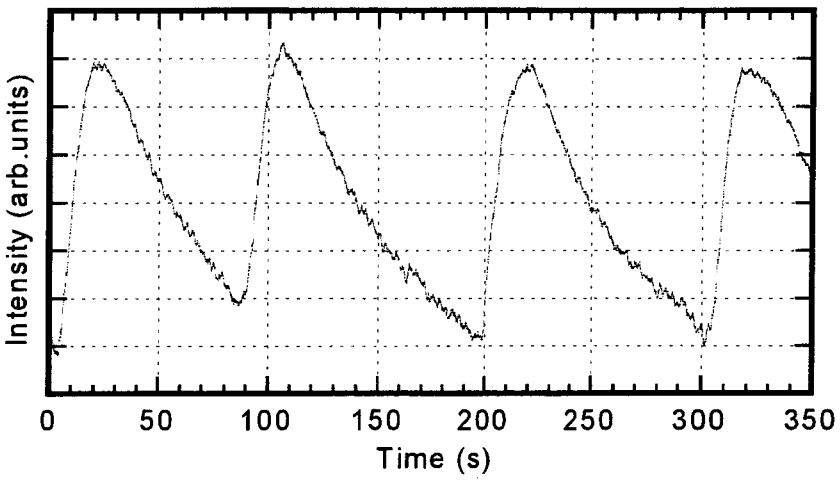


図 3-5　触媒ドット内での光強度変化

## ３－３ 化学反応波の異方性伝播

図 3-6 に示す様に、反応場間の間隔が狭い時には、均一な BZ 媒質でよく観察される等方的な円形パターン（ターゲットパターン）が観察された。反応場の直径と反応場間の距離との組み合わせが適当な場合、異方性を持った化学反応波の伝播が観察された。一方、反応場間の間隔が広い時には、不規則パターンが見られた。図 3-7 に正方格子、三角格子配列の反応場アレイ上を伝播する正方形、六角形の化学反応波パターンをそれぞれしめす。明るい点（薄い青）では、触媒は酸化状態にあり、暗い点（赤）では還元状態にある。図 3-8 は異方性パターンの中心部の拡大写真である。化学反応波が最近接位置にある反応場への伝播を繰り返しながら広がっていくことで異方性のパターンが現れるている事がわかる。

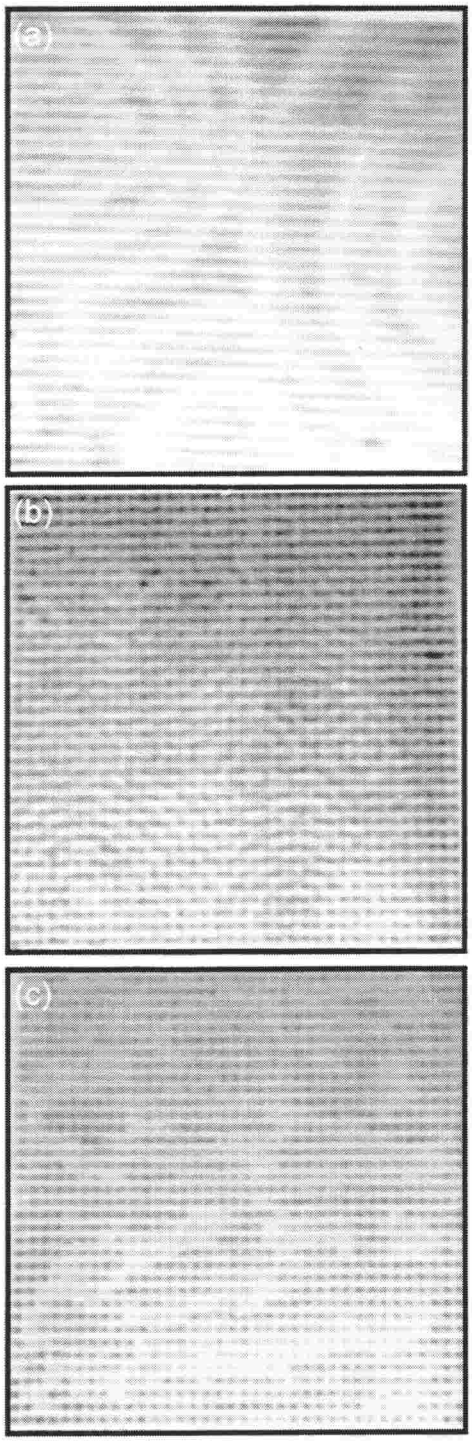


図 3-6　正方格子上に配列された反応場での化学反応波パターンの変化
(a)円形波：ドット直径 160μm, ドット間隔 160μm
(b)異方性波：ドット直径 400μm, ドット間隔 150μm
(c)不定形波：ドット直径 350μm, ドット間隔 200μm

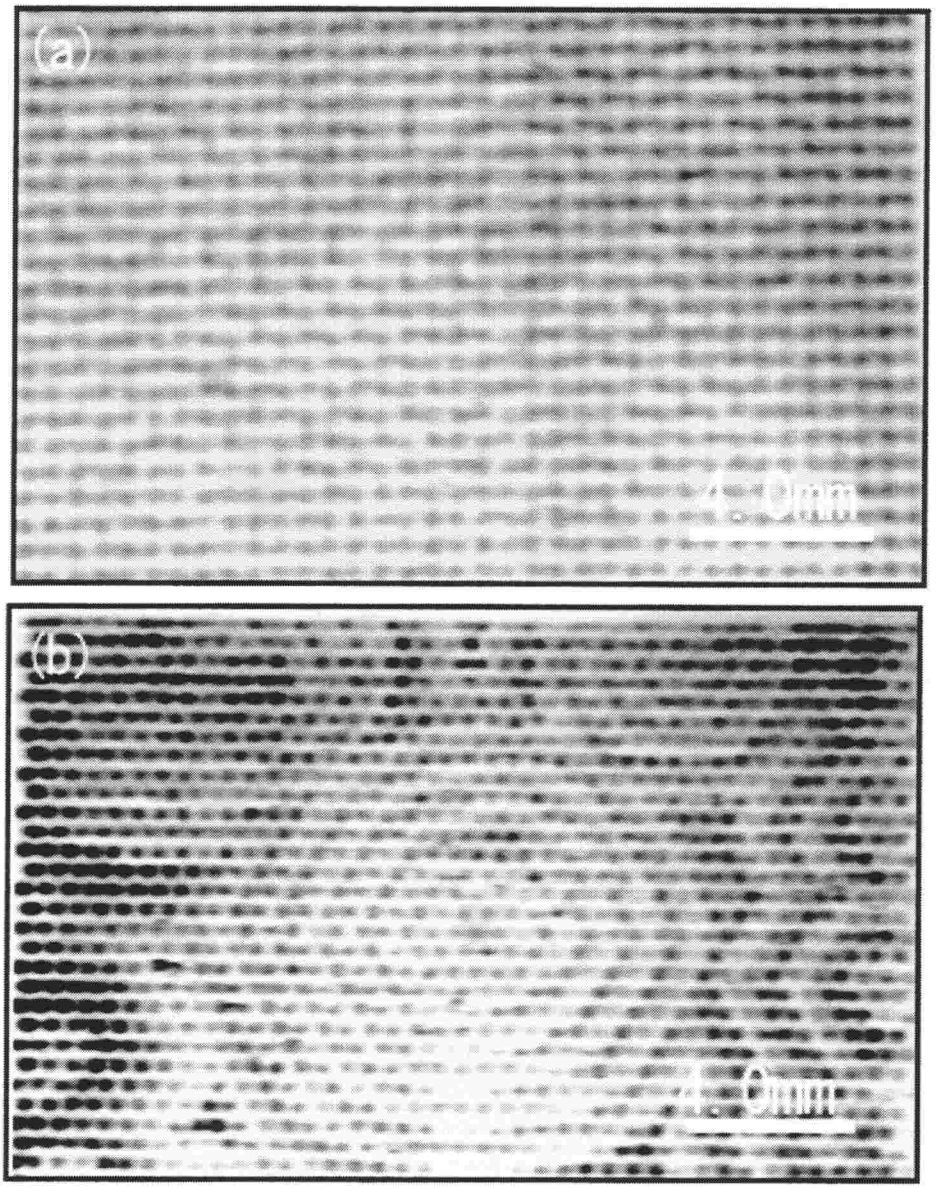


図 3-7　異方性を持つ化学反応波
(a)正方格子上の正方形の波
(b)三角格子上の六角形の波

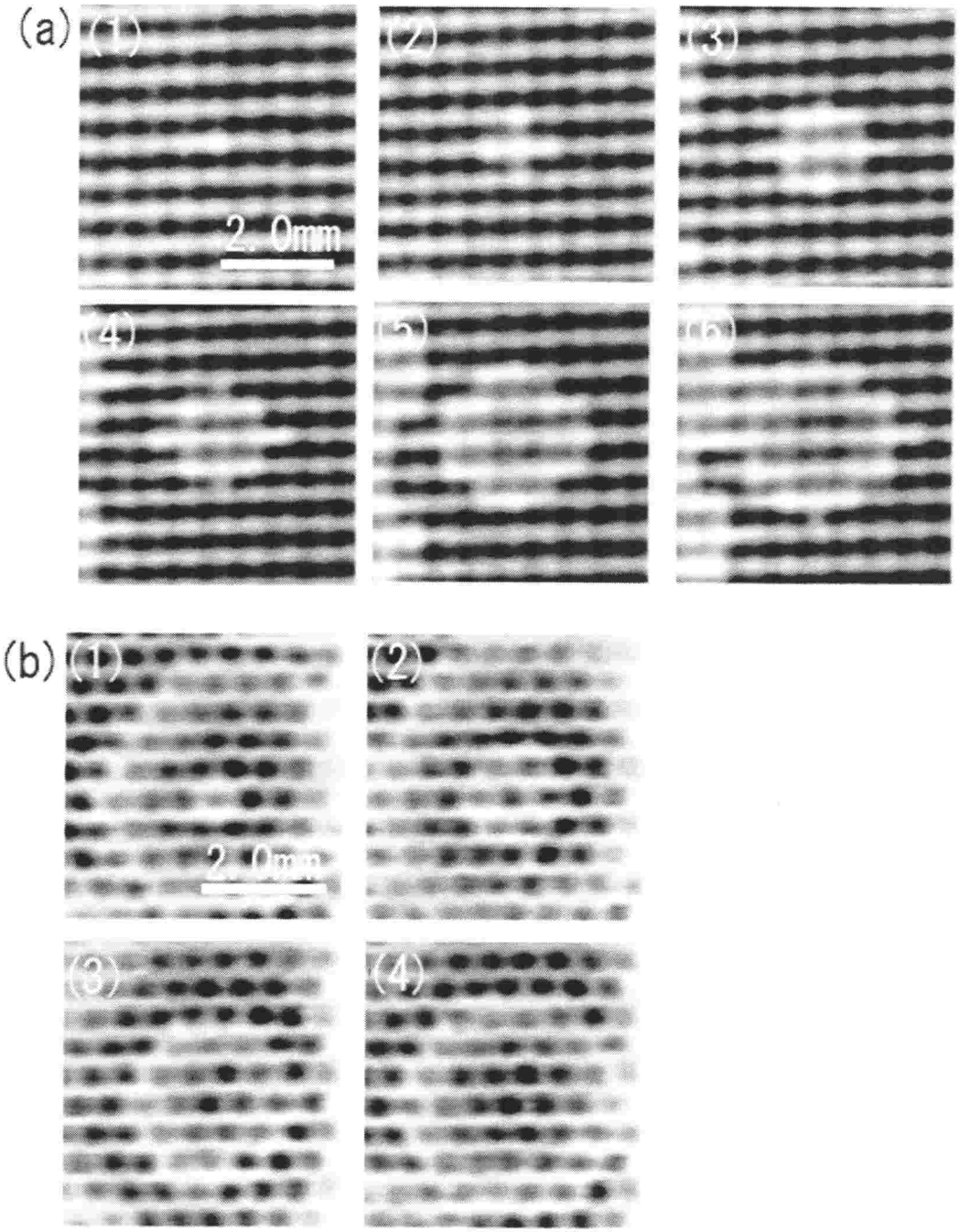


図 3-8　異方性化学反応波の連続写真
(a)正方格子上、(b)三角格子上

これらの現象はBZ反応系が、活性化因子である$HBrO_2$濃度に対して示す閾値的応答に基づいて説明する事ができる[9-13]。反応場間での化学反応波の伝播は、興奮状態にある反応場で生成された$HBrO_2$が反応場間を拡散し、隣接する反応場での興奮を引き起こす事によって起こる。反応場間の距離を大きくしていくと隣接する反応場に到達する$HBrO_2$の最大濃度が徐々に減少し、ある臨界的な距離$g_c$で興奮を引き起こす事の出来る閾値を下回る。今回観察された様々な伝播パターンは、臨界距離$g_c$、最近接反応場間の距離$D1$、第二近接反応場間の距離$D2$、との関係から次のように理解できる。

円形パターン　$(D1 < D2 < g_c)$
異方性パターン　$(D1 < g_c < D2)$
不規則パターン　$(g_c < D1 < D2)$

図3-8(a1)-(a6)から拡散物質の重ねあわせがある事がわかる。図3-8(a2)にある5つの明るい反応場の周りには2種類の最近接反応場がある。ひとつは、明るい反応場二つに隣接しており、もう一つは明るい反応場一つだけに隣接している。図3-8(a3)-(a4)から分かる様に、前者は後者よりも早く興奮を起こしている。この事は前者の位置では、$HBrO_2$が明るい反応場二つから拡散してくるため、後者よりも早く$HBrO_2$の濃度が閾値を超えるためであると考えられる。

## ３－４ まとめ

本章では、我々が確立したフォトリソグラフィーを用いたイオン交換膜上へのイオン性触媒の微細パターン形成技術とともに、同方法を用いて作製された微細なBZ反応場上での化学反応波の伝播特性を調べた。今回の実験で明らかになった現象は以下の通りである。

（１）反応場間の間隔が充分小さい場合、反応場アレイの格子異方性とは無関係に等方的な円形の化学反応波が現れる。

（２）反応場間の間隔が大きくなるのに伴い、反応場アレイの格子構造を反映して異方性をもつ正方形や六角形の化学反応波が現れる。

（３）反応場間の間隔が更に大きくなると化学反応波が直接伝播できなくなり振動が緩くカップリングした状態となり空間的に不規則なパターンが現れる。

（４）以上の反応場間の間隔に依存した化学反応波の形状の変化は、化学反応波が伝播できる臨界的な反応場間の間隔$g_c$の存在を示唆している。

以前から、網目状の反応場で異方性を持つ化学反応波パターンが出現する事はすでに報告されている[3]。しかし、反応場のサイズに依存した化学反応波パターンの一連の変化は今回初めて観察された現象である。この現象は化学反応波の伝播特性が反応場の幾何学的構造のみでなく、反応場のサイズにも依存して変化する事を示している点で重要である。

参考文献

[1]J. Maselko, J. S. Reckley and K. Showalter, J. Phys. Chem. **93**, 2774, 1989.
[2] J. Maselko and K. Showalter, Physica D, **49**, 21,1991.
[3] O. Steinbock, P. Kettunen and K. Showalter, Science, **269**, 1857, 1995.
[4] N. Nishiyama and K. Eto, J. Chem. Phys., **100**, 6977, 1994.
[5] N. Nishiyama, Physica D, **80**, 181, 1995.
[6] N. Nishiyama and T. Matsuyama, J. Chem. Phys., **106**, 3427, 1997.
[7] K. Miyakawa, T. Okabe, M. Mizoguchi and F. Sakamoto, J. Chem. Phys, **103**, 9621, 1995.
[8] K. Miyakawa, T. Okabe, F. Sakamoto, Phys. Rev. E, 2005, 1997.
[9] O. Steinbock, P. Kettunen and K. Showalter, J. Phys. Chem., **100**, 18970, 1996.
[10] K. Agladze, R. R. Aliev, T. Yamaguchi and K. Yoshikawa, J. Phys. Chem., **100**, 13895, 1996.
[11] T. Kusumi, T. Yamaguchi, R. R. Aliev, T. Amemiya, T. Ohmori, H. Hashimoto, K. Yoshikawa, Chem. Phys. Lett., **355**, 271, 1997.
[12] Hashimoto, K. Yoshikawa, Chem. Phys. Lett., **355**, 271, 1997.
[13] K. Agladze, C. Dupont, V. Krinsky, *Il Nuovo Cimento D*, **20**, 103, 1998.

# 第 4 章 化学反応波の拡散伝播と分周現象

## 4－1 緒言

BZ 反応場に反応性の欠如したギャップが存在すると、化学反応波がギャップ部分を伝播したり、消滅したり、場合によっては化学反応波列の周波数が変化することが知られている[1-3]。通常 BZ 反応場上では、化学反応波は反応と拡散とが共役することで伝播している。一方、ギャップ部分では拡散によって伝播した活性化物質が対向する BZ 媒質上に新たな化学反応波を誘起することで化学反応波が伝播していると考えられている[4-6]。しかし、これまで BZ 反応場間のギャップでの化学反応波の伝播特性を系統的に調べた研究はなく、拡散的伝播を支持する実験結果も得られていなかった。また、分周現象についても分周特性やそのメカニズムについての報告はこれまで無かった。前章で我々は、触媒ドットアレイ上での化学反応波パターンを議論したが、そこでも反応場間での化学反応波の伝播挙動が重要である事が明らかになった。

本章ではより基本的な、二つの反応場間での化学反応波の伝播特性を詳しく調べ、化学反応波のギャップ部分での伝播が拡散によるものである事を示すとともに、ギャップでの化学反応波の分周現象について系統的な研究を行った。

## 4－2 実験方法

### 4－2－1 マイクロギャップの調製と評価

3 章で紹介したフォトリソグラフィーを用いた微細な BZ 反応場の作製方法を応用して、図 4-1(a)に示すフェロインパターンを作製した。フェロインは櫛形状をした黒い領域に固定されており、白く見える領域にフェロインは固定されていない。櫛上パターンは、1 本の水平触媒ラインと 11 本の垂直触媒ライン(A)-(K)とから成り、個々の垂直触媒ラインの中央にはギャップ（フェロインの固定されていない領域）がある。触媒パターン上のギャップ(A)-(K)に対応するフォトリソグラフィー用マスク上でのギャップの幅はそれぞれ 50-150μm である。図 4-1(b)はギャップ(G)の拡大図である。ギャップが黒い領域を完全に分断しているのが確認できる。図 4-1(c)はギャップ(G)での膜の断面である。フェロインの固定されている領域は約 35μm の深さがある。図 4-1(d)はギャップ(G)でのフェロインの面密度を現している。フェロイン量を見積もるに当たっては先ず様々な量のフェロインを均一に固定した膜の標準試料を何枚か作製し、その膜中のフェロイン量を紫外可視分光器で測定した。その後、標準試料のフェロイン量とその CCD 画像での輝度から検量線を作製し、こ

れを元に膜試料の CCD 画像での輝度からフェロインの面密度を見積もった。

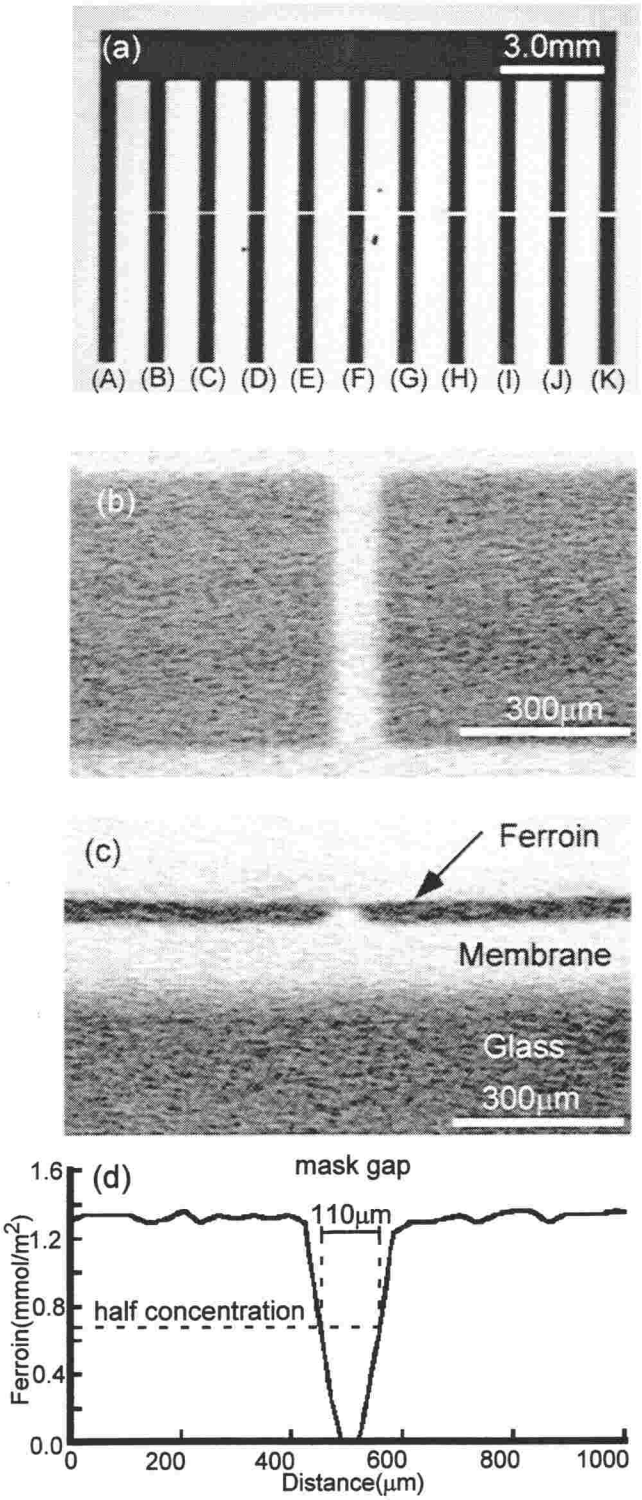


図 4-1　ギャップを持つ触媒パターン

(a) 触媒パターンの全体写真、 (b)ギャップ(G)の拡大写真、
(c)ギャップ(G)の断面図、(d)ギャップ(G)のフェロイン分布
ギャップ幅；(A)50μm, (B)60μm, (C)70μm, (D)80μm, (E)90μm,

(F)100μm,(G)110μm,(H)120μm,(I)130μm,(J)140μm,(K)150μm.

触媒パターンの端では、フェロインが滲んでいるのが分かる。これはエタノールによるフォトレジストの除去過程で起こっていると考えられる。本章ではマスク上でのギャップの幅を、触媒パターン上でのギャップ幅の代りとして用いている。触媒パターン上での実際のギャップ幅（フェロイン密度が平均フェロイン密度の半分になる二点の間の距離）と、このマスク上でのギャップ幅とのずれは5μm 以下である。

### ４－２－２ 実験系の構成と化学反応波列の入力方法

全ての実験に先立って、膜中に残留するエタノールを臭素酸によって酸化分解するために、前処理として触媒パターンの作製された膜を臭素酸ナトリウム水溶液（[$H_2SO_4$] = 1.5M、[$NaBrO_3$] = 1M）に3時間浸漬する。浸漬過程の後半には、触媒パターンの色が赤から薄い青に変化する。これは酸化過程の終わりを示すサインである。膜は純水で洗浄した後、硫酸水溶液中（[$H_2SO_4$] = 0.1M)で保存される。触媒パターンの色は徐々に薄い青から赤に変化する。

図4-2(a)は実験系の配置を示している。触媒パターンを作製した膜を触媒の無いBZ溶液（[$H_2SO_4$] = 0.50 M、[$NaBrO_3$] = 0.4 M、 [$CH(COOH)_2$] = 0.4 M、[NaBr] = 0.08 M）に浸漬した。BZ液の深さは約10 mmで、温度は恒温層からの水流により常に25±0.5℃に保たれている。この溶液中で触媒パターンは興奮性媒質として働き、化学反応波が自然発生することは無い。触媒パターンは赤色であり、化学反応波の波頭は薄い青色である。熱浴の上下の壁は透明なガラスでできているため、膜は底面から青色フィルター(50% transmission at 441nm)を透過したハロゲンランプの光で照らすことができる。赤色と薄い青色との間での色の変化は輝度の変化として白黒CCDカメラで観測された。

第2章で述べた様にAg線を用いることで化学反応波を任意の位置に発生させる事ができる。化学反応波の触媒パターン上への入力には以下の3通りの方法が用いられた。

（１）単一の化学反応波を入力する場合には、水平触媒ラインの中央付近を軽く銀線(ϕ = 0.3mm)で１～２秒触ることにより単一の円形波を発生させた。

（２）反応媒質に入力できる最大周波数付近の一定周波数で化学反応波列を入力する場合にはラセン波を利用した(図4-6参照)。銀線を用いて水平触媒ラインの中央付近に単一の円形波を発生させた後円形波の波面やや内側を再び銀線を用いて刺激すると、２度目に入力した円形波が切れてラセン波が発生する。ラセン波は、ほぼ一定の周期（37秒）を持つ化学反応波列を生み出した。

（３）様々な周期で化学反応波を入力する場合には、Tothらが用いたのと類似の電気化学的方法を用いて、水平触媒ラインの中央付近に円形波を周期的に入力した[7]。銀線は白金線に対し-1.25V に保たれて水平触媒ラインの中央付近に接触している。この時銀線の先から化学反応波が発生することは無い。銀線を白金線に対し3秒間だけ-0.74Vにすると、単

一の円形波を入力することができる。ポテンショスタットを用いて周期的なバイアスを銀線に加えることで様々な周期で化学反応波を入力することができる。図 4-2(b)に電気化学的方法により入力されている化学反応波を示す。化学反応波は触媒パターンに沿って伝播し、ギャップに到達することが分かる。

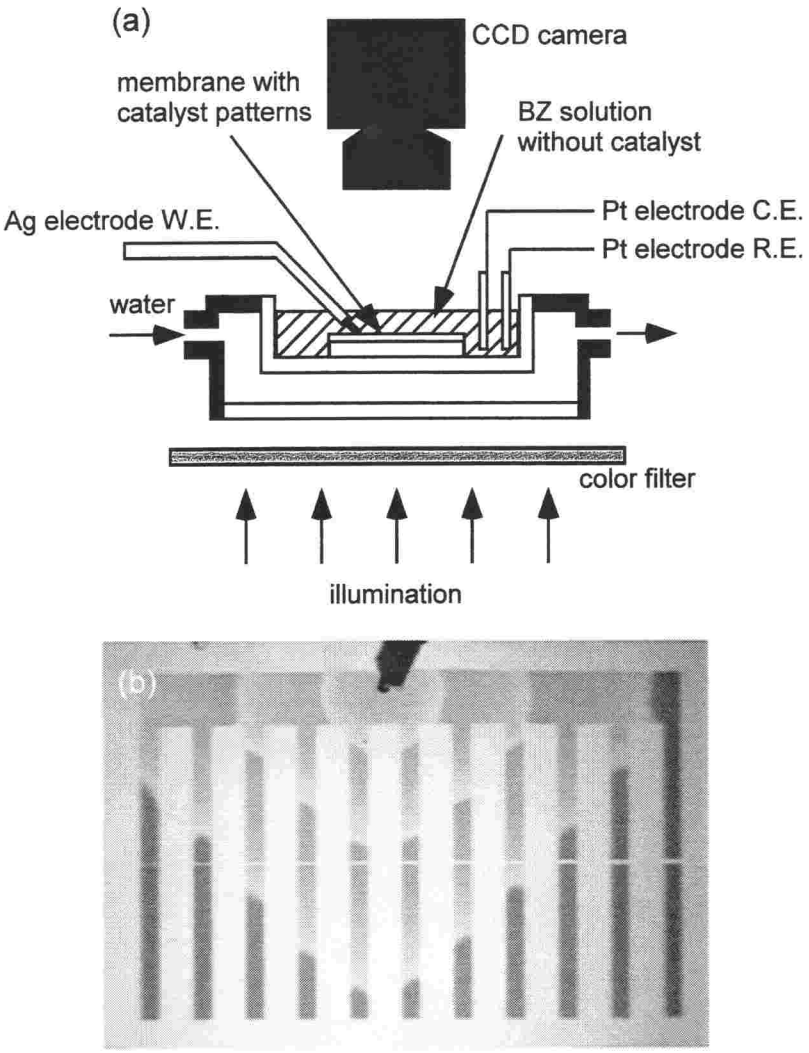


図 4-2　実験系の構成と化学反応波の入力
(a)実験系の構成
(b)電気化学的に入力された化学反応波

## ４－３　臨界伝播長

先ず、単一化学反応波のギャップ伝播特性を調べた。実験を始めるに当たり、触媒パターンの作製された膜を、触媒を含まない BZ 溶液に浸漬する。20 分後、単一の化学反応波を水平触媒ライン中央に銀線を用いて入力する。化学反応波は触媒パターンに沿って伝播し、個々のギャップに到達する。実験は 20 分以上の時間間隔を開けて繰り返し行われた。20 分間あれば、触媒パターン上の BZ 媒質は充分その興奮性を回復することができる。

ギャップ幅が 130μm より小さい場合、化学反応波は毎回それらのギャップを渡ることができた。ギャップ幅が 130μm あるいは 140μm の場合には、化学反応波はしばしば伝播失敗をおこした。ギャップ幅が 150μm の場合には、化学反応波はギャップを伝播できなかった。図 4-3 は化学反応波の伝播確率のギャップ幅依存性を示している。ギャップ幅がそれより大きくなるともはや化学反応波がギャップを伝播できなくなる臨界的なギャップ幅 $g_c$ が 150μm付近にあることが分かる。この臨界的な現象は触媒の欠如した領域を持つ多くの BZ 媒質に共通して見られる現象である[1-6, 8-12]。

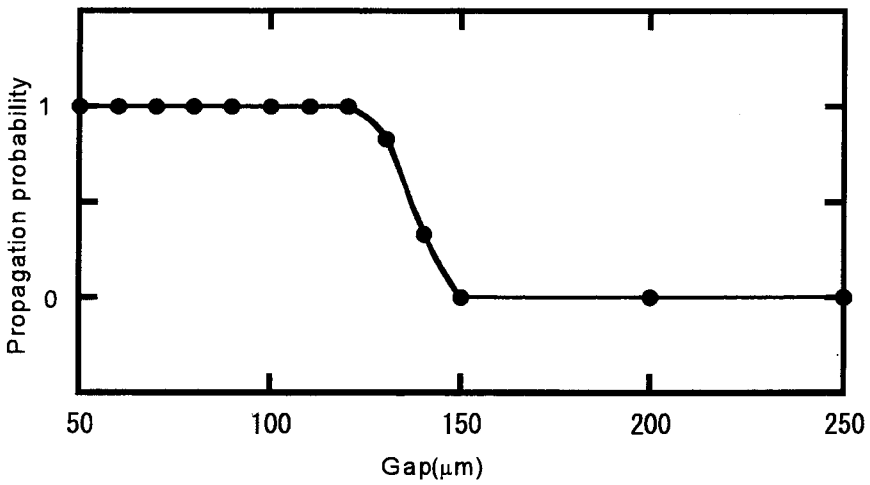


図 4-3　伝播確率のギャップ幅依存性

化学反応波の伝播特性を明らかにするために、化学反応波がギャップを渡る時に生じる時間遅れの測定を行った。図 4-4 は時間遅れの値を見積もる上で作製した時空間ダイアグラムである。垂直触媒ラインの中央に沿って測定された光強度の空間分布を縦軸とし、横軸は経過時間に対応している。斜めの白線は化学反応波の軌道に対応しており、水平の白線はギャップの位置に対応している。時間遅れはダイアグラム中の $T_d$ の長さとして定義される。ギャップ幅が 50μm から 140μm までのギャップで $T_d$ の値を測定し、時間遅れの平方根 $T_d^{0.5}$ をギャップ幅に対して図 4-5 にプロットした。ギャップ幅が 70μm 以上の場合では、全ての点が近似的にある一本のライン上にあることが分かる。一般に、距離 $d$ を拡散するのに要する時間 $\tau$ は距離 $d$ の二乗に比例する。

$$\tau \propto \frac{d^2}{D} \qquad : \text{D 拡散係数} \tag{4-1}$$

従って、これらのギャップ幅に対しては化学種の拡散過程が化学反応波のギャップ伝播に対して支配的であることがわかる。$HBrO_2$ は BZ 反応の基本をなす自己触媒種であり、BZ 反応の活性化因子として働き、第 2 章で述べた様に興奮を引き起こす性質を持っている。従って、ギャップを介した化学反応波の伝播を担っている化学種は $HBrO_2$ であると考えられる。ギャップ幅が 70μm より小さい場合点は直線から離れていく。これは図 1(d)に見られる触媒パターンの端での滲みのが原因であると考えられる。

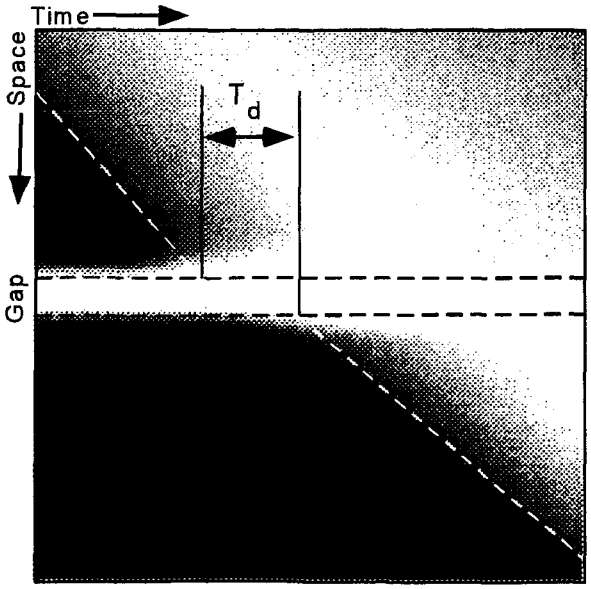


図 4-4　時空間ダイヤグラム

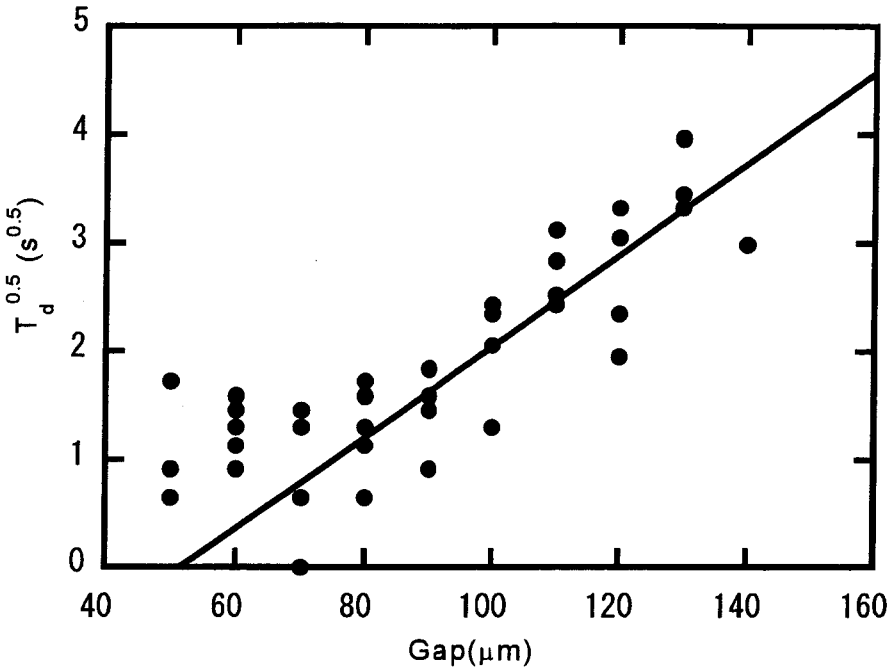


図 4-5　$T_d$のギャップ幅依存性

## 4－4 化学反応波列の分周現象

### 4－4－1 化学反応波列の分周特性

前節では単一の化学反応波がギャップを渡る場合について考察した。次に周期的な化学反応波列がギャップを渡る場合について考察する。先ず触媒パターンの作製された膜を、触媒を含まない BZ 溶液に浸漬しする。20 分後、ラセン波あるいは電気化学的方法を用いて、周期的な化学反応波列を水平触媒ライン中央付近に入力する。図 4-6 は水平触媒ライン中央付近にあるラセン波から伝播してくる周期的化学反応波列の写真である。触媒パターン上の白い帯の列が化学反応波列に対応する。ここで化学反応波の伝播特性を表現するために発火数 $N_f$を定義する。

$$\text{発火数}N_f = \frac{(\text{ギャップを渡る事のできる化学反応波の数})}{(\text{ギャップに到達した化学反応波の数})} \tag{4-2}$$

観測された発火数をギャップ幅に対して図 4-7 にプロットした。

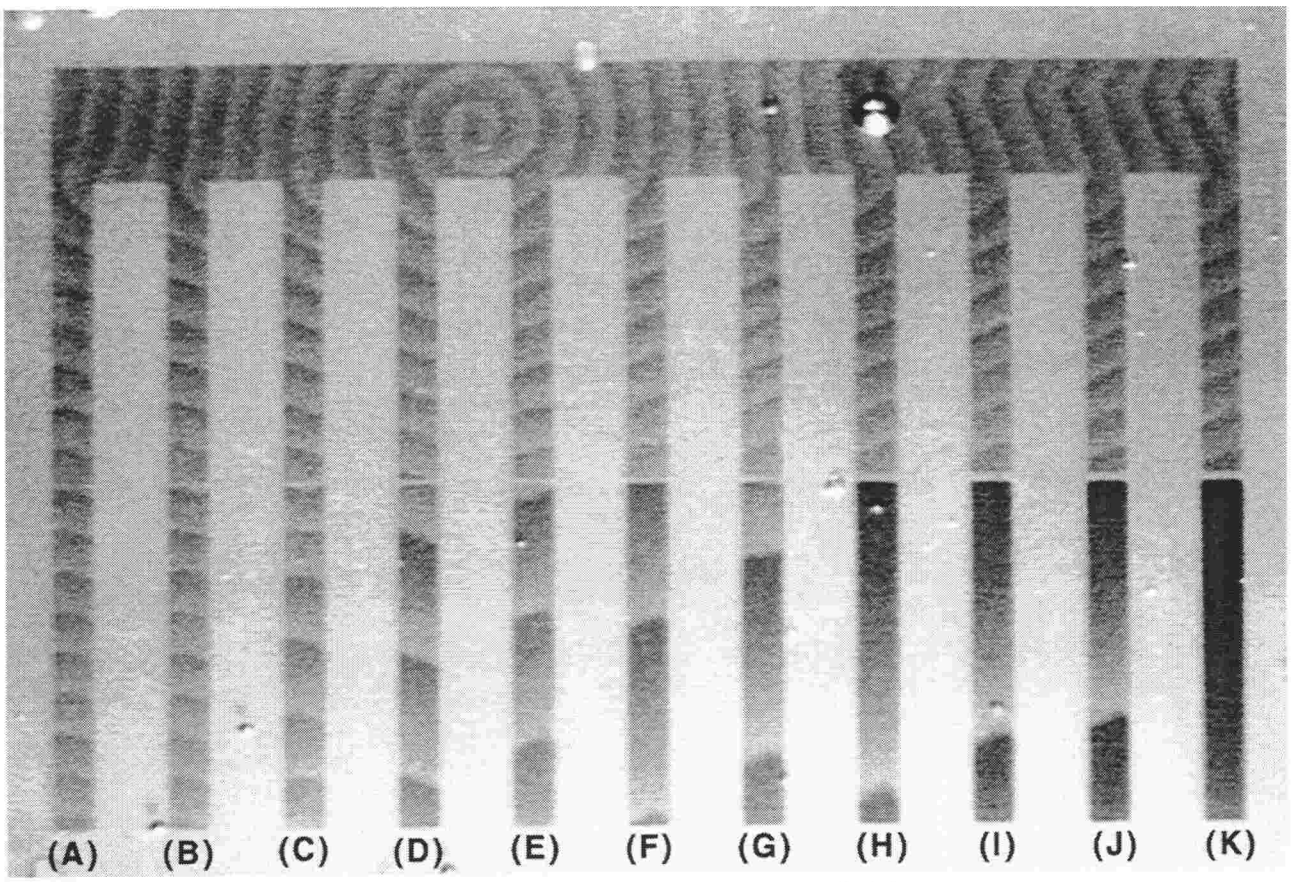


図 4-6　化学反応波のギャップ伝播

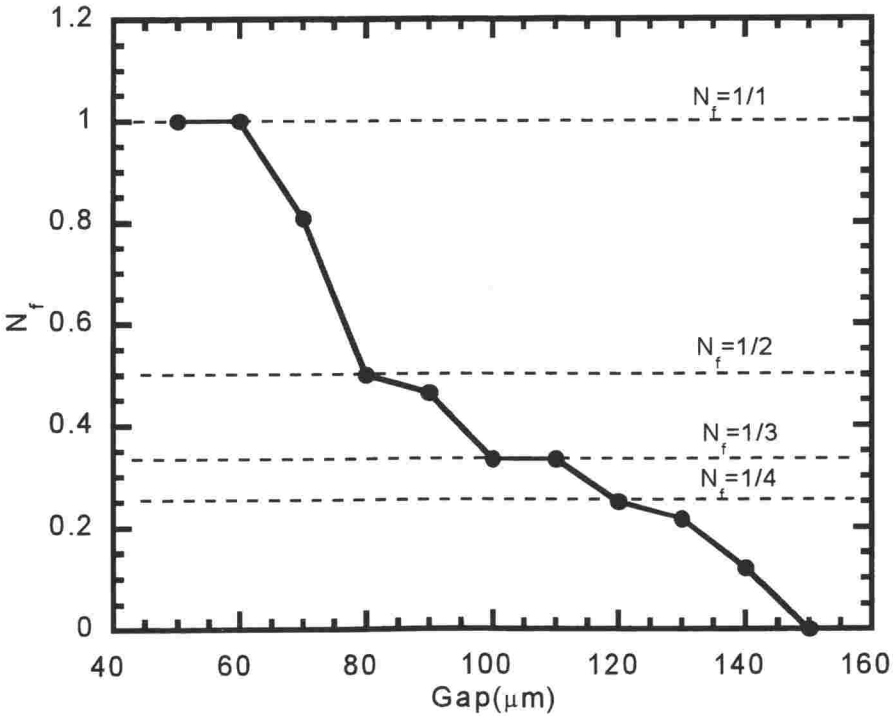


図 4-7　$N_f$のギャップ幅依存性

ギャップ幅が 70μmより小さい場合(ギャップ(A)；50μm、ギャップ(B)；60μm)、全ての化学反応波がギャップを伝播した。一方ギャップ幅が 150μm の場合、全ての化学反応波がギャップを伝播できなかった。ギャップ幅が 70μm から 140μm の間の時、ギャップ幅に依存した化学反応波の伝播が起こった。ある特定のギャップ幅の場合 (80μm(D)、100μm(F)、110μm(G)、120μm(H))、周期的な伝播が観察された。この場合発火数は $N_f = 1/n$ (n = 1, 2, 3, 4)で表すことができる。ギャップ幅がこれら特定ギャップ幅の中間である場合、伝播は非周期的に起こった。これらの非周期的な伝播は隣接する周期的伝播の不規則な組み合わせからなっている様に見える。これらのギャップ幅では、実験系のノイズによって周期的な伝播が乱れていると考えられる。

図 4-8 にギャップ(A)、(D)、(F)、(H)の上側と下側とで CCD カメラで観測した光強度の時間変化を示す。ギャップ(A)の場合、全ての化学反応波が伝播しているのが確認できる。ギャップ(D)、(F)、(H)の場合、それぞれ 2 つ、3 つ、4 つに 1 つの化学反応波が伝播していることが分かる。このようにして化学反応波の周波数は、ギャップを通り抜ける際により小さい周波数（元の周波数の 1/2、1/3、1/4）に変換されることが分かる。BZ 溶液組成が時々刻々変化しているにもかかわらず、これらの分周現象は最低 30 分以上継続した。

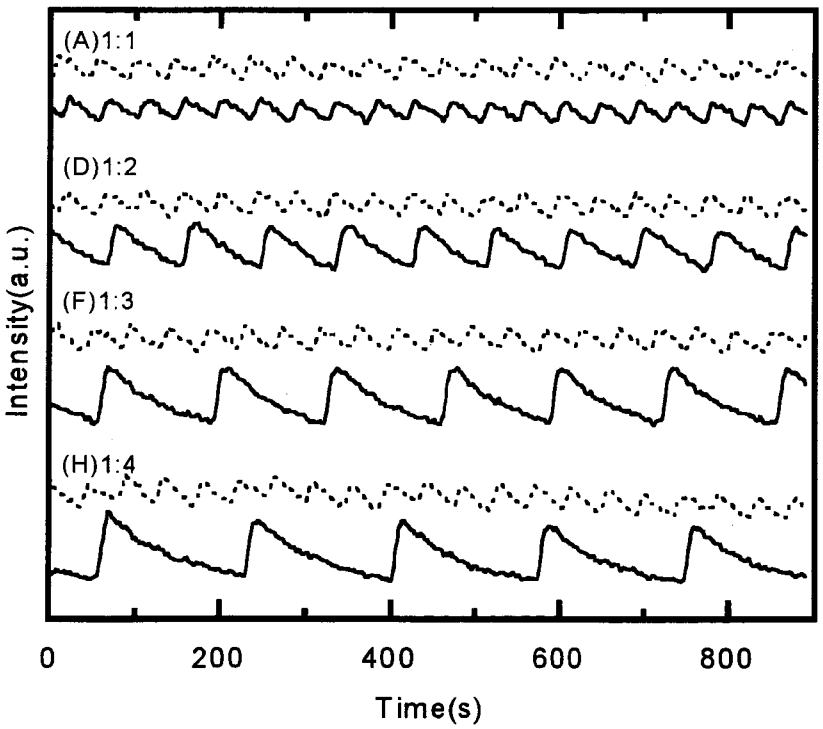


図 4-8　ギャップ(A)、(D)、(F)、(H)で観察された光強度の時間変化
ギャップ上側の光強度(点線)、ギャップ下側の光強度（実線）

ギャップに到達する化学反応波列の周期 $T_{in}$ に対する、分周特性の依存性を調べるために、様々な周期を持つ化学反応波列を水平触媒ラインの中央付近から電気化学的方法を用いて入力した。その結果を図 4-9 にまとめた。ここで、伝播形式は $N_f$ の値に基づいて $N_f = 0$、1/n (n=1, 2, 3, 4)のどれかに分類されている。どのギャップ幅の場合でも、$N_f$ は $T_{in}$ とともに小さくなる。全ての発火数 $N_f = 1/n$(n = 1, 2, 3, 4)に対して、臨界周期 $T_c$ (n)を定義することができることが分かる。ここで $T_c$(n)は $N_f$ が 1/n から 1/(n+1)に減少する $T_{in}$ である。$T_c$ (n)については以下の節で詳しく議論する。

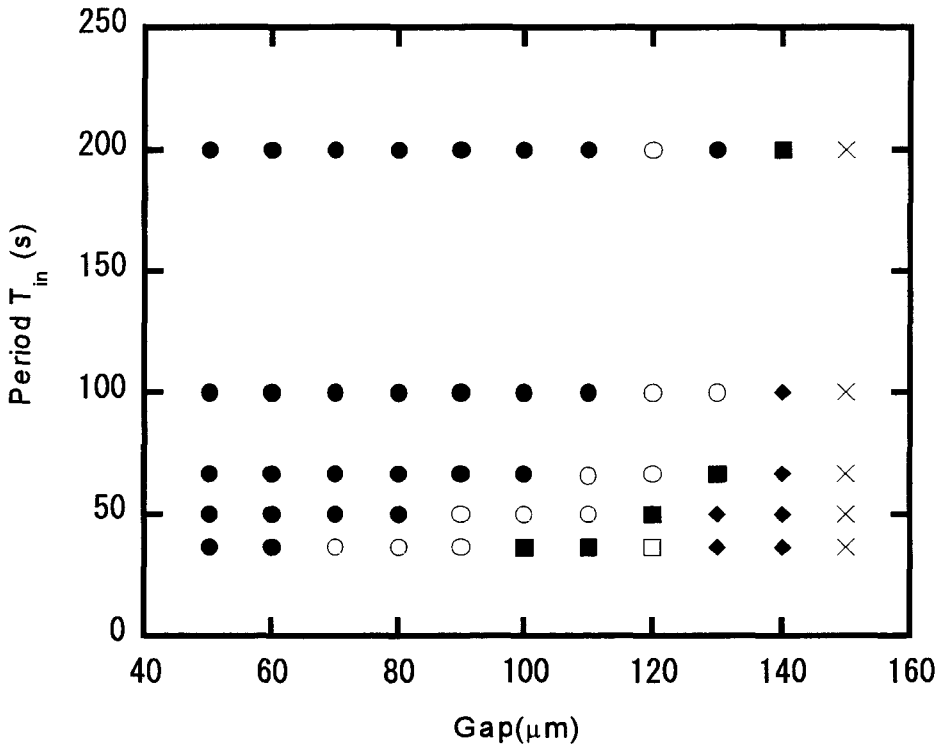


図 4-9　化学反応波の伝播形式のギャップ幅依存性
(●);1/1 <$N_f$< 1/1.5、(○); 1/1.5 <$N_f$< 1/2.5、
(■); 1/2.5 <$N_f$< 1/3.5、 (□); 1/3.5 <$N_f$< 1/4.5、
(◆); 1/4.5 <$N_f$ 、(×) no propagation

### 4－4－2　分周特性と不応期

ここまでに述べた化学反応波の周波数変化は、個々の化学反応波の伝播が起こるか否かよって決まっている。化学反応波の伝播が起こるか否かは、不応期という概念に基礎を置いた単純な描像に基づいて、次の条件によって説明することができる[13-14]。

$$T_{\mathrm{rest}} > T_r : \text{伝播起こる}$$

$$T_{\mathrm{rest}} < T_r : \text{伝播起こらない}$$

ここで $T_{\mathrm{rest}}$ はギャップ下側の BZ 媒質が最後に興奮してから、次の化学反応波がギャップに到達する前までに経過した時間である。$T_r$ は不応期であり、ギャップ下側の BZ 媒質がギャップ上側から拡散してきた $HBrO_2$ によって興奮させられるのに充分なだけその興奮性を回復させるために要する時間である(2-5 節)。

$T_{\mathrm{in}} \geq T_{\mathrm{r}}$ の場合、全ての化学反応波はギャップ下側の興奮性が充分回復した後に、ギャップに到達する。従って、全ての化学反応波はギャップを渡ることができ、$N_{\mathrm{f}} = 1$ となる。一方、$T_{\mathrm{in}}$ の値がより小さい場合、興奮性は第 2 波が到達する前に回復することができない。$T_{\mathrm{in}} < T_{\mathrm{r}} \leq 2T_{\mathrm{in}}$ の場合、興奮性は第 2 波と第 3 波の到着のあいだに回復する。従って第 3 波だけが伝播することができる。この場合 2 つに 1 つの化学反応波のみが伝播することができ、$N_{\mathrm{f}} = 1/2$ となる。同様に、$2T_{\mathrm{in}} < T_{\mathrm{r}} \leq 3T_{\mathrm{in}}$ の場合 $N_{\mathrm{f}} = 1/3$ となる。このように $T_{in}$ に依存した $N_{\mathrm{f}}$ の変化は不応性という概念に基礎を置いた単純な描像によって説明することができる。この描像のなかで臨界周期 $T_{\mathrm{c}}(1)$、$T_{\mathrm{c}}(2)$、$T_{\mathrm{c}}(3)$ は $T_{\mathrm{r}}$、$T_{\mathrm{r}}/2$、$T_{\mathrm{r}}/3$ として与えられる。

この描像のなかでは $T_r$ が重要な役割を果たしている。$T_{\mathrm{r}}$ を正確に測定するために、$T_{\mathrm{in}}$ を徐々に減少させていった。図 4-10 にギャップ(E)の上側と下側で観測された CCD カメラの光強度の時間変化をそれぞれ点線、実線で示した。初期において、$T_{\mathrm{in}}$ は大きく全ての波が通っている。$T_{in}$ が小さくなるとともに $N_f$ の変化が次々に起こる。ここで、$T_r$ は、$N_f$ が 1 から 1/2 に変化する直前にギャップ下側で観察される化学反応波の最小周期に対応する。図 4-11 は $T_r$ のギャップ幅依存性を示している。この曲線は図 4-9 における $N_{\mathrm{f}} = 1$ の領域と $N_{\mathrm{f}} = 1/2$ の領域との境界に対応している。$T_{\mathrm{r}}$ はギャップ幅の増大とともに急激に増大していることがわかる。これが分周現象のギャップ幅依存性の起源である。ここに示された $T_{\mathrm{r}}$ のギャップ幅依存性は以下のように説明することができる。ギャップ幅が増大すると、ギャップ下側の BZ 媒質に到達する $HBrO_2$ の量が減少する。それゆえ BZ 媒質がその少量の $HBrO_2$ によって興奮させられるのに充分なだけ興奮性を回復させるためにはより多くの時間が必要となる。これは相対不応期にある興奮性媒質に特徴的な性質である。一般的に、相対不応期にある興奮性媒質では興奮性が時々刻々回復しており、興奮を引き起こすために必要な刺激の強さも時々刻々減少している。

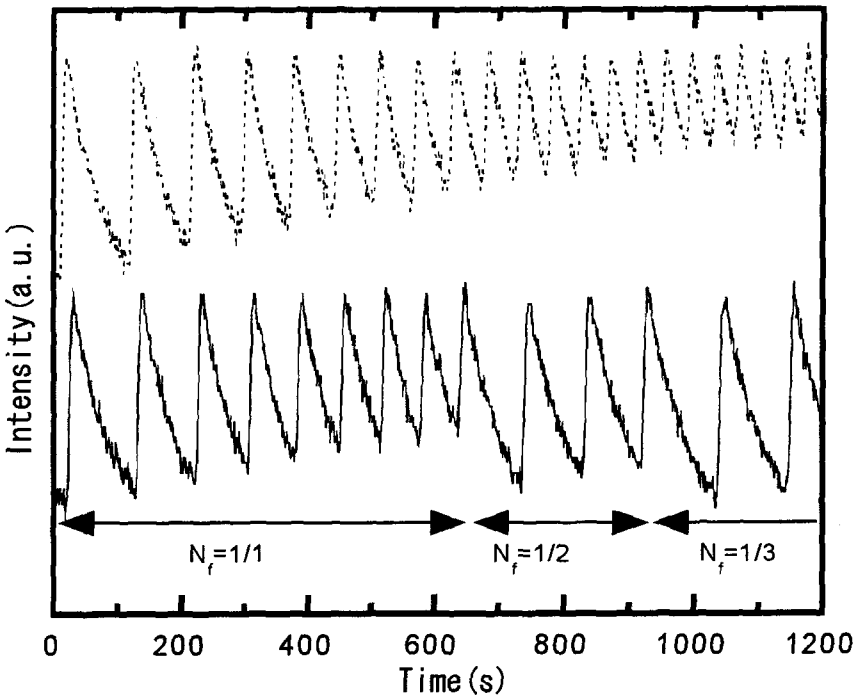


図 4-10　化学反応波の入力周期を減少させた時に観察される分周現象(90μm)
ギャップ(E)の上側で観察された光強度(点線)
ギャップ(E)の下側で観察された光強度(実線)

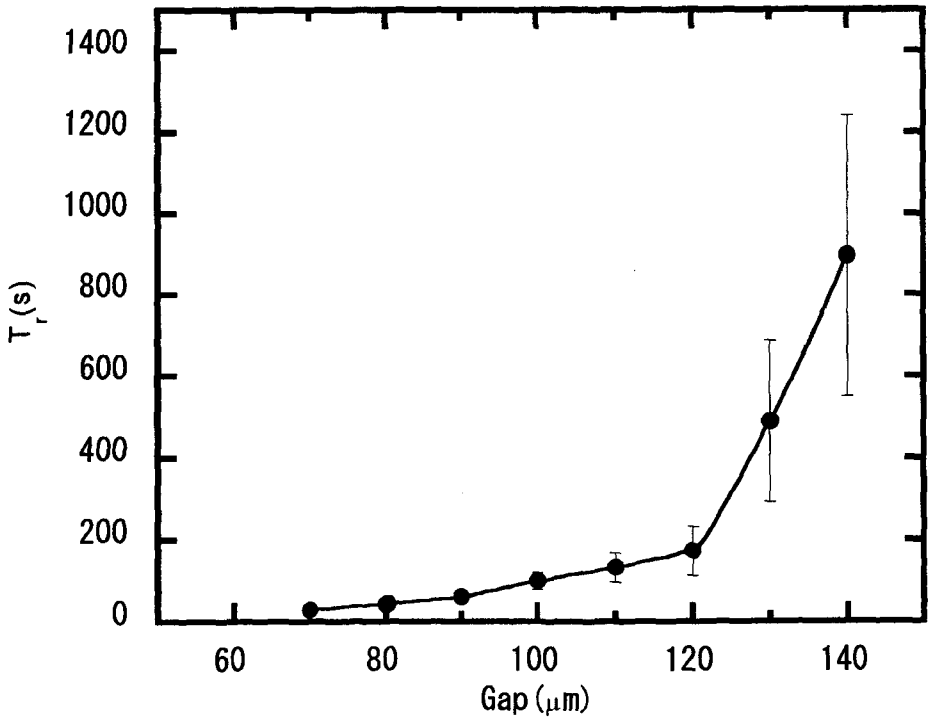


図 4-11　$T_r$のギャップ幅依存性

次に、ギャップ幅が一定の場合におこる $T_r$ の変化について考察する。$N_f$ が 1/n から 1/(n+1) に変化する直前にギャップ下側で観察される化学反応波の最小周期も $T_r$ に対応している。つまり、$T_r$ の値は $T_c(1)$、$2T_c(2)$、$3T_c(3)$によっても与えられる。図 4-12 に $T_r$ の値を n に対してプロットした。$T_r$ は $n$ とともに増大することが分かる。ギャップ幅が 110μm の場合、$T_r$ の変化は 10%程度であった。一方、ギャップ幅が 90μm の場合、$3T_c(3)$は $T_c(1)$の約 2 倍大きい。

ここで見られた $T_r$ の増大の原因として、ギャップに到達する化学反応波の振幅が図 4-8、図 4-10 に示すように周期とともに減少することが挙げられる。振幅の減少はギャップ上側から放出される $HBrO_2$ の量の減少を引き起こし、ギャップ下側に到達する $HBrO_2$ の量も減少する。結果として、ギャップ下側の BZ 媒質がその少量の $HBrO_2$ によって興奮させられるのに充分なだけ興奮性を回復するためにはより多くの時間が必要となる。

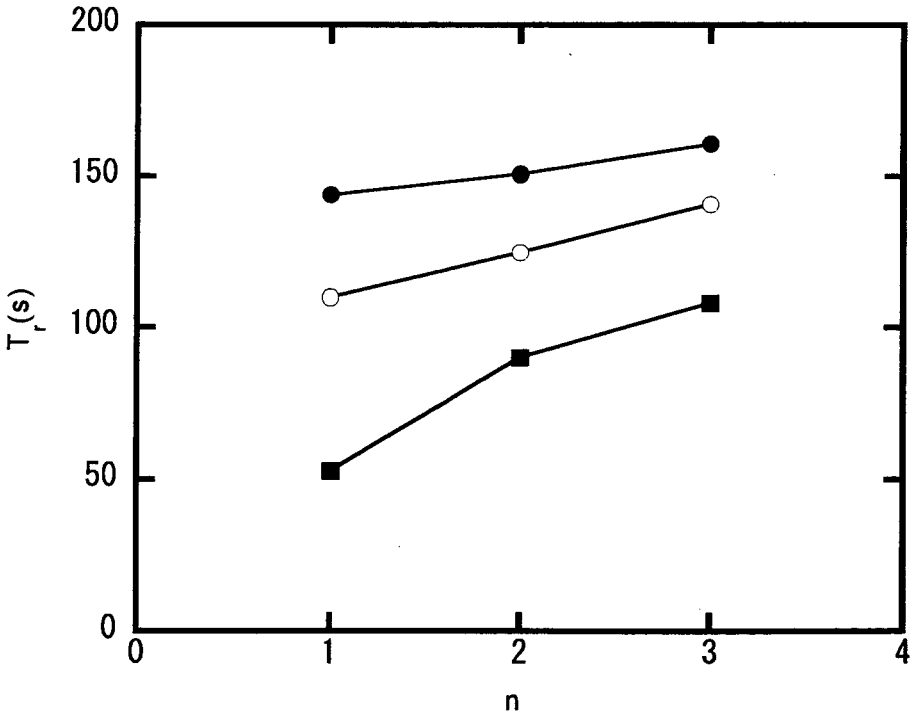


図 4-12　Tr の n 依存性($N_f$= 1/n)
(●)；ギャップ(H)幅 110μm
(○)；ギャップ(G)幅 100μm
(■)；ギャップ(F)幅 90μm

Finkennova らは周期的な刺激を受けている連続流通攪拌反応槽内の興奮性 BZ 反応について詳細に研究を行った結果、Phase-Excitation-Curves を得た[15-16]。彼らの報告によれば、BZ 反応系に興奮を引き起こすことのできなかった刺激でさえも、系の興奮サイクルの位相を遅らせることができ、実質的な不応期の増大を引き起こす。我々の系でも同様の位相遅れが起こっている可能性がある。つまり、ギャップを伝播する事のできなかった化学反応波ですら、ギャップ下側にある BZ 媒質の興奮サイクルの位相を遅らせており、結果として実質的な $T_r$ の増大を引き起こしている可能性がある。

今回観察された化学反応波の分周現象と良く似た現象は、異なる系でも観察されている。Toth らは細いキャピラリーの中を伝播する化学反応波の分周現象を報告している[7]。この場合、化学反応波の大きな曲率が分周現象を引き起こしている。また、Oosawa らは異なるサイズの陽イオン交換樹脂によってできた BZ 媒質間の境界で起こる化学反応波の分周現象について報告している。この場合、二つの BZ 媒質間での不応期の違いが分周現象を引き起こしている[17]。一方で我々の系では、ギャップ間を $HBrO_2$ が拡散伝播する際に起こる $HBrO_2$ の希釈によって分周現象が引き起こされている。

## ４－５ 化学反応波の分散関係

図 4-13 から分かる様に、化学反応波の分周に続いて、化学反応波の速度が変化していることが分かる。この化学反応波の速度の変化は、化学反応波の持つ分散関係に基づいて説明することができる。図 4-14 に今回用いた膜上触媒パターン系を伝播する化学反応波の分散関係を示す。化学反応波の周波数が大きい場合、化学反応波の振幅が小さくなり速度も遅くなる。図 4-14 上にギャップ(A)、(D)、(F)、(H)の下側で観察された化学反応波の速度をプロットした。これらの化学反応波の速度が分散関係曲線と良く一致していることがわかる。それゆえ、化学反応波の速度の変化は化学反応波の分散関係に基づいて説明することができる。この化学反応波の速度の変化によって、ギャップ(D)、(F)、(H)の下側で観察された化学反応波の波長は、図 4-6 に示されている様に元の波長の 2 倍、３倍、４倍より大きくなる。

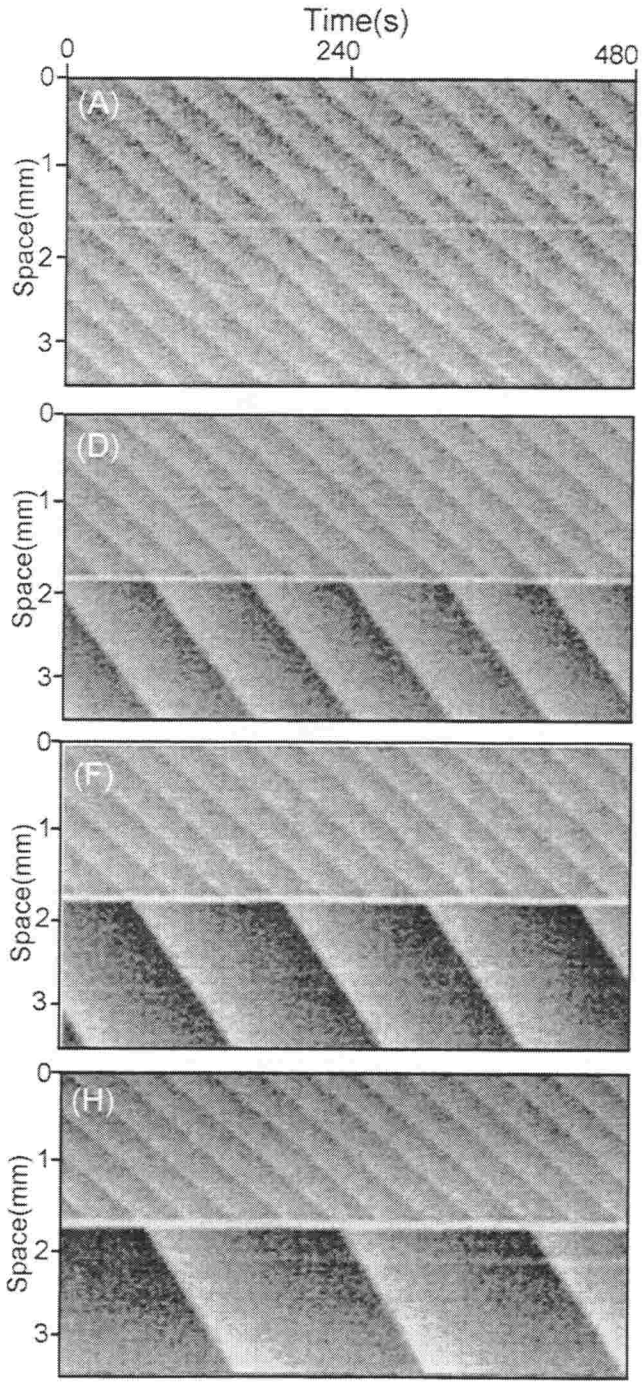


図 4-13　ギャップ(A)、(D)、(F) (H)での時空間ダイヤグラム

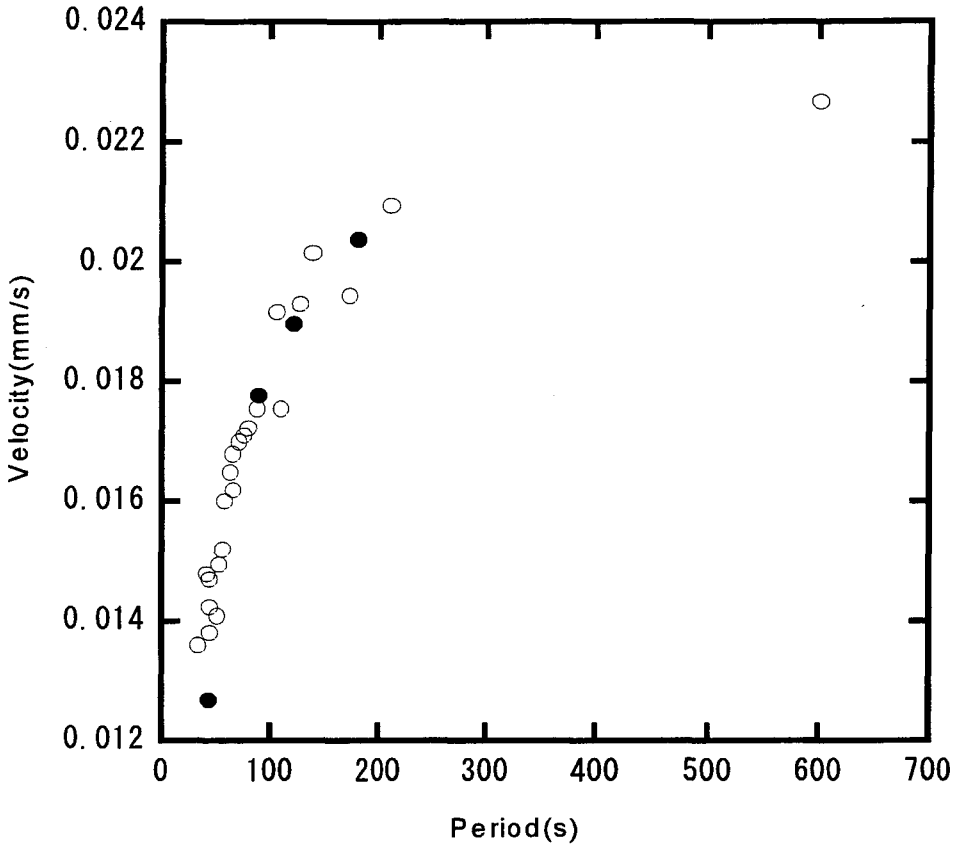


図 4-14　膜上を伝播する化学反応波の分散関係
（○）；化学反応波の分散関係、
（●）；ギャップ(A)、(D)、(F)、(H)の下側での波の速度

## 4－6 まとめ

本章では、50～150μm のギャップを隔てた BZ 反応場間での化学反応波の伝播特性を調べた。今回の実験で明らかになった結果をまとめると以下の通りである。

（1）化学反応波は反応場間を物質拡散により伝播している。化学反応波が伝播できなくなる臨界距離 $g_c$ は 150μm 程度である。

（2）周期的な化学反応波列は反応場間を伝播する際に分周される。化学反応波列の周波数は、ギャップ幅または入力周波数の増大に伴い、入力周波数の 1、1/2、1/3、1/4 と減少した。この分周特性は興奮性媒質の持つ相対不応期特性と拡散に伴う刺激の減衰とを考慮すれば説明できる。

（3）分周現象に引き続いて起こる波長の変化は、化学反応波の持つ分散関係から説明でき

る。

触媒の欠如したギャップを化学反応波が伝播する現象は、1973 年に BZ 反応触媒を固定したコロジオン膜の裂け目(60μm)で DeSimone らにより報告されている[1]。彼らは化学反応波の伝播が裂け目を介した物質拡散によって起こる事を提案している。その後様々な BZ 媒質の欠陥において同様の現象が報告されてきたが、ギャップでの化学反応波の伝播が物質拡散による伝播である事を示す研究は今日までなかった。今回の研究では、マイクロメートルオーダーで制御されたギャップを用いることで化学反応波がギャップを伝播する際に要する時間のギャップ幅依存性を測定する事が可能となった。その結果化学反応波がギャップを拡散により伝播している事が確認された。

触媒の欠如したギャップにおいて化学反応波の周波数や波長が変化する現象は、1991 年に BZ 触媒を固定したシリカゲルの裂け目で Linde らにより発見されている[2]。しかし、周波数や波長の変化のメカニズムは明らかでなかった。今回の研究では、ギャップにおいて化学反応波が周期的に消滅する事で化学反応波の分周が起こり、化学反応波の分散関係に基づいて分周された化学反応波の波長の変化が起こっている事が明らかになった。また、分周特性のギャップ幅あるいは化学反応波の周期に対する依存性も今回初めて明らかにされた結果である。これらの結果は、これらの分周現象が BZ 反応媒質の持つ相対不応期特性に基づいて起こっている事を示唆している。

触媒の欠如したギャップでの化学反応波の伝播現象は、空間的に不均一な媒質での化学反応波のパターン形成を理解する上での基礎となるだけでなく、振動反応系で現れる化学反応波の伝播を制御するための方法論を示している点で興味深い。特に、化学反応波の分周現象は本来温度や溶液組成といった熱力学的パラメータのみによって決定される化学反応の進行が、振動反応系においては媒質の空間構造によっても制御できる事を示している点で重要である。

参考文献

[1] J. A. DeSimone, D. L. Beil, L. E. Scriven, Nature, 180,946,1973.
[2] H. Linde, C. Zinkel, *Z. Phys. Chem.*, 174, 145, 1991.
[3] K. Agladze, C. Dupont, V. Krinsky, *Il Nuovo Cimento D*, **20**, 103, 1998.
[4] O. Steinbock, P. Kettunen and K. Showalter, J. Phys. Chem., **100**, 18970, 1996.
[5] K. Agladze, R. R. Aliev, T. Yamaguchi and K. Yoshikawa, J. Phys. Chem., **100**, 13895, 1996.
[6] T. Kusumi, T. Yamaguchi, R. R. Aliev, T. Amemiya, T. Ohmori, H. Hashimoto, K. Yoshikawa, Chem. Phys. Lett., **355**, 271, 1997.
[7] Á. Tóth, V. Gáspár and K. Showalter, J. Phys. Chem., **98**, 522, 1994.
[8] O. Steinbock, P. Kettunen and K. Showalter, Science, **269**, 1857, 1995.
N. Nishiyama and K. Eto, J. Chem. Phys., **100**, 6977, 1994.
[9] N. Nishiyama, Physica D, **80**, 181, 1995.
[10] N. Nishiyama and T. Matsuyama, J. Chem. Phys. 106, 3427, 1997.
[11] K. Miyakawa, T. Okabe, M. Mizoguchi and F. Sakamoto, J. Chem. Phys, 103, 9621, 1995.
[12] K. Miyakawa, T. Okabe, F. Sakamoto, Phys. Rev. E, 2005, 1997.
[13] V. I. Krinsky, *Biofizika*, 11, 676, 1996.
[14] A. Volford, Z. Noszticzius, V. Krinsky, C. Dupont, A. Lázár and H. D. Försterling, J. Phys. Chem. A , 102, 8355, 1998.
[15] M. Dolnik, J. Finkenová, I. Schreiber and M. Marek, J. Phys. Chem., 93, 2764, 1989.
[16] J. Finkeová, M. Dolnik, B. Hrudka, M. Marek, J. Phys. Chem., 94, 4110, 1990.
[17] C. Oosawa, Y. Fukuta, K. Natsume, K. Kometani, J. Phys. Chem., 100, 1043, 1996.

# 第 5 章 興奮性の異なる反応場間での化学反応波の一方向伝播

## 5－1 緒言

前章では、近接する反応場間での化学反応波の伝播挙動を明らかにしたが、二つの反応場はともに同じ形状を持っており境界条件は対称であった。しかし、現実の系では触媒の空間分布が非対称な場合が多い。最近、Agladze らは二つの BZ 反応場が曲率の異なる端部を対向させている場合に、化学反応波が曲率の小さい端部から曲率の大きい端部にのみ伝播する場合がある事を報告している[1-3]。このような化学反応波の一方向伝播は化学反応波の伝播を制御する方法として興味深い。

本章では、触媒の固定されている深さの異なる反応場間での化学反応波の伝播特性を調べ、化学反応波が一方向伝播する事を確認した。これらの実験結果と RZ モデルを用いたシミュレーション結果に基づいて、今回見つかった化学反応波の一方向伝播のメカニズムを考察した。

## 5－2 実験方法

### 5－2－1 非対称ギャップの調製と評価

3 章で紹介したフォトリソグラフィーを用いた微細な BZ 反応場の作製方法を応用して、2 種類の触媒パターンを陽イオン交換膜上に作製した。1 つは図 5-1 に示す、対称なギャップを持つ触媒パターン。もう 1 つは図 5-2 に示す、非対称ギャップを持つ触媒パターンである。

前者は図 5-1(a)に示すように 2 本の水平触媒ライン間を結ぶ 16 本の垂直触媒ラインからなっている。それぞれの垂直触媒ラインはその中央付近に対称ギャップを有している。対称ギャップのギャップ幅は左から右に向かって増大している。この触媒パターンはフォトリソグラフィー工程を 1 回実行するだけで作製することができる。フェロインを固定する際に用いたフェロイン水溶液の組成は、[ferroin] = 2.5mM、[ethanol] = 16M である。図 5-1(b)は垂直触媒ライン(9)上の対称ギャップの拡大写真である。黒く見える領域がフェロインの固定されている領域である。図 5-1(c)は垂直触媒ライン(9)に沿っての膜の断面写真である。膜はカミソリを用いてカットされており、光学顕微鏡を用いて断面を観察した。膜は水を吸って膨潤しており厚さは 200 $\mu$m 程度である。フェロインの固定されている領域の厚さは 30 $\mu$m 程度である。図 5-1(d)は対称ギャップ(9)の周りでのフェロイン面密度の空間分布を現している。フェロイン面密度の求めかたは 4 章と同様である。対称ギャップの両端でのフェロイン量はほぼ同じである(0.5mmol/m$^2$)。フェロインの固定されている領域内でのフ

ェロインの体積モル濃度は 17mM 程度である。触媒パターンの端ではフェロインの滲みがある事が分かる。これはエタノールによるフォトレジストの除去工程が主な原因であると考えられる。本章ではギャップ幅を、フェロイン密度が垂直触媒ライン上での平均フェロイン密度の半分になる二点の間の距離として定義する。個々の垂直触媒ライン上でのギャップ幅の値を図 5-3 に示す。ここで、垂直触媒ライン(1)上での対称ギャップのギャップ幅が 0 なのは、フェロインの滲みが原因である。

図 5-2(a)に示すように、非対称ギャップを有するパターンは、個々の非対称ギャップがギャップの直ぐ上側にフェロインが比較的多量に固定された領域（触媒領域 *L*）を持つ点で、対称ギャップの触媒パターンとは異なる。ギャップ下側の領域はフェロインが比較的少量固定された領域(触媒領域 *S*)に対応する。この非対称ギャップを有する触媒パターンはフォトリソグラフィー過程を 2 回繰り返すことで作製した。始めに触媒領域 *L* に対応する 16 個の正方形からなる触媒パターンを作製する。この時使うフェロイン水溶液の組成は、[ferroin] = 12.5mM、[ethanol] = 16M である。次に対称ギャップを有するパターンと同じパターンを適切な位置に作製する。この時使うフェロイン水溶液の組成は、対称ギャップを作製する時に用いたフェロイン水溶液と同じである。図 5-2(b)は非対称ギャップ(9)の拡大写真である。図 5-2(c)は垂直触媒ライン(9)に沿っての膜の断面図である。触媒領域 *L* の深さは約 65 μm であり、触媒領域 *S* の深さは約 30 μm である。図 5-2(d)は非対称ギャップ周辺でのフェロイン面密度の空間分布である。触媒領域 *L*、触媒領域 S でのフェロインの体積モル濃度はそれぞれ 18、17mM である。非対称ギャップのギャップ幅は、フェロイン密度が触媒領域 *S* での平均フェロイン密度の半分になる二点の間の距離として定義する。個々の非対称ギャップのギャップ幅を図 5-3 に示す。非対称ギャップ(1)、(2)でギャップ幅が 0 であるのは、触媒パターンの端でのフェロインの滲みが原因である。

上記の様に、触媒領域 *L* と触媒領域 *S* でのフェロインの体積モル濃度はほとんど同じであるから、触媒領域 *L* と触媒領域 *S* との違いは触媒領域の厚さだけであると言える。結果的に、対称ギャップは二つの薄い触媒領域 *S* からできており、非対称ギャップは厚い触媒領域 *L* と薄い触媒領域 *S* とからできている。

### ５－２－２ 実験系の構成

実験系の構成は図 3-4 と同様である。4 章ですでに説明した膜の前処理を施した後、触媒パターンを作製した膜は触媒を含んでいない BZ 溶液([$H_2BrO_4$] = 0.5～1.0M、[$NaBrO_3$] = 0.4M、[$CH_2(COOH)_2$] = 0.4M、[NaBr] = 0.08M)に浸漬された。

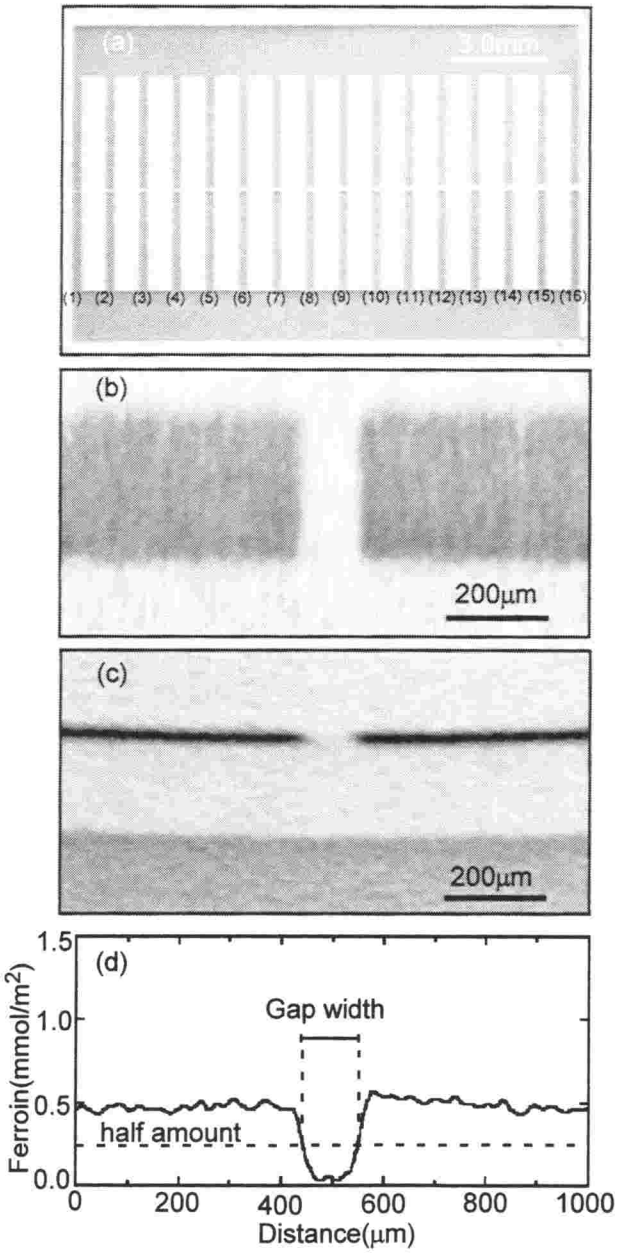


図 5-1　対称なギャップを持つ触媒パターン
(a) 触媒パターンの全体写真、(b)ギャップ(no.9)の拡大写真、
(c)ギャップ(no.9)の断面図、(d)ギャップ(no.9)のフェロイン分布

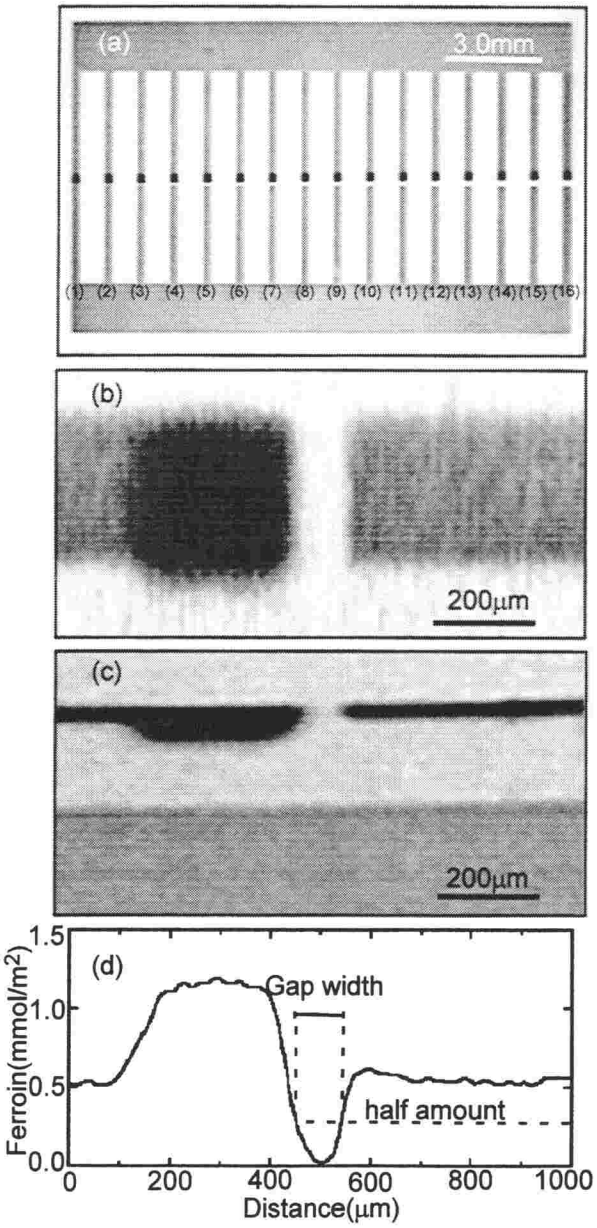


図 5-2　非対称ギャップを持つ触媒パターン
(a) 触媒パターンの全体写真、(b)ギャップ(no.9)の拡大図
(c)ギャップ(no.9)の断面図、(d)ギャップ(no.9)のフェロイン分布

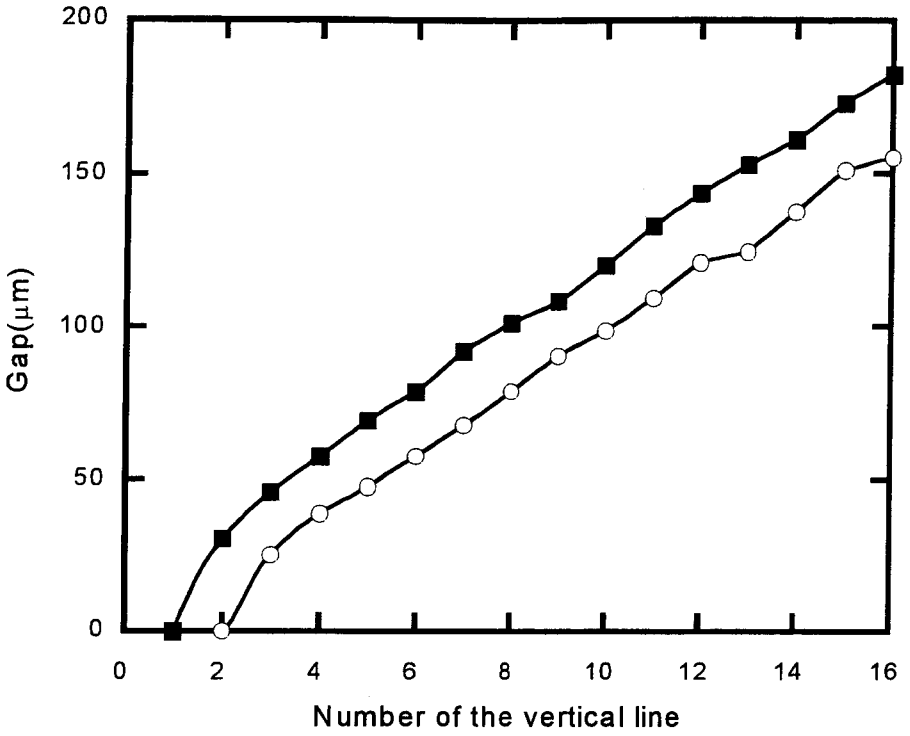


図 5-3 対称ギャップと非対称ギャップのギャップ幅
（■）；対称ギャップ、（○）；非対称ギャップ

## ５－３　化学反応波の一方向伝播

### ５－３－１ 化学反応波の一方向伝播特性

図 5-4 は対称ギャップで化学反応波が触媒領域 $S$ から、もう一方の触媒領域 $S$ へ伝播する場合（$S \rightarrow S$ 伝播）の写真である。図 5-4(a)では、各ギャップの上側の垂直触媒ライン上には上から下に向かって伝播する化学反応波がある。その後、図 5-4(b)に示す様に化学反応波はギャップ(1)-(3)のみを通過していることが分かる。図 5-5 に対称ギャップを化学反応波が $S \rightarrow S$ 伝播する場合の伝播確率のギャップ幅依存性をまとめた。化学反応波が $S \rightarrow S$ 伝播することができる臨界ギャップ幅 $g_c(S \rightarrow S)$ は 50 μm 程度であることがわかる。当然、この対称ギャップでは化学反応波が一方向伝播することはなかった。

図 5-6 は非対称ギャップで化学反応波が $L \rightarrow S$ 伝播する場合の写真である。図 5-6(a)では、各ギャップの上側の垂直触媒ライン上には上から下に向かって伝播する化学反応波がある。その後、図 5-6(b)に示す様に化学反応波はギャップ(1)-(6)のみを通過していることが分かる。化学反応波が $L \rightarrow S$ 伝播することができる臨界ギャップ幅 $g_c(L \rightarrow S)$は 60 μm 程度であることがわかる。

一方で、図 5-7 は非対称ギャップで化学反応波が $S \rightarrow L$ 伝播する場合の写真である。図 5-7(a)では、各ギャップの上側の垂直触媒ライン上には上から下に向かって伝播する化学反応波がある。その後、図 5-7(b)に示す様に化学反応波はギャップ(1)-(12)のみを通過していることが分かる。化学反応波が $L \rightarrow S$ 伝播することができる臨界ギャップ幅 $g_c(S \rightarrow L)$は 120 μm 程度であることがわかる。

図 5-8 に非対称ギャップを化学反応波が $L \rightarrow S$ 伝播あるいは $S \rightarrow L$ 伝播する場合の伝播確率のギャップ幅依存性をまとめた。ギャップ幅が 60 μm から 120 μm の間の場合、化学反応波ば非対称ギャップを $S \rightarrow L$ 方向に渡ることができるが、反対方向に渡ることができない。つまり、これらのギャップ幅を持つ非対称ギャップは一種の化学ダイオードとして働き、$S \rightarrow L$ 方向が順方向に対応している。

図 5-9 は臨界ギャップ幅 $g_c(L \rightarrow S)$、$g_c(S \rightarrow L)$の硫酸濃度依存性を示している。硫酸濃度が増大するにつれて、これらの臨界ギャップ幅の値はお互いにほぼ同じ割合で増大している。その結果として非対称ギャップの順方向は広い酸濃度に対して常に一定である。

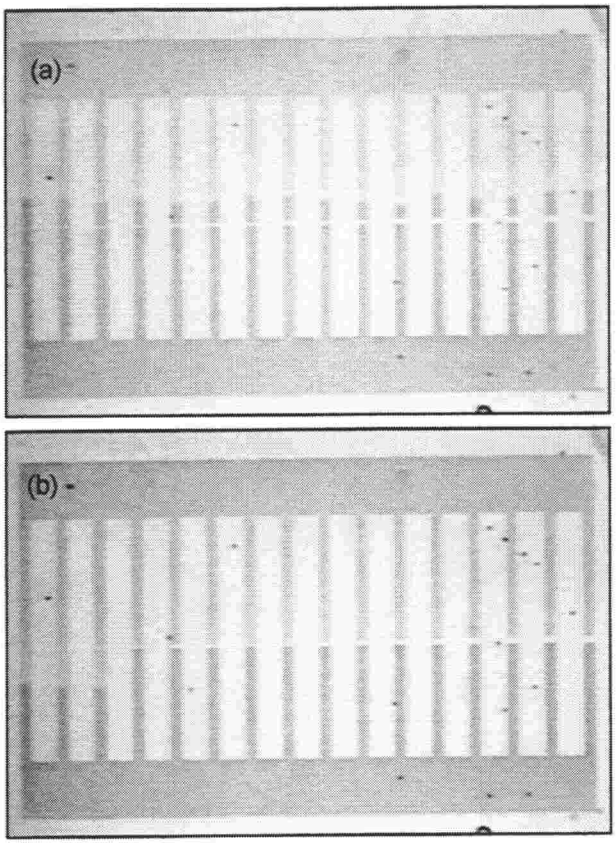


図 5-4　対称ギャップを伝播する化学反応波の連続写真（時間間隔 120s）
$H_2SO_4$ = 0.50M、$NaBrO_3$ = 0.4M、
$CH_2(COOH)_2$ = 0.4M、[NaBr] = 0.08M

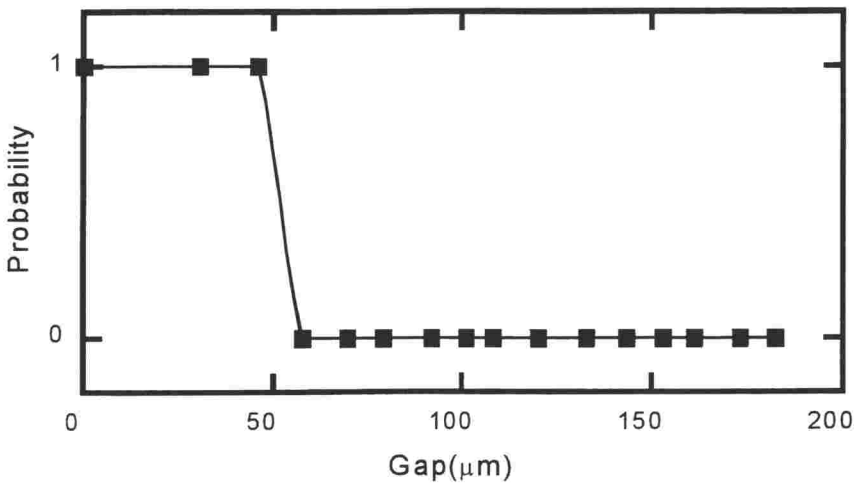


図 5-5　対称ギャップでの化学反応波の伝播確率のギャップ幅依存性

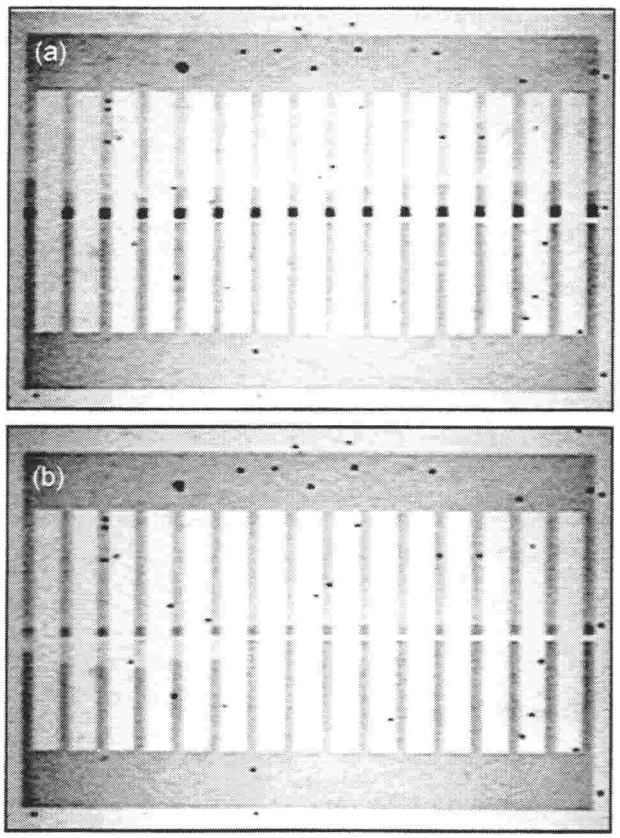


図 5-6 非対称ギャップを $L \rightarrow S$ 伝播する化学反応波の連続写真（時間間隔 120s）
$H_2SO_4$ = 0.50M、$NaBrO_3$ = 0.4M、
$CH_2(COOH)_2$ = 0.4M、[NaBr] = 0.08M

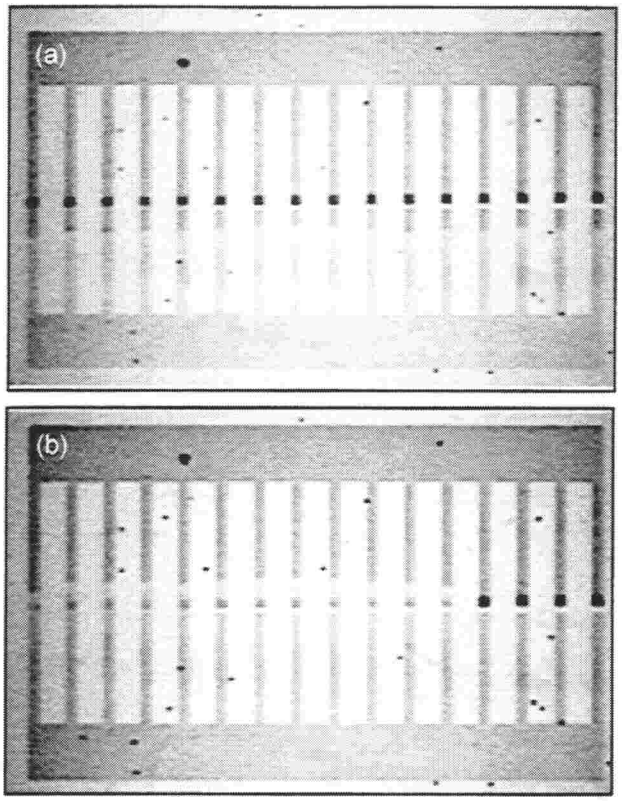


図 5-7 非対称ギャップを $S \rightarrow L$ 伝播する化学反応波の連続写真（時間間隔 120s）
$H_2SO_4$ = 0.50M、$NaBrO_3$ = 0.4M、
$CH_2(COOH)_2$ = 0.4M、[NaBr] = 0.08M

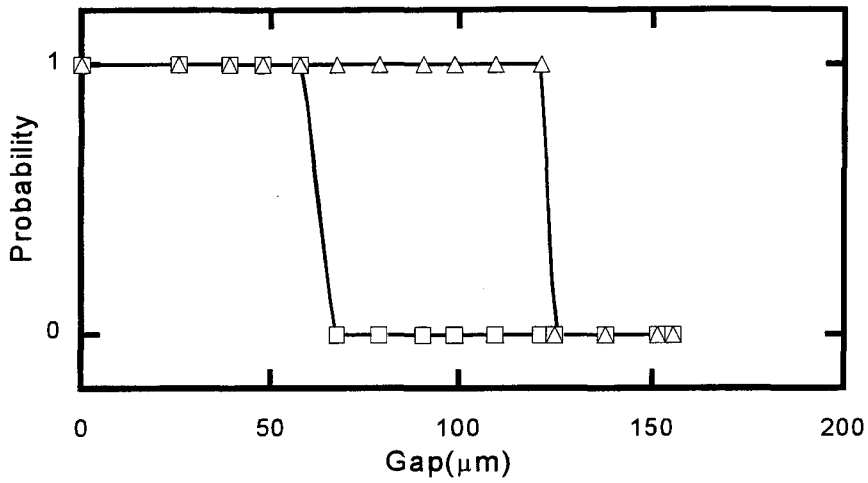


図 5-8　非対称ギャップでの化学反応波の伝播確率のギャップ幅依存性
（□）；$L \rightarrow S$伝播、（△）；$S \rightarrow L$伝播

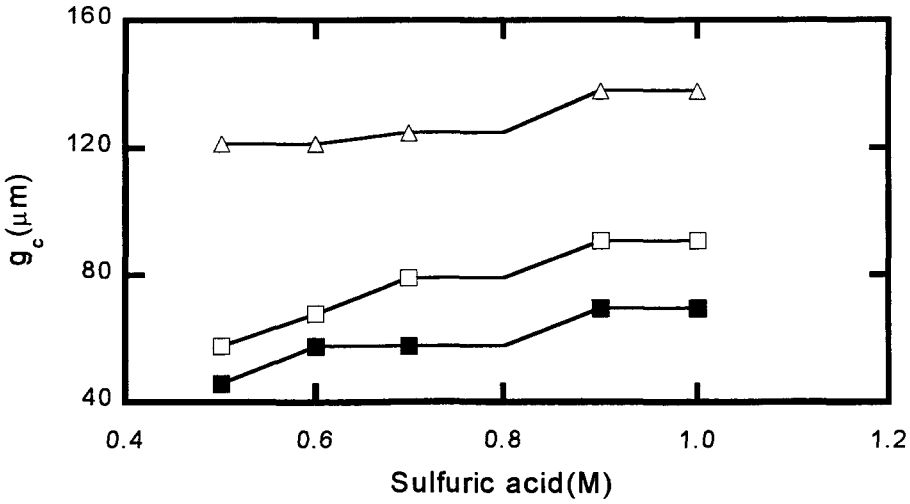


図 5-9　$g_c$の硫酸濃度依存性
（■）；$g_c$ ($S \rightarrow S$)、（□）；$g_c$ ($L \rightarrow S$) （△）；　$g_c$ ($S \rightarrow L$)

### 5－3－2 化学反応波の一方向伝播と興奮性

触媒の欠如したギャップを化学反応波が伝播する現象は以前から報告されいる。ギャップでの化学反応波の伝播はBZ反応での活性化物質である$HBrO_2$がギャップを介して伝播することを考慮して説明されてきた。今回、見積もることのできた臨界伝播長 $g_c$は、ギャップを介して化学反応波を送信する側のBZ媒質から放出される$HBrO_2$の量と化学反応波を受信する側のBZ媒質の興奮性とに依存していると考えられる。ここで今回発見された化学反応波の一方向伝播の機構を実験より求めた$g_c(S\rightarrow S)$、$g_c(L\rightarrow S)$、$g_c(S\rightarrow L)$の値に基づいて議論する。

$L\rightarrow S$伝播と$S\rightarrow S$伝播を比較すると、$g_c(L\rightarrow S)$は$g_c(S\rightarrow S)$より10μmだけ大きい。対称ギャップと非対称ギャップとでの受信側BZ媒質はほとんど同じであるから、$g_c(L\rightarrow S)$と$g_c(S\rightarrow S)$の違いは、これらのギャップでの送信側BZ媒質の厚さの違いが原因である。厚い触媒領域 $L$ は薄い触媒領域より多くの活性化物質を放出する傾向があるので、この実験結果は送信側から放出される活性化物質の量の違いから説明できる。

一方で、$S\rightarrow L$伝播と$S\rightarrow S$伝播を比較すると、$g_c(S\rightarrow L)$は$g_c(S\rightarrow S)$より70μmだけ大きい。対称ギャップと非対称ギャップとでの送信側BZ媒質はほとんど同じであるから、$g_c(S\rightarrow L)$と$g_c(S\rightarrow S)$の違いは、これらのギャップでの受信側BZ媒質の厚さの違いが原因である。この実験結果は厚い触媒領域 $L$ が薄い触媒領域 $S$ より大きな興奮性を持つ傾向にあることを示している。

Aliev らは、この興奮性の厚さ依存性と関係のある現象をすでに報告している。彼らは、厚さが徐々に薄くなっている触媒固定シリカゲル層からなるBZ媒質を用いて、化学反応波がゲル層を伝播できなくなる臨界的な厚さが存在することを示した[4]。彼らの系では臨界的な層の厚さは20℃で130μm程度であった。さらにYoshikawaらは微小な触媒の固定されたイオン交換ビーズ内での BZ 反応の振動数がビーズのサイズとともに減少することを報告している[5]。この振動周波数のビーズサイズ依存性は23℃の時に100～400μmの大きさのビーズで観察された。どちらの現象も触媒担体からの活性化物質の放散を仮定することで説明されており、サブミリメーターサイズのBZ媒質に特徴的な現象であると考えられている。

ここで興奮性の厚さ依存性を説明するために、今回実験に用いた厚さ35～65μmの触媒領域にも同様の活性化物質の放散を仮定する。受信側のBZ媒質での興奮は、送信側のBZ媒質から拡散してきた活性因子によって、受信側BZ媒質での活性化物質の濃度が局所的な物質収支によって決まるある閾値を超えた時のみに起こる。触媒領域の厚さが減少すると膜表面からの活性化物質の放散の影響が強調されるので、受信側BZ媒質の厚さの減少は、そこでの興奮性を減少させることになる。

Agladzeらにより提案された化学ダイオードはBZ媒質の非対称な形状がギャップを介しての活性化物質の拡散に及ぼす影響を利用していた。一方で、今回の系で観察された化学反

応波の一方向伝播は触媒領域の厚さの違いから生じた BZ 媒質の興奮性の非対称性が原因である。つまり、今回観察された一方向伝播は Agladze により報告された化学ダイオードでの化学反応波の一方向伝播のメカニズムとは異なる原理に基づいている。

## 5－4考察

### 5－4－1 物質収支と興奮性

次に、Rovinsky-Zhabotinsky (RZ)モデルに基づいて興奮性の触媒領域の厚さに対する依存性を考察する[6-8]。触媒領域での活性化物質の局所的な物質収支は、局所的な化学反応と局所的な拡散による活性化物質の放散とによって決まる。第 2 章で説明したように、RZ モデルでは 2 変数系での局所的な化学反応は以下の無次元速度式で与えられる。

$$\frac{dx}{d\tau}=\frac{1}{\varepsilon}\left[x(1-x)-\left(2q\alpha\frac{z}{(1-z)}+\beta\right)\frac{x-\mu}{x+\mu}\right]\equiv F(x,z) \tag{5-1}$$

$$\frac{dz}{d\tau}=x-\alpha\frac{z}{1-z}\equiv G(x,z) \tag{5-2}$$

ここで変数 x と z とはそれぞれ、活性化物質である $HBrO_2$ と抑制物質前駆体であるフェリインとの無次元化濃度である。厚さ $d$ を持つ触媒固定領域で単位面積、単位時間当たりの物質収支を、膜表面からの活性化物質の放散を仮定しつつ考察する。ここでフェロイン分子は膜に固定されているので、膜からのフェロイン、フェリインの放散は無視できる。体積 $Sd$ 当たり、膜表面から放散する活性化物質の量は $\eta Sx$ に比例すると期待されるので、放散による活性化物質濃度の減少速度は $\eta x/d$ に比例することになる。ここで $\eta$ は膜を介しての活性化物質の物質移動係数である。結果的に活性化物質濃度とフェリイン濃度との変化速度は次の式で与えられる。

$$\frac{dx}{d\tau}=F(x,z)-\frac{\eta}{d}x\equiv F'(x,z) \tag{5-2a}$$

$$\frac{dz}{d\tau}=G(x,z) \tag{5-2b}$$

ここで式(5-2a)の右辺第 2 項は活性化物質の放散を表している。

図 5-10 は式(5-2)に関する相平面であり、$x$-ヌルクラインの $d$ 依存性を表している($\alpha$ = $4.25\times10^{-3}/(h_0^2)$, $\beta=1.36\times10^{-3}/h_0$, $\varepsilon=0.4525$, $\mu=5.1\times10^{-4}$, $\Delta\tau=5.0\times10^{-3}$, $q=0.5$, $\eta=30\,\mu$m)。$z$-ヌルクラインと各 x-ヌルクラインとの交点はそれぞれの $d$ の値に対する定常状態点を表している。化学反応波が到着する前の時点では、受信側 BZ 媒質で系はそれぞれの $d$ の値に対応した定常状態点にあり、送信側 BZ 媒質に化学反応波が到着したときに放出される活性化物質がギャップを越えて到着するのを待っている。送信側 BZ 媒質から放出された活

性化物質が受信側BZ媒質に到着すると、受信側BZ媒質で系は$x$の増大する方向にシフトする。この時もし系が$x$-ヌルクラインの不安定な枝（$x$-ヌルクラインの真ん中にある傾きが正の領域）の右側までシフトすると、受信側BZ媒質で新たな興奮が起こり、化学反応波がギャップを越えて伝播することとなる（第2章参照）。従って、$x$軸方向で測った定常状態点と x-ヌルクラインの不安定な枝との距離は触媒領域での興奮性の良い尺度となる。この距離が大きいほど興奮性は小さくなる。結果的に図5-10から分かる様に、厚い触媒領域は薄い触媒領域より大きな興奮性を持つことになる。

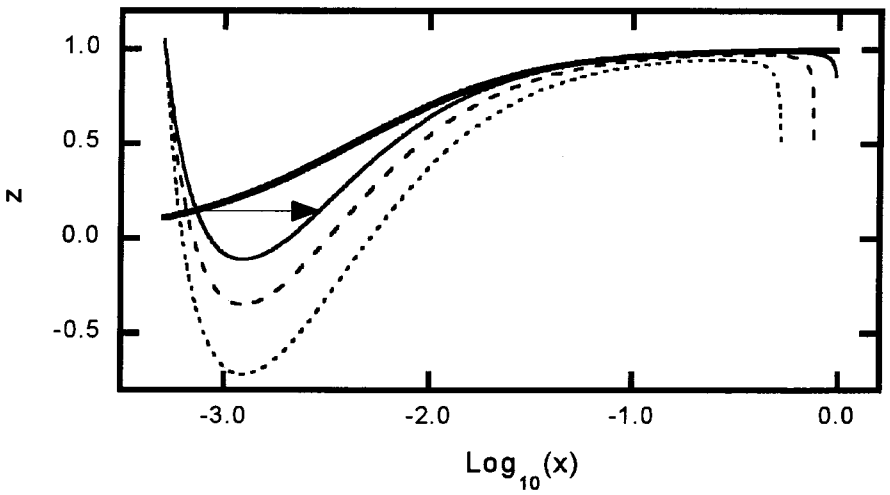


図5-10　$x$-ヌルクラインの$d$依存性
(太線)；$z$-ヌルクライン
(細線)；$x$-ヌルクライン($\eta = 0$)
(破線)；$x$-ヌルクライン($d = 60\,\mu$m)
(点線)；$x$-ヌルクライン($d = 30\,\mu$m)

5－4－2 RZ モデルでの化学反応波の一方向伝播

最後に、厚の異なる触媒領域の間のギャップを伝播する化学反応波の一次元シミュレーションを示す。触媒領域での反応拡散方程式を以下に示す。

$$\frac{\partial x}{\partial \tau} = F'(x,z) + \Delta_\rho x \tag{5-3a}$$

$$\frac{\partial z}{\partial \tau} = G(x,z) \tag{5-3b}$$

ここで$\Delta_\rho$は座標$\rho$に対するラプラス演算子であり、$\rho$は無次元化された空間座標である。$\rho$は次式で与えられる。

$$\rho = r\left[\frac{k_1{}^2 A^2 h_0}{k_4 C D_x}\right]^{1/2} \tag{5-4}$$

ここで $r$は空間座標である。今回我々は活性化物質の拡散係数を $D_x = 2\times10^{-7}$ $cm^2s^{-1}$ と仮定した。この値は BZ 水溶液中での値の 1/100 程度の値である。これはナフィオン膜中での化学反応波の速度は BZ 水溶液中でのそれの 10%程度であると予想されるからである[9-10]。

ギャップでの反応拡散方程式として次式を用いた。

$$\frac{\partial x}{\partial \tau} = -\frac{1}{\varepsilon}x^2 + \Delta_\rho x \tag{5-5}$$

ここで右辺第一項は $HBrO_2$ の不均化反応を表している[11]。

計算は 180 グリッドの一次元ライン上でオイラー法を用いて実行された。一次元ラインの中央付近の領域 0～40 グリッド分をギャップとし、その他の領域を領域 $L(d = 60\,\mu m)$あるいは領域 $S(d = 30\,\mu m)$とした。速度定数は Aliev らに従い 20℃での値を用いた($\alpha = 4.25\times10^{-3}/(h_0{}^2)$, $\beta = 1.36\times10^{-3}/h_0$, $\varepsilon = 0.4525$, $\mu = 5.1\times10^{-4}$, $\Delta\tau = 5.0\times10^{-3}$, $q = 0.5$, $\rho = 0.336\times h_0{}^{0.5}$)。

図 5-11、5-12 に示す通り、式(5-3)-式(5-5)に基づいて計算された化学反応波は領域 $L$ 内での振幅の方が領域 $S$ 内での振幅より大きいにも関わらず、ギャップ幅が適切な範囲内にある場合、非対称ギャップを $S\rightarrow L$ 方向からのみ伝播することができる。従って今回用いたモデルは非対称な興奮性から生じる化学反応波の一方向伝播を良く再現している。図 5-13 は $g_c(S\rightarrow S)$ 、$g_c(L\rightarrow S)$、 $g_c(S\rightarrow L)$の酸性度関数 $h_0$に対する依存性を示している。これは図 5-9 に示した実験結果と定性的に一致している。

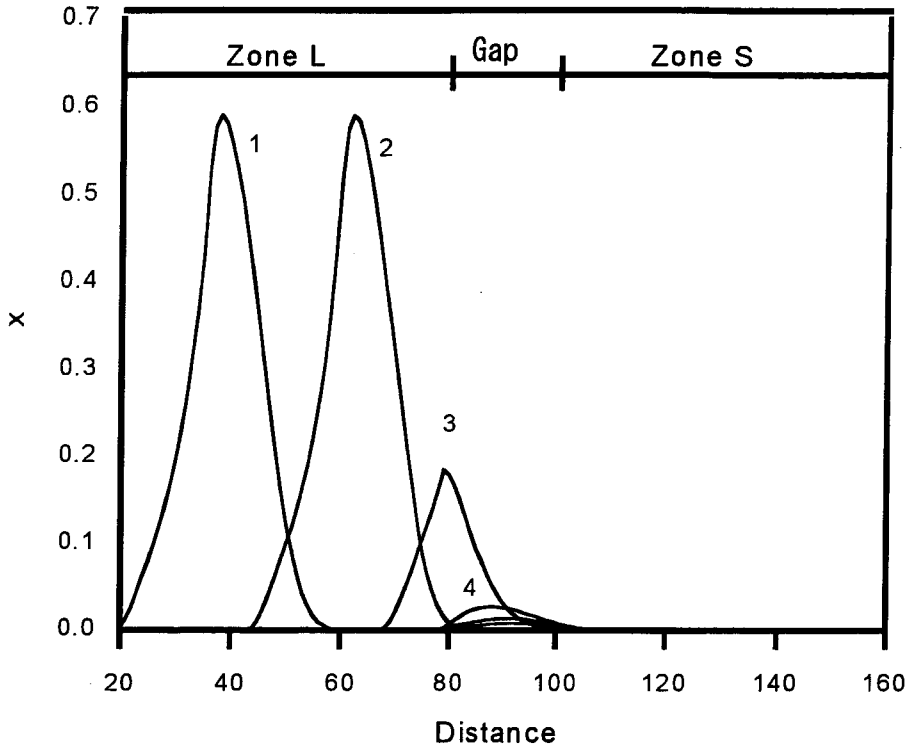


図 5-11　$L \rightarrow S$ 伝播での x のプロファイル

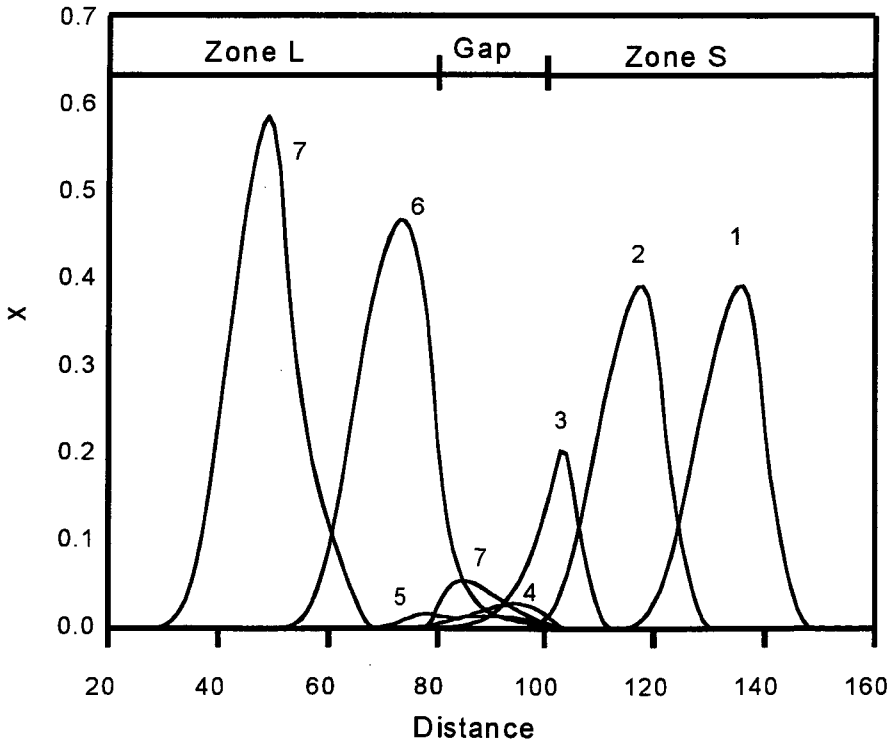


図 5-12　$S \rightarrow L$ 伝播での x のプロファイル

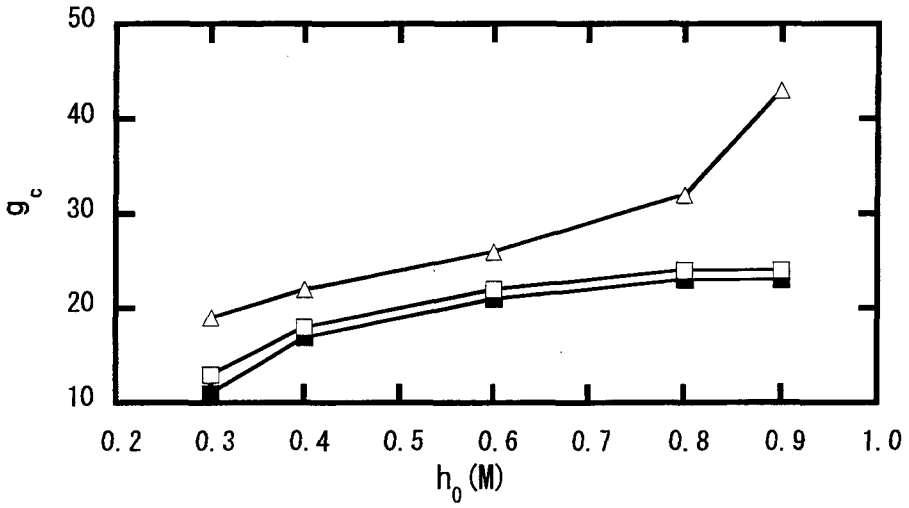


図 5-13　$g_c$の $h_0$依存性
(■)；$g_c$ ($S$→$S$)、(□)；$g_c$ ($L$→$S$) (△)；　$g_c$ ($S$→$L$)

## 5－5 まとめ

本章では、50～200 μm の距離を隔てた、厚さの異なる BZ 反応場間での化学反応波の伝播特性を調べた。今回の実験で明らかになった結果は以下の通りである。

（1）対向する二つの BZ 反応場の厚さが異なると化学反応波の伝播特性が非対称となる：$g_c(S\rightarrow S) < g_c(L\rightarrow S) < g_c(S\rightarrow L)$。 結果的にギャップ幅が $g_c(L\rightarrow S)$ より大きく $g_c(S\rightarrow L)$より小さい場合には化学反応波の一方向伝播が起こる。

（2）上記の伝播特性は、厚さの厚い BZ 媒質の方が厚さの薄い BZ 媒質より興奮性が大きいと言うことを仮定すれば説明できる。

（3）興奮性の厚さ依存性は触媒領域からの活性化物質の放散を考慮すれば説明できる。

（4）活性化物質の放散の効果を RZ モデルに導入すると興奮性の厚さ依存性が説明でき、このモデルを用いてシミュレーションを行うと実験と定性的に一致する化学反応波の非対称な伝播特性が説明できる。

Agladze らにより提案された化学ダイオードは、化学反応波を送信する側の媒質から受信する側の媒質に届く化学物質の量が、化学反応波の伝播方向によって異なっている事を利用していた。一方、今回の系では化学反応波を受信する側の媒質の興奮性が伝播方向によって異なっている事を利用している。つまり、今回観察された一方向伝播は Agladze により報告された化学ダイオードでの化学反応波の一方向伝播のメカニズムとは異なる原理に基づいている。

参考文献

[1] K. Agladze, R. R. Aliev, T. Yamaguchi and K. Yoshikawa, J. Phys. Chem., **100**, 13895, 1996.

[2] T. Kusumi, T. Yamaguchi, R. R. Aliev, T. Amemiya, T. Ohmori, H. Hashimoto, K. Yoshikawa, Chem. Phys. Lett., **355**, 271, 1997.

[3] K. Agladze, C. Dupont, V. Krinsky, *Il Nuovo Cimento D*, 20, 103, 1998.

[4] Aliev, R. R.; Agladze, K. I. Physica D, **50**, 65, 1991.

[5] K. Yoshikawa, R. Aihara and K. Agladze, J. Phys. Chem., **102**, 7649, 1998.

[6] A. B. Rovinsky and A. M. Zhabotinsky, J. Phys. Chem., **88**, 6081, 1984.

[7] A. B. Rovinsky, J. Phys. Chem., **90**, 217, 1986.

[8] R. R. Aliev and A. B. Rovisnky, J. Phys. Chem., **96**, 732, 1992.

[9] D. Winston, M. Arora, V. Maselko, V. Gáspár and K. Showalter, Nature, **351**, 132, 1991.

[10] T. Amemiya, M. Nakaiwa, T. Ohmori and T. Yamaguchi, Physica D, **84**, 103, 1995.

[11] O. Steinbock, P. Kettunen and K. Showalter, Science, **269**, 1857, 1995.

# 第６章　不応期の異なる反応場間での化学反応波の分周現象

## ６－１ 緒言

興奮性媒質中を伝播する波が不応期の異なる媒質の境界で消滅する現象は、不均一な興奮性媒質中でラセン波が自発的に発生する現象の有力なメカニズムであり、興奮波のダイナミクスとして注目されている[1]。最近、平均粒径の異なる触媒担体ビーズ層の境界で化学反応波列の周波数が 1/2 に減少することが報告された[2]。これは媒質の境界で不応期の長さが変化している事が原因であると考えられている。今回の研究で、厚さの異なる反応場の境界でも類似の化学反応波の分周現象が見つかり、その分周特性が周期倍分岐列を含んでおり、これまでに BZ 系で報告されている分周現象[3-5]には見られなかった新しいタイプである事が明らかとなった。本章では分周特性の実験的研究と伴に RZ モデルを用いたシミュレーションを行い、分周のメカニズムについて考察を行った。

## ６－２ 実験方法

### ６－２－１ 境界を持つ反応場の調製と評価

図 6-1 は単位面積当たりの触媒固定量が急激に変化する境界を持つ触媒パターンの作製方法である。厚さ 180 μm の陽イオン交換膜(デュポン：ナフィオン 117)を 90℃の純水に 1 時間浸漬した後、2 枚のテフロン板の間に挟み込む。テフロン板の一方には長方形の窓が一つ空いている。窓の開いた部分の膜上に 25mM フェロイン溶液を滴下し 10 分間静置した後フェロインを膜上に固定する。その後テフロン板に挟んだまま純水を用いて膜上のフェロイン溶液を洗浄する。窓の付いたテフロン板をより大きな窓の付いたテフロン板と交換する。大きな窓の開いた部分の膜上に 25mM フェロイン水溶液を滴下して 15 秒静置し、純水を用いて洗浄する。最後にテフロン板を膜から取り外す。

フェロインの固定後、膜を図 6-2(a)にある様に短冊に切り分ける。単位面積当たりのフェロイン量が変化する境界はそれぞれの短冊の中央付近にある。境界左側の黒い領域は比較的多くの量のフェロインを持つ触媒領域（触媒領域 $L$）に相当する。境界右側の灰色領域は比較的少量のフェロインを持つ触媒領域(触媒領域 $S$)に相当する。各短冊は一方の端に矩形部分を持っている。矩形部分は第 4 章で述べた電気化学的方法で化学反応波を入力する際に使用される。化学反応波は上側の短冊では $L \rightarrow S$ 方向から、下側の短冊では $S \rightarrow L$ 方向から境界に入り込むことになる。図 6-2(b)は図 6-2(a)の上側の短冊上での境界の拡大写真である。境界はほぼ直線状であることがわかる。図 6-2(c)は光学顕微鏡で観察した境界付近での膜の断面写真である。触媒領域 $L$ と触媒領域 $S$ とでのフェロインの固定された領域の深さはそ

れぞれ 15μm と 5μm とである。図 6-2(d)は境界付近での単位面積当たりのフェロイン量の空間分布である。フェロイン量の空間分布の計測方法は第 4 章で述べた通りである。触媒領域 $L$ での単位面積当たりのフェロイン量は触媒領域 $S$ でのそれの約 3 倍である。触媒領域 $L$ の厚さも触媒領域 $S$ の厚さの約 3 倍であったので、これら二つの領域の違いは領域の厚さのみであると言って良い。図 6-2(d)から分かる様に、境界の幅（境界のぼやけ）は 20μm 以下である。

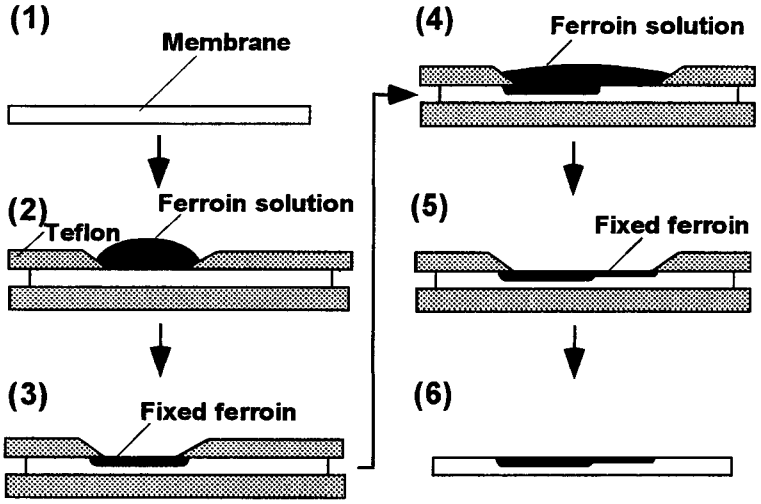


図 6-1 触媒厚さの変化する境界の作製方法

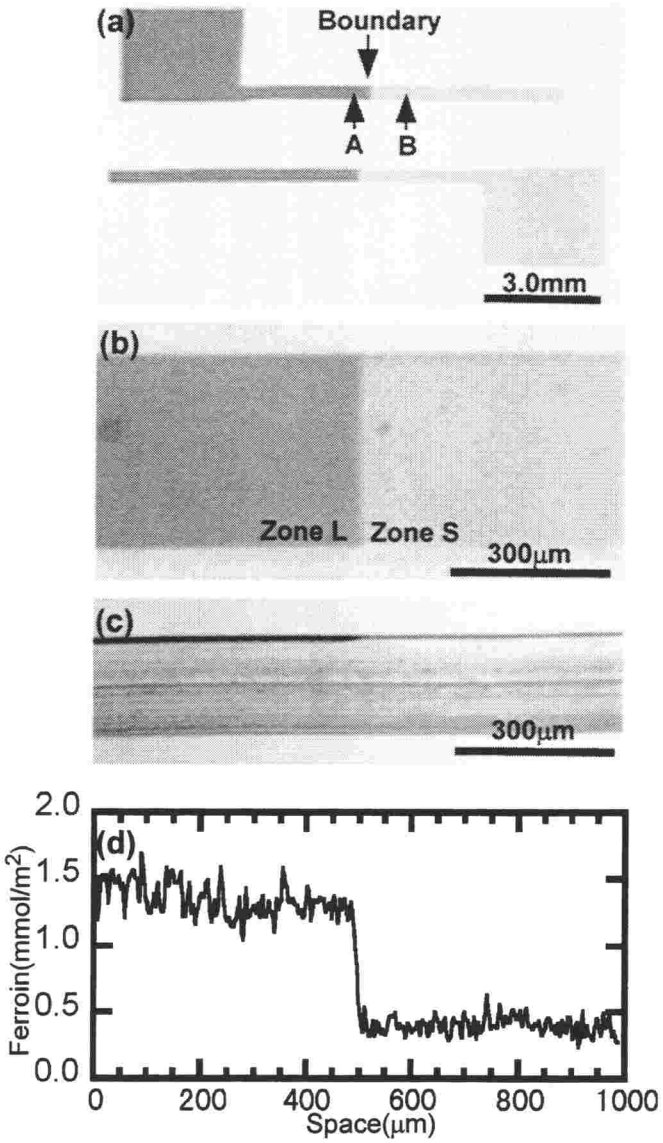


図 6-2　触媒厚さの変化する境界を持つ膜
(a) 触媒の固定された膜、(b)境界の拡大写真
(b) 境界の断面図、(d)境界のフェロイン分布

### 6－2－2 実験系の構成

図 6-3 は実験系の構成を示している。膜の短冊は触媒領域が上を向く様に、触媒の無い BZ 溶液([$H_2SO_4$] = 0.45 M、[$NaBrO_3$] = 0.4 M、[$CH_2(COOH)_2$]=0.4 M、[NaBr] = 0.08 M)に浸漬されている。溶液の深さは 10mm 程度であり、温度は恒温層からの水流により常に 25±0.5℃に保たれている。全ての実験に先立って、それぞれの膜は BZ 溶液に 1.5 時間浸漬されている。この条件下で膜上の触媒領域は興奮性の BZ 媒質として働き、化学反応波が自発的に発生することは無い。触媒パターンは赤色であり、化学反応波の波頭は薄い青色である。熱浴の上下の壁は透明なガラスでできているため、膜は底面から青色フィルター(50% transmission at 441nm)を透過したハロゲンランプの光で照らすことができる。赤色と薄い青色との間での色の変化は輝度の変化として白黒 CCD カメラ(Sony XC-77)で観測された。化学反応波の触媒パターン上への入力には第 4 章ですでに述べた電気化学的方法を用いた。電極での組成変化が境界での化学反応波の伝播に与える影響を緩和させるために、電極と境界の間には壁が存在する。化学反応波はそれぞれの膜短冊の矩形部分から入力され壁の下を抜けて境界に到達する。

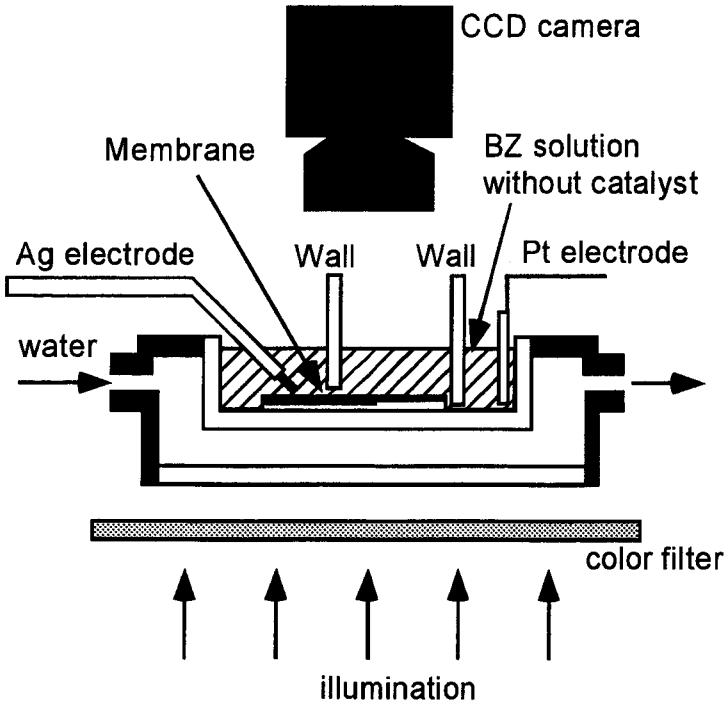


図 6-3　実験系の構成

## 6－3 化学反応波列の分周現象

### 6－3－1 不応期特性

化学反応波を入力するための電気化学的刺激の周期が減少するに連れて、銀線の先端で発生した化学反応波の 2 つに 1 つの波が銀線近くで消滅する様になる。この事は、刺激の強度は化学反応波を発生させるのに充分であるが、消滅する化学反応波直前の BZ 媒質の興奮性はその化学反応波の伝播を維持するのに充分で無いことを意味している。これは、消滅する化学反応波の直前の BZ 媒質が先行する化学反応波によって引き起こされた不応期にあり、BZ 媒質の興奮性が低下しているからである。ある触媒領域での不応期 $T_r$ は全ての化学反応波がその触媒領域を伝播できる最小周期として見積もることができる。図 6-4 に、触媒領域 $L$ と触媒領域 $S$ とでの不応期の値をそれぞれ $T_{r,L}$、$T_{r,S}$ として時間に対してプロットした。厚い触媒領域 $L$ は薄い触媒領域 $S$ より短い不応期を持つ傾向がある。これと関連した現象は Yoshikawa らにより報告されている。彼らは微少なビーズ内での BZ 振動の振動数がビーズサイズとともに現象することを見出した[6]。この現象は BZ 反応の活性化因子である $HBrO_2$ のビーズ表面からの放散を仮定することで説明されている。

$T_r$ は時間とともに減少する傾向がある。膜を新鮮な BZ 溶液に浸漬しても $T_r$ は増大しないので、$T_r$ の減少は BZ 溶液の経時変化が原因ではない。$T_r$ の減少は、BZ 溶液から膜中への $H_2SO_4$ や $NaBrO_3$ のゆっくりした流入による膜中でのこれら化学種濃度の増大によって説明することができる。実際、膜を純水に数分間浸漬した後で BZ 溶液に浸漬すると $T_r$ は増大する。

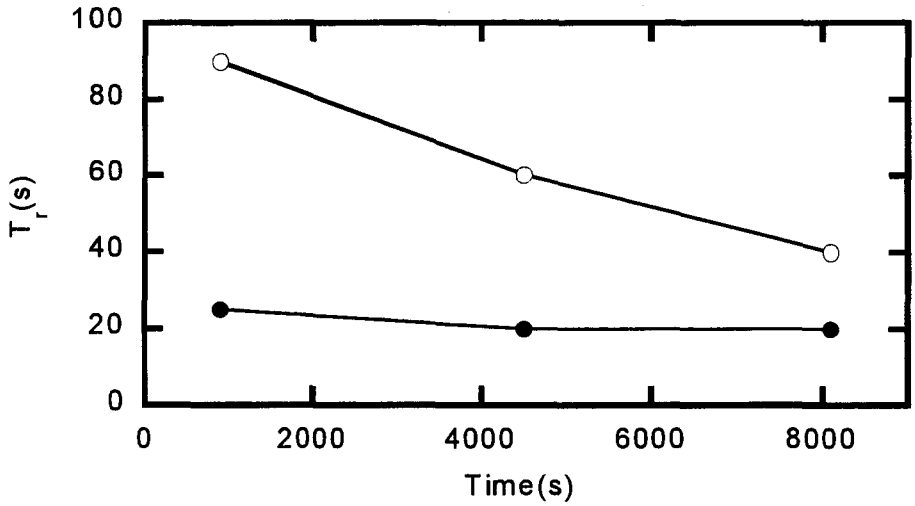


図 6-4　$T_r$ の経時変化
(●)；$T_{r,L}$、(○)；$T_{r,S}$。

### ６－３－２ 化学反応波列の分周特性

化学反応波が境界を $L \rightarrow S$ 方向に通過する場合、化学反応波列の分周が観察されたが、化学が境界を反対方向から通過する時には化学反応波列の分周は全く観察されなかった。図 6-4 に示す様に、触媒領域($L$)に対応する矩形部分に 20 秒以下の周期を持つ化学反応波を入力することは不可能であるので、40 秒以上の周期を持つ化学反応波を用いて化学反応波の分周現象の研究を行った。

図 6-5(a)は化学反応波の分周が起こっている境界の写真である。黒矢印は膜左側の矩形部分から伝播している化学反応波の位置を示している。図 6-5(b)は図 6-5(a)で境界付近に黒い点として示された点 A と点 B で、CCD カメラで観察された光強度の時間変化を表している。化学反応波の最初の入力から 600 秒以内に化学反応波の時間間隔は一定になる。600 秒後に点 A と点 B とで観察された波を比べると、点 B で観察される波の時間間隔は点 A で観察される波の時間間隔より明らかに大きい。ここでは、3 つあるいは 4 つに 1 つの波が境界を通り抜けることができるが、その他の波は点 B の手前で消滅している。時間が経過するにつれて、点 B で観察される波の時間間隔は減少し、最終的に点 A で観察される波の時間間隔と一致する。この事は、最終的には全ての化学反応波が境界を通り抜けることを意味している。この伝播パターンの変化の原因は、図 6-4 に示されている $T_r$ の減少である。

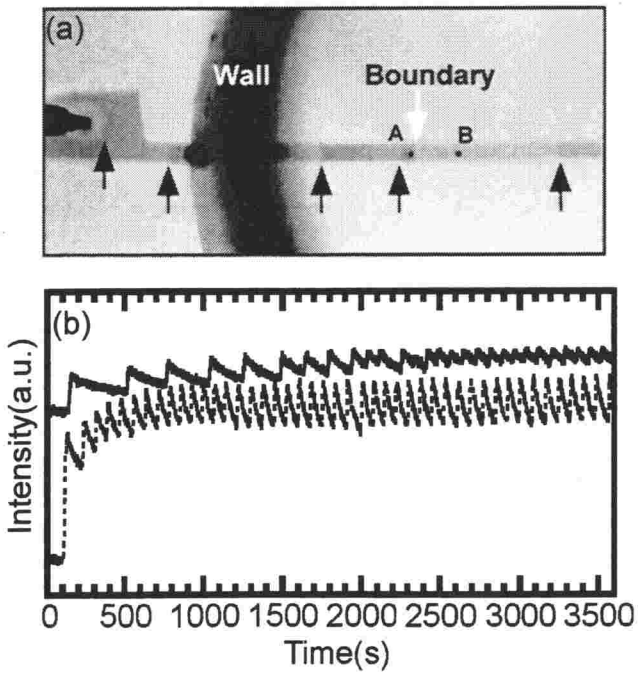


図 6-5　境界での分周現象($T_{in}$ = 80s)
(a)分周現象の写真
(b)点 A(点線)と点 B(実線)での光強度の経時変化

化学反応波の伝播パターンは分数 R=1/n によって特徴付けることができる。ここで $n$ は点 B で観察される二つの連続した波の間に点 A で観察される波の数である。伝播パターンの時間変化を表現するために、図 6-6 に二つの連続した波のうち先行する波が点 B で観察された時刻に対して、$R$ をプロットした。伝播パターンは境界に到着する化学反応波の周期 $T_{in}$ にも依存していることが分る。さらに境界周辺での典型的な化学反応波の伝播パターンを表現している時空間ダイアグラムを図 6-7 に示す。

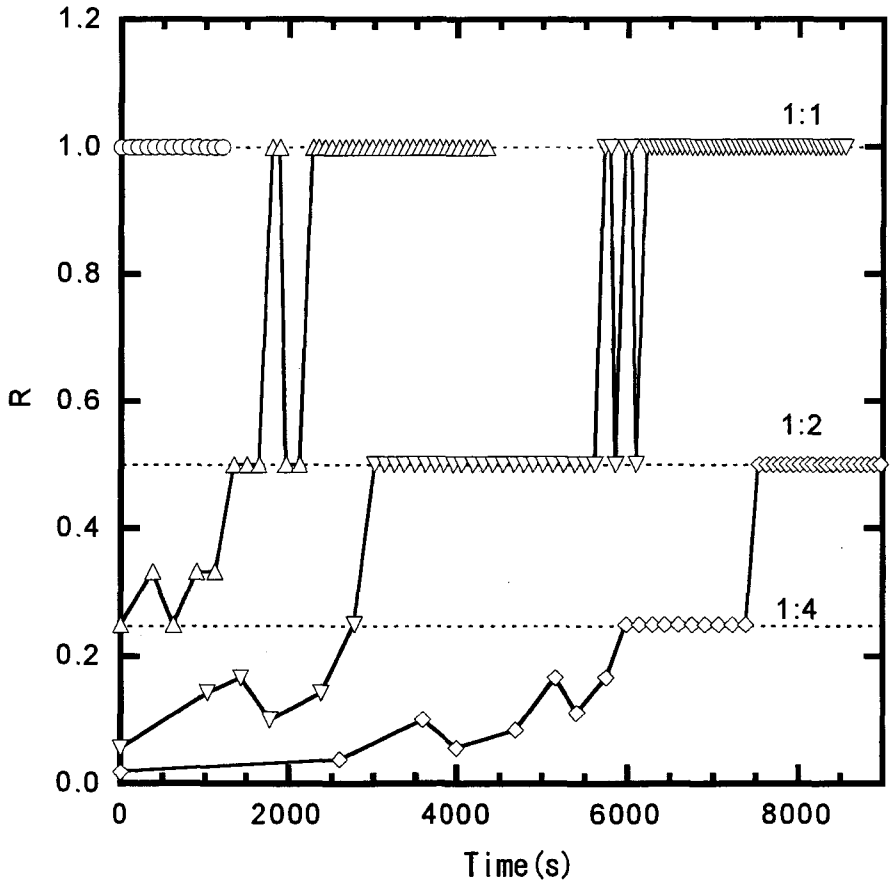


図 6-6　$R$ の経時変化
(○) ; $T_{in}$ = 100s、(△) ; $T_{in}$ = 80s、
(▽) ; $T_{in}$ = 60s、 (◇) ; $T_{in}$ = 40s

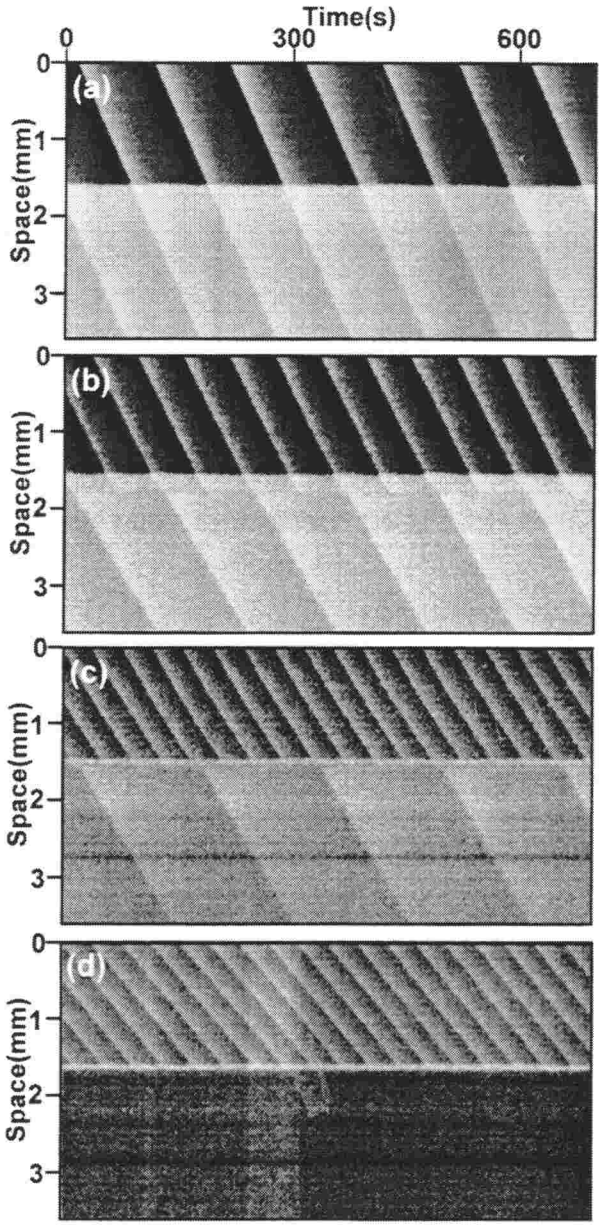


図 6-7 境界での化学反応波の伝播を示す時空間ダイヤグラム
(a) 1:1 パターン($T_{in}$ = 100s)、(b)1:2 パターン($T_{in}$ = 60s)、
(c)1:4 パターン($T_{in}$ = 40s)、 (d)1:∞パターン($T_{in}$ = 40s)

$T_{in}$が大きい場合($T_{in}$ = 100秒)、図6-6で$R$は常に1であり、図6-7(a)に示す様に1：1パターンが現れる。この場合、全ての化学反応波が境界を伝播している。

$T_{in}$がより小さい場合($T_{in}$ = 80、60、40秒)、$R$は$T_{in}$とともに減少し、経過時間とともに1/4以下から1まで増大する傾向がある。実験の初期においては化学反応波がギャップを通り抜けるのは困難である。特に$T_{in}$ = 40秒の場合、境界の下のBZ媒質は興奮を起こすのに充分な興奮性を持っているにもかかわらず、最初の化学反応波を除いた50以上の連続した化学反応波が境界を通り抜けることができなかった。結果として、図6-7(d)に示されている様に1：∞パターンに類似した伝播パターンが観察される。時間が経過するに連れて、2つあるいは4つに1つの波が境界を通り抜けるようになった。図6-7(b)、(c)にそれぞれ典型的な1：2、1：4パターンをしめす。図6-6によれば、時間が経過すると、1：4パターンと1：2パターンはそれぞれ1：2パターンと1：1パターンに変化した。

図6-4と図6-6とから、境界に入射する化学反応波の周期が、境界を介して化学反応波を受け取るBZ媒質の不応期より短い場合のみ（$T_{in} < T_r$）化学反応波の分周が起こると言うことは明らかである。例えば実験の初期において、図6-4から分かる様に$T_{r,S} \approx 90$秒であり、図6-6から分かるように$T_{in}$ = 100秒の場合には全ての化学反応波が境界を通り抜けており、一方$T_{in}$ = 80、60、40秒の場合には分周が起こっている。この事は、全ての化学反応波が境界を通り抜ける事のできる最小周期は化学反応波が境界を横切って伝播する過程に支配されているのでは無く、むしろ化学反応波が触媒領域$S$の中を伝播する過程に支配されていることを意味している。

化学反応波が境界を$S \rightarrow L$方向に通り抜ける場合、触媒領域S内に周期が$T_{r,S}$より小さい化学反応波列を生じることは不可能であるから、$T_{in}$は常に$T_{r,S}$以上である。さらに、図6-4から$T_{r,S}$は常に$T_{r,L}$より大きい。結果的に$T_{in}$は常に
$T_{r,L}$（境界を介して化学反応波を受け取るBZ媒質の不応期）より大きくなる。これが、化学反応波が境界を$S \rightarrow L$方向に通り抜ける場合に分周現象が観察されない理由である。

分周現象は、境界付近での化学反応波の消失が原因である。ここで化学反応波の消失をより詳しく見てみる。図6-7(b)で化学反応波は触媒領域$S$内を有限距離だけ伝播した後に境界の下側で消失している。化学反応波の消失は触媒領域$S$内のほとんど同じ位置で起こっている。伝播距離$L$(境界から化学反応波の消失した位置までの距離)は250$\mu$mを越えている。図6-7(c)、(d)に関しては、境界の下側を伝播している個々の波を識別するのは不可能であるが、その代わりに水平の白い帯が境界の直ぐ下側に見える。この白い帯は境界の下側を伝播している化学反応波に対応していると考えられる。この場合、白い帯の太さを見積もると少なくとも50$\mu$mは越えている。図6-8(a)は1：2パターンと1：1パターンとの間での遷移を示している。1：2パターンと1：1パターンとの間で遷移が起こる直前には伝播距離$L$が急激に増大する事がわかる。この時$L$の最大値は1500$\mu$mを越えている。1：4パターンと1：2パターンの間での遷移の場合には図6-8(b)に示すように、$L$の増大は検出できなかった。これは後で考察する問題である。

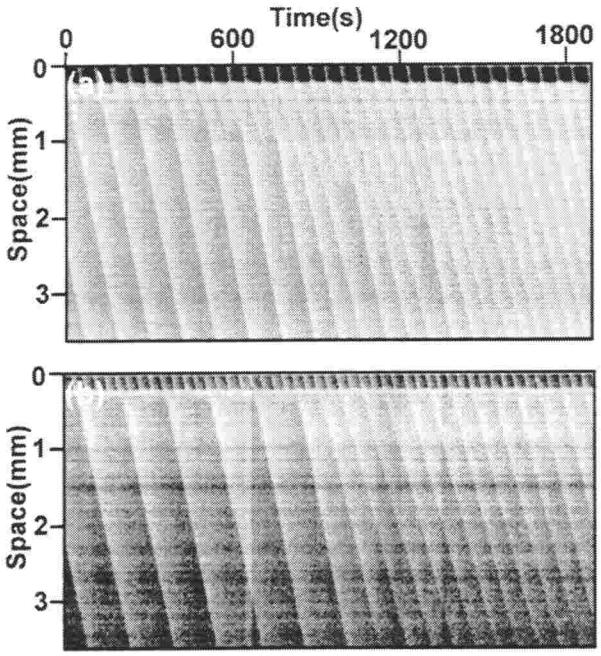


図 6-8　伝播パターンの経時変化
(a) 1:4 パターン→1:2 パターン($T_{in}$ = 80s)
(b)1:2 パターン→1:1 パターン($T_{in}$ = 40s)

## 6－4 考察

### 6－4－1 境界のモデル化

次に厚さの違う BZ 媒質間の境界を横切って伝播する化学反応波の分周現象のシミュレーションを行う。第５章で、厚さの違う BZ 媒質を記述するために、Rovinsky-Zhabotinsky (RZ)モデルに基づいて式(5-3)-式(5-5)を導入した。ここでは本章で紹介した実験結果が同じ反応拡散方程式で記述できることを示す。計算は 180 グリッドの一次元ライン上でオイラー法を用いて実効された。180 グリッドの一次元ラインは 90 グリッドのライン $L$ と 90 グリッドのライン $S$ からなっており、それぞれのラインは触媒領域 $L$ と触媒領域 $S$ に対応している。ライン $L$ とライン $S$ とで $d$ の値はそれぞれ 15 $\mu$m と 7.5 $\mu$m に設定した。速度定数は Aliev らに従い 20℃での値を用いた。

ライン $L$ とライン $S$ との境界を横切る化学反応波の伝播をシミュレーションするのに先立って、不応期の触媒領域厚さに対する依存性がこのモデルで再現できることを確かめた。ライン $L$ またはライン $S$ の端に周期的な化学反応波列を入力することで、このモデルでの $T_{r,L}$ と $T_{r,S}$ を見積もることができる。周期的な化学反応波列を入力するためにライン端の 5 グリッド分の $x$ を周期的に 0.15 にセットした。図 6-9 に $T_{r,L}$ と $T_{r,S}$ との酸性度関数 $h_0$ に対する依存性を示している。ここで、パラメータは $\alpha = 4.25\times10^{-3}/(h_0^2)$, $\beta = 1.36\times10^{-3}/h_0$, $\varepsilon = 0.4525$, $\mu = 5.1\times10^{-4}$, $\Delta\tau = 5.0\times10^{-3}$, $q = 0.5$, $\eta = 7.5\,\mu$m である。ライン $L$ は明らかにライン $S$ より小さい不応期を持つ傾向にある。従ってライン $L$ とライン $S$ の間の境界は厚い触媒領域 $L$ と薄い触媒領域 $S$ との間の境界の単純なモデルとして用いる事ができる。

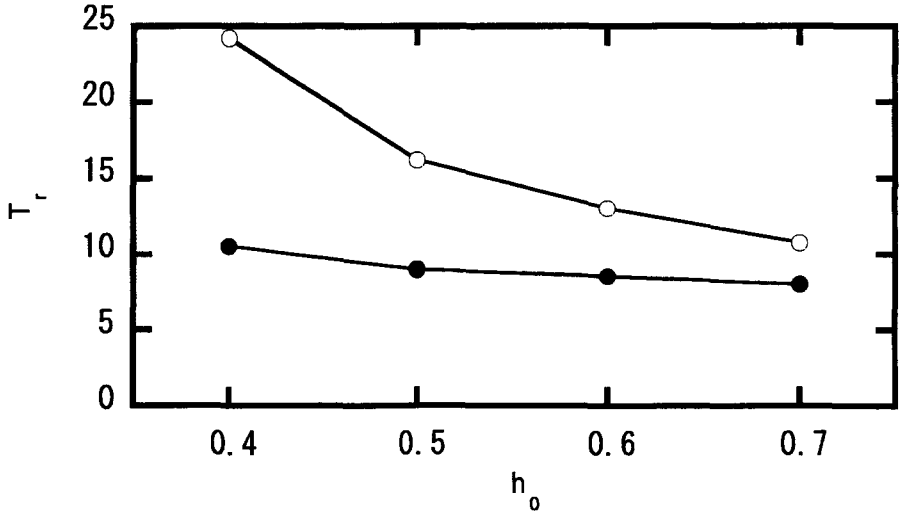


図 6-9 $T_r$ の $h_0$ 依存性
(●)；ライン $L$ 上での不応期 $T_{r,L}$、
(○)；ライン $S$ 上での不応期 $T_{r,S}$。

さらに $h_0$ が増えるほど $T_{r,L}$ と $T_{r,S}$ とは減少する傾向がある。図 6-9 を図 6-4 と比較するとこのモデルでの $T_r$ の $h_0$ に対する依存性が実験系での $T_r$ の経過時間に対する依存性に対応していることが分かる。このことはすでに述べた BZ 溶液中から膜中へのゆっくりした硫酸の流入を支持している。結果的に今回のモデルでの $h_0$ の増大は実験系での時間の経過に対応していると言える。

### 6－4－2 周期倍分岐とカオス的挙動

上記の一次元モデルを用いて、$h_0$ や $T_{in}$ を変えた時の化学反応波の境界伝播をシミュレーションした。モデルでも実験同様、化学反応波が境界を $L \rightarrow S$ 方向に通過する時には化学反応波列の分周が観察されたが、化学反応波が境界を反対方向から通過する時には分周は全く観察されなかった。

$T_{in}$ が一定の場合（$T_{in} = 11.75$）、図 6-10(a)は発火数 $N_f$ の $h_0$ 依存性を示している($N_f$ については 4 章参照)。ここで、$N_f$ は $h_0$ とともに増大する傾向がある。実験系での時間の経過はこのモデルでの $h_0$ の増大に対応しているので、図 6-6 での $R$ の経過時間に対する増大は $N_f$ の $h_0$ に対する増大から説明できる。図 6-10(b)に伝播距離 $L$ を $h_0$ に対してプロットした。ここで $L = 90$ にある水平線上の点はは 90 グリッド以上の伝播に対応している。$h_0$ が大きい場合( $h_0 = 0.70$)、全ての化学反応波が少なくとも境界の下 90 グリッド分は伝播し、図 6-11(a)に示す様な、1：1 パターンが現れた。$h_0$ が減少するに連れて、$L$ の値は $h_0 = 0.615$ で二つの値に分岐し、図 6-11(b)に示す様に 1：2 パターンが現れる。分岐点 $h_0 = 0.615$ は図 6-9 において $T_{r,S}$ が $T_{in}$ より大きく成る点とほぼ一致する。図 6-12 は 1:2 パターンにおいて消滅する化学反応波の場合の $x$ 濃度プロファイルを示している。化学反応波がライン $S$ 上を伝播するに連れて興奮強度が減少し、最終的に化学反応波が消滅している。それぞれの $L$ の値は $h_0 = 0.444$ で、二つの値に分岐し、図 6-11(c)に示す様な 1:4 パターンが現れる。$0.407 < h_0 < 0.423$ の場合、ほとんどの $h_0$ に対して、化学反応波は境界を不規則に伝播し、図 6-11(d)に示す様な周期性の無いパターン（不規則パターン）が現れる。この場合、$L$ の値は図 6-10(b)に示す様に散乱する。$0.407 < h_0 < 0.423$ の範囲内には 1:5 パターンや 1:9 パターン等の周期的パターンの窓が存在する。$h_0 \leq 0.406$ では、全ての化学反応波境界付近で消滅し、図 6-11(f)に示す様な 1:∞パターンが現れる。

$h_0$ が一定の場合（$h_0 = 0.4$）、図 6-13(a)に示す様に $N_f$ は $T_{in}$ と伴に増大する傾向がある。この $N_f$ の増大は図 6-6 における $R$ の $T_{in}$ に対する増大に対応している。図 6-10(b)と図 6-13(b)とでの $L$ の分岐の様式が類似していることが分る。

図 6-10(a)に示す様に、化学反応波の伝播パターンは $h_0$ の減少に伴って、1:1、1:2、1:4、不規則パターン、1:∞の順に変化する。不規則パターンを除けば、伝播パターンの配列は、1:2 パターンから 1:1 パターンへの遷移、1:4 パターンから 1:2 パターンへの遷移、1:∞パターンの存在などの実験事実と良く一致している。$N_f$ の値は 1:1、1:2、1:4、1:∞パターンが

現れる場合に、平坦部を持っている。この事が、実験系でこれらのパターンを観測できる理由であると考えられる。図 6-6 で、$R$ は 1:2 パターンや 1:4 パターンが現れる前に不規則にドリフトしている。しかし、今回の実験系は、実験ノイズと同様に不応期の変化を伴っているので、このドリフトが不規則パターンに対応するか否かを明らかにするのは困難である。

さらに、1:2 パターンから 1:1 パターンへの遷移の直前には、図 6-10(b)に見られる様に、第 2 番目に大きな $L$ の値が急激に増大している。この傾向は図 6-8(a)に見られる $L$ の増大に対応していると考えられる。1:4 パターンから 1:2 パターンへの遷移直前の $L$ の増大は 1:2 パターンから 1:1 パターンへの遷移直前の $L$ の増大より急激である。これが図 6-8(b)で $L$ の増大が観察できなかった理由であると考えられる。

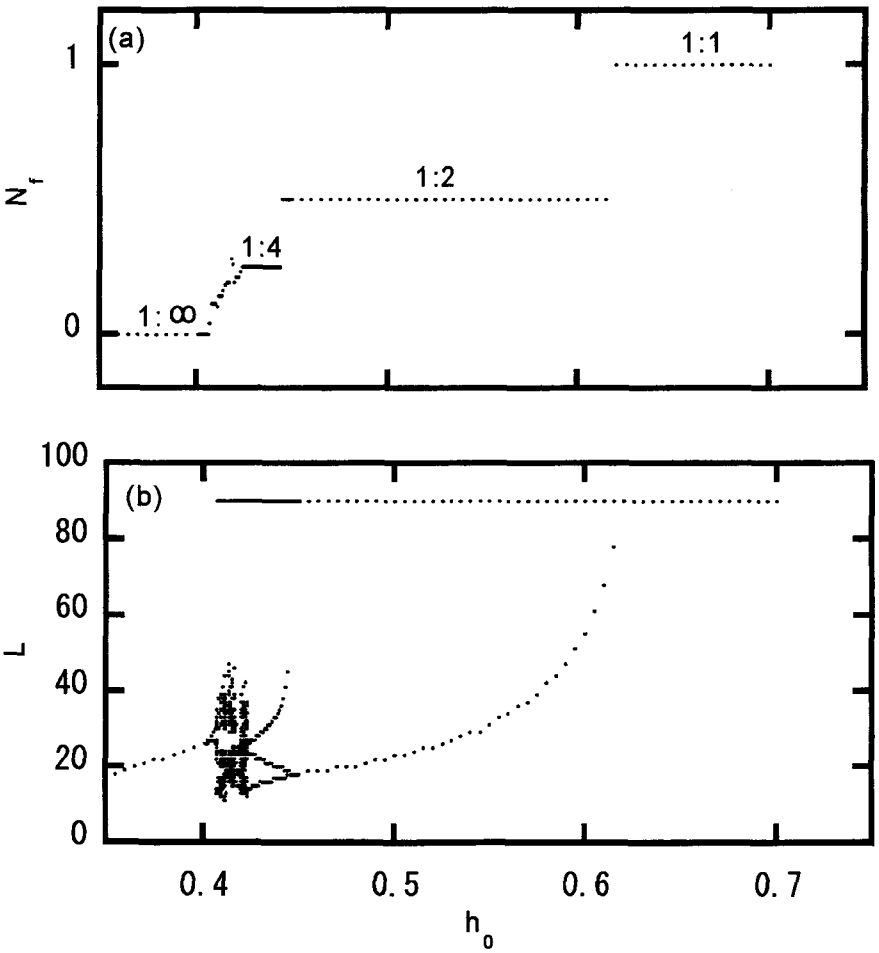


図 6-10　伝播パターンの $h_0$ 依存性($T_{in}$ = 11.75)
(a) $N_f$の $h_0$ 依存性、(b)$L$ の $h_0$ 依存性

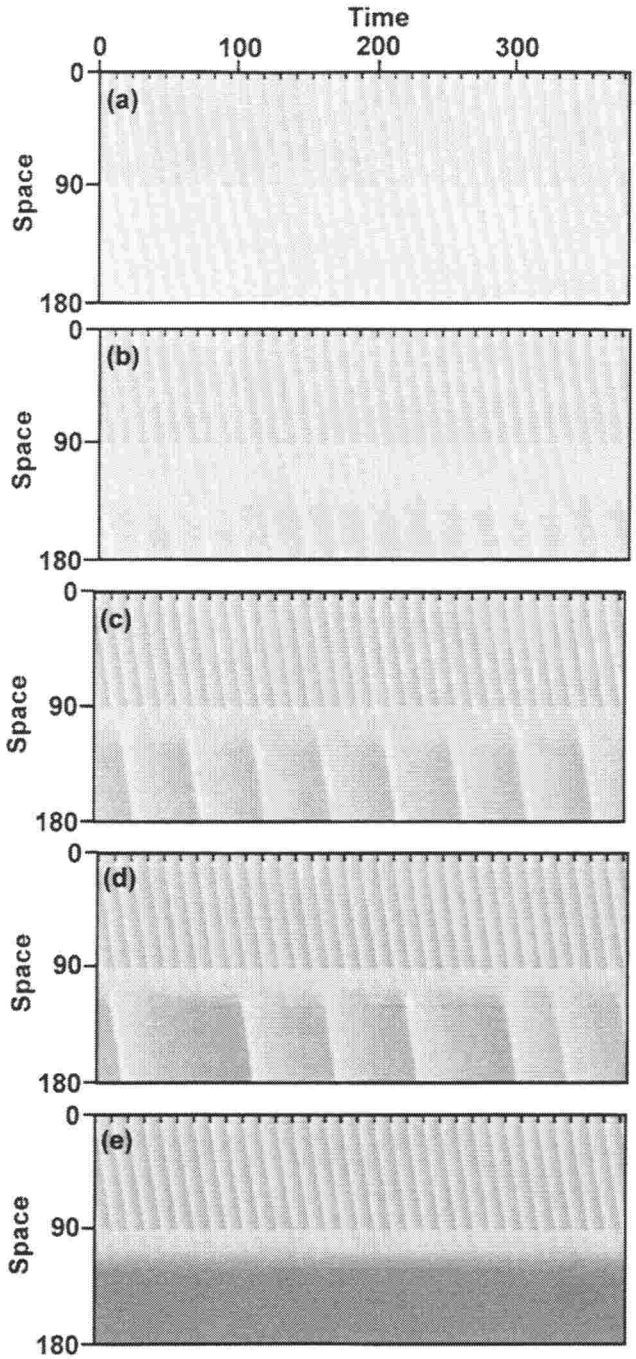


図 6-11　境界モデルでの化学反応波の伝播を示す時空間ダイヤグラム
(a) 1:1 パターン($h_0$ = 0.70)、(b)1:2 パターン($h_0$ = 0.60)、
(c)1:4 パターン($h_0$ = 0.44)、(d) 不規則パターン($h_0$ = 0.422)
(e)1:∞パターン($h_0$ = 0.40)、ただし $T_{in}$ = 11.75

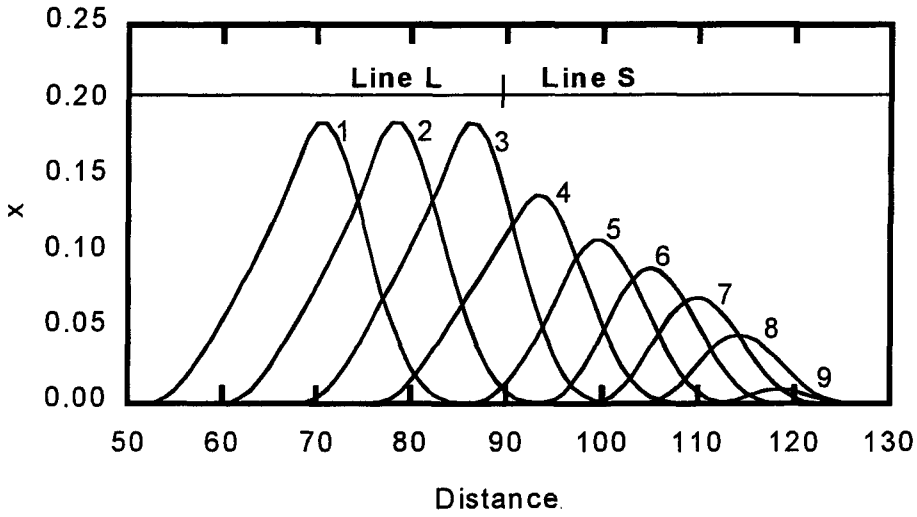


図 6-12　1:2 パターンでの化学反応波の消滅（$h_0 = 0.55$、$T_{in} = 11.75$）

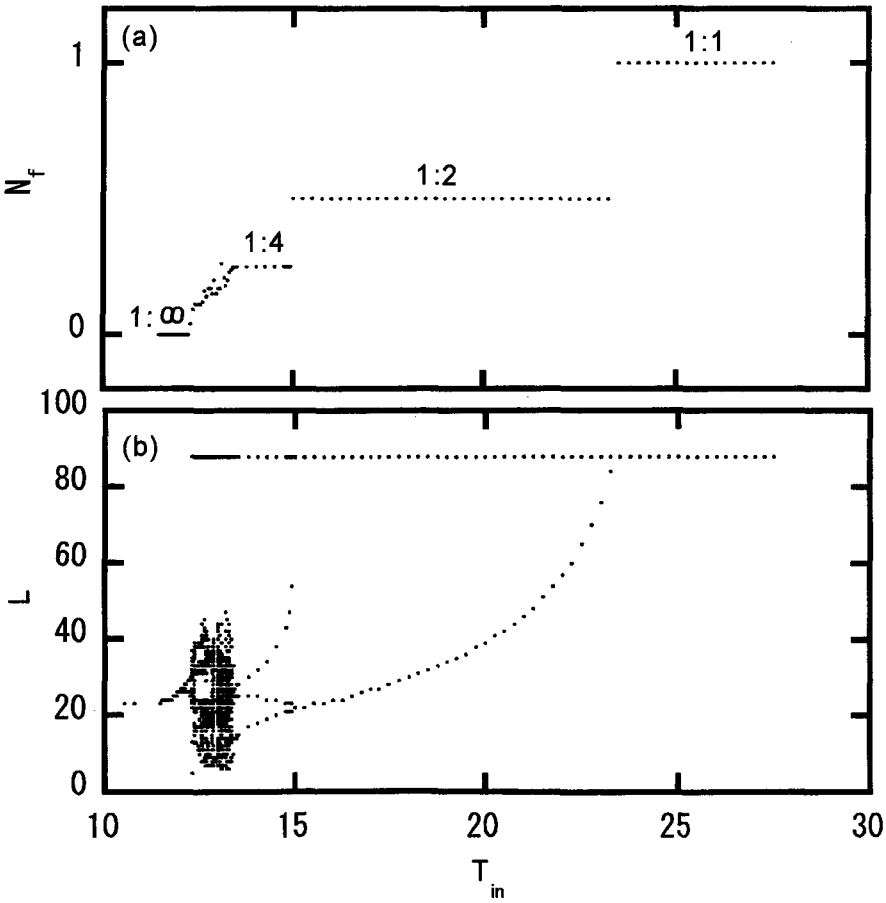


図 6-13 伝播パターンの $T_{in}$ 依存性($h_0 = 0.4$)

### 6－4－3 周期倍分岐のメカニズム

上記の様に、実験結果とシミュレーション結果との両方で、1:4 パターンと 1:2 パターンの間に 1:3 パターンは存在していない。これは周期倍分岐が繰り返して起こっている事を意味している。ここでは、BZ 媒質の単純化された描像に基づいた化学反応波の軌道を考察することで、周期倍分岐のメカニズムを議論する。全ての興奮性媒質と同様にこの BZ 媒質の各点は休止状態、興奮状態、不応状態のどれか一つにあるとする[1]。ここで、化学反応波は興奮状態の伝播である興奮波に対応している。この単純化された描像の中では、不応期にある BZ 媒質中でも興奮波は伝播できるが、興奮の強度は波の伝播に伴って減衰するとする。興奮の強度が直前の媒質の興奮性によって決まるある閾値を下回ると、興奮は伝播できず、波は消滅する。この BZ 媒質で各点の興奮性は、最後にその点を波が通過してから経過した時間のみに依存して回復しているとする。図 6-14 は異なる不応期を持った BZ 媒質間の境界における興奮波の時空間軌道の模式図である。ここで境界上と境界下の BZ 媒質での不応期はそれぞれ $T_{r,L}$、$T_{r,S}$とした。また波の速度は一定と考えている。

$T_{r,S} < T_{in}$の場合、全ての波の前方にある BZ 媒質は不応期 $T_{r,S}$ではなく、BZ 媒質の興奮性は波の伝播を維持するのに充分であるため、全ての波が無限遠まで伝播する事ができる。この場合 1:1 パターンが現れる。

$T_{in} \leq T_{r,S}$の場合、図 6-14(a)に示す様に、第 2 波は点 $L = \alpha_1$で消滅すると考えられる。何故なら、第 2 波の前方の BZ 媒質は常に不応期 $T_{r,S}$にあり、第 2 波の伝播に伴って興奮の強度が減少するからである。点 $L = \alpha_1$の直ぐ上で、興奮の強度はもはや次の興奮が起きないほど小さく成っている。点 $L = \alpha_1$より上の BZ 媒質に関しては、第 3 波の前方の BZ 媒質の状態は第 2 波の前方の BZ 媒質の状態と類似しているため、第 3 波もまた点 $L = \alpha_1$まで伝播すると考えられる。ここで、第 3 波は第 2 波と同様に点 $L = \alpha_1$の上で減少しているにもかかわらず、消滅する前に点 $L = \alpha_1$に正常な強度を持つ興奮を引き起こすであろう事を強調する必要がある。これは点 $L = \alpha_1$の BZ 媒質はもはや不応期 $T_{r,S}$にはなく、第 3 波によって興奮させられ得るほどに BZ 媒質の興奮性が大きく成っているからである。その結果として第 3 波は点 $L = \alpha_1$を越えて伝播する事ができる。点 $L = \alpha_1$より下の BZ 媒質もまた不応期では無いので、第 3 波の伝播は永遠に続く。この様にして、図 6-14(a)に示す様に 1:2 パターンが現れる。

$2T_{in} \leq T_{r,S} \leq 4T_{in}$の場合、第 2 波は点 $L = \alpha_2$の直前で消滅すると考えられる。この場合も、第 3 波は消滅する前に点 $L = \alpha_2$に、強度こそ正常な興奮強度より小さいが、興奮を引き起こすと考えて良い。何故なら点 $L = \alpha_2$の BZ 媒質の興奮性は第 2 波が到着した時の興奮性よりは大きくなっているからである。従って、点 $L = \alpha_2$の BZ 媒質が不応期 $T_{r,S}$にあるにも関わらず、第 3 波は点 $L = \alpha_2$を越えて伝播する事ができる。しかし、点 $L = \alpha_2$より下の BZ 媒質が不応期 $T_{r,S}$にあるため、第 3 波の伝播は永遠には続かない。結果的に、第 3 波は点 $L = \alpha_2 + \alpha_3$の直前で消滅する運命にある。ここで、点 $L = \alpha_2$より上では、第 4 波の

直前のBZ媒質の状態は第2波の直前のBZ媒質と類似しているので、第4波も点 $L = \alpha_2$ で消滅する運命にある事を強調しなければならない。一方で、BZ媒質の興奮性を考慮すると、第5波は消滅する事なく伝播する事が分る。結果的に図6-14(b)に示す様に1:4パターンが現れる。これが1:3パターンが1:2パターンと1:4パターンの間に存在しない理由である。

図6-11(c)の1:4パターンは以上の説明を支持している。1:4パターンは4つの伝播長から成っており、これらの伝播長は次の順に繰り返し現れている：$L_1 = \infty$、$L_2 = 17$、$L_3 = 37$、$L_4 = 20$。ここで第4伝播長 $L_4 = 20$ は第2伝播長 $L_2 = 17$ とほぼ同じであり、両方とも第3伝播長 $L_3 = 37$ よりは小さい。この4つの伝播長の間の大小関係は図6-14(b)に見られるパターンの伝播長の変化と類似している。

境界付近での波の伝播に関して同様の議論を繰り返す事で、$4T_{in} \leq T_{r,s} \leq 8T_{in}$ の場合には図6-14(c)に示す様な、1:8パターンが予想される。しかし、実験結果とシミュレーション結果の両方で、1:8パターンは観測されなかった。少なくとも数値モデルの場合には、1:4パターンの次には不規則パターンが現れる。上記の説明の中では、化学反応波の分散関係や先行する波の強度が続く不応期の長さに与える影響等は無視している。BZ媒質のこれらの特徴の効果が1:8パターンの様な高次共鳴パターンの出現を妨害していると考えられる。この事が、実験結果やシミュレーション結果と予想されるパターンとの乖離の原因である。

このような乖離にも関わらず、この単純な描像は周期倍分岐に関しての示唆に富んでいる。上記の様に、消滅する化学反応波が境界の下側に残す不応性の尾の空間分布がこの周期倍分岐で重要な役割を果たしている。これは、興奮性媒質の空間的な広がりと消滅する化学反応波の伝播がこの周期倍分岐に不可欠である事を意味している。

今回の研究で、触媒の厚さの異なる反応場の境界でも類似の化学反応波の分周現象が見つかり、その分周特性がこれまでに報告されている分周現象には見られなかった新しいタイプである事が明らかとなった。本章では分周特性の実験的研究と伴にRZモデルを用いたシミュレーションを行い、分周のメカニズムについて考察を行った。

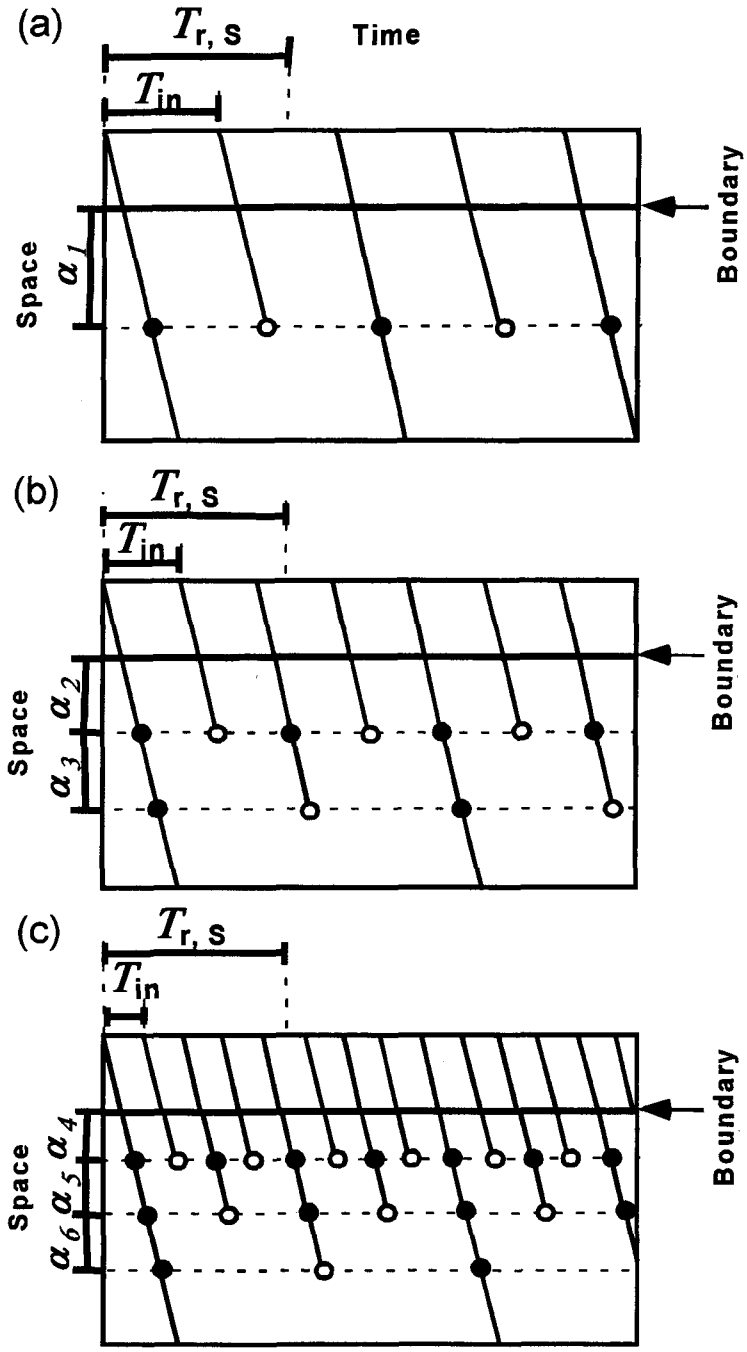


図 6-14 境界付近での化学反応波の軌道の模式図
(a)1:2 パターン、(b)1:4 パターン、(c)1:8 パターン。

## 6－5 まとめ

本章では、触媒領域の厚さが急峻に変化する境界での化学反応波の伝播特性を調べた。本研究で明らかになったことは以下の通りである。

（1）触媒領域の厚いBZ媒質は薄いBZ媒質に比べ不応期が短く成る傾向があり、化学反応波列の周期が、BZ媒質の不応期を下回る場合にのみ化学反応波列の分周現象が起こる事が明らかになった。

（2）化学反応波列の周波数は、入力周波数の1倍、1/2倍、1/4倍と周期倍分岐を繰り返して減少する。

（3）活性化因子の放散の効果をRZモデルに導入すると、不応期長さの厚さ依存性が説明できる。このモデルを用いてシミュレーションを行うと実験と同様の周期倍分岐に続いてカオス的な領域が現れる事が明らかになった。

様々なBZ反応場でこれまでに観察されてきた化学反応波の分周現象は第4章で示した分周現象も含めて、分周された化学反応波の周波数が入力周波数の1倍、1/2倍、1/3倍、1/4倍となる1:3パターンを含む性質を持っていた[5]。しかし、今回見つかった分周現象は1:3パターンを含まない分周現象であり、これまでに見つかったものと明らかに異なる分周特性を持っている。類似の分周特性はFiztHugh-Nagumoモデルで表される興奮場を周期的に刺激した場合にも見られる事がHorikawaらによって報告されている[7]。従って、今回見られた分周現象はBZ反応場に固有の現象ではなく、興奮性を持った媒質に共通する現象の一つであると考えられる。このような分周特性が現れる必要充分条件が何であるかは特定されておらず、興奮性媒質での波の伝播に関する残された課題の一つである。

参考文献

[1] V. I. Krinsky, *Biofizika*, **11**, 676, 1996.
[2] C. Oosawa, Y. Fukuta, K. Natsume, K. Kometani, J. Phys. Chem., **100**, 1043, 1996.
[3] M. Dolnik, J. Finkenová, I. Schreiber and M. Marek, J. Phys. Chem., **93**, 2764, 1989.
[4] J. Finkeová, M. Dolnik, B. Hrudka, M. Marek, J. Phys. Chem., **94**, 4110, 1990.
[5] Á. Tóth, V. Gáspár and K. Showalter, J. Phys. Chem., **98**, 522, 1994.
[6] K. Yoshikawa, R. Aihara and K. Agladze, J. Phys. Chem., **102**, 7649, 1998.
[7] Y. Horikawa, Phys. Rev. E, **50**, 1708, 1994,.

# 第7章

## 総括

本論文では、Belousov-Zhabotinsky(BZ)反応系を一般的な非線形振動反応形の典型として取り上げ、基本的な構造を持つ反応場を作製し、そこでの化学反応波の挙動を実験とシミュレーションとに依り研究した。以下、本研究によって得られた知見と今後の課題についてのべる。

第2章では、本論文で研究対象となるBZ反応とその2変数モデルRovinsky-Zhabotinsky(RZ)モデルについて概説した。このモデルに基づき振動性、興奮性、不応期、化学反応波(トリガー波)などのBZ反応のダイナミクスを理解する上で必要となる概念について述べた。

第3章では、BZ触媒の新規な微細パターン形成方法と触媒の固定されたドット反応場を集積したアレイ上での化学反応波の異方性伝播について説明した。BZ反応の触媒を固定する方法として、イオン結合法による陽イオン交換膜への固定法を採用した。フォトリソグラフィー技術を応用することで触媒の微細パターンをイオン交換膜表面に作製することに成功した。これにより、ドット反応場間の距離をマイクロメートルオーダーで制御することが可能となった。化学反応波の観察は、光学顕微鏡を用いた画像解析により行った。陽イオン交換膜の表面上に、直径100～400μmの円形のドット反応場を正方格子あるいは三角格子状に配列した触媒パターンを作製した。ドット反応場の直径とドット反応場間の距離を変えると、均一溶液中と同様の同心円状の波、異方性を持つ四角形あるいは六角形の波、無定形の波が形成される事を発見した。この様なドット反応場間の距離や配列に依存した波形の変化は、最近接位置にあるドット反応場間でのみ化学反応波が伝播できると仮定することで説明できる。

第4章では、反応場間での化学反応波の拡散による伝播と分周現象について説明した。反応場間での化学反応波の伝播現象を詳細に研究するために、反応場間の距離をマイクロメーターオーダーで制御し、化学反応波の伝播特性を系統的に研究した。臨界的な反応場間距離が150μm付近に存在し、これを越えると化学反応波が反応場間を完全に伝播できなくなることが明らかとなった。波が反応場間を伝播するのに要する時間は、反応場間の距離の2乗に対し正比例することを明らかにした。これは、反応場間を$HBrO_2$などの生成物質が拡散することで化学反応波が隣接する反応場に伝播していることを示している。複数の化学反応波が周期的に反応場間を伝播する場合には、化学反応波の分周現象が起こった。反応場間の距離が増大すると、伝播した化学反応波の周期が元の周期の1倍、2倍、3倍、4倍と段階的に変化することが明らかになった。これらの分周現象がBZ反応の持つ相対不応期特性に

基づいて理解できることを示した。

第5章では、厚さが異なる反応場間での化学反応波の一方向伝播現象について説明した。反応場間距離が60μmから120μmの間の場合、化学反応波は薄い反応場から厚い反応場へは伝播できるが、その反対方向には伝播できないことを発見した。RZ モデルに、「反応場の厚さ」と「イオン交換膜表面からバルク溶液への反応生成物 $HBrO_2$ の拡散効果」とを導入してシミュレーションを行うと、化学反応波の一方向伝播が再現できることが明らかになった。

第6章では、厚さの異なる反応場が接触している界面での化学反応波の分周現象について説明する。厚さの異なる反応場が直接接触している場合、その界面で化学反応波の分周現象が起こる事を発見した。この時伝播した化学反応波の周期は、元の周期の1倍、2倍、4倍と周期倍分岐を繰り返して増大した。この場合も、RZ モデルに、「反応場の厚さ」と「イオン交換膜表面からバルク溶液への反応生成物 $HBrO_2$ の拡散効果」とを導入してシミュレーションを行うと、化学反応波の周期倍分岐が再現できることが明らかになった。

以上のように、本研究では離散的で対称、離散的で非対称、連続的で非対称な触媒分布を持つ反応場での化学反応波の伝播特性について調べた。その結果、触媒の空間分布をマイクロメートルオーダーで制御する事が、化学反応波の伝播を制御する上で非常に有効である事が明らかになった。これを基礎に将来的には生化学系を含めた数多くの振動反応についても研究し、個々の振動反応に固有の現象を明らかにした上で、不均一系での振動反応を理解するための理論的枠組みが構築されることが期待される。また、こうした研究の進展とともに、反応場のマイクロメートルオーダーの幾何学的構造と振動反応の挙動との関係についての理解が深まれば、振動反応を効率的に制御するための反応装置を設計することが可能となり、振動反応を利用するためのマイクロリアクター・バイオリアクターなどの設計技術の発展に大きく寄与すると考えられる。

謝辞

本研究は、岩崎裕教授の御指導のもと大阪大学工学研究科応用物理学専攻において行われたものである。本研究を遂行するにあたり、終始懇切な御指導を賜りました大阪大学産業科学研究所教授 岩崎裕先生に心より厚く御礼申し上げます。

本学大学院工学研究科教授 増原宏先生、本学大学院工学研究科教授 八木厚志先生、本学産業科学研究所教授 豊田順一先生、本学大学院工学研究科助教授 中村收先生、本学産業科学研究所講師 吉信達夫先生には、本論文作成にあたり詳しく御検討いただき、貴重な御教示を賜りました。ここに厚く御礼申し上げます。

奈良教育大学教授 松村竹子先生には、本研究を始めるにあたり分光分析技術について御教示頂きました。ここに、深く御礼申し上げます。

お茶の水大学助教授 森義仁先生には、非線形反応に関する貴重な御助言を頂きました。ここに、厚く御礼申し上げます。

岡崎紀明博士(現 東京工業大学)には、数値計算に関して貴重な御助言を頂いただけではなく、様々な場面で常に良き理解者としてご協力頂きました。ここに、深く感謝いたします。

高田西中学校教論 赤木紀公氏には、空間パターンを研究する上での実験技術に関して貴重な御助言を頂きました。ここに深く御礼申し上げます。

本学産業科学研究所助手 須藤孝一先生には、日々の研究生活において様々な御助言と御指導を頂きました。心より感謝いたします。

日々の研究生活において様々な御助言と御指導を頂きました、上田正則博士(現 徳島大学)、文元鐵博士(非常勤研究員)、Sonia Antoranz Contera 博士(EU 博士研究員)、に深く感謝いたします。

本研究を進めるにあたり、事務的な手続き等で大変お世話になりました研究室秘書 河村陽子様、高山享子様に心より感謝致します。

最後に、本学大学院博士後期課程 後藤雅秀氏をはじめ、研究室の皆様には研究ならびに日常生活で大変お世話になりました。奈良教育大学化学教室の皆様にはリサーチアシスタントとしての業務を遂行するにあたり大変お世話になりました。ここに謝意を表します。

業績リスト

原著論文

(1) K. Suzuki, T. Yoshinobu, H. Iwasaki:
"Anisotropic Waves Propagaiton on Two-Dimensional Arrays of Belousov-Zhabotinsky Oscillators"
Jpn. J. Appl. Phys. Vol.38, Part2, No.3B, L345-L348(1999).

(2) K. Suzuki, T. Yoshinobu, H. Iwasaki:
"Diffusive Propagation of Chemical Waves through a Micro-gap"
J. Phys. Chem. Part A, Vol.104, No.21, 5154-5159(2000).

(3) K. Suzuki, T. Yoshinobu, H. Iwasaki:
"Unidirectional Propagation of Chemical Waves through Micro Gaps between Zones with Different Excitability"
J. Phys. Chem. Part A, Vol. 104, No. 28, 6602-6608 (2000).

(4) K. Suzuki, T. Yoshinobu, H. Iwasaki:
"Frequency Reduction of Chemical Waves at a Boundary between Two Excitable Zones with Different Refractory Periods"
(in submission).

国際会議発表

(1) K. Suzuki, T. Yoshinobu, H. Iwasaki:
"Micro-Patterning of the Catalyst for the Belousov-Zhabotinsky Reaction"
The Second SANKEN International Symposium on Chemical and Physical Perspective for Molecular Devices, Osaka, Japan (January 1999).

(2) K. Suzuki, T. Yoshinobu, H. Iwasaki:
"Transmission of chemical waves through a narrow gap"
Gordon Research Conference on Oscillations and Dynamic Instabilities in Chemical System, Il Ciocco, Italy (June 1999).

(3) K. Suzuki, T. Yoshinobu, H. Iwasaki:
"Nonlinear Chemistry on Micro-structures"
International Symposium on Chaos and Order in Chemistry, Nara, Japan (March 2000).