

化学反応系における界面特異性と イメージプロセッシング

米 山 満

三菱化学株式会社 ㊄ 227 横浜市青葉区鴨志田町1000

(1995年12月26日受理)

Surface Peculiarity and Image Processing in Chemical Reaction Systems

Mitsuru YONEYAMA

Mitsubishi Chemical Corporation,
1000 Kamoshida-cho, Aoba-ku, Yokohama 227

(Received December 26, 1995)

近年、化学振動反応を利用した並列演算処理の研究が盛んである。特に光感受性の Belousov-Zhabotinsky (BZ) 反応は、視覚系類似の画像処理を自動的に行うシステムとして注目を集めている。振動反応液上に光感受性単分子膜を形成すると、その光学イメージの直接観察から反応系表面における画像処理過程やパターン形成のダイナミクスについての情報を得ることができる。この技法を用いた最近の研究により、BZ 反応液表面では化学波の断片化や周期2倍化といったバルクでは見られない非線形性が現れることが明らかとなった。さらに、単分子膜と反応液組成物質との光化学反応を利用して化学波の時空間特性を光制御する可能性が示された。このような分子組織体と非線形化学媒体との組み合わせは複雑な生体情報処理のモデル系として今後の展開が期待される。

1. はじめに

酸化還元反応が周期的に進行する系として Belousov-Zhabotinsky (BZ) 反応がよく知られている。BZ 反応液を静置すると、その振動性あるいは興奮性に起因する動的な空間パターン構造が現れる。すなわち、化学反応が chemical wave (以下、化学波と訳す) と呼ばれる非線形波としてゆっくりと空間を伝搬し、同心円状やらせん状のパターンを形成する。化学波は神経のインパルスと類似性を有するので、情報伝達の化学的なキャリアとして捉えることもできる。実際そのような発想は早くからあり、Busse と Hess は BZ 反応における“chemical wire”の可能性を提唱している¹⁾。(ただし、神経発火現象のモデルとしての化学波の研究は BZ 反応系が最初ではない。90 年前の Luther による均一溶液系での先駆的な仕事²⁾に注目すべきである³⁾。)

1989 年、Kuhnert と Agladze および Krinsky は光感受性

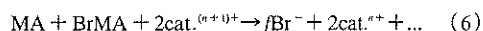
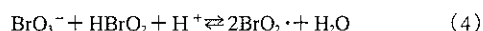
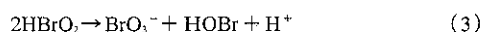
BZ 反応液を用いて輪郭抽出やネガポジ反転といった生体視覚系に類似の画像処理機能をデモンストレーションし⁴⁾、この分野の研究者に少なからぬ衝撃を与えた。そもそも BZ 反応自体、Belousov が代謝系における Krebs 回路をヒントにして考案したもので、生命現象との密接な関連性を示すのはある意味で当然ともいえる。しかし、均質な反応溶液が高等生物の営むイメージプロセッシングを再現するさまは予想外の出来事で、新鮮な驚きとして映ったのである。Kuhnert らの発見後、BZ 反応をはじめとする化学振動反応系を使った並列演算処理の研究はますます広がりを見せ、最近では迷路の最適解を求める問題⁵⁾やネットワーク化によるパターン認識⁶⁾への展開が試みられている。

それでは化学振動反応系の特質を生かし、さらに生体情報処理へと歩を進めていくにはいかなる研究が求められるだろうか。重要な課題は、生体の持つ構造不均一性・異方性・階層性をどのように実現していくかである

う。われわれはそのようなアプローチの一つとしてBZ反応と水面単分子膜とのカップリング系の研究を行っている。本稿ではこの系についていくつかの実験データを紹介すると共に、界面化学や画像処理といった観点から考察してみたい。なお、BZ反応の歴史的背景と展開については詳しい解説書⁷⁻⁹⁾があるのでぜひ参照していただきたい。

2. BZ反応とイメージプロセッシング

BZ反応液の典型的な組成は、硫酸、臭素酸ナトリウム、マロン酸、そして金属（錯体）触媒である。関与する素反応は数多く、これまで様々な反応メカニズムが提唱されているが、その中核部分を抜き出すと次のようになる¹⁰⁾。



ここでcat.は触媒、MAはマロン酸（ $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ ）を表す。また、 f は Br^- の生成効率を定める化学量論的係数である。BZ反応では中間生成物の HBrO_2 と Br^- がそれぞれ活性因子および抑制因子として働く。すなわち、 HBrO_2 が（4）と（5）の過程で自己触媒的に増加し、（1）により Br^- と反応して分解する。この拮抗反応によって振動状態が発現する。触媒としてはCeやMn等の金属のほか、フェロインやRu錯体といった金属錯体が用いられる。特にRuのピピリジン錯体（ $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ）は光反応性に富むので、BZ反応に光感受性を与えるのに適している¹¹⁻¹³⁾。光励起されたRu錯体はBZ反応液中の他成分と反応して酸化され、この過程で Br^- を生成して振動反応を抑制する¹⁴⁻¹⁷⁾。Kuhnertらに始まるイメージプロセ

シングの研究もこの抑制効果を基にしている^{4, 18-20)}。

BZ反応の画像処理機能としては二つの代表的なタイプが知られている。一つは振動反応の位相差を利用するものである（図1a）。振動状態にあるBZ反応液にマスクを通して光を照射するとその部分の反応が停止し、非照射部との間に位相差を生ずる。光照射後はこの差を保ちながら振動が繰り返されるので、ネガ像とポジ像が交互に現れることになる。また、位相勾配のある部分からは位相波とよばれる化学波が発生するためネガポジ反転の途中で画像の輪郭が浮かび上がる²¹⁾。二つ目は、連続光照射下での抑制効果に基づくものである（図1b）。適当な強度の光照射のもとで、系は振動状態から興奮状態（刺激を加えると一過性の発振がおこるような定常状態）へ転移する。非照射部での一様振動がトリガーとなって光照射部の境界から内側へ向かう化学波が発生し、マスク像の輪郭が周期的に並んだパターンを形成する²²⁾。

3. 不均質系への展開—単分子膜/BZ反応液系

従来、BZ反応の実験は水溶液系で行われることが多く、構造異方性を付与するのがなかなか難しかった。ところがここ数年、各種ゲルやメムブラン材料が反応支持媒体として用いられるようになって、この方面の研究が大きく進展した。最近のトピックスとしてSteinbockらの研究をあげることができる。彼らはインクジェットプリンターを使って触媒を媒体に印刷し、ドットパターンに応じた異方性ある化学波の形成に成功している²³⁾。

構造異方性を与えるもう一つの方法は、直接分子組織体を反応系に取り入れることである。この種のアプローチとしては、ミセル系の研究がよく知られている。ミセル内に閉じこめられたBZ反応液は均一溶液系とは異なった振動状態を示し、不均質性の効果が示唆されている²⁴⁻²⁶⁾。われわれは時空間構造の評価が容易にできる対象としてBZ反応液と水面単分子膜との複合系に着目した（図2）²⁷⁻³¹⁾。単分子膜素材としては長鎖置換基を持つ $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ （図3）を用いた。サンプルの調整は非常に簡単で、まず通常のレシピに従ってMnまたはCeを触媒とするBZ反応液を作り、これに過塩素酸を少量添加して

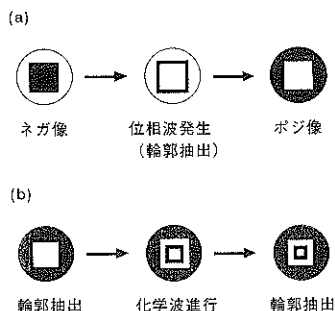


図1 BZ反応液による画像処理。四角いマスクを通してパルス光を照射した場合（a）、連続光を照射した場合（b）

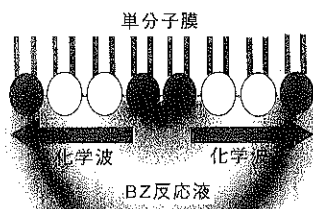


図2 単分子膜/BZ反応液系

攪はんする。 $Mn^{3+} \rightleftharpoons Mn^{2+}$ あるいは $Ce^{4+} \rightleftharpoons Ce^{3+}$ の振動が始まったら反応液をシャーレに薄く広げ(厚さ約0.7 mm), その上に $Ru(bpy)_3^{2+}$ のクロロホルム溶液を滴下して単分子膜を作製する。パターン構造の観察は空気雰囲気下でサンプルに青色モニター光(強度 $\sim 7mW/cm^2$)を照射して行う(図4)。 $Ru(bpy)_3^{2+}$ は可視光照射下で強く発光するので, これをICCDカメラで捉えることにより単分子膜の2次元イメージングが可能となる。一方, 透過光をビジコンカメラでモニターしてBZ反応液でのパターン形成を同時に観察することができる。

図3の分子はSprintschnikらによって初めて合成された³²⁾。そして基礎的なキャラクタリゼーションから, 水面単分子膜の力学的・光化学的性質は水に溶かし込む対アニオンに大きく依存することがわかっている³³⁻³⁶⁾。特に ClO_4^- を含むサブフェイズ上では, 非常にコンパクトで発光性の強い単分子膜が形成される。Gainesらはこれを $Ru(bpy)_3^{2+}$ と ClO_4^- との強固な結合により単分子膜内の分子パッキング性が向上した結果と推定した^{35, 36)}。実際, 蛍光顕微鏡を使った最近の実験から, 過塩素酸水溶液上で $Ru(bpy)_3^{2+}$ 単分子膜が特徴的な2次元結晶構造を作ることが確認されている³¹⁾。したがって, 単分子膜からの発光強度をかせぐためにわれわれのBZ反応液にも過塩素酸を加えている。ただし, ClO_4^- は振動反応の阻害剤となる³¹⁾ので添加量をできるだけ少なく抑えるのが肝心である(0.1M程度が適量)。

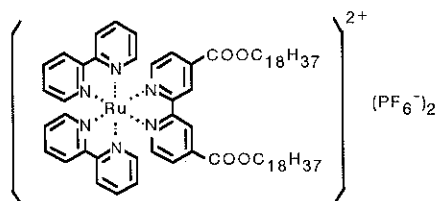


図3 長鎖 $Ru(bpy)_3^{2+}$ の分子構造

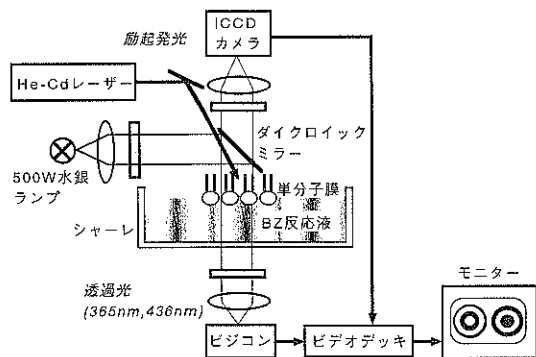


図4 時空間パターンの同時観察システム

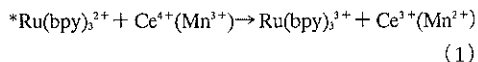
図2の系では光感受性の $Ru(bpy)_3^{2+}$ がBZ反応液表面に局在しているので, 均一バルク系では得られない様々な効果が期待できる。ポイントは次の三つである:

- 1) BZ反応液中での振動反応に呼応して単分子膜内でも化学波が伝搬するか?
- 2) 単分子膜内での時空間構造はBZ反応液内部のそれと一致するか?
- 3) 単分子膜への光照射によってBZ反応液表面での化学波ダイナミクスを変えられるか?

以下, これらの疑問に答える形で実験結果を紹介する。

4. 酸素による界面特異性

図5は光学イメージの同時観察例である。単分子膜の発光パターンに化学波のはっきりと現れているのがわかる。反応液表面層での化学波進行に伴う酸化過程($Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$ あるいは $Mn^{2+} \rightarrow Mn^{3+}$)を反映して単分子膜の電子状態が変化した証拠である。しかし, 単分子膜の定常光吸収スペクトルは還元種($Ru(bpy)_3^{2+}$)特有の形状を呈し, 周期的変化を示さない²⁸⁾。したがって, 得られた発光コントラストは光が関与した酸化過程, すなわち励起された $Ru(bpy)_3^{2+}$ の消光反応



によるものと推察される^{36, 31)}。

Ce触媒系のパターン構造は単分子膜と反応液との間でほとんど差がない(図5a)。これは振動反応が液の深さ方向に依存せずに進行していることを意味する。一方, Mn触媒を用いると単分子膜パターンに不連続部分が現れてくる(図5b)。反応液内では完璧ならせん波が成長

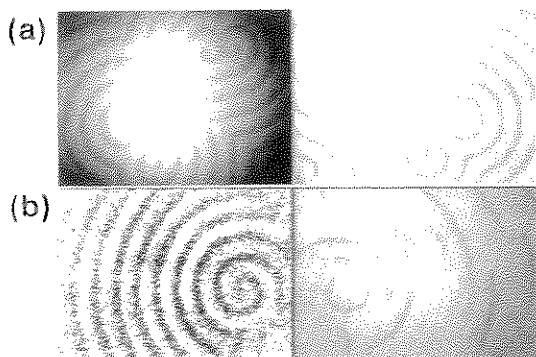


図5 パターンの同時観察例。BZ反応液(左列), 単分子膜(右列)。測定システムの配置上, 両イメージは鏡像対称になっている。BZ反応液の初期組成: $[H_2SO_4] = 0.72 M$, $[NaBrO_3] = 0.16 M$, $[MA] = 0.3 M$, $[cat.] = 0.003 M$, $[HClO_4] = 0.09 M$ 。観察エリア: $1.47 \times 1.10 cm$ 。(a) Ce触媒系, (b) Mn触媒系

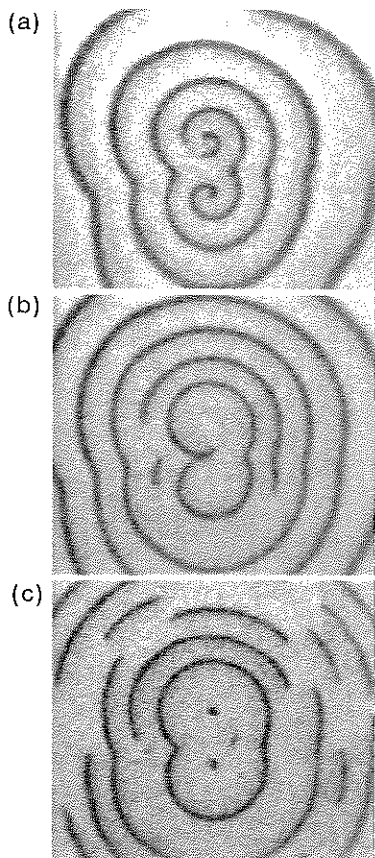


図6 単分子膜におけるらせんペアの時間変化。BZ反応液の初期組成： $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1 \text{ M}$, $[\text{NaBrO}_3] = 0.16 \text{ M}$, $[\text{MA}] = 0.3 \text{ M}$, $[\text{cat.}] = 0.003 \text{ M}$, $[\text{HClO}_4] = 0.09 \text{ M}$ 。観察エリア： $1.25 \times 1.10 \text{ cm}$ 。経過時間：1分 (a-b), 3分 (a-c)

するので、これは界面に特異的な現象といえる。不連続化は実験開始直後にらせん波の中心近傍で始まり、時間と共に周囲に伝搬する（図6）。反応初期のパターンは不規則な形状を示すが、10～20分ほどで安定な周期2倍化構造へと転移する（図7）。ところが、窒素雰囲気下で実験を行うと単分子膜内でも正常ならせんパターンが保たれた。また逆に、酸素リッチな雰囲気ではCe触媒系の単分子膜パターンにも部分的な化学波消滅が見えるようになった。したがって化学波の断片化や周期2倍化は、酸素がもたらす反応液表面での抑制効果に由来すると考えられる²⁹⁾。

酸素は空気界面から反応液中に溶解し、 Br^- 生成を高めることで振動を阻害するといわれている。この現象はキャピラリスリットを用いる方法で初めて視覚化された³⁰⁾。しかし2次元パターンの変化としてクリアに抑制効果を捉えたのはわれわれの観察が最初である。しかも

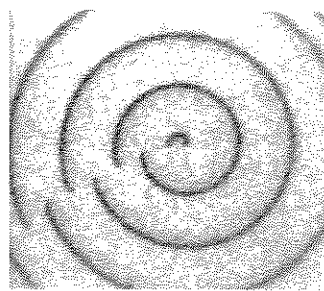


図7 周期2倍らせん波。実験条件は図6と同じ。

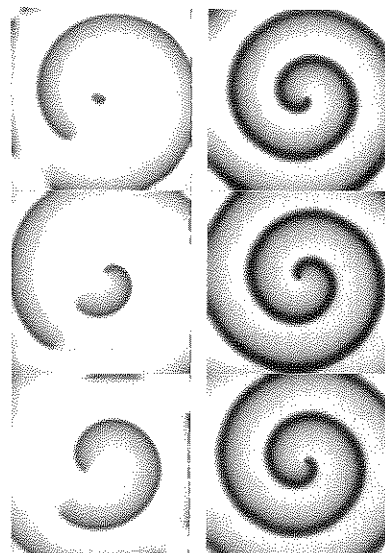


図8 らせん波発展のシミュレーション。系表面（左列）、系底面（右列）での触媒濃度パターンの変化を示す。 $f = 4.0$ （表面）、 $f = 2.5$ （底部）として計算した。

図7のようなきわめて特徴的な時空間構造が作り出されるのは大変不思議である。それではなぜこのような構造が生まれるのだろうか？ 直感的には反応液内部と界面との間の引き込み現象として説明できる。すなわち、深層部では一定の間隔で化学波が伝搬し、表面層では酸素により反応が抑制されて長周期化が起こる。そして両者間の相互作用で周期が1：2に同調したモードが安定化される。

これを検証するために、反応項（1）～（6）に拡散効果を組み合わせた反応拡散方程式¹⁰⁾を3次元の格子上で数値計算し、らせんパターンの時間変化を求めてみた²⁹⁾。ここで Br^- の生成量を決める f （反応式（6））に深さ方向の勾配をもたせ、系表面で最大値をとるように設定して酸素の効果を取り入れた。図8に計算結果を示す。化学

波の断片化や周期2倍化が見事に再現されているのがわかる。シミュレーションからはこのほか、 f に依存して様々な倍周期構造や、位相固定、カオスといった非線形特性が得られた。実験的にも周期2倍化の過程で過渡的ではあるがカオス状の振舞いが観察されている(図6)。ただし理論との詳細な対比をするためには、雰囲気中の酸素分圧や反応液の組成を精密に制御して経時変化を抑えた実験を行う必要がある。

5. 光によるダイナミクスの制御

Mn触媒BZ反応自体は可視光に対し強い感受性を示さない²⁸⁾。ところが、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 単分子膜と反応液との光化学反応を利用すれば、界面における振動反応を選択的に抑制することが可能になる。事実、正常ならせんパターンが成長している単分子膜にHe-Cdレーザー光(波長442 nm, 強度15 mW, スポット径1.5 mm)を短時間(～1秒)照射したところ、その部分で化学波の消失が観察された。照射終了後、消失部位は直ちに回復し、それと同時に元の波面とは反対方向に伝搬する(counter-propagating)新しい断片波が誕生した。これは化学波の抑制が単分子膜近傍でのみ起こっていることを示す。なぜなら、波面が完全に切断されてしまうと、通常その断点をコアとしてらせん波が形成されるからである。実際にBZ反応液内部の様子を観察しても光による顕著な変化は認められなかった。なお、counterpropagating waveは酸素による抑制効果が解消される際にも見つかった²⁹⁾、われわれの系の特徴はこのような化学波の抑制と生成とを光を用いて局所的に、しかも随意に誘発できる点にある。

同様の検討を周期2倍化らせんについて行った結果を図9に示す。レーザー照射直後は $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ の光酸化による黒色化が見られる(図9aの中央部)。そして、その際の光化学反応によって照射領域内の化学波が消滅しているのがわかる(図9b)。化学波の回復に伴って、興味深いことに今度は酸素によって抑制されていた領域から断片波が顔を出す(図9c)。この波は暫くの間らせん波面と同方向に進んでから消えていく。以上の過程は数周期に渡って繰り返され、照射部分で位相が逆転した振動モードが実現される(図10)。これらの特徴についても、光照射部での Br^- 増加を考慮した計算機シミュレーションでうまく再現することができる(図11)。

以上はBZ反応系が興奮状態にある場合の典型的結果である。系を窒素雰囲気下で一様な振動状態に保持しておく、特にイメージプロセッシングとの関連で面白い光感受性が得られる。ここでは詳しいデータは割愛するが、マスク像を投射することで単分子膜の中でも基本的に図

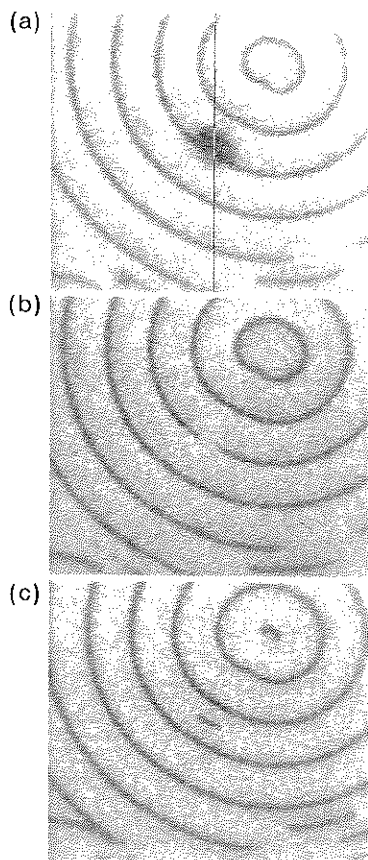


図9 周期2倍らせん波へのレーザー光照射効果。BZ反応液の初期組成: $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1 \text{ M}$, $[\text{NaBrO}_3] = 0.3 \text{ M}$, $[\text{MA}] = 0.3 \text{ M}$, $[\text{cat.}] = 0.003 \text{ M}$, $[\text{HClO}_4] = 0.09 \text{ M}$ 。観察エリア: $1.25 \times 1.10 \text{ cm}$ 。(a) 光照射直後, (b) 2秒後, (c) 10秒後

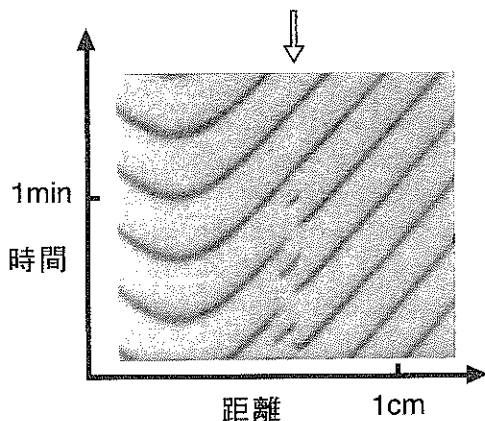


図10 光照射効果を示す時空間プロット。図9aの直線部分での濃度変化を追跡し、時間軸に積み上げて表示。光照射部(矢印)で数周期の間、位相がずれているのがわかる。

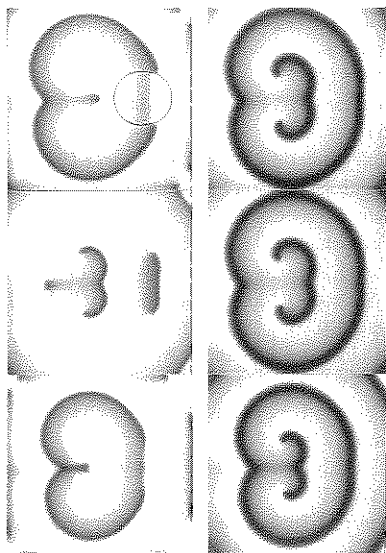


図11 照射効果のシミュレーション。系表面（左列），系底面（右列）における照射後の触媒濃度パターンの変化を示す。 $f=4.0$ （表面，ただし照射中は図中の○印内で $f=6.0$ とする）， $f=2.5$ （底部）と設定して計算

1 aと同じ画像処理が施されるのである。しかもこの場合，反応液表面層での照射効果が次第に深層部へと伝搬するので，時間遅れを伴ってBZ反応液中でもネガ像→輪郭抽出→ポジ像の画像処理過程が観測される。したがって，入力像を照射した後で単分子膜と反応液を同時観察してやれば，輪郭像とネガ像といった二つの処理画像を一挙に得ることができる。さらに，酸素の導入や単分子膜全面への照射で，記録された入力像を消去したり画像処理のリズムを表面層で変化させたりすることも可能である。

6. 展 望

単分子膜/BZ反応系における化学波の振舞いを，界面特異性および光感受性に重点を置いて見てきた。今回紹介したように，化学振動反応系に構造異方性を与えるため，そして反応系表面での特異的性質を理解するための武器として単分子膜はきわめて有用である。また，新しいイメージプロセッシングシステムとして眺めると，従来のBZ反応単独系と比して入出力部（単分子膜）+情報処理部（BZ反応液）という機能分離タイプとなっており，高度な情報処理への展開可能性を秘めている。今後は，外部から構造異方性を与えるのではなく，化学反応の進行に伴って自発的に分子組織化と機能化がなされるような方向性を探索するのが研究進展の鍵となろう。また，光刺激による化学波生成を目指すのも情報伝達とい

う観点からは重要である。この点で最近，連続流通攪はん系で見いだされた光振動誘起効果⁴⁰⁾は貴重な指針を与えてくれる。もちろん基礎的な界面化学としての問題，例えば「酸素の抑制効果は表面からどのくらいの深さまで存在するのか?」，「単分子膜の持つ電荷が界面反応に影響しているのか?」，「 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 単分子膜自身はBZ反応の触媒として働かないのか?」等にも答えていかなくてはならない。

情報処理の土俵に立ったとき，現在の化学反応システムはまだ精緻なシリコン技術に及ばない。しかし，分子組織体の中で化学反応がダイナミックに起こる点が生体情報処理の本質なこともまた事実である。その意味で非線形化学反応系の研究は，ひとつの確かな道筋である。この分野に係わる者として，近い未来での生体情報処理への到達を信じたい。

謝 辞

本研究は，通産省産業科学技術研究開発制度の一環として（財）新機能素子研究開発協会（FED）が，新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）から委託を受け実施している「バイオ素子の研究開発」の成果である。

文 献

- 1) H. Busse and B. Hess: *Nature* **244**, 203 (1973).
- 2) R. Luther: *Z. Elektrochemie*, **12**, 596 (1906). *J. Chem. Educ.* **64**, 740 (1987) (英訳).
- 3) K. Showalter and J.J. Tyson: *J. Chem. Educ.* **64**, 742 (1987).
- 4) L. Kuhnert, K.I. Agladze and V.I. Krinsky: *Nature* **337**, 244 (1989).
- 5) O. Steinbock, A. Toth and K. Showalter: *Science* **267**, 868 (1995).
- 6) J.-P. Laplante, M. Pemberton, A. Hjelmsfelt and J. Ross: *J. Phys. Chem.* **99**, 10063 (1995).
- 7) "Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems", ed. by R.J. Field and M. Burger (John Wiley & Sons, New York, 1985).
- 8) 山口智彦: 化学技術研究所報告 **86**, 247 (1991).
- 9) 吉川研一: "非線形科学" (学会出版センター, 1992).
- 10) Z. Nagy-Ungvarai, J.J. Tyson and B. Hess: *J. Phys. Chem.* **93**, 707 (1989).
- 11) V. Gáspár, G. Bazsa and M.T. Beck: *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* **264**, 43 (1983).
- 12) M. Braune and H. Engel: *Chem. Phys. Lett.* **204**, 257 (1993).
- 13) O. Steinbock, V. Zykov and S.C. Müller: *Nature* **366**, 322 (1993).
- 14) L. Kuhnert: *Nature* **319**, 393 (1986).
- 15) M. Jinguji, M. Ishihara and T. Nakazawa: *J. Phys. Chem.* **96**, 4279 (1992).

- 16) P.K. Srivastava, Y. Mori and I. Hanazaki: Chem. Phys. Lett. **190**, 279 (1992).
- 17) K. Agladze, S. Obata and K. Yoshikawa: Physica D **84**, 238 (1995).
- 18) T. Yamaguchi, T. Ohmori and T. Matsumura-Inoue: Proc. Symp. on Spatio-Temporal Organization in Nonequilibrium Systems (Dortmund, 1992) p. 277.
- 19) M. Nakaiwa, T. Yamaguchi, T. Ohmori and M. Kawamura: Proc. Symp. on Better Living Through Innovative Biochemical Engineering (Singapore, 1994) p. 745.
- 20) N.G. Rambidi and A.V. Maximychev: Adv. Mater. Opt. Electron. **5**, 233 (1995).
- 21) R.R. Aliev: J. Phys. Chem. **98**, 3999 (1994).
- 22) M. Jinguji, M. Ishihara and T. Nakazawa: J. Phys. Chem. **94**, 1226 (1990).
- 23) O. Steinbock, P. Kettunen and K. Showalter: Science **269**, 1857 (1995).
- 24) M. Maritato, J. Nikles, L.S. Romsted and M. Tramontin: J. Phys. Chem. **89**, 1341 (1985).
- 25) D. Balasubramanian and G.A. Rodley: J. Phys. Chem. **92**, 5995 (1988).
- 26) V.K. Vanag and D.V. Boulanov: J. Phys. Chem. **98**, 1449 (1994).
- 27) M. Yoneyama, A. Fujii and S. Maeda: J. Am. Chem. Soc. **115**, 11630 (1993).
- 28) M. Yoneyama, A. Fujii and S. Maeda: J. Am. Chem. Soc. **116**, 7249 (1994).
- 29) M. Yoneyama, A. Fujii and S. Maeda: J. Am. Chem. Soc. **117**, 8188 (1995).
- 30) M. Yoneyama, A. Fujii and S. Maeda: Physica D **84**, 120 (1995).
- 31) M. Yoneyama: Colloids and Surfaces A **102**, 39 (1995).
- 32) G. Sprintschnik, H.W. Sprintschnik, P.P. Kirsh and D.G. Whitten: J. Am. Chem. Soc. **98**, 2337 (1976).
- 33) G. Sprintschnik, H.W. Sprintschnik, P.P. Kirsh and D.G. Whitten: J. Am. Chem. Soc. **99**, 4947 (1977).
- 34) K.-P. Seefeld, D. Möbius and H. Kuhn: Helv. Chim. Acta **60**, 2608 (1977).
- 35) G.L. Gaines, Jr., P.E. Behnken and S.J. Valenty: J. Am. Chem. Soc. **100**, 6549 (1978).
- 36) S.J. Valenty, D.E. Behnken and G.L. Gaines, Jr.: Inorg. Chem. **18**, 2160 (1979).
- 37) R.J. Field, E. Körös and R.M. Noyes: J. Am. Chem. Soc. **94**, 8649 (1972).
- 38) L. Kuhnert, L. Pohlmann and H.-J. Krug: Physica D **29**, 416 (1988).
- 39) A.M. Zhabotinsky, L. Györgyi, M. Dolnik and I.R. Epstein: J. Phys. Chem. **98**, 7981 (1994).
- 40) Y. Mori, Y. Nakamichi, T. Sekiguchi, N. Ozaki, T. Matsumura and I. Hanazaki: Chem. Phys. Lett. **211**, 421 (1993).