

自己組織化現象 - 化学反応におけるリズムとパターン形成 -

神宮寺 守

自己組織化現象は自然環境や生体システムに見られ、それらの多様性、複雑性そして機能性を生む源になっている。自己組織化は特に生物において重要であり、それがいかに起こるかを理解することは生命の起源を説明する助けになるかもしれない。代表的な自己組織化現象である時間的あるいは空間的な秩序構造の形成は非平衡に維持された化学反応でも見られる。最近、化学システムと生体システムの間における現象の類似性から非線形反応ダイナミックスの研究に興味を示されている。ここでは自己組織化の化学的メカニズムの基礎を与える現象として、振動化学反応における時間振動(リズム)、化学反応波そして空間パターンについて述べる。

キーワード: 自己組織化, 非線形反応, 化学振動, 化学反応波, 空間パターン, カオス, 光効果

1 はじめに

自己組織化とは、あるシステムを構成するミクロな要素が相互作用して、自発的にマクロな秩序構造を形成する協同現象で、結果としてシステムに多様性や複雑性を導き、新しい機能を創出することと言える。自己組織化には本質的に異なる2つのタイプがある。一つは閉鎖系の平衡状態で安定な構造が形成される自己集合で、例として結晶、ミセル、クラスターなどがあげられる。最近注目されている機能性材料として役に立つ構造の自己組織化はこのタイプにはいる。もう一つのタイプは非平衡開放系で秩序構造が形成される自己組織化で、例として化学振動、ベナール対流、ロウソクの炎などがあげられる。これらの構造は本質的に不安定で、安定を維持するためには外部から物質やエネルギーを供給する必要がある。生物に見られる自己組織化は主にこのタイプにはいると考えられる¹⁾。

非平衡反応におけるリズムの発生や空間パターンの形成などの自己組織化は、自然環境や生体システムと類似の現象が示すことから興味を持たれ、多くの研究がなされている²⁻⁷⁾。振動化学反応は非線形現象のモデルであり、形成されるパターンは代表的な散逸構造で、反応拡散モデルで記述することができる。ここでは振動化学反応系の一つで、これまで比較的良好に研究されているBelousov-Zhabotinsky反応を中心に、自己組織化現象としての時間振動、化学反応波や空間パターンなどの時間的・空間的秩序構造の形成について述べる。また、それらに対する光摂動や化学カオスについても簡単にふれる。

2 時間振動(リズム)

化学反応で物質の濃度が周期的に変動する現象は化学振動と呼ばれる。1921年にBray⁸⁾がヨウ素触媒による過酸化水素の分解反応で、酸素の生成と溶液中のヨウ素濃度が周期的に変化するのを観測した。この変化は最初の均一系の化学振動として知られている。1958年にBelousov⁹⁾はクレブス回路の研究で、臭素酸カリウムとセリウム塩を含む硫酸水溶液にクエン酸を溶かしたとき、溶液の色が約1分の周期で変化することを見出した。その後1964年にZhabotinsky¹⁰⁾がこの反応に注目し、クエン酸をマロン酸に、触媒としてのセリウムイオンをフェロインに置き換えるなどして系統的に振動現象を調べた。現在、この反応はBelousov-Zhabotinsky (BZ) 反応と呼ばれている。Zhabotinskyの実験には次節で述べる化学反応波(chemical wave)の発見も含まれている。図1にBZ反応の振動現象の観測例を示した。

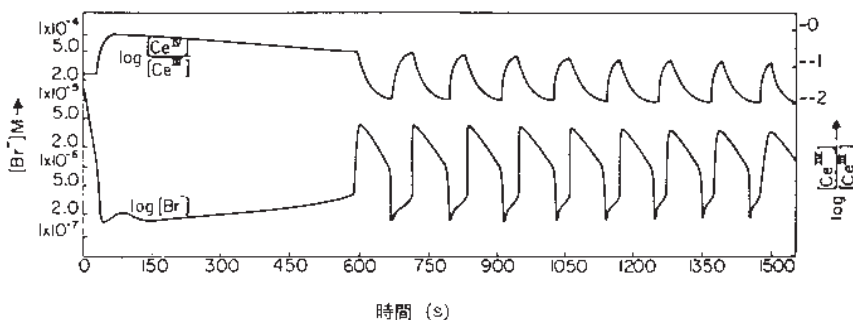


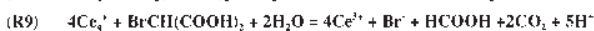
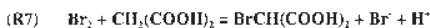
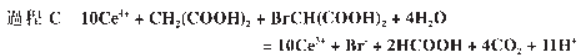
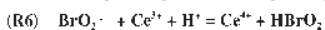
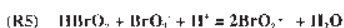
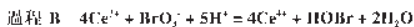
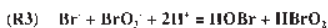
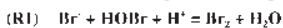
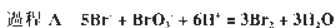
図1 BZ反応で観測された臭素イオンとセリウムイオンの振動現象。(文献16から転載)

他方、イーストによるアルコール発酵、ペルオキシターゼによるNADH酸化反応など多くの酵素反応系で振動現象が観測されたこともあり¹¹⁾、化学反応におけるリズムの発生は広く関心を持たれるようになった。その後、BZ反応の実験的研究も進み、マロン酸を他の有機化合物

で、あるいはセリウムイオンを他の金属イオンや金属イオン錯体などで置き換えることにより、振動周期や振幅そして溶液の色の変化が異なる多くの変形BZ反応が見出された⁵⁾。また、触媒としての金属イオンを含まない振動子¹²⁾も発見された。1980年前後から化学反応を一定の非平衡開放系の条件で維持するために連続流通攪拌反応容器(CSTR)が開発され、化学振動の系統的研究が精力的に行われ、BZ反応でマロン酸などの有機化合物を含まない振動子¹³⁾や亜塩素酸塩系振動子など新しい化学振動系が続々と設計された¹⁴⁾。

この間に理論的研究も進められ化学振動は非平衡に保たれた非線形反応で起こることが理解され、Prigogineら¹⁵⁾による自己触媒反応の本質を含む数理モデル(Brusselator)をはじめ、振動現象を説明する反応機構やモデルが数多く提案された。1970年代前半にオレゴン大学のNoyesら¹⁶⁾はBZ反応について約20の素反応段階を詳細に検討し、後にFKNメカニズムと呼ばれる自己触媒反応を含む過程からなるメカニズム(表1)を提出した。

表1 FKNメカニズム



このメカニズムでは3つの過程A、過程B、過程Cが連続して起こり、1周期のA → B → Cの変化が繰り返されて振動現象が現れる。FKNメカニズムに基づいたシミュレーションは振動現象が実際の反応速度論で説明できることを示した¹⁷⁾。

FieldとNoyes¹⁸⁾はFKNメカニズムをさらに再編簡略化して、5つの反応過程からなる3変数の数理モデル(Oregonator)を考案した。



ここで $\text{X} = \text{HBrO}_2$, $\text{Y} = \text{Br}^-$, $\text{Z} = \text{Ce}^{4+}$ は変数, f はパラメータである。 $\text{A} = \text{BrO}_3^-$, $\text{P} = \text{HOBr}$ は速度式には現れない。このOregonatorモデルによるシミュレーションはBZ反応における振動現象をよく再現する。

振動化学反応で観測される時間振動(リズム)は代表的な時間的自己組織化現象の一つであり、多数のミクロの

分子やイオンを構成要素する系で、実際の化学反応の速度論的考察に基づいた反応モデルで、自発的に発生するマクロな振動現象が理解されたことが重要である。時間振動に関連して2つ以上のCSTRを結合したBZ反応結合系における振動の引き込み現象¹⁹⁾やノイズを付加したときに信号強度が増加する確率共鳴²⁰⁾など興味ある研究も行われている。

3 化学反応波とパターン形成

化学反応で物質の濃度が空間的に変動する現象は化学反応波として呼ばれ、自発的に時空間秩序構造を形成する。ここでは代表的な化学反応波として媒質を伝搬する波(traveling wave)と定在波(stationary wave)について述べる。

薄層状のBZ溶液を拡散せずに放置したとき、化学反応波が発生し、それらが波紋のように広がって同心円状のターゲットパターンを形成する。また、何かの理由で円形波が壊れるとき、波の両端がカールしてラセン波が発生し、ラセンパターンを形成する²¹⁾。ラセン波は媒体の性質で決まる周波数でコアを中心に回転する。コアは静止しないで変化し、メアンデリングと呼ばれる複雑な挙動を示す²²⁾。図2に金属イオンとしてフェロイン、有機化合物としてマロン酸を用いたBZ反応におけるターゲッ



図2 BZ反応における空間パターンの形成。(a)ターゲットパターン(写真は1分間隔)、(b)ラセンパターン(写真は2.5分間隔)。(文献23より転載)

トパターンとラセンパターンの観測例²³⁾を示す。

化学反応波の発生と空間パターンの形成は代表的な散逸構造として、またミクロの分子やイオンを構成要素とする反応系が、自発的に組織化してマクロな空間的秩序構造を形成する自己組織化現象として広く関心が持たれるようになった。

BZ反応における空間パターンの形成はOregonatorから導出される2変数反応モデル方程式に拡散項を加えて、数値シミュレーションが可能な以下の反応拡散方程式を得る²⁴⁾。

$$\frac{\partial x}{\partial t} = (1-x) - f x (x-q) / (x+q) + D \nabla^2 x \quad (3)$$

$$\frac{\partial z}{\partial t} = -z + D_z \nabla^2 z \quad (4)$$

q は現象論的係数で、 D_x 、 D_z はそれぞれ X と Z の拡散定数である。Oregonator は Ce^{4+} を触媒とする系のモデル化であるが、パターンの実験でよく用いられるフェロインを触媒とする系では、Rovinsky-Zhabotinsky (RZ) モデル²⁵⁾ が広く用いられている。

1990年代にはいると、ゲルを用いた反応セルにCSTRを組み込んだ開放系の非攪拌反応器 (CFUR) が開発され、制御された条件下で空間パターンの測定が可能となった。Turing²⁶⁾ の数学的モデルで理論的に予測されていた静止パターン (Turing 構造) が、化学振動反応系の一つであるCIMA反応で観測に成功した²⁷⁾ (図3)。Turing 構造とは自己触媒型非線形性の反応拡散系で、空間一様な状態が不安定化して出現する定在的な空間構造のことで、自己組織化現象を支配している典型的な一つのタイプである²⁸⁾。最近、Turing 様パターンが高分子系で見出されている²⁹⁾。

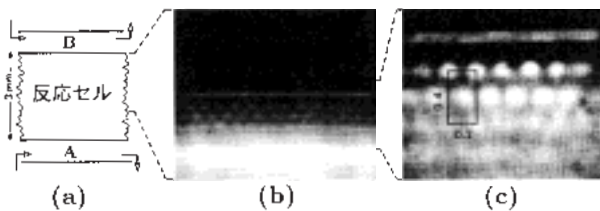


図3 CIMA反応で観測されたTuringパターン。(a)反応セル、(b)定常パターン、(c)(d)の部分拡大。Aは $NaClO_2$ 、KI、NaOH、 Na_2SO_4 の混合溶液、Bは $CH_2(COOH)_2$ 、KI、 H_2SO_4 、NaOH、 Na_2SO_4 の混合溶液。(文献27より転載)

非平衡開放系のBZ反応における自発的な化学反応波の発生や空間パターンの形成は代表的な自己組織化現象であり、実際の化学反応の速度論的研究および反応と拡散との共役に基づく反応拡散モデルで理解された。非平衡系で形成される構造は本質的に不安定であるが、平衡系では達成困難な構造の形成や機能が発現されることが期待される。空間的な自己組織化現象に関連して3次元ラセン構造³⁰⁾、化学反応波を用いた論理ゲート³¹⁾や化学ダイオード³²⁾、パターンの自己複製³³⁾など多くの興味深い研究が報告されている。

4 カオス

リズムやパターンはそれぞれ時間的、空間的な周期変動であるが、ここで非周期的変動 (カオス) について述べる。非平衡系の非線形反応では反応物質の濃度、温度、送液速度などの実験条件によっては物質の濃度が非周期的に変動する状態 (化学カオス) が現れる。カオスはその特徴として初期条件に著しく依存する。BZ反応におけるカオス現象は化学カオスの最初の例であり、周期倍分岐³⁴⁾、周期 μ カオス系列³⁵⁾、間欠性³⁶⁾などの異なるカオスへのルートが観測されている。GyorgyiとField³⁷⁾はBZ反応でのカオスを説明するためにFKNメカニズムに基づいてモデルを提案した (GFモデル)。このモデルは実験の結果と定性的であるがよい一致を示す。

カオスが空間的に展開されたものが、時空間カオスである。BZ反応の空間パターンの照射で、パターンが不安定化あるいは断片化してカオス状態に変化したり³⁸⁾、多数の欠陥が自然発生して安定な渦巻きパターンが不安定化して時空間カオスへと発展する³⁹⁾様子も報告されている。

5 光摂動

興味ある展開として、リズムやパターン形成に対する光、電場、磁場などによる外部摂動の影響がある。ここでは光感受性の $Ru(bpy)_3^{2+}$ を触媒とするBZ反応の光摂動に関する我々の研究について簡単に述べる。

時間振動に対する光摂動は振動の振幅と周期の変化あるいは振動そのものの阻害として観測される。この効果は光吸収による $Ru(bpy)_3^{2+}$ の電子的励起状態の反応で生成する臭素イオンに起因することを示した⁴⁰⁾。また、薄層状のBZ溶液へ黒紙に開けた適当な形の窓を通して光照射すると、光照射領域と非照射領域との境界のところで窓に対応した形の化学反応波が発生して空間パターンを形成した⁴¹⁾。この方法で直線として移動する四角形の化学反応波を誘起したり、図4に示すような人工的な空間パターンを形成することができる⁴²⁾。



図4 光摂動により誘起した化学反応波により形成された4種類の空間パターン。

さらに光感受性の $Ru(bpy)_3^{2+}$ とセリウムとを混合触媒とするBZ反応系を用いたカオスの光制御では、実験とシミュレーションともに、カオス状態のフーリエスペクトルの主ピークに相当する共鳴周波数の光摂動で、カオス状態の不安定軌道の安定化が起こることを示した⁴³⁾。また最近、振動化学発光の反応物質濃度や温度に対する依存性を調べ、そのメカニズムについて検討した⁴⁴⁾。

FKNメカニズムで示されたように、BZ反応系では自己触媒酸化を阻害する臭素イオンは重要な中間体の一つで、その濃度は振動反応を支配する。照射する光の波長や強度を変化させることで臭素イオン濃度を調製することができる。したがって時間振動や化学反応波の発生、空間パターンの形成あるいはカオスを光で容易に制御できることを示した。我々の研究以外にも、光による画像処理⁴⁵⁾など光感受性のBZ反応系は光情報処理との関連から多くの興味深い研究が報告されている⁴⁶⁾。

6 結語

BZ反応など化学振動系におけるリズムや空間的パターンの自発的な形成は典型的な散逸構造であり、非線形現象や自己組織化現象の代表的なモデルとして興味を持たれている。他方、心臓の脈動、脳波や神経パルスなどに

見られるリズム現象，そして図5に見られるように，BZ反応やCO酸化触媒表面，カエルの卵細胞中におけるCa²⁺濃度，細胞性粘菌の集合体の分布，にわたりの網膜の神経組織，犬の心筋組織など全く異なる媒質中でラセン波パターンが観測されている⁴⁷⁾。化学システムに生体システムと類似の自己組織化現象が見られることは，化学反応波の情報伝達機能との関連から非常に興味深い。

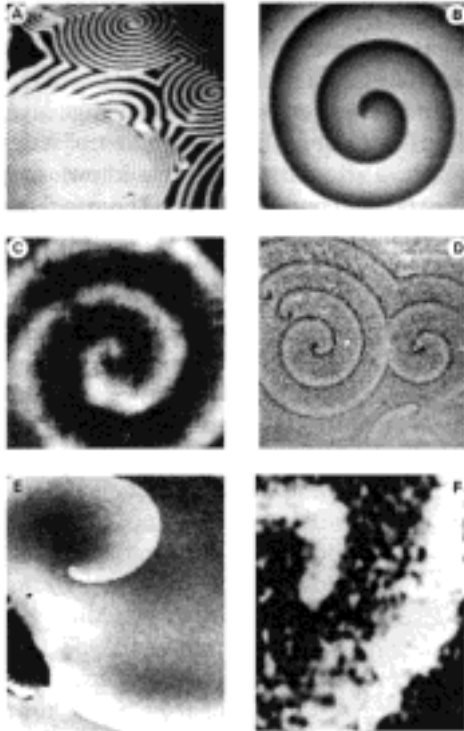


図5 異なる媒体における6例のラセン波。(A)プラチナ触媒CO酸化反応における触媒表面，(B)薄層状のBZ反応溶液，(C)アフリカツメガエルの卵細胞中におけるCa²⁺，(D)細胞性粘菌におけるアメーバ集合，(E)にわたりの網膜上の神経組織，(F)犬の心筋の断片。(文献47より転載)

非平衡開放系の化学システムにおける自己組織化は，図6に示すようにミクロな構成要素である原子・分子・イオンが，自己触媒型の非線形反応を通して自発的な協同現象によりマクロな時間的・空間的秩序構造を形成し，多様性や新しい機能を発現する現象として理解され

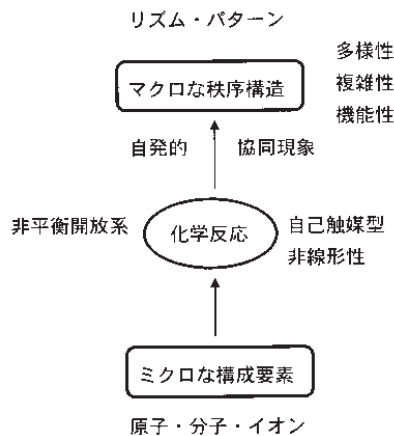


図6 化学反応における自己組織化現象。

る。

生体システムでは機能発現の組織単位としてメソ構造のサイズが注目されていることから，非平衡系の化学におけるメソスコピックレベルでの秩序構造の形成は大変興味ある課題である。生物構造は非平衡開放系で形成され，その構造や機能が維持されている。生体システムにおける自己組織化も本質的には化学現象であり，化学の特徴である多様性や反応性を通して，生体での自己組織化への道が切り開かれていくことが期待される。

文 献

- 1) 都甲 潔，松本 元(1996)自己組織化 - 生物にみる複雑多様性と情報処理．朝倉書店，東京．
- 2) Field R J, Burger M, ed.(1985)Oscillations and traveling waves in chemical systems. Jhon Wiley & Sons, New York.
- 3) Scott S K(1994)Oscillations, waves, and chaos in chemical kinetics. Oxford University Press, Oxford.
- 4) Kapral R, Showalter K, ed.(1995)Chemical waves and patterns. Kluwer Academic Publishers, Boston.
- 5) Epstein I R, Pojman J A(1998)An introduction to nonlinear chemical dynamics. Oxford University Press, New York.
- 6) 吉川研一(1992)非線形科学 - 分子集合体のリズムとかたち．学会出版センター，東京．
- 7) 三池秀敏，森 義仁，山口智彦(1997)非平衡の科学 - 反応・拡散系のダイナミックス．講談社サイエティフィク，東京．
- 8) Bray W C(1921) A periodic reaction in homogeneous solution and its relation to catalysis. J Am Chem Soc, 43 : 1262-1267.
- 9) Belousov B P(1958)A periodic reaction and its mechanism. Sb Ref Radiats Med, Medgiz : Moscow. 145-147.
- 10) Zhabotinsky A M(1964)Periodic processes of the oxidation of malonic acid in solution. Biofizika, 9 : 306.
- 11) Chance B, Ghosh A V, Pye E K, Hess B ed.(1973) Biological and biochemical oscillators. Academic press, New York.
- 12) Koros E, Orban M(1978)Uncatalyzed oscillatory chemical reactions. Nature, 273 : 371-372.
- 13) Orban M, De Kepper P, Epstein I R(1982)Minimal bromate oscillator: bromate-bromide-catalyst. J Am Chem Soc, 104 : 2657-2658.
- 14) Epstein I R, Kustin K, De Kepper P, Orban M(1983) Oscillating chemical reactions. Sci Am, 248 : 96-108.
- 15) Prigogine I, Lefever R(1968)Symmetry breaking instabilities in dissipative systems. J Chem Phys, 48 : 1695-1700.
- 16) Field R J, Koros I, Noyes R M(1972)Oscillations in chemical systems. Thorough analysis of temporal oscillations in the bromate-malonic acid system. J. Am

- Chem. Soc., 94 : 8649-8664.
- 17) Edelson D, Field R J, Noyes RM(1975)Mechanistic details of the Belousov-Zhabotinskii oscillations. *Int J Chem Kinet*, 7 : 417-432.
- 18) Field R J, Noyes R M(1974) . Limit cycle behavior in a model of a real chemical reaction. *J. Chem. Phys.*, 60 : 1877-1884.
- 19) Marek M, Stuchl(1975)Synchronization in two interacting oscillatory systems. *Biophys chem*, 3 : 241-248.
- 20) Guderian A, G. Dechert, Zeyer K P, Schneider F W (1996)Stochastic resonance in chemistry. 1. The Belousov-Zhabotinsky reaction. *J Phys Chem*, 100 : 4437-4441.
- 21) Zaikin A N, Zhabotinskii A M(1970)Concentration wave propagation in two-dimensional liquid-phase self-oscillating system. *Nature*, 225 : 535-537.
- 22) Winfree A T(1972)Spiral waves of chemical activity. *Science*, 175 : 634-636.
- 23) Winfree A T(1974)Rotating chemical reactions. *Sci Am*, 230 : 82-95.
- 24) Keener J P, Tyson J J(1986)Spiral waves in the Belousov-Zhabotinsky reactions. *Physica D*, 21 : 307-324.
- 25) Rovinsky A B, Zhabotinsky A M(1984)Mechanism and mathematical model of the oscillating bromate-ferroin-bromomalonic acid reaction. *J Phys Chem*, 88 : 6081-6087.
- 26) Turing A M(1952) The chemical basis of morphogenesis. *Phil Trans Roy Soc B*, 237 : 37-45.
- 27) Castets V, Dulos E, Boissonade J, De Kepper R(1990) Experimental evidence of a sustained standing Turing-type nonequilibrium chemical pattern. *Phys Rev Lett*, 64 : 2953-2956.
- 28) 山口智彦(1997)Turing 構造と反応拡散系におけるパターン形成 . 物質工学工業技術研究所報告 , 5: 151-164 .
- 29) Watzl M, Munster(1995)Turing-like spatial patterns in a polyacrylamide-methylene blue-sulfide-oxygen system. *Chem Phys Lett*, 242 : 273-278.
- 30) Yamaguchi T, Muller S C(1991)Front geometries of chemical waves under anisotropic conditions. *Physica D*, 49 : 40-46.
- 31) Toth A, Showalter K(1995)Logic gates in excitable media. *J Chem Phys*, 103 : 2058-2066.
- 32) Agladze K, Aliev, Yamaguchi T, Yoshikawa K(1996) Chemical diode. *J Phys chem*, 100 : 13895-13897.
- 33) Lee K J, McCormick W D, Pearson J E, Swinney H L (1994) Experimental observation of self-replicating spots in a reaction-diffusion system. *Nature*, 369: 215-218.
- 34) Simoyi G H, Wolf A, Swinny H L(1982)One dimensional dynamics in a multicomponent chemical reaction. *Phys Rev Lett*, 49 : 245-248.
- 35) Turner J S, Roux J C, McCormick W D, Swinny H L (1981)Alternating periodic and chaotic regimes in chemical reaction - Experiment and theory. *Phys Lett A*, 84 : 9-12.
- 36) Pomeau Y, Roux J C, Rossi A, Bachelart S, Vidal C (1981)Intermittent behaviour in the Belousov-Zhabotinsky reaction. *J Phys Lett*, 42 : 271-273.
- 37) Gyorgyi L, Field R J(1991)Simple models of deterministic chaos in the Belousov-Zhabotinsky reaction. *J Phys Chem*, 95 : 6594-6602.
- 38) Markus M, Stravridis K(1994)Observation of chemical turbulence in the Belousov-Zhabotinsky reaction. *Int J Bifurcation and chaos*, 4 : 1233-1243.
- 39) Ouyang Q, Flesselles J M(1996)Transition from spirals to defect turbulence driven by a convective instability. *Nature*, 379 ; 143-146.
- 40) Jinguji M, Ishihara M, Nakazawa T(1992)Primary process of illumination effect on the Ru(bpy)₃²⁺-catalyzed. Belousov-Zhabotinskii reaction. *J Phys Chem*, 96 : 4279-4281.
- 41) Jinguji M, Ishihara M, Nakazawa T(1990) Photoinduced formation of spatial patterns in the Belousov- Zhabotinskii reaction. *J Phys Chem*, 94 : 1226-1229.
- 42) Jinguji M, Ishihara M, Nakazawa T, Nagashima H (1995)Formation and propagation of rectangular chemical waves in the Belousov-Zhabotinskii reaction. *Physica D*, 84 : 246-252.
- 43) Guderian A, Munster AF, Jinguji M, Kraus M, Schneider FW(1999)Resonant chaos control by light in a chemiluminescent reaction. *Chem Phys Lett*, 312 : 440-446.
- 44) Jinguji M, Ishihara M, Nakazawa T (1998) Oscillating chemiluminescence in the Ru(bpy)₃²⁺-catalyzed Belousov-Zhabotinsky reaction. *ACH-Models Chem*, 135 : 269-278.
- 45) Kuhnert L, Agladze K I, Krinsky V I(1989)Image processing using light-sensitive chemical waves. *Nature*, 337 : 244-247.
- 46) 雨宮 隆, 山口智彦(1999)ペロージフ・ジャポチンスキー反応と光情報処理 . 光学 , 28: 312-318.
- 47) Steinbock O, Muller S C(1999)Control of chemical waves in excitable media by external perturbation. *Handbook of chaos control*, edited by Schuster H G (Weheim: Wiley-VCH), 592-614.

Abstract**Self-Organization: Oscillation and Pattern Formation in the Chemical Reactions****Mamoru JINGUJI**

Self-organization phenomena is found in the natural environment or the living system, which gives rise to the diversity, the complexity and the functionality of the system. Self-organization is particularly crucial to living organism, and an understanding of how it occurs may help explain the origin of life itself. Several temporal and spatial organizations, which belong to the class of self-organization phenomena, are also found in nonlinear chemical systems maintained far from equilibrium. In recent years, much interest has been shown in the study of nonlinear chemical dynamics from the general similarity between some classes of chemical and biological systems. Here we describe temporal oscillations, chemical waves and spatial patterns in the chemical reactions, which provide the chemical mechanistic basis for self-organization.

Department of Environmental Science