

マランゴニ効果を伴う化学波の加速伝搬とその物理化学的機構

猪本 修・甲斐昌一（九州大学 工学部）

安部浩司（物質研 高分子物理部）

雨宮 隆・山口智彦（物質研 化学システム部）

はじめに

ペローゾフ・ジャボチンスキー（BZ）反応は、時空間構造を自律的に形成する非平衡散逸系の典型例である。この化学反応では、系の強い非線形性によって反応中間体濃度が自励振動し（図1）、この振動位相は金属触媒の発色による色の変化として可視化される。一方、この反応溶液をシャーレ等に薄く展開した2次元系では、同心円状やらせん状のパターン（化学波、図2）が出現する。この化学波は、化学反応の非線形特性と物質拡散の効果を結合させた反応拡散方程式によって定量的に理解することができる。その特徴は反応の活性因子と抑制因子との競合にあり、その結果として自励振動が生まれる。

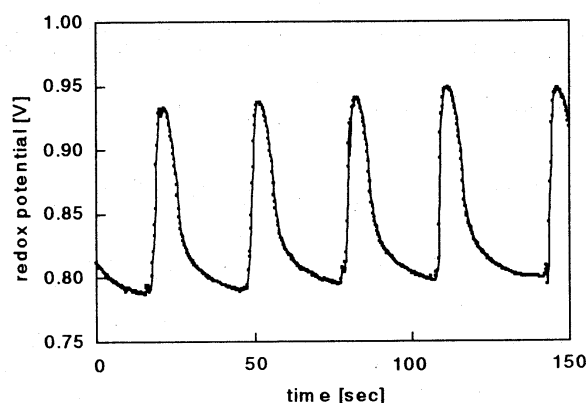


図1 一様系の自励振動

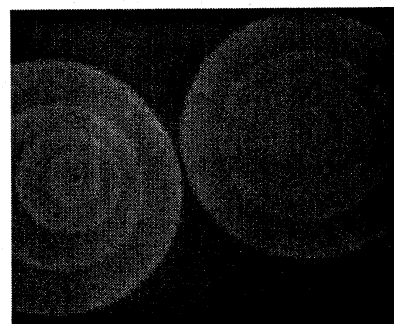


図2 化学波パターン

BZ反応系に現れる種々の協力現象は、規則正しい時間リズムや化学波周期パターン、間欠振動、時空カオス等々、多岐にわたっている。類似な反応系における最近のチューリングパターンの発見は、構造間の競合や欠陥ダイナミクスなどの結合振動子系での新しい研究動向を切り開いたものとして注目されている。これらの非線形性は、レーザー発振や界面吸着パターンといった物理的・化学的現象をはじめ、生体系や地質、気象など自然に広く見られ

る普遍性の高い現象である。BZ反応系はこれらに対する一種のモデルと捉えることができ、その非線形性と不安定機構の理解は、関連する多くの現象に適用が可能で、かつ使いようでは工学的制御などへの発展も期待できる。

化学反応と流体力学効果のカップリング

BZ反応は、時間的なリズムと空間的な局所性をもった発熱性の化学反応である。このため、結果として生じる熱や中間生成物質の濃度は、時空間的に不均一に保持される。化学反応の非線形性に基づくこの不均一性は、流体力学的な不安定を引き起こすことができ、対流が発生する。密度差を流体力学的不安定の要因とするベナール効果は、その一例である。

一方で、空間パターンの発生は、溶液界面での表面張力を巨視的スケールで不均一にさせる。この張力の空間勾配は流体力学的な不安定を引き起こし、移流や定在的な対流を発生させる(マランゴニ不安定性)。この対流効果は、薄い膜状反応層においてはベナール効果よりも重要となる。しかも対流構造が大域的であるため、化学反応と強く結合して化学波パターンに大きな影響を及ぼす。その結果、化学反応と流体现象が非線形に結合し、質的に全く異なる化学波が発生する。その顕著な例が、以下に説明する流体化学ソリトン(bigwave)である(図3)。

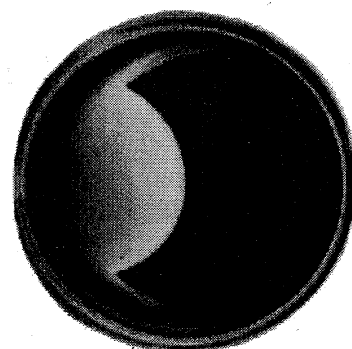


図3. bigwave の伝搬

bigwave は、通常の化学波(以下 trigger wave とよぶ)に対して特異な性質をもつ。著者らによって明らかにされたこのbigwaveの基本的な性質は、次のようなものである。

- (1) trigger wave に比べて大きな速度(5~10倍)で伝搬する。
- (2) 伝搬の過程で、加速と緩和という過渡現象的な特性を示す。
- (3) 化学波界面近傍でソリトンのような表面変形(振幅 $\sim 5\mu\text{m}$)が存在する。
- (4) 伝搬速度が(3)の表面変形の大きさと関連する。
- (5) 同時に、アスペクト比の大きい一対の対流ロールセルが存在する。

これらの物理的・化学的性質は、上述したような単純な反応拡散機構のみでは理解することができない。また (3) ~ (5) は、マランゴニ不安定性による流体力学的効果が、化学波に強く結合していることを示唆している。すなわち、化学反応と流体力学に相互に影響を及ぼしあうフィードバック機構が存在し、両者が非線形に結合することによって複雑な機構になっている。

著者らは、以上のような特徴をもつ bigwave の形成・伝搬の物理機構について、実験とモデル計算実験の両面から解明を試みた。以下にその成果を述べる。

(1) 表面変形の形成と時間発展、伝搬速度との関係の解明

bigwave に伴う溶液表面の変形と時間発展をマッハ・ツェンダー干渉計で計測した。表面の変形は化学波界面近傍に局在し、伝搬速度とともに振幅が増大した。

(2) バルクの対流ロール構造による表面変形の形成の解明

化学波パターンにおける触媒の濃度分布を計測し、対流ロール構造が化学波界面近傍で存在することを発見した (図4)。ロールサイズは伝搬速度の増大とともに大きくなる。この対流ロール構造はソリトンどうしの相互作用にも影響し、ソリトンは互いに干渉して消滅する。

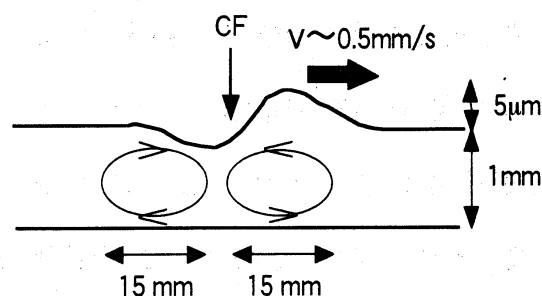


図4 表面変形と対流ロール構造

(3) 溶質性・発熱性マランゴニ効果と bigwave の形成要因

bigwave の研究においては、反応の触媒としてフェリインを用いている。この触媒に含まれる金属錯体は、酸化還元振動に伴って溶液の表面活性を変えることが、Yoshikawa ら

化学波	溶質性マランゴニ数	発熱性マランゴニ数
bigwave	~24,000	600~700
trigger wave		400

表1. マランゴニ不安定性の比較

の研究 (1993) によりわかっている。この溶質濃度の変化に伴うマランゴニ不安定性を、発熱に伴うマランゴニ不安定性と対比した (表1)。bigwave、trigger wave とともに、濃度変化の効果が温度変化のそれに比べてかなり大きいことがわかる。一方で、bigwave の形成

要因はフェリインの濃度変化では説明できないこともわかる。というのは、trigger wave でも溶質性マランゴニ数が大きいにもかかわらず、big wave のような独特の化学波の性質を生みださないからである。また、温度変化によるマランゴニ効果に着目すると、big wave の場合にはtrigger wave に比べて50～70%ほど大きい、それでもフェリインによるマランゴニ数には及ばない。このことから、マランゴニ効果によるbig wave の発生は、フェリインの濃度や温度変化では説明できないこということができる。

(4) ウィルヘルミー法による表面張力の時空間分布の計測、およびbig wave の制御因子の発見

BZ 反応溶液を構成する化学物質の各々に対して、それらの表面活性を計測した。その結果、硫酸、臭素酸、およびマロン酸は通常の濃度においてほとんど表面張力を低下させないことが

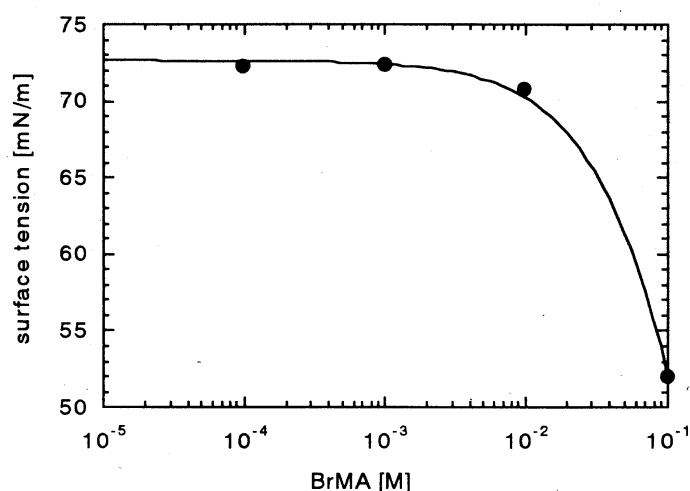


図5. 臭化マロン酸の表面活性

解った。その一方で、臭化マロン酸は比較的低い濃度領域であっても、その変化に対して張力を大きく変えることが明らかになった (図5)。この臭化マロン酸は、マロン酸とともに振動反応に対して重要な物質であり、反応の抑制因子 (臭化物イオン) の前駆体であると同時に発熱をつかさどる物質でもある。したがって、この物質の振動的な濃度変化は、表面張力と温度の双方に影響をおよぼす。

一方で、反応溶液の仕込みの段階において、臭化マロン酸の初期濃度をパラメータとし、形成される化学波を観察した。この結果を図6に示す。この結果から明らかなように、臭化マロン酸濃度 (したがって表面張力) を変えていくと、化学波がtrigger wave からbig wave へ分岐する。これまでbig wave の発生制御要因が決定されていなかったが、この結果からbig wave の諸特性を制御する要因が明確となった。この発見の重要な点は、表面張力がマランゴニ効果のみならず、その加速伝搬という過渡現象にも関わっていることである。加え

て、big wave が trigger wave と同じ枠組みの中で統一的に理解できることを示しており、従来の反応拡散理論を拡張することで普遍的に理解できる現象であることが明らかになった。

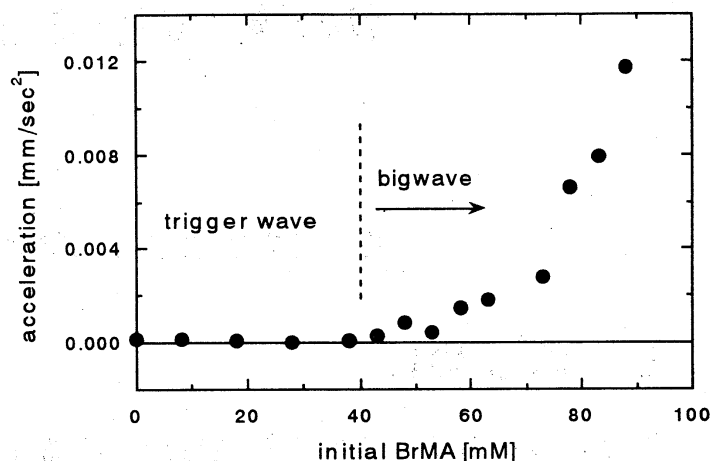


図 6. big wave の加速度

(5) 数理モデルに基づく加速伝搬の数値実験

big wave の伝搬の際、化学波界面が変形するが、この変形は伝搬の加速度と密接な関係をもつことが実験からわかっている。著者は最も簡単なモデルとして状態方程式とナビエ・ストークス方程式とのカップリングにより構成される非線形方程式を取りあげた。このモデルでは、過冷却密度波の界面が制御因子に応じて運動する。その数値実験により、この系はコントロールパラメータによって定常伝搬から加速伝搬へ分岐することが明らかになった。また、この加速性が密度界面近傍の波面の変形と関わっていることもわかった。これらの実験事実 big wave にも適用できるものと考えられ、現在その物理的な類似性を検討しているところである。また、臭化マロン酸の効果を取り入れた現実に近い新しい反応モデル (G-F モデル, 1991 年) と、移流および表面張力による圧力の時空間変動を伴うナビエ・ストークス方程式をカップルさせた数理モデルも考案し、現在数値実験を行っている。これらにより big wave における加速性の数理的なメカニズムが説明できるものと期待している。