

(30) 化学反応セルの弱結合によるオーダーパラメータ  
のしみだしと引込みの機構

東北大・通研 中 島 康 治  
沢 田 康 次

振動化学反応系のマクロな状態は2成分による limit cycle  $\Psi = \rho e^{i\theta}$  により記述することができ、 $\Psi$ をオーダーパラメータと見ることができる。攪拌された1個のセル内では $\Psi$ は確定している。2個のセルを弱結合させた状態を $\Psi$ で記述することを考える。オーダーパラメータの弱結合の問題の典型的な例は超伝導におけるジョセフソン効果である。超伝導又は超流動におけるジョセフソン効果においてはオーダーパラメータは弱結合部においても連続であり、位相差はvortexの通過によって説明される。しかし化学反応系においてはvortexの存在は考えられない。超伝導の弱結合においてオーダーパラメータが弱結合部で不連続な場合も考えられており、位相差は phase slip により説明される。化学反応系における位相差もこの phase slip ということによって説明されると思われる。実際化学反応系において結合部分にはセル1と2の位相の成分が混在していると考えられるから、それを平均すると2つのセルの振動が1:1に coupling している状態を除いて phase slip していることがわかる。結合部分に混在していたセル1の位相の成分がセル2内に混入するとそれは攪拌のためにセル2内を乱流状態で動き回り、やがてセル2の位相へと引込まれていくと思われる。これらの状態を実験的に調べるため Belousov-Zhabotinsky 反応の弱結合について結合部付近の電位測定を行なった。

初めに1方のセルは phase lock 状態にしておき他方の振動がどのように浸透するかを見た。測定電極を1方のセルの内部から結合用の窓を通過させ、他方のセルの内部へと連続的に移動させることにより、各部の振動波形を記録した。また数本の測定電極を用いて異なる位置での同時測定も行なった。平均波高値の場所依存性は窓部の位置を0として図1のようであった。測定された波形は約3種に分けることができ、第1はセル1のオリジナル波形にわずかに雑音が入ったもの、第2は鋭い波形がある時間連続するもの、第3は単独又は2,3の鋭い波形のものであり、第1のものは窓部近傍で見られ、第2のものはセル2内で窓部に近い部分にあり、第3は窓から遠いセル2内に見られる。

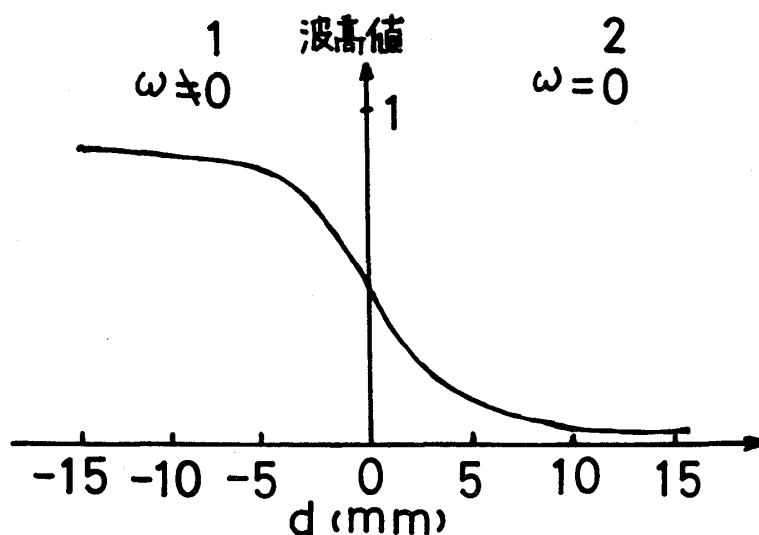


図 1

これらの波形は場所依存性の他に結合の強さ（窓の面積）にも依存する。同一時刻に測定した波形を重ね合わせるにより、セル 2 内の波形はセル 1 のオリジナルな波形のかげらが浸入し測定電極に触れて観測されたものと見れる。窓からセル 1 側の振動している溶液がセル 2 内へ浸入し、攪拌などによる乱流の影響で初めの体積がバラバラになってセル 2 内部へ分散して行くというモデルを考えるとセル 2 内の測定波形の巾は窓からの距離  $x$  に対して  $\sim e^{-\alpha x}$  という形で狭まると思われる。2, 3 の測定においてはその傾向が見られる。

結合が非常に大となると phase lock 状態にあったセル 2 もセル 1 に引込まれて振動するようになる。この場合のセル 2 内の波形は初めに小さなトリガー波が観測され、それに続いて通常の振動波形が観測される。窓部においてはそれが同じ大きさの 2 つのピークとなり、セル 1 内では通常の大きさのオリジナルな波形の後にセル 2 側の振動の影響として小さな波形が続くことになる。この 2 つのピークの間隔はセル 1 内で最も広く窓に近づくにつれて狭まり、さらにセル 2 内に行くにつれ狭まって行くことが観測された。このことから引込みは窓部で起きるのではなくセル 2 内部で起きると考えられる。セル 2 内部での引込み波の伝搬はセル 1 からのトリガー波の伝搬に比べて 2 倍以上の速さを持つことも観測された。セル 2 内の同一地点でトリガー波と引込み波の時間間隔を測定するとバラツキがあることから phase lock 状態においても phase はある範囲内でゆらい

(30) 化学反応セルの弱結合によるオーダー  
パラメータのしみだしと引込みの機構

でいると思われる。引込みの簡単なモデルとして、セル1からのトリガー波は攪拌等による乱流によってランダムに分散すると考え位相が

$$\dot{\theta} = \omega - \sigma \cos \theta + \sum_j R \delta(t - t_j) \quad , \quad \omega/\sigma < 1$$

と表わせるとし、 $\theta = \theta_0 + \varphi$  として

$$\dot{\varphi} = \omega - \cos \theta_0 + \varphi \sin \theta_0 + \frac{1}{2} \varphi^2 \cos \theta_0 - \frac{1}{6} \varphi^3 \sin \theta_0 + \sum_j R \delta(t - t_j)$$

$$\sin \theta_0 < 0, \quad \cos \theta_0 > 0$$

となり、ポテンシャルの谷にある $\varphi$ がランダム力によりたたき出されると考えることもできると思われる。