

電気化学系の時空パターン — Global 抑制効果をもつ興奮場反応拡散方程式系の wave train —

大阪大学・大学院基礎工学研究科 小川知之 (Toshiyuki Ogawa)
Graduate School of Engineering Science
Osaka University

1 はじめに

反応拡散方程式系によって多種多様な自発的パターン形成の問題がモデル化され、それによって現象と数学の双方の理解が進んできていることはここで改めていうまでもない。ここでは、メッキ反応のような電気化学反応系で、最近活発に研究され始めている動的パターン形成が反応拡散系で理解することができるか問題提起をしたい。適当な電解液の中に定電圧もしくは定電流制御した電極を浸すと、電極付近で化学反応が起こるが、これをここでは電気化学系ということにする。

さて電気化学系の非線形振動現象の研究は長い歴史をもち、Christoph たち [1] によれば 19 世紀前半にまで遡る。数理モデルによる研究という観点からは鈴木 [9] によれば Bonhoeffer, 1948 の鉄-硝酸系の振動現象の研究が挙げられる。鈴木 [9] はその後の FitzHugh-Franck の鉄-硫酸系の周期的振動現象のモデル化をふまえ、鉄-硝酸系の不動態化現象を精密にモデル化し系が振動場や興奮場にもなりうることを示し、さらにその反応拡散系に進行波が存在することを数值的に考察した。

これに対して近年の動的パターンの興味は単なる反応拡散系でなく、実験的には参照電極を通した制御による大域的な抑制結合にある ([1],[2],[3],[4],[5],[7],[8])。本研究集会での中西らの実験結果、進行波、周期的に反転する非一様波（彼らの言葉では standing wave）なども大域抑制結合によるものと考えられている。

電気化学系の周期振動は電極を不活性化させる被覆率（電位等に依存）と電流発生を伴う化学反応によって説明される。中西らの実験系においても電位と過酸化水素濃度の 2 種のダイナミクスとして数理モデルが得られる。一方、電位は水槽の中ではラプラス方程式に従うと考えられるので、これと 2 種のダイナミクスが境界条件として結合した空間 3 次元のモデル方程式系が得られる。一方、反応電極 (WE, working electrode) の電位は補助電極 (CE, counter electrode) との間に挿入された参照電極 (RE) を基点として定電圧制御される。これによって反応電極上での空間的非一様な電位状態は平均化され参照電極 (RE, reference electrode) から瞬時にフィードバックされることになる。中西らはこのモデルに関して数値シミュレーションも行い実験と同様の数値計算結果を得ているが、ここではこの 3 次元モデルを縮約し反応拡散方程式系との関連を議論したい。なぜなら実際の反応は 2 次元の反応電極付近の層でのみ起こっており、ラプラス方程式は単に場を提供しているだけのように見えるからである。

2 電気化学系の数理モデル

電解質溶液中に反応電極 (以後 WE) と補助電極 (CE) を外部回路を介してつなぐとき WE での電極化学反応により電流が流れる。これをファラデー電流と呼ぶ。また一般に二つの異なる

相が接すると電荷の分離が起こり電気二重層が発生する。この二重層の蓄電に使われる電流はファラデー電流とは異なる。対象としている電極化学反応と蓄電の時間スケールにもよるが一般にはこれらを共に考慮する必要がある。ファラデー電流を I_r として電気二重層の電位差を e とすると、キルヒホッフ則より以下のような方程式が得られる。

$$C \frac{de}{dt} = -I_r + \frac{V - e}{R} \quad (2.1)$$

ここで、 C は電気二重層の電気容量で R は電極間の溶液の電気抵抗である。さらに化学反応種の濃度 c は、 k を化学反応速度定数として次のような方程式に従うであろう。

$$\frac{dc}{dt} = -kc + k'(c^* - c) \quad (2.2)$$

ここで、濃度は反応電極付近でのみ変化し、 c^* はバルクでの濃度で不変であると考え。ファラデー電流はこの化学反応に由来するので適当な scaling により以下のようにまとめることができる。

$$\frac{de}{dt} = \frac{V - e}{r} - k_e c \quad (2.3)$$

$$\frac{dc}{dt} = -k_c c + d(1 - c) \quad (2.4)$$

電極化学反応が電極の被覆により阻害されることが周期振動を引き起こす。被覆率が何に依存するかは個々の現象によるがここでは電位依存の被覆率を考えよう。 $\theta(e)$ を被覆率として、 $k_e = k_1(1 - \theta(e))$, $k_c = k_2(1 - \theta(e))$ と考えよう。適当な $\theta(e)$ と定数 k_1, k_2, V, r, d を選ぶと上の2次元力学系が漸近安定な周期軌道を持つことが容易にわかる。

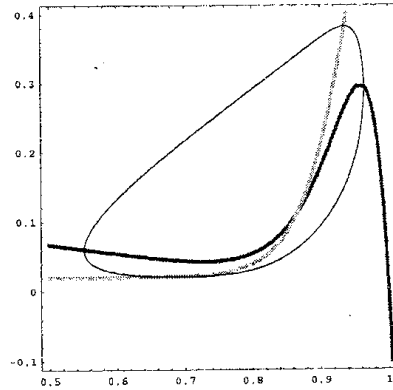


図 1: (e, c) 平面での極限軌道。 $\theta(e) = 1/(1 + e^{25(0.8-e)})$, $k_1 = 7.5$, $k_2 = 5$, $V = 1$, $r = 1$, $d = 0.1$. 濃・淡太線はそれぞれ (2.3)(2.4) 式の右辺の零点集合を表す。

さて以上は、電極化学反応が空間依存しない場合であり、一般には次のような3次元モデルを考えることになる。

電解液で満たされた水槽を Ω とする。水槽の中に二つの電極 WE, CE を用意し、CE 上の電位を 0 として以下の議論を進める。電位ポテンシャル ϕ は水槽内部ではラプラス方程式に従うと考えられるので次を得る。

$$\Delta\phi = 0 \quad \text{in } \Omega \quad (2.5)$$

$$C \frac{\partial\phi}{\partial t} = I_r + \sigma \frac{\partial\phi}{\partial z} \quad \text{on WE} \quad (2.6)$$

$$\phi = 0 \quad \text{on CE} \quad (2.7)$$

$$\frac{\partial\phi}{\partial\nu} = 0 \quad \text{on } \partial\Omega \setminus (WE \cup CE) \quad (2.8)$$

ここで WE 上の境界条件 (2.6) は (2.1) から得られるが、詳しい導出は [7] を参照されたい。 σ は溶液の伝導率である。

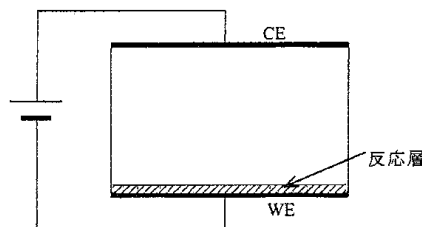


図 2: 電解液水槽の模式図。

中西たちの実験に対応するファラデー電流 $I_r = I_r(e, c)$ の詳細は後で与える。さらに反応層での化学物質の濃度 c は、反応層に沿った方向に拡散するので次の形の方程式に従うと考えられる。

$$\frac{\partial c}{\partial t} = g(e, c) + d\Delta_{xy}c \quad (2.9)$$

ここで $e = V - \phi|_{\text{on WE}}$ であり、関数 $g(e, c)$ は次節で与える。

3 中西らのモデルのダイナミクス

中西らは [3] で円環状の白金電極を WE に用いて電気化学振動実験を行い、過酸化水素の還元による特徴的な時空間パターンを得た。さらにその場合のファラデー電流のモデル化を行い数値シミュレーションにより時空間パターンが再現されつつある。そこでまず、空間依存性を無視して、中西らのモデルのダイナミクスを考えよう。ファラデー電流は次で与えられる。

$$I_r = F\{-\alpha K_1(e) c (1 - \theta(e)) - \beta K_2(e)(1 - \theta(e)) + K_3(e)\theta(e)\}$$

詳細は省くが、第 1 項は過酸化水素の反応由来、2, 3 項はそれ以外の反応である。またこの場合過酸化水素の濃度 c に着目するので

$$g(e, c) = k(1 - c) - F\beta K_1(e) c (1 - \theta(e)).$$

さらに被覆率の飽和的電位依存性は次式を仮定し、ファラデー電流を生じる反応速度定数は以下のように表せることが知られている。

$$\theta(e) = \frac{1}{1 + e^{b(e+0.1)}} \quad (3.1)$$

$$K_1(e) = k_1 \exp\left(-\frac{\gamma F(e - e_1)}{RT}\right) \quad (3.2)$$

$$K_2(e) = k_2 \exp\left(-\frac{\gamma F(e - e_2)}{RT}\right) \quad (3.3)$$

$$K_3(e) = k_3 \exp\left(\frac{\gamma F(e - e_3)}{RT}\right) \quad (3.4)$$

$$(3.5)$$

まとめるとこの系のダイナミクスは以下で記述される。

$$\begin{cases} \frac{de}{dt} = f(e, c) := \frac{V - e}{r} - I_\tau(e, c) \\ \frac{dc}{dt} = g(e, c) \end{cases} \quad (3.6)$$

適当に諸定数を与えて、 f, g の零点集合を図3に描く。この電気化学振動は弛緩振動的なリミットサイクルであることがわかる。さらに、 f, g の零点集合が $c = 0$ 付近で近接しているので、 f の零点集合を少しでも下方にシフトすると、ダイナミクスが振動場から興奮場に変わることも容易に想像される。このことが後述する進行波と関連すると考えられる。

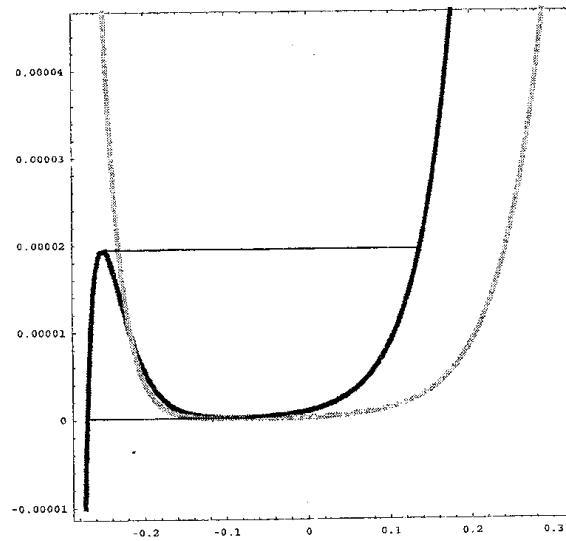


図 3: (e, c) 平面で f, g の零点集合（濃・淡太線）と極限周期軌道（細線）。

4 反応拡散系への縮約

簡単のためまず空間2次元モデルから考察しよう。限りなく厚みの薄い深さ w 、幅 L のシリンドラーの側面状の水槽を想定しよう。さらに下辺が WE, 上辺が CW であるとしよう。すなわち $\Omega = \{(x, z); 0 \leq x \leq L, -w \leq z \leq 0\}$ で、 $x = 0, L$ は周期境界であるとする。

$$\Delta\phi = 0 \quad ((x, z) \in \Omega) \quad (4.1)$$

$$C \frac{\partial\phi}{\partial t} = I_r + \sigma \frac{\partial\phi}{\partial z} \quad (z = -w) \quad (4.2)$$

$$\phi = 0 \quad (z = 0) \quad (4.3)$$

$$\phi(x + L, z) = \phi(x, z) \quad (-w < z < 0) \quad (4.4)$$

$$e = V - \phi|_{z=-w} = V - \phi|_{WE}$$

とおいて次のように ϕ に関する方程式の縮約を行う。はじめに記号の簡単のために適当にスケールリングし、 $\Omega = \{(x, z); 0 \leq x \leq 2\pi, -1 \leq z \leq 0\}$ となるようにする。そのとき上記境界条件は

$$\frac{\partial\phi}{\partial t} = I_r + \frac{\sigma}{w} \frac{\partial\phi}{\partial z} \quad (z = -1) \quad (4.5)$$

となる。 ϕ が x に関して周期的であることを考慮してフーリエ展開する：

$$\phi(x, z, t) = \sum_{n \in \mathbb{Z}} p_n(z, t) e^{inx}$$

さらにラプラス方程式と $z = 0$ での境界条件からこのフーリエ係数は次のように表せる。ここでスケールリングより $\Delta\phi = (\frac{2\pi}{L})^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{w^2} \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ であることに注意。

$$p_n(z, t) = \sinh\left(\frac{2\pi n w z}{L}\right) q_n(t) \quad (n \neq 0) \quad (4.6)$$

$$p_0(z, t) = z q_0(t) \quad (4.7)$$

これを $z = -1$ での境界条件に代入すると

$$\frac{dq_0}{dt} = -\hat{I}_0(q_*) + \frac{\sigma}{w} q_0 \quad (4.8)$$

$$\frac{dq_n}{dt} = -\frac{1}{\sinh(\frac{2\pi n w}{L})} \hat{I}_n(q_*) - \frac{2\pi\sigma n}{L} \coth\left(\frac{2\pi w n}{L}\right) q_n \quad (4.9)$$

が得られる。ここで $\hat{I}_n$ は I_r の第 n フーリエ成分を表す。 $w/L \rightarrow 0$ では

$$-\frac{2\pi\sigma n}{L} \coth\left(\frac{2\pi w n}{L}\right) \approx -\frac{\sigma}{w} - \frac{(2\pi)^2 \sigma w}{3L^2} n^2 + O\left(\frac{w^3 n^4}{L^4}\right)$$

で、これは境界条件が次で近似できることを示す。

$$\phi_t = -\frac{\sigma}{w} \phi + \frac{(2\pi)^2 \sigma w}{3L^2} \Delta\phi + I_r$$

ただしここで $\Delta = \partial^2 / \partial x^2$ である. さらに ϕ を e の式に直せば次の反応拡散系が得られる.

$$-e_t = -\frac{\sigma}{w}(V - e) - \frac{(2\pi)^2 \sigma}{3L^2} \Delta e + I_r$$

次に空間3次元で, 少々荒っぽい議論で同様の縮約系を求めてみよう. 今度は $\Omega = \{(x, y, z); (x, y) \in \Omega_0, 0 \leq z \leq 1\}$ と考えて, $z = 0$ が WE に, $z = w$ が CE に対応するとしよう. $\phi(z)$ を 0 のまわりで Taylor 展開して

$$\phi(z) \approx \phi(0) + z\phi'(0) + \frac{z^2}{2}\phi''(0)$$

CE 電極 $z = w$ で $\phi(w) = 0$ なので

$$\begin{aligned} 0 &= \phi(0) + w\phi_z(0) + \frac{w^2}{2}\phi_{zz}(0) \\ &= V - e + w\phi_z(0) + \frac{w^2}{2}(-\Delta_{xy}\phi) \end{aligned}$$

したがって ϕ_z について解けば

$$\phi_z(0) = -\frac{V - e}{w} - \frac{w}{2}\Delta_{xy}e$$

で

$$\begin{aligned} C \frac{\partial \phi}{\partial t} &= I_r + \sigma \frac{\partial \phi}{\partial z} \\ &= -\frac{V - e}{w/\sigma} - \frac{w\sigma}{2} \Delta e + I_r \end{aligned}$$

$$C \frac{\partial e}{\partial t} = D' \Delta e + \frac{V - e}{R} - I_r$$

と考えられるのでまとめると, 直感的な議論ではあるが (3.6) の f, g を用いて次の反応拡散方程式系に縮約される. 空間2次元での上の考察と同様, この縮約は $\frac{w}{L}$ が小さいときに有効と考えられる.

$$\begin{cases} \frac{\partial e}{\partial t} = D \Delta e + f(e, c) \\ \frac{\partial c}{\partial t} = d \Delta c + g(e, c) \end{cases} \quad (4.10)$$

変数 e, c は WE 上の点と時間による未知関数である. すなわち元の問題が空間2次元であれば $x \in S^1, t > 0$ で考えればよく, 空間3次元の時は $(x, y) \in WE, t > 0$ で WE としては, 例えば円環領域を考えることになる.

次に参照電極 (RE) が入っている場合を考えよう. 溶液の中に入れた RE の電位を計測し, WE-RE の間が一定電圧 V になるように定電圧制御を行うと, 系に大域的な負のフィードバックをかけることになることが実験的に知られているが, これも縮約の中に加味しよう.

$$e = V - (\phi|_{WE} - \phi|_{RE})$$

であるが、参照電極でのポテンシャルを以下のように非常にラフに積分近似してみよう。

$$\phi_{RE} = K' \int_{WE} \phi(x) dx$$

この場合縮約方程式系は次のように大域的なフィードバックのある方程式系となることがわかる。

$$\begin{cases} \frac{\partial e}{\partial t} = D\Delta e + f(e, c) - K \int_{WE} e dx \\ \frac{\partial c}{\partial t} = d\Delta c + g(e, c) \end{cases} \quad (4.11)$$

5 反応拡散系による考察

反応拡散系による縮約モデルで、中西らの実験結果・シミュレーション結果を理解することを試みる。実験では大きく分けて (i) 参照電極なし (ii) 参照電極による定電圧制御の二つがある。いずれも反応電極 (WE) として円環を用いている。(i) では一様な振動解しか現れないのに対して (ii) では参照電極 (RE) の深さなどを調整することにより円環上を一定速度で回転しながら伝わる波や、周期的に反転する非一様波が観測される。前者は空間周期的進行波解と解釈して良いであろう。

さて、反応拡散方程式系 (4.10) は、その空間一様解を見ると、2種の常微分力学系 (3.6) で表され、漸近安定な周期軌道を持つ振動場である。空間1次元の場合に改めて方程式系を書き直し進行波解を考えてみることにしよう。

$$\begin{cases} \frac{\partial e}{\partial t} = D \frac{\partial^2 e}{\partial x^2} + f(e, c) \\ \frac{\partial c}{\partial t} = d \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + g(e, c) \end{cases} \quad (5.1)$$

ついでに (4.11) は1次元では次のようにかける。

$$\begin{cases} \frac{\partial e}{\partial t} = D \frac{\partial^2 e}{\partial x^2} + f(e, c) - K \int_{WE} e dx \\ \frac{\partial c}{\partial t} = d \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + g(e, c) \end{cases} \quad (5.2)$$

空間変数 $x \in \mathbf{R}$ に対し周期境界条件 $e(x, t) = e(x + L, t)$, $c(x, t) = c(x + L, t)$ を課してこれらの方程式系を考えよう。

前節の議論から上の (5.1) が (i) に、(5.2) が (ii) に対応すると考えてよい。大域抑制結合の強度パラメータ K は、例えば RE の深さに対応する定数である。振動場キネマティクスから作った (5.1) のような空間1次元の反応拡散方程式系に関しては速度でパラメトライズされた空間周期的進行波解 (wave train) の族が存在することが知られている。[6] にあるように、速度 c が (したがって空間周期 $L(c)$ が) 大きければ、元の周期軌道の安定性から周期進行波解の軌道安定性が帰結される。一方 (5.1) の数値シミュレーションを行うと、実験に対応するような円環の長さ L では安定な進行波解は観測されず一様な周期振動解しか現れないようである。このこ

とは上述した安定性と矛盾するわけではなく、十分長いサイズの円環であれば安定な周期進行波解が得られるはずである。

ここで、むしろ興味深いのは (5.1) では安定な周期進行波解が存在しないような円環長 L であっても (5.2) で適当な強度の大域的抑制効果を入れることにより、安定な周期進行波解が得られやすくなるということである。このような周期進行波解の branch continuation などの詳細な数値シミュレーションは現在進行中であるが、 K とともに安定化する傾向があるようである。また実際に周期進行波解ができれば (5.2) の積分項は一定値になるのでこの解は FitzHugh-Nagumo 方程式系のパルス解のように、興奮場に現れる wave train そのものである。

このように進行波解という観点からは反応拡散方程式系で現象を理解・予測することがある程度可能と思われるが、周期的に反転する非一様波など、今のところ反応拡散方程式系で理解しにくい現象もいくつかあり、もう少し精度のよい縮約が必要になるかもしれない。

さて、振動場を拡散結合し、十分大きい 2 次元領域で考えると初期状態によっては小さなスパイラルがいくつか現れる。これに (4.11) のような一様な大域フィードバックだけでなく重み付き積分を考慮の上数値シミュレーションを行うと、適当な状況設定の元でスパイラルが一つに統合され、その回転中心が重みのセンターに近づいてくるようである。このような知見が実験の現場にフィードバックできればパターンの制御という立場から応用価値が高いと思われる。こうした点で比較的簡単に数値計算・解析が可能な反応拡散系で電気化学振動現象を見つめ直すことは有意義であり、緊急の課題である。

本講究録を作成するにあたり、三村昌泰氏に過去の文献をご教示頂きました。ここで改めて感謝します。

参考文献

- [1] J. CHRISTOPH AND M. EISWIRTH, *Theory of electrochemical pattern formation*, Chaos (AIP), 12(1), 2002, 215-230.
- [2] J. CHRISTOPH, R. D. OTTERSTEDT, M. EISWIRTH, N. I. JAEGERA AND J. L. HUDSON, *Negative coupling during oscillatory pattern formation on a ring electrode*, Journal of Chemical Physics (1999), 110(17).
- [3] S. FUKUSHIMA, S. NAKANISHI, K. FUKAMI, S. SAKAI, T. NAGAI, T. TADA AND Y. NAKATO, *Observation of synchronized spatiotemporal reaction waves in coupled electrochemical oscillations of an NDR type*, Electrochemistry Communications 7, 2005, 411-415.
- [4] M. T. M. KOPER AND J. H. SLUYTERS, *Electrochemical oscillators: their description through a mathematical model*, J. Electroanal. Chem., 303(1991), 73-94.
- [5] K. KRISCHER, H. VARELA, A. BIRZU, F. PLENGE AND A. BONNEFONT, *Stability of uniform electrode states in the presence of ohmic drop compensation*, Electrochimica Acta (2003), 49(1), 103-115.
- [6] K. MAGINU, *Stability of periodic travelling wave solutions with large spatial periods in reaction-diffusion systems*, J. Diff. Eq., 39, 1981, 73-99.

- [7] N.MAZOUZ, G.FLATGEN, AND K.KRISCHER , *Tuning the range of spatial coupling in electrochemical systems: From local via nonlocal to global coupling*, Phys. Rev. E 55, 2260-2266 (1997).
- [8] F.PLENGE, Y.-J. LI AND K.KRISCHER, *Spatial bifurcations in the generic N-NDR electrochemical oscillator with negative global coupling: Theory and surface plasmon experiments*, J. Phys. Chem. B, 108(38), 2004.
- [9] 鈴木良次, 鉄-硝酸系能動線路の解析とその論理回路素子としての応用に関する研究, 歯科材料研究所報告, vol.2(8), 1965, 659-717.