

BZ 反応における化学反応波が誘起する流体现象のメカニズム
—微小重力下における化学反応波の動的挙動の観察—

山口大学・大学院理工学研究科 三池秀敏 (Hidetoshi Miike)
Graduate School of Science and Engineering
Yamaguchi University

1. はじめに

Belousov-Zhabotinsky (BZ) 反応は、硫酸酸性の溶液中でのマロン酸 (有機酸) の臭素酸による酸化反応であり、そのプロセスで反応の中間生成物濃度の振動 (金属触媒を介した酸化還元の様子) が観測される。反応が非攪拌のバッチリアクターで進行するとき、振動反応の位相差は空間に展開し、化学反応波として伝播する動的パターンが自己組織化される (図 1 参照)。このパターンダイナミクスは、式 (1) に示すような反応拡散方程式でモデル化され、化学反応による物質の生成消滅とミクロな分子拡散のメカニズムが現象の時間的非可逆性を表現する時間発展方程式 (時間に関する一次の偏微分項) として記述されている¹⁾。



図 1 中心核に二つのラセン状の先端対を持つ化学反応波の伝播。反応波の波長は振動反応の周期により自己組織的に決定される。

$$\begin{aligned} \frac{\partial u}{\partial t} &= D_u \nabla^2 u + f(u, v), \\ \frac{\partial v}{\partial t} &= D_v \nabla^2 v + g(u, v). \end{aligned} \tag{1}$$

ここで、 u は反応の活性化物質の濃度、 v は抑制性物質の濃度をあらわす。BZ 反応のモデルとしてよく知られたオレゴネーターモデル (Tyson バージョン)²⁾ では、

$$f(u, v) = \frac{1}{\varepsilon} \left[u(1-u) - \frac{fv(u-q)}{u+q} \right], \tag{2}$$

$$g(u, v) = u - v$$

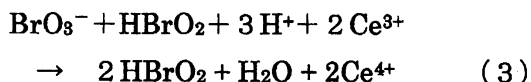
のような関数で与えられる。反応溶液の移流を抑えたゲルを用いた媒質中の反応では、上記の反応拡散モデルで化学反応波の伝播などのパターンダイナミクスが定量的に説明される。

一方、自由界面を含む溶液中の BZ 反応では、

- 1) 反応容器の温度分布の不均一、
 - 2) 微少な発熱反応による温度分布の不均一、
 - 3) 化学反応波の波頭での物質濃度の不均一、
- など多様な原因で溶液中に対流が発生する。対流の原因は大きく分けて、
- 1) 重力場中での浮力の効果 (レーリー・ベナール不安定性による対流発生等)、
 - 2) 表面張力の不均一に起因する不安定性 (マランゴニー効果、)

が知られている。今回対象とする溶液層の深さが 1mm 程度の反応セルでは、1) の浮力の効果は小さく、溶液の上下の温度差が数十度以上にならない限り対流の発生は有り得ない。まし

て、BZ 反応に伴って発生する微小な発熱では浮力による対流の寄与は殆ど無いと言える。ただ、化学反応波の波頭では、次のような自己触媒的な反応が進行しており、これを触媒する金属イオン (Ce^{4+} と Ce^{3+}) の濃度分布の不均一が存在する。



反応の触媒を鉄フェナントロリン錯体に変えた場合には、反応波の波頭では $Fe(phen)_3^{3+}$ (フェリン：酸化状態) の濃度が高く、波頭の前方では $Fe(phen)_3^{2+}$ (フェロイン：還元状態) の濃度が高くなり、波頭での表面張力の不均一が大きい事が知られている。すなわち、BZ 反応では、酸化と還元の間が溶液中を次々と伝播し、反応溶液と外気との自由界面には表面張力の周期的な不均一パターンが形成されることになる (図 1 参照)。

こうした自由界面を持つ反応溶液中での化学反応波の伝播に伴う界面張力の不均一は対流を励起し (マランゴニ効果)、多彩な流体现象とこれとカップルした反応拡散のパターンダイナミクスを自己組織化する。1987 年 12 月ドイツマックスプランク研究所 (ドルトムント) での振動性対流の最初の観測以来、我々の研究グループが見いだしてきた化学反応波に伴う主な流体现象は、

- 1) ラセン状化学反応波の発達に伴う、振動性対流の観測 (図 2 参照) ③、
 - 2) 単一の化学反応波に付随した伝播する対流 (図 3,4 参照) ④、
 - 3) 高速の対流現象を伴い、加速的伝播を示す化学反応波 (Big Wave、図 5,6 参照) ⑤、
 - 4) ラセン状化学反応波中に観測されたラセン状対流波と回転対流 (図 7) ⑥、
- などである。振動流の実態は、反応容器の周辺から内向きに伝播する円環状の対流波、あるいは

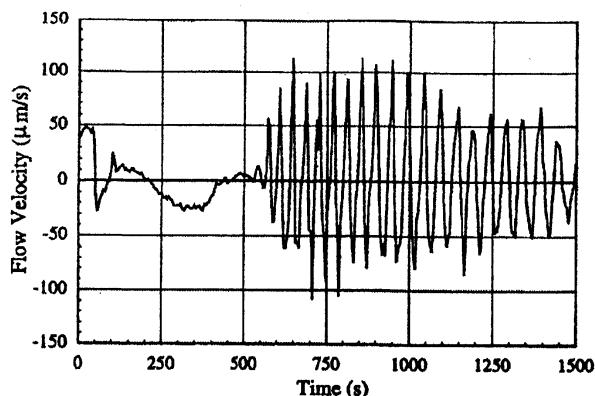


図 2 ラセン状化学反応波 (図 1 参照) 中に出現する振動性対流。反応スタート後約 10 分で振動流が開始している。

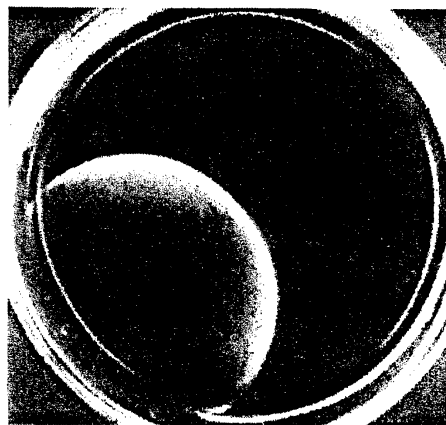


図 3 ペトリ皿 (直径 7 cm) 中を伝播する単一の化学反応波 (Circular Wave)

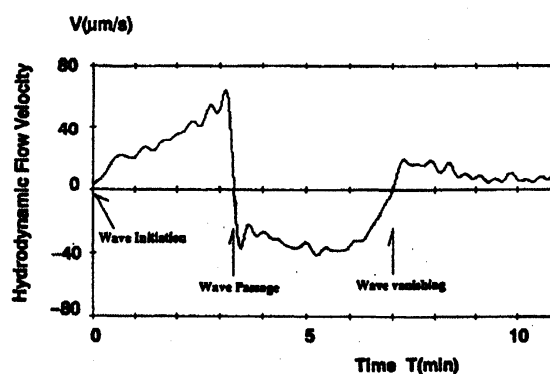


図 4 図 3 の反応容器の中央界面で観測した対流の流速。反応波の接近とともに波頭に向かう流速が増大し、化学反応波の通過後に流れの方向が反転している。

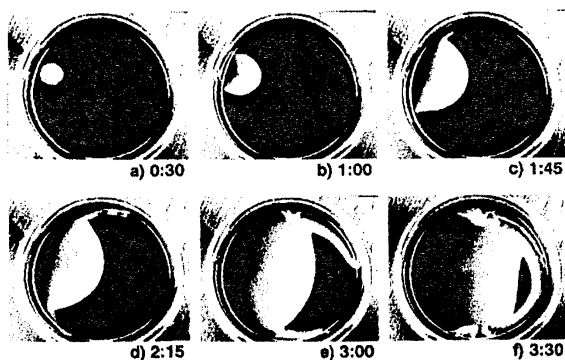


図5 加速的伝播を示す Big Wave。

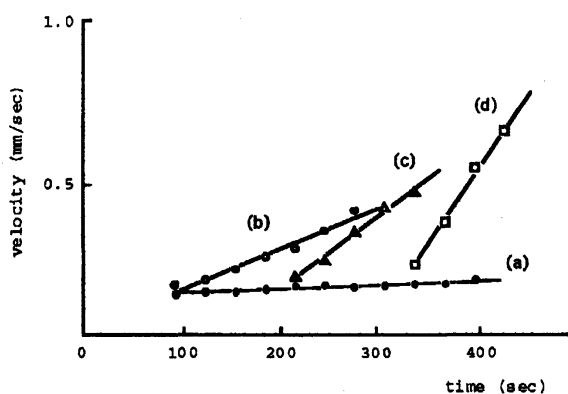


図6 ほぼ一定速度で伝播する通常の化学反応波 (a) と、トリガ時期に応じて加速の割合が変化する Big Waves (b), (c), & (d)。

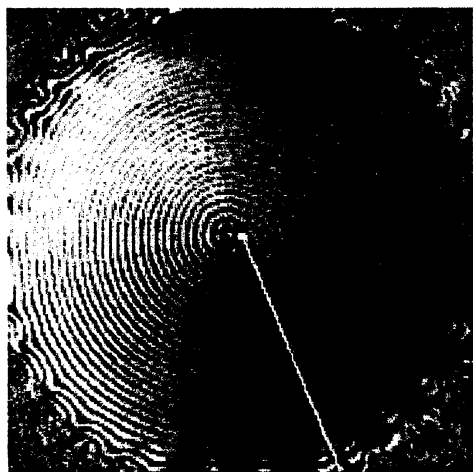


図7 ラセン状化学反応波の波列(波長約 1mm) の中に自己組織的に形成されたラセン状対流波(反応容器全体にわたるサイズ、波長約 5cm) と、方向(矢印)が時間とともに回転する対流。

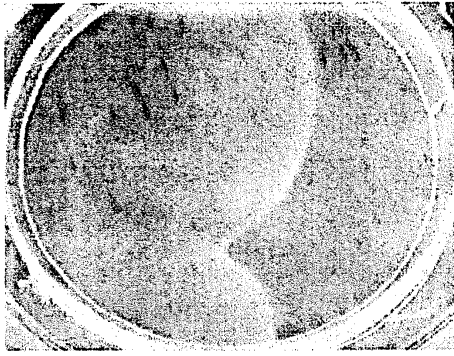
は外向きに伝播するラセン状対流波であった。こうした流体现象の発生メカニズムについては未解明の部分が多いが、多くの研究者によって以下のような事実が明らかにされてきた。

1) 単一の化学反応波に伴い伝播する対流の発生は、反応波波頭のフェリイン空間分布の急激な変化に起因する表面張力の不均一にある⁷⁾。
2) 化学反応波の波頭の通過毎に表面張力は変化し、約 0.2mN/m の急激な増大と通過後の緩やかな減少を示す⁷⁾。また、反応の進行に伴い、時間とともに表面張力は緩やかに減少する。前者は反応波波頭のフェリイン分布、後者は反応の生成物であるブロムマロン酸の濃度の増大に起因する⁷⁾。

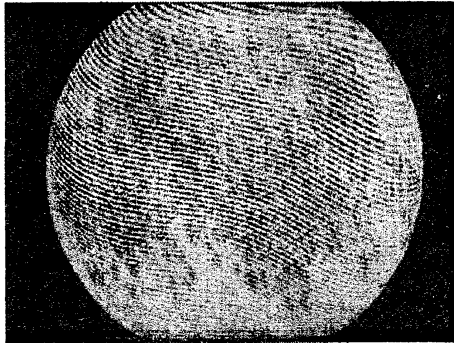
3) Big Wave の発生は反応溶液中のブロムマロン酸の濃度に強く依存し、初期濃度が 60mM 以上で加速的に伝播する化学反応波が観測される⁷⁾。

4) 単一の化学反応波に伴う対流 ($50\ \mu\text{m/s}$ 程度)、加速的に伝播する Big Wave に伴う対流 ($3000\ \mu\text{m/s}$ に達する)、ラセン状対流波に伴う回転する対流 ($100\text{--}300\ \mu\text{m/s}$) のいずれの場合にも、反応溶液界面の微小な変形が観測される ($0.8\text{--}6.0\ \mu\text{m}$)⁸⁾。

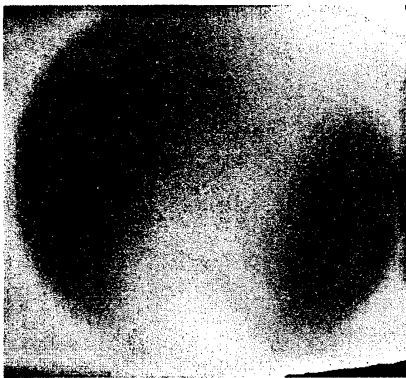
図8は、単一の化学反応波に付随する界面の緩やかな変形 (約 $0.8\ \mu\text{m}$) をフィゾー干渉計で捉えたものを示している。Big Wave の場合には、この変形が $6\ \mu\text{m}$ を超えるが、共通するのは変形がかなり広い範囲 (数 cm) に広がっている事である。かなり長波長の界面変形を伴うマランゴニ不安定性が、各対流現象に共通のメカニズムと考えられる。ラセン状対流波の場合には、流れの方向の変化に同期した回転する界面変形が観測される。その場合の界面変形は約 $3\ \mu\text{m}$ 程度である。図8(a),(b)は同時観測が可能であり、化学反応波のパターンと界面変形の空間分布との対応付けが可能である。



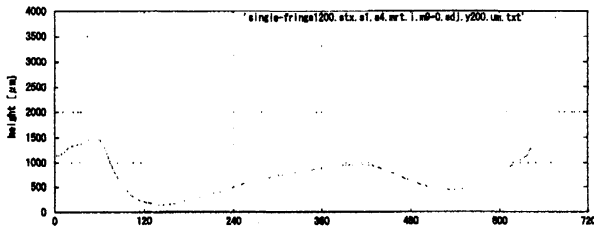
(a)



(b)



(c)



(d)

図8 単一の化学反応波の伝播に伴って観測された微小な表面変形。(a)直径約7cmのペトリ皿中を伝播する化学反応波、(b)フィゾー干渉計で捉えた干渉縞、(c)干渉縞の解析で得られた界面の凹凸分布(白い部分が盛り上がっている)、(d)界面の凹凸分布の断面。0.8 μm 程度の緩やかな変形が反応波の波頭で観測される。

2. 化学反応波に伴う流体现象のモデル化

上述のように、化学反応波に伴う流体现象の発生とそのパターンダイナミクスへのフィードバックは多様であるが、最もシンプルな単一の化学反応波(図3参照)に伴い発生する対流においてもその流れの構造を説明出来るモデルは提案されていなかった。(1)式の反応拡散モデルに移流項を付け加え、界面でのフェリインの空間分布の不均一に起因するマランゴニ効果を考慮したモデルはいくつかの研究グループで提案されて来た^{9,10}。しかし、化学反応波の波頭前方に広がるロール状対流構造を説明出来るモデルは皆無であった。マランゴニ効果は、界面での物質分布の不均一に起因する表面張力の不均一が対流発生の原因となることから、モデルから数値計算で予想される対流は化学反応波波頭付近に局所化している。すなわち、化学反応波波頭前方でのフェリイン濃度は低く、ほぼ一定となっているため、対流は波頭付近に局所化する事になる。この点は、実験で観測された事実と異なっている。図4でも確認出来るように、化学反応波の波頭前方では波が伝播してくるかなり前の時点(3分以上前)から流速が増大し始めており、対流構造の広がり大きい事が伺える。化学反応波の伝播速度(約100 $\mu\text{m/s}$)や図4の観測結果を考慮すると、反応容器全体にわたる対流ロール構造が形成されていると考えられる。

最近、筆者らの研究グループでは図9のような界面のパネモデルを提案している。水の界面は粘弾性特性を持つと言われており、気・液自由界面に弾性膜を仮定することでマランゴニ効果による対流現象の局所化を回避する事が可能になる。式(4)、(5)はそのモデル式を表し、 d は界面に存在しパネで結合されたマロン酸分子の平衡位置からの変位を示す。 $f(x,t)$ は反応の抑制因子であるフェリイン

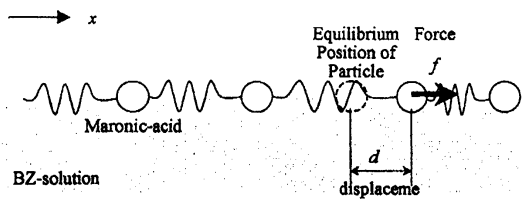


図9 界面の粘弾性特性を考慮したバネモデル。バネで結合されたマロン酸分子の平衡位置からの変位を d で表している。

(濃度 v) の空間分布の不均一に起因する外力、 D_d は粒子間の結合係数、 a は摩擦係数である。一方、 u は反応の活性化因子濃度、 V_x は膜の変位速度、 D_u, D_v は u, v の拡散係数、 ε ($0 < \varepsilon \ll 1$)、 h 及び q ($0 < q \ll 1$) は定数である。反応項はオレゴネータモデル (式 (2) 参照) に拠る。

$$\frac{\partial^2 d}{\partial t^2} + a \frac{\partial d}{\partial t} = D_d \nabla^2 d + f(x, t) \quad (4)$$

$$f(x, t) = b \frac{\partial v}{\partial x}$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D_u \nabla^2 u + \frac{1}{\varepsilon} \left\{ u(1-u) - hv \frac{u-q}{u+q} \right\} - V_x \frac{\partial u}{\partial x}$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = D_v \nabla^2 v + (u-v) - V_x \frac{\partial v}{\partial x}$$

$$V_x = \frac{\partial d}{\partial t}$$

(5)

図 10 は界面のバネモデルを考慮する場合 (上図) と考慮しない場合とのシミュレーション結果 (下図) を比較したものである。各図中、上から u と V_x の界面での空間分布、流れ関数 ψ の $x-z$ 断面分布、 v の $x-z$ 断面分布を示す。このとき、溶液内部では Navier-Stokes 方程式を流れ関数・渦度方程式に変換した (6) 式を用いている。 ω は渦度、 μ は粘性係数を示す。反応溶液界面のフェリインの不均一分布に起因するマランゴニ効果によって発生し

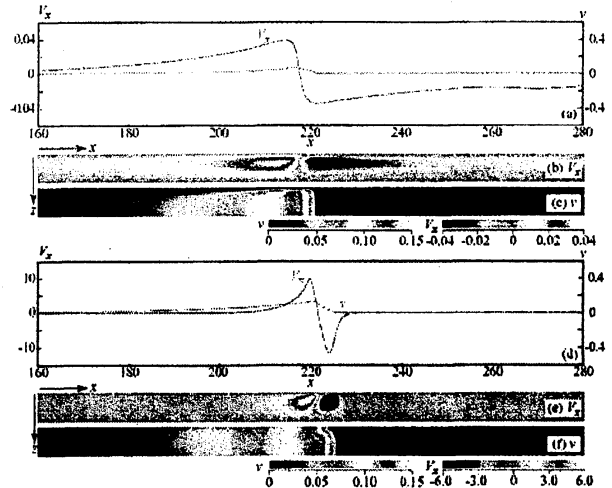


図 10 単一の化学反応波の伝播に伴う波頭での対流構造のシミュレーション。気・液自由界面にバネモデルを考慮した場合 (上図) と考慮しない場合 (下図)。

$$\frac{\partial \omega}{\partial t} + \frac{\partial \omega}{\partial x} \frac{\partial \psi}{\partial z} + \frac{\partial \omega}{\partial z} \frac{\partial \psi}{\partial x} = \mu \nabla^2 \omega, \quad (6)$$

$$\nabla^2 \psi = -\omega$$

た界面の流れは、粘性を介して溶液内部に対流を発生させる。バネモデルを採用しない場合は、図 10 下図のように、反応波波頭の対流は狭い領域に局所化している。これは、波頭前方に物質濃度の勾配が存在しない事の当然の帰結でもある。一部の研究報告では、波頭前方に物質濃度の勾配を仮定して長いロール状の対流の発生を説明しているが、その物質が特定されている訳ではない。気・液自由界面の持つ粘弾性特性を考慮して採用したバネモデル (図 10 上) では、対流ロールが広い範囲に及び、長波長の対流構造が可視化されている。

一方、沃素・亜ヒ酸 (Iodate-arsenous acid) 発熱反応では、BZ 反応の Big Wave と同様に、加速する化学反応波の伝播が見出され¹¹⁾ ている。Inomoto ら¹¹⁾ は、反応溶液から蒸散した沃素ガスが、空気中の高速拡散を介して化学反

応波の波頭前方に再吸着され、界面張力の空間勾配を形成するモデルを提案している。数値シミュレーションにより加速伝播する化学反応波が半定量的に説明されている。ただし、このモデルは、そのまま BZ 反応の Big Wave の説明に適用できる訳ではない。BZ 反応の場合に反応溶液から蒸散するのは臭素ガスであり、反応波の波頭で臭素が再吸着された場合には臭素化したマロン酸（ブロムマロン酸）が界面に分布し、化学反応波前方の表面張力を下げる働きをする。この効果は、表面張力を上げるフェリインとは逆である。また、発生する対流が反応波の波頭に向かうものであることを考慮すると、波頭前方のブロムマロン酸の空間勾配では対流の方向が説明できない。

化学反応波のトリガのタイミングによって加速の度合いが異なる（図 6 参照）事を含めて、振動反応溶液中の位相波の伝播として Big Wave を捉える必要性も否定できない。更なるモデルの改良と数値解析の実験に期待したい。

3. 微小重力下の化学反応波の挙動

BZ 反応における化学反応波の伝播と、これに伴い誘起される流体现象とそのパターンダイナミクスの理解を深めるため、日本宇宙フォーラムの公募に応募し、日本無重量研究所（MGLAB、土岐市）での微小重力実験の機会を得た。落下塔での微小重力の期間は 4.5 秒であり、定常的な環境での実験は出来ないが、将来宇宙ステーション等での定常な条件での微小重力実験を行う基礎的なデータを得ることが第一義的な目標である。

図 11 は、落下カプセル内の観測システムのブロックダイアグラムを示す。CCD カメラ 2 台とレーザー光源、反応パターン観測用光源、微小重力状態モニタ用 LED 光源などで構成されている。図 12 は、カプセル内に装着した BZ

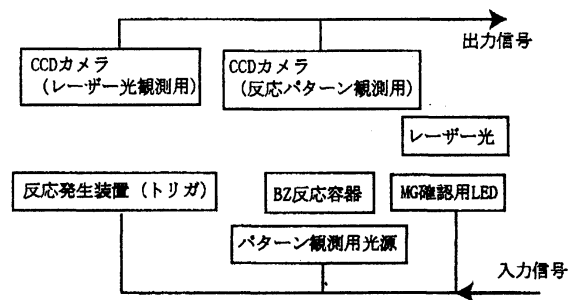


図 11 観測システムの入出力信号のブロックダイアグラム。MG は微小重力状態を示す。

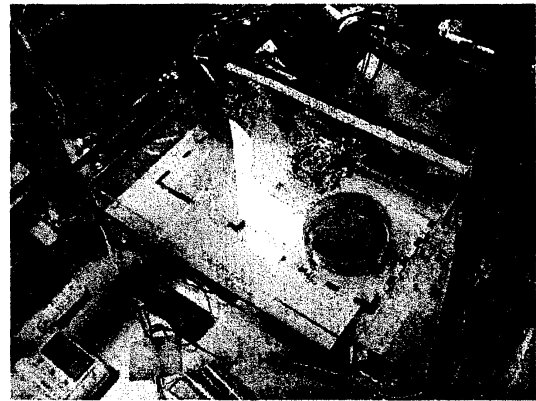


図 12 落下カプセル内に装着した BZ 反応溶液

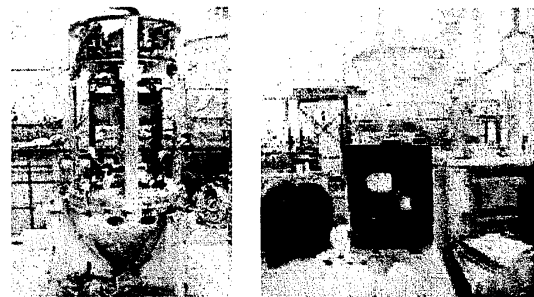


図 13 実験装置を組み込んだ落下カプセル(左)と、真空中の落下をモニタする様子

反応溶液で、落下後の溶液の飛散を防ぐ工夫を行なっている。図 13 は実験の様子を示す。

図 14 は落下直前(a)と、落下中(微小重力中)(b)の化学反応波のパターンの変化を示す。微小重力下では、落下直後の揺らぎは最初の 1-2 秒間でおさまるが、落下中の 3-4 秒間でも化学反応波の変形が継続する。この様子は、図 14 の反応パターンの見かけの速度ベクトル場

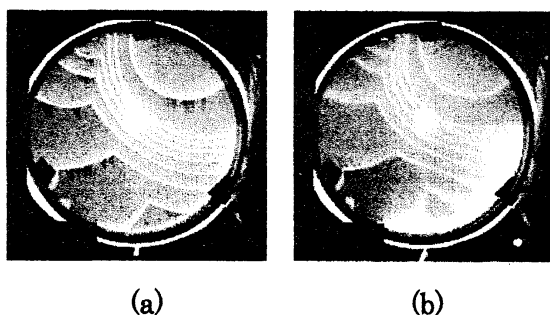
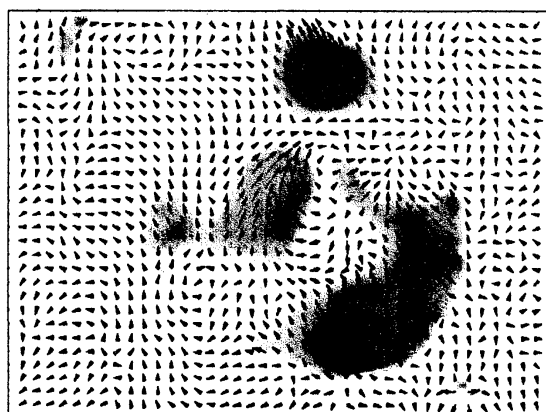
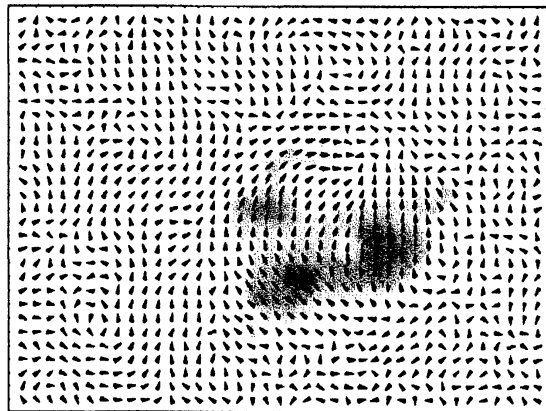


図 14 重力下(a)及び微小重力下(b)での化学反応波の伝播と変形



(a)落下中：0 - 1秒間の変化



(b)落下中：3 - 4秒間の変化

図 15 自由落下中の化学反応波パターンの見かけの速度場 (カラーは速度方向の違いを示す)

(Optical Flow) を解析した結果として図 15 に示している。特徴的なのは、落下中 3 - 4 秒では化学反応波の通常の伝播方向とは逆方向のフローが見られる事である。この事は図 14 の(a)、(b)を比較する事でも確認できる。今回

の実験で明らかとなったことは、

- 1) 容器壁面の親水性・疎水性を制御することで、微小重力下でも自由界面を持つ反応溶液が飛び出すことなく安定に実験できる、
- 2) 自由落下直後の揺らぎは溶液層が薄いこともあり、落下直後 1 - 2 秒で収まる、
- 3) 自由落下中、化学反応波の伝播方向とは逆行するパターンの変化が確認でき、反応容器内に想定外の対流構造の存在が示唆される、などである。今後、より詳細な実験と画像解析を進める必要が有る。

謝辞 本研究は、(財)日本宇宙フォーラムが推進している「宇宙環境利用に関する地上研究公募」プロジェクトの一環として行ったものである。また、数値解析・動画像解析・落下塔実験において、山口大学・野村厚志氏、長篤志氏、東海大学・櫻井建成氏、及びお茶の水女子大学・森義仁氏らの助力を得た。

参考文献

- 1)三池、森、山口、非平衡系の化学III-反応・拡散系のダイナミクス、講談社 (1997)
- 2)J.P.Keener, J.J.Tyson, *Physica D*, 21D (1986) 307
- 3)H.Miike, S.C.Muller, B.Hess, *Chem. Phys. Lett.*, 144(1988) 515
- 4) H.Miike, S.C.Muller, B.Hess, *Phys. Lett.*, 141(1989) 25
- 5)H.Miike, H.Yamamoto, S.Kai, S.C.Muller, *Phys. Rev. E* 48 (1993) 1627
- 6)T. Sakurai et al., *J. Phys. Soc. Japan*, 72 (2003) 2177
- 7)O.Inomoto et al.,*Phys.Rev.E* 61(2000) 5326
- 8)S.Kai et al., *Physica D*, 84(1995) 269
- 9)H. Wilke, *Physica D*, 86(1995) 508
- 10)H.Kitahata et al., *J. Chem. Phys.*, 116 (2002) 566
- 11)O. Inomoto et al., private communication