

BZ 反応における流体力学的不安定性と Big Wave の層厚依存性

¹猪本 修、¹有吉孝行、¹稲永征司、甲斐昌一

九州大学工学部応用理学教室

¹九州工業大学工学部電気工学科

¹E-mail address : oinomtap@mbox.nc.kyushu-u.ac.jp

1. はじめに

振動化学反応のひとつである Belousov-Zhabotinsky(BZ)反応は、非平衡開放系におけるパターン形成問題の典型例として近年まで盛んに研究されてきた。例えば、振動系における時空間振動やそのカオス的挙動、あるいは興奮系でのパルス波のダイナミクスなどである。これらの現象はいずれも、非常に多数のミクロな振動子(分子)がそれらの協同的多体効果によりマクロなレベルでの時空間秩序を生み出すものである。

このBZ反応溶液をシャーレに薄く展開した準2次元振動性非攪拌バッチリアクターにおいて、時空間秩序、すなわち標的パターンやらせん波といった反応拡散波(あるいは化学波ともいう)を発生させることができる。この振動パターンの本質は化学振動の位相の伝搬であり、化学反応と物質の拡散との相互作用によって発現されるものである。このような反応拡散波は振動系に限らず興奮媒質においても観察される。

近年、興奮性リアクターにおいて Big Wave (あるいは Hydrochemical soliton) と呼ばれる特殊な化学波の存在が甲斐らによって発見された[1~5](図1)。この波の特徴は端的に次の5点にまとめられる。

- (1) 通常の化学波に比べ高速でかつ加速しながら伝搬する [1,3]。
- (2) 溶液表面に 5 μm 程度の大きな振幅をもたらす [1~5]。
- (3) 溶液表面およびバルクに流体力学的な流れを伴う [1,2]。
- (4) 伝搬特性が溶液の深さに対し敏感に依存する [3~5]。
- (5) ソリトンの挙動を示す [2,3]。

Big Waveの通常の反応拡散波との本質的な違いは、溶液中に流れの分布を伴っている

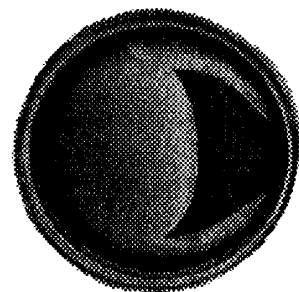


図1. Big Wave の様子。波は右方向へ伝搬している。

点にある。この流れの原因は、化学反応によって生じた表面張力勾配であると考えられる [2]。流れのモデルを図 2 に示す [2]。この点を踏まえると、準 2 次元 BZ 反応系に対し Marangoni 不安定性（表面張力勾配によって生じる流れの不安定性）の存在が示唆される [2~5]。すなわち準 2 次元系においては密度勾配に由来する Rayleigh-Benard 不安定性と表面張力勾配に由来する Marangoni 不安定性の二つの競合が起こるはずである。それらの対流の強さを現す無次元パラメータの層厚依存性はそれぞれ d^2 と d^4 であり、ある臨界層厚において二つの不安定性の優劣が交代することが考えられる [5]。そこで我々は、Big Wave の伝搬特性の溶液層厚依存性を調べることで不安定性の存在の有無を確かめることを試みた。

なお、一般的な興奮性 BZ 反応中の流れの存在については三池らにより報告されている [6]。

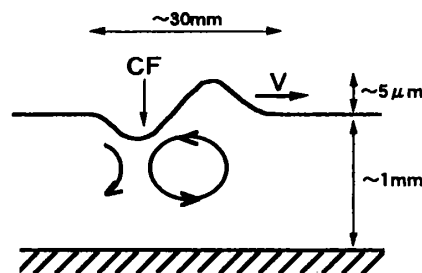


図 2. Big Wave に付随する流れのモデル。

2. 実験方法

溶液の調製等は参考文献 [2,6] に詳述されている。BZ 溶液は興奮性（正確には 15 分程度の長周期の振動性である）で、銀線を比較的長時間（10 秒程度）溶液に浸すことにより Big Wave を発生させる。今回の我々の実験においては、深さに対する Big Wave の性質の変化を系統的に調べるため、層厚を連続的に変化させた系を用意した。これはシャーレをわずかに傾けることにより実現できる。溶液の調製にあたって、 $0.22\mu\text{m}$ のフィルターにより微粒子を除去した超純水（導電率 $\sim 0.05\mu\text{S}/\text{cm}$ ）を使用した。実験の際の温度条件は $22 \pm 1^\circ\text{C}$ であった。

3. 結果と考察

図 3 に実験の概略と溶液層厚に対する速度・加速度の変化を示す [4,5]。図 3(a) は深さ 0.3mm のところで Big Wave を励起し層厚が増大する方向に対しデータをプロットしたものであり、一方図 3(b) は逆に深さ 1.8mm のところで Big Wave を励起し層厚が減少する方向に対しデータをプロットしたものである。前者ははじめ深さとともに速度が増加し深さ 1.5mm のところで最大値をとり減少傾向に転ずる。加速度は伝搬とともに単調減少する。後者は波の伝搬に対して常に速度が増大するが、深さ 1.5mm のところで加速度

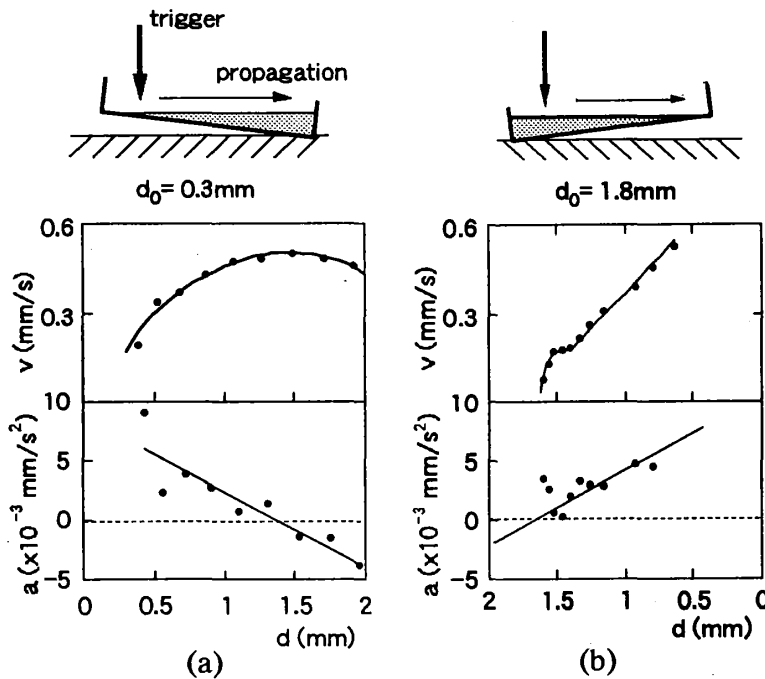


図3. Big Waveの伝搬速度及び加速度の層厚依存性。

が一度ゼロとなる。このように加速度は、伝搬に対して単調増加（深さに対しては単調減少）する。両者の加速度の深さ依存性を比較すれば明らかのように、ともに $-6.3 \times 10^{-3} (\text{sec}^{-2})$ の勾配を有する。いずれの場合も深さが約 1.5mm のところで加速度の符号が入れ替わり、それより浅いところでは加速しながら伝搬するが逆に深いところ

では減速することがわかる。これに対して、スパイラル波やターゲット波は溶液層が深いほど速く伝搬するが、加速する現象は見られない。

これらの実験結果からわかるように、Big Waveは層厚に対して敏感にその伝搬特性を変える。この事実は、Big Waveの中に流体力学的な流れが存在することを強く主張するものである。

我々はBig Waveのメカニズムを、化学反応に伴うMarangoni不安定性によるものであると考えていることを先に述べた。化学反応を含まない一般的なMarangoni不安定性に関する研究は、理論的 [7]にも実験的 [8]にもすでに報告されており、それらの結果と今回我々が得た結果を比較対照することは興味深い。参考文献 [7]では、Marangoni不安定性の系に表面波と熱流体波の2種類の波動が存在することが述べられている。また参考文献 [8]では、エタノールを用いた系でのMarangoni数の溶液層厚依存性が実験的に求められている。そこで得られている結果は、臨界層厚 1.4mm よりも深い領域では長波長で振幅の大きな表面波が先に分岐し安定に存在するが、一方で 1.4mm よりも浅い領域では逆に短波長で振幅の小さな熱流体波が先に分岐し安定に存在する。興味深い点は、Marangoni不安定性の系と我々のBZの系で臨界層厚がほぼ等しい値になることである。

ただし、Marangoni不安定性の系とBZの系には大きな相違点もある。Big Waveが元

来加速的に伝搬するという性質を持ち、加速することがすなわちBig Waveが安定に存在することと解釈するならば、減速領域で安定に存在する波は通常の反応拡散波 (normal trigger wave) ということになる。すると、BZの系において臨界層厚よりも浅い領域ではBig Waveが安定に存在し、逆の場合にはnormal trigger waveが安定に存在するといえる。ところが、両者の系でのそれぞれ二種類の波について、それらを形態的に分類・整理すると(1) Big Waveと表面波、(2) normal trigger waveと熱流体波、という二つの組み合わせとなる。このような組み合わせにもかかわらず、それらの波が現れる領域はそれぞれ逆転している。したがって、この相似性はいまのところ厳密には成り立っていない。以上の議論は表1に簡潔にまとめられ、比較されている。

Marangoni Instability	BZ Reaction
<p>Surface W ave</p> <p>long wavelength ~cm large surface deformation >5μm $d > d^*$</p>	<p>Big W ave</p> <p>propagates with acceleration wavelength ~3cm amplitude ~5μm $d < d_c$</p>
<p>Hydrothermal W ave</p> <p>short wavelength ~mm small surface deformation <1μm $d < d^*$</p>	<p>Normal T rigger W ave</p> <p>no acceleration a chemical wave without flow no surface deformation $d > d_c$</p>
$d^* \sim 1.4\text{mm}$	$d_c \sim 1.5\text{mm}$

表1. 2物理系における波動のあいだの類似性。

4. 結論

本研究により、以下の点が明らかとなった。

- (1) 興奮性準2次元BZ反応系にMarangoni不安定性が存在する。このため、Big Waveの性質は溶液層厚に敏感に影響される。
- (2) Big Waveと表面波、normal trigger waveと熱流体波が各々形態的に対応する。
- (3) Big Waveとnormal waveの安定性は臨界層厚~1.5mmで交代する。この臨界値よりも浅い領域では前者が安定であり、逆に深い領域では後者が安定に存在する。

しかしながら、前節で議論したように、BZ反応系とMarangoni不安定の系との対応関係は不明確な点も残されており、引きつづき理論・実験両側面からの研究が必要である。

5. 参考文献

- [1] H.Miike, H.Yamamoto, S.Kai, and S.C.Mueller, *Phys.Rev.E*48 (1993) R1627.
- [2] S.Kai and H.Miike, *Physica A*204 (1994) 346.
- [3] S.Kai, T.Ariyoshi, S.Inanaga, and H.Miike, *Physica D*84 (1995) 269.
- [4] O.Inomoto, T.Ariyoshi, S.Inanaga, and S.Kai, *J.Phys.Soc.Jpn* 64 (1995) , in print.
- [5] O.Inomoto, T.Ariyoshi, S.Inanaga, and S.Kai, *Int' l.J.Bifurcation and Chaos*, to be submitted.
- [6] H.Miike, S.C.Mueller, and B.Hess, *Phys.rev.Lett.*61 (1988) 2109 ; *Chem.Phys.Lett.*144 (1988) 515 ; *Phys.Lett.A*141 (1989) 25.
- [7] M.K.Smith and S.H.Davis, *J.Fluid Mech.*132 (1983) 119 ; *ibid.*132 (1983) 145.
- [8] D.Schwabe, U.Moeller, J.Schneider and A.Scharmann, *Phys.Fluids A*4 (1992) 2368.