

ferroin 型 BZ 反応の Rovinsky,Zhabotinsky モデルの特性について

2005 年 10 月 21 日

1 主旨

ferroin 型 BZ 反応は 1984 年に A.B.Rovinsky,A.M.Zhabotinsky によるモデル化¹により、その振動の主な機構が明らかにされた。そのモデルの簡略により導かれる微分方程式を解いて振動が現れることを示すことにより、彼らはモデルの妥当性を証明した。その簡略化の特徴とは、

- 変数を 2 変数にまで減らした
- オレゴネータにおける実験のように、 HBrO_3 、 $\text{CHBr}(\text{COOH})_2$ 、 H^+ の濃度を変化しないものとした

ということである。

この ferroin 型 BZ 溶液の Br^- 濃度変化、 $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$ と $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ との濃度比の変化を以下のように測定した。

BZ 溶液に Br^- 選択電極、白金電極、参照電極の計 3 本の電極をいれ、攪拌しながら Br^- 選択電極 - 参照電極間の電位差 E_{Br^-} および、白金電極 - 参照電極間の電位差 E_{ORP} (酸化還元電位) の時間変化を測定した。

ここで温度一定の条件下ではこれらの電位差と、 Br^- 濃度、 $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$ と $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ との濃度比には、

$$E_{\text{Br}^-} - E_{\text{Br}^-}^{\circ} \propto -\ln[\text{Br}^-]$$
$$E_{\text{ORP}} - E_{\text{ORP}}^{\circ} \propto \ln \frac{[\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}]}{[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]}$$

という関係が成り立つ。つまりこれらの電位差を測定することは各成分の濃度を測定することに相当する。この測定を BZ 溶液の H^+ の濃度を変えて行った。

¹参考文献.1 参照

以下にこの測定結果のグラフを示す。

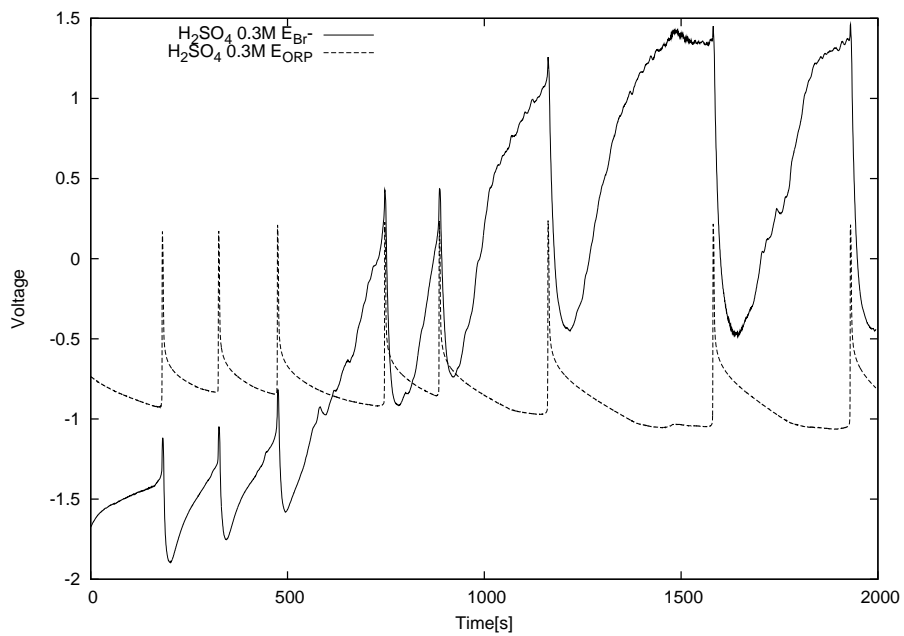


図.1 H₂SO₄ 0.3M

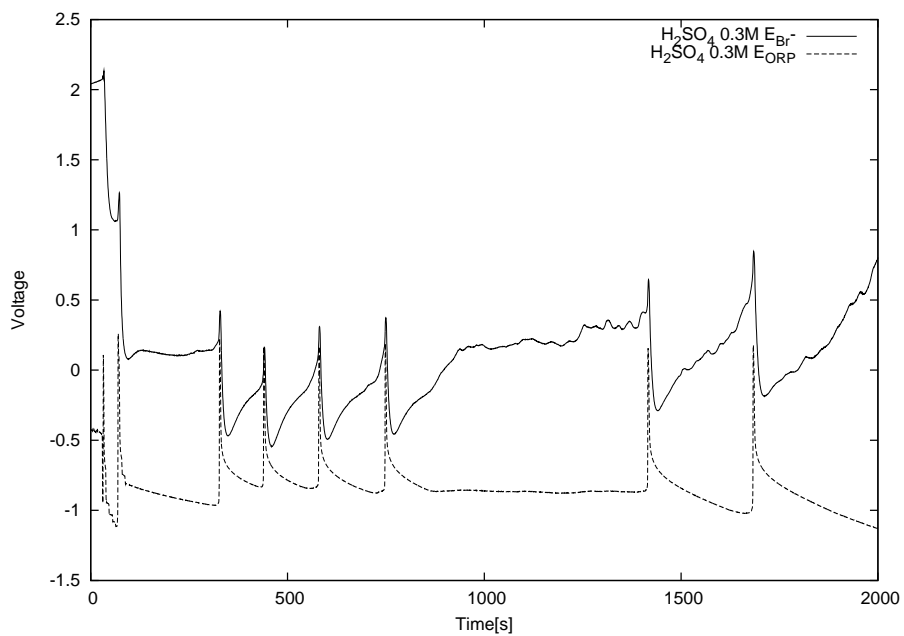


図.2 H₂SO₄ 0.3M

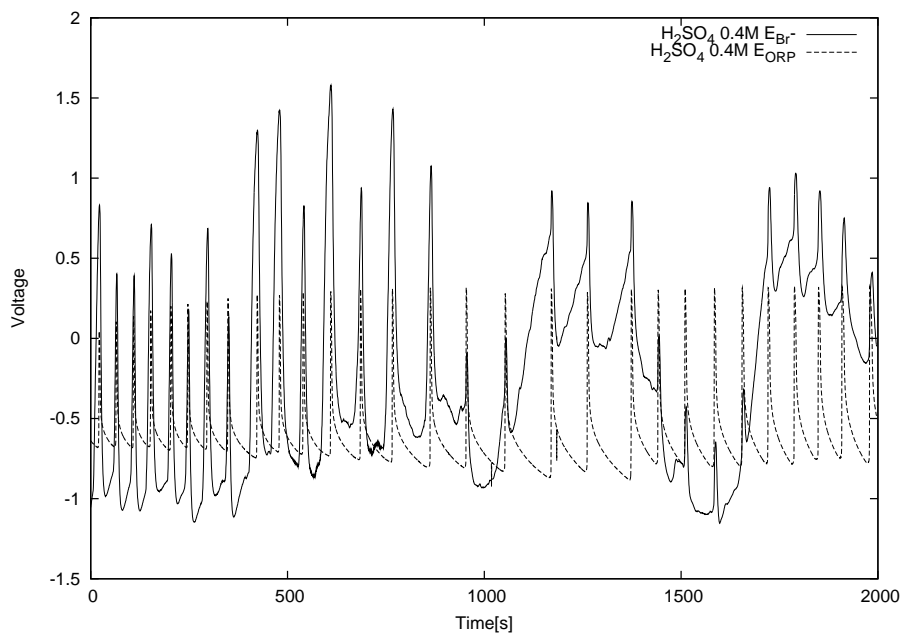


图 3 H₂SO₄ 0.4M

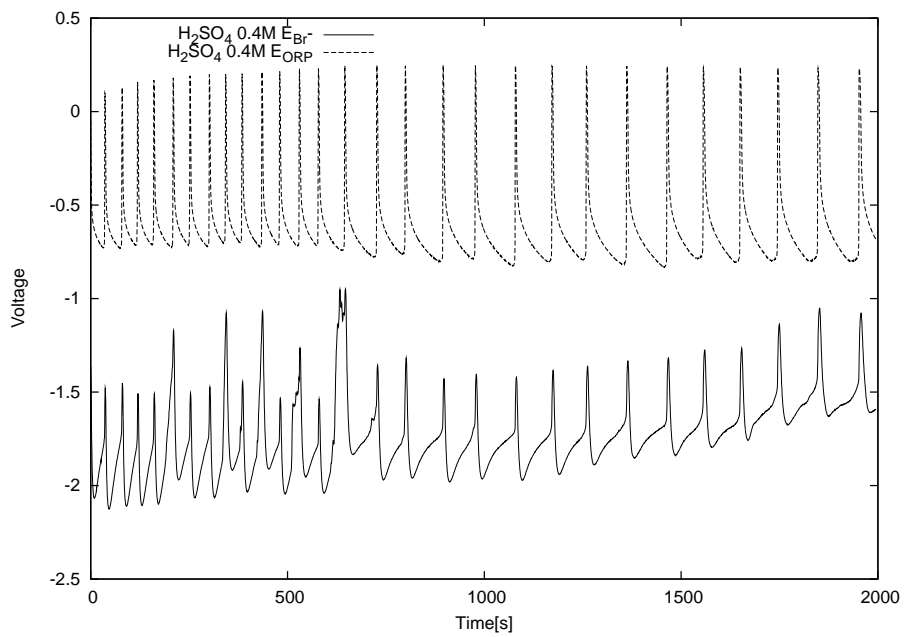
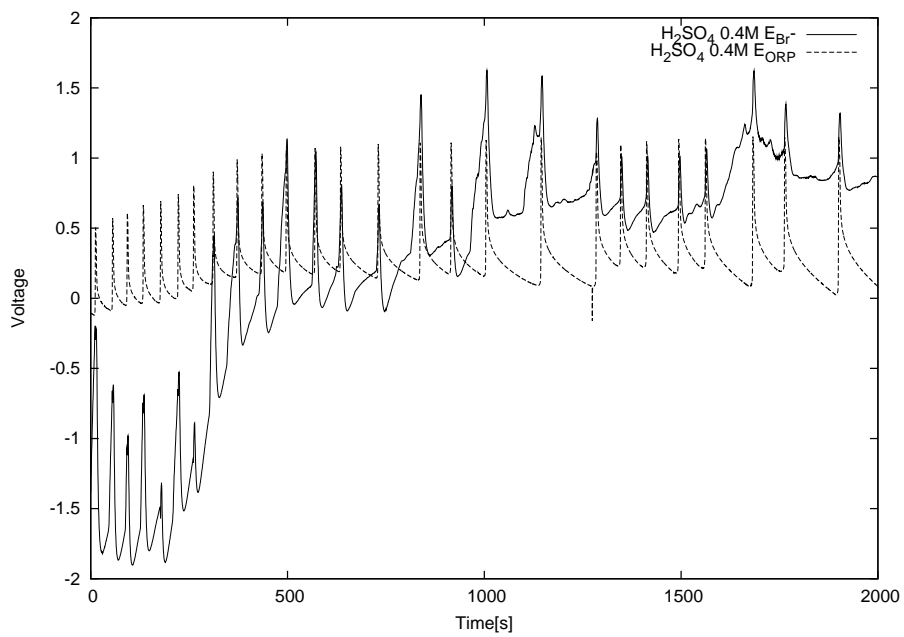
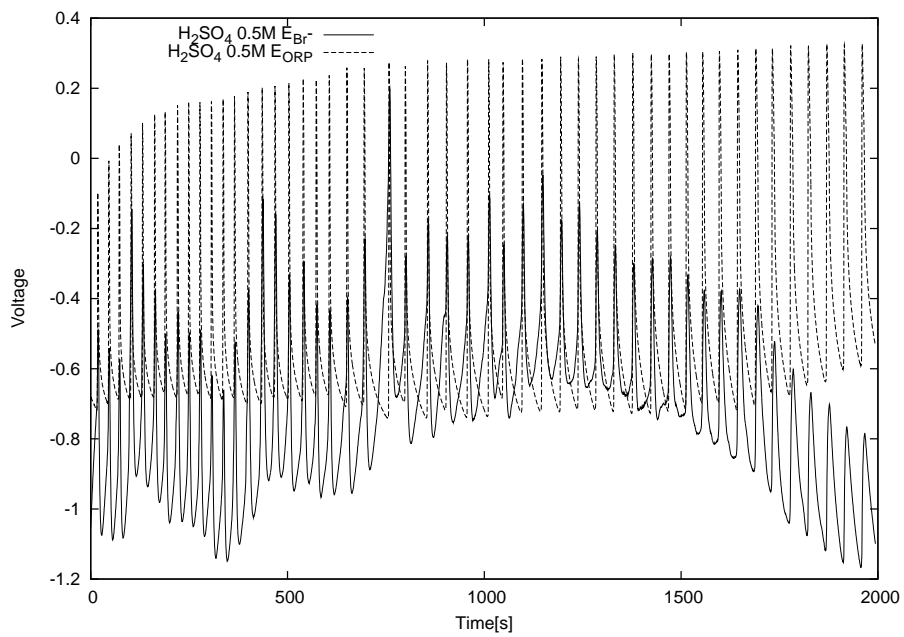


图 4 H₂SO₄ 0.4M



☒.5 H_2SO_4 0.4M



☒.6 H_2SO_4 0.5M

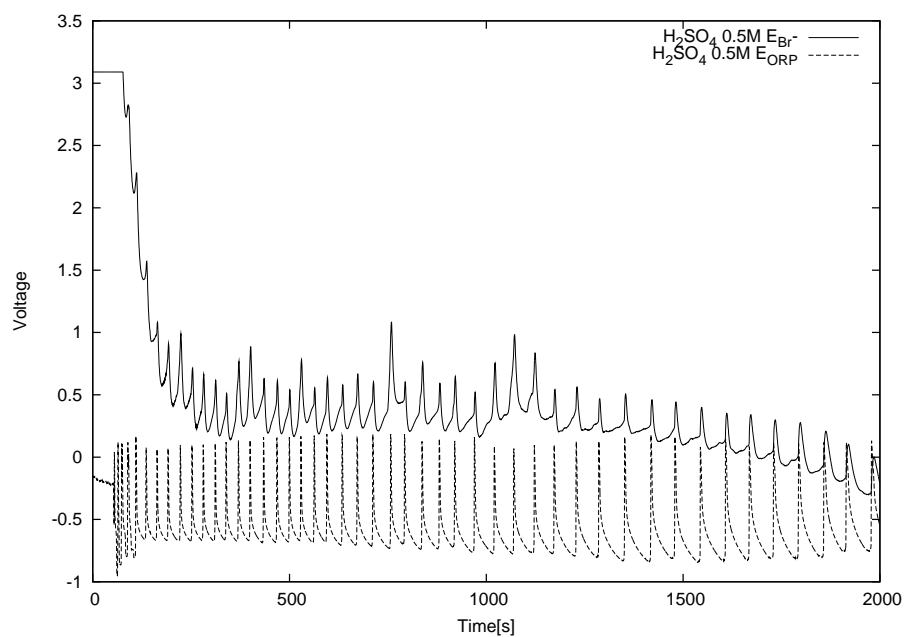


図.7 H₂SO₄ 0.5M

ここで横軸は時間 [s]、縦軸は電位差であり、実線は E_{Br^-} 、破線は E_{ORP} をあらわしている。また溶液の体積は 40ml、基準の濃度はそれぞれ、

NaBrO ₃	0.2M	H ₂ SO ₄	0.4M
CH ₂ (COOH) ₂	0.1M	NaBr	0.03M
<i>ferroin</i>	4mM		

として図の表題に示されている部分の濃度を変更した。

ここで特に注目すべきこととして、図の一部を横軸 E_{Br^-} 、縦軸 E_{ORP} としてプロットすると、

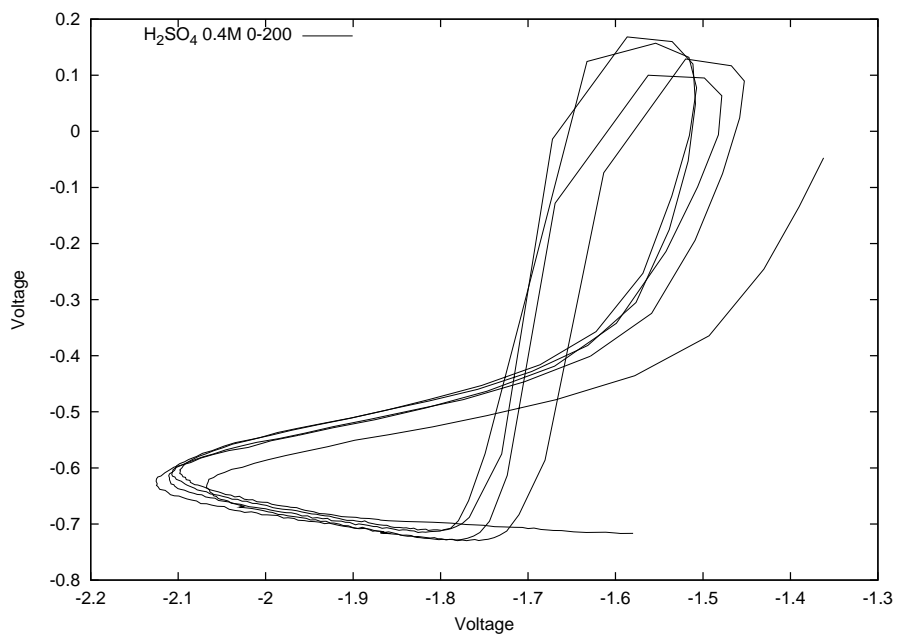


図.8 図.4の0[s]から200[s]をプロットしたもの

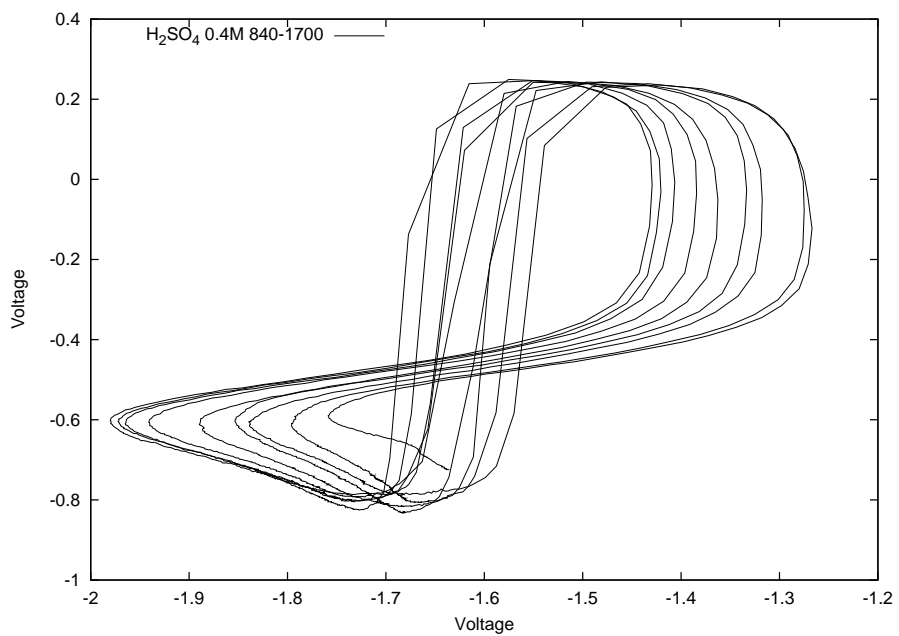


図.9 図.4の840[s]から1700[s]をプロットしたもの

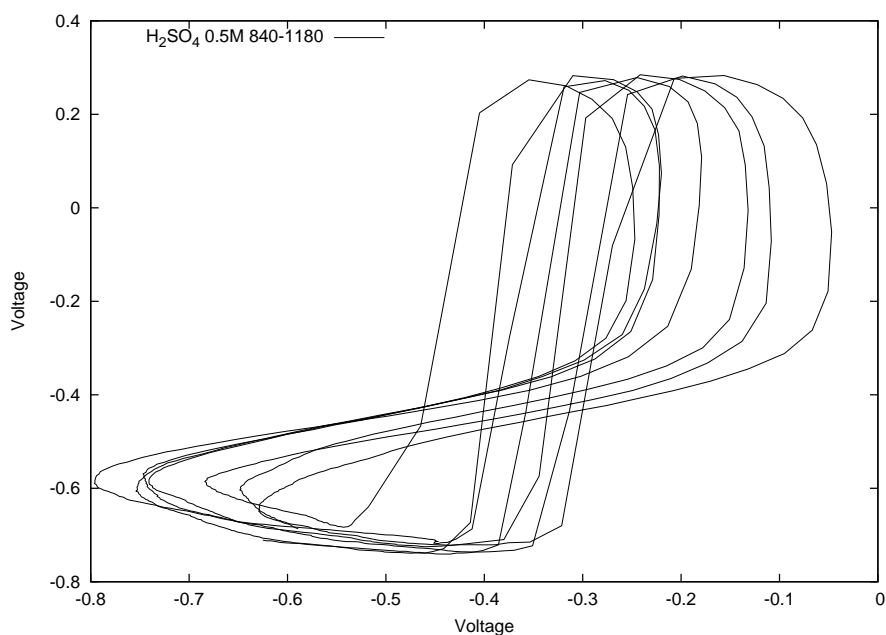


図.10 図.6 の 840[s] から 1180[s] をプロットしたもの

このように周期軌道が異なる位相において交点を持つ。これは明らかに系が 2 変数の微分方程式で記述できるのとは異なった振る舞いである。

また図.1 ~ 7 からわかるように、 H^+ の濃度の増加により振動は安定していき、その振動の周期は H^+ の濃度の増加により短くなり、さらに時間の経過とともに長くなっていく。

Rovinsky,Zhabotinsky が 2 変数にまで減らしたのは、目的が実験結果の再現ではなくその振動の証明だったからである。そこでこのモデルのより細かな部分に注目することにより、Rovinsky,Zhabotinsky モデルがどの程度まで実験事実を説明できるのかを調べることにする。

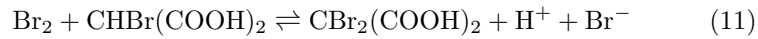
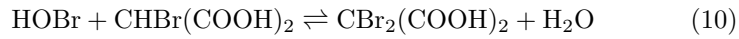
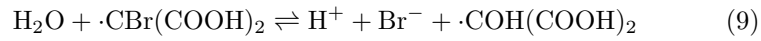
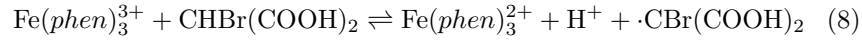
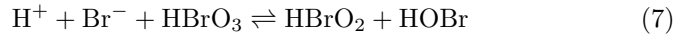
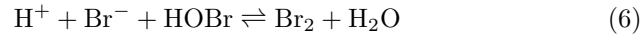
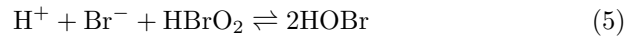
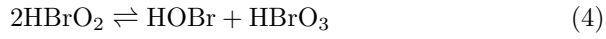
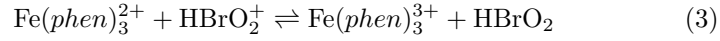
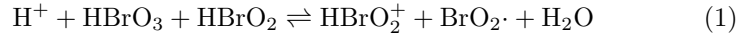
以上のことから Rovinsky,Zhabotinsky モデルについて、

- (課題.1) 時間の経過による周期の遅れを再現することができるか
- (課題.2) H^+ の濃度の増加による周期の早まりを再現することができるか
- (課題.3) 系を記述する変数を増やし、図.8 ~ 10 を再現することができるか
- (課題.4) H^+ の濃度の増加による振動の安定化を再現することができるか

この 4 つを検証する。

2 考察

上記の課題を参考文献.1 をもとに考える。参考文献.1 によれば系のメカニズムは、



これら 11 個の反応と反応 (9) 後のマロン酸の生成物 ($\cdot\text{CBr}(\text{COOH})_2, \cdot\text{COH}(\text{COOH})_2$) による 2 次的反応であるとする。マロン酸の臭素化を十分行ってから反応を開始したとし (初期条件として臭化マロン酸のみが存在しているとする)、式 (2) に対して式 (1) を律速段階、式 (6) に対して式 (4)、式 (5)、式 (7) を律速段階、式 (10)、(11) は反応 (9) 後のマロン酸の生成物による 2 次的反応に比べ無視できると仮定する。このとき以下のように各濃度を変数に置き換えて、式 (i) の反応速度、逆反応速度をそれぞれ k_i 、 k_{-i} とすれば、

$$X \equiv [\text{HBrO}_2]$$

$$Y \equiv [\text{Br}^-]$$

$$Z \equiv [\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}]$$

$$A \equiv [\text{HBrO}_3]$$

$$B \equiv [\text{CHBr}(\text{COOH})_2]$$

$$C \equiv [\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}] + [\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]$$

$$H \equiv [\text{H}^+]$$

$$P \equiv [\text{HBrO}_2^+]$$

$$R \equiv [\cdot\text{CBr}(\text{COOH})_2]$$

として、

$$\dot{X} = -k_1 HAX + k_{-1} P^2 + k_3 P(C - Z) - k_{-3} XZ - 2k_4 HX^2 - k_5 HXY + k_7 HAY \quad (12)$$

$$\dot{Y} = -3k_5 HXY - 2k_7 HAY + qk_9 R \quad (13)$$

$$\dot{Z} = k_3 P(C - Z) - k_{-3} XZ - k_8 BZ + k_{-8}(C - Z)HR - pk_9 R \quad (14)$$

$$\dot{A} = -k_1 HAX + k_{-1} P^2 + k_4 HX^2 - k_7 HAY \quad (15)$$

$$\dot{B} = -rk_9 R \quad (16)$$

$$\dot{H} = -2k_1 HAX + 2k_{-1} P^2 - 3k_5 HXY - 2k_7 HAY + k_8 BZ - k_{-8}(C - Z)HR - sk_9 R \quad (17)$$

$$\dot{P} = 2k_1 HAX - 2k_{-1} P^2 - k_3 P(C - Z) + k_{-3} XZ \quad (18)$$

$$\dot{R} = k_8 BZ - k_{-8}(C - Z)HR - k_9 R \quad (19)$$

ここに現れる p 、 q 、 r 、 s は以下の理由により導入した。

反応式 (1) ~ (11) 以外の、反応後のマロン酸の生成物 ($\cdot\text{CBr}(\text{COOH})_2$, $\cdot\text{COH}(\text{COOH})_2$) による 2 次的反応は、Rovinsky, Zhabotinsky のモデルでは詳細な機構がわからない。そこで、反応 (9) 以後のこれらの反応は反応 (9) の反応量に比例して起こるものとした。これにより生成、または減少するであろう物質は Z、Y、B、H であるとし、 p 、 q 、 r 、 s はそのそれぞれの比例係数である。

ここで Rovinsky, Zhabotinsky にならって、中間体 P、R に定常状態近似を用いれば、

$$\dot{X} = k_1 HAX - 2k_4 HX^2 - k_5 HXY + k_7 HAY \quad (20)$$

$$\dot{Y} = -3k_5 HXY - 2k_7 HAY + qK_8 \frac{B}{H} \frac{Z}{C - Z} \quad (21)$$

$$\dot{Z} = 2k_1 HAX - K_8 \frac{B}{H} \frac{Z}{C - Z} \quad (22)$$

$$\dot{A} = -k_1 HAX + k_4 HX^2 - k_7 HAY \quad (23)$$

$$\dot{B} = -rK_8 \frac{B}{H} \frac{Z}{C - Z} \quad (24)$$

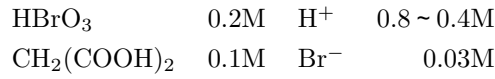
$$\dot{H} = -2k_1 HAX - 3k_5 HXY - 2k_7 HAY + (1 - s)K_8 \frac{B}{H} \frac{Z}{C - Z} \quad (25)$$

ここで $K_8 \equiv k_8 k_9 / k_{-8}$ である。また p は $|p| \ll 1$ として無視した。²

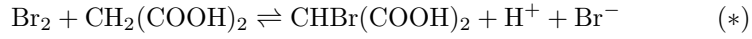
3 数値解析

式 (20) ~ (25) を数値計算で解く。実験の開始条件として

²参考文献 2 の反応速度係数を参照し、Ce と Fe(phen)₃ とが同程度として考えた。



が反応式 (4) ~ (7)、さらにそれに加えて反応



により、十分時間がたち CH₂(COOH)₂ がすべて CHBr(COOH)₂ に変化した後、ferroin 4mM を加え反応を開始したとする。このようにしたときの式 (20) ~ (25) の初期条件を求める。

簡単化のために式 (4) の反応、逆反応、式 (*) の逆反応を無視する。ここで式 (*) の反応の反応速度は

$$M \equiv [\text{CH}_2(\text{COOH})_2]$$

として、 $k_{12}HM$ であらわされる。以上の反応前の過程を微分方程式であらわすと、

$$\dot{X} = -k_5HXY + k_7HAY \quad (26)$$

$$\dot{Y} = -3k_5HXY - 2k_7HAY + k_{12}HM \quad (27)$$

$$\dot{A} = -k_7HAY \quad (28)$$

$$\dot{H} = -3k_5HXY - 2k_7HAY + k_{12}HM \quad (29)$$

$$\dot{M} = -k_{12}HM \quad (30)$$

$$B = M_0 - M \quad (31)$$

となる。これを $k_{12} = 10^{-2}$ として解いて、 M が 0 M とみなせる時刻における各物質の物質量を計算し、それを式 (20) ~ (25) の初期値とした。

このときパラメーター q 、 $r (> 0)$ 、 s 、および H をそれぞれ、1.40 ~ 1.50、0.1 ~ 1.0、 $-2 \sim +2$ 、0.4 ~ 0.8 まで動かして、 $t = 2000[\text{s}]$ まで計算を実行し、その解の振動の特性を調べた。また k_i の値はすべて参考文献.1 で用いられた値をそのまま用いた。参考文献.1 でもこの値は根拠なく使われているので、特に重要性はない。必要とあらば変更すべきである。

$$k_1 = 100 \quad [\text{M}^{-2}\text{s}^{-1}]$$

$$k_4 = 1.7 \times 10^4 \quad [\text{M}^{-2}\text{s}^{-1}]$$

$$k_5 = 10^5 \quad [\text{M}^{-2}\text{s}^{-1}]$$

$$k_7 = 15 \quad [\text{M}^{-2}\text{s}^{-1}]$$

$$K_8 = 2 \times 10^{-5} \quad [\text{s}^{-1}]$$

以上を用いて解いた結果のうち、

$$q = 1.5, r = 0.5, s = 0$$

として解き、 $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$ の変化を横軸:時間 [s] としてプロットしたものが次の図である。

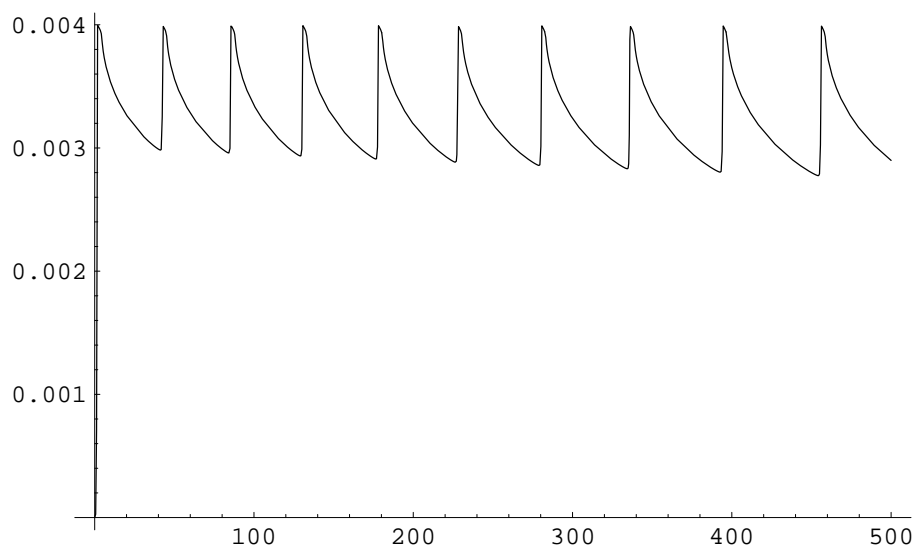


図.11 $H = 0.4 \text{ M}$

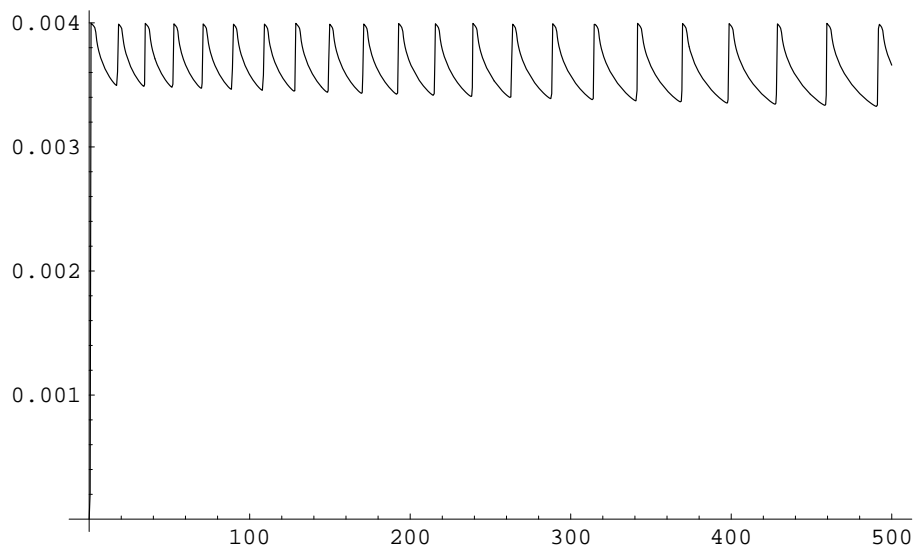


図.12 $H = 0.6 \text{ M}$

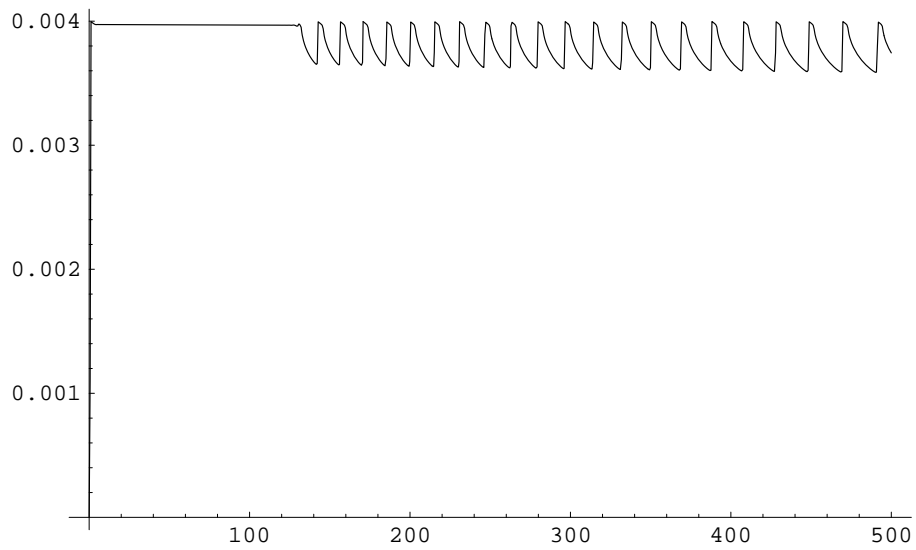


図.13 $H = 0.8 M$

また以下の表はそれぞれの q 、 $r(> 0)$ 、 s 、 H における一番初めの振動の周期を

	振動あり	振動なし
$t = 2000[s]$ まで解を求められた	○ 周期 [s]	起こらなかった
$t = 2000[s]$ まで解を求められなかった	⊙ 周期 [s]	⊗

にしたがってまとめたものである。

$$q = 1.50$$

1.0					$\odot_{18.5}$	
0.9				\otimes	\odot_{16}	
0.8			\otimes	$\odot_{15.5}$	$\odot_{15.5}$	
0.7		\otimes	\odot_{17}	\odot_{15}	\odot_{15}	
0.6		\odot_{16}	$\odot_{14.5}$	$\odot_{14.5}$	$\odot_{14.5}$	
0.5	\otimes	$\odot_{14.5}$	$\odot_{14.5}$	\vdots	\vdots	$H = 0.8$
0.4	$\odot_{13.5}$	$\odot_{13.5}$	\vdots	\vdots	\vdots	
\vdots						
0.1	$\odot_{12.5}$	\odot_{13}	\odot_{13}	\odot_{13}	\odot_{13}	
r/s	-2	-1	0	+1	+2	

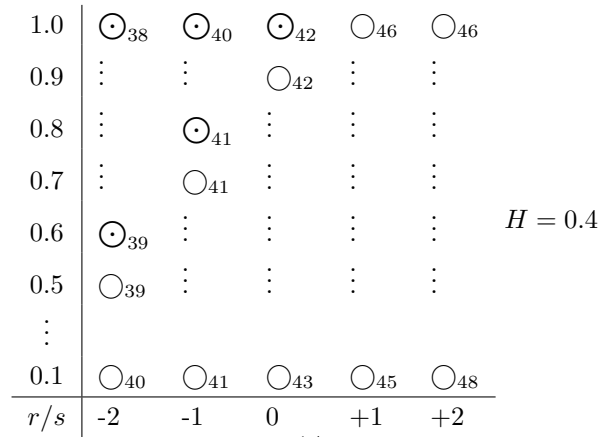
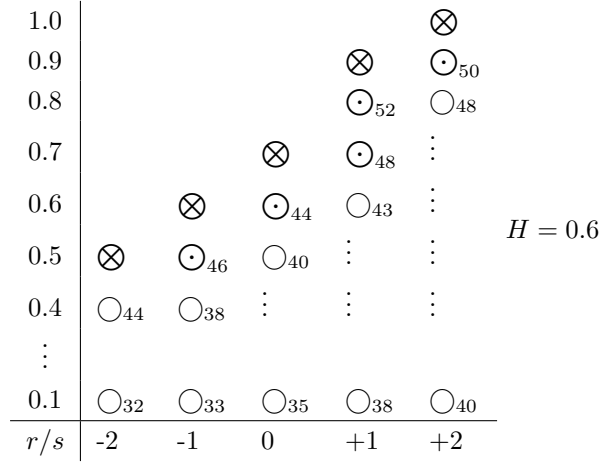
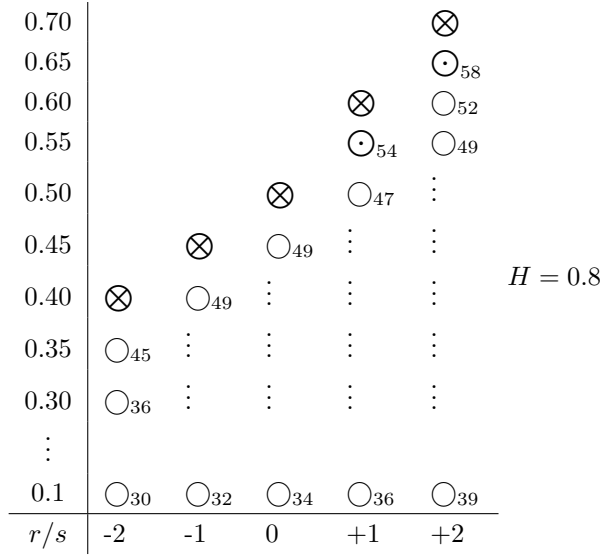
1.0	\odot_{16}	\odot_{16}	$\odot_{16.5}$	\odot_{17}	$\odot_{17.5}$	
\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	\odot_{18}	
0.8	\vdots	\vdots	\vdots	\odot_{17}	\odot_{18}	
0.7	\vdots	\vdots	\odot_{17}	\odot_{17}	\vdots	
0.6	$\odot_{16.5}$	$\odot_{16.5}$	\odot_{17}	\vdots	\vdots	$H = 0.6$
0.5	$\odot_{16.5}$	$\odot_{16.5}$	\odot_{17}	\vdots	\vdots	
\vdots						
0.1	$\odot_{17.5}$	\odot_{17}	\odot_{17}	\odot_{18}	\odot_{18}	
r/s	-2	-1	0	+1	+2	

1.0	\odot_{39}	\odot_{40}	\odot_{42}	\odot_{44}	\odot_{45}	
0.9	\vdots	\odot_{40}	\vdots	\vdots	\vdots	
0.8	\odot_{39}	\odot_{41}	\vdots	\vdots	\vdots	
0.7	\odot_{39}	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	$H = 0.4$
\vdots						
0.1	\odot_{40}	\odot_{42}	\odot_{43}	\odot_{45}	\odot_{48}	
r/s	-2	-1	0	+1	+2	

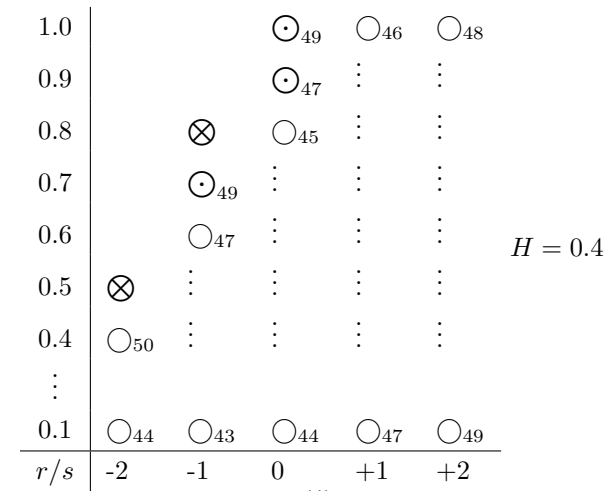
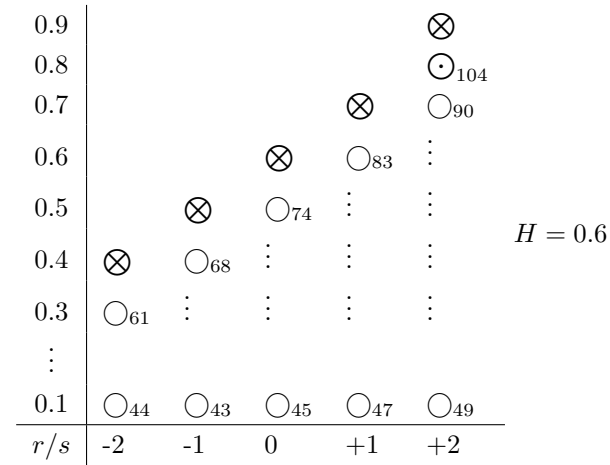
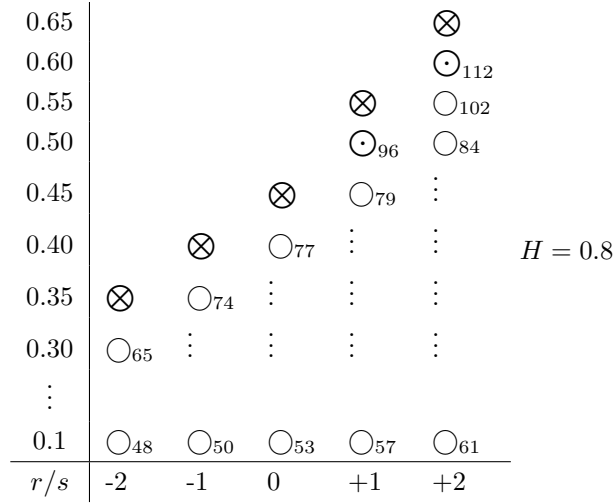
$$q = 1.48$$

0.8				\otimes		
0.7				\otimes	\odot_{29}	
0.6			\otimes_{13}	\odot_{27}	\odot_{27}	
0.5	\otimes	\otimes	\odot_{27}	\odot_{26}	\vdots	
0.4	\odot_{28}	\odot_{24}	\vdots	\vdots	\vdots	$H = 0.8$
0.3	\odot_{22}	\vdots	\vdots	\vdots	\vdots	
\vdots						
0.1	\odot_{19}	\odot_{20}	\odot_{22}	\odot_{22}	\odot_{23}	

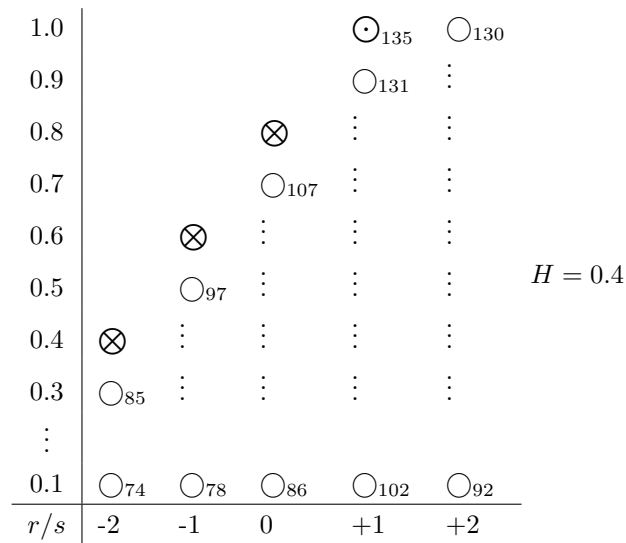
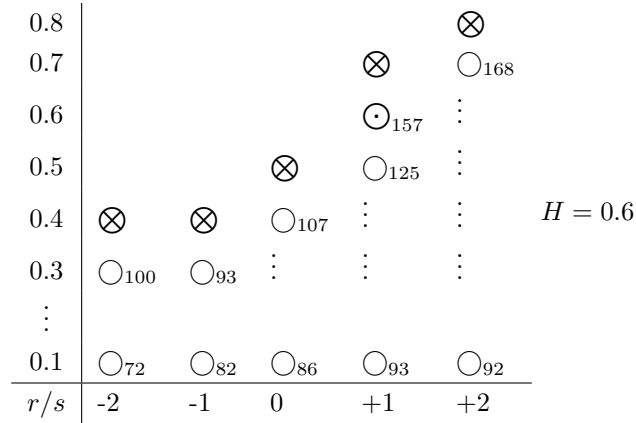
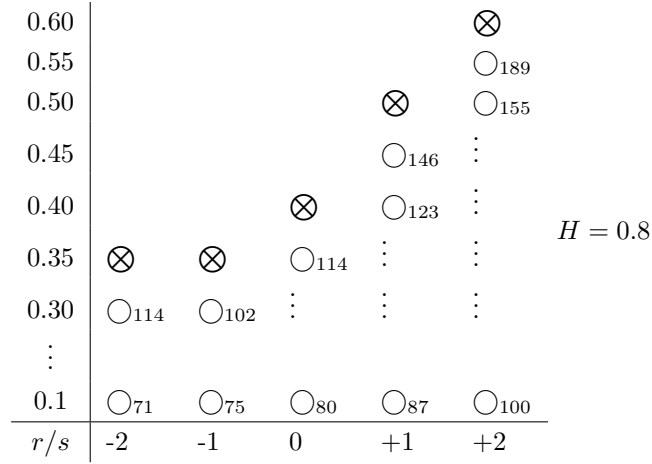
$$q = 1.46$$



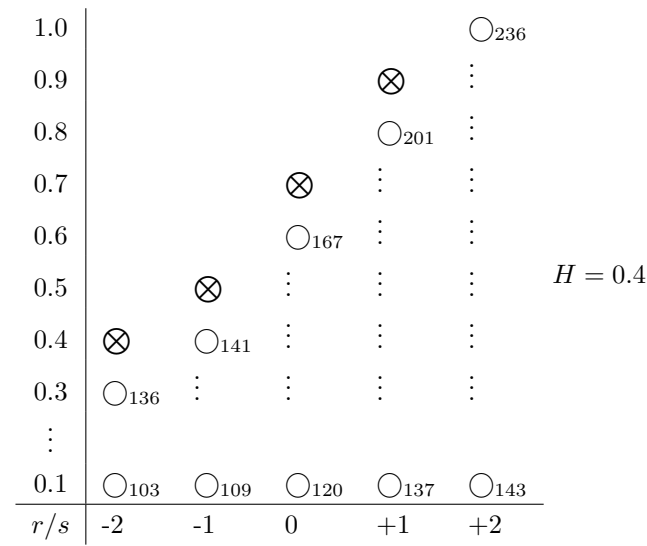
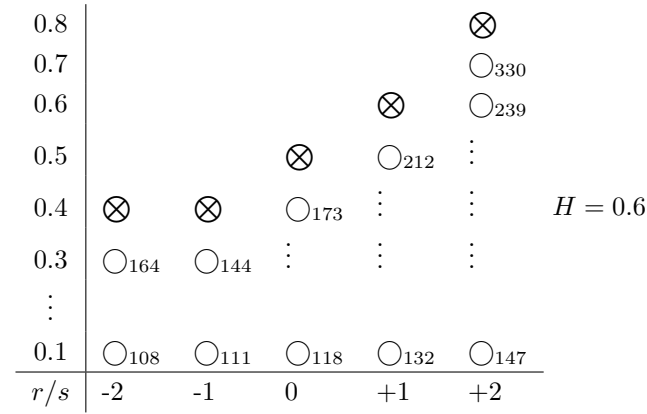
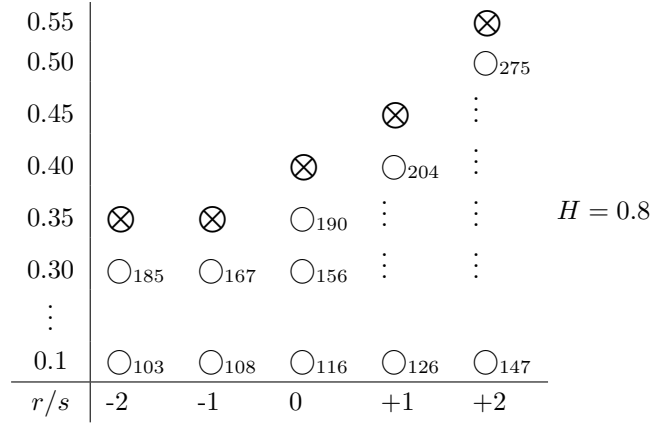
$$q = 1.44$$



$$q = 1.42$$



$$q = 1.40$$



4 結果

図.11~13 はある q 、 r 、 s の値ならば時間の経過とともに周期が長くなっているのをあらわし、またある領域の q 、 r 、 s に限って、 H^+ の値を大きくすれば振動の周期が短くなっている。また逆にパラメータ q 、 r 、 s が異なれば系の挙動は観測されたものとは異なるものになりうるということがわかる。ここで周期間隔は観測されるものと値がずいぶん異なるが、それは定数 k_i の値に依存するものであり、先にも述べたようにその値には妥当性はない。つまりこれは定数の値の違いと解釈できる。

以上により、課題.1、課題.2 は満たされることがわかった。では課題.3 はどうであろう。以下の図は図.11~13 の Br^- 、 $Fe(phen)_3^{3+}$ に対して、横軸 $-\ln[Br^-]$ 、縦軸 $\ln[Fe(phen)_3^{3+}]/([Fe(phen)_3^{2+}]_0 - [Fe(phen)_3^{3+}])$ としてプロットしたものである。つまり図.8~10 に相当するものである。

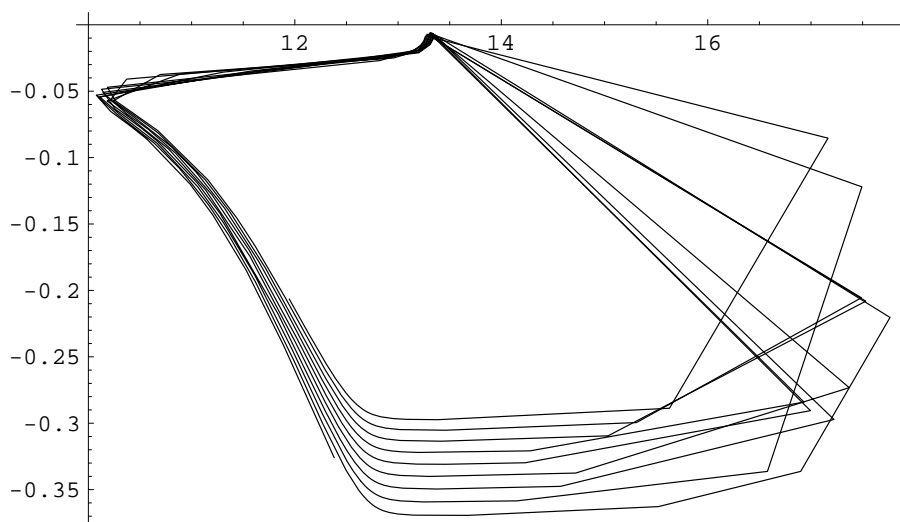


図.14 $H = 0.4 M$

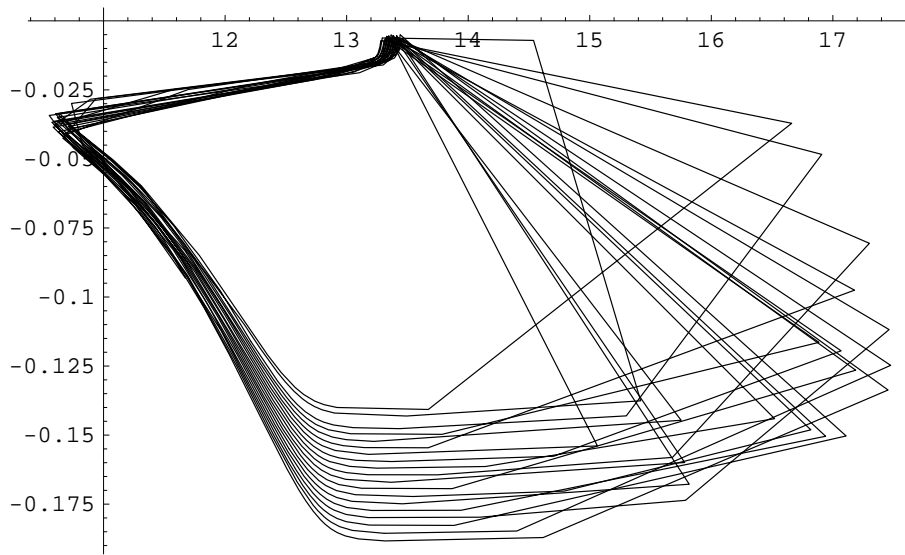


図.15 $H = 0.6 \text{ M}$

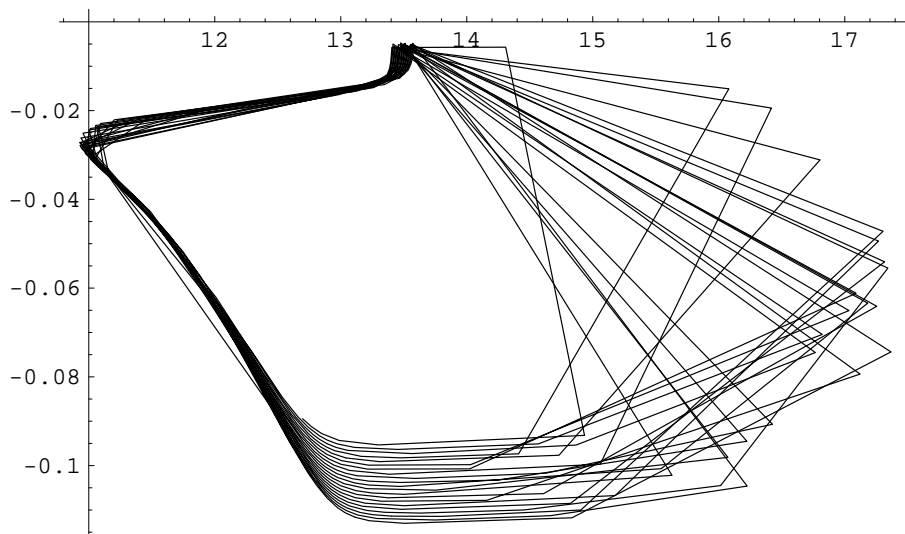


図.16 $H = 0.8 \text{ M}$

これは明らかに実験結果のものと一致するとはいえない。しかしここで横軸 $-\ln[\text{Br}^-]$ 、縦軸 $\ln[\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}]/([\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]_0 - [\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}])$ を同時刻でプロットするのではなく、時間にずれを持たせてプロットする。横軸 時刻 T の $-\ln[\text{Br}^-]$ 、縦軸 時刻 $T+t$ の $\ln[\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}]/([\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]_0 - [\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}])$ として、

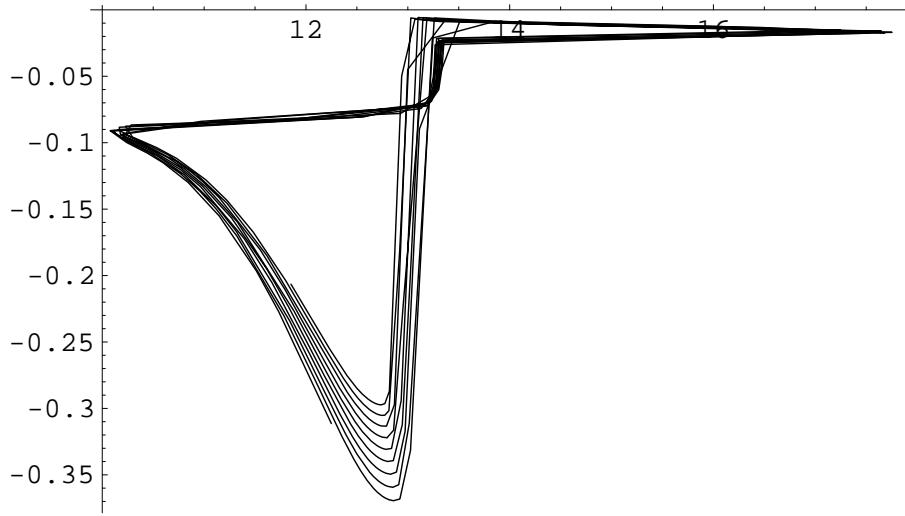


图.17 $H = 0.4 M t = 2$

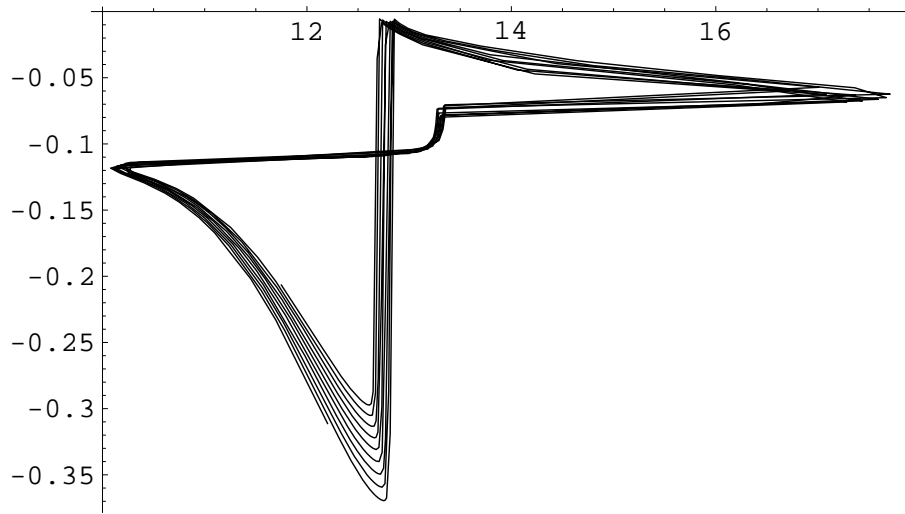
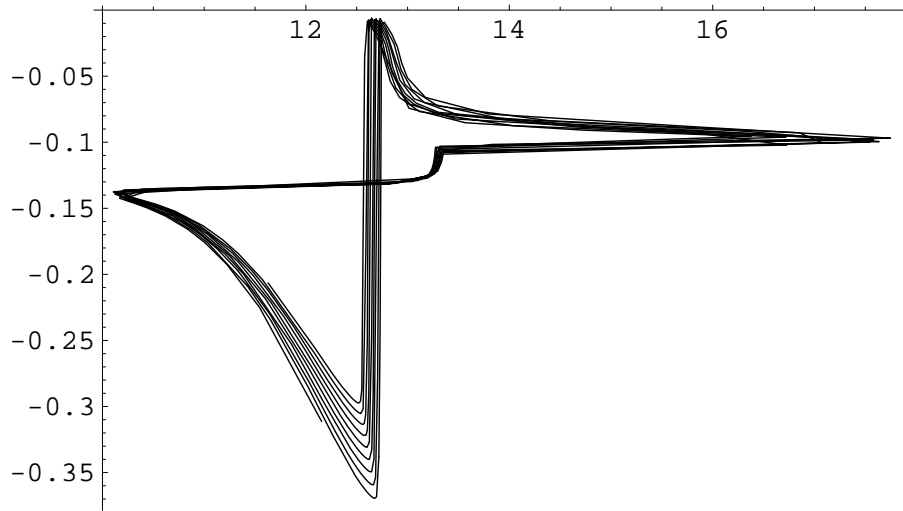
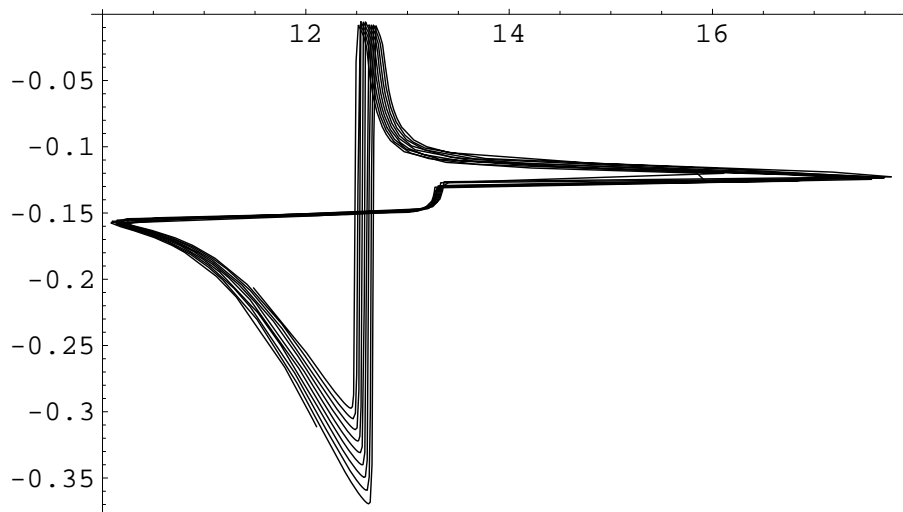


图.18 $H = 0.4 M t = 4$



☒.19 $H = 0.4 M t = 6$



☒.20 $H = 0.4 M t = 8$

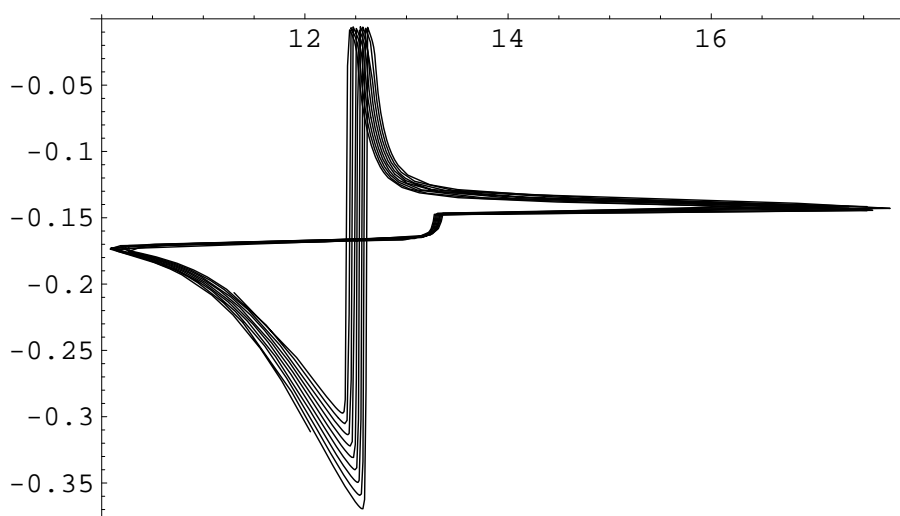


図.21 $H = 0.4 \text{ M } t = 10$

このように満足とはいえないまでも、ある程度似通った結果が得られた。この時間のずれは Br^- イオン選択電極が濃度に反応するのに 10 秒弱の時間を要していたためと考えられる。(このように考えると、先の議論も怪しくなる。つまり E_{Br^-} 、 E_{ORP} に時間差を持たせると図 8~10 の軌道において交点を持ってよく、変数が 2 変数にまで落とせることに矛盾が生じない。そこで 3 変数にした理由は、観察したのが Br^- の濃度であったので、 Br^- の時間変化も見なかったということにしておこう。)

また課題.4 については図.11~13 からわかるように H^+ の濃度が低くなるからといって、不安定になるという結果は得られなかった。

5 まとめ

課題.1 および課題.2 は実現できた。しかし課題.3 の実現については大まかな形は説明ができたが、もうすこし細部の形まで一致しなかったのは残念である。課題.3 のほうが課題.1、課題.2 よりもずっとそのメカニズムの正当化の根拠となるからである。これが実現できなかったということは、細部において Rovinsky,Zhabotinsky モデルと現実の機構に異なる点があるということである。

また課題.4 が実現できなかったことについては、その原因をモデル化に帰すべきではなく反応速度の平均だけを用いたことにあると思われる。安定か不安定かを調べる際にはその方程式に反応速度の揺らぎを入れるべきである。

6 参考文献

1. A.B.Rovinsky and A.M.Zhabotinsky, *J.Phys.Chem.* **88**,6081(1984)
2. László Györgyi, Tamás Turányi and Richard J.Field, *J.Phys.Chem.* **94**,7162(1990)
3. 三池秀敏、森義仁、山口智彦．非平衡系の科学　．講談社