

# 振動化学反応における光効果

## II. 空間パターン

神宮寺 守

振動化学反応で物質濃度が空間的に変動する現象は化学波動として知られ、空間的秩序構造を形成することで興味をもたれている。化学波動に対する光の効果は、化学振動系を構成する試薬の種類や濃度そして照射光の強度などに依存するが、化学波動の位相の変化、波動の誘起あるいは阻害として観測され、結果として空間パターンの形成に影響を与える。はじめに均一系の振動化学反応における化学波動について簡単に紹介し、次に光感性の Belousov-Zhabotinskii 反応系をとりあげ、化学波動の光誘起、イメージプロセッシングへの応用そして直線形波動から成る空間パターンの形成など光効果について我々の最近の研究を含めて述べる。

キーワード：振動化学反応, BZ 反応, 化学波動, 空間パターン, 光効果

### はじめに

化学反応で物質の濃度が周期的あるいは空間的に変動する現象は化学振動として知られ、生体系にもその例が多く見られることから興味をもたれている<sup>1,2)</sup>。化学振動の現象はもともと偶然見つかったものである。1958年 Belousov<sup>3)</sup>はクエン酸サイクルの研究をしていたが、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、溶液の色が無色から淡黄色と周期的に変化（時間振動）することを見出した。1964年 Zhabotinskii<sup>4)</sup>がこの反応に注目し、クエン酸をマロン酸に、セリウムイオンをフェロインに置き換えるなどして反応条件を系統的に調べた。現在、この反応は Belousov-Zhabotinskii (BZ) 反応と呼ばれている。Zhabotinskii の実験では薄層状にした BZ 溶液を攪拌せずに放置しておくと、縞模様のパターンが成長していくという空間的振動（化学波動）の発見もなされ<sup>5)</sup>、化学振動は自己組織化現象として広く関心をもたれるようになった。その後、BZ 反応に関する研究は急速に進み、マロン酸を他の有機化合物で、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、振動の周期や溶液の色の変化

が異なる多くの変形 BZ 反応が開発された。この間に Field ら<sup>6)</sup>は BZ 反応の振動現象を説明する化学機構（FKN 機構と呼ばれる）を提出し、化学波動の伝播や空間パターンの形成もこの機構で説明できることを示した<sup>7)</sup>。振動反応系において反応と拡散との結合で生じる空間的秩序構造の形成は興味をもたれ、BZ 反応系以外に非触媒  $\text{BrO}_3^-$  振動子<sup>8)</sup>、 $\text{ClO}_2^- + \text{I}^- + \text{マロン酸}$  反応<sup>9)</sup>、 $\text{IO}_3^- - \text{H}_3\text{AsO}_3$  反応<sup>10)</sup>そして Briggs-Rauscher 反応系<sup>11)</sup>でも化学波動の発生や空間パターンの形成が報告されている。

光が化学振動にどのような影響を与えるかは非常に興味ある問題で、これまでいくつかの均一振動反応系について光照射の実験がなされている。時間振動における光の影響に関する研究についてはすでに紹介したように比較的多くなされているが<sup>12)</sup>、空間振動に対する光効果の研究例はあまりなく、BZ 反応系を用いた報告が 2, 3 あるだけである。Busse と Hess<sup>13)</sup>は  $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$  触媒 BZ 反応に紫外光を集光し、その光スポットから同心円状の化学波動が誘起されるのを観測した。Kuhnert らは  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  触媒 BZ 反応の光照射の実験で、化学波動を光により操作できることから<sup>14)</sup>、光感性の振動反応がイメージプロセッシングとして機能することを示した<sup>15)</sup>。また、我々は  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  触媒 BZ 反応に光照射することにより、三角形や四角形などの化学波動を発生させて、新しい人工的空間パターンを形成させた<sup>16)</sup>。これらは直線として移動する

化学波動の最初の例である。化学波動における光の影響は、振動系を構成する試薬や濃度そして照射する光の強度などに依存するが、化学波動の位相の変化、波動の誘起あるいは阻害などの現象として観測される。ここでは非平衡の非線形化学系の自己組織化でよく研究されている BZ 反応をとりあげ、化学波動の発生や空間パターンの形成における光効果について実験データを含めて述べる。

### BZ 反応系における化学波動

化学波動における光効果を理解するために、まず BZ 反応系における化学波動について述べる。BZ 反応は金属イオン酸化還元触媒の存在下、酸性条件で臭素酸イオンと有機化合物との間で起こるが、ここでは金属イオン触媒としてフェロイン  $[\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}]$ 、有機化合物としてマロン酸を用いた例を示す。よく攪拌した均一溶液では、時間振動や二重安定性などが観測されるが、攪拌しない系で、もし反応が薄層状の溶液で進行するならば、空間的対称性の破れが起こり、空間的に伝播する化学波動が観測される。この反応系において、容器の底面に小さな傷があったり、試薬に不純物粒子やほこりなどが混在していたりすると、その近傍の濃度振動が速くなり、中心（ペースメーカーと呼ばれる）から次々と化学波動が発生し、それらが波紋のように同心円状に広がり、時間経過にしたがって図 1 に示すようないわゆるターゲットパターンを形成する<sup>17)</sup>。

FKN 機構<sup>18)</sup>によれば、これらの化学波動の広がりには 3 つの重要な中間分子種である  $\text{Br}^-$ 、 $\text{HBrO}_2$  そして  $\text{Fe}$  イオン錯体で説明することができる。以下の反応式では FKN 機構で使用されている反応式の番号をそのまま用いた。拡大する酸化的波動の前方の還元領域には多量の  $\text{Br}^-$  が含まれ、反応ステップ (R3)、(R2) が連続的に起こる。



これらの反応で生成する  $\text{HOBr}$  はマロン酸の臭素化によって分解され、生じる臭化マロン酸は振動反応機構で重要な役割を果たす。また  $\text{HBrO}_2$  は非常に低い定常濃度に保たれる。

$\text{Br}^-$  の濃度が十分低くなり、反応 (R2) が遅くなると、

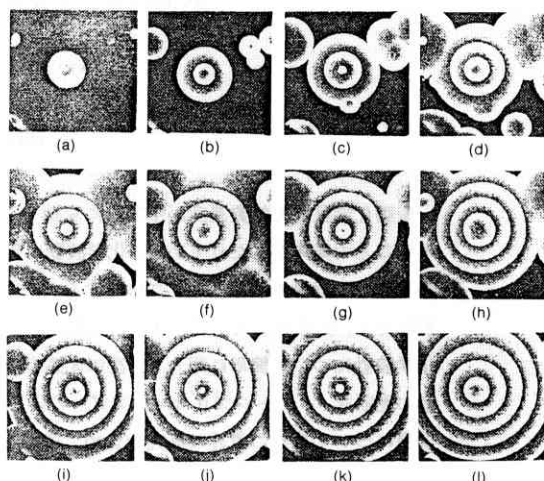
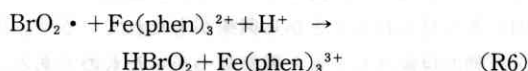
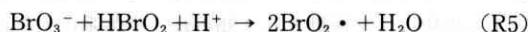


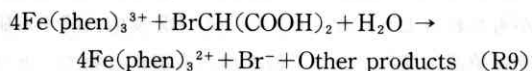
図 1 同心円状ターゲットパターン。写真間隔は30秒。  
初期濃度 (mol/l) :  $[\text{NaBrO}_3] = 0.23$ ,  $[\text{BrCH}(\text{COOH})_2] = 0.16$ ,  $[\text{Fe}(\text{Phen})_3^{2+}] = 3 \times 10^{-3}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.27$ 。文献17から引用。

$\text{HBrO}_2$  は  $\text{BrO}_3^-$  と反応して以下の反応段階が始まる。



反応 (R5) は律速段階であり、連続反応 (R5) + 2 × (R6) でフェロインがすばやくフェリインに酸化されるとともに、自己触媒的に  $\text{HBrO}_2$  を生成する。酸化的波動の先端では、 $\text{HBrO}_2$  は比較的高い定常濃度に近づき、 $\text{Br}^-$  濃度は非常に低い値になる。

酸化的な領域は、周りの  $\text{Br}^-$  を消費し、 $\text{HBrO}_2$  の自己触媒的な生成が開始することによってその領域を拡大する。しかし領域が酸化状態になると、すぐにフェリインが生成し、反応 (R9) で臭化マロン酸と反応して、 $\text{HBrO}_2$  の自己触媒的生成を抑えるのに十分な臭素酸イオンを生成する。



生成する  $\text{Br}^-$  による自己触媒酸化の阻害効果で、観測されるような移動する酸化的波動が生成する。これらの酸化的波動はその前方の  $\text{Br}^-$  を消費することによって拡大するが、それ以上の高い濃度の  $\text{Br}^-$  を後に残す。波動のすぐ後の領域は高い  $\text{Br}^-$  のため他の波動が通過

するのに時間を要することで縞模様のパターンが形成する。

この反応系では二つのタイプの波動が観測される<sup>19)</sup>。もし反応溶液が振動状態で、振動周期が空間座標に依存すれば、そのとき“位相波”が薄層溶液中を伝播する。もう一つのタイプの“トリガー波”は溶液が興奮状態のとき、拡散と結合した自己触媒フィードバック機構で生成する。トリガー波は、化学物質の高い濃度勾配をもつ化学系のように、もし非常に高い位相勾配ができれば振動系でも起こり、そのときはトリガー波が支配的になる。

## 化学波動における光効果

### (1) 化学波動の光誘起

図1に示したように、BZ反応系は適当な実験条件下で、化学波動が発生して空間パターンを形成する。一方、酸化還元反応は紫外光の影響を受けることが知られていた。BusseとHess<sup>13)</sup>はこれらの現象を結びつ

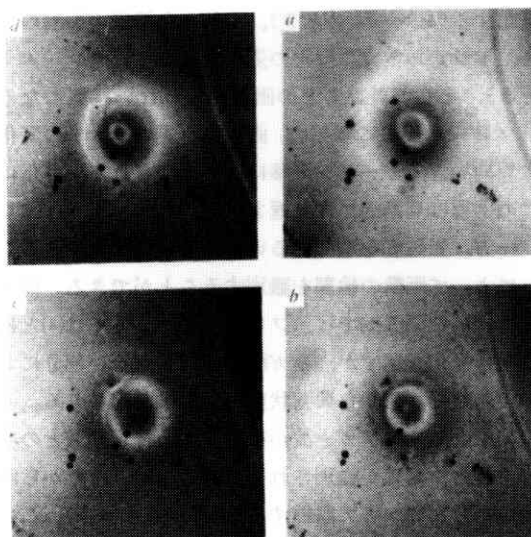


図2 振動化学反応系における波動の伝播。初期濃度 (mol/l):  $[\text{KBrO}_3] = 0.35$ ,  $[\text{CH}_2(\text{COOH})_2] = 1.2$ ,  $[\text{Ce}(\text{SO}_4)_2] = 3.9 \times 10^{-3}$ ,  $[\text{Fe}(\text{Phen})_3^{2+}] = 4.8 \times 10^{-4}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1.50$ 。文献13から引用。

け、化学振動系において紫外光照射による化学波動の発生を試みた。彼らは、ペトリ皿に $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ 触媒BZ溶液を約2 mmの厚さの薄層状にして、上から紫外光を照射した。溶液を振って振動の位相をそろえた後、キセノンランプの光を紫外光用フィルターを通して、薄層溶液上の直径約0.4 cmの点に集光し、2~30秒間照射した。

反応を開始してから約15分後に紫外光を照射し、その後30秒間隔で取られた写真を図2に示した。写真の順序は(a)から(b)へ時計回りである。中心のスポットは光照射した点で、白いリングは外方向に広がる $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$  (青色)の波を表す。化学波動はほぼ一定の速度で発生中心から広がり、約1~2 cm移動した後、溶液の振動に消える。次の周期の間、周りの溶液が青に変わる前に、光照射した点で溶液は青色に変化する。(d)では次の波動がすでに発生している。そして再び波動はこの点から広がり、溶液の振動で消える。他の実験条件では二つのリング(波動)を同時に観測することはできないが、光照射したスポットは常に周りの溶液より前に青色に変わり、新しい波動の中心が形成される。この実験は光で化学波動を誘起した最初の例である。

### (2) イメージ・プロセッシングへの応用

ここでいうイメージプロセッシングとは解像度の悪い画像の改善、修復や再構成、画像の分割や未処理画像のパターン認識などのコンピュータ画像処理と関連している。Kuhnertらは光応答性の振動反応が記憶素子<sup>14)</sup>やイメージプロセッシングに応用できることを報告した<sup>15)</sup>。彼らはBZ反応溶液へ半透明の画像を投影して、実際にコントラストの改善(ポジからネガへあるいはその逆のコントラスト変換)、輪郭の認識(画像の分割、極端な場合は骨格化)そして部分的に解像度の悪い画像のスムージングが起こることを示した。

用いられた振動反応は $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ を触媒とする光応答性のBZ反応で、攪拌しない系では二つのタイプの化学波動、位相波とトリガー波、が観測されることは前に述べた。この反応系では臭素イオンは振動反応を支配する重要な中間体であるが、後の(3)節で述べるように光化学反応で臭素イオンの濃度を変化させることができる。したがって攪拌しない系に光照射することによって波動の伝播を支配でき、特定の光強度でい

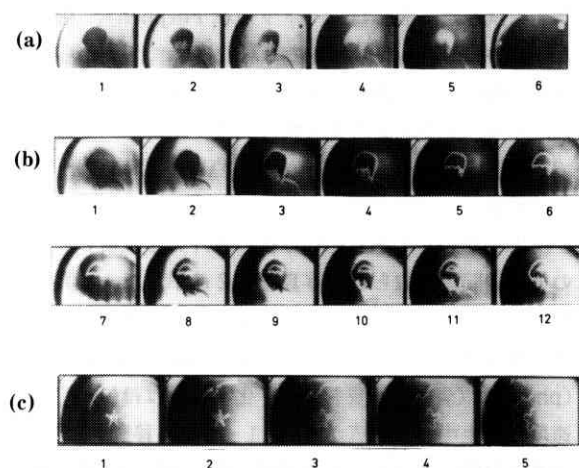


図3 イメージプロセッシング。(a)コントラストの制御。ネガ画像を投影した光感応性 BZ 反応(試薬構成 1)。(b)画像の輪郭化。(a)と同じネガ画像を投影(試薬構成 2)。(c)分割画像のスムージング。黒点があるネガ画像を投影(試薬構成 2)。文献 15から引用。

くつかの反応の分岐が起こる。結果として、振動反応の光照射で位相波やトリガー波の速度を調整したり、位相波をトリガー波に変えたり、また非常に強い光で波動の伝播現象を完全に抑えることもできる。Kuhnert らは半透明の画像を薄層状の反応溶液に投影することにより、光強度を光学密度や空間座標の関数として変化させた。波動現象は光で影響され、いくつかの反応系(例えば位相波やトリガー波)が同じ層内で観測される。図3はそのような実験条件下で行われたイメージプロセッシングの時間経過を示している。写真の各フレーム間の時間間隔は10秒である。(a)は画像のコントラストの制御、(b)は画像の輪郭の識別、(c)は不連続な画像のスムージングをそれぞれ示す。これらの実験では写真のネガ画像がベトリ皿中の厚さ0.8 mmの薄層溶液に投影された。表1に示すように、酸性度だけが異なる2種類の試薬構成が調製され、構成1はコントラスト制御に、構成2は輪郭識別と画像スムージングで用いられた。

BZ 反応は振動性で、系の各点は  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  の青緑色と  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  のオレンジ色の間を1~2分の周期で交互する。もし薄層状の溶液中に青緑とオレンジの

表1 光感応性 BZ 試薬の構成

	構成 1 (mol/l)	構成 2 (mol/l)
$\text{NaBrO}_3$	0.3	0.3
$\text{H}_2\text{SO}_4$	0.6	0.4
$\text{CH}_2(\text{COOH})_2$	0.2	0.2
$\text{BrCH}(\text{COOH})_2$	0.1	0.1
$\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$	0.0025	0.0025

領域をあらかじめ配置すれば、ポジネガの画像変換が反応の振動周期と同じ周期で観測される(オレンジ色が青緑色にあるいはその逆に変化する)。そのようなオレンジ-青緑の配置は、半透明のネガフィルムを溶液に投影することによってあらかじめ用意することができる。構成1(より酸性の溶液で振動反応が著しい)を用いた図3(a)の場合、はじめに投影を開始したとき、光照射強度に空間的な差があるにもかかわらず、薄層溶液に画像はまったく現れない。光照射されない領域よりも光照射領域では振動周期が長くなるので、時間経過にしたがって色の変化はまず光を照射しない領域で起こり、均一だった溶液に投影像による不均一すなわち画像が現れ(フレーム1)、その画像はポジ画像に変化する(フレーム2と3)。それから溶液の振動のため、ポジからネガの反対の変化が起こる(フレーム4と5)、そして再びもとの画像が現れない状態になる(フレーム6)。この場合、画像のコントラストの変化は周期的なネガ-ポジ遷移によってなされる。さらにこの過程は周期的に繰り返される。

一方、光強度を増加あるいは試薬の構成を変えることによって画像の輪郭を識別することができる。構成2を用いた図3(b)では、フレーム1、2までは(a)とほぼ同じ変化を示すが、ネガ画像の最も明るい部分において、振動状態から興奮状態への変換が起こり。その結果としてトリガー波が振動領域と興奮領域との境界で現れ、輪郭が識別され(フレーム3)、それから画像の中心に向かって収縮する(フレーム4~8)。このように画像の中心に進むトリガー波(フレーム9~12)で画像が骨格化される。この過程も周期的に繰り返される。また、トリガー波はスムージングにも利用できる。不連続な画像を投影すると、波動が発生し、伝播する間に画像のスムージングが起こる。図3(c)は分割された画像の投影から生じる波動パターンの発展段階

が示されている。この場合、光照射されないところは波動の伝播の間にうまり、結果として画像のスムージングが行われる。このように光感应性の振動反応は明らかにイメージプロセッシングとしての機能を示し、そして直列的なコンピューター処理と対照的に並列的な画像処理を行うと考えられている。

Kuhnert らはこれらの結果を以下の理由で注目している。第一にこの系はコンピューター画像処理のモデルになり、新しいアルゴリズムを提示する(例えば化学波動が細胞状の自動機械によってモデル化される)。第二視覚系におけるコントラストの向上は近隣の感覚細胞の神経相互作用による。この種の相互作用は自己触媒過程をもつ特別な化学機構と分子拡散によってモデル化される。第三に光感应性の化学振動は、共動コンピューターに関連する新しい化学的ハードウェアの実現化のように見える。例えば図3(c)の不連続画像のスムージング過程は連結された記憶素子の実現である。すなわち不完全なデータセットだけから全体のパターンが再構成される。さらに洗練されたイメージプロセッシングを実現するために、さらに複雑な相互作用、特に長い距離の相互作用を必要とする。

### (3)直線形波動の形成

最近、我々は  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  触媒 BZ 反応系における空間パターンの光誘起形成を報告した<sup>16)</sup>。薄層状にした BZ 反応溶液を、黒紙に開けた窓を通して、上から部分的に光照射することにより、円形に加えて四角形、三角形および星形のような安定した化学波動を誘起した。光照射しながら適当な時間間隔で取った写真を図4に示した。これらの写真で白い領域は発光性の  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  からのりん光に、黒い狭いバンドは非発光性の  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$  に対応する。周りの黒い領域は光照射されない影の領域である。図は円形や四角形などの波動が光照射領域と影の領域の境界のところで発生したことを示している。続く写真に見られるように、新しい波動が次々と同じ境界のところで生成して内側へ移動し、最後にはそれぞれの形の中心で消滅していわゆるターゲットパターンを形成する。我々の知る限り三角形や四角形の波動の生成は、直線からなる化学波動の最初の観測例である。

波動の誘起は照射する光の強度に非常に敏感で、反応試薬濃度や温度などのようなパラメーターと同様に

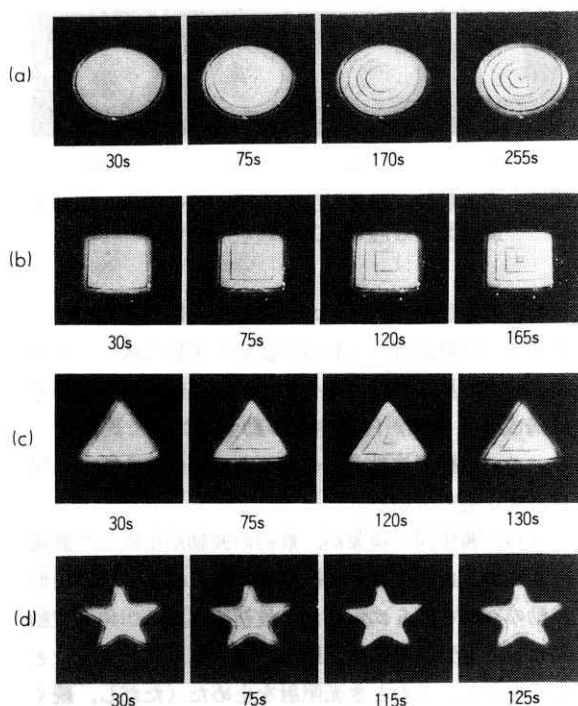


図4 光照射による波動の生成と移動。(a)円形波動、(b)四角形波動、(c)三角形波動、(d)星形波動。光照射後の時間が示されている。初期濃度 (mol/l) :  $[\text{KBrO}_3] = 0.35$ ,  $[\text{CH}_2(\text{COOH})_2] = 0.14$ ,  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}] = 1 \times 10^{-3}$ ,  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.35$ 。文献16から引用。

臨界値が存在する。より高強度の光照射では波動は生成せず、あるいは生成してもすぐに消滅して、溶液はもとの還元状態のままである。したがって、図4に示した波動の挙動は、光照射領域で溶液の振動が抑えられ、安定した波動が生成するような狭い光強度の範囲で測定した。円形波動の位置の時間依存性を調べたところ、波動はほぼ同じ47秒間隔で生成し、その移動速度は  $3.4 \text{ mm/min}$  であった。また、四角形波動について1辺の中心(A)と1つの角(B)の2点を選び、それらの移動速度を測定した。Aの速度は円形のそれと一致した。一方、Bの速度はAに比べて見かけ上約  $2^{1/2}$  倍になる。しかし、AとBの速度の違いは、同じ光照射場では考えにくいので、四角形波動の各辺が平面波として同じ速度で内方向に移動し、対応する角で衝突して互いに消滅すると考えられる。これにより三角形の見掛



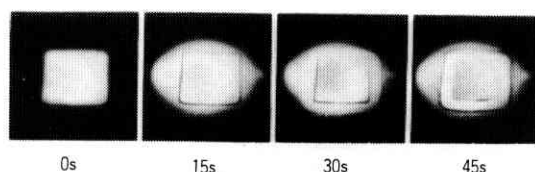
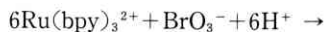


図5 照射後、四角形波動の暗中での挙動。初期濃度は図4と同じ。文献16から引用。

けの移動も説明できる。なお、各辺が同じ速度で移動することは最近行った長方形波動の実験で確かめられた。一方、星形波動の場合には鈍角が曲り、その移動は構成する曲線が内方向へ移動することで理解できる。この直線形波動と角の曲りとの関係について、現在研究を進めている。

さらに興味深い現象が、最初の波動が生成した直後に照射を止めたときに観測された。例として四角形波動の写真を図5に示した。最初の写真は四角形波動がちょうど照射領域と影の領域の境界で発生したところを示し、このとき照射を止めた（ただし、続く測定では、写真で励起発光で波動を記録するときだけ光を数秒間照射した）。この場合、時間経過にしたがって波動は内側に移動するが、中心に到達する前に溶液の振動で消え、それと同時に次の波動が再び前の境界があったところで発生する。境界のあった場所は見かけ上ベースメーカーとしてふるまう。この過程は溶液の振動周期とはほぼ同じ周期で繰り返される。照射の停止にもかかわらず、あたかも境界の位置を記憶しているかのようなこの現象は前に述べた Kuhnert による新しい光化学的光学記憶素子<sup>14)</sup>と同じである。これらの結果はまた安定した化学波動を得るためには適当な強度での継続的な照射が必要であることを示している。

我々の系で観測された波動の光誘起形成の機構について以下に述べる。境界に近い影の領域側で酸化還元電位を測定し、同時に境界での化学波動の発生をモニターした。その結果、化学波動の発生間隔が影領域の溶液の振動周期とはほぼ一致し、さらに境界の影側の酸化電位が高くなったときに波動が発生するのが観測された。最近報告された時間振動の光効果における光化学初期過程の実験から<sup>20)</sup>、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ 触媒 BZ 反応の照射では反応 (P1) が起こっていることが示された。



この光化学反応により  $\text{Br}^-$  が生成することで、照射領域は溶液の振動が抑えられた興奮状態で、高濃度の  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  で特徴づけられる還元状態になっている。これらの結果から、振動状態である影の領域において位相波が発生して、照射領域と影の領域の境界まで移動する。そこで影の領域が酸化状態になったとき、境界のところで急激な濃度勾配が生じることで、酸化的な化学波動（トリガー波）が発生し、還元的な照射領域へ移動して図4に示したようなターゲットパターンを形成すると結論される。酸化的波動は振動が抑えられた興奮状態にある照射領域を移動するが、その移動は前に述べた FKN 機構で本質的に説明される。

光感応性の振動反応の照射で、種々の形の化学波動を再現よく生成することができる。このことは化学振動や波動現象の機構理解するのに新しい系を提供すると考える。現在、我々は反応・拡散方程式に基づいて、四角形波動など直線形波動で形成される空間パターンのコンピューター・シミュレーションを試みている<sup>21)</sup>。

## 結 語

光感応性の BZ 振動化学反応を中心に、化学波動や空間パターンに対する光効果についてこれまでに報告されている研究をまとめた。BZ 反応系では自己触媒酸化を阻害する臭素イオンは最も重要な中間体の一つで、その濃度は振動反応を支配する。光感応性の Ru 触媒系では、光化学反応により臭素イオン濃度を調整することができる。したがって照射する光の強度を変化させることで化学振動を光で容易に操作でき、結果として位相波やトリガー波の速度を調整したり、位相波をトリガー波に変えたり、また非常に強い光で振動現象を完全に抑えることもできる。ここで紹介したイメージプロセッシングや空間パターンの光誘起形成はこの光による振動反応の分岐を利用している。最近の研究により光感応性の化学振動における光化学初期過程が実験的に明らかにされてきているが、非平衡の非線形化学系における光効果をよく理解するため、さらに素反応レベルでの中間体の同定や定量的な実験が期

待される。

## 文 献

- 1) Field R J, Burger M, ed. (1985) Oscillations and traveling waves in chemical systems. Wiley, New York.
- 2) Chance B, Ghosh A V, Pye E K, Hess B, ed. (1973) Biological and biochemical oscillators. Academic press, New York.
- 3) Belousov B P (1958) A periodic reaction and its mechanism. Sb Ref Radiat Med, 145-147.
- 4) Zhabotinskii A M (1964) Dokl Akad Nauk SSSR, 157 : 392-395.
- 5) Zaikin A N, Zhabotinskii A M (1970) Concentration wave propagation in two-dimensional liquid-phase self-oscillating system. Nature, 225 : 535-537.
- 6) Field R J, Körös E, Noyes R M (1972) Oscillations in chemical systems. II. Thorough analysis of temporal oscillation in the bromate-cerium-malonic acid system. J Am Chem Soc, 94 : 8649-8664.
- 7) Field R J, Noyes R M (1972) Explanation of spatial band propagation in the Belousov reaction. Nature, 237 : 390-392.
- 8) Orbán M (1980) Stationary and moving structures in uncatalyzed oscillatory chemical reactions. J Am Chem Soc, 102 : 4311-4314.
- 9) De Kepper P, Epstein I R, Kustin K, Orbán M (1982) Batch oscillations and spatial wave patterns in chlorite oscillating systems. J Phys Chem, 86 : 170-171.
- 10) Hanna A, Saul A, Showalter K (1982) Detailed studies of propagating fronts in the iodate oxidation of arsenous acid. J Am Chem Soc, 104 : 3838-3844.
- 11) Nagy-Ungvarai Zs, Müller S C, Hess B (1989) Spatial patterns in the Briggs-Rauscher reaction. Chem Phys Lett, 156 : 433-437.
- 12) 神宮寺守 (1992) 振動化学反応における光効果 I. 時間振動. 山梨医大紀要, 9 : 99-108.
- 13) Busse H, Hess B (1973) Information transmission in a diffusion-coupled oscillatory chemical system. Nature, 244 : 203-205.
- 14) Kuhnert L (1986) A new optical photochemical memory device in a light-sensitive chemical active medium. Nature, 319 : 393-394.
- 15) Kuhnert L, Agladze K I, Krinsky V I (1989) Image processing using light-sensitive chemical waves. Nature, 337 : 244-247.
- 16) Jinguji M, Ishihara M, Nakazawa T (1990) Photoinduced formation of spatial patterns in the Belousov-Zhabotinskii reaction. J Phys Chem, 94 : 1226-1229.
- 17) Zhabotinskii A M, Zaikin A N (1973) Autowave processes in a distributed chemical system. J Theor Biol, 40 : 45-61.
- 18) Field R J, Noyes R M (1974) Oscillations in chemical systems. V. Quantitative explanation of band migration in the Belousov-Zhabotinskii reaction. J Am Chem Soc, 96 : 2001-2006.
- 19) Reusser E J, Field R J (1979) The transition from phase waves to trigger waves in a model of the Zhabotinskii reaction. J Am Chem Soc, 101 : 1063-1071.
- 20) Jinguji M, Ishihara M, Nakazawa T (1992) Primary process of illumination effect on the  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ -catalyzed Belousov-Zhabotinskii reaction. J Phys Chem, 96 : 4279-4281.
- 21) 神宮寺守, 長島弘幸 (1993) 振動化学反応における化学波動の光誘起形成と相互作用. 日本化学会第65春季年会講演予稿集 I, 279.

**Abstract****Illumination Effect on the Oscillatory Chemical Reaction.****II. Spatial Patterns.**

Mamoru JINGUJI

Self-organizations such as spatial wave pattern have been observed in some nonlinear chemical systems under far from thermodynamic equilibrium conditions. The light-sensitive oscillatory chemical systems have been subject of experimental studies in the last decade. By illuminating a distributed system we can observe bifurcations between several reactions in such a chemical oscillator. In this review we discuss the influence of light on spatial wave patterns, including recent experimental results. First we present a brief summary of chemical waves in the homogeneous chemical oscillators. Then we focus on the light-sensitive Belousov-Zhabotinskii (BZ) reactions in which the photochemical primary processes have been investigated in some detail. It is shown that the wave propagations and the spatial patterns in the BZ system can be readily controlled and modified by illumination at particular light intensities.

---

Department of Chemistry