

Turnbull's Blue生成光化学反応系のプレパターン形成

大阪市立大学 工学部 鈴木 宏之、森 雄造

1. はじめに

非平衡系における秩序形成は、広い範囲の分野で観測されている^{1, 2}。例えば、化学反応エネルギーによる空間秩序（パターン）形成が起こる多くの化学反応系の例が知られており、そこでは秩序形成過程が実験可能、制御可能なため非平衡系での秩序形成研究のモデルシステムの1つと考えられている³。そのような化学反応系の中には反応が光励起により誘起される場合があり、光によるパターン形成の制御性、多様性のため、特別の興味を持たれている⁴⁻⁷。我々は、光化学反応系の代表例の1つであるTurnbull's Blue (TB) 生成光化学反応系のパターン形成過程を研究した。

2. Turnbull's Blue生成光化学反応系のパターン形成

TB生成光化学反応では、 $K_3[Fe(CN)_6]/FeCl_3/(COOH)_2$ の混合水溶液に紫外光を照射すると、TB ($KFe^{II}[Fe^{III}(CN)_6]$)⁸が生成し、巨視的パターンが自発的に形成される。この反応系のパターン形成のメカニズムは、Avnir等^{9, 10}やHeidel等¹¹によって研究されている。彼らは、この反応は、 Fe^{3+} の光還元による Fe^{2+} 中間生成物生成と、その $K_3[Fe(CN)_6]$ との反応によるTB生成の2段階反応と考えた。Avnir等やHeidel等は、共にパターン形成はダブル拡散で説明できると考えた。Avnir等により提案されたモデルでは、拡散項に非線形性を持つ反応-拡散結合で説明したのに対して、Heidel等は、反応項に非線形性を持つ反応-拡散結合モデルを提案した。Heidel等は、実験条件を適当に制御することによって2次元格子状パターンが形成され、その格子点間距離は初期物質濃度を外部制御パラメータとする非平衡相転移を起こすと報告した。Heidel等は、彼らのモデルによりその非平衡相転移等を説明している。

両者の実験では、生成物(TB)の吸収波長帯内のある特定の波長の光吸収を測定し、その吸収強度を生成物の濃度と考える仮定をもとに、生成物であるTB一成分だけの時間-空間的濃度発展を測定し、メカニズムの解析が行なわれている。彼

らの実験では、反応に関与している中間生成物など生成物以外の成分の振舞いは測定されていない。我々は、Heidel等の発見した格子状パターンを再現し、次に述べる実験方法により中間生成物を含む4成分の時間空間発展を同時に測定し、そのモデルを検証した。その結果、生成物の濃度が空間的に一様な段階ですでに初期物質による濃度の不均一が生じていることを明らかにした。

3. 実験方法・結果

我々の測定法では、反応溶液平面を横切る一次元実空間上の各位置での光吸収スペクトルが同時かつ連続的に測定できる¹²。実際の測定では、長さ約3mmの一次元実空間の各位置での波長350nmから700nmまでの可視域の光吸収スペクトル ($K_3[Fe(CN)_6]$ 、 $FeCl_3$ 、TBは

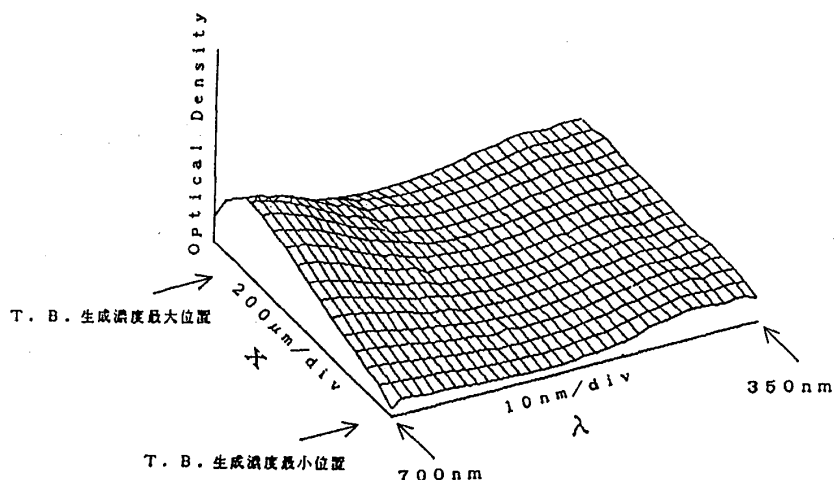


図1 Turnbull's Blueによるパターンが顕著に現れた時刻での測定結果(波長-空間分布)

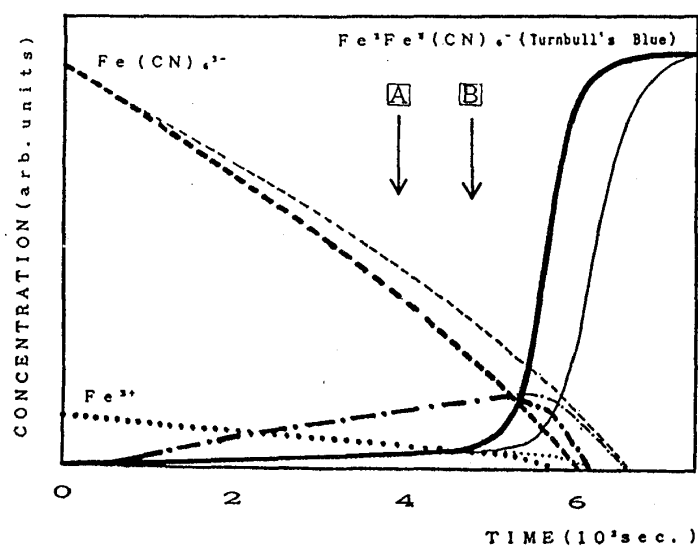


図2 4物質の濃度の時間-空間依存性

それぞれ417nm、350nm、700nmに吸収ピークを持つ)を、紫外光照射開始時からパターンが生成し消滅するまでの間、約2秒ごとに繰り返し測定した。以下に報告するのは、初期物質 $K_3[Fe(CN)_6]$ 、 $FeCl_3$ 、 $(COOH)_2$ の濃度がそれぞれ0.02M、0.004M、0.06Mで、溶液層の厚さは1mmの場合の結果である。図1はTBによるパターンが顕著に現れた時刻での測定結果である。図1において、波長700nm付近の空間方向の不均一がTBによるパターンを表わ

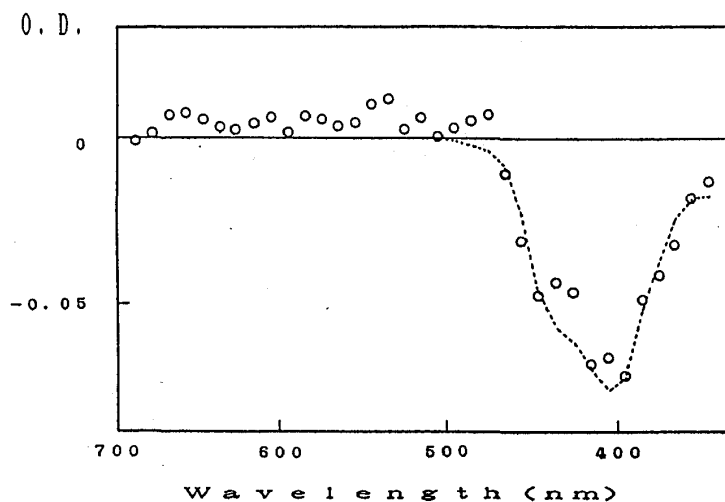


図3 反応開始後約4分後の異なる2つの位置の吸収スペクトルの差

4成分濃度の時間-空間依存性を求めた(図2)。ここで未同定物質のスペクトルは、全時間-空間での多くのスペクトルが最も良く再現できるよう求めた。図2中の太線と細線は、それぞれパターン生成時にTB濃度が最大、最小となる位置での変化を表わしている。図3は、図2中の矢印Aの時刻 t_1 での2位置間の吸収スペクトルの差を示す。一方、図4は反応開始後約7分後の初期物質である $K_3[Fe(CN)_6]$ 濃度の空間分布と、その約2分後のTBの濃度の空間分布を比較した図である。

4. パターン形成の時間-空間発展

図2で示した4成分の時間-空間依存性から、このパターン形成の時間-空間発展を考える。時刻600秒前後に見られる実線の太線と細線の大きな差がTBによるパターンを示し、矢印Bで示した時刻 $t_p = 470$ 秒がそのパターン形成開始時刻で

している。ある時刻における各場所での光吸収スペクトルは初期物質、生成物など測定波長領域に吸収を持つ各物質による吸収スペクトルの和である。それらの和スペクトルが、 $FeCl_3$ 、 $K_3[Fe(CN)_6]$ 、TB及び未同定物質の4物質によるものと仮定し、各成分のスペクトルに分離した。このような作業を反応の全過程にわたる結果に対して行ない、

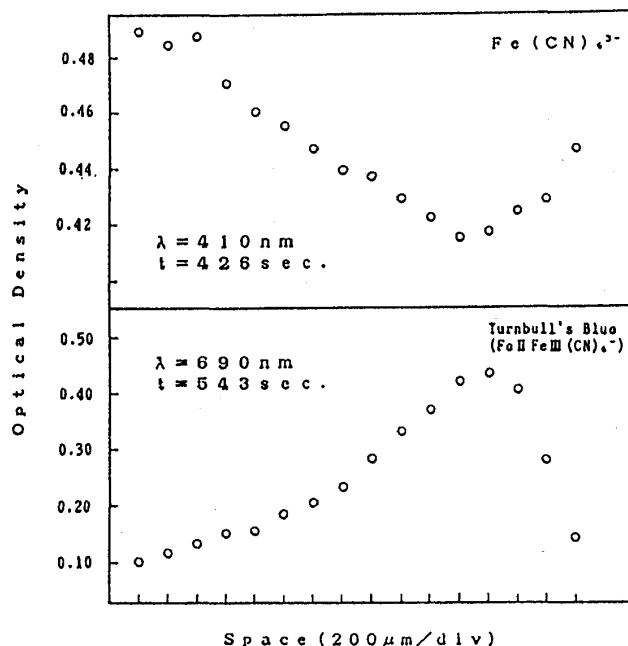


図4 反応開始後約7分後の $Fe(CN)_6^{3-}$ の濃度の空間分布(上)とその約2分後のTBの濃度の空間分布(下)

ある。一点鎖線が示す未同定物質の濃度の時間変化は、いったん増加した後減少していることから、中間生成物によるものと考えられる。実際、Heidel等のモデルが予測するように、その濃度にはパターンは現れていない。又、そのモデル中の系の不安定化臨界中間生成物濃度は、TBによるパターンが発生する時刻 t_c の中間生成物濃度より得ることができる。一方、図2によれば生成物(TB)のパターンが生じる時刻より以前に、鎖線で示した初期物質である $K_3[Fe(CN)_6]$ の濃度の空間分布に不均一が生じている。図3, 4の結果は、その不均一が初期物質によるものであること、初期物質と生成物のパターンが同じ形状を持つことを示している。このことは、TBによる顕著なパターンが発生する前に、初期物質によるパターンが発生していることを示すものであり、我々の実験により初めて明かとなったものである。このことは、単純に考えれば、生成物による顕著なパターンが発生するメカニズムの本質は、時間的に先行している、初期物質によるパターン発生メカニズムに依存するものと考えられる。初期物質によるパターンは、中間生成物には引き継がれていないことが図2より判る。このことは、中間生成物の拡散係数が初期物質のそれより大きいので自然な様に見える¹⁰。しかし、そのパターンが生成物に再現される機構は不明であり、更に検討を要する。我々の実験では反応が始まる前に溶液層が完全に密封状態で、溶媒の蒸発はない。従って、この初期物質によるプレパターンとも言うべきパターンが溶媒の蒸発冷却によって生じるもの⁶ではないことを示している。

5. まとめ

以上をまとめると、我々はTB生成光化学反応系のパターン形成の時間-空間発展を独自に開発した1次元実空間上の各位置での光吸収スペクトルが同時かつ連続的に測定できる画像計測装置を用いて調べた。その結果、初期物質である $K_3[Fe(CN)_6]$ 、 $FeCl_3$ 、生成物である $KFe^{II}[Fe^{III}(CN)_6]$ (TB)に加えて、中間生成物と思われる未同定物質の合わせて4物質の時間-空間発展が検出できた。また、生成物(TB)の空間分布による顕著なパターン形成の前に、初期物質($K_3[Fe(CN)_6]$)による同様のパターンが発生することが明らかとなった。このことは、これまでのモデルを吟味する必要のあることを示している。

参考文献

- 1) G.Nicolis and I.Prigogine, Self-organization in non-equilibrium systems(Wiley, New York, 1977).
- 2) H.Haken, Synergetics(Springer, Berlin, 1983).
- 3) 太田隆夫：界面の不安定性とパターン形成（物理学最前線10）共立出版，（1985）.
- 4) P.Möckel, Naturwissenschaften 64(1977)224.
- 5) M.Kagan, A.Levi and D.Avnir, Naturwissenschaften 69(1982)548
- 6) M.Gimenez and J-C.Micheau, Naturwissenschaften 70(1983)90
- 7) D.Avnir and M.Kagan, Naturwissenschaften 70(1983)144
- 8) E.Fluck, W.Kerler and W.Neuwirth, Angewandte Chemie International Edition 2(1963)277.
- 9) D.Avnir, M.L.Kagan and W.Ross, Chemical Physics Letters 135(1987) 177.
- 10) M.L.Kagan and D.Avnir, in Proceedings of the NATO Conference on Physico-chemical Hydrodynamics: Interfacial Phenomena, ed. M.G. Velarde and B.Nicolis, NATO Advanced Study Institutes Series B, Vol.174(Plenum, New York, 1987).
- 11) B.Heidel, C.M.Knobler, R.Hilfer and R.Bruinsma Physical Review Letters 60(1988)2492.
- 12) M.Nakamura, Y.Sakachi, Y.Mori and H.Ohkura, Journal of Crystal Growth 103(1990)8.