

氏名 岡崎紀明

学位（専攻分野） 博士（理学）

学位記番号 総研大甲第123号

学位授与の日付 平成7年3月23日

学位授与の要件 数物科学研究科 機能分子科学専攻
学位規則第4条第1項該当

学位論文題目 ブリッグス・ラウシャー型振動化学反応系における光
照射効果の実験的研究

～分岐と多重安定性～

論文審査委員 主査 教授 小杉信博
教授 花嶋一郎
助教授 松本吉泰
教授 齋藤修二
教授 吉川研一（名古屋大学）

【緒言】 散逸構造を示す非平衡開放系の典型例として、ベルーソフ・ジャボチンスキー (BZ) 反応に代表される化学振動反応が挙げられる。溶液を静置した時に生ずる化学振動、攪拌した時に観察される化学振動は、非線形非平衡領域における自己秩序形成現象として極めて重要である。一般に、化学振動反応は、外部制御パラメータを変化させることで秩序状態が変化するが、特に、ある臨界値を堺にして質的に異なる状態に遷移する場合がある。これは分岐現象と呼ばれており、非線形システムに特徴的な現象である。分岐現象には、履歴が伴う事があり、この場合、同一の制御パラメータ値の下で、複数の安定な状態が実現される (多重安定性)。

光感受性を有する振動反応の場合は、照射光の波長や強度を制御パラメータにとることにより、暗条件下では見られなかった新たな振動モードを見出せる可能性がある。また、光照射に伴う分岐構造の変化を系統的に調べる事により、暗条件下での反応機構をより広い視野から検討する事が可能であると思われる。

ブリッグス・ラウシャー (BR) 反応は、 Mn^{2+} 触媒存在下の酸性溶液中における IO_3^- と H_2O_2 によるマロン酸の酸化反応であり、光感受性を有する振動反応として知られている。本系は、これまでに、定常光照射による振動抑止現象、周期光照射に伴う振動引き込み現象等が報告されている。また、光吸収初期過程をヨウ素分子の光解離であると仮定したモデル計算が行われ、これらの現象の定性的な説明がなされている。しかし、本系における光吸収種を実験的に定めた例はなく、光照射に伴う分岐現象も定量的なことはほとんど解っていない。

本研究では、BR 反応の光照射効果の現象論を実験的に把握し、反応機構論的な理解を得るために、次の2点を具体的な研究目的とした。

- 光振動抑止における相対反応断面積の波長依存性 (作用スペクトル) を実験的に求め、光吸収の初期過程を検証すること。
- 照射光強度とその他の制御パラメータで張られる状態図を実験的に求め、光照射の役割を、反応機構論の見地から位置付けること。

【実験】 原料物質水溶液をペリスタルティックポンプにより反応槽に連続供給し、よく攪拌して反応させ排出させた (連続流通攪拌反応槽、CSTR)。反応温度は、ウォータージャケットに恒温水を流通させ、一定に保存した。光照射は、水銀灯と分光器を用い、連続可変NDフィルターをパルスモータ駆動することで、光強度の連続掃引を行った。振動状態の観測は、白金電極・ヨウ素イオン電極・吸光度により行った。

【結果と考察】

(1) 光吸収初期過程

暗条件で振動状態にある系に460nm単色光照射を行うと、光強度の増加とともに、振動振幅及び周期は単調に減少し、ある臨界光強度以上で定常状態へと分岐した。振動抑止に寄与する光吸収種を同定するために、この臨界光強度を各波長ごとに求め、光振動抑止の相対反応断面積を光波長の関数として算出した (作用スペクトル)。この結果は、460nm付近のヨウ素によるブロードな吸収極大に一致し、本系の光吸収種がヨウ素分子であることを示した。

(2) ヨウ化物イオン添加系における光照射効果

$[I^-]$ 。低濃度領域で光強度を増加させると、系は振動状態 OS から橙色の酸化的定常状態 SS II へと分岐した。これに対し、暗条件下で $[I^-]$ を増加させると、系は無色透明の還元的定常状態 SS I へと分岐した。これらの分岐は、いずれもヒステリシスを伴うことがわかり、両者のヒステリシスが重なる領域で、振動状態と 2 つの定常状態からなる 3 重安定状態が見出された。

OS SS I の分岐に関しては、分岐線を横切ることが $[I^-]$ のある臨界値を上回る/下回ることに対応しており、これが HIO_2 の自己触媒過程を抑制/誘起する結果であると解釈できた。一方 OS SS II の分岐は、 $[I^-]$ の臨界値によっては定まらず、 I_2 の光自己触媒過程を考慮する必要があるがあった。本論文では、強さが異なる 2 つの光自己触媒作用の優劣逆転によって分岐が起こるといふ仮説を提示し、実験結果の多くが合理的に説明可能であることを示した。この場合、分岐現象を支配する制御物質は HO_2 と見なされることがわかった。これらのことから、 I_2 は系に新たな非線形性を導入し、暗条件下では見ることのできない分岐現象や多重安定性を系にもたらす重要な役割を果たしていることがわかった。

(3) 澱粉添加系における光照射効果

光吸収種であるヨウ素分子は、澱粉を添加することでヨウ素澱粉錯体を生じ、可視光領域に強い吸収を示すようになる。この場合の、光照射に伴う分岐構造を調べると、澱粉を加えない場合の振動抑止点の近傍に新たに小振幅の振動状態が現れる事がわかった。この領域の光強度依存性は極めて小さく、このため完全に振動を抑止するのに要する臨界光強度は澱粉非添加系に比べてはるかに高い値を示した。定常状態への分岐点における反応溶液の吸収スペクトルは、600 nm 付近にヨウ素澱粉錯体の大きな吸収極大を持つが相対反応断面積はこの波長領域には極大を持たず、逆に 460 nm 付近のヨウ素の吸収バンドをよく再現した。このことは、ヨウ素澱粉錯体が、光振動抑止の初期過程に寄与せず、むしろアミロース鎖内に取り込む事でヨウ素を光解離から保護していると考えられる。

また、種々の澱粉濃度で光照射に伴う分岐構造を系統的に調べたところ、暗条件下で振動している系がある光強度で定常状態に分岐した後、更に強い光強度下で小振幅振動状態が誘起される領域、あるいは両振動領域が同一光強度下で共存する双安定領域が見出された。これは、(2) で述べた、ヨウ素分子自身の光自己触媒効果に起因していると推定される。

審査結果の要旨

岡崎君の提出論文では光感受性を有する化学振動反応系であるブリッグス・ラウシャー(BR)反応に関する研究結果(Mn^{2+} 触媒存在下の酸性溶液中における IO_3^- と H_2O_2 によるマロン酸の酸化反応)が記述されており、以下のような新しい知見が得られている。

(1) 光照射による振動抑止に関わる光吸収種がヨウ素分子であることを光吸収スペクトルと振動抑止の相対反応断面積の波長依存性(作用スペクトル)からつきとめている。

(2) 振動抑止に直接関係するのはヨウ素分子から光解離を経て生成されるヨウ化物イオンであろうという常識的な解釈の妥当性を調べるため、連続流通攪拌反応槽を用いてヨウ化物イオン濃度を制御して振動抑止光強度との関係を調べたところ、光強度増加の効果とヨウ化物イオン濃度増加の効果は単純な平行関係にはないことを見いだしている。特に光解離で減少するはずのヨウ素分子の量が光強度の増加に従い増加する光自己触媒作用的なフィードバック機構や光による振動誘起現象を発見し、その現象がBR反応の光感受性を特徴づける重要な因子であることを明らかにしている。

(3) ヨウ化物イオン濃度と照射光強度をパラメータとして振動状態から定常状態への分岐構造のヒステリシスを繊細に調べ、二つの定常状態に振動状態を加えた3重安定状態の領域を見いだしている。また、大振幅振動状態と小振幅振動状態の双安定状態の領域も発見している。化学振動反応でこのような特異な多重安定性を見つけたのはこの研究が初めてである。

(4) BR反応に澱粉を添加し、光照射による分岐構造を系統的に調べ、ある光強度で定常状態に分岐したあと、さらに強い光で小振幅振動状態が誘起されたり、共存する双安定領域が現れたりする現象を見だし、この現象もヨウ素分子の光自己触媒効果で説明できることを示している。

このように、BR反応の状態図を根気よく調べあげた実験で、今まで知られていなかった現象をいくつかを発見し、自己触媒反応を中心とする複雑な反応機構を解明した点で、岡崎君の論文は学問的に高い水準にあり、学位論文として十分な内容を含んでいると判断した。なお、論文の内容および関連する基礎的知識について口述試験を実施した。研究の動機、研究分野における本研究の位置づけ、実験目的、実験方法、結果の解析などについて明確に発表し、質疑に対しても明確に答えた。また、関連分野についての理解も合格水準にあると判断した。投稿論文の英語力や英文要旨から外国語の語学力も問題がないと判断した。

また、公開発表会による最終審査にも合格した。