

リーゼガングバンドに及ぼす電場の影響

Effect of electric field on the Liesegang band

寅丸敦志 山内沙耶香

Atsushi Toramaru, Sayaka Yamauchi

九州大学理学研究院地球惑星科学部門

〒 812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1、toramaru@geo.kyushu-u.ac.jp

Department of Earth and Planetary Sciences, Kyushu University

6-10-1 Hakozaki, Fukuoka, 812-8581, Japan

概要

The Liesegang band, a pattern formation in the diffusion-precipitation system, exhibits a pattern transition from a periodic to a tree-like pattern with decreasing agar concentration. In order to examine the effect of an advection on the Liesegang pattern, we have conducted the Liesegang experiment using PbI_2 precipitation system under electric fields from 2V to 20V on platy agar (16cm in length). It is found that the electric field drastically change the pattern regime, showing the disappearance of the tree-like pattern and a quite different morphology of precipitated particles in the periodic pattern with nearly constant spacing.

Keywords

Liesegang band, electric field, PbI_2 , diffusion - precipitation system, advection - diffusion - precipitation system

1 はじめに

リーゼガングバンド（リング）は、拡散-沈殿系における周期的沈殿パターンの形成であり、その発見以来多くの研究がなされてきた。最近の研究から、ヨウ化鉛系のリーゼガングバンドにおいて、拡散媒質としての寒天濃度を変化させると、周期的構造から樹枝状結晶集合体へと沈殿パターンの遷移が起こることが明らかになった [1, 2]。また、これらのパターンをさらに詳しく見ると、周期沈殿 (P) と樹枝状沈殿 (T) およびその組み合わせ (P+T, T*P) で分類されることがわかった (図 1) 今回の発表では、この沈殿パターンに対する移流の効果を調べるために、電場下でリーゼガングバンド形成実験を行なったので、その結果を報告する。

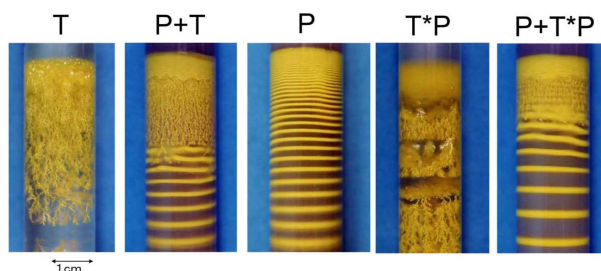


図 1: 無電圧下でのリーゼガングパターンの多様性。

2 実験

リーゼガングバンドでは、陽イオンと陰イオンが反応して難溶性の沈殿を形成する。本研究では、ヨウ素イオン（ヨウ化カリウム）と鉛イオン（硝酸鉛）を用いてヨウ化鉛沈殿の形成実験を行なった。ヨウ化カリウムおよび硝酸鉛溶液の板状の寒天（2cm × 8cm × 0.5cm）をそれぞれ作成し、それを、2cm の辺でお互いに接触させ、その両端に白金電極を差し、ヨウ化カリウム側を一極、硝酸鉛側を+極とした。サンプルは、恒温槽内で 15℃ の温度一定の下に置かれた。ヨウ化カリウム濃度を 0.32mol/l、硝酸鉛濃度を 0.01mol/l に固定し、寒天の濃度を 0.5wt%（電場なしでは枝分かれ構造）と 2.5wt%（電場なしでは縞状構造）、電圧を 2、5、10、20V とそれぞれ変化させ実験を行なった。この実験配置では、ヨウ素イオンが電場に駆動されて、鉛イオンの領域に輸送され、過飽和となり、沈殿パターンが形成されることになる。

3 結果

寒天濃度と電圧に関わらず、沈殿パターンは接触面に近い領域と遠い領域の二つの領域に分けられる。沈殿形成の伝播速度は、電圧に比例して大きくなり、10V

でおよそ 0.7cm/hr である。近い領域と遠い領域の遷移は不連続的に起こる。近い領域では、自由場と比べて非常に細かい縞構造が発達する(図 2)。その間隔(0.15mm~0.3mm)は距離に依らず等間隔であり、電圧の大きさと伴に小さくなる。縞構造を形成している結晶は、一つ一つが枝分かれ構造を持つ。この縞状構造の発達は、寒天濃度の大きい場合(2.5wt%)には、すべての電圧条件で、寒天濃度が小さい場合(0.5wt%)には、電圧が大きい条件(10Vと20V)で見られた。遠い領域の沈殿パターンは、近い領域と比べて一桁大きい間隔を持つ縞状構造をとり、その発現は寒天濃度と電圧の条件による。

4 考察

沈殿形成過程は、次の2つの素過程に分けることが出来る：

1) ヨウ素イオンと鉛イオンが反応して PbI_2 モノマーを形成するモノマー形成過程。

2) モノマー濃度がある過飽和度以上になり結晶の核形成・成長が起こる結晶化過程。

今回の実験のように境界条件としてのヨウ素イオンの濃度が、鉛イオンのそれと比べてはるかに大きい場合、ヨウ素イオンの鉛イオン領域への拡散・移動が、過飽和度の発達・伝播過程を支配している。この過飽和度の伝播速度 v と、沈殿形成に伴うモノマーの急激な消費と結果としての濃度勾配によって駆動される拡散(モノマーには電場が作用しないことに注意)による過飽和の減少の兼ね合いで沈殿バンドの間隔 Δx^* が決定される。

ある沈殿バンド形成時刻から測った時間を Δt とすると、ある沈殿バンドの位置から測ったモノマー過飽和度増加の到達距離は $l_{inc} = v\Delta t$ 、その沈殿バンド形成に伴うモノマー過飽和度の拡散の減少の伝播距離は、 $l_{dec} = (D\Delta t)^{1/2}$ となる。ここでは、モノマー形成は時間的空間的にステップ関数的起こり、モノマー形成と沈殿形成の間に時間差はないと仮定する。 Δt が十分小さいときには、 $l_{inc} < l_{dec}$ で、モノマー減少が卓越し(モノマーが形成されれば直ちに拡散で沈殿形成に消費される)、沈殿形成は起らない。十分時間が経過し、 $l_{inc} = l_{dec}$ となったところで、モノマー形成速度(I^- イオンの移動速度)が、モノマーの減少に追いつき、沈殿の核形成に必要な過飽和度に到達し、次の沈殿バンドの形成が起こる。すなわち、これから、あるバンドが形成してから、次のバンドの形成までの時間間隔 Δt^* が、 v^2/D と求まる。その結果、バンド間隔は、 $\Delta x^* = D/v$ と決まる。電圧 10V では、 $v = 0.7(\text{cm/hr}) = 2 \times 10^{-6}(\text{m/s})$ 、 $\Delta x = 0.2\text{mm}$ であることから、モノマーの拡散係数は、

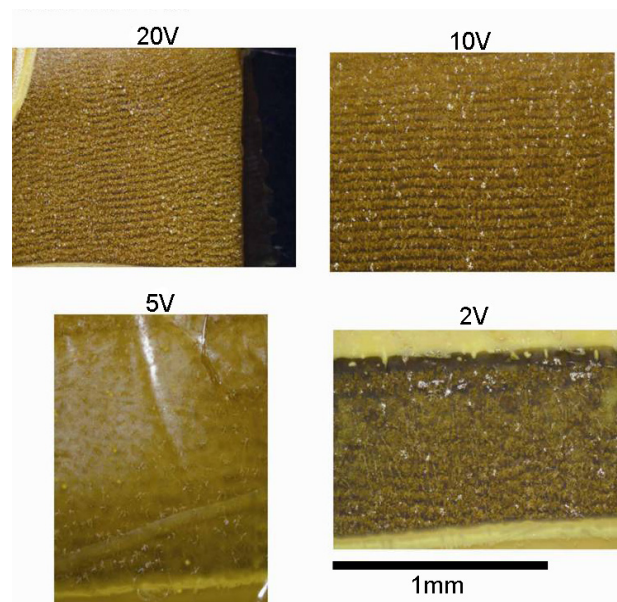


図 2: 電場下でのリーゼガングパターン。寒天濃度 2.5wt% についての実験結果。

およそ $4 \times 10^{-10}(\text{m}^2/\text{s})$ と見積もられ、水溶液中の移動度としては現実的な値である。一方、電場のない通常のリーゼガングリングでは、 v は接触面からの拡散で決まるから、接触面からの距離と伴に小さくなり、幅も距離と伴に大きくなるのがわかる。また、沈殿粒子が示す複雑な形状については、電場下での沈殿の成長機構についての考察が必要であり、今後の課題である。

5 まとめ

1. 電圧を付加することによって、形成されるバンドはほぼ等間隔になる。
2. バンドの幅は、過飽和伝播速度とモノマー拡散の比によって決定されている。
3. バンドを形成している沈殿は、複雑な形状を示す。

参考文献

- [1] A. Toramaru, A. Iochi, Transition between periodic precipitation and tree-like crystal aggregates: a detail experimental study, *Forma* 15(2000) 365-376.
- [2] A. Toramaru, T. Harada and T. Okamura, Experimental pattern transitions in a Liesegang system, *Physica D*, 183 (2003), 133-140.