

活性因子の高速拡散に起因する反応拡散フロントの加速伝搬

Frontal acceleration in reaction-diffusion systems driven by interfacial and gaseous mass transports

猪本 修 (九州大学大学院システム生命科学府)

Osamu Inomoto, Graduate School of Systems Life Sciences,
Kyushu University, 812-8581 Fukuoka

気液界面を有する系でのヨウ素酸・亜ヒ酸反応(iodate-arsenous acid reaction, 以下 IAAR と省略する)は、ある条件下で反応フロントが加速しながら伝搬する。この現象は従来の反応拡散機構では説明できない。そこで著者は反応物質により誘起される対流に着目し、この流れと加速との関係を実験的に詳しく調べた。その結果、最終生成物質であるヨウ素の界面吸着によってマランゴニ対流が誘起され、この対流が反応の活性因子の輸送を促進し、結果として反応フロントの伝搬速度が時間とともに増大することを明らかにした。

燃焼と火炎伝播は、化学反応と流体力学的流れがカップルすることでデトネーションやソリトンの挙動などの強い非線形性を示す系である。この系では化学反応による発熱や濃度組成の変化が系の輸送係数を局所的に変え、その結果流れが引き起こされるが、この流れは一般に反応基質と最終物質の供給と交換を促進するため、反応のカイネティクスに影響を及ぼす。このようにして化学反応が流れを誘起し、その流れが反応効率を変えするというポジティブ・フィードバック機構が成立する。このことは、密度勾配による流れが生じない微小重力環境下で火炎パターンが安定して維持されないことから明らかである。

一方で、こうした燃焼反応のような化学流体力学的現象は反応拡散系にも見られる。反応拡散系は燃焼とは異なり、化学反応の非線形性により明瞭な反応界面(化学フロントなどと呼ばれる)を形成するが、多くの場合この化学フロント近傍で反応に伴う温度やチャージの揺らぎが発生する。また場合によっては強い界面活性を有する物質が生じることもある。これらの物理化学的な変化は、リアクターのジオメトリーや媒質の粘性等により、場合によっては流体力学的不安定が起こり対流が発生する。こうした、反応拡散系に生じる対流は「反応拡散対流系」などとして研究が進められているが、それらの多くは流れの効果は付随的でありとりわけ反応のカイネティクスに影響を及ぼすことは少ない。ところが流れの影響が大きくなり流体力学的な輸送が化学反応に本質的に寄与するまでに成長すると、もはや対流と反応は相互に強く影響を及

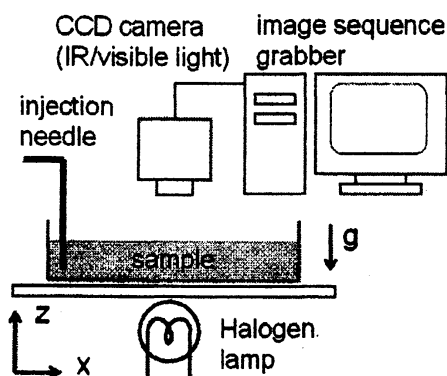
ぼしあい、フロントの定常伝搬が不安定になって加速などのトランジエントな現象が現れる。しかしながらこうした興味ある現象を説明する反応機構モデルはこれまで無かった。そこで著者らは特に IAAR のフロント加速現象に着目し、その機構を実験的に詳細に調べ、解明した[1]。

本研究で取り扱う IAAR は単安定の反応拡散系であるが、初期条件によって2つの反応スキームに分けられ(図1)、最終物質の違いによりリング状またはスポット状の反応パターンを生じる。ここで化学反応の可視化剤はでんぷんであり、反応によって一過的または最終的に生じたヨウ素分子の一部はこのでんぷんと複合体を形成して青紫色に呈色する。なおヨウ素分子は水に難溶であり、またわずかな量の発生で気液界面の界面張力を大きく低下させる。

net reaction	front	intermediate	product
excess <u>arsenous acid</u> to <u>iodate</u> $([\text{AsO}_3^{3-}]_0 > 3 [\text{IO}_3^-]_0)$: $\text{IO}_3^- + 3 \text{H}_3\text{AsO}_3 + 5\text{I}^- \rightarrow 6\text{I}^- + 3 \text{H}_3\text{AsO}_4$		<u>iodine</u>	iodide
excess <u>iodate</u> to <u>arsenous acid</u> $(2 [\text{AsO}_3^{3-}]_0 < 5 [\text{IO}_3^-]_0)$: $2 \text{IO}_3^- + 5 \text{H}_3\text{AsO}_3 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{I}_2 + 5 \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$		iodide	<u>iodine</u>

(図1) IAAR の反応機構。本研究のヨウ素酸過剰条件では最終物質としてヨウ素が蓄積する。

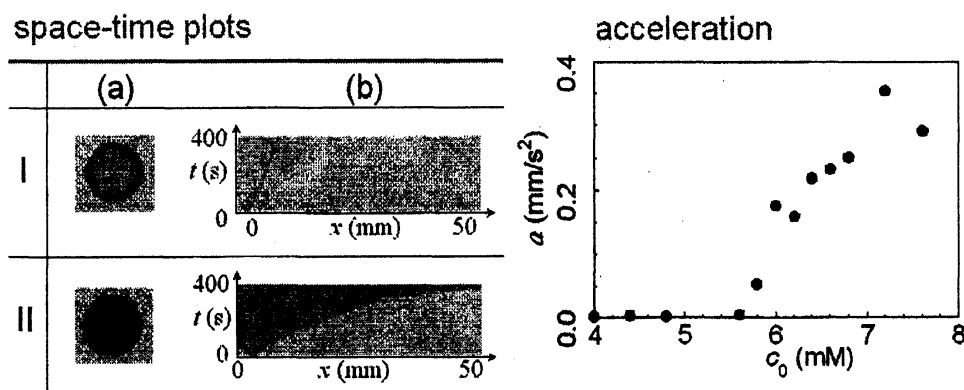
化学フロントの時空間挙動は図2に示すように、IAAR を含む容器を水平に保ち、上面から観察した。このとき容器にはふたをせず、実験室中の環境に曝露した。



(図2) 実験条件。IAAR を直径 10cm のシャーレに入れ、水平に置いて上面から観察した。

以上の条件下で化学フロントをとリガすると、II のヨウ素酸過剰条件では図3に示すような加速伝搬を示すことがわかった。一方でI の条件では定速伝搬であった。また

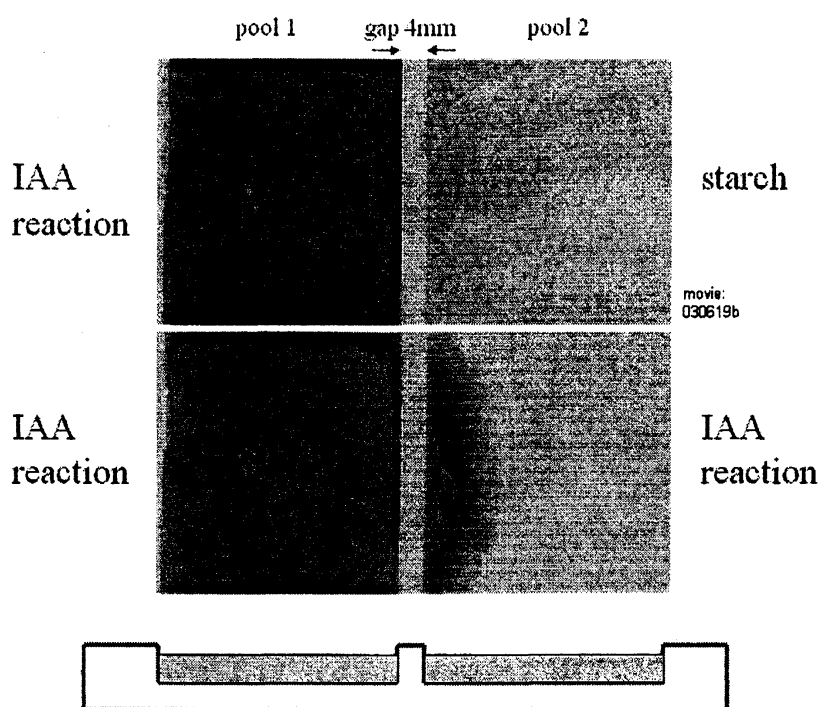
このとき、界面近傍では顕著な流体力学的流れが認められた。



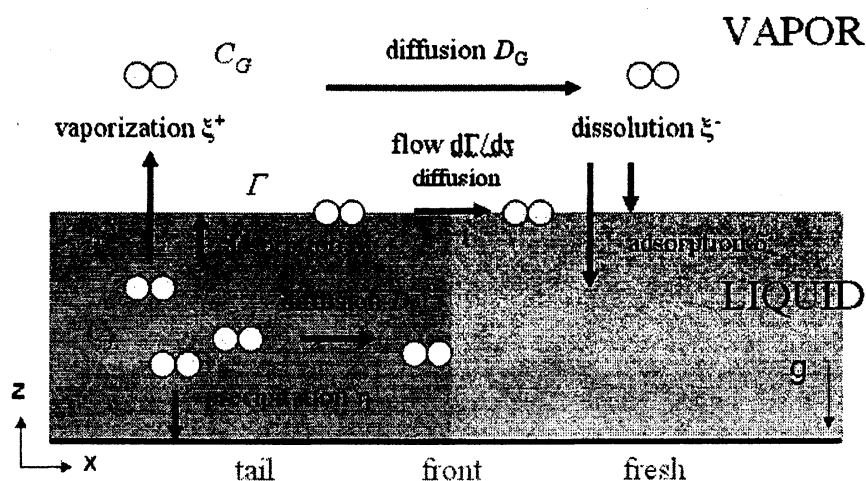
(図3) 2つの反応条件での反応界面伝搬の比較(左)。亜と酸過剰条件(I)ではフロント速度は一定であるのに対し、ヨウ素酸過剰条件(II)では速度が大きく、また時間とともに増加する。初期の加速度はヨウ素酸濃度とともに大きくなる(右)。

過去の研究から、IIの条件であってもIAARをチューブに閉じ込めるなどにより気液界面を無くした系では加速が見られず、条件Iと一致した速度で定常的に伝搬することがわかっている。したがって今回の現象を説明するには、流体力学的不安定の要因と物質輸送の機構を明らかにする必要がある。著者はIAARにより発生したヨウ素分子の大半は媒質に溶解せず気相へ移行し、気相中を拡散($10^{-1} \text{ cm}^2/\text{s}$)することで未反応領域の反応開始をトリガすること(図4)、また一部の分子が気液界面において吸着と脱着を繰り返すことで界面張力を大きく低下させ、これによってマランゴニ不安定が生じることを明らかにした。このとき、系のマランゴニ数と界面近傍の流速、および化学フロントの加速度とは良く対応した。

以上の実験的研究から、化学反応と流体力学的不安定を結びつける要因は反応物質であるヨウ素でこれが媒質に難溶であるとともに界面張力を大きく低下させることでマランゴニ不安定が生じることが分かった。また気相へ移行したヨウ素ガスは大きな拡散係数で急速に空間的に分布するため、気液界面において大域的な界面張力勾配を形成し、これが強い流れを引き起こして化学フロントを加速させていることが明らかになった。またこのとき同時に、大域的に拡がったヨウ素がIAARの活性因子として作用するため、これが反応を広い領域でトリガする効果も加速の複合的要因になっていると考えられる。系の輸送機構をまとめたものが図5である。



(図4) 最終物質であるヨウ素分子が液相から気相へ拡散し、気液界面に再吸着することによって反応が引き起こされることを示す実験。互いに接しない2つの反応容器を並べ、左の容器にIAARを入れて反応を開始した。右の容器には、でんぷん溶液(ヨウ素可視化剤)(上)とフレッシュなIAAR(下)を入れた。上段から分かるように、IAARにより発生したヨウ素はガスとなって右の相へ移行し、でんぷん溶液の液面に吸着した。これにより表面張力に揺らぎが生じ、マランゴニ対流が発生した。一方で下段の図からは、IAARにより発生したヨウ素ガスが同様に右の相へ輸送され、新たに反応フロントをトリガした。



(図5) 本研究から明らかになった、IAARの最終物質であるヨウ素分子の輸送機構。

本研究から明らかになった事実は、流体力学的流れを伴う反応拡散系において、その流れが系の挙動に対して本質的に寄与するのは、輸送係数の勾配などの物理化学的素因が大域的に形成される場合においてであり、そのためには系の最終物質の特性が大きな役割を果たす。一方で反応中間体がそうした要因となる場合にはその影響が時間的にも空間的にも限局されるため、流体不安定の本質的寄与は期待しにくい。ペローソフ・ジャボチンスキー反応など関連する反応拡散系においても同様に対流形成やフロント加速が見いだされているが、それらの系におけるグローバリティと流れの本質性は、本研究の成果と比較しつつ今後解明すべき問題である。

謝辞

本研究は主として Otto-von-Guericke Universität Magdeburg (Germany)にて行ったもので、Stefan C. Müller および Marcus Hausser との共同研究の成果である。European Space Agency および Deutschen Zentrum für Luft- und Raumfahrt に謝意を表す。

参考文献

[1] O. Inomoto, M. Hausser, S. C. Müller, 投稿準備中。