BZ 反応溶液系の厚さと伝播速度の関係について

北畑 裕之
e-mail:s00v0880@ip.media.kyoto-u.ac.jp

2000/3/6

1 概略

自然界、特に生物界において、美しい対称性を持ったパターンが多く存在している。巻き貝の螺旋形、木の年輪の同心円、木の枝の自己相似形 (フラクタル) など例をあげればきりがない。熱力学の第二法則によると 「孤立系ではエントロピーは増大する」ため、孤立系として見るとこのようなパターン形成は説明できない。非平衡開放系として生命をとらえることによって初めて、このパターン形成を説明できるのである。しかし、孤立系に比べ、非平衡開放系の理論は非常に煩雑である。

幸いなことに、Belosov-Zhabotinskii 反応 (以下、BZ 反応) は簡単に実現できるが、非平衡開放系の性質が顕著に現れる系である。そこで、今回は BZ 反応の溶液系を用いて、溶液の厚さによる伝播速度の違いを調べ、更に、伝播速度が場所により違う時に発生する現象を見た。その結果を拡散方程式によるモデル、及び、セルオートマトンによるモデルと比較、検討した。

2 実験方法と結果

2.1 準備

今回の実験では、BZ 反応の系として次の組成のものを用いた。

$NaBrO_3$		0.45 M
H_2SO_4		0.36 M
$(CH_2COOH)_2$	(Maronic Acid)	0.20 M
KBr		0.050 M
$[Fe(phen)_3]^{2+}$	(Ferroin)	0.0020 M

更に、可能な限りメニスカスの影響を減らすため界面活性剤として、非イオン性界面活性剤 tween20 を使用した。

2.2 液層の厚さによる伝播速度の違い

ペトリ皿に液量をいろいろと変えて BZ 反応の溶液を入れ、ペースメーカーを入れた後、静置してターゲットパターンの様子を観察した。ビデオカメラで撮影し、コンピュータを用いてターゲットパターンのウェーブフロントの時刻と位置を測定した。そのデータを基に速度を計算し、液層の厚さと速度の関係をプロットした。結果を図 1に示す。

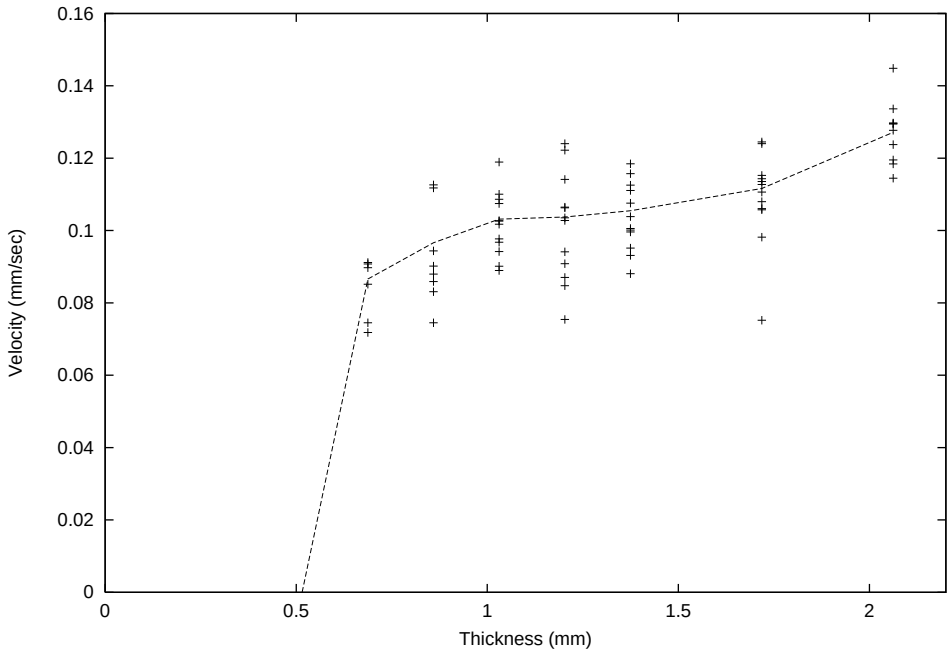

図 1: 液層の厚さとウェーブフロントの伝播速度の関係。直線で結んだものはそれぞれの厚さでの速度の平均。ポイントは各ウェーブフロントについての計算結果。

グラフより、液層が厚いほど伝播速度が大きく、薄いほど伝播速度が小さいことがわかった。実際、相関関数を計算すると、0.69 となり、速度と厚さの間には正の相関があることがわかる。なお、厚さが $0.52\,\mathrm{mm}$ では、ペースメーカーを入れてもターゲットパターンができなかった。そこで、$0.52\,\mathrm{mm}$ では伝播速度は 0 であるとした。

2.3 液層の厚さが異なるときの波の様子

ペトリ皿に合計 $3\,\mathrm{ml}$(平行に置いたときの厚さは $0.52\,\mathrm{mm}$) の BZ 反応の溶液を入れ、傾けた。(半径 $43\,\mathrm{mm}$ のペトリ皿の一方の端が、約 $1\,\mathrm{mm}$ 高くなるようにした。) その時の様子をビデオカメラで撮影した。ただし、液層の厚いところを観察した。

深い方のペトリ皿の周辺部で発生した波が浅い方へと伝播していく様子が観察された。この時、浅い方に行くほど、波の伝播速度が遅くなり、先に発生した波にあとから発生した波が追いつき、あまりにも近づきすぎると、あとから追いついた波が消滅する現象が観測された。波のフロントの座標を 1 秒ごとに測定しプロットしたグラフを図 2に示す。

3 シミュレーション

3.1 拡散方程式によるモデル

3.1.1 モデルのしくみ

拡散方程式

$$\frac{\partial f}{\partial t} - \kappa \nabla^2 f = 0 \tag{1}$$

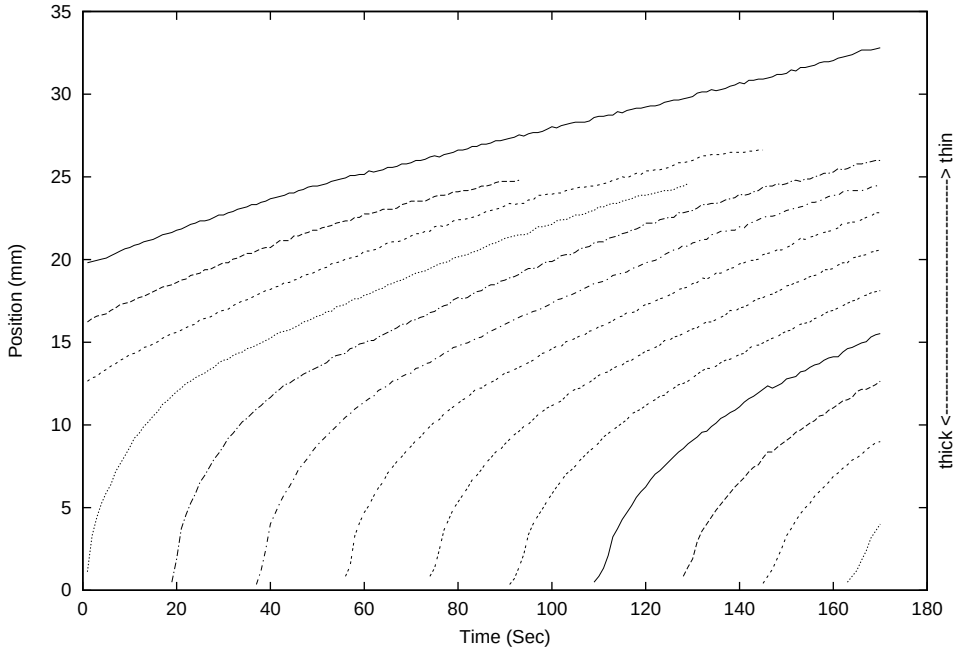

図 2: 深いところから浅いところへと伝わっていく波。3 つのウェーブフロントが他の波に追いついた影響で消えているのがわかる。

を考える。簡単のため$\kappa = 1$としておく。初期条件としてδ関数を考えたとき $(f(\vec{x}, 0) = \delta(\vec{x}))$、(1) の解は

$$f(\vec{x}, t) = \left(\frac{1}{4\pi t}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{|\vec{x}|^2}{4t}\right) \tag{2}$$

である。ただし、$\vec{x}$は 3 次元とした。

ここで、次のような仮定をした。

1. ウェーブフロントがある所からアクチベーターが拡散し、それによって 「少し離れた場所」に波が伝わる。
2. ウェーブフロントは平面波であり、その平面上のあらゆる点からアクチベーターは独立に拡散方程式の解 (2) に従って拡散する。
3. 「少し離れた場所」で拡散してきたアクチベーターの量がある閾値に達するとその場所がウェーブフロントになる。

この系では、臭素酸イオン $\mathrm{BrO_3^-}$がアクチベーターの役割を担っている。

そこで、lだけ離れた場所を考え、液層の厚さを d、濃度の閾値を f_{th}として、次のような関係を満たす $t_{\mathrm{th}}(d)$ を求めた。x を波の伝わる方向、yを液面に平行でかつ、ウェーブフロントに平行な方向、zを液面に垂直な方向 (厚さの方向) とした。図 3参照。また、下の式では液層の中心の点を考えていることになる。

$$\begin{aligned} f_{\mathrm{th}} &= \int_{-\infty}^{\infty} dy \int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} dz f((l, y, z), t_{\mathrm{th}}) \\ &= \frac{1}{4\pi t} \int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} dz \exp\left(-\frac{l^2 + z^2}{4t}\right) \end{aligned} \tag{3}$$

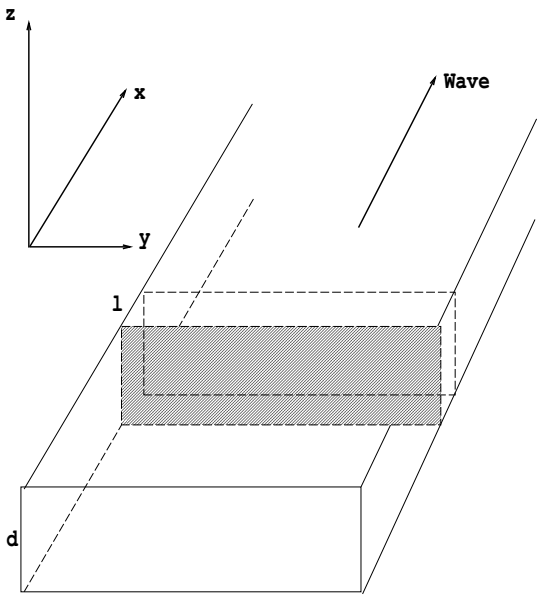

図 3: 拡散方程式を用いたモデルの仕組み

上の式 (3) において、簡単のため $4t$ を t、$\pi f_{\rm th}$を $f_{\rm th}$と新たにおき直して次の式を得る。

$$f_{\rm th} = \frac{1}{t}\int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} dz \exp\left(-\frac{l^2+z^2}{t}\right) \tag{4}$$

実際には、この (4) 式を用いてシミュレーションを行った。

3.1.2 シミュレーションの結果と比較

こうして求められた $t_{\rm th}$と d の関係から、$v = l/t_{\rm th}$を用いて、vと d の関係を求めてプロットした。それが図 4 である。

拡散方程式のモデルによるシミュレーションでは、波の伝播が急激に遅くなり、伝播しなくなる厚さがあることが導かれる。実験でも波が伝わらなくなる厚さがあった。ただし、このモデルではある厚さ以上になると、それ以上厚くしても伝播速度に変化が起こらないが、実際の実験ではその現象は観測されなかった。もっと液量を増やせばよいのだが、3 次元的な構造が顕著に現れ始め、速度の測定の精度が落ちてくるため、困難であると思われる。

3.2 セルオートマトンによるモデル

3.2.1 モデルのしくみ

セルオートマトンとは、BZ 反応をモデル化したものである。次のような仮定をする。

1. 系をいくつかの部分系にわけ、それぞれは隣のセルのみから影響を受けて、時間的に変化する。
2. それぞれのセルは興奮状態◎、不応状態○、休止状態-の 3 つの状態をとる。
3. 興奮状態にあるセルは、一定時間がすぎると不応状態になる。

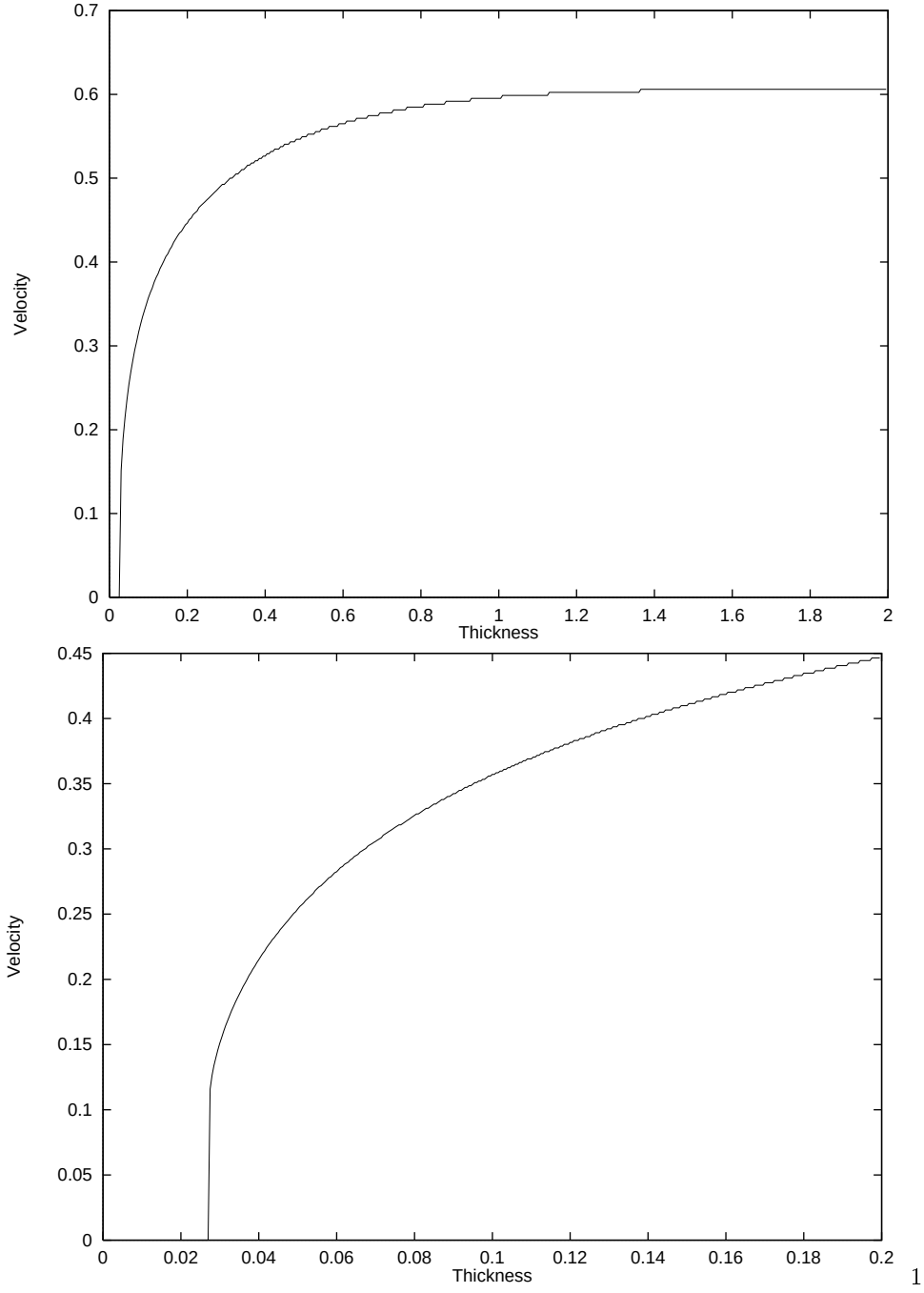

図 4: 拡散方程式に基づくシミュレーションの結果。$l = 0.1$、$f_{\mathrm{th}} = 0.01$ である。上の図の d の小さい部分を拡大したのが下の図である。

4. 不応状態にあるセルは、一定時間がすぎると休止状態になる。

5. 休止状態にあるセルは、周囲に興奮状態のセルがあるときのみ、一定時間が過ぎると興奮状態になる。

以上の仮定を基に、初期条件、境界条件を加えて時間的にどう変化するかを調べる。一般的には、系のどの部分でも伝播速度は一定であるとする。つまり、仮定における 「一定時間」は場所によらないとする。しかし、ここでは、「一定時間」が場所によるとしてシミュレーションを行った。つまり、興奮状態が不応状態になるまでの時間が位置に依存し、隣のセルが興奮状態から休止状態になる時に、休止状態のセルが興奮状態になるとした。不応状態から休止状態になる時間は場所によらないとした。また、簡単のため、1 次元系を採用した。

3.2.2 シミュレーションの結果と比較

前節の仮定を基にシミュレーションを行った結果が図 5である。それによると、深いところでは十分に間隔があって独立に存在していた波が、浅いところに近づき伝播速度が遅くなると、二つの波が近づきあって一方が消えてしまっている。これは、実際の実験結果と同じである。

4 考察と問題点

溶液層の厚さと伝播速度の関係の実験には、まだまだ不十分な点がある。実験では界面活性剤を入れたものの、メニスカスを完全に消すことはできず、液層の厚さは多少ずれがあると思われる。特に液量が少ないとき (薄いとき) は顕著に現れてきてしまう。実際、ペトリ皿の外側では波が伝わるのに、中心付近では波が発生しないという現象も起こった。実験はペースメーカーを入れる位置をほぼ同じ位置にしておいて、条件の統一を図ったが、それでも不十分である。ゲルを用いるのも一つの方法だが、あくまでも溶液系での挙動を見るとなると、更に工夫が必要である。また、厚くしたときの測定の問題もある。今回の実験との比較だけでは、拡散方程式に基づくモデルが正しいかどうか、判断するのは不可能である。

波が追いついて消える現象は、次のような説明が考えられる。ウェーブフロントは酸化波であり、そこでは Fe^{3+} が増加している。急激に酸化されたあとは、徐々にインヒビター (Br^-) が増えて還元され、Fe^{2+} に戻る。ところが、波の間隔が狭いと、インヒビターが増加しているときに、酸化波がやってくることになる。そうすると、インヒビターの影響で Fe^{3+} が十分には生成されず、そこで追いついてきた波は消えてしまうというものである。セルオートマトンはアクチベーターとインヒビターの考えに基づいたモデルであり、実験とシミュレーション結果はほぼ一致しているので、この議論が正しいのではないかと思われる。

伝播速度の違う場で 2 つの波が追いつき、消えることは面白い現象である。伝播速度の遅い方から早い方へ波を伝えるときには、全く消えることはなく、早い方から遅い方へ波を伝えるときにはある間隔より小さい波は消えてしまう。このような伝播速度の違う場を使って、ある種の情報素子が作れるのではないかと思われる。例えば、一部に伝播速度が遅い部分を作っておき、そこにある周期で波を送ることを考える。その波は周期が長いとそのまま通り抜け、周期が短いといくつかの波はカットされて伝わる。これは、ある周期以下の波は出力しないフィルタになる。図 6参照。

他にも神経興奮のモデルなどで適用できる現象があるかもしれない。これからいろいろと発展させることができるであろう。

5 結論

BZ 反応の溶液系では、液層の厚さが厚いほど波の伝播速度が大きく、薄ければ伝播速度が小さい。そして、ある臨界の厚さよりも薄いと波はもはや伝わらなくなる。また、厚いところから薄い方へ伝わる波は、その伝播速

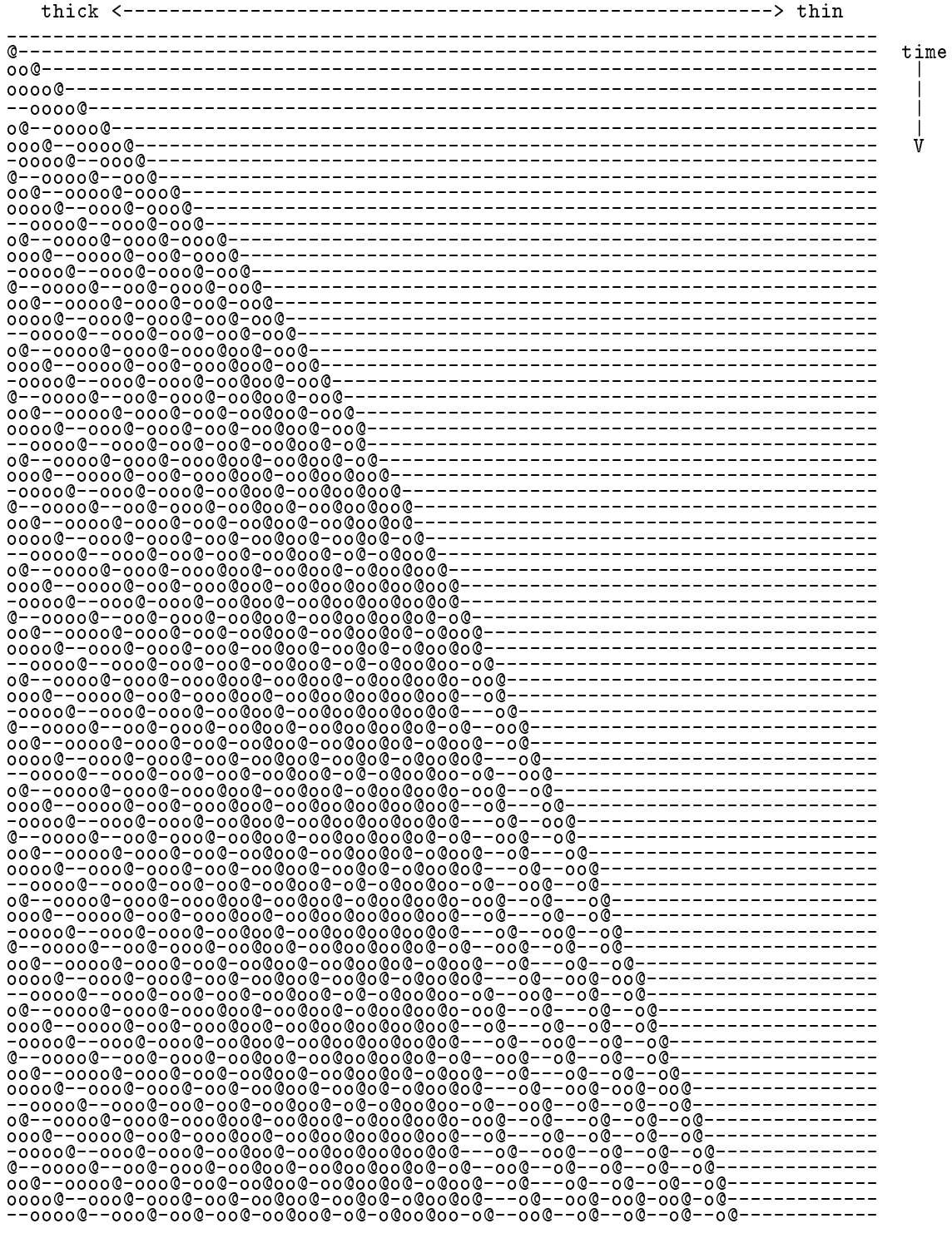

図 5: 伝播速度が違う 1 次元系でのセルオートマトンモデル。左の方が伝播速度が大きく (液層が厚い)、右へ行くほど伝播速度が小さい (液層が薄い)。途中で二つの波が追いついて消えているのがわかる。

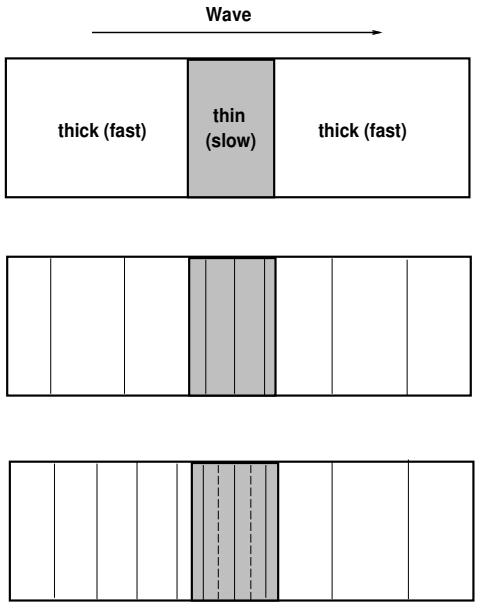

図 6: 伝播速度の遅い部分を作った時にフィルタの役目をする可能性がある。図は、周期の大きい波と小さい波を左側から伝播させたとき。周期が大きいときはそのまま通り抜けるが、小さい時はいくつかの波がカットされる。

度の違いにより間隔が狭くなり、消えてしまうこともある。これらを説明するために考えた、拡散方程式を用いたモデル、セルオートマトンを用いたモデルによるシミュレーション結果は、実験結果とほぼ一致する。

6 終わりに

半期の間、忙しい中、実験やコンピュータ解析、シミュレーションなどいろいろとアドバイスしてくださった吉川先生、小穴先生、チェン先生、そして、一野さんをはじめ吉川研究室の皆さんありがとうございました。