

## 二重振動挙動を示すモデル反応系の研究

Study on a Model Reaction System Showing Double Oscillations

三 友 俊 一\*・岩 元 和 敏\*\*・妹 尾 学\*\*

Shun-ichi MITOMO, Kazutoshi IWAMOTO and Manabu SENŌ

## 1. はじめに

孤立したマクロな系ではエントロピーが最大となる安定な熱力学的平衡状態に向かって変化が進み、この過程でエントロピー変化は次のように書くことができる。

$$d_i S \geq 0$$

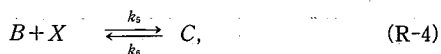
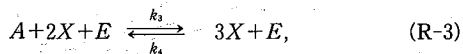
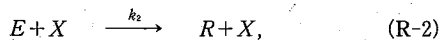
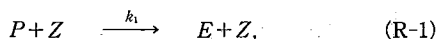
一方、開放系においては外界とのエネルギー、物質の交換により非平衡状態が保持され、そのとき散逸構造と呼ばれている興味深い現象が出現する場合がある。これらの現象は平衡状態近傍で成立する線形非平衡熱力学では説明することができず、Prigogine らは平衡状態から遠くはなれた系でも成り立つ一般化発展基準および過剰エントロピー生成速度についての二つの定理を導いた。彼らの理論は、よく知られている化学振動系である Belousov-Zhabotinskii 反応,<sup>1,2)</sup> 電極反応の発振現象、神経の興奮現象<sup>3-5)</sup> などの非平衡現象の解明に適用されている。さらに彼らはブリュッセル反応系と呼ばれる簡単な反応モデル系を示し、その反応機構についてくわしい研究を行った。<sup>6-7)</sup> よく知られているもう一つの化学振動モデルは、オレゴン大学の Field らによって提案されたオレゴン反応系<sup>8)</sup> で、コンピューターシミュレーションによって解析されている。<sup>5,8)</sup> 他の化学振動モデルの解析も進められている。<sup>3,4,6,9,10)</sup>

すでにわれわれは化学振動と興奮現象を説明するためのモデル反応系<sup>4)</sup> を示し、いくつかの問題に応用した。<sup>11,12)</sup> オレゴン反応系とわれわれのモデル反応系の特徴は両モデル反応系とも多重定常状態をもつ部分反応系を備えていることである。この報告において二重振動挙動を示す化学振動系について報告する。この系も多重定常状態を持つ部分反応系を備えている。

この系はすでに報告したわれわれの系を少し修正することによって得られた。このモデル反応系では大きい振幅と小さい振幅が交互に現われ、流動反応槽中で行われた Belousov-Zhabotinskii 反応が示す挙動を説明するものとして有効である。<sup>12)</sup>

## 2. 二重振動挙動

次の一連の過程からなる化学反応系を考えよう。



この化学反応系で、化学種  $P, A, B, C$  の濃度は一定に保たれ、非平衡状態が維持される。化学種  $E, X$  は反応中間体であり、化学種  $Z$  は (R-1) の反応を制御する触媒で、その濃度が一定の場合をまず考えてみよう。以下化学種を示す記号でその濃度を表現すると、反応速度式は

$$\frac{dE}{dt} = k_1 PZ - k_2 EX, \quad (1)$$

$$\frac{dX}{dt} = k_3 AEX^2 - k_4 EX^3 - k_5 BX + k_6 C. \quad (2)$$

となる。次に定常状態を求めよう。定常状態では反応中間体の濃度は一定に保たれるから、

$$k_1 PZ - k_2 EX = 0, \quad (3)$$

$$k_3 AEX^2 - k_4 EX^3 - k_5 BX + k_6 C = 0 \quad (4)$$

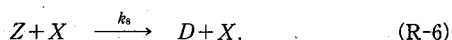
が成り立つ。(3)と(4)の関係を  $E-X$  平面上に示したのが Fig. 1 である。Fig. 1 には、(3)式で  $Z=0.8$  および  $Z=1.0$  に相当する二つの曲線が示されている。ここで用いたパラメータ値は、

$$k_1=1.0, k_2=4.76, k_3=100.0, k_4=48.64, k_5=10.0$$

$$k_6=1.0, A=1.332, B=5.02, C=5.32, P=1.13$$

である。二つの曲線(3),(4)の交点が方程式(3),(4)の解であり、反応系の定常状態である。 $Z=1.0$  における交点は不安定定常状態であり、このとき系は振動状態を示し、Fig. 1 で矢印のついた閉曲線で示すリミットサイクルを描く。 $Z=0.8$  の場合、定常状態は安定で、化学反応系は  $S$  に落ちこむ。この例では、 $Z$  が大きくなるにつれて安定定常状態から不安定定常状態へと移行してゆく。

ここで、次の過程を導入しよう。



化学種  $Q, D$  の濃度は一定とする。化学種  $Z$  の濃度は

\* 埼玉県立川越女子高等学校

\*\* 東京大学生産技術研究所 第4部

研 究 速 報

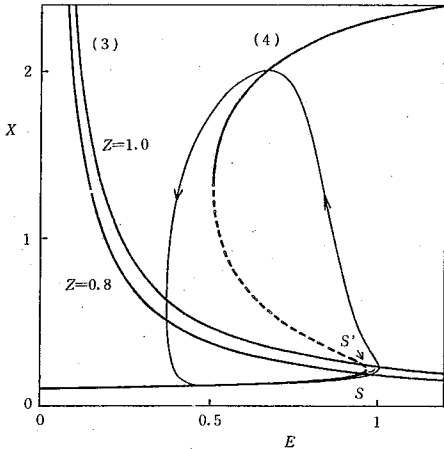


Fig. 1 式(3)と(4)の計算結果

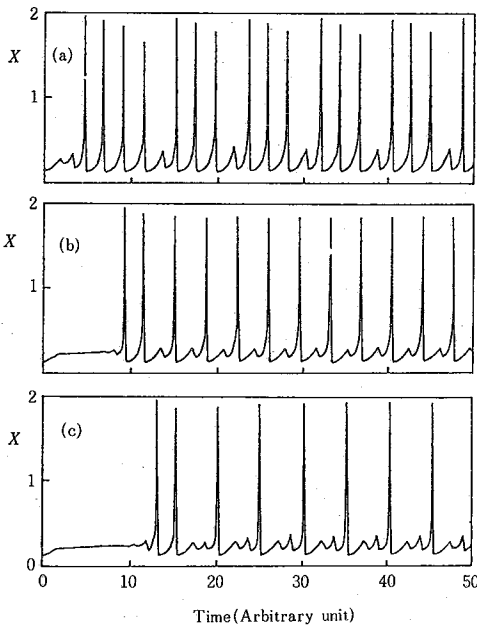


Fig. 2 式(1),(2)および(5)の計算結果  
 (a)  $P=1.2$  (b)  $P=1.13$  (c)  $P=1.1$   
 $Q=1.0, k_7=0.1, k_8=0.4$ , 他のパラメーター値は Fig. 1 と同じである。

次式にしたがって変化する。

$$\frac{dZ}{dt} = k_7 Q - k_8 XZ. \quad (5)$$

Z の消費速度 ( $k_8 XZ$ ) は X の濃度増加にともない増加する。 $(dZ/dt) > 0$ , すなわち Z の生成速度 ( $k_7 Q$ ) が Z の消費速度より大きい場合, 初め安定定常状態にあった系は, 時間の経過とともに Z が増加し, 振動状態へ移

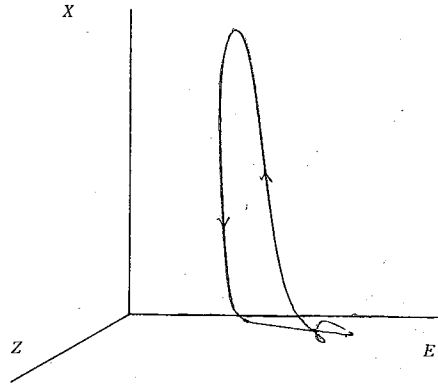


Fig. 3 式(1),(2)および(5)の計算結果の三次元表示

行する。振動状態に入った系が大きい X の値をとる区間を通るとき, Z の消費速度が生成速度をこえ, Z は減少し, 系は再び安定定常状態へ移行するようになる。これら二つの過程をくりかえすことにより, 大きい振幅と小さい振幅の振動が交互に現れる。

方程式(1),(2),(5)をLunge-Gutta法により計算した結果を Fig. 2 に示した。Fig. 2 は典型的な二重振動挙動を示している。得られた結果は流動反応槽で行われた Belousov-Zhabotinskii 反応が示す挙動と類似している。Fig. 3 は Fig. 2 (b) の結果を三次元表示で示したものである。  
 (1982年1月8日受理)

参 考 文 献

- 1) A. M. Zhabotinskii, *Biophysics*, **9**, 329 (1964).
- 2) B. P. Belousov, *Ref. Radiats. Med.*, **1958**, 145 (1958).
- 3) H. S. Hahn, A. Nitzan, P. Ortoleva, and J. Ross, *Roc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.*, **71**, 4067 (1974).
- 4) K. Iwamoto and M. Senō, *J. Chem. Phys.*, **70**, 5851 (1979).
- 5) J. J. Tyson, *J. Chem. Phys.*, **66**, 905 (1977).
- 6) P. Glansdorff and I. Prigogine, "Thermodynamic Theory of Structure, Stability, and Fluctuations," Wiley, New York (1971).
- 7) R. Lefever et al., *J. Theor. Biol.*, **30**, 267 (1971).
- 8) R. J. Field et al., *J. Chem. Phys.*, **60**, 1877 (1974).
- 9) G. Nicolis and I. Prigogine, "Self-organization in Nonequilibrium Systems," Wiley, New York (1977).
- 10) M. Senō, K. Iwamoto, and K. Sawada, *J. Theor. Biol.*, **72**, 577 (1978).
- 11) K. Iwamoto and M. Senō, *J. Chem. Phys.*, **70**, 5858 (1979); **72**, 4235(1980); **74**, 3376(1981).
- 12) J. L. Hudson, M. Hart, and D. Marinko, *J. Chem. Phys.*, **71**, 1601 (1979).