

Numerical Study on a Big wave in the Belousov-Zhabotinsky Reaction

櫻井建成、三池秀敏、横山悦郎

山口大学工学部電気電子工学科

Belousov-Zhabotinsky(BZ)反応は、酸化と還元を繰り返す化学反応系として知られている。最近、流体现象を伴い加速しながら伝搬する"Big Wave"が観測された[1]。Big Waveの発生メカニズムを明らかにするために、我々は、Oregonatorモデル[2][3]を基にした3変数反応拡散モデルを用いて数値解析を行ってきた。しかし、従来のモデルでは、加速しながら伝搬するというBig Waveの特徴を説明できなかった[4]。そこで、Big Waveによって生じる大きな流体现象が、等価的に見かけ上の拡散係数を時間と共に増加させると仮定した。その結果、加速しながら伝搬するというBig Waveの特徴の一つを再現出来た。更に、実際に伝搬波によって生じる流れの測定を行い、Big Waveの発生メカニズムを議論する。

1. はじめに

BZ反応におけるTarget PatternやSpiral Waveのように、非線形反応拡散系において形成される化学反応波の時空間パターンは、非平衡系においてパターンが自発的に形成される現象の良い例である。最近、BZ反応溶液中で、Big Waveと呼ばれる大きな流体现象を伴い、時間と共に加速しながら伝搬する酸化反応波（伝搬波）が報告された[1]。Big Waveの発生するBZ反応溶液において、化学反応波がトリガ可能でありExcitableな系に見える。しかし、実際には10分ぐらいの長い周期を持つOscillatoryな系である。実験では、銀線をBZ反応溶液に短時間浸すことによって、伝搬速度がほぼ一定である通常のトリガ波が発生する。一方、銀線を比較的長い間（数秒）浸すことによって、加速的に伝搬する波（Big Waveと呼ぶ）が発生する[1]。Big Waveには以下のような特徴がある[1][4]。

- (1) 伝搬波の酸化波面の領域が広い。
- (2) 加速しながら伝搬する（伝搬速度が初速に対して数倍になる。一方、通常のトリガ波は、ほぼ一定速度）。
- (3) 伝搬波の加速は、BZ反応溶液を調合してからトリガを行うまでの時間に依存している（トリガ時間を遅らせるほど加速の傾向が強くなる）。
- (4) 大きな流体现象が付随して起こっている（溶液表面で伝搬波の波頭に向かう流れの速さが通常のトリガ波の約30倍）。
- (5) 伝搬波の両端が、円形であるペトリ皿の形状に沿って角状になる。
- (6) 伝搬後、Spiral Waveが自然発生する（通常のトリガ波では発生しない）。

我々の目的は、Big Waveの発生メカニズム、特に、伝搬波が加速しながら伝搬する

ことを解明することである。そこで、一次元空間モデルにおいて Fe^{3+} の濃度の分布の時間変化を求め、伝搬速度を数値解析的に調べた。Big Waveのトリガにおいては、銀線を比較的長く浸していることから、銀線の周囲の比較的広い領域で Br^- の濃度の局所的な減少（強い濃度勾配）が発生していると考えられる。それが、Big Waveの発生に深く関与していると考え、 HBrO_2 と Fe^{3+} の濃度に Br^- の濃度を付け加えた3変数反応拡散モデルを用いた。

2. モデル

基本方程式を以下に示す。3変数 $u(x,t)$ 、 $v(x,t)$ 、 $w(x,t)$ は各々 HBrO_2 、 Fe^{3+} 、 Br^- の濃度に対応する。ここで、 x は空間座標、 t は時間である。また、空間座標は一次元 x 方向のみとして数値解析を単純化している。

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D_u \nabla^2 u + (qw - uw + u - u^2) / \varepsilon \quad (1)$$

$$\frac{\partial v}{\partial t} = D_v \nabla^2 v + fu - v \quad (2)$$

$$\frac{\partial w}{\partial t} = D_w \nabla^2 w + (-qw - uw + v) / \varepsilon' \quad (3)$$

ここで、 f 、 q 、 ε 、 ε' はBZ反応の速度定数により決定されるパラメータである。 $f < 1 + \sqrt{2}$ ならば、そのシステムはOscillatoryな系となり、 $f > 1 + \sqrt{2}$ ではExcitableな系である[2]。 D_u 、 D_v 、 D_w は、各々 u 、 v 、 w の拡散係数である。

表1 パラメータの範囲

f	0.3~2.35	D_u	0.08~0.5
q	0.00001~0.01	D_v	0.01~0.35
ε	0.0005~0.1	D_w	0.01~1.0
ε'	0.000002~0.0004		

表1に数値実験に用いた各パラメータの範囲を示す。実際のBig Waveの実験において、反応溶液の振動周期は10(min)ぐらいである。そこで、数値実験においても振動周期が10(min)ぐらいになるように f 、 q 、 ϵ 、 ϵ' の値を定めた。 D_u 、 D_v 、 D_w は HBrO_2 、 Fe^{3+} 、 Br^- の各物質のMolecular Weightsによってその比が決定される。また、拡散係数は、伝搬波の速度が実験での伝搬速度とほぼ等しくなるように決定した。 u 、 v 、 w の初期値は次のように定めた。BZ反応溶液を調合し反応が開始した時刻を数値実験における $t=0$ とした。そのときの $w(x,0)$ の値を w_0 とし(w_0 は任意の定数)、また $u(x,0)$ と $v(x,0)$ の値は、拡散項と時間微分を0とし、 $w(x,0)=w_0$ を代入することによって決定された。 x 座標両端での境界条件はノイマン条件を仮定した。我々のモデルにおける伝搬波のトリガとは、時間 $t=t_0$ で領域 $[0, x_{\text{trg}}]$ (x_{trg} はトリガの範囲を指定するパラメータである)において $w=w_{\text{trg}}$ とすることにした。ここで、 w_{trg} は $w_{\text{trg}}=10^{-3}$ とした。また、 t_0 は、実験において銀線を浸した時刻に相当する。

3. 結果

次に、拡散係数が一定の場合において数値実験を行った結果を示す。図1に、拡散係数(D_u 、 D_v 、 D_w)を一定にし、 $t_0=8(\text{min})$ でトリガを行ったときの u 、 v 、 w の濃度の時間変化の様子を示す。図1より、トリガを行った領域(x_{trg})から、 u 、 v 、 w の濃度が各々しばらく(120秒後頃まで)一定濃度形状をたもって伝搬しているのがわかる。実験では、伝搬波($[\text{Fe}^{3+}]$)の波頭の伝搬を観測する。そこで数値実験では、 $v([\text{Fe}^{3+}])$ の分布から伝搬速度を求める。波の伝搬の途中で v の濃度が急増している(160秒後)。これは、Bulk Oscillationが起こった状態を表している。このBulk Oscillationが発生する時間 T (振動反応系としての振動周期)は、 f 、 q 、 ϵ 、 ϵ' の値によって決定されている。図2に縦軸を時間、横軸を v の伝搬速度とし、拡散係数が $D_u=0.1$ 、 $D_v=0.06$ 、 $D_w=0.12$ で、トリガ時間をそれぞれ $t_0=3$ 、6、8(min)としたときの図を示す。また、拡散係数をそれぞれ5倍とした($D_u=0.5$ 、 $D_v=0.3$ 、 $D_w=0.6$)数値実験の結果も示す。伝搬速度が急増しているところ(↑印)は、Bulk Oscillationが発生した点で

ある。図2より、トリガ時間 t_0 を遅らせると僅かではあるが、伝搬速度が加速していることがわかる。しかし、この加速の振る舞いは、伝搬速度が数倍になるBig Waveの加速とは異なる。むしろ、伝搬速度がほぼ一定である通常のトリガ波の伝搬の様子に似ている。拡散係数一定の場合において、各パラメータを表1の範囲で変化させて数値実験を行ったが、Big Waveの加速と類似した結果は得られなかった。

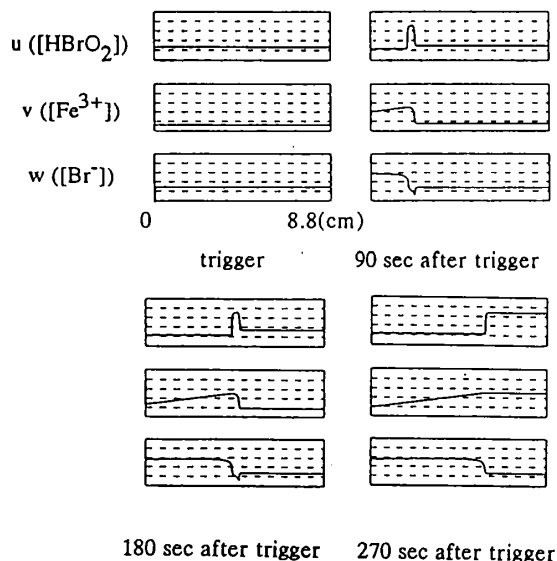


図1 拡散係数一定の場合における濃度分布の時間変化 ($t_0=8(\text{min})$)

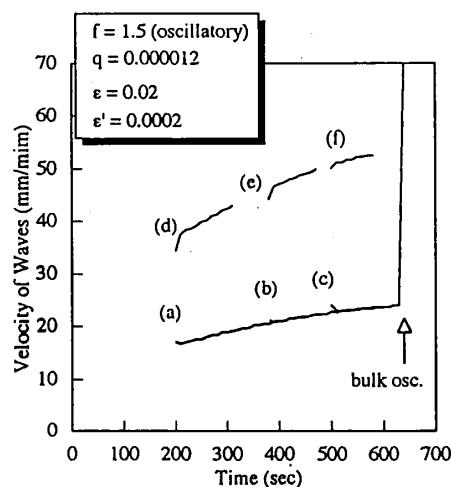


図2 拡散係数一定の場合における伝搬速度の時間変化
(a, d) $t_0=3(\text{min})$, (b, e) $t_0=6(\text{min})$, (c, f) $t_0=8(\text{min})$
(a, b, c) $D_u=0.1$, $D_v=0.06$, $D_w=0.12$
(d, e, f) $D_u=0.5$, $D_v=0.3$, $D_w=0.6$

ところで、一般に伝搬波の速度 N と波頭での曲率 κ （伝搬波の進行方向に凸となる場合を正とする）との関係は次式によって決定される[3].

$$N = C_0 - \kappa D \quad (4)$$

ここで、 C_0 は平面波の伝搬速度、 D は拡散係数である。式(4)より、負の曲率の増加と共に伝搬速度は増加する。我々の数値実験では一次元モデルを扱っており、この曲率の効果を考慮することが出来ない。また、実際に反応溶液中には伝搬波に伴う流れが発生しており、これが等価的に物質の拡散係数を変化させている可能性もある。しかし、流れの効果を直接反応拡散系に取り込むことは容易ではない。そこで、ここでは波頭の曲率の変化や流れの影響を直接取り込む代わりに等価的に拡散係数が変化すると仮定する。具体的には、拡散係数を $t=t_0$ から時間と共に次式のように変化させる。

$$D_s(t) = D_s^0 + \frac{t-t_0}{T-t_0} (D_s^T - D_s^0) \quad (5)$$

ここで、 D_s^0 、 D_s^T (s はそれぞれ u 、 v 、 w を表す)は、それぞれ、 $t=t_0$ と T のときの拡散係数の値である。

拡散係数を時間と共に増加させた場合の結果を示す。図3に図1と同様の条件下で $D_u^0=0.1$ 、 $D_v^0=0.06$ 、 $D_w^0=0.12$ 及び、 $D_u^T=1.0$ 、 $D_v^T=0.6$ 、 $D_w^T=1.2$ とした時の u 、 v 、 w の濃度の時間変化の様子を示す。図4に縦軸を時間、横軸を v の伝搬速度とする図を示す。また、トリガ波の発生以前 ($t < t_0$) では、 $D_s = D_s^0$ 一定とした。実験では、トリガ時間を遅らせることにより、Big Waveによって生じる流れの速度は大きくなることが報告されている[1]。このことを考慮し、トリガ時間を遅らせると、拡散係数の増加の割合も大きくなるように式(5)を与えた。図4より、伝搬波の伝搬速度が初期値のほぼ2倍になっている。また、トリガ時間を遅らせること ($t_0=3$ (図4(a))、

6 (図4(b))、8 (min) (図4(c))) により、加速の傾向も強くなっていることが分かる。こうした結果は、Big Waveの伝搬の特徴を再現している。

4. 考察

我々は、反応拡散方程式において強い流体現象の発生を伴うBig Waveの加速を再現するために、拡散係数を時間と共に増加させるモデルを提案した。ここで、拡散係数の増加は、波頭での酸化熱の発生による溶液の温度上昇によって引き起こされる等、実際の増

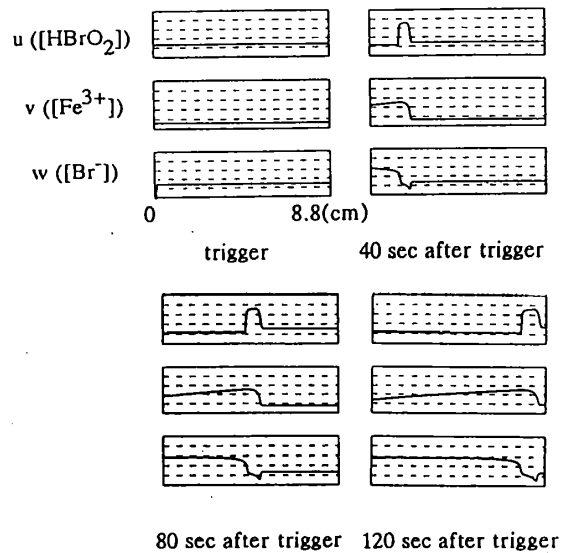


図3 拡散係数を時間と共に増大させた場合における濃度分布の時間変化 ($t_0=8$ (min))

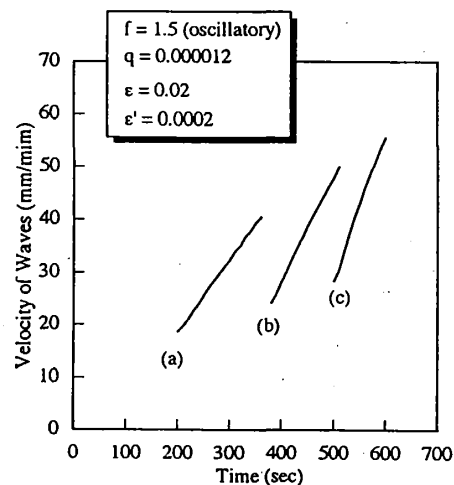


図4 拡散係数を時間と共に増大させた場合における伝搬速度の時間変化 (a, d) $t_0=3$ (min), (b, e) $t_0=6$ (min), (c, f) $t_0=8$ (min)

加を意味するものではない。それは、例えば波頭に向かう局所的な流れによって波頭の変形が起こり、その変形が、時間とともに増大することを一次元モデルにおいて拡散係数の増加として等価的に表現したものである。ところで、Big Waveに伴う流体現象の発生メカニズムは現時点では解明されていない。本研究で仮定した流れの発生に伴う拡散係数の等価的増大の効果を説明するには、Big Waveの波頭での流れの構造、及びこれに付随する波頭の変形に関する知見が必要である。流れの構造に関しては、Spiral Waveにおける振動的

流れが観測され、その鉛直方向の速度分布が得られている[5]。しかし、一個のCircular Waveを励起した場合、トリガ波の伝搬に伴う流れの構造は従来観測されていない。また、トリガ波における流れの発生原因については、 Fe^{3+} 状態の密度が Fe^{2+} 状態より大きいことで説明する提案[6]、波頭での物質濃度の不均一分布から生じる濃度勾配または急激な酸化反応に伴う発熱に起因して生じる温度勾配によって表面張力の不均一が引き起こすMarangoni不安定性で説明する提案[7]がある。特に、波頭での局所的な強い温度勾配によって高次のMarangoni不安定性が流れを引き起こし、Big Waveは、Hydrochemical Solitonであるという報告[7]は興味深い。高次のMarangoni不安定性においては、波頭での複雑な流れの構造が予想されるが実験的報告はない。従って、流れの構造を実際に観測する必要がある。

我々は、Big Waveの流れの構造を明らかにする第一歩として、トリガ波の波頭における流れの鉛直分布を観測した。計測システムは、倒立顕微鏡、テレビカメラ、レーザー光源等から構成される。測定はBZ反応溶液を含むペトリ皿の中央で行われ、対物レンズの焦点距離を調整することで各深さに対する測定を行った。図5に測定結果の一例を示す。溶液の表面では、伝搬波の伝搬方向と逆向きに流れが生じ、底付近では、伝搬方向と同方向に流れが生じている。図5に示した流れの速度分布において、最大速度は $200\mu\text{m/s}$ に達している。通常のトリガ波の伝搬速度が $120\mu\text{m/s}$ 程度であることを考慮すると、観測した伝搬波はBig Waveではなく、Big Waveとトリガ波の中間的な状態であると考えられる。こうした鉛直分布を持つ強い流れは伝搬波の波頭を容易に変形させると考えることが出来る。更に、実際のBig Waveでは、トリガ波に比べ、大きな流れが発生している[1]。これより、更に大きな伝搬波波頭の変形が起こっていることが予想される。特に、溶液表面付近では波頭は大きな負の曲率を持ち、結果として式(4)で表されるように、等価的に拡散係数を増大させることは妥当と考えられる。

また、図5の速度分布は、表面と底で非対称を示している。これは、Big Waveに伴う流れの発生メカニズムが、Epsteinら[6]が指摘するような Fe^{3+} と Fe^{2+} との密度差に起因するものではないことを示している。何故ならば、密度流の場合、表面と底で流れの速度差はほとんど生じないからである。更に、予備的な実験で自由表面をなくしたセルでは反応波に伴う流体現象はほとんど観測されない。

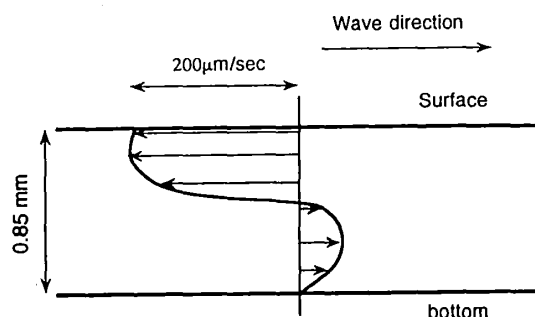


図5 トリガ波の波頭における流れの速度分布

従って、Big Waveが、表面張力に支配された現象であると予想される。

5. おわりに

本研究では、

- 1) Big Waveの加速的な伝搬特性は、数値実験において拡散係数を時間と共に増大させることにより定性的に理解できること、
- 2) 流れの速度分布（鉛直分布）の計測により、伝搬波波頭の鉛直方向の大きな変形、特に、表面付近での大きな負の曲率を伝搬波が持っていること、

が明らかになった。以上の結果は、次のようにも解釈できる。拡散係数の増加は、伝搬波波頭の負の曲率の増加を意味する。即ち、Big Waveに伴う流れの速度は、時間と共に増大している可能性がある。従って今後、Big Waveに付随する流れの速度の時間変化を正確に測定する必要がある。また、Big Waveの発生メカニズムとしてMarangoni効果による流体力学的不安定性を考慮したモデルを考え、数値実験を通して定量的な議論を行う必要がある。

References

- [1] H.Miike, H.Yamamoto, S.Kai and S.C.Müller, *Physical Review E*, 48 (1993)1627.
- [2] R.J.Field and R.M.Noyes, *J.Chem.Phys.*, 60 (1974) 1877.
- [3] J.P.Keener and J.J.Tyson, *Physica* 21D (1986)307.
- [4] T.Sakurai, H.Miike, E.Yokoyama and R.Kobayashi, 4th NIMC Forum, International Workshop on Dynamism and Regulation in Non-linear Chemical Systems, Tsukuba, JAPAN (1994).
- [5] H.Miike, S.C.Müller and B.Hess, *Physics Letters A*, 141 (1989)25.
- [6] J.A.Poijman and I.R.Epstein, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990)4966.
- [7] S.Kai and H.Miike, *Physica A*, 204 (1994)346.