

化学反応により引き起こされる流体現象

京都大学理学研究科

北畑 裕之* (Hiroyuki Kitahata)

Graduate School of Science, Kyoto University

1. はじめに

非線形科学において、反応拡散系は、時空間パターンを自発的に生成する系として有名であり、数学・物理・化学などさまざまな分野で広く研究されている。もともと、反応拡散系は、化学反応をモデル化することにより、考案された系である。そこで、まず、化学反応からどのようにして、反応拡散系と結びつくのかを考えてみよう。

化学反応の素過程は、熱力学的極限を考える（＝十分に大きな系を考える）ことによって、濃度を変数として考えることができる。その結果が、質量作用の法則である。一般的に、3分子以上が同時に衝突して反応する確率は極めて小さいので、1次関数、あるいは、2次関数といった単純な関数となる。反応に関与する化学種の濃度の組を変数 $\vec{u}(t)$ とすると、系の時間発展は次の式で書き表せる。

$$\frac{\partial}{\partial t} \vec{u} = \vec{f}(\vec{u}). \quad (1)$$

(1)の式では、系全体で濃度が一様であることが暗黙のうちに仮定されている。実験室での化学反応と対応させるならば、系が攪拌されている状態にあたる。しかし、実際の系では、空間的に均一な系はほとんど存在しない。そこで、空間的な濃度分布がある系に拡張することを考える。濃度の組の変数を時間と空間によるとして、その時間発展を局所的な反応($\vec{f}(\vec{u})$)と、近傍との線形拡散($D\nabla^2 \vec{u}$)との和であるとする。

* e-mail: kitahata@chem.scphys.kyoto-u.ac.jp

図のキャプション中に書かれた動画ファイルは、京都大学数理解析研究所のホームページ又は、<http://www.chem.scphys.kyoto-u.ac.jp/nonnonWWW/kitahata/suukun/>からダウンロードできる。

$$\frac{\partial}{\partial t} \bar{u} = \bar{f}(\bar{u}) + D \nabla^2 \bar{u}. \quad (2)$$

ここで、 D は、拡散テンソルであり、一般的には対角成分のみを持つ。

(2)は反応拡散方程式と呼ばれる。通常の拡散方程式（反応項がないもの）では、濃度の空間パターンは時間とともに減衰し、空間的に一様な解に落ち着く。しかし、反応項を導入することにより、時空間パターンが自発的に生成しうる^{1~5}。

反応拡散系は、一般に数多くの化学種の濃度を変数とするために、多変数の連立微分方程式となる。化学反応の速度過程には、速いものと遅いものがあるために、速い速度過程の反応は、断熱的に消去して遅い速度過程のパラメータとして繰り込むことが可能である。このようにして、本質を捉えたまま変数を減らす（縮約）することができる³。

反応拡散系のモデル実験系としては、Belousov-Zhabotinsky (BZ) 反応が有名である。攪拌しつづけている状態では、触媒の酸化状態と還元状態を交互に繰り返すリズムがみられる。それぞれの状態に対応して、触媒の色が変化するために、容易に状態を観察することができる。また、シャーレ等の容器に展開し静置すると、図1のように同心円状に広がっていくパターン(ダーツの的のように見えるのでターゲットパターンと呼ばれる)や、らせんが回転するパターン(スパイラルパターン)が形成される^{6~8}。

この BZ 反応のモデル方程式として、さまざまなモデルが考案されたが、現在良く使われているものは、Field らによって考案された 3 変数 Oregonator である⁹。これは、各々の素反応から断熱消去を繰り返すことによって、本質的なところを失うことなく、縮訳されたものである。さらに、Tyson らによって 3 変数から 2 変数に縮約された¹⁰。彼らのモデルでは、2

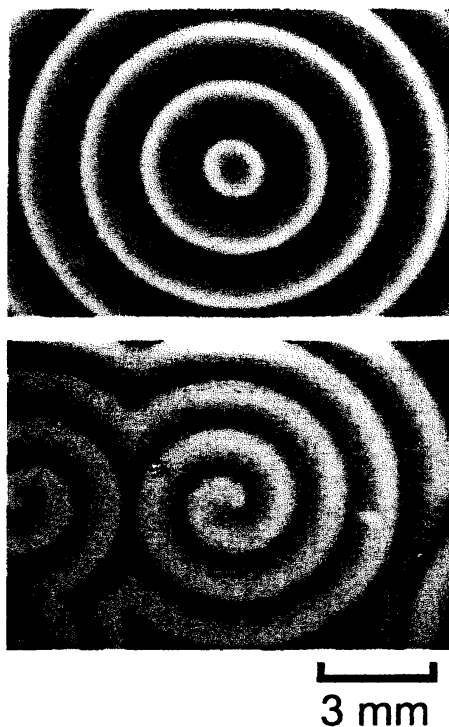


図 1: BZ 反応における時空間パターン。ターゲットパターンやスパイラルパターンが見られる。
(target.mpg, spiral.mpg)

種類の科学種(HBrO_2 と Fe(phen)_3^{3+})の濃度を変数として, 次のような連立微分方程式が導かれる.

$$\frac{\partial}{\partial t}u = \frac{1}{\varepsilon} \left\{ u(1-u) - fv \frac{u-v}{u+v} \right\} + D_u \nabla^2 u, \quad (3)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}v = u - v + D_v \nabla^2 v. \quad (4)$$

反応拡散系の理論は広く研究されており, さまざまな時空間パターンが生成することが知られている. また, 現実空間での実験においても理論とよく一致する結果が多く得られている. しかし, 反応拡散系は, ローカルに固定された場での反応と, 近傍との拡散の結合ですべてを表現しているために, 反応拡散系の枠組みでは表しきれない現象がある. それは, 反応場自体の流れである. つまり, 反応拡散系では, 反応場が静止していることを仮定しているが, 実際には, 溶液中で反応が進行することが多く, その場合には, 反応溶液は移動しうる. つまり, 反応場自体が移動する可能性があるのである. この効果を方程式中に反映させるために, 対流項(移流項)を導入することができる. つまり, 反応場の速度に対応する速度場 $\vec{v}$ を導入することにより, 方程式は, 一般的に次のような形に書ける.

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \right) \vec{u} = \vec{f}(\vec{u}) + D \nabla^2 \vec{u}. \quad (5)$$

では, 実際にこの対流項が効いてくる具体的な系はあるのだろうか? 反応拡散系の実験例として有名である BZ 反応を用いて, 化学反応とカップリングした対流現象が報告されている^{11,12}. さらに, われわれは, 対流によって BZ 反応溶液の液滴が自発的に運動することを見出した¹³. 今回は, 具体例として, BZ 反応によって発生する対流, さらに BZ 反応とカップルして自発的に運動する系について紹介する.

2. BZ 反応により引き起こされる対流

これまでにわれわれのグループによって, BZ 反応の化学振動に同期して, 界面張力が変化することが報告されている¹⁴. 今回は, この界面張力の変化によって, 引き起こされる対流を観察した. 2枚のガラス板の間に約 1 mm のスペースを作り, そこに BZ 反応溶液とオレイン酸を注ぎ込んで, 2相の界面を作った. BZ 反応溶液は興奮性の領域にしてある. 詳しい初期濃度は文献 13 を参照のこと. 流れの可視化のために, 両相に, ポリスチレン製の

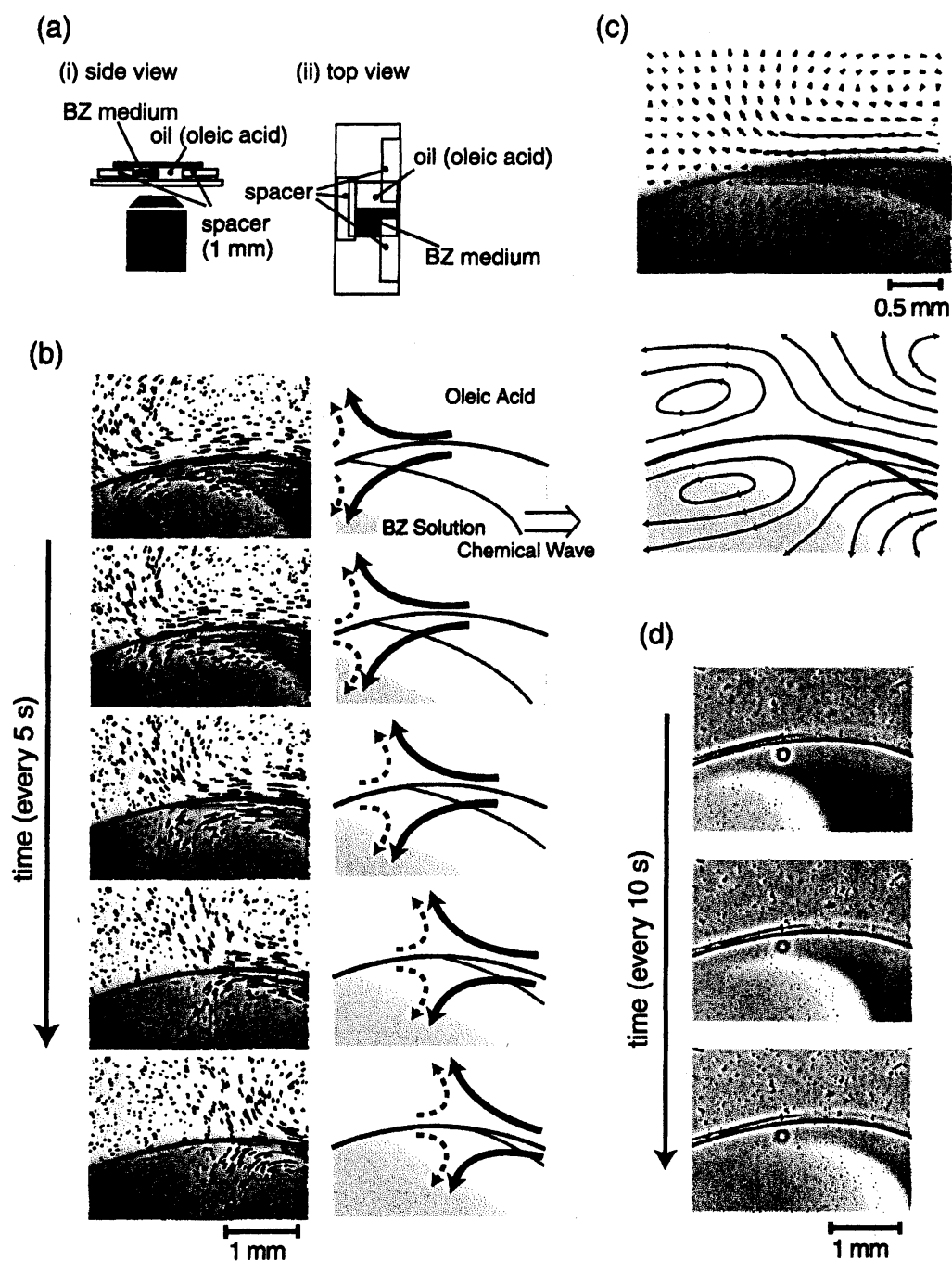


図 2: BZ 反応によって発生する対流現象の実験¹³. (a)装置図. (b)実験結果の積算図. 上がオレイン酸(油), 下が BZ 反応溶液. 化学波が左から右へと伝播している. 化学波のウェーブフロントに向かって, 対流が生成するところを示す. (conv.mpg) (c)流体解析ソフトを用いて計算した流線. (d)オレイン酸にヨウ素を混ぜたときの実験結果図. ヨウ素が BZ 反応を阻害し, 化学波が界面に到達しないので対流は発生しない. (iconv.mpg)

直径 $10\ \mu\text{m}$ のビーズを分散させて、下から顕微鏡で観察した。(図 2(a))

観察の結果, BZ 反応の波が伝播すると共に, ウェーブフロントが 2 相の界面と接触する点へ向かう対流が観察された. $5\ \text{s}$ ごとに $1\ \text{s}$ 間の画像を積算して流線を描いたのが図 2(b)である. また, 流速場の解析ソフトを用いて, 流線を描いても同様に対流の様子がはっきりと観察される.(図 2(c))この対流が界面張力によるものかどうかを検証するため, オレイン酸にヨウ素(I_2)を溶かしたものを用い, 他の条件は全く同じにして実験を行った. ヨウ素は BZ 反応においては, inhibitor として働く. ヨウ素が界面から BZ 反応相へ少しだけ, 拡散し, 界面近くでは BZ 反応の進行波が伝播しない. このときには, 全く対流が観察されなかった.(図 2(d))

では, この現象はどのような式で記述されうるのだろうか? まず, 速度場 $\vec{v}$ を導入し, (5)式の反応拡散+対流の方程式を用いればよい. 反応項に関しては, (4)式を参考にして, 2 変数 Oregonator を用いることにする.

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}\right)u = \frac{1}{\varepsilon} \left\{ u(1-u) - f v \frac{u-v}{u+v} \right\} + D_u \nabla^2 u, \quad (6)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla}\right)v = u - v + D_v \nabla^2 v. \quad (7)$$

速度場に関しては, 流体力学での Navier-Stokes 方程式を用いることにする. ただし, ここで, 界面張力を式中に取り込まなければならない. 平衡状態を考えるとときには, 界面張力は境界条件の形で取り込むことが一般的であるが,

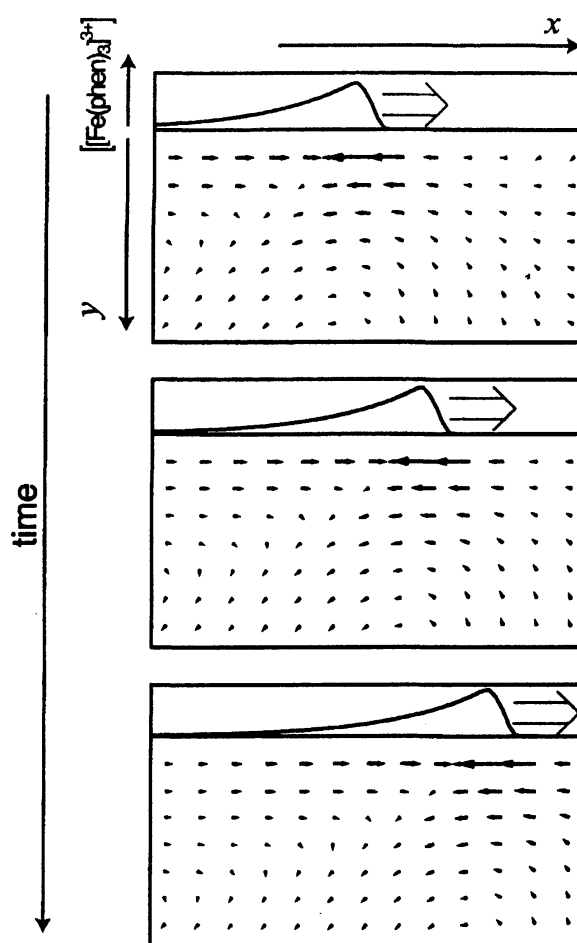


図 3: 数値計算による対流のプロファイルの結果¹³. 実験結果とおおむね一致する結果が得られる.

ここでは、平衡に達しているかどうか分からないため、境界条件ではなく、体積力として、界面付近でのみ働く力とする。また、界面張力は、文献 14 に基づいて、inhibitor に対応する化学種（フェリイン）の濃度に比例すると仮定する。今、簡単のため、2次元で考え、座標は x 軸を界面に平行に、 y 軸を界面に垂直にとるとする。界面張力と速度場に関して、次の 2 式が得られる。

$$\rho \left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \vec{\nabla} \right) \vec{v} = \eta \vec{\nabla}^2 \vec{v} + \vec{F}_s, \quad (8)$$

$$\vec{F}_s \propto \frac{\partial v}{\partial x} \delta(y) \vec{e}_x. \quad (9)$$

ここで、 ρ は流体の密度、 η は粘性係数、 $\vec{F}_s$ は界面張力、 $\vec{e}_x$ は x 軸方向の単位ベクトル、 $\delta(y)$ は Dirac のデルタ関数である。

(6)～(9)式を用いて、数値計算を行った結果を図 3 に示す。対流が化学波のフロントに向かって発生し、化学波が左から右に向かって伝播するにつれて、対流の位置も移動していく結果が得られた。これは、実験結果とおおむね一致する。

また、(6)～(9)式を用いることが妥当であるかどうかを検証するために、(8)を離散化した式(10)を用いた。

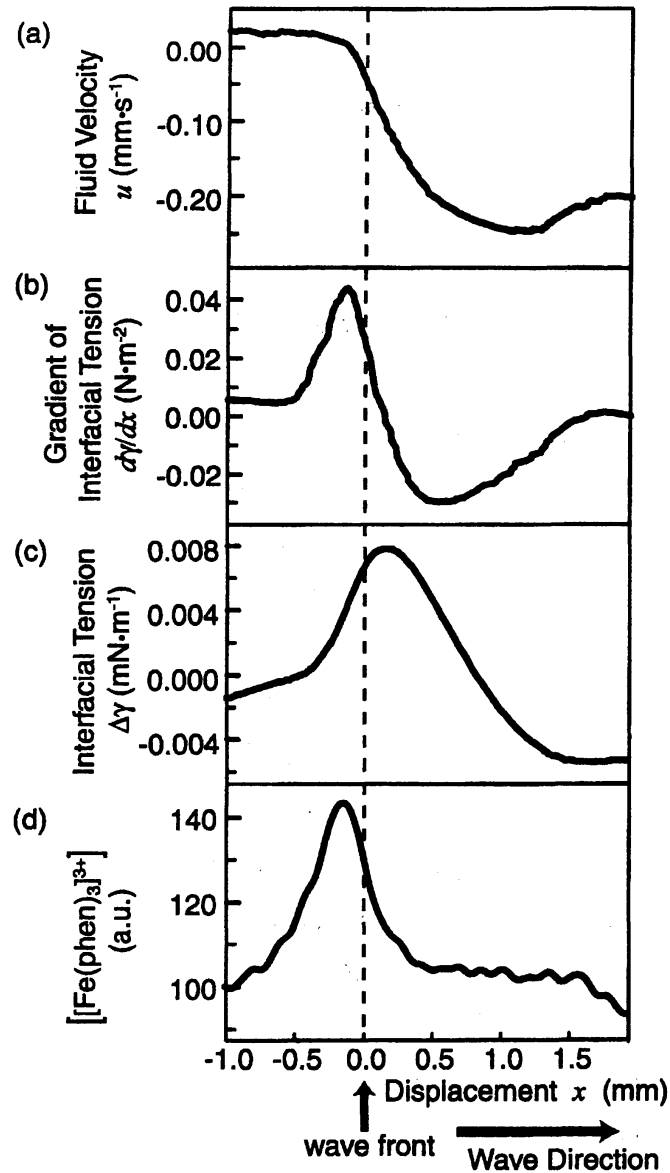


図 4: 実験結果から計算した界面張力のプロファイル¹³。(a)界面近くでの流速、(b)界面張力の勾配、(c)界面張力をそれぞれ表す。また、(d)は、界面での化学種の濃度を測定した結果である。(c)と(d)を比較すると、多少のずれはあるものの、ほぼ一致しており、この流れが化学種の界面張力によることが分かる。

$$\rho \left(\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} \right) = \eta \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} \right) + F_s. \quad (10)$$

界面近くの流体の速度を映像から測定し（図 4(a)），(10)式より，界面張力の大きさを計算した．図 4(c)にその結果を示す．また，一方で，化学波のプロファイルを映像から測定した．（図 4(d)）この二つの結果を比較すると，多少ピークの位置はずれているものの，ほぼ定性的に等しいと言える．ただ

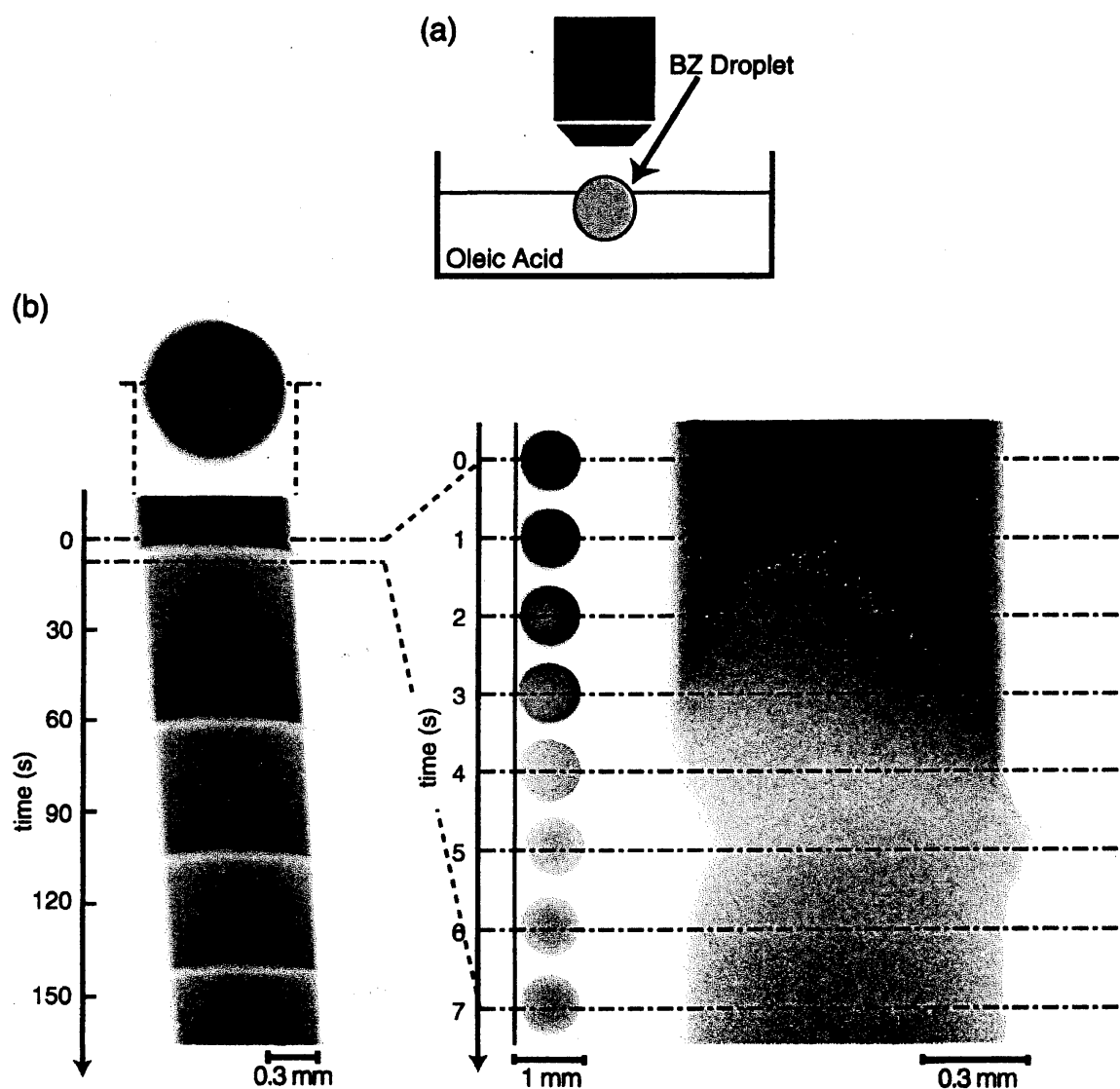


図 5：BZ 反応液滴の自発的運動の実験結果¹³．(a)装置図．(b)液滴の動きと反応の様子を示した時空間プロット．反応が中央左よりから発生し，化学波が界面に到達した時に右に動き始める．液滴全体が酸化状態になったときに，逆向きに動き始める．(bzdrops.mpg)

し、界面張力の絶対値は文献値¹⁴とはオーダーで1桁小さくなる。この原因としては、両側をガラスで挟んでいるために、流れが阻害されること、また、化学波の両側で対流の向きが異なるため、互いに打ち消し合う効果があることが考えられる。以上より、反応拡散方程式に移流項を付け加えることで、うまく現象を再現していることがわかる。

3. BZ 反応液滴の自発的運動

前節で述べた対流を利用して、BZ 反応の液滴が自発的に運動する現象を観察できたので紹介する。

シャーレにオレイン酸を入れ、その上に、BZ 反応溶液の微小液滴を乗せた。液滴の体積は $1\ \mu\text{l}$ とし、上から、デジタルビデオカメラで拡大、撮影した。(図 5(a)) BZ 反応溶液の濃度は、文献¹³を参照のこと。ただし、ここでは、前章の場合と異なって、振動条件にした。

撮影した映像から、時空間プロットを作成し、運動を見やすくしたのが、図 5(b)である。化学波が、中心から少し左にずれたところから発生し、一方の端(左側)に到達したときに、液滴が右向きに運動し始め、もう一方の端に到達する(全体が酸化状態になる)と、今度は、反対向きに運動し始めた。この振動は、振幅は小さくなるものの、十数回続いた。

次に、この運動のメカニズムについて考える。図 5(b)で、液滴が右に動く理由について、次のように考えられる。液滴が右に動いているとき、化学波のフロント(酸化状態(明るい部分)と還元状態(暗い部分)の境目)が、BZ 反応液滴/オレイン酸の界面に接触

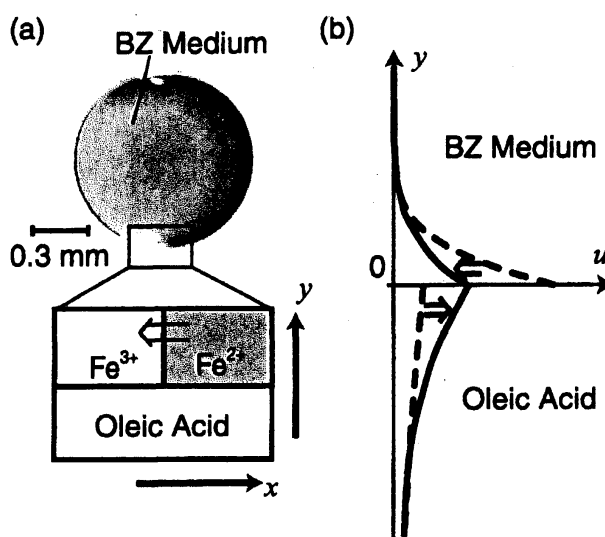


図 6: BZ 反応液滴の運動のメカニズム¹³. (a)で示すように、化学波のフロントと界面が接している部分を考える。界面張力の違いにより、対流が発生するが、そのスピードは、両相の間でずりがなければ、(b)の点線のように BZ 反応溶液相で速くなる。しかし、2 相の流体が接する界面では速度は等しくならなければならない。この時、二相の間で運動量が交換され、液滴の運動が駆動される。

しているの、界面張力の違いによって、両相で対流が発生するはずである。流れの向きは還元状態の部分から酸化状態の部分へ向かう。ここで、オレイン酸と BZ 反応溶液では、粘性係数 η が圧倒的に異なることが重要になってくる。界面張力として、同じ大きさの力がかかるとすると、界面においてオレイン酸と BZ 反応溶液が相互作用しないときには、オレイン酸の流速よりも BZ 反応溶液の流速の方が、約 10 倍速くなる。しかし、実際には、接触する 2 相は界面で同じ速度にならねばならない。つまり、2 相の流体の間で、ずり応力が働き、運動量が交換される。(図 6) 液滴全体で見たときに、トータルで右向きの運動量を受けるため、液滴は右に動くと考えられる*。

その後、左に動く原因は、オレイン酸の粘弾性によるものであると考えられる。

4. 化学-機械エネルギー変換

2,3 章では、反応拡散系の実験モデルの BZ 反応を用いて実際に対流現象や、自発的運動を引き起こすことを見てきた。この現象は、生命が行っているエネルギー変換の機構と結び付けても興味のあるものである。

生体内で行われている化学-機械エネルギー変換の特徴を通常の熱機関と比較して考えてみよう。熱機関のエネルギー変換機構の特質は、Carnot サイクルを用いて論じることができる。

まず、類似点としては、熱力学的な力と変位を 2 軸にとる相空間で考えたときに、サイクルを一周回る、つまり、“働く”ためには、行き帰りの経路が異なる必要がある。この経路を、力と変位の相空間に射影したときに囲む面積が仕事に相当する。

次に、相違点を考える。Carnot サイクルでは熱効率 η は、熱力学第二法則によって次の不等式で抑えられる。

$$\eta \leq \frac{T_H - T_C}{T_H}. \quad (11)$$

つまり、等温条件下では、熱エネルギーを仕事に変換することができない。しかし、分子機械は、ほぼ等温の条件のもとで働いている。

また、熱エンジンのような大きなスケールでは、熱揺らぎの効果は無視してよいが、分子機械のような小さなスケールになると、揺らぎの効果が顕著

* 詳細は文献 13 を参照。

に効いてくる。例えば、分子機械の典型的なスケールは nm, そして、典型的な力は pN である。仕事に換算すると、約 1×10^{-21} J となる。一方、室温では、熱揺らぎの典型的な大きさは、 $k_B T \sim 4 \times 10^{-21}$ J であり、オーダーでほぼ変わらない。そのような大きな揺らぎの中で、逆に揺らぎを利用して仕事をするメカニズムが必要である。

まとめると、分子機械は、等温条件のもと、ミクロな揺らぎの中で、揺らぎを利用して働いているものと思われる¹⁵。

BZ 反応では、化学振動に伴う温度変化は、 10^{-2} K のオーダーであることが知られている。よって、図 5 の実験は、等温条件下で化学エネルギーを直接仕事に変換しているモデル実験系であると言える。他にも、油水系¹⁶や樟脳を用いた系^{17,18}などでベクトル的な仕事を取り出すことに成功した例がある。つまり、これらの実験モデルを考えることで、生命の行っている等温条件下でのエネルギー変換の機構の特徴を知ることができる可能性がある。

5. おわりに

今回、BZ 反応の 2 状態間（酸化状態と還元状態）での界面張力変化に起因する対流現象を観察し、反応拡散方程式に対流項（移流項）を導入することによって、半定量的に説明できた。また、この対流を用いて、系のサイズを小さくすることによって、化学反応とカップリングした運動を取り出すことができた。これは、等温系で化学エネルギーを運動に変換している実験系であり、生物の行っているエネルギー変換機構の解明のヒントになりうる。

謝 辞

BZ 反応の対流、自発的運動に関する研究は、吉川研一教授、馬籠信之博士（京都大学）、相原良一博士（理科学研究所）と共同で研究したものです。また、図 3 の流線プロファイルを作るプログラムは、三池秀俊教授、長篤志助手（山口大学）に提供していただきました。また、一野天利氏には、多大なるご助言をいただきました。この場を借りてお礼申し上げます。

参 考 文 献

- ¹ G. ニコリス, I. プリゴジーン: 散逸構造 (岩波書店, 1980).
- ² J. D. Murray: *Mathematical Biology* (Springer-Verlag, Berlin, 1989).
- ³ 森肇, 蔵本由紀: 散逸構造とカオス (岩波書店, 2000).
- ⁴ 太田隆夫: 非平衡系の物理学 (裳華房, 2000).
- ⁵ 西浦廉政: パターン形成の数理 (岩波書店, 1999).
- ⁶ R. Kapral and K. Showalter: *Chemical Waves and Patterns* (Kluwer Academic, Dordrecht, 1995).
- ⁷ 吉川研一: 非線形科学 (学会出版センター, 1992).
- ⁸ 三池秀俊, 森義仁, 山口智彦: 非平衡系の科学 III 反応拡散系のダイナミクス (講談社サイエンティフィック, 1997).
- ⁹ R. J. Field and R. M. Noyes: *J. Chem. Phys.* 60, 1877 (1974).
- ¹⁰ J. J. Tyson and P. C. Fife: *J. Chem. Phys.* 73, 2224 (1980).
- ¹¹ H. Miike, S. C. Müller and B. Hess: *Chem. Phys. Lett.* 144, 515 (1988).
- ¹² K. Matthiessen, H. Wilke and S. C. Müller: *Phys. Rev. E* 53, 6056 (1996).
- ¹³ H. Kitahata, R. Aihara, N. Magome and K. Yoshikawa: *J. Chem. Phys.* 116, 5666 (2002).
- ¹⁴ K. Yoshikawa, T. Kusumi, M. Ukitsu and S. Nakata: *Chem. Phys. Lett.* 211, 211 (1993).
- ¹⁵ 北畑裕之・吉川研一: 応用物理 in press.
- ¹⁶ K. Yoshikawa and N. Magome: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 66, 3352 (1993).
- ¹⁷ S. Nakata, Y. Iguchi, S. Ose, M. Kubota, T. Ishii and K. Yoshikawa: *Langmuir* 13, 4454 (1997).
- ¹⁸ M. I. Kohira, Y. Hayashima, M. Nagayama and S. Nakata: *Langmuir* 17, 7124 (2001).