

# 高校生による Belousov–Zhabotinsky 反応の 新しい現象の発見

— 長時間停止した BZ 振動の復活 —

筑波大学理工学群化学類 大久保 絢夏

茨城大学理学部理学科生物コース 小沼 瞳

茨城大学工学部生体分子機能工学科 横川 真衣

水戸市役所 遠藤 美貴

茨城県立医療大学保健医療学部作業療法学科 栗橋 愛

茨城県立水戸第二高等学校 沢島 博之<sup>1</sup>

千葉大学大学院理学研究科 北畑 裕之

テキサス大学複雑量子系センター Tomio Petrosky

本報告は、茨城県立水戸第二高等学校 数理科学同好会の女子生徒が見つけた、2011年11月17日に *J. Phys. Chem. A* 誌（以下 JPCA）に掲載された Belousov–Zhabotinsky (BZ) 反応の研究成果に、掲載に至るまでの経緯およびその後の発展の成果を加えたものである。閉鎖系における BZ 反応の長時間の振る舞いを実験的に調べた結果、マロン酸と臭素酸ナトリウムの初濃度を変化させた時、ある濃度領域において、10時間ほど振動が続いた後、数時間から20時間にわたる定常状態をはさんで、突然振動が復活する現象が見いだされた。一方その他の濃度領域において、振動が停止した後、単に定常状態のまま推移するだけであった。さらに、マロン酸と臭素酸ナトリウムの初濃度を変化させた時の振動停止の仕方について、状態分岐図で示すことができた。

## 1 はじめに

2011年は東日本大震災、福島原発大災害と大変荒んだニュースが流れていたのですが、それでも、明るいニュースが無かったわけではありませんでした。中でも「なでしこジャパン」の女子サッカー世界一のニュースは皆さんをどれだけ勇気づけてくれたことでしょうか。実は、そんなホッとするような明るいニュースが日本の高校生たちによっていくつもなされたのも、2011年でした。特に暮れには、水戸第二高等学校の女子高校生や仙台第二高等学校の生徒たちの発見がそれぞれ

---

<sup>1</sup> Email: sa-chan@ra2.so-net.ne.jp

れアメリカの化学専門雑誌[1,2]に英文で掲載されたことや、水戸葵稜高等学校の生徒が古代ゾウの化石を発見したとのニュースが次々に流れてきて、日本の高校生ここにあり、と世界を驚かせたのもこの年でした。

水戸二高の快挙のニュースは11月17日の読売新聞で大きく取り扱われ、また11月24日のNHKの「ニュースウォッチ9」でも紹介されたので、見られた方もおられるかもしれません[3,4]。11月18日のウェブサイトのYahoo!検索ランキングでは、水戸二高の生徒たちが関わった「BZ反応」という学術用語が2位の6万票を軽く引き離して70万票以上で第1位となり、それ以外に、「茨城県水戸第二高」とその論文の著者の一人「小沼瞳」の検索を合わせると80万票近くも検索されたとのことでした[5]。学術用語が検索ランキング1位になるのは、前代未聞のことではないでしょうか。皆さん余程清々しいニュースに飢えていたのでしょう。その後も、続々と新聞やテレビ、あるいは科学技術振興機構(JST)のScience Newsに紹介され、さらに2012年7月4日には「ロレアル-ユネスコ女性科学者日本奨励賞-特別賞」を受賞して、科学好きな女性の育成のために一役買っているようです[6-11]。

彼女たちの発見とは、閉じられた容器の中で溶液の色が赤い状態(還元状態)と青い状態(酸化状態)の間を振動するBelousov-Zhabotinsky反応(BZ反応)をそのまま放置すると数時間後に振動が止まりますが、その後一度振動反応が止まったかのように見えた反応が5-20時間後に復活し、再び振動を始めることを見つけたことです。一度止まる前の振動の振幅は時間と共に徐々に小さくなって行きますが、まだ振幅が十分大きいにもかかわらず、数時間後にいきなりその振動が止まります。そして、数時間以上も経った後いきなり振動が復活するのですが、驚いたことにその復活した時の振動の振幅の大きさは、振動が止まっているときにもあたかも振動を続けていたかの如く減衰して、その減衰の延長上の振幅の値になっていました(図1参照)。その現象の発見後の2年以上にわたる根気強い研究の結果、その現象が起こる化学物質の濃度領域を突き止めたのです。

私(TP)は、2010年岡山で行われた日本物理学会の春季大会のJr.セッションで偶然に審査員をやらされたおりに水戸二高生のこの現象の発表を聞き、その発見の経緯に新発見の典型的なパターンがあることを直感しました。そこで、彼女達にその結果を英文でまとめて化学専門誌に投稿することを勧めました。私自身はBZ反応の専門家ではありませんので、本論文の共著者の一人でありその分野に詳しい北畑に援助してもらい、さらに、書きあがった原稿を米国の専門家のD. Kondepudi、K. Showalter、J. Pojmanらの方々に読んでもらったところ、この結果を専門誌に投稿することは十分意味がありそうだとの確信を持ちました。その後、大震災等いくつかの紆余曲折があり、やっとのことで論文の掲載に漕ぎ着けました。高校生が大学の先生と一緒に論文の著者になっていること自体大変珍しいのですが、その例は無いわけではありません。しかし、JPCAの論文は、高校生とその顧問の先生だけで論文が書かれています。私のまわりの米国の先生方に伺ったところ、少なくとも彼等はそんな例は聞いたことがないと言っておられました。

以下に紹介する論文は、JPCA誌に投稿したものを基にしてそれを日本語訳し、さらに、その論文後に得られた新しい結果を加えたものです。さらに論文の最後のところでは、彼女たちがこの現

象を発見し、東日本大震災の障害を乗り越えて JPCA 誌に掲載を許されるまでのエピソードを紹介してあります。上記 Kondepudi 教授からも、「もしこの JPCA の論文の著者の方たちが米国に来るようなことがあったら、私の所属する大学では是非そのエピソードも話して欲しい。学術的な内容もさることながら、研究のドラマを語ることは、ここの若い研究者達の刺激になるから」と言われております。『物性研究』の読者の方々も是非その辺りを楽しみながら読んで頂ければ幸いです。

論文の構成上、章によって「ですます調」と「である調」が混在した論文になっていますが、論文形式とは離れた女子高校生の快挙に至るドラマを伝えるためには、このような構成の方が臨場感が適切に表現されていると思われまので、あえてその構成を採用しました。(この章の文責: Tomio Petrosky)

## 2 研究内容

### 2.1 序

BZ 反応は典型的な化学振動反応の代表例としてよく研究されている[12–20]。BZ 反応は閉鎖系（バッチ系反応槽）と開放系（連続流通攪拌反応槽）の両方で調べられており、反応物が一定の速度で供給される開放系では、周期的振動、多重安定のような定常状態、カオス的な振る舞いが観測されている。他方、閉鎖系では反応が進むに従い反応物が消費されていき、最終的に振動状態は停止し、反応系は化学平衡に達する。これまでに様々な反応条件の閉鎖系において豊富で複雑な振る舞いが報告されている[21–26]。しかしながらこれらの研究はおもに振動状態の複雑な振る舞いに集中しており、振動の停止の仕方には言及していない。本論文では振動が停止する過程に焦点を当てることにする。

この過程をみるため、我々は非常に長い時間バッチ系で BZ 反応の実験を行った。例えばフェロイン触媒を用いた BZ 溶液を攪拌しながら非常に長い間放置すると、赤色と青色の振動は消え単調な淡い黄色に変わる。これは次の様に説明される：一般に閉鎖系での反応は熱力学的平衡状態に到達する[27]。我々の系の場合、酸性条件の BZ 溶液中の触媒である鉄錯体フェロイン/フェリインがゆっくり  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  と 1,10-フェナントロリン配位に解離する[25]。同時に他の反応物もまた時間が経過するにつれて徐々に消費されていく。それ故に化学振動は永遠に続くことができず、その振動状態は成分の初濃度に応じた定常状態の 1 つに落ち込む。それから反応系は単調な熱力学的平衡状態に到達する[14,16,21]。ほとんどの初濃度の BZ 溶液においてそのような結果になった。

しかしある特定の初濃度から振動を開始した溶液では、一旦停止した振動が約 5–20 時間後、突然振動を再開することがわかった。この現象の例を図 1 に示す。この例では、振動状態間の定常状態の区間はおよそ 5.5 時間である。約 1–2 分の非常に短い振動停止時間をもつ力学的な振る舞いならばモデル方程式の計算の結果として以前に報告されている[26]。しかしその文献[26]で得られた停止時間より 3 桁長い、20 時間にもおよぶ停止時間をもつ今回の現象は我々の知る限りこれまで報

告されていない。さらに BZ 振動子の停止の様子を初濃度  $[MA]_0$  と  $[BrO_3^-]_0$  に対する状態図にしたところ、この長い停止期間を持つ BZ 振動子は明確な濃度領域を持つことが実験的に明らかになった。この長時間の振る舞いは新しい力学的現象に分類されるかもしれない。

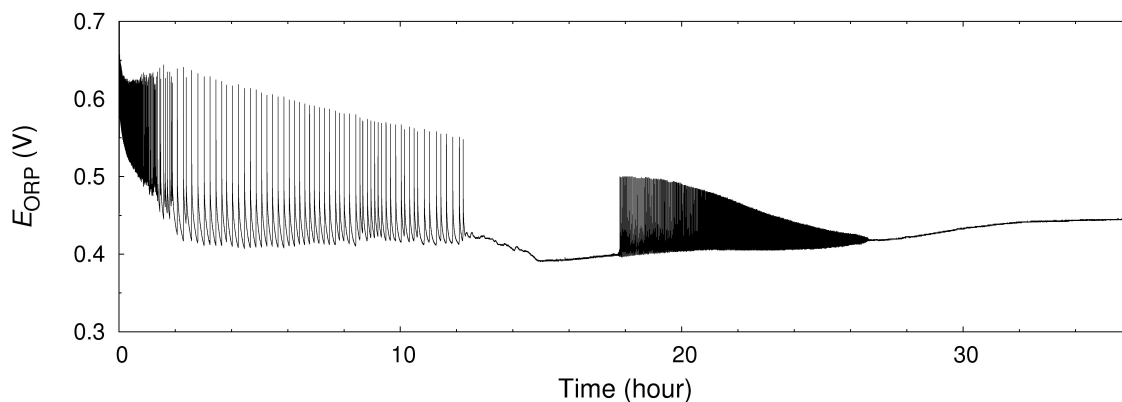


図 1. 振動の復活現象を示す閉鎖系 BZ 反応の Pt 酸化還元電極電位  $E_{ORP}$  の時系列。横軸は時間、縦軸は酸化還元電位  $E_{ORP}$  である。振動停止後、振動を再開した。反応溶液は定常状態から振動状態へ遷移した。 ( $[BrO_3^-]_0 = 0.080$  M,  $[MA]_0 = 0.10$  M)

## 2.2 実験

表 1. 反応物と初濃度

反応物	初濃度
硫酸	0.80 M
マロン酸 (MA)	0.050–0.20 M
臭素酸ナトリウム	0.060–0.10 M
フェロイン	$2.0 \times 10^{-3}$ M

実験は以下の通りに実行された：温度  $25^\circ\text{C}$  で設定された水浴中に 20 mL のビーカーを置いた。すべての実験で、硫酸とフェロインの初濃度はそれぞれ 0.80 M と  $2.0 \times 10^{-3}$  M に固定し、一方臭素酸ナトリウムとマロン酸 (MA) の初濃度を表 1 のように変化させた。BZ 溶液の

表面は大気に接したままとした。すべての実験で、実験の直前にフェロイン無しの溶液を各試薬のストック溶液からまず準備し、次にフェロインを加えて振動が開始した。溶液の全体積は 20 mL で、攪拌速度はこの研究を通して 190 rpm とした。酸化還元電位  $E_{ORP}$  は、Pt 線と飽和  $K_2SO_4$  水溶液を内部溶液に用いた Ag/AgCl 参照電極からなる複合電極 (HORIBA、6861-10C) を用いて測定し、データは AD コンバータを経てパソコンに記録した。電極の先端は溶液表面から深さ約 2 cm で固定した。 $E_{ORP}$  の時間発展を 48 時間測定した。Br<sup>-</sup> 選択電極 (HORIBA、8005-10C) と参照電極 (外套部に飽和  $K_2SO_4$  水溶液を満たしたダブルジャンクション型、HORIBA、2565A-10T) を使用した。また波長  $\lambda = 510$  nm の吸光度の時間変化を可視紫外分光器 (島津、UV-1800) で測定した。

BZ 反応溶液 3 mL を石英セル (1 cm × 1 cm × 4.5 cm) へ注ぎ入れ、可視紫外分光器にセットした。BZ 反応に対する室内の光の効果は無視できることを確認した (データは示していない)。

### 2.3 結果と議論

結果は以下の通りである：約 10 時間後、振動は突然止まり、反応溶液は振動状態から電位  $E_{ORP}$  の低い還元定常状態へ遷移した。定常状態に到達する前のこの振動を「第 1 ステージ振動」と呼ぶ。臭素酸ナトリウムと MA の初濃度がそれぞれ 0.080、0.10 M の場合、反応系が振動していない定常状態に約 5.5 時間とどまった後、突然再び振動を開始する (図 1 参照)。この振動を「第 2 ステージ振動」と呼ぶ。その振る舞いの詳細を図 2 a–2 f に示した。これらの図において、最初の約 1 時間に関して反応はほぼ一定周期の規則的な振動を示した (図 2 a)。しかし、平衡状態に達する前の閉鎖系の振る舞いは過渡的なので [14,21]、振動中心が降下しながらその周期と振幅はともに徐々に増加する。約 1 時間後、カオス的な振動が現れる。それからより長周期大振幅の規則的な周期的振動を示す (図 2 b)。よく知られているように攪拌されたフェロイン触媒の BZ 反応では、第 1 ステージ振動の間は  $CO_2$  の泡の発生を伴いながら溶液の色は赤と青の間で変化する。時間経過に伴い触媒の Fe 錯体は解離し、溶液の色は薄くなる。そして振動は 2、3 時間後に突然止まり、そしてほぼ一定の  $E_{ORP}$  をもつ非振動の定常状態が現れる (図 2 c)。この定常状態の溶液の色は赤で、それは溶液が還元定常状態にあることを意味する。発生する  $CO_2$  の量は、第 1 ステージ振動のそれより少なくなっている。定常状態の前半部分では  $E_{ORP}$  は少し揺らいでいる。後半では、その揺らぎは実質的に消え、 $E_{ORP}$  はわずかであるが徐々に上昇していく (図 2 d)。約 17.5 時間後反応系は非常に小さな振幅で再び振動し始め、それから突然大きな振幅の第 2 ステージ振動に遷移する。第 2 ステージ振動は規則的である (図 2 e)。突然停止した第 1 ステージ振動と対照的に周期と振幅は徐々に減少し、時間の経過に伴い振幅はゼロになる (図 2 f)。第 2 ステージ振動の色の変化は、前半では溶液の色は薄い赤と薄い青の間で振動し、後半では低  $E_{ORP}$  のとき微かに赤みを帯びた黄色と高  $E_{ORP}$  で淡い青みを帯びた黄色の間で振動する。これは鉄イオンと 1,10-フェナントロリンからなるフェロイン/フェリインが解離し、鉄 (II) /鉄 (III) の水和イオンの色が顕著になるためと考えられる。第 2 ステージ振動の間、 $CO_2$  の泡はほとんど確認できない。第 2 ステージ振動が終わる時、溶液の色は淡い黄色で、ダイナミックな変化は少しも示さない。第 2 ステージ振動の  $E_{ORP}$  の極大値が第 1 ステージ振動のその延長線上に現れることは印象的である (図 1 参照)。第 1 および第 2 ステージ振動の間の振動していない期間でさえ、反応系には停止前の振動の記憶が残っていることを意味する。振動を停止している期間の間隔は、溶液の成分濃度に依存する。例えば臭素酸ナトリウムと MA の初濃度がそれぞれ 0.080 と 0.12 M の場合、振動停止している期間の間隔は約 20 時間であった。

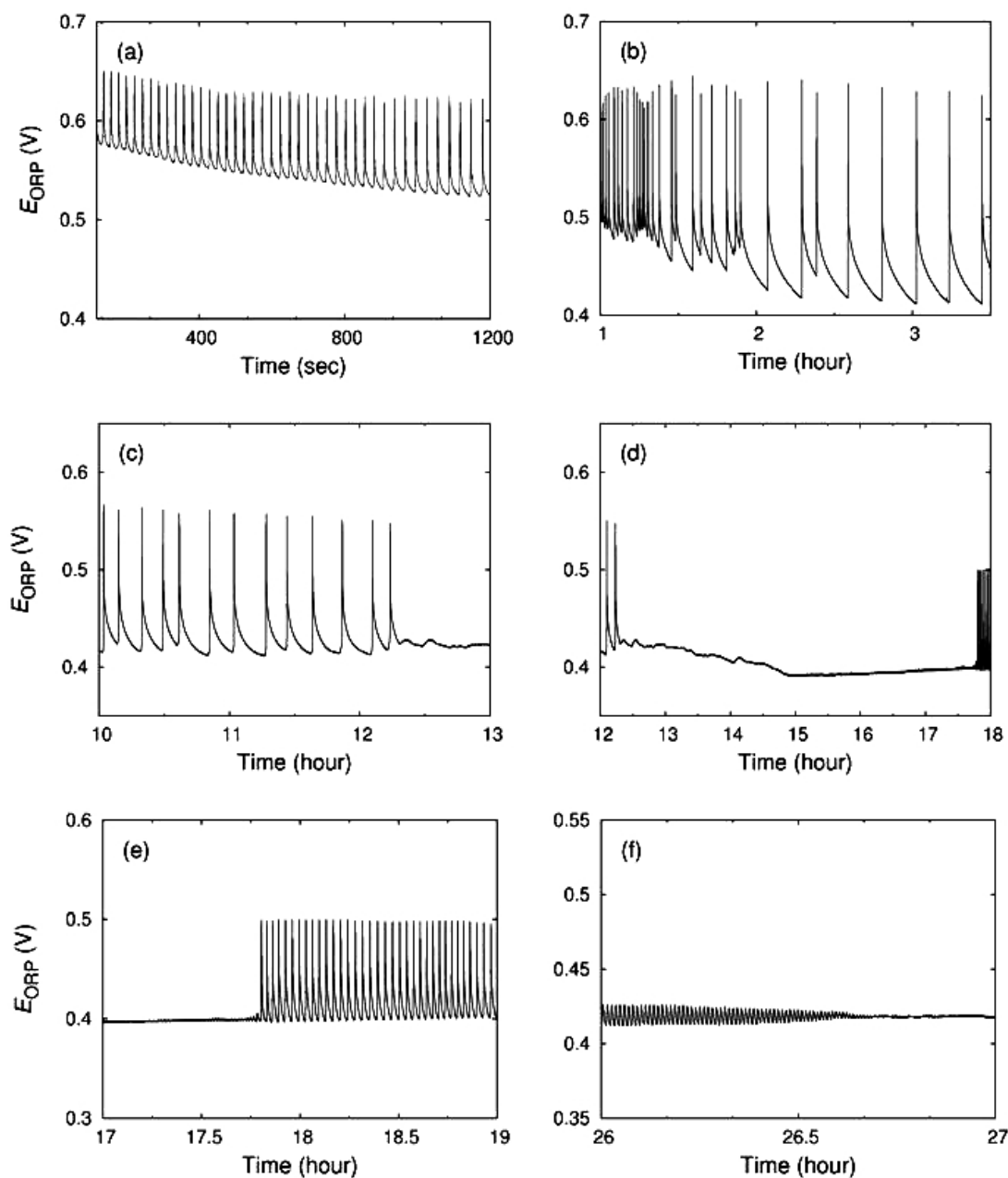


図 2. 図 1 の  $E_{ORP}$  時系列の拡大図 (a) 初期の周期的振動. (b) カオスの振動の出現、それから長周期大振幅での規則的な周期的振動. (c) 第 1 ステージ振動から定常状態へ遷移. (d) 第 1 ステージ振動と第 2 ステージ振動間の定常状態. (e) 第 2 ステージ振動の始まり (f) 第 2 ステージ振動の終わり。

図3は図1と同じ濃度条件における臭化物イオン選択電極電位  $E_{\text{Br}^-}$  の測定結果を示している。図3aとbはそれぞれ  $[\text{Br}^-]$  の第1ステージ振動および第2ステージ振動の始まりの部分である。これらの2つの時系列を比較すると第2ステージ振動は、第1ステージ振動より振幅は小さく、周期は長くなっているが、振動の波形はほとんど同じである。図4は図1と同じ濃度条件におけるフェロインの最大吸光度波長  $\lambda = 510 \text{ nm}$  での吸光度の時系列を示している。図4aおよび4bはそれぞれ第1ステージ振動および第2ステージ振動の始まりの吸光度である。波長  $\lambda = 510 \text{ nm}$  の吸光度の時系列に関しては、第2ステージ振動は第1ステージ振動よりも振幅が少なく周期が長い、振動の波形は第1および第2ステージ振動はほぼ同じである。上記の結果から、第1および第2ステージ振動が同じメカニズムで起きていると考えられる。第2ステージ振動の始めで、小さな振幅振動は突然大振幅振動に遷移する。この遷移過程で  $E_{\text{ORP}}$  は突然増加し、 $[\text{Br}^-]$  は突然減少した。これは自触媒作用の非線形過程と一致する (図2eと3bを参照)。

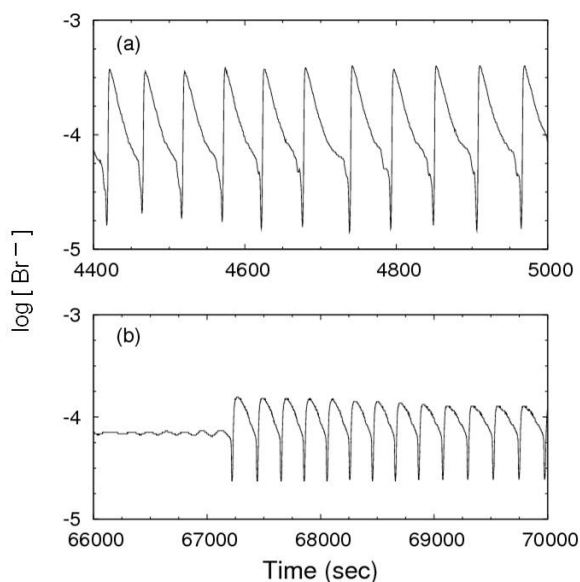


図3.  $[\text{Br}^-]$  の時系列。横軸は秒、縦軸は  $\log[\text{Br}^-]$ 。(a) 第1ステージ振動の周期的振動。(b) 第1ステージ振動停止後の定常状態から遷移した第2ステージ振動の始めの部分 ( $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0.080 \text{ M}$ ,  $[\text{MA}]_0 = 0.10 \text{ M}$ )。

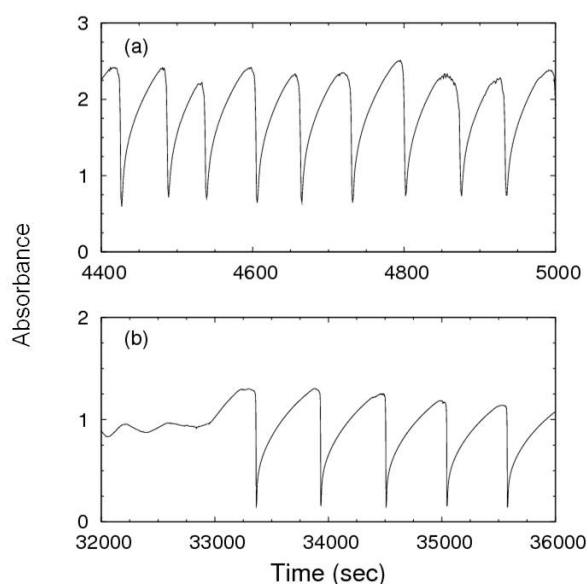


図4. 波長  $\lambda = 510 \text{ nm}$  の吸光度の時系列 ( $[\text{ferroin}]$  に比例)。横軸は秒、縦軸は吸光度。(a) 第1ステージ振動の周期的振動。(b) 第1ステージ振動停止後の定常状態から遷移した第2ステージ振動の始めの部分 ( $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0.080 \text{ M}$ ,  $[\text{MA}]_0 = 0.10 \text{ M}$ )。

第2ステージ振動の存在は予想外の結果である。実は当初我々は第1ステージ振動のみ存在する結果しか得られていなかった。このとき第1ステージ振動停止後、反応系は定常状態を維持する。この状況で2つの異なる定常状態の存在がわかっていた。これらの2つの状態はメチルマロン酸を

用いた閉鎖系 BZ 反応で既に報告されている[24]。最初のタイプは臭素酸ナトリウムと MA の初濃度がそれぞれ 0.070 M と 0.20 M のときに起こる (図 5 a, b 参照)。この場合振動の振る舞いは図 1 の第 1 ステージ振動と似ている; すなわち規則的な振動の後にカオス的振動が続き、その後により長周期大振幅の振動が続く。しかし図 1 と対照的に第 2 ステージ振動は存在しない; したがって還元定常状態になり、その後低  $E_{ORP}$  の状態が続く。もう一方のタイプは臭素酸ナトリウムと MA の初濃度がそれぞれ 0.10 M と 0.10 M の場合に起こる (図 5 c, d 参照)。この場合の初期 (約 2 時間) は、振動の振る舞いは図 1 の第 1 ステージ振動と類似している。しかし振幅の極小値は、振動の後半部で時間とともに上昇する。それから振動が還元定常状態で止まった後、 $E_{ORP}$  は徐々に増加し、最後に高  $E_{ORP}$  の酸化定常状態に到達する。

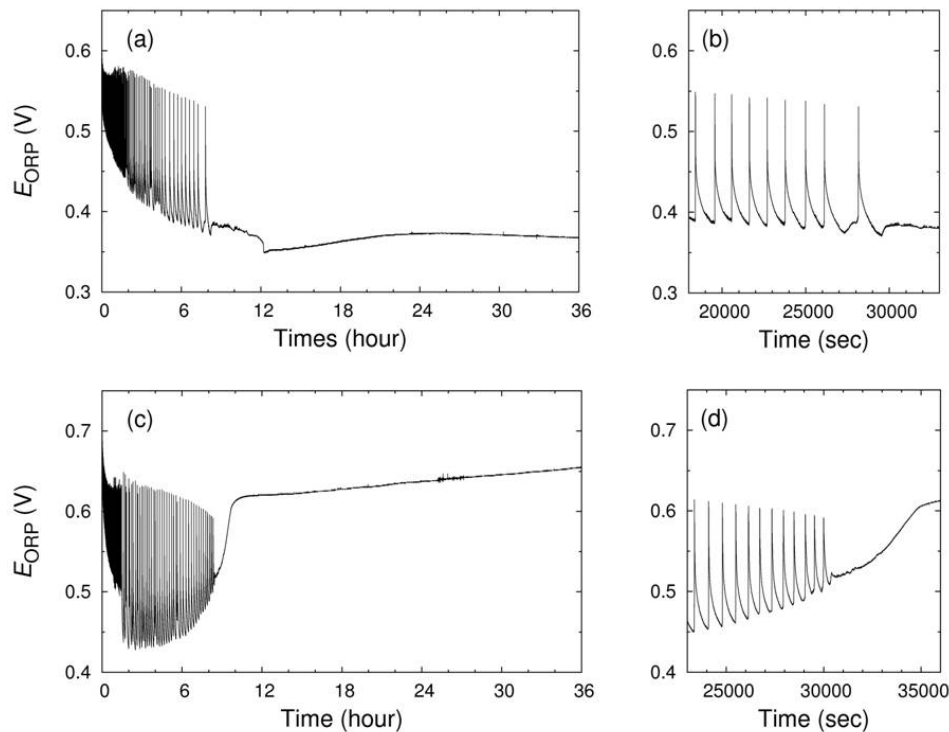


図 5. 第 2 ステージ振動のない閉鎖系 BZ 反応の  $E_{ORP}$  の時系列。軸は図 1 と同じ。(a) 振動状態から還元定常状態への遷移 ( $[BrO_3^-]_0 = 0.070$  M,  $[MA]_0 = 0.20$  M). (b) その遷移点付近の拡大図. (c) 振動状態から酸化定常状態への遷移 ( $[BrO_3^-]_0 = 0.10$  M,  $[MA]_0 = 0.10$  M). (d) その遷移点付近の拡大図。

図 6 は  $BrO_3^-$  の初濃度が一定 ( $[BrO_3^-]_0 = 0.080$  M) の条件の下で、マロン酸のいろいろな初濃度 ( $[MA]_0 = 0.050, 0.080, 0.10, 0.12, 0.15$  および  $0.20$  M) に対する  $E_{ORP}$  の結果を表す。より大きな  $[MA]_0$  は、反応基質 MA への酸化剤  $BrO_3^-$  の効果が弱いことを意味する。図 6 a では第 1 ス



テージ振動の最中に  $E_{ORP}$  は上昇し、酸化定常状態に遷移している。図 6 b では第 1 ステージ振動が停止した時点では還元定常状態であり、その後すぐに  $E_{ORP}$  は増加して反応系は酸化定常状態に遷移する。どちらの場合も酸化剤  $\text{BrO}_3^-$  の効果が強いので、反応系は早い段階で酸化定常状態にシフトしてしまい、反応系が再び振動を開始することはない。つぎに図 6 c および 6 d では、第 1 ステージ振動が停止してから数時間後に第 2 ステージ振動が始まる。これらの場合酸化剤  $\text{BrO}_3^-$  の効果は前述の場合よりも弱い。第 1 ステージ振動後の定常状態の後半部、 $E_{ORP}$  のわずかな増加が見られ、 $E_{ORP}$  のこのわずかな増加が第 2 ステージ振動を誘発すると我々は考えている： すなわち  $E_{ORP}$  の

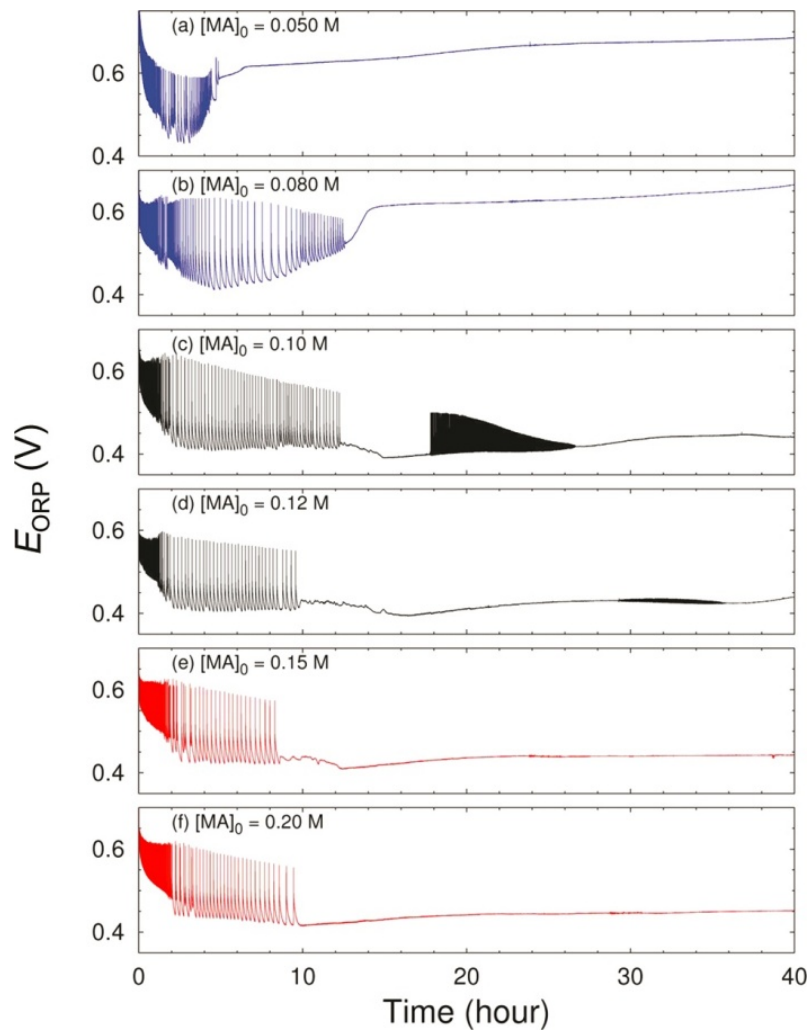


図 6. MA の様々な初濃度に対する酸化還元電位  $E_{ORP}$  の時系列。  $[\text{MA}]_0$  が増加するにつれて閉鎖系の BZ 反応系は、酸化定常状態 ((a),(b))、振動の復活 ((c),(d))、還元定常状態 ((e),(f)) の 3 つの過程に分割される。  $\text{BrO}_3^-$  の初濃度は  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 0.080 \text{ M}$  に固定した。軸は図 1 と同じ。(a)  $[\text{MA}]_0 = 0.050 \text{ M}$ . (b)  $[\text{MA}]_0 = 0.080 \text{ M}$ . (c)  $[\text{MA}]_0 = 0.10 \text{ M}$ . (d)  $[\text{MA}]_0 = 0.12 \text{ M}$ . (e)  $[\text{MA}]_0 = 0.15 \text{ M}$ . (f)  $[\text{MA}]_0 = 0.20 \text{ M}$ .

わずかな増加がある特定の閾値に達するとき化学振動は再開する。図 6 d よりも図 6 c (酸化剤  $\text{BrO}_3^-$  の影響が強い) の方が、第 2 ステージ振動が早く始まることからわかる。その振動の振幅に関しては図 6 c よりも図 6 d の方が小さい。そしてそれは経過時間とともにフェロインが解離していくためである。図 6 e および 6 f では、酸化剤  $\text{BrO}_3^-$  の効果は十分に弱くなり、第 1 ステージ振動が停止した後  $E_{\text{ORP}}$  のごくわずかな増加が見られるが、反応系はもはや第 2 ステージ振動を始めることはできない。

以上が J. Phys. Chem. A 誌に掲載された内容の主な結果である。その後、この研究は高校を卒業した著者たちの後輩に引き継がれており、新たに図 7 に示すような結果が得られた[28]。 $E_{\text{ORP}}$  は、約 18 時間ほど還元定常状態を維持した後緩やかに上昇し、約 23.5 時間後小さな振幅で振動が始まり、23.75 時間付近で突然大きな振幅の振動状態に遷移する (図 7 a, b)。この振動は第 1 ステージ、第 2 ステージ、どちらの振動と呼んで良いのだろうか？ 振動の様子をよく見ると、振動が始まる直前に  $E_{\text{ORP}}$  がわずかに上昇すること、振幅や周期は時間とともに緩やかに変化すること、そして振幅が小さくなるほど周期は短く、また振幅が時間経過とともに一様に減衰し、緩やかに振幅ゼロ

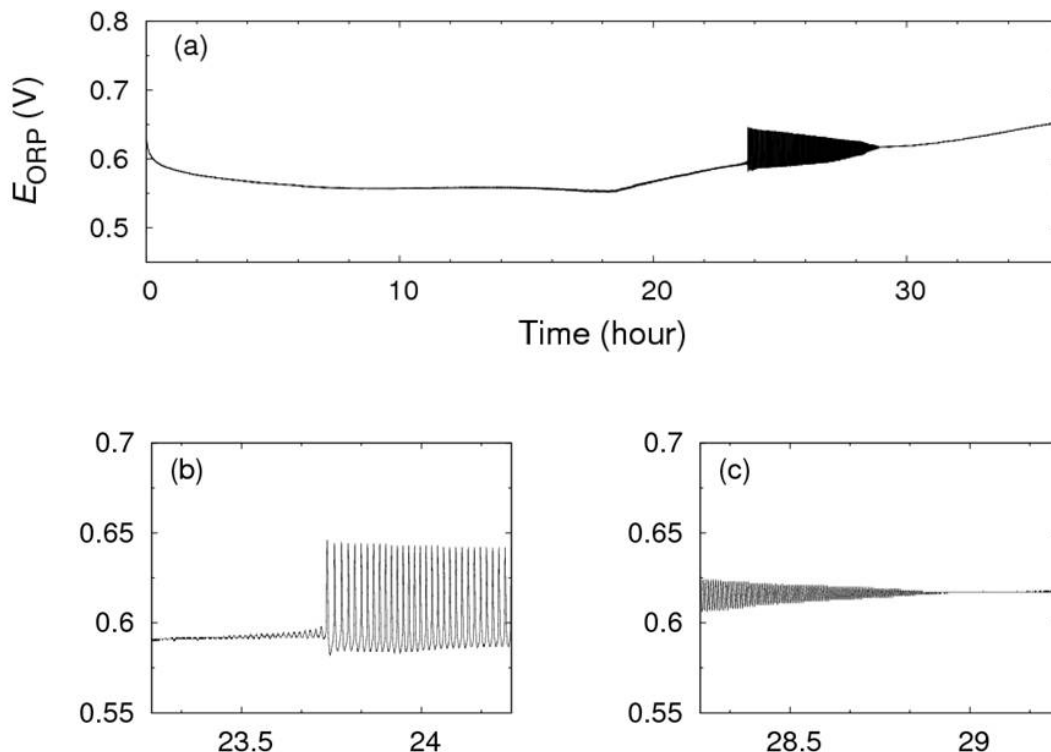


図 7 (a) 第 1 ステージ振動が起こらず、非常に長い誘導期間を経た後、第 2 ステージ振動のみを示す閉鎖系 BZ 反応の Pt 酸化還元電極電位  $E_{\text{ORP}}$  の時系列. (b) 第 2 ステージ振動の始まり. (c) 第 2 ステージ振動の終わり。いずれも縦軸は酸化還元電位、横軸は時間である。[ $\text{BrO}_3^-$ ] $_0 = 0.020 \text{ M}$ , [ $\text{MA}$ ] $_0 = 0.050 \text{ M}$ 。

の定常状態に遷移することがわかる (図 7c)。以上の特徴からこの約 24 時間付近に生じた振動は、図 1 での第 1 ステージ振動ではなく、第 2 ステージ振動であるといえる。

さらに、図 7 の  $E_{ORP}$  の時系列と図 1 とを比較すると、第 1 ステージ振動が全く起こらず、非常に長時間にわたる定常状態を維持する初濃度からも第 2 ステージ振動が起こっていると考えて良いようである。この非常に長い定常状態は、何の変化も起きていないということを意味しているわけではない。図 7 の振動状態は振幅や周期の変化が非常に緩やかにおきていることから、明らかに図 1 の第 1 ステージ振動とは異なっている。つまり図 7 の非常に長い誘導期においても、酸化還元電位の振動としては捉えられない反応が静かに起きており、化学組成は徐々に変化していきながら、第 2 ステージ振動開始の環境づくりが行われていると考えられる。また、図 1 における振動の復活

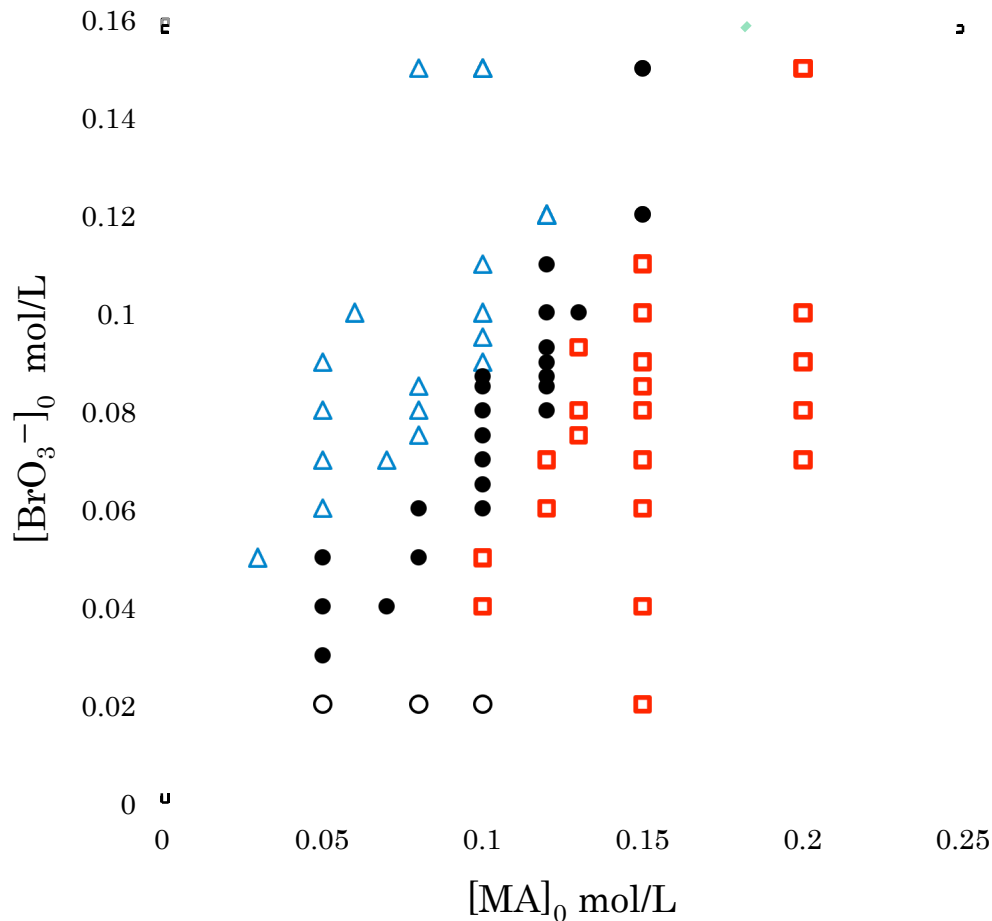


図 8. 臭素酸ナトリウムと MA の初濃度に関する振動の停止過程の状態分岐図。振動の復活は●；振動が復活せずに還元定常状態で停止する過程は□；振動が復活せずに酸化定常状態で停止する過程は△；第 2 ステージ振動のみは○で表す。

現象は仮に第1ステージ振動から第2ステージ振動までが途切れずに一続きになっているような振動状態があり、その中間の部分が何らかの理由で酸化還元電位の振動としては捉えられない状態に移り、その裏で化学組成が変化したのち改めて酸化還元電位の振動として捉えられる状態に移ることにより、第1ステージ振動と第2ステージ振動に分かれたものだと考えることができる。このようにこれまで第1ステージ振動がおこらない濃度領域については調べられてこなかったが、今回得られた結果より、もっと広い濃度領域にわたって測定を行っていく必要があることがわかった。

以上の結果より、閉鎖系フェロイン触媒の BZ 反応では、酸化還元電位の振動状態が定常状態に遷移する過程には、臭素酸ナトリウムと MA の初濃度の違いにより少なくとも4つの異なるタイプが存在することがわかった。図8は実験によって得られた臭素酸ナトリウムと MA の初濃度に関する振動が停止する過程の状態分岐図にしたものである。ここで横軸が MA の初濃度を、縦軸は臭素酸ナトリウムの初濃度を表す。この図8において4種類の振動停止の過程は次のように分類されている：振動が復活した後定常状態に遷移する過程は●、再振動せずに還元定常状態で終わる過程は□、再振動せずに酸化定常状態で終わるプロセスは△、そして長い定常状態を経た後第2ステージ振動のみおこる過程は○によって示されている。MA (すなわち反応基質) の初濃度が臭素酸ナトリウム (すなわち酸化剤) のそれより大きい、すなわち酸化剤が不足した (図8の右側領域) の BZ 溶液では、溶液は□によって示される還元定常状態に到達する。一方で MA の初濃度が臭素酸ナトリウムのそれより小さいとき、すなわち酸化剤が過剰 (図8の左側領域) の BZ 溶液では、溶液は△によって示される酸化定常状態に到達する。一旦停止した BZ 振動子の復活する溶液はこれらの2つの初濃度領域の境界に帯状に分布する (図8緑線)。また臭素酸ナトリウム、MA の初濃度がともに小さい領域では第1ステージ振動はおこらず、第2ステージ振動のみがおこることがわかる。

## 2.4 結論

閉鎖系フェロイン触媒での BZ 振動の止まり方は予想外に変化に富むことがわかった。それは単純に停止するだけでなく、ある特定の初濃度の条件下では振動の再始動さえ観察される。MA の濃度がとても高いか、とても低いならば化学振動は起こらないことは良く知られている。中間的な濃度においても極端に長い時間振動が止まることから、我々のこの結果はこのよく知られた現象の反例として面白い。この興味ある振る舞いは非平衡状態から平衡状態への非線形遷移過程の1つである。この場合反応系は非平衡振動状態から非平衡定常状態へ遷移し、そして再びの非平衡振動状態をとり、最後に熱力学的平衡状態へ連続して変化する。

我々は反応物の初濃度に対する振動状態から定常状態への遷移過程の状態分岐図を作成した。振動の復活という興味ある現象は、つぎの二つの単純な振動停止過程の境界で起こったことを状態分岐図は示している；すなわち、一つは非平衡振動状態から高  $E_{ORP}$  非平衡定常状態へ、そして平衡状態への遷移、もう一つは非平衡振動状態から低  $E_{ORP}$  非平衡定常状態へ、そして平衡状態への遷移である。これらの興味ある現象を再現する数理モデルを作ることは重要である。閉鎖系において、

時間とともに MA や臭素酸イオンが消費されていき、フェロイン触媒が鉄水和イオンにゆっくりと解離していく中でこの現象がおきていることは明白である。しかし、よく知られている FKN モデル[29]やその簡略化されたモデル（例えばオレゴネーター[30]やロビンスキー-ジャボチンスキーモデル[31]）では振動反応の中で反応成分の消費は考慮されていないので、MA や他の成分の濃度が反応進行にともない徐々に消費されていくような拡張されたモデルが必要である。

また再生した第2ステージ振動の振幅は第1ステージ振動の減衰包絡線の延長上にあるので、赤-青色の振動が止まっている間に初期情報の散逸が連続的に起こったことは明らかである。これはこの複雑な非線形過程は系が熱力学的平衡状態へ到達する前に、関連する位相空間が適度に長い時間にわたって内部に系を閉じこめるような興味深い“アトラクター”または“トラップ”を持っていることを示唆する。成分濃度の緩やかな変化をとまなう系にとっても複雑な分岐過程のシーケンスが存在するという事実を明らかにすることで、非線型ダイナミクスの新しい局面につながるかもしれない。

### 3 高校生による研究と論文受理までのエピソード

#### 3.1 48時間計測実験のきっかけ・私たちの研究

水戸第二高等学校 数理科学同好会の“BZ 反応”をテーマとした研究は、私たちよりも何代か上の先輩からやられており、テーマを変えてそれぞれ研究を行っていました。そしてこの論文の著者である大久保、小沼、横川より2つ上の遠藤と栗橋は、当初 10 分間という短時間で BZ 反応の酸化還元電位を計測し、振動が起こる初濃度と起こらない初濃度がどのように分布しているのかについての分岐図の作成を行っていました。2008年のある金曜日の放課後いつものように実験をした後、反応溶液の片付けをせずに帰宅してしまいました。そして、月曜日に実験室に来てみると、金曜日には“青から赤、赤から青”と青と赤の色の変化を交互に繰り返していたはずの溶液が、淡い黄色に変化しており、振動しているようには見えませんでした。そこで、担当教員である沢島博之先生に相談し、様々な文献を調べてみても「どのように振動が起こるのか」についてはよく書かれていましたが、「どのように振動が止まるのか」については詳しい記述がなかったそうです。そこで、金曜日の放課後から月曜日の 48 時間の間に何が起こったのか、どのように振動が止まったのかを自分たちの手で検証しようと思いたち、48時間計測が始まりました。

様々な初濃度で計測していくうちに、振動領域が1つしかない場合と、一旦振動が停止してしばらく振動しない定常状態を経た後、再び振動する振動領域が2つ現れる場合があるということを見つけました。しかし、そのころ遠藤と栗橋は3年生になり受験を控えていたため、その後の研究は当時高校1年生だった大久保、小沼、横川に引き継がれることになりました。大久保、小沼、横川は、酸化剤である臭素酸ナトリウムと反応基質であるマロン酸の初期濃度を変化させたとき、振動の止まり方はどのように変化するのかを分岐図にまとめながら調べていくことにしました。遠藤と栗橋が見つけた振動領域が1つしか現れない場合というのは、低電位で振動が停止して“還元定常状態”

に落ち着く場合のみでした。しかし、実験を続けていくうちに、低電位で振動が停止してから高電位にシフトする“酸化定常状態”に落ち着く場合もあるということも分かりました。さらに、振動領域が2つ現れ、かつ酸化定常状態で落ち着く場合などの様々なパターンが見えてきて「次はどのように止まるのだろうか？」との興味や関心が湧いてきて、実験するのがとても楽しくなりました。

暑い夏も寒い冬も長期休暇中も実験室に通い、ひたすら実験を行っていました。しかし、そんなに研究がスムーズに進んでいったわけではありません。大久保、小沼、横川の高校2年生の夏休み、エアコンのない化学実験室で必死に実験して一ヶ月かけて集めたデータが、臭素酸ナトリウムのストック溶液を作る際に濃度を誤ってしまったため、その溶液を使用してえられたデータがすべて無駄になったり、あるいは実験器具の不調で毎日ひたすら装置の不具合をチェックしていたために一ヶ月近くも実験ができなかったりした時もありました。1回の計測に48時間かかり、その上実験装置が2台しかないという限られた環境だったので、実験がなかなか進まない時私たちはとても不安になりました。しかし、それでも毎日のように実験室に通ったおかげで、振動停止後の状態を表した分岐図が、“酸化定常状態”に落ち着く濃度領域と、“還元定常状態”に落ち着く濃度領域と、“振動領域が2つ”現れる濃度領域がある境界線を境にはっきりと分かれていることが分かってきたのです。これを見た時には、鳥肌が立つ程に驚いたのを今でもよく覚えています。1度計測するのに48時間、その上、再現性を得るために同じ濃度を最低3回は計測したので、分岐図に一つ点を打つのに長い時間を要し、大まかな形が見えてくるまで2年弱かかりました。そのため、一つの結果としてこの分岐図が現れたのは、私たちにとって大きな喜びでした。

### 3.2 研究発表会での経験

大久保、小沼、横川は高校1年生のときから研究発表会に参加し、ポスター発表や口頭発表をしてきました。経験が浅い最初の頃はポスターのレイアウトをうまくまとめることができなかったので、伝えたいことをなかなか効果的に伝えることができず苦戦しました。しかし経験を積んでいくなかで、自分たちでどのようにすれば相手に分かりやすく伝わるかを考え、改善点を見つけ、より効果的に伝える工夫をしていくことができました。自分自身で納得のいく発表ができないこともありましたが、いつも自分の研究してきたことを相手に「伝えたい」という強い思いを持ち続けてきました。

時には「化学振動が止まる時は、人間では死ぬ時なのに、調べて何の意味があるの？」といった厳しいコメントを受け、答えに詰まり悔しい思いをしたこともありました。様々な発表会に参加し、他の研究発表を聞くことで、科学の様々な側面に触れることができたので、広く深い科学の世界により興味を持つことができました。また、研究者が多く集まる学会にも参加させていただき、現在、社会で活躍なさっている方と同じ場を共有できたことは、本当によい経験になったと思います。

ここでは、特に大久保、小沼、横川が高校2年生の時に参加した第53回日本学生科学賞について書きたいと思います。数理科学同好会の先輩方が以前に最終審査会に参加し、賞を頂いていたと

ということもあり、私たちにとっても特に強い思い入れがある大会でした。実は後でも述べるように、この大会では入賞できなかったのですが、そのときの悔しさが後の他の大会で最優秀賞の獲得や、さらには今回の化学専門誌への論文掲載が実現するための踏み台を提供してくれたのです。当時高校2年生だった私たち（大久保、小沼、横川）にとっては、最初で最後の挑戦する機会であり、また、初めて論文を書く機会だったので、緊張もありましたが「絶対に最終審査会まで進もう」という目標を掲げ、放課後も遅くまで残り、土日でも学校に通って準備を進めました。県の審査会では無事に審査を通ることができ、全国大会の予備審査に送られることになりました。その審査のために再度校正や追加実験を行い、論文を送りました。ある日、沢昌先生が教室にいらっしゃり、最終審査に参加できることになったということを伝えてくださいました。その時の喜びは大変大きく、喜びと興奮で胸が高鳴っていたのをよく覚えています。それから、全国大会で発表する程のレベルにまで引き上げなければならないというプレッシャーの中懸命に準備を行いました。当日はポスター3枚での発表だったので、3人で研究していた私たちは、それぞれ発表する部分を分担し、専門書を読んだり先生に聞いたりすることで担当部分の理解を深め、一人ポスター1枚分の原稿をすべて暗記しました。ポスターも納得のいくまで何度も書き直し、最終的に完成して印刷したのは出発当日の朝でした。校長先生や教頭先生をはじめ、理科の先生など様々な先生方に発表練習を聞いて頂き、アドバイスをもらいました。発表時間も長いため、原稿を覚えるのは大変でした。しかし、長い原稿を覚える中で、自分の伝えたい要点を押さえておけば、丸暗記しなくてもきちんと相手に伝わる発表することができることに気が付きました。平日は夜9時頃まで、休日でも学校に来て1日中準備を行いました。それだけ私たちの日本学生科学賞に対する思い入れが強かったのです。

そして、2009年12月23、24日に東京の日本科学未来館で行われた最終審査会ですが、会場の雰囲気は今までに経験してきた発表会とは違い、皆がとても真剣な様子で緊張感が張りつめていました。審査会が始まり、とても緊張している中でポスター発表を行いました。翌日結果が発表され、念願だった入賞を果たすことができずに涙を飲みました。ですが、最終審査会に参加できたことだけでも私たちにとってはとても意味のあることでした。

しかし、そこで日本学生科学賞の最終審査会に参加できたことに満足することなく、入賞することができなかった悔しさを晴らすために、三ヶ月後に行われる「日本物理学会 Jr.セッション」で最優秀賞を獲得するという新たな目標を立て、気を取り直して日々準備を行いました。

### 3.3 執筆から投稿およびアクセプトに至るまで

大久保、小沼、横川は2010年3月に岡山大学で行われた日本物理学会でのJr.セッションに参加しました。表彰式を終え、最優秀賞を受賞でき三人で喜びを噛みしめていたところ、一人の男性が私たちに近づいてきて声をかけてくださいました。その方こそが、テキサス大学で非平衡統計物理学の研究をされているトミオ・ペトロスキー(Tomio Petrosky)先生です。ペトロスキー先生は私たちの研究に興味を示してくださり、振動領域が二つ存在することを発見したのが初めてであれば

とても価値があるので、学術論文にまとめて発表してみてもどうかと、名刺をくださいました。当時高校2年生だった私たちは、それがどれだけ大変で価値のあることなのかよく分かりませんでした。その後担当教諭の沢畠先生にその話をすると大変驚いた様子で、どれほど素晴らしいことなのかを教えてくださいました。さらに BZ 反応について研究されている北畑裕之先生からもご協力をいただけることになり、ペトロスキー先生に思い切って連絡を取ることにしました。すると、ペトロスキー先生から私達の Jr.セッションでの報告を論文にすることの意義を熱く記した返信のメールが届きました。そしてまず、今回の成果を英文にすることから始めることになりました。しかし、そのとき高校3年生になっていた私達には大学受験が控えており、生まれて初めて論文を、それも英語で書くことなど到底出来そうにありません。英訳は遅々として進まず、3ヶ月が過ぎました。それを見かねた北畑先生は一先ず私たちが日本語で書いた論文を英訳して下さり、それを土台にして論文作成が始まりました。そのプロセスで論文を書くには、その内容ばかりでなく、タイトルの付け方も非常に大切であることを教わりました。実際この論文を書くまでは、初めは「化学振動はどのようにとまるか」としていたのですが、ペトロスキー先生、北畑先生との議論から、実は私たちの発見で一番重要な点は、「止まったはずの化学振動が蘇ってくることを見つけた点」であること指摘して頂きました。そこで、論文のタイトルは“Rebirth of the Dead Belousov-Zhabotinsky Oscillator”となりました。さらに、ペトロスキー先生の知人の専門家の方々にもアドバイスを頂きながら進めていきました。どの雑誌に投稿しようか悩んでいると、ペトロスキー教授の知人である米国ノースカロライナ州のウエストフォリスト大学の Kondepudi 教授から、是非“Science”に投稿してみてもどうかと薦められました。Kondepudi 教授は「散逸構造の理論」を使って BZ 反応のメカニズムを解明したことが切掛けでノーベル化学賞を戴いたイリヤ・プリゴジン(Ilya Prigogine)教授と共著で熱力学の教科書を書いておられます[26]。しかし、その提案に従って投稿してみたのですが、「この研究内容には緊急性がない」という理由でリジェクトされてしまいました。“Science”というトップジャーナルに掲載されることは、大変難しいということは私たちでも重々承知していましたが、初めて投稿した論文がレフリーにも回していただけなかったことにとても落ち込みました。

しかし、長い時間をかけて進めてきた研究や論文投稿活動において、1回リジェクトされたくらいで挫折するわけにはいきませんでした。ペトロスキー教授と北畑先生に励まされ、もう一度チャレンジしてみることにしました。次に選んだ雑誌はアメリカ化学会の発行する“The Journal of Physical Chemistry Letters”でした。しかし、またしても「緊急性がない」という理由で即リジェクトされてしまいました。すると、二度にわたって掲載を拒否されてしまい、落ち込んでいた私たちに、ペトロスキー先生から一通の長いメールが送られてきました。そこには、「プリゴジン教授の散逸構造理論によると、ある構造をこの自然界に作り出すためには多大なエントロピーを生産しなくては成らないことになっています。要するに沢山の無駄を作り出さないことには、高度な構造は出来てこない。その生成物の程度が高ければ高い程、多くのエントロピーを生成して障害物を乗り越えなくてはならない。だから、新しいことをやってのける人は、その一見不必要に見える障害



物と戦わなければならないのです。今やっている私たちの前にはだかる障害物を乗り越える努力は、まさにこのエントロピー生成の過程を地で行っている訳です。BZ 反応の化学振動のあの美しい構造も、その裏には多大なエントロピー、即ち無駄の生成をやっているのですよ。その無駄が嫌だったらあの美しい実験は出来ない。皆さんもプリゴジン教授の弟子として、あなた方のこの仕事を受け入れられるようになるためには、一杯無駄を生成しなくてはならないという教授の理論を実証して行きましょう。」と書かれてありました。この励ましの言葉により、二度失敗しても、もう一度挑戦してみようという気持ちが生まれ、論文をレター形式ではなくて、もう少し長い論文形式に書き直し、今回の“The Journal of Physical Chemistry A” (JPCA) に投稿しました。また、査読を偏見なく公平に行って頂くために、ペトロスキー先生のアドバイスで“水戸第二高等学校”を“Mito Dai-ni Senior High School”と英語表記するのではなく、“Mito Dai-ni Koukou”とローマ字で表し、敢えて高校生ということを前面に出さずに投稿しました。High School という名前は、論文が通った後で使うと言う作戦です。今度はすぐに拒否はされませんでした、「著者に Professor か Dr.を明記するように」といった返信が来ました。著者に Professor や Dr.が一人もいないのは普通あり得ないといことらしいのです。そこで論文を投稿する上で驚いたのは、学術論文というものは、Dr.や Professor などの称号がないと投稿した論文を受理してもらえないという点でした。研究をして誰もが自由に投稿できるのではなく、称号を与えられた限られた人の投稿した論文しかまともに審査してもらえないようです。そこでペトロスキー先生がこの論文を是非審査してくれるように、編集者宛に推薦状を書いてくださいました。そしてようやくレフリーに回して頂けることになりました。一ヶ月後の2011年2月、編集部からつぎのような二人のレフリーのコメントが届けられました。

“Reviewer1: This paper is not recommended because it does not provide new physical insights. I see only one amazing fact: the authors recorded non-oscillatory (dead) reaction for 5-10 hours. I am sure that all other experimentalists would stop recording after 1 hour. The authors, however, did not perform any simulations or analysis. “

“Reviewer2: This article presents a very interesting behavior of the well-known BZ reaction. Perhaps new features have to be added to existing models have to explain the observed rebirth of oscillations.”

と書かれており、二人のレフリーの間で意見が完全に分かれていました。再び掲載拒否されてしまうのかと私たちは不安になりましたが、ペトロスキー先生は「初めて面白い結果を出すと、どういいうわけかこのようにレフリーの意見が分かれる。その結果が面白いほどそうなのですね。だから、私はこの論文が掲載されるであろうことに増々自信をつけました。」と手応えを感じていたそうです。そして、Reviewer1 から指摘された部分を書き直した原稿を再提出しました。ただこれまで、私たちが高校生のうちに論文がアクセプトされることを目標に進めてきましたが、卒業までには残念ながら間に合いませんでした。私たち三人は大学へ進学し、それぞれ別々の新しい環境での生活が始まりました。

そして3月18日編集部から次のような返信が届きました。そこには、

“This is not enough for understanding a mechanism of this phenomenon. I would recommend to perform additional experiments that should not take much time but can clarify the issue of the second stage of oscillations.”

“The authors do not mention anything about the possible mechanism of the restart of the oscillation and the possible role of intermediates in the process.”

というReviewerからの指摘が書かれており、いくつかの追実験を行うように要求されました。さらに編集者は、6月15日までに原稿を再提出しなければならないとありました。しかしこのとき、3月11日に起こった東日本大震災のため、水戸二高の化学実験室があった校舎は甚大な被害を受けてしまい、立入禁止となり実験などとてもできる状態ではありませんでした。そこで実験に関しての震災の影響による困難を説明して再提出締め切りの延期を三度もお願いし、その間に千葉大学の北畑先生の研究室を訪れ、測定器をお借りしてレフリーから言われた追実験を行いました。また論文が受け入れられるためにはモデル方程式をつかってシミュレーションしなくてはならないのかと、暗い気分になっていましたが、ペトロスキー先生の知り合いの茨城大学理学部長谷川博先生から「将来的に数理モデルによる解析が必要なのはもちろんですが、この実験データからだけでも、いろいろと分析できる。」と論文の改訂を強く後押しして励ましてくださいました。

そして、9月22日によりやく訂正版を再提出することができました。すると、10月5日に、

“Reviewer1:Recommendation: This paper represents a significant new contribution and should be published as it is.

Comments: I think the manuscript is ready now for publication (as it is). I like it.

Reviewer3: Recommendation: This paper is publishable subject to minor revisions noted. Further review is not needed.”

と三度目の返信がありました。英文の簡単なミスを修正してすぐに原稿を提出したところ、2011年10月15日に、以下のメールが編集部から届き、ついにアクセプトされることになりました。

“Congratulations; your Article has been accepted for publication in The Journal of Physical Chemistry A.”

何度も細かい手直しや追実験があり、非常に大変でした。途中で何度も挫折しそうになりましたが、ペトロスキー先生、北畑先生をはじめとする多くの方のご協力のおかげでここまで来られたと思います。本当に編集部の方からアクセプトのE-mailが来た時には信じられない気持ちでいっぱいでした。未曾有の大震災にも見舞われ、山あり谷ありで、一年半以上という長い期間を要しましたが、高校生では滅多にできないような素晴らしい貴重な経験が出来ました。

### 3.4 研究を通して学んだこと

研究を通して、3年間で一つの研究テーマにじっくりと取り組み、試行錯誤して実験してきたこ

とがやっと実を結ぶことで、一つの物事を深く突きつめていく楽しさを知ることができました。また、何度も挫折しそうになった状態から蘇ってくる経験を繰り返し、物事を完成させ、受け入れられるためには、簡単には諦めずに根気よく続ける忍耐力が必要なのだとつくづく実感しました。多分この繰り返しの挫折の経験が、それにも挫けずにやり遂げた時の喜びを何倍にも大きなものにしてくれるのだと思います。また、正確なデータを取ることはもちろん大切ですが、集めたデータを最大限に活かせるような分析力を身につけていくことも大切だと感じました。振動の復活も、「今回はたまたまそうならただけだろう」と流してしまったら、今回の発見には繋がらなかったでしょう。さらに、大きなことをやり遂げるには、現象に対する巡り会いばかりでなく、いくつもの人と人との偶然の巡り会いが如何に大切であるかも学ぶことができました。

## 謝辞

筆者らは、示唆に富む意見を頂いた長谷川博准教授（茨城大学理学部）に感謝致します。また、現在の茨城県立水戸第二高等学校数理科学同好会所属の富山あゆみ、山田晴加、赤津美波、郡司汐梨、高輪夕輝、清水さゆり、園部由美子により図5が改良されたことに感謝します。またこの研究は文部科学省スーパーサイエンスハイスクール（SSH）事業により支援されております。

## 参考文献

- [1] H. Onuma, A. Okubo, M. Yokokawa, M. Endo, A. Kurihashi, H. Sawahata, *J. Phys. Chem. A*, 2011, **115**(49), pp14137-14142, DOI: 10.1021/jp200103s
- [2] S. Ando, T. Hioki, T. Yamada, N. Watanabe, A. Higashitani, *J. Mater. Sci.*, 2012, **47**(6), pp2928–2931, DOI: 10.1007/s10853-011-6125-0
- [3] 読売新聞 夕刊 2011年11月17日
- [4] NHK ニュースウォッチ9 「女子高校生 世界初の発見」2011年11月24日放映
- [5] Yahoo! 検索ランキング [http://searchranking.yahoo.co.jp/burst\\_ranking/20111118](http://searchranking.yahoo.co.jp/burst_ranking/20111118)
- [6] <http://www.rsc.org/chemistryworld/News/2011/November/21111102.asp>
- [7] トミオ・ペトロスキー, 「高校生・化学宣言 PART5」(2011), pp205–218
- [8] 読売新聞 2012年3月22日
- [9] THE DAILY YOMIURI THURSDAY JUL, 5, 2012
- [10] サイエンスチャンネル Science News 「女子高生の研究 米科学専門誌に掲載」2012年2月配信
- [11] 日本ロレアル株式会社 <http://www.nihon-loreal.jp/corp/csr/fwis2012.php>
- [12] B. P. Belousov, A Periodic Reaction and Its Mechanism. In *Collection of Papers on Radiation Medicine*, Medgiz, 1959, pp 145–152.

- [13] R. J. Field and M. Burger, Eds. *Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems*, John Wiley & Sons, 1985.
- [14] P. Gray and S. K. Scott, *Chemical Oscillations and Instabilities*, Oxford U. P., 1990.
- [15] S. K. Scott, *Chemical Chaos*, Oxford U. P., 1991.
- [16] S. K. Scott, *Oscillations, Waves, and Chaos in Chemical Kinetics*, Oxford U. P., 1994.
- [17] A. N. Zaikin and A. M. Zhabotinsky, *Nature* **225**(1970), 535–537.
- [18] R. Kapral and K. Showalter, Eds. *Chemical Waves and Patterns* Kluwer Academic Publishers, 1995.
- [19] I. R. Epstein and K. Showalter, *J. Phys. Chem.* **100**(1996), 13132–13147.
- [20] I. R. Epstein and J. A. Pojman, *An Introduction to Nonlinear Chemical Dynamics*, Oxford U. P., 1998.
- [21] J. Wang, P. G. Sørensen, F. Hynne, *J. Phys. Chem.*, **98**(1994), 725–727.
- [22] J. Wang, J. Zao, Y. Chen, Q. Gao, Y. Wang, *J. Phys. Chem. A*, **109**(2005), 1374–1381.
- [23] P. E. Strizhak, A. L. Kawczynski, *J. Phys. Chem.* **99**(1995), 10830–10833.
- [24] P. Ruoff and R. M. Noyes, *J. Phys. Chem.* **89**(1985), 1339–1341.
- [25] F. Rossi, M. A. Budroni, N. Machettini, L. Cutietta, M. Rustici, M. L. T. Liveri, *Chem. Phys. Lett.* **480**(2009), 322–326.
- [26] B. R. Johnson, S. K. Scott, B. W. Thompson, *Chaos*, **7**(1997), 350–358.
- [27] D. Kondepudi and I. Prigogine, *Modern Thermodynamics*, John Wiley & Sons, 1998.
- [28] A. Tomiyama, H. Yamada, M. Akatsu, S. Gunji, Y. Takanawa, Y. Sasajima, A. Amagai, A. Noguchi, S. Shimizu, Y. Sonobe, private communication.
- [29] R. J. Field, E. Koros, R. M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972), 8649–8664.
- [30] R. J. Field and R. M. Noyes, *J. Chem. Phys.* **60** (1974), 1877–1884.
- [31] A. B. Rovinsky and A. M. Zhabotinsky, *J. Phys. Chem.* **88** (1984), 6081–6084.