

## 化学反応を伴った界面に生ずるソリトン状運動

九工大 甲斐昌一・今崎正秀

### §1 はじめに

液相の界面に生じる力学的運動は wine-dancing や spontaneous emulsion のように古くから良く知られている<sup>1)</sup>。これは界面張力が界面上の温度差や溶質濃度差によって局所的に異なるため、この張力差が原動力となって引き起こされる運動である。このような効果は総称して Marangoni 効果と呼ばれている<sup>1)</sup>。しかしこの運動の空間的スケールは一般に小さく (~mm以下)、また非周期的な場合が多く周期的かつ巨視的 (~cm以上)なスケールの運動の報告はあまりない<sup>2,3)</sup>。Marangoni 効果によって引き起こされる界面運動は通常対流の形をとり、Bénard instability と類似した対流構造を Marangoni 数に応じて界面近傍に形成することが知られている。しかし界面で溶質が化学反応を起こして、界面張力を大きく変化させるような系では通常の Marangoni 効果でみられる界面運動とは異なった運動が期待される<sup>4)</sup>。事実、我々の実験では通常とは異質な巨視的力学運動が観測されている。この運動は一見 solitary wave 的で界面の一部に大きな空間的歪みを生じ、これが容器壁に沿って伝搬するものである。この系は化学反応を伴っており、全系は非平衡状態にあり、従来の保存系の soliton とは異なった性質を示す可能性がある。ここではこのような散逸系の soliton の簡単な性質を報告する。

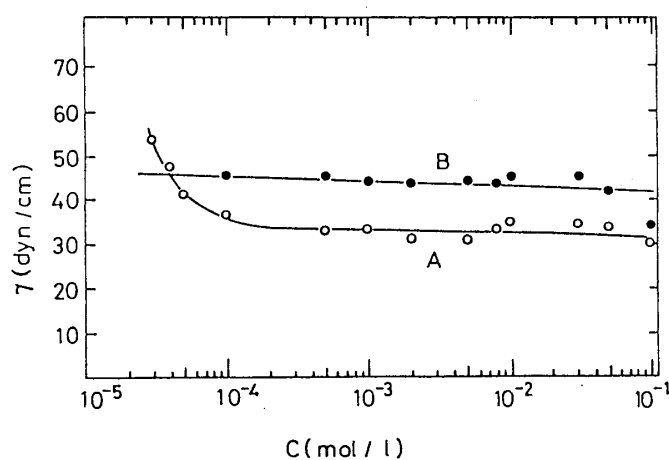
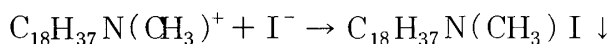


図1. 表面張力係数の濃度依存性

### §2 反応系と界面張力

反応系は二種の混合不能な溶液から成り、各々水とニトロベンゼンを使用している。水相

(以下A液と呼ぶ)には界面活性剤の一種であるTSAC(以下濃度を $C_A$ と記す)を溶かし、有機相(ニトロベンゼン; B液)にはKIを飽和させたのち、 $I_2$ (以下この濃度を $C_B$ と記す)を溶解させている<sup>3)</sup>。A液とB液は共に混り合うことなく、溶質を含まない状態ではB相がA相に凸の安定な界面を形成する。A液の表面張力は溶質濃度 $C_A$ に対して図1に示すような関係にある。 $C_A = 0$ で $r_A \sim 73$  dyn/cm,  $C_A$ の増加とともに $r_A$ は減少し、 $\sim 10^{-4}$  mol/l以上では約32 dyn/cmと一定となる。一方B相は $C_B$ の濃度に依存せず全濃度領域で $r_B \sim 46$  dyn/cmと一定であった。したがって $C_A \sim 5 \times 10^{-5}$  mol/l近傍でA液とB液の間の界面が凸から凹へと変化し、この濃度近傍では界面の形は摂動に対して不安定である。これらの溶質は互いに次のような反応を行ない、黄色い沈殿物を形成する。



この反応によって界面活性剤TSACは系から取り除かれて反応に伴う大きな界面張力変化が引き起こされる。本実験に使用された容器は円筒形である。

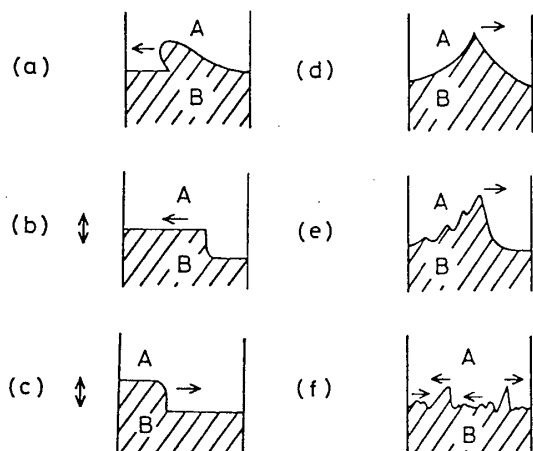


図2 運動波形と方向(→)

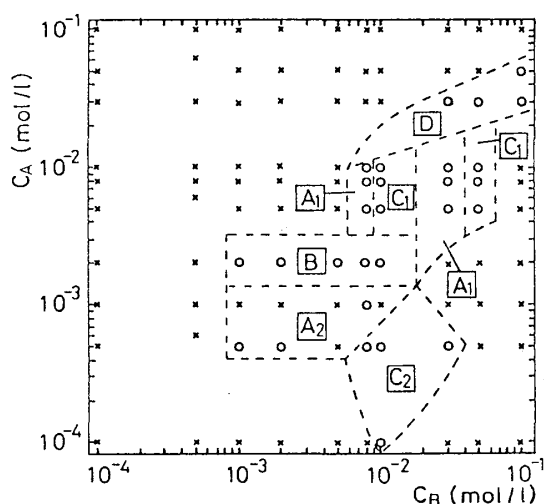


図3 相図

### §3 実験結果

#### 1. 運動の波形とタイプ

図2に観測された種々の運動波形を示す。(a)に示す波形はB液の一部がA液に突出して形成され、回転速度(伝搬速度)も速く、先端にカusp状の切れ込みをもった非常に強い非線形波形となっている。(b)はA液がB液内に落ち込んだkink型で、回転方向は左回り(L:時計方向)が多く、速度は遅い( $\sim 5$  cm/sec)。(c)は(b)の逆でB液がA液中に盛り上がった感じとなっている。性質は(b)とほぼ同じであるが、回転方向は逆になる。(d)図はB液がA液中に突き出て、カusp型または三角波状の波形を生じる例を示す。形は一般に非対称で

## 化学反応を伴った界面に生ずるソリトン状運動

傾きのゆるやかな方向が進行方向となる。このゆるやかな斜面上にいくつかの波を持つものが(e)である。各々の波の速度は異なり、小さな振幅の波ほど遅くなっているようで保存系のソリトンと似た性質を示すようである。(f)はランダムな性質を示し、波形は通常パルス状 soliton となっている。発生および伝搬方向はランダムである。ここでは回転(伝搬)と振動が共存し、振幅は小さく、寿命(パルスの)が短い。以上が各波形の特徴であるが、これらの波形の動的な性質は各々について、①周期的 ②非周期的なものがあり、かつ回転と振動の4種類が存在する。また空間的周期性として、波の数が1から2, 3, 4, 6の5種類(e, fを除く)が観測されている。

### 2. 相図

運動の完全な相図は得られていないが、次の5種に大別して図3に分類されている。図2の(c)型で回転よりもむしろ振動主体な領域を $A_1$ とし、(b)型の領域を $A_2$ と表示し、回転が主体で波形が三角波的((d)(e))な領域をBで表示している。領域Bと類似した性質をもつが anti-pulse 型の波形(図2(c)の変形)をもつ領域をCで示す。さらにC領域で回転振動( $C_1$ )または間欠的回転を行なう領域を $C_2$ として区別した。領域Dは図2(f)に相当する領域で、小振幅で激しいランダム運動を行なう領域を示す。この相図は約200種類の反応の結果得られたものであるが、まだ確定的なものではない。図で分るように運動は各々の濃度が $10^{-3}$  mol/l から  $10^{-1}$  mol/l の領域にわたって、1:1の比率を中心とした領域で生じる。

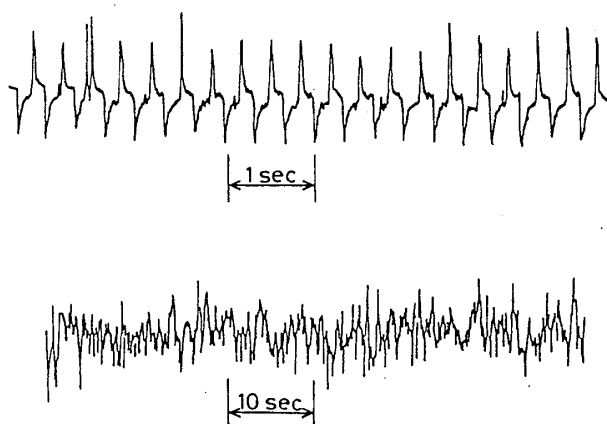


図4 電位変化

### 3. 運動に伴なう界面の電位差の変動

運動に伴なって固定した一点のイオン濃度の変動が生じる。そこで容器の壁面に沿った界面の一点と界面から十分離れたバルクとの間の相対的な電位差を測定した。その結果を図4に示す。(a)は領域Bにおけるもので、界面の電位が波の運動とともに周期的に振動してい

ることを示している。振動はスパイク状で、2.9回/秒で回転している。これは伝搬速度にすると約35 cm/secに相当する。この電位変化波形と実際の空間波形とは全く異なった波形となっている。(b)は領域Dで観測されるもので、電位変化はランダムとなっている。これは実際のカオテックな運動を良く表わしているが、上述したように個々の空間波形とは一致していない。

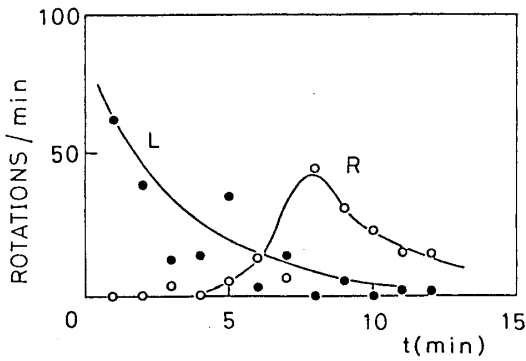


図5 回転方向の時間依存性(領域B)  
L回転からR回転(反時計回り)の発生が多くなる。

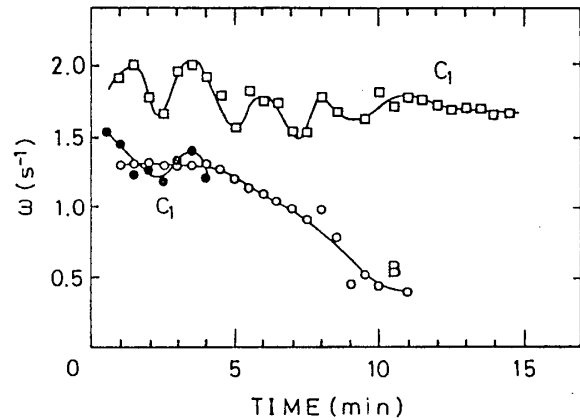


図6 回転(振動)周期の時間変化

#### 4. 回転周期の時間依存性

図6に回転または振動周期の時間変化を示す。時間とともに反応物の濃度が低下するために振幅が小さく、周期が遅くなってくる。図より分るように振幅の時間変化はあまり大きくないが周期に対しては大きな変化がみられる。図中□はC<sub>1</sub>領域における周期の変動で回転周期が2~3分周期で変化する2重周期性を持っている。一方記号○はB領域に相当するもので、上記のような振動はみられず単調に減少している。

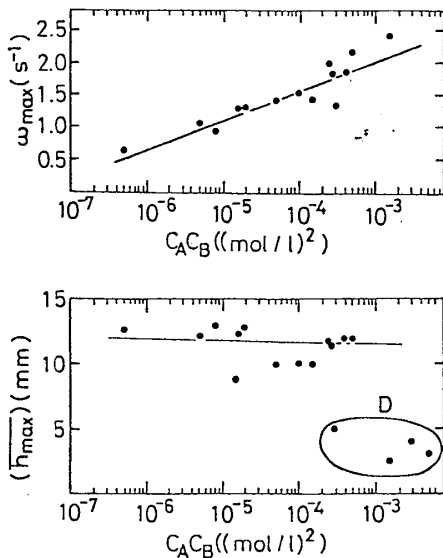


図7  $h_{\max}$ ,  $\omega_{\max}$  の濃度積変化

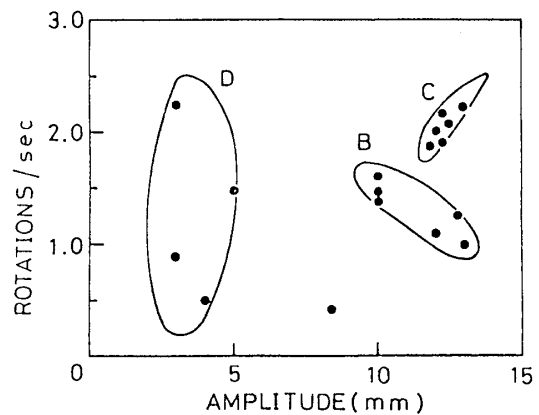


図8  $h_{\max}$  と  $\omega_{\max}$  の各領域別関係

6. 最大振幅  $h_{\max}$  と最大振動 (回転) 数  $\omega_{\max}$  の濃度積  $C_A C_B$  依存性

図 7 (a) に最大振幅と  $C_A C_B$  の関係を, (b) に  $\omega_{\max}$  と  $C_A C_B$  との関係を図示する。 $h_{\max}$  は領域 D を除いて  $C_A C_B$  に依存せずほぼ一定である。(b) に  $\omega_{\max}$  と  $C_A C_B$  の間の関係を示すが  $\ln C_A C_B \propto 2\omega_{\max}$  の関係でほぼ連続的に連なっている。図 8 にこの振幅と回転数 ( $\omega_{\max}$  と  $h_{\max}$ ) との間の関係を各領域について図示する。pulse 状波形の B 領域では  $h_{\max}$  が大きいほど  $\omega_{\max}$  が小さい。一方 antipulse 状の C 領域では逆の関係がみられる。またカオス的な D 領域では振幅はほぼ一定で回転速度 ( $\omega_{\max}$ ) はあまり  $h_{\max}$  と相関がないように思われる。

§ 4 まとめ

化学反応を伴った散逸系での soliton 状運動の性質について簡単に紹介した。このような化学反応を伴った界面運動が空間的に非線形波動を誘起し, それが soliton 的な挙動をすることを報告した。また kink, anti-kink 等の双対の波形を生成することも見いだされた。さらに soliton 状運動は散逸度の大きい領域 (D 領域) ではカオス的な運動をすることも観測された。これは soliton が多数かつランダムに発生するようになったものと考えられ, 多次元カオスの例と思われる。定量的かつ詳細な研究は現在進行中である。

参考文献

- 1) L. E. Scriven and C. V. Sternling, Nature **187** (1960) 186.
- 2) C. V. Sternling and L. E. Scriven, A. I. Ch. E. J. **5** (1959) 514.
- 3) M. Dupeyrat and E. Nakache, Bioelectrochemistry and Bioenergetics, **5** (1978) 134.
- 4) M. Sakata and T. Funada, J. Phys. Soc. Japan, **50** (1981) 696.