

BZ反応に伴う流体现象とパターンダイナミクス

三池秀敏\*、S.C.Müller\*\* and B.Hess\*\*

\*山口大学工学部 (宇部市常盤台2557)

\*\*Max-Planck-Institut für Ernährungsphysiologie, Rheinlanddamm 201,  
D-4600 Dortmund 1, FRG

Abstract

Hydrodynamic phenomena accompanied with chemical wave propagation are investigated for ferroin catalyzed Belousov-Zhabotinsky (BZ) reaction by two-dimensional spectrophotometry and two-dimensional velocimetry based on microscope video imaging techniques. Two remarkable phenomena of hydrodynamic instability are detected even under covered liquid/gas interface, leaving an air gap of 11 mm above the layer surface. 1) Convective flow is induced by a circular wave propagation in well reduced BZ-solution. 2) Oscillatory hydrodynamic flow is induced by the periodic passage of spiral wave trains. Periodically varying deformations and decompositions of chemical wave profiles are caused by the oscillatory flow. A correlation between two hydrodynamic phenomena is discussed and an experimental model explaining onset of the oscillatory flow and dynamic pattern deformation is proposed.

## 1. はじめに

Belousov-Zhabotinsky (BZ) 反応は周期振動的な化学反応を示す系として知られるようになり<sup>1,2)</sup>、連続的に攪拌される条件下にあるフロー・リアクターにおける種々の時間パターン(安定な周期振動、準周期振動やカオス的な振舞)の存在<sup>3-5)</sup>や、非攪拌のバッチ・リアクターにおける時間空間パターン(Spiral Wave や Target Pattern などの化学反応波の伝播)の存在<sup>6-8)</sup>が知られている。特に化学反応波の伝播は、非線形結合した反応拡散系の作る動的な散逸構造パターンとして理論的に取り扱われており、半定量的に実験結果を説明して来た<sup>1,2)</sup>。通常こうした実験は、1mm程度の深さに反応溶液を満たしたセル(ペトリ皿)を用い、液の蒸発を防ぐためや蒸発に伴う対流の発生を抑えるためにガラスのカバーで覆ったり寒天で固定した反応溶液を用いて行なわれて来た。しかし、近年、カバーをしない反応セルにおいて多様なパターンが観測できることが報告されている。これらは”Mosaic Pattern”と呼ばれる静的なパターンや、Transientなパターン、あるいは伝播するChemical Waveの波面の幾何学的な変形や不規則なパターンへの崩壊等である<sup>6,9-13)</sup>。従来、こうした現象は反応溶液表面での蒸発冷却や反応に伴う発熱によりもたらされる温度勾配(垂直方向: Rayleigh-Benard 不安定性)や、温度や化学成分の空間分布の不均一(水平方向)がもたらす表面張力の不均一(Marangoni 不安定性)によって引き起こされる対流の効果として定性的に説明されて来た<sup>2,14)</sup>。これらの現象はカバーが無いことによる、いわば外的な擾乱の効果とすればそれほど興味を引く問題ではない。

ところが、最近、筆者等はこうしたカバーの無いセルにSpiral Waveを励起した場合、反応の後期に(約10分後)周期振動的な表面流が発生することを見出した<sup>15)</sup>。また周期的な振動流は周期的な化学反応波の変形や<sup>16)</sup>、振動流が十分発達した場合には反応波の崩壊<sup>18,19)</sup>をもたらすことを確認している。こうした秩序性の高い現象は、従来考えられていた機構による対流の発生という図式では全く説明できず、化学反応波に本質的に内在する流体现象として理解することを求めている。本報告では、外乱の効果を小さくするために反応セルにカバーをした状態で実験し、この場合でも化学反応波の伝播に伴って二種類の顕著な流体现象が観測されることを報告するとともに、これらの流体现象の相互関係を議論することにより、Spiral Wave中に発生する秩序性の高い振動的表面流発生の機構を説明する実験的なモデルを提案する。

## 2. 実験方法

実験方法等の詳細は、いままでの報告<sup>15, 18)</sup>を参照して頂くとして、ここでは簡単に記述するに留める。用いたBZ反応溶液はトリガ波(Spiral WaveやCircular Wave)が励起可能な静止状態にあるもので、フェロインを触媒とする。反応は直径7cmのペトリ皿を用いて行ない(バッチ・リアクター)、溶液層の深さは0.85mmである。反応セル中に余分な化学反応波の発生や、CO<sub>2</sub>ガスの発生に伴う気泡の形成が起こらないよう制御しつつ、図1に示すようなCircular Wave (a)とSpiral Wave (b)を励起した条件下で反応に伴う流体现象を観測した。なお、ここでの実験では反応セルにガラス・カバーをした状態で実験し、溶液の蒸発冷却の効果を抑えるようにしている。反応溶液とガラス・カバーとのギャップは約11mmであり、測定は室温(25±1℃)で行なった。トリガ波の伝播の様子は490nmの光学干渉フィルタと光学顕微鏡や高感度TVカメラ等を併せて用いることで、酸化状態波の波面を(Fe<sup>3+</sup>イオン濃度)定量的に捉えることができる(二次元Spectrophotometry<sup>20, 21)</sup>)。また溶液中に発生する流体现象の計測は、0.48μmφのポリスチレン球を溶液に混入させ(10<sup>6</sup>-10<sup>7</sup>/ml)、レーザ光照明下での顕微鏡画像を動画像処理することで行なった(二次元Velocimetry<sup>15, 22-24)</sup>)。

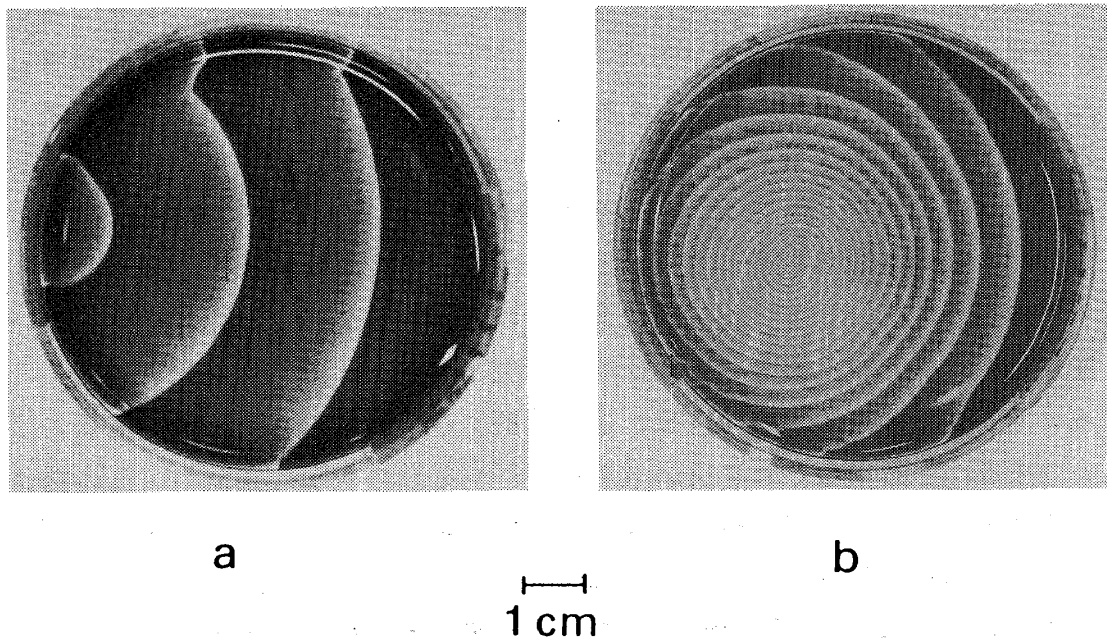


図1、BZ反応におけるトリガ波の一例、(a):Spiral Wave, (b)Circular Wave。

### 3. Circular Wave の伝播に伴う流体现象

#### §3.1. 実験結果

図1 aに示しているように、反応セルの一端で周期的に化学反応波をトリガすると同心円状にCircular Wave が発生し伝播していく。ここでは3-4分の比較的長い周期で波がトリガされるセルを用いた実験を通して、十分還元の進んだ反応溶液中を酸化波が伝播していく場合の流体现象を調べた。流速の計測はセル中央部の反応溶液の表面に近い場所(A)と底面に近い場所(B)の二ヶ所で行なった。図1 a中で反応波は左から右方向(+x)に伝播しており、この方向を流速の正方向として測定結果を図2に示している。図2 aは溶液表面近くでの流速の変化を示す。約4分毎にCircular Wave が観測点(A)を通過する度に(矢印参照)流速の方向が負から正に急変していることと、化学反応波が近づくと連れて流速が負の方向に増大するのが特徴である。さらに注目すべきは、第一の波の通過後流速が正に急変したのち負に向かってゆっくりと減少していくのが通常の振舞であるが(図中破線で示した)、この例では再び正方向に増大している。この増大はかなり急激であり流速の極大値も $150 \mu\text{m/s}$ に達している。この現象はいつも観測されるわけではなく、図3に示したように反応セルの反対側からも波がトリガされ、観測点の少し右側で衝突してカスプ状の曲率の大きな波を生じた場合に限られる。斜線で示した流速の増大分がこのカスプ波の影響と考えられる。一方、図2 bは反応溶液底面近くでの流速の時間変化を示す。この場合は、表面近くの流速の振舞と対照的に、波が近づくにつれて流速は正に増大し、波の通過とともに急激に負の方向に変化している。底面での流速を観測したこの例ではセルの反対側からの波の発生は無く、カスプ波も出現せずその影響も見られない。また観測点の位置によらず波の通過に伴う流速の変化量は第一の波で最大で、以降第二、第三の波とすすむに連れて減少している。なお、予備的な実験において、a) セル中央深部での流速は非常に小さいことや、顕微鏡下での化学反応波の伝播と流体力学的な流れとの同時観測より、b) 表面近くでは第一の波の通過後約 $500 \mu\text{m}$ の距離をおいて流れの方向が反転し、c) 底面近くでは波面の通過後約 $1500 \mu\text{m}$ の距離をおいて流れが反転することを確認している。

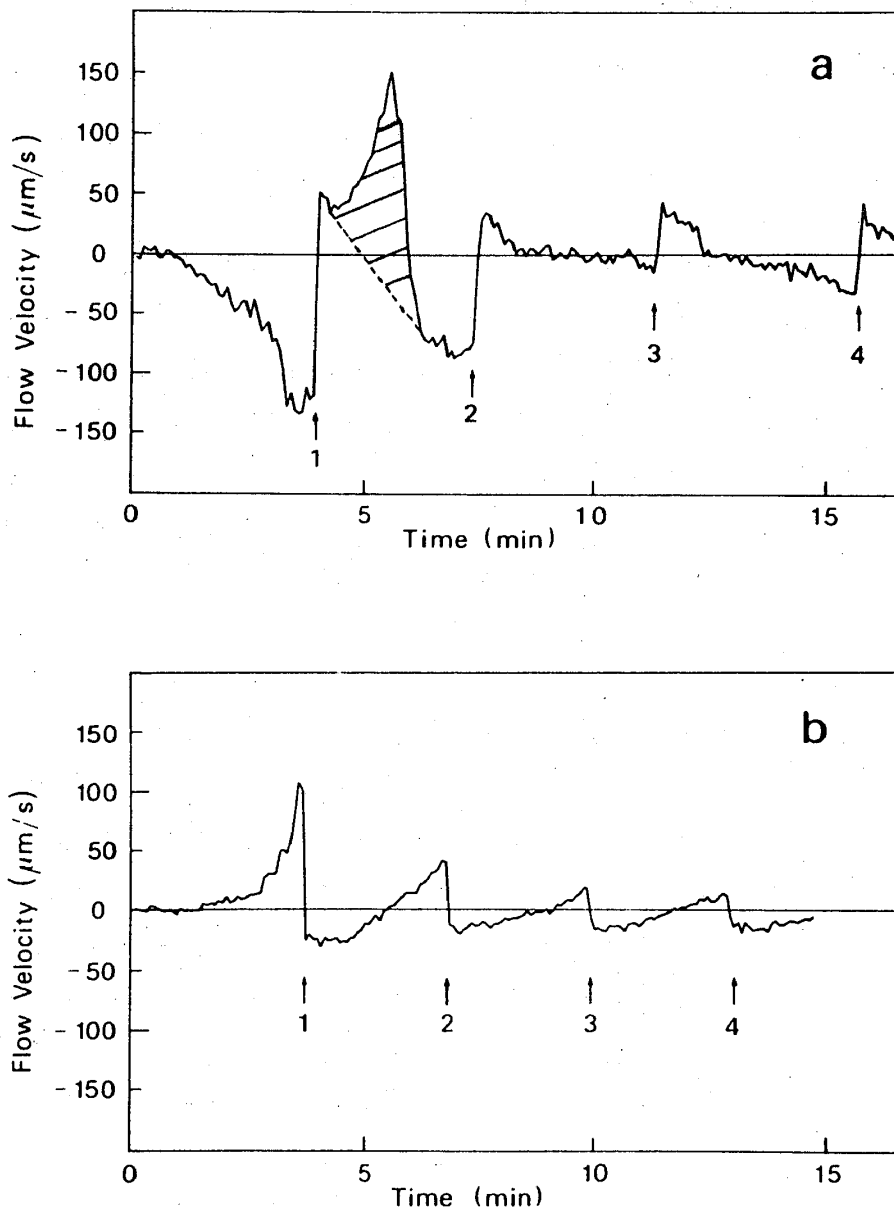


図2、Circular Waveの伝播に伴う流体现象、(a)セル中央部の溶液表面近くでの流速、(b)セル中央部の溶液底面近くでの流速の時間変化。1-4の矢印はCircular Waveの到達時刻(観測点への)を示す。

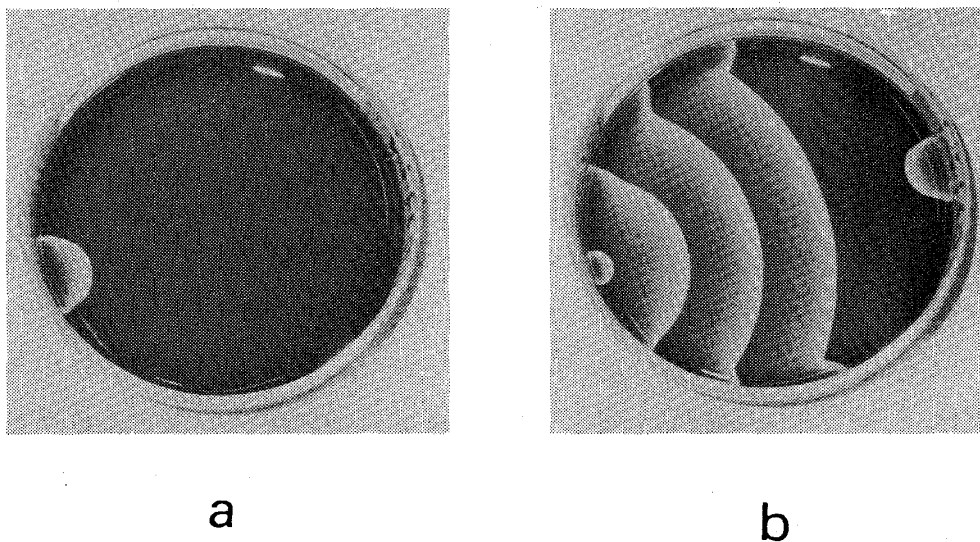


図3、Circular Wave の発生と伝播、反応セル左端よりほぼ一定の間隔で波が発生する。(b)では対向方向(右)からも波が発生している。左側と右側からの波の衝突に伴い、カスプ状の曲率の大きな化学反応波が形成される(図5参照)。

## §3.2. 議論 (伝播する対流の発生メカニズム)

(A) Marangoni 不安定性: 以上の知見に基く考察より、図4に示すようなCircular Wave の伝播と共に伝播する流体力学的な流れが反応溶液中に発生すると考えると図2の流速の変化を説明できる。すなわち、化学反応波の発生と同時に流体现象が観測され流れの方向が波の通過後急激に変化することから、反応セル全体に亘る対流的な流れが形成されこれが化学反応波と共に伝播するものと思われる。こうした流体现象を生むメカニズムとして考えられるのは、Rayleigh-Bernard 不安定性<sup>25-27)</sup>や Marangoni不安定性<sup>12, 28, 29)</sup>が挙げられる。まず、垂直方向の温度勾配による浮力がドライブするRayleigh-Bernard不安定性では対流の発生を特徴付ける無次元量としてRayleigh数  $R$  が知られており、

$$R = (\alpha g \Delta T d^3) / (\kappa \nu) \quad (1)$$

で与えられる。ここに  $\alpha$  は液体の体積膨張率、 $g$  は重力の加速度、 $\Delta T$  は溶液の表面と底面の温度差、 $d$  は溶液層の深さ、 $\kappa$  は熱拡散係数、及び  $\nu$  は粘性係数を示す。Rigid-free境界での臨界レイリー数  $R^*$  は1100.6であり、1mm以下の溶液層で対流を発生させるには100°C近くの温度差を必要とし、BZ反応における発熱や溶液表面の蒸発冷却ではこれほどの温度差がつくことは有り得ない。一方、Marangoni不安定性にはこれを特徴付ける二種類の無次元量がある。すなわち、表面張力  $\sigma$  の不均一の原因として温度分布の不均一と、化学成分濃度の不均一の二つが挙げられ、それぞれに対応するMarangoni数としてThermal Marangoni数 ( $Ma$ ) とSolutal Marangoni数 ( $Ms$ ) がある<sup>12)</sup>。各々の定義は、

$$Ma = - (\delta \sigma / \delta T) \cdot (\Delta T d / \rho \kappa \nu) \quad (2)$$

$$Ms = - (\delta \sigma / \delta c) \cdot (\delta c d / \rho D \nu) \quad (3)$$

で与えられ、 $c$  はある化学成分物質の濃度、 $D$  は溶液の拡散係数、 $\rho$  は溶液の密度を示す。Rayleigh数が  $d^3$  の依存性を持つのに対して  $Ma$  や  $Ms$  は  $d^1$  の依存性を持つことから、溶液層の薄いセルではMarangoni不安定性が支配的となることが理解できる。ここでの実験では、1) 界面が自由表面であること、2) 溶液の深さが1mm以下であるこ

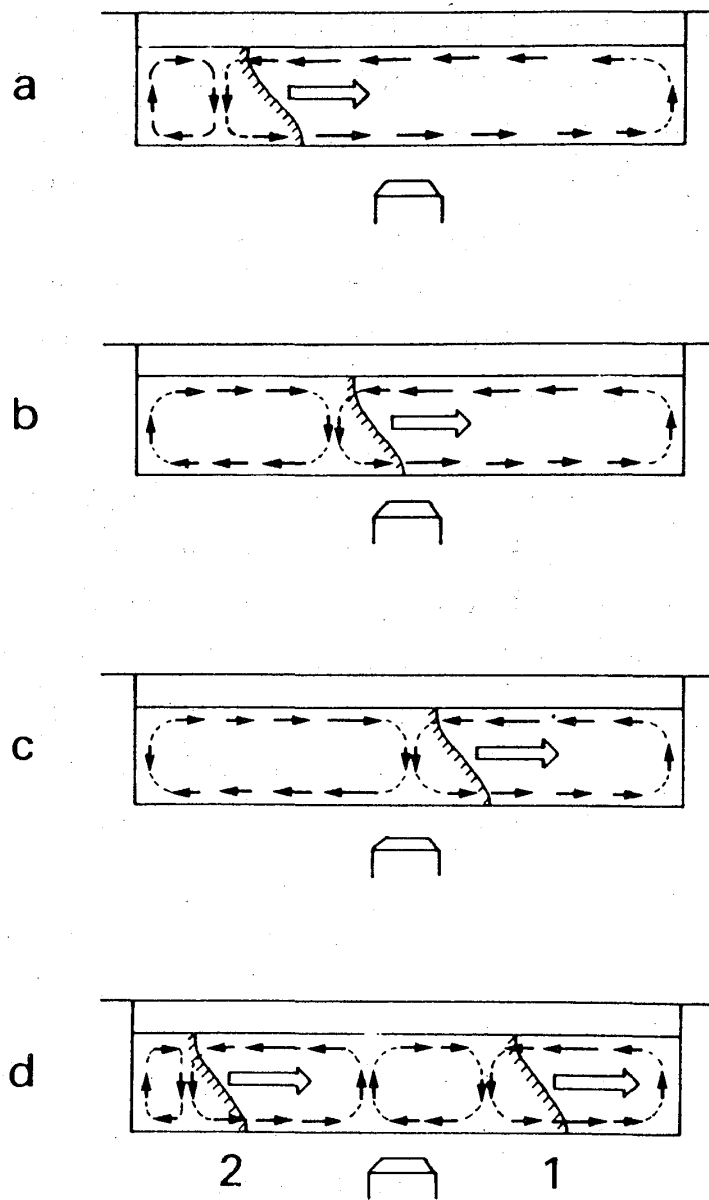


図1、図2から推定した Circular Wave の伝播と伴に伝播する対流状の流れのプロファイル。



と、3)セルにカバーが有り界面の蒸発冷却の効果が小さいこと、4)反応に伴う発熱がそれほど大きくないこと<sup>30)</sup>等を考え合わせると、図4に示した化学反応波の伝播に伴う流体现象は、化学成分の空間的不均一さに原因する表面張力の不均一がドライブするMarangoni不安定性が主因と考えられる。すなわち、 $M_s$ が臨界数に達していると考えられるが、臨界値 $M_s^c$ が境界条件等に非常に敏感なことや<sup>30)</sup>、実験的に表面張力の濃度依存性の計測が困難なことから定量的な評価が行なえず、今後の課題である。ただ、定性的にはDagan and Pismen<sup>31)</sup>が指摘した化学反応による"Marangoni Wave"に類似した現象とも考えられる。

(B)曲率の効果：一方、図4のような流れが存在することと、予備的な実験事実b)、c)を考え合わせると(§3.1.参照)、化学反応波の波面が鉛直方向にも曲率を持つ三次元構造をしていることが期待される。図3にはそのプロファイルもあわせて示しているが、溶液の表面と底面で流れの方向が異なるため波面の歪は時間と共に増大し最終的に反応波の崩壊をもたらすことが考えられる。しかし、実際には波面は崩壊すること無く伝播している。これは流れにより波面の曲率が増大するのを抑える傾向が反応波に存在するためである。すなわち、曲率 $K$ を持つ化学反応波の伝播速度 $N$ は、

$$N = \mu - DK \quad (4)$$

で与えられる<sup>32, 33)</sup>。ここに $\mu$ は曲率がゼロの時のすなわち平面波の伝播速度であり、 $D$ は拡散定数を示す。曲率が負となる溶液の表面近くでは伝播速度が増大し、曲率が正である底面近くでは伝播速度が減少する。こうして、流れの発生が波面の歪を増大させる傾向と、変形した反応波の曲率の効果が歪を減少させようとする傾向が釣り合って波面の幾何学的形状が安定に保たれるものと考えられる。

一方、図2aに示した二つの波の衝突による流体现象も、衝突によって形成されるカスプ状の波の持つ大きな負の曲率(溶液表面の水平方向面内)の効果に原因していると考えられる。第一の反応波の通過により速度が負から正に変化した後、さらに急激に正の方向に増大するのは、反対側からの波との衝突が生じる場合にだけ観測される。この現象は、大きな曲率を持つ波に拡散力の増大だけでなく、流体力学的な不安定性を引き起こす効果があると考えないと説明しにくい。すなわち、図5に模式的に示しているように、カスプ状の波が(4)式の曲率の効果で高速で伝播していくのに引きずられる形でその方向(図の上下方向)に流れが発生するとすれば、こ

の流れに導かれてCircular Waveの伝播方向の流速が増大することになる。実際に観測でも伝播方向の流速の急増と共に、流れの方向が図の右方向（Circular Waveの伝播方向）から上方向（カスプ波の伝播方向）に変化していくのを確認している。

以上の実験、及び考察により得られた知見は、

- 1) Circular Wave の伝播に際し、これと共に伝播する対流状の流れが発生する。
- 2) 流れの発生はSolutalなMarangoni不安定性によると考えられる。
- 3) 流れの発生は、伝播するCircular Waveの波面の鉛直方向の歪をもたらす。
- 4) 化学反応波の波面の歪に伴う曲率の効果は、流れの発生によるひずみの増大に抗して、伝播中の波面の幾何学的形状を安定化する働きを持つ。
- 5) カスプ波のような、大きな負の曲率をもつ波は流体力学的不安定性をもたらす可能性がある。

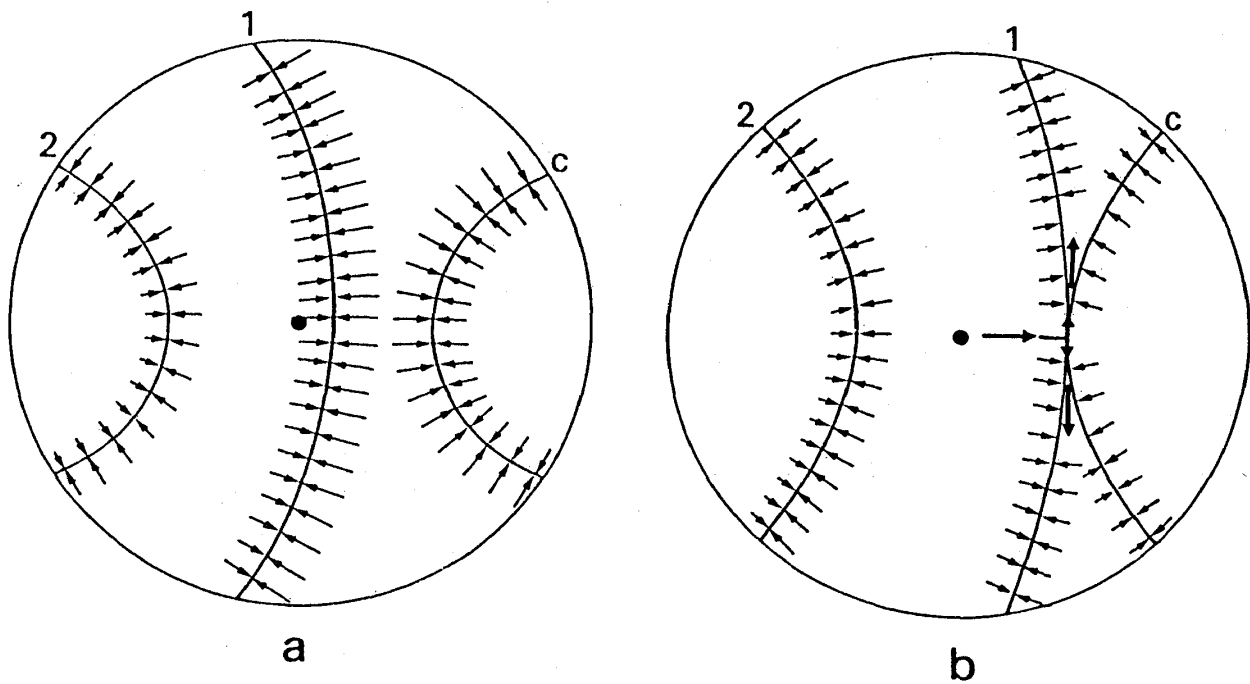


図5、二つの Circular Wave の衝突により発生する曲率の大きなカスプ波とこれに伴う流体现象のプロファイル（矢印はその場所での流れの方向を示す）。

#### 4. Spiral Waveをトリガした系における流体现象

##### §4.1. 実験結果

Spiral Waveは、一個のCircular Waveの一部を物理的に切断しEdgeを作ることで励起できる<sup>34)</sup>。前章でのCircular Waveでは、3-4分の長い間隔で波が伝播していたが、Spiral Waveではその中心で連続的に波が励起され、定常状態では周期16-22秒の短い間隔で伝播してくる。従って、一つの波の通過後、十分還元された状態に戻る前に次の波が伝播してくることになり、一つ一つの波が大きな流体现象をもたらすことは少ない。そのかわり、ほぼ一定間隔の化学反応波の連続的な通過により誘起された、新しいタイプの流体现象が観測される。図6はSpiral Waveを反応セル中央部に励起し、セルにカバーをした状態で観測された流体现象を示している。その特徴は、

- a) 定常に至るまでの過程で流速の一見不規則な変動が見られる(初期変動期)、
  - b) 4分後から9分後までの間、波の伝播方向と逆向きの方向性を持った流れが発生し安定化する(定常流期)、
  - c) 約10分後から周期振動的な流れが発生し19分頃まで継続する(周期振動流期)、
  - d) 19分以降振動的流れが減衰し反応が終了する(衰退期)、
- の大別して4つの時期に分けられる。

前回までの報告で、通常セルにカバーのある場合には振動的な流れの発達は小さく、その痕跡が微かに見られる程度であることを示していた<sup>17)</sup>。しかし、図6の例では周期的振動流は大きく発達しており、その後期には流れによる波面の崩壊も観測された。この違いの原因は現時点では明確でないが、用いる反応溶液は基本的に同一であるものの、1)BZ反応溶液自身があまり安定ではなく Aging の効果を受け易いこと、2)励起するSpiralの数や形状及びその中心の位置の制御が困難なことなどが考えられる。従来の実験では、励起するSpiralの数や中心の位置にあまり注意を払っていなかったが、今回の実験では対になった二つのSpiralが反応セルのほぼ中央に励起できた場合だけについて流速の計測とパターンの観測を行なった。この結果、周期振動流が十分発達する場合が観測されるようになり、図7に示すような伝播するSpiralパターンの周期的な変形や崩壊が、カバーをしたセルでも観測された。ただこうしたケースの再現性はあまり高くなく、反応に用いる溶液のわずかな条件の違いにも左右されるようである。この点については今後の実験で明らかにしていく必要がある。

図7は周期振動流がよく発達した時期と(a-d)、これに続く反応波の波面の崩

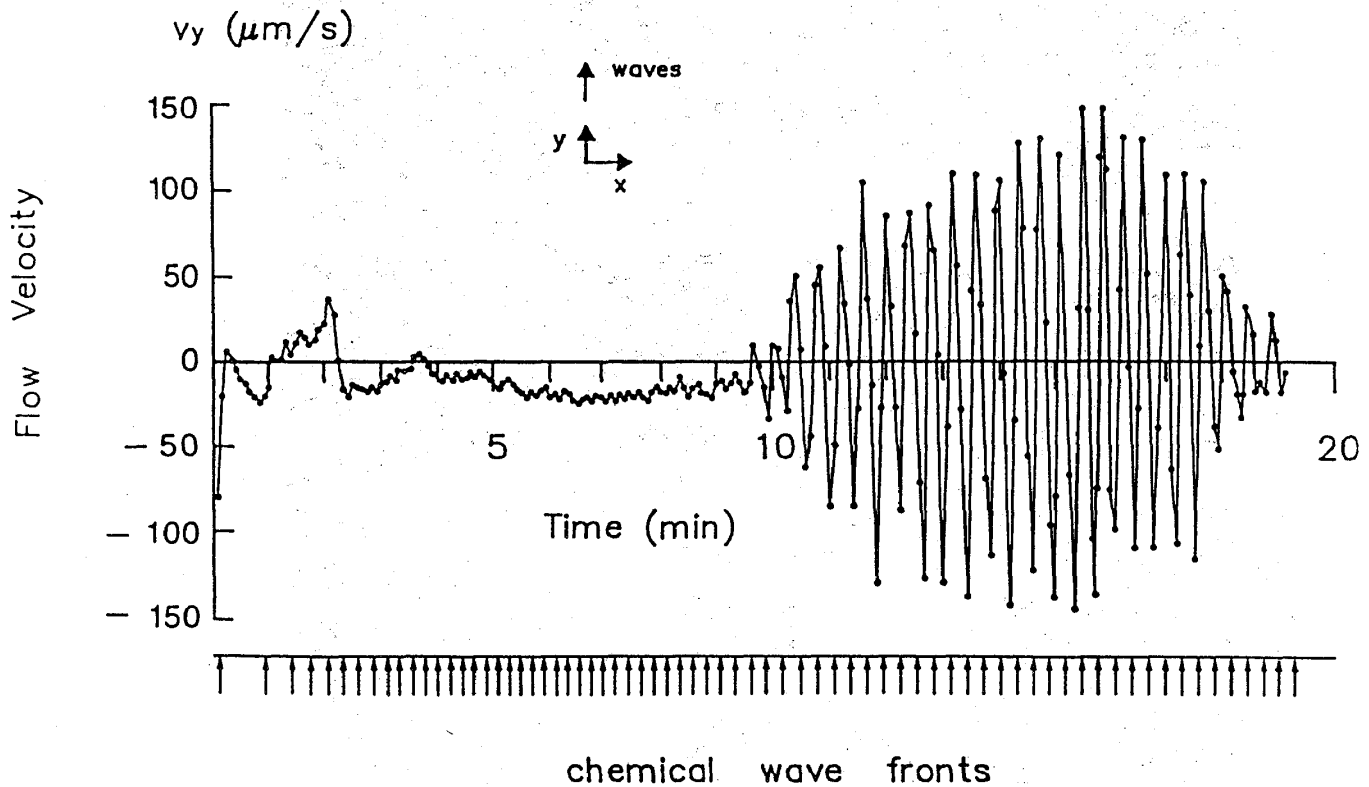


図6、Spiral Wave に伴う流体现象。反応セルにガラス板でカバーをして、溶液の蒸発やこれに伴う界面の冷却を抑えた状態でも周期的振動流が観測された（反応スタート後約10分）。

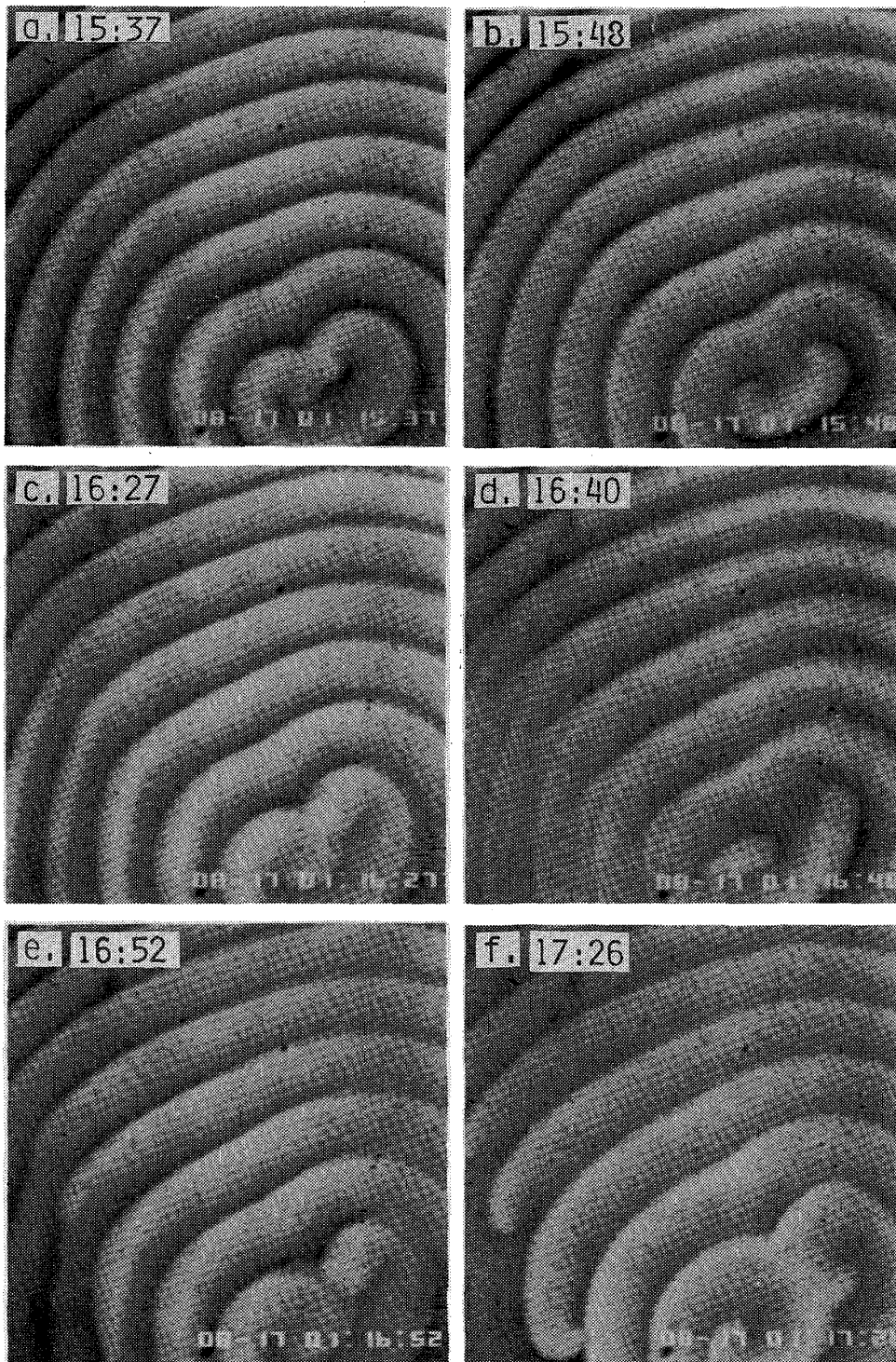


図7. Spiral Wave 中に発生した周期振動流 (図6参照) による、反応波波面の周期的振動と崩壊。Spiral を挟んで左半面と右半面で波面の幾何学的形状に違いが認められる。

壊 (e-f) を示しているが、注意深く見るとSpiralの中心 (図右下) 部を挟んで左半面と右半面では波面の変形の仕方が逆位相であることに気付く。例えば図中 a と b を比較すると、a では左半面 (特に左下の部分) の酸化波の波面の形状が緩やか (正弦波的) であるのに対して、b ではその形状が鋭い (三角波的)。一方、右半面 (右下の部分) ではこの関係が逆転している。従来の実験の知見として (カバーのない場合)、周期振動流による波面の変形が起こるとき、波面の伝播方向と振動流の方向が一致する位相では波面の形状は鋭くなり、逆位相の時にはその形状が緩やかになることを確認している。このことと、図7に示した振舞をあわせて考えると、振動的な流れはかなりの巨視的領域に亘って (少なくとも図7の画面全体) コヒーレンスが高く、セル全体に亘る振動的な流れが励起されていることが伺える。実際に、図7に示したパターンの動的な振舞と同時に、セル表面に存在する小さなダスト粒子の左右方向への振動的運動の観測から、こうした振動流の存在とパターンの変化との強い相関を確認している。

図8はこうした振動流が発生した状態で流速の分布 (垂直方向) を計測した結果を示している。この例は、反応セルにカバーをしない場合に比較的再現性良く観測される振動流についての測定結果であるが、セルの表面近くと底面近くに方向の異なる流れが存在していることが確認できた。この流れが、一定の周期でその方向を変え、図6に示したような振動流を形成している。これからも振動流が主に反応溶液の表面近くに限られた流れであることが判るとともに、こうした表面振動流に伴う流れの運動量保存により誘起される形で、セルの底面近くにも振動的流れが形成されるものと考えられる。

#### §4.2. 議論 (周期振動流発生メカニズム)

ここでは、3章のCircular Waveに伴う流体现象と、4章のSpiral Waveに伴う流体现象の知見を総合的に考察し、主にSpiral Wave中での周期振動流発生メカニズムについて議論する。図6に示したSpiral Waveに伴う流体现象は3つのタイプに分けられる。第一は化学反応波の離散的な伝播に伴う流体现象で、比較的還元状態の進んだ溶液中を伝播する一つ一つの波が起こす流れであり、そのメカニズムは図2のCircular Waveに伴う流体现象と同一のものと考えられる。これがSpiral Waveを励起した直後に観測される (初期変動起)。

その後、反応波が次々と伝播してくるに連れて波と波の間隔も次第に短くなり、約

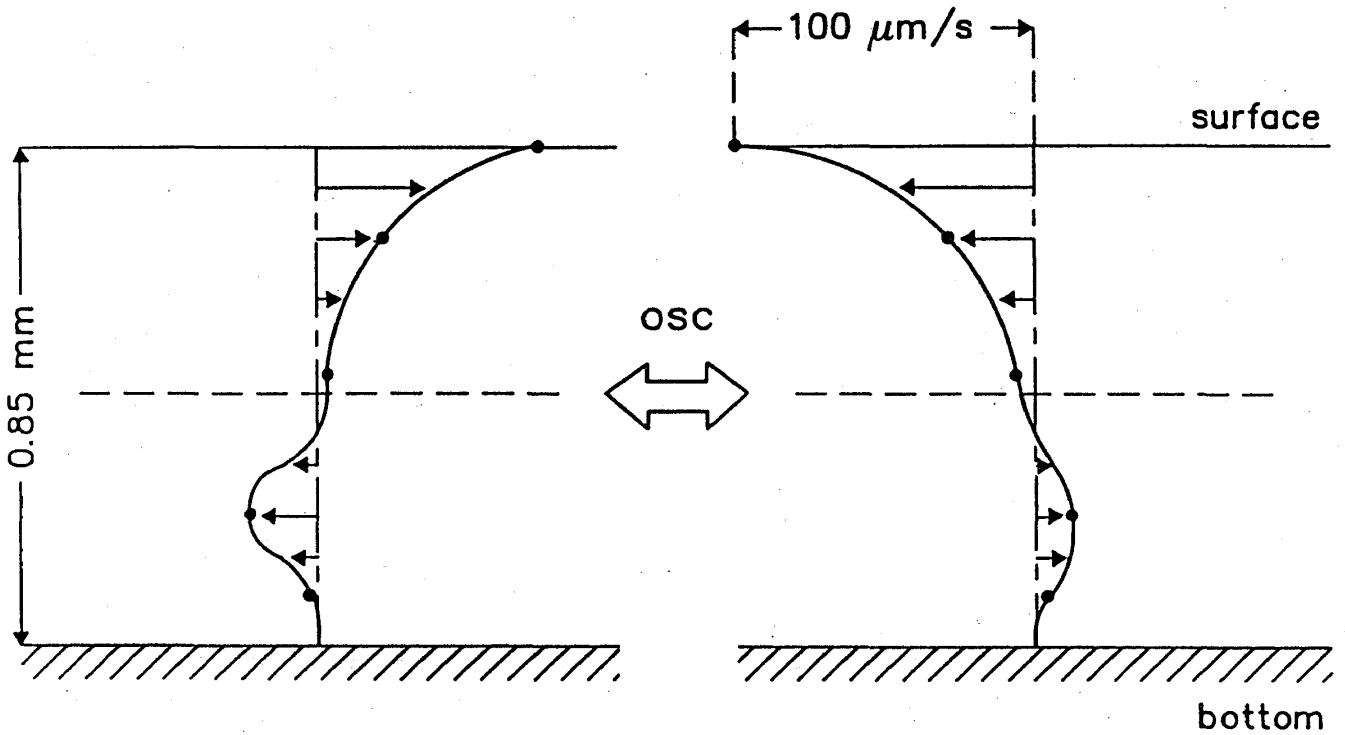


図8、Spiral Wave 中に発生した周期振動流の流速の速度分布（鉛直方向）。このデータは、再現性の良いガラス・カバーの無い状態での実験5例（いずれも周期振動流の発生する10-15分を中心とした観測）に基いて整理している。

5分後にはほぼ一定の間隔となる。この時期に波の伝播方向と反対の方向を持つ定常的な流れが形成されている（定常流期）。この第二の流体现象である定常的な流れは、反応波のほぼ一定の間隔での伝播にトリガされて発生したものと考えられる。この時期、波は約18-20秒毎に伝播してくるが、この時間間隔では溶液は十分な還元状態に戻らず、一つ一つの波の引き起こす流れの効果は小さいことが図2の結果よりも想像できる。ところで複数個の波の連続的な伝播により、ある方向性を持った流れが発生することは、図4の流れのプロファイルを少し発展させれば容易に理解できる。すなわち、図9(a-c)に示しているように、波の間隔がつんでくるとb図にあるような波と波の間の反対方向の流れは打ち消しあって消失し、表面と底面では向きは異なるものの、それぞれ一定方向の流れが形成されると考えて無理はない(c図参考)。図のa-cは、セルの左端から波が励起される場合を想定しているが、Spiral Waveの場合にもSpiralの中心がセルの中心からどちらかに偏っていれば同様な方向性を持った流れが発生すると考えられる(もちろん、Spiralの中心が完全にセルの中心と一致している時には、中心に向かう流れの場が形成される可能性もあるが、これは不安定であろう)。従って、定常流期には図9dに示すような流れの場がセル全体に亘って形成されていると思われる。実際に、この時期のSpiral Waveを詳しく観測すると、こうした流れの異方性を反映した化学反応波パターンの異方性(特に波面の)が観測できる。図10はこの一例を示している。二つの対になったSpiralの中心を挟んで、上下の波面の形状は明らかに異なっている。上側では波面は緩やかで、波の進行方向と流れの方向が互いに反対であることを示唆している。また下側では波面が鋭く、波の進行方向と流れの方向が一致していると考えられる(§4.1.参照)。すなわち、図10では、図の上から下に向かう流れが存在していることになる。

第三の流体现象は反応開始後約10分後にスタートしている周期振動流である。この周期振動流に励起される形でSpiral Waveの波面の周期的変形や崩壊が観測されることを前章で述べたが、問題は周期振動流の発生のメカニズムである。振動流の周期は、図2の場合、化学反応波の伝播周期の1.2-1.3倍(ほぼ1:1)であるが、今までに観測して来た例では、1:2や1:3に近い場合もあり<sup>17,18)</sup>、振動流の周期が化学反応波の伝播周期に引き込まれているとも解釈できる。また、その比が1:1になった場合に振動流は大きく成長し、最大振幅(流速)が $100\mu\text{m}/\text{s}$ を超え反応波の崩壊をもたらすことが多い<sup>19)</sup>。この意味で、非線形系に特有な引き込み現象が周期振動流の発生を支える一つの重要なメカニズムと考えられる。一方、非線形振動系に重要なもう一つのファクターとしてフィードバックの要素がある。化学反応波の周期的



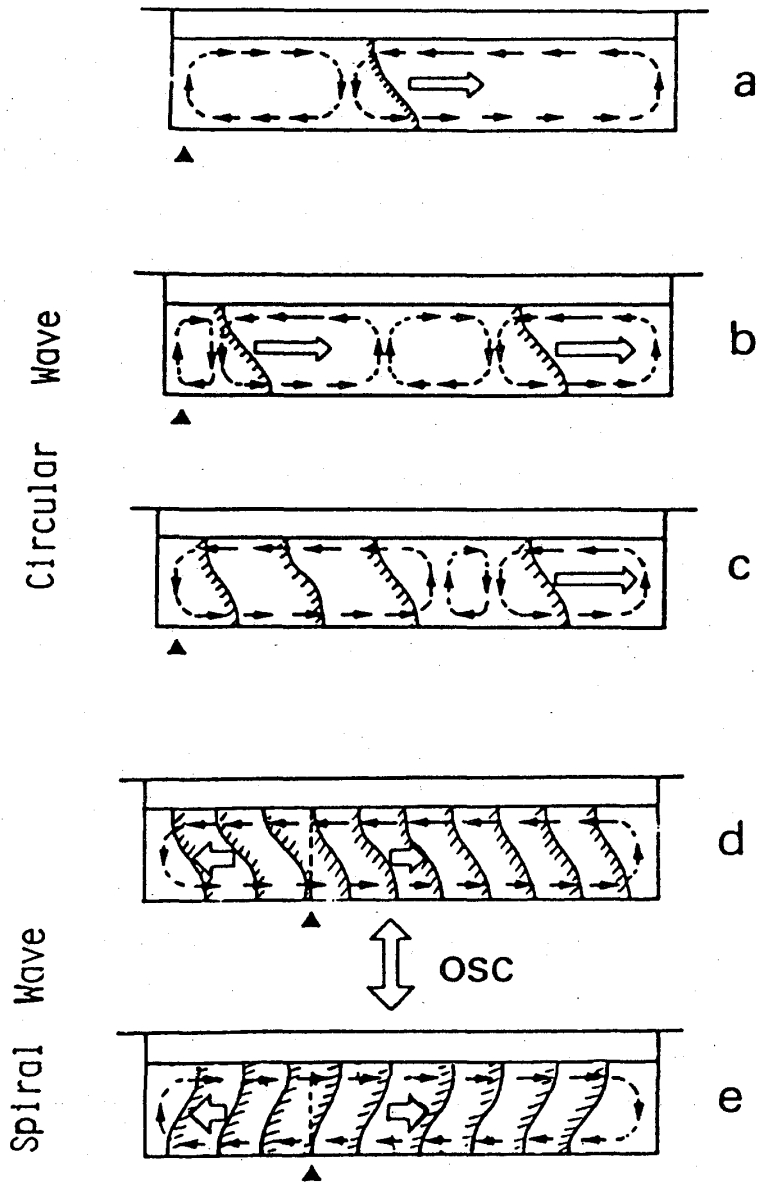


図9、Circular Wave 中の流体现象と、Spiral Wave 中に発生する周期振動流との関係。a - c で左端より高頻度で Circular Wave がトリガされると、反応溶液の表面では左向きの、底面近くでは右向きの流れが確立される。Spiral Wave 中ではこうした単一セル構造を持つマクロな対流が振動流を形成していると考えられる (d, e)。

な伝播がトリガとなって流れ（方向性のある定常流）が発生することは先に述べた。この流れが振動流につながるには、流れの発生によって変形を受けた化学反応波に、その原因となった流れと反対方向の流れを引き起こす能力があることが期待される。これを支えるメカニズムとして考えられるのは、§3.2.で述べた化学反応波の曲率の効果である。図9 dに示した様に、方向性を持った流れの発生により反応波の波面が鉛直方向に変形を受け、特に反応溶液の表面近くで大きな負の曲率を持つようになることが考えられる。大きな負の曲率を持つ反応波は(1)式により高速で伝播するが、曲率が十分大きい時に流体力学的不安定性を引き起こす能力があるとすれば、図9 eに示したような流れの方向の変化とこれに伴う反対方向への波面の変形がもたらされ周期的振動が持続することになる。§3.2.での曲率の効果は十分還元の進んだ溶液中を伝播する二つの反応波の衝突により生ずるカスプ状の波のもたらしたものであったが、ここでの曲率の効果による流体现象は、次々と伝播する反応波の波面が変形を受け、いわばその共同的な反作用として反対方向の流れを引き起こしていると考えられることもできる。以上の議論は、曲率の効果のもたらず流体现象という確立していないメカニズムをベースとして行なって来た。この意味では、Speculationの域をまめがれないと言えるが、実際に図9 d、eに示したような周期振動流の流れが反応セル内に発生している間接的な証拠として図8中の反応波パターンの動的な振舞とダスト粒子の運動が挙げられよう。

以上の議論を要約すると、Spiral Wave中で周期振動流が自然発生するメカニズムとして

- 1)多くのChemical Waveの連続的な通過により、セル全体に及ぶ方向性を持った流れが発生する、
  - 2)発生した流れは、伝播する反応波の形状に歪（鉛直方向）を与える、
  - 3)波面の歪が十分大きくなった時に、その曲率の効果で、歪を生じる原因となった流れと反対方向の流れが発生する、
  - 4)化学反応波の周期的通過による引き込み現象により、反応波の伝播周期とほぼ同期した振動的表面流が形成される、
- のように流体现象と化学反応のパターン・ダイナミクスが非線形に結合するフィード・バックのループを考えることができる。図11はこの考えを模式的に示している。



図10、Spiral Wave トリガ後の約5分での波面の形状。溶液表面に、図の上から下に向かう定常流が存在しており（定常流期）、反応波の伝播方向と流れの方向の一致する下側では波面の形状が鋭く、互いに反対の方向を持つ上側では波面の形状が緩やかである。

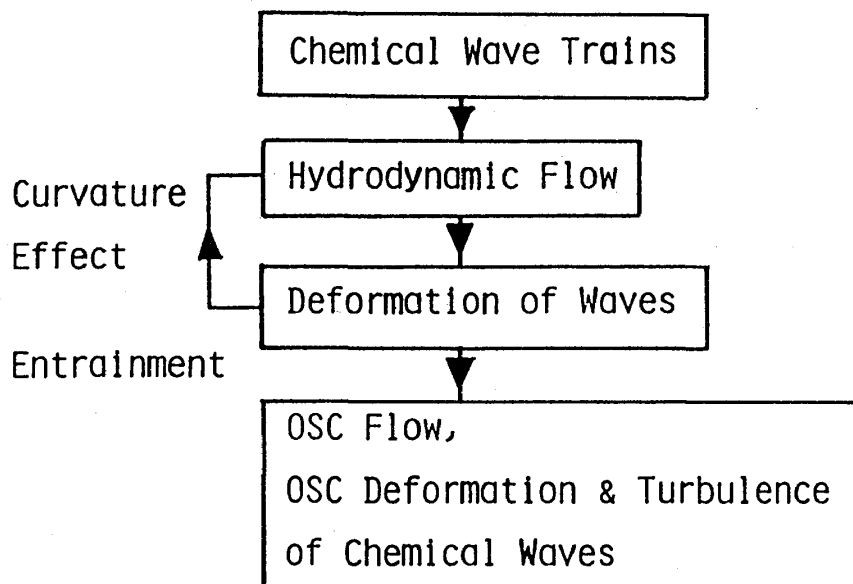


図11、周期振動流発生メカニズム。

## 5. おわりに

Circular Wave とSpiral Waveに付随した種々の流体现象について述べて来たが、Circular Waveと共に伝播する対流状の流れと、Spiralパターン中に発生する周期的振動流と言うように一見全く異なる二つの流体现象の間に共通したメカニズムが存在する可能性を指摘した。すなわち、a) 十分還元状態の進んだ溶液中を酸化波の波面が伝播するCircular WaveについてはSolutalなMarangoni効果を通して流れが発生していると考えられるとともに、b) この考えに基き反応波が連続的に伝播するSpiral Waveのトリガ直後に観測される一方向性の流れの発生が説明できることを示した。また、二つの流体现象において、流れの発生の結果必然的にもたらされる化学反応波の波面の変形による曲率の効果がc) 伝播するCircular Waveの波面の形状を安定化する働きを持つと同時に、d) 大きな曲率を持つChemical Waveに再び流体现象を引き起こす能力があると考えないと説明できないいくつかの実験事実を示した。この曲率の効果は、Spiral Wave中に自然発生する周期的振動流を理解する上でのキーポイントであることも示したが、現時点ではSpeculationの域を出ていない。今後定量的な実験を通して現象の本質を的確に捉えたモデルを確立していく必要がある。いずれにしても、セル全体に亘る反応波のコヒーレントな構造 (Spiral Pattern: 図1 b 参照) が、溶液界面での周期振動流という異なる階層での新しい秩序を生み、その秩序の発達が母体となった構造 (Spiral Wave) の崩壊を招き、遂には自分自身の構造 (振動流) までも破壊するというストーリーは生体系との類似性の観点から非常に興味深い。

謝辞：研究に際し有益な議論を頂いたTh. Plessner博士、Zs. Nagy-Ungvarai博士及び辻欣子博士に、また実験上の技術的な援助を頂いたU. Heidecke, K. Dreher, E. Schluter, G. Schulte及びB. Plettenbergの各氏に深謝する。またこの研究の一部はフォルクス・ワーゲン財団 (Hannover) の援助のもとに行なわれた。

参考文献

- 1) R. J. Field and M. Burger, eds., *Oscillations and Travelling Waves in Chemical System* (John Wiley, New York, 1985).
- 2) C. Vidal and P. Hanusse, *Intern. Rev. Phys. Chem.*, 5(1986)1.
- 3) J. S. Turner and J. C. Roux, *Physica* 7D(1983)57.
- 4) R. H. Simoyi, A. Wolf and H. L. Swinney, *Phys. Rev. Lett.*, 49(1982)245.
- 5) H. L. Swinney and J. C. Roux, in; *Oscillations and Travelling Waves in Chemical System* (John Wiley, New York, 1985)p.124.
- 6) A. M. Zhabotinsky and A. N. Zaikin, *J. theor. Biol.*, 40(1973)45.
- 7) J. Ross, S. C. Müller and C. Vidal, *Science* 240(1988)365.
- 8) A. T. Winfree, *Physica* 12D(1984)321.
- 9) M. Orban, *J. Am. Chem. Soc.*, 102(1980)4311.
- 10) K. Showalter, *J. Chem. Phys* 73(1980)3735.
- 11) K. I. Agladze, V. I. Krinsky and A. M. Pertsov, *Nature* 308(1984)834.
- 12) S. C. Müller, Th. Plesser and B. Hess, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, 89(1985)654.
- 13) M. Markus, S. C. Müller and B. Hess, *Biol. Cybern.*, 57(1987)187.
- 14) P. Borckmans and G. Dewel, in; *Chemical to Biological Organization*, eds. M. Markus, S. C. Müller and G. Nicolis, (Springer Series of Sinagetics, 1988) p.114.
- 15) H. Miike, S. C. Müller and B. Hess, *Chem. Phys. Lett.*, 144(1988)515.
- 16) Th. Plesser, H. Miike, S. C. Müller and H. Winter, in; *Proceedings of the Conference on Spatial Inhomogeneities and Transient Behavior in Chemical Kinetics*, Brussels, 1987 (Manchester University Press 1988) in press.
- 17) H. Miike, S. C. Müller and B. Hess, *Phys. Rev. Lett.*, 61(1988)2109.
- 18) 三池秀敏, S. C. Müller and B. Hess, *物性研究*, 50-3(1988)353.
- 19) H. Miike, S. C. Müller and B. Hess, in; *Proceedings of the 2nd Yukawa International Seminar; Cooperative Dynamics in Complex Physical System*, Kyoto 1988, in press.
- 20) S. C. Müller, Th. Plesser and B. Hess, *Naturwissenschaften* 73(1986)165.
- 21) S. C. Müller, Th. Plesser and B. Hess, *Physica*, 24D(1987) 125.
- 22) H. Miike, Y. Kurihara, H. Hashimoto and K. Koga, *Trans. IEECE Japan*, E69(1986)877.

- 23)古賀和利、三池秀敏、電子情報通信学会論文誌 J70-D(1987)1508.
- 24)古賀和利、三池秀敏、電子情報通信学会論文誌 J72-D(1989)No.4 (印刷中) .
- 25)S.Chandrasekhar, Hydrodynamic and hydromagnetic stability, (Clarendon, Oxford,1961)
- 26)E.L.Koschmeider, Advan.Chem.Phys., 26(1974)177.
- 27)C.Normand,Y.Pomeau and M.G.Verarde, Rev.Mod.Phys., 49(1977)581.
- 28)C.V.Sternling and L.E.Scriven, A.I.Ch.E Journal 5(1959)514.
- 29)H.Linde, in; Convective Transport and Instability Phenomena, eds.J.Zierep and H.Oerter jr., (Karlsruhe, Braun, 1982) p.265.
- 30)I.Lamprecht and B.Schaarschmidt, Thermochemica Acta, 22(1978)257.
- 31)Z.Dagan and L.M.Pismen, J.Colloid Interface Sci., 99(1984)215.
- 32)Y.Kuramoto, Prog.Theor.Phys., 63(1980)1885.
- 33)J.P.Keener and J.J.Tyson, Physica 21D(1986)307.
- 34)K.I.Agladze and V.I.Krinsky, Nature, 296(1982)424.