

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 13 日現在

機関番号：55501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25610106

研究課題名(和文)非平衡開放系の伝搬性相分離から形成される銀・アンチモン時空間パターンのモデル化

研究課題名(英文)Modelization for Ag and Sb Spatiotemporal Patterns Formed by Phase Separation with Propagating Property under the Nonequilibrium System

研究代表者

長峯 祐子(Nagamine, Yuko)

宇部工業高等専門学校・制御情報工学科・准教授

研究者番号：50344049

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：実験系において発生する、銀・アンチモンの動くパターンの形成メカニズムは、従来使用してきた、反応拡散系モデルで説明することができない。メカニズムを明らかにするため、銀とアンチモンの導電率の違いに着目し、そのモデルとして、導体絶縁体混合系に定電流が印加されている系を仮定した。その系の、電流印加による散逸エネルギーを、Onsagerの変分原理を利用してCahn-Hilliard方程式に追加し、数値シミュレーションを行った結果、一様混合系が空間的に2相(導体相、絶縁体相)に分離することを確認した。このことから、従来のモデルとは違うメカニズムで、動くパターンが形成可能であることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：The formation mechanism of Silver and Antimony travelling pattern emerging in the experimental system could not be explained using the model for the reaction-diffusion system which conventionally explains the formation mechanism for the various travelling patterns. To elucidate the formation mechanism, the mixed system of the conductive and insulative materials which the constant current is applied to was postulated as the model, focusing on the difference of conductivities between Silver and Antimony. The term for the dissipative energy attributed to the applying current was added to the conventional Cahn-Hilliard equation, utilizing the Onsager's variational principle. In the numerical simulation, the uniform mixed system spatially separates to the 2 phases (conductive material phase and insulative material phase). It is found that the travelling pattern could be formed using the different mechanism from the reaction-diffusion system.

研究分野：非線形現象の物性研究

キーワード：非平衡開放系 相分離 銀 アンチモン 時空間パターン モデル化 数値シミュレーション

1. 研究開始当初の背景

銀とアンチモンで形成される時空間パターン(図1)は、水溶液中の電極に、電場を印加し、銀とアンチモンを表面吸着させることで発生する。電場が印加された系であるため、外部からエネルギーが流入する非平衡開放系と考えられるが、これまでの申請者の実験結果から、このパターンは、従来のメカニズムである非平衡開放系の反応拡散モデルでは説明することができず、銀と酸化アンチモンの、空間的な分離(相分離)で形成されている可能性が高い。申請者は、このパターンの形成メカニズムが、従来研究されてきた相分離とも違う新規系であり、「非平衡開放系における、伝搬するパターンを誘起する相分離」である可能性があるとして着想した。

2. 研究の目的

従来、振動反応に伴う時空間パターンは、反応拡散メカニズムで説明されてきた。このメカニズムでは、物質の酸化・還元の状態の違いがパターンとして観測され、その時間変化が、伝搬パターンとなると理解されている。近年発見された銀とアンチモンで形成される時空間パターンは、白い縞は銀リッチで、黒い縞は酸化アンチモンリッチになっており、物質の濃度の違う2相が縞を形成して伝搬することで、時空間パターンが形成されている。この現象は従来の反応拡散メカニズムでは説明できない。そこで本研究は、そのメカニズムの解明を目的とする。すなわち、非平衡開放系で生じる「伝搬するパターンを誘起する相分離(異種物質間の空間的な分離)」としてこの現象を捉え、その観点からモデルを構築し、数値シミュレーションによりモデルの妥当性を確認する。

3. 研究の方法

基本モデルとして「定電場が印可された、導体絶縁体混合系」を仮定し、Onsagerの変分原理とCahn-Hilliard方程式を利用してモデルを導出する。その式を、数値シミュレーションにより、絶縁体物質の濃度をパラメータ

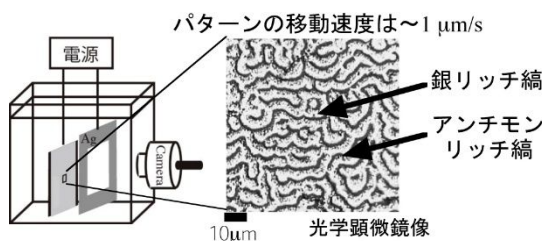


図1. 申請者は撮影した電極表面上に現れた時空間パターン

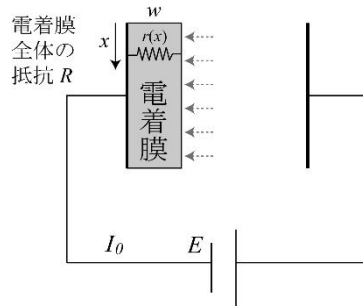


図2. 定電場下の、導体と絶縁体で形成される電着膜の模式図

として相分離の時間発展を考察する。

さらに、この方程式を基礎にし、**絶縁体物質が荷電を有する**と仮定して、「荷電性高分子が引き起こすミクロ相分離」とのアナロジーを利用し、銀とアンチモンの時空間パターンの特徴の一つである「**ストライプ縞の飽和(定ストライプ縞の保持)**」を、シミュレーションで確認し考察する。

4. 研究成果

この研究では、パターンの形成メカニズムが「定常電場下での導体と絶縁体の相分離」である可能性を探るため、系のモデル化を行った。図2のような、電極表面に2種類の物質が吸着して電着膜を形成している系を考える。今、起電力を E とし、回路に流れる電流を I とする。一方の電極表面に形成される電着膜全体の抵抗を R とする。電着膜表面から対極までは、電解質水溶液に相当する。電着膜を形成している、2種類の物質 A、B の抵抗率をそれぞれ、 R_A 、 R_B とし、 R_A が R_B の f 倍 ($R_A = f \cdot R_B$) であるとする。また、それぞれの物質の濃度を C_A 、 C_B と仮定し、 $C_A + C_B = 1$ とする ($R_A > R_B$ なので、物質 A を絶縁体と考える。)

オンサーガーの変分原理により、この系で、最小化すべき関数 Q は、系の自由エネルギーと電着膜の抵抗によって発生する散逸エネルギーであるので、 Q は以下のように書ける。

$$Q(C_A(x)) = \int dx \left[\frac{\varepsilon^2}{2} (\nabla C_A)^2 + W(C_A) \right] + \frac{1}{2} R I^2 \quad (1)$$

第一項が、界面エネルギーで、 ε は界面係数。第二項の $W(C_A)$ が、内部エネルギー及びエントロピー項で、第一項と第二項の和がこの系の自由エネルギーである。第三項が、電着膜の抵抗によって発生する散逸エネルギーで、抵抗 R は局所抵抗 $r(x)$ が x 方向に並

列に並んでいると仮定して $R = 1 / \int \frac{1}{r(x)} dx$

と書ける。 I は、電着膜に流れる電流で、銀とアンチモンの時空間パターンは、定電流モードで発生するので、この数値シミュレーション

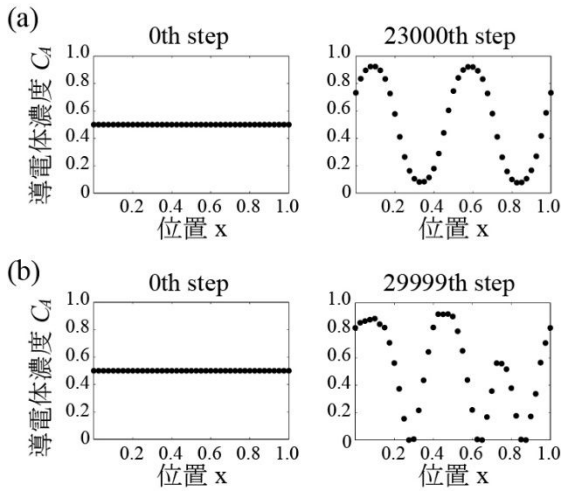


図3. 導体・絶縁体で形成された電着膜の相分離の時間発展 (a) 散逸エネルギー項が含まれない通常の Cahn-Hilliard 方程式。(b) 定電流場下の電着膜の散逸エネルギーを考慮した Cahn-Hilliard 方程式 (式(2))、物質 A、B の抵抗率比 $f = 5$ 。

オンでも、定電流モードを仮定し、定数になっている ($I = I_0$)、ここで、 $r(x) = A_0 \cdot (R_A \cdot C_A(x) + R_B \cdot C_B(x)) \times w$ 、 A_0 は係数、 w は電着膜の厚さである。上記の関数 Q (式(1)) を使用すると、この系の Cahn-Hilliard 方程式が以下のように記述できる。

$$\frac{\partial C_A(x)}{\partial t} = L\nabla^2 \left[-\varepsilon^2 \nabla^2 C_A + \frac{dW}{dC_A} \right] + L\nabla^2 \frac{d\bar{f}_1(C_A)}{dC_A} \quad (2)$$

\bar{f}_1 は空間に対して平均化された平均関数で、

$$\int \bar{f}_1 dx = \frac{1}{2} \left\{ \int \frac{1}{r(x)} dx \right\} I_0^2 \text{ のように定義される関数}$$

である。この式(2)の Cahn-Hilliard 方程式の計算結果と、右辺第 3 項散逸エネルギー項

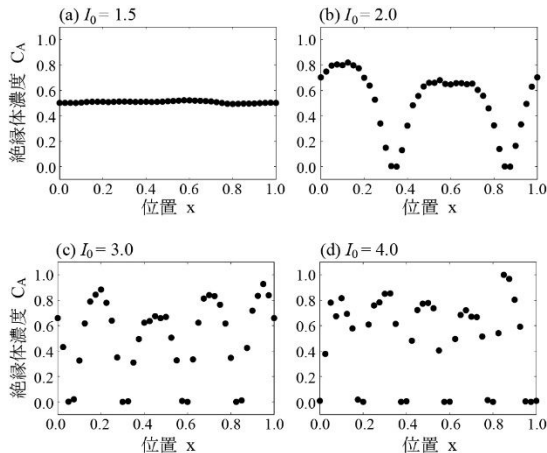


図4. 導体・絶縁体で形成された電着膜の、定電流場下での相分離: 印加定電流値 I_0 依存性

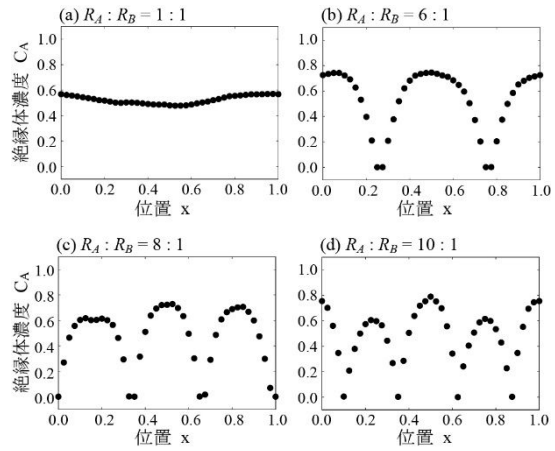


図5. 導体・絶縁体で形成された電着膜に生じる相分離: 抵抗率比 $R_A:R_B$ 依存性

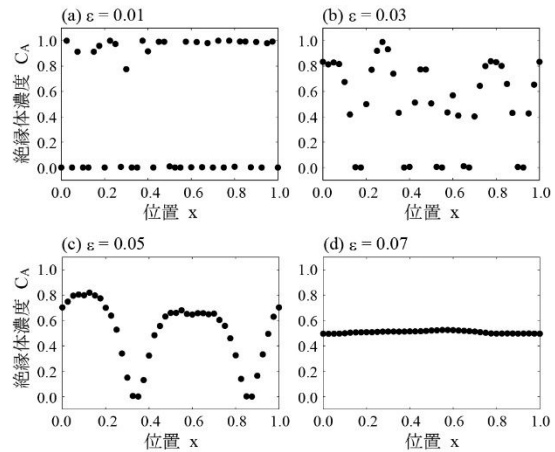


図6. 導体・絶縁体で形成された電着膜の、定電流場下での相分離: 界面係数 ε 依存性

を含まない通常の Cahn-Hilliard 方程式の計算結果と比較すると (図3)、通常の Cahn-Hilliard 方程式で、絶縁体が2つのドメインに分かれるのに対し (図3(a))、式(2)の Cahn-Hilliard 方程式では3つのドメインに分かれており (図3(b))、式(2)の右辺第3項の散逸エネルギーの項が、相分離を誘起することがわかった。

さらに、様々なパラメータを変化させて、式(2)の傾向を調べた。まず、式(2)の右辺第3項の散逸エネルギー項に関係しているパラメータである、導体・絶縁体で形成された混合電着膜に印加されている「定電流値 I_0 」を変化させた。

図4に示されるように、導体・絶縁体で形成された混合電着膜に印加されている定電流値を大きくしていくと、相分離で生じたドメインの数が大きくなっていくことがわかる。このことは、導体・絶縁体混合膜に、定電流を流すと、相分離を誘起する効果があることがわかる。

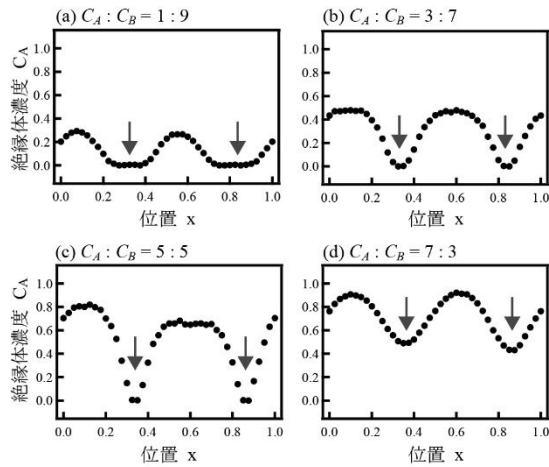


図7. 導体・絶縁体で形成された電着膜の、定電流場下での相分離：絶縁体 C_A ・導体濃度 C_B 比依存性

次に、やはり、式(2)の右辺第3項に関わる、絶縁体 A・導体 B の抵抗率比 $R_A: R_B$ を変化させて、調査を行った。図5に示されるように絶縁体物質と導体物質の抵抗率比を大きくしていくと、ドメインの数が増えいき、相分離が誘起されていくのがわかる。定電流値依存性と、抵抗率比依存性から、式(2)の右辺第3項が相分離を誘起する効果があることがわかった。

さらに、式(2)の右辺第1項である、界面エネルギー項の係数 ϵ を変化させて、相分離傾向を調査した。

図6に示されるように、界面係数が大きくなっていくと、ドメインの数が減り、相分離が抑制されていくことがわかる。つまり、第1項は、相分離を抑制する効果をもつ。

最後に、どの項にも共通の絶縁体濃度 C_A ・導体濃度 C_B 比を変化させて、相分離の振舞を調査した。図7に示されるように、導体・絶縁体濃度比を変化させると、相分離によって生じたドメインの数は2つのままで変化はないが、絶縁体が少ない箇所(の箇所)の絶縁体濃度 C_A に特徴的な傾向があることに気付いた。(a) $C_A:C_B=1:9$ 、(b) $C_A:C_B=3:7$ 、(c) $C_A:C_B=5:5$ 、では、の箇所で、絶縁体の濃度 C_A が0になっているが、(d) $C_A:C_B=7:3$ では急に、 C_A が0.5になっている。つまり、この相分離では、絶縁体が少ない箇所において、絶縁体濃度 C_A が0になる傾向があることがわかった。その観点から、その他のグラフも観察してみると、一旦、相分離が生じると、やはり、絶縁体が少ない箇所において、 C_A が0になっていることが、わかった。これは、一度、絶縁体濃度が0の箇所、つまり、導体だけの箇所を形成すると、そこから、電流が流

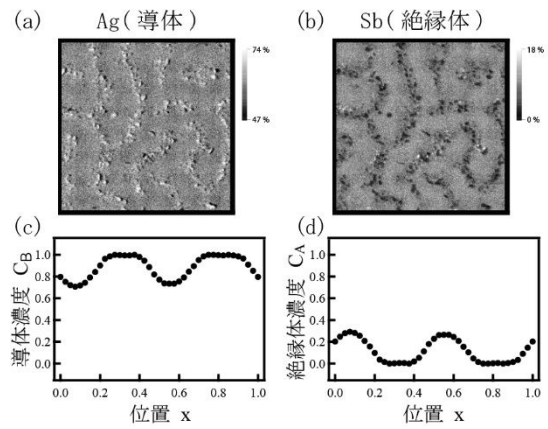


図8. Ag と Sb の時空間パターンの Ag(導体) と Sb(絶縁体) の元素分析の結果((a)、(b)) と導体・絶縁体混合系における相分離のシミュレーション結果((c)、(d)、図7. (a) $C_A:C_B=1:9$ と同じ条件)

れやすくなり、散逸エネルギーが急に減少するからではないかと考えている。

さらに、図7(a) $C_A:C_B=1:9$ のデータを使用し(図8(d))、 $C_A+C_B=1$ の保存則より、導体濃度 C_B の空間分布を算出し(図8(c))、Ag と Sb の時空間パターンの元素分析から得られた濃度分布データ (Ag(導体) と Sb(絶縁体)、図8(a)(b)) と見比べた。

Ag(導体)の実験データ(図8(a))は、Ag濃度が約50%から約75%の濃度域で空間分布しており、Sb(絶縁体)の実験データ(図8(b))では、Sb濃度が0%から約20%の濃度域で空間分布していることがわかる。このAg(導体)濃度分布とSb(絶縁体)濃度分布は、数値シミュレーション結果の導体濃度及び絶縁体濃度域(図8(c)、(d))と、それぞれ類似していることがわかった。このことから、この数値シミュレーションは、実際の実験結果との一致する結果を得ていることがわかる。

さらに、これまでの、文献調査により、Ag と Sb の時空間パターンの Sb(絶縁体部分) が帯電している可能性を見出している。このため、この数値シミュレーションでも、絶縁体が帯電していると仮定して、式を記述し、数値シミュレーションを行った。荷電の効果を考慮した式として、式(1)にクーロンエネルギー項を右辺第4項に加えた。

$$Q(C_A(x)) = \int dx \left[\frac{\epsilon^2}{2} (\nabla C_A)^2 + W(C_A) \right] + \frac{1}{2} R^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon} \iint dx dx' \left[\frac{(q \cdot C_A(x)) \cdot (q \cdot C_A(x'))}{|x - x'|} \right] \quad (3)$$

ここで、 q は荷電のパラメータである。位置 x における帯電量 Q は、絶縁体の濃度 $C_A(x)$ に比

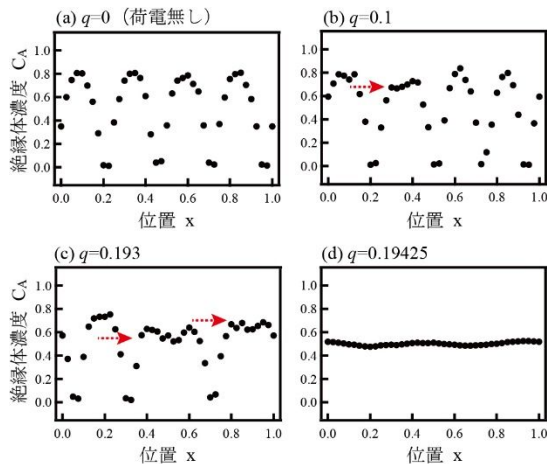


図9. 導体・絶縁体で形成された電着膜の、定電流場下での相分離：絶縁体の荷電量 $Q = q \cdot C_A$ 依存性

例して $Q = q \cdot C_A(x)$ である。この式(3)からこの系の Cahn-Hilliard 方程式である式(4)を導出した。

$$\frac{\partial C_A(x)}{\partial t} = L\nabla^2 \left[-\varepsilon^2 \nabla^2 C_A + \frac{dW}{dC_A} \right] + L\nabla^2 \frac{df_1(C_A)}{dC_A} + L\nabla^2 \left[\int dx' \frac{q^2 \cdot C_A(x) \cdot C_A(x')}{4\pi\varepsilon|x-x'|} \right] \quad (4)$$

この結果、荷電量を増やすと、図9に示されるように相分離を抑制する傾向があることがわかった。式(2)の Cahn-Hilliard 方程式では、図6に示されるように、相分離の抑制項は界面項（右辺第1項）のみだったが、式(4)の Cahn-Hilliard 方程式では、クーロンエネルギー項（右辺第4項）も抑制項であることがわかった。また、この抑制の効果は、相分離ドメイン幅の飽和に寄与する可能性を示している。

また、界面項から生じる抑制では、界面係数の増加とともに、相分離したドメインの数が徐々に減ってゆくのにに対し、クーロンエネルギー項の荷電量を増やしていくと、ドメインの数が $q=0.193$ と $q=0.19425$ の間で転移的に減ってしまうことがわかった。また、クーロンエネルギー項により相分離が抑制される場合は、ドメインの頂点（ $\cdots \blacktriangleright$ の指し示す位置）が平らになる傾向があることがわかった。上記の特徴は、植物細胞の分裂の転移挙動や細胞自身の形状に似ている。

上記は、銀とアンチモンの時空間パターンの発生条件である、電流値一定の条件で数値シミュレーションを行ったが、電圧一定の条件でも、式(1)を基に、Cahn-Hilliard 方程式を導出した。

$$\frac{\partial C_A(x)}{\partial t} = L\nabla^2 \left(-\varepsilon^2 \nabla^2 C_A + \frac{dW}{dC_A} \right) + \frac{LE_0^2}{2A_0W} \nabla^2 \frac{-(R_A - R_B)}{(R_A - R_B) \cdot C_A + R_B} \quad (5)$$

ここで、 E_0 は定電圧値である。式(5)を数値シミュレーションしたところ、パラメータを変化させても、相分離は起きなかった。実際、銀とアンチモンの時空間パターンも、電圧一定の条件ではほとんど生じないことがこれまでの実験でわかっている。この数値シミュレーションの結果も実験結果との一致をみた。

5. 主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Yuko Nagamine, “Phase-separation between conductive and insulative materials induced by an electric field”, Physical Review E, 査読有（投稿中）

〔学会発表〕(計 8 件)

Yuko Nagamine, “Phase-separation between conductive and insulative materials under the static electric field: Modeling for Ag and Sb spatiotemporal patterns on the electrode surface”, Engineering of Chemical Complexity, Rostock-Warnemünde (Germany), 2013年6月11日

Yuko Nagamine, “Phase-separation behaviors in the mixed system of conductive and insulative materials under the constant current and voltage modes”, The 2nd German-Japanese Workshop on "Nonlinear Sciences and KANSEI-Informatics", セントコア山口（山口県・山口市）, 2013年8月29日

長峯祐子, “Ag と Sb の電極表面時空間パターンのモデル化: 定電流モードと定電圧モードにおける導体・絶縁体混合系の相分離挙動”, 日本物理学会 2014 秋季大会, 中部大学（愛知県・春日井市）, 2014年9月9日

長峯祐子, “Onsager の変分原理を使用

した Cahn-Hilliard 方程式における、定電流 / 定電圧モード下の導体・絶縁体混合系の相分離挙動”，「非線形物理の深化と視覚機能理解への適用」研究会，山口大学（山口県・宇部市），2014 年 12 月 6 日

長峯祐子、 “ Ag と Sb の電極表面時空間パターンから考察する、静電場下における導体 / 絶縁体の相分離 ”，全国高専機構主催「平成 26 年度女性研究者研究交流会」，学術総合センター（東京・千代田区），2014 年 12 月 15 日

長峯祐子、 “ Ag と Sb の電極表面時空間パターンのモデル化：定電流モード下における導体 / 絶縁体混合系の相分離挙動の性質 ”，日本物理学会第 70 回年次大会，早稲田大学（東京・新宿区），2015 年 3 月 22 日

Yuko Nagamine, “ Characteristic of Phase-Separation between Conductive and Insulative Materials under the Constant Current Mode: Modeling for Ag and Sb Spatiotemporal Patterns on the Electrode Surface ”，SFS2015: International Symposium on Fluctuation and Structure out of Equilibrium 2015，京都大学（京都府・京都市），2015 年 8 月 21 日

Yuko Nagamine, “ Simulation for Phase Separation between Conductive and Insulative Materials under the Constant Current Mode: Dependence on Parameters ”，An Interdisciplinary Workshop between Nonlinear Science and The Study of Time，山口大学（山口県・宇部市），2016 年 3 月 25・26 日

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www2.ube-k.ac.jp/nagamine/>（長峯祐子の科学研究費のホームページ）

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長峯 祐子 (NAGAMINE, Yuko)

宇部工業高等専門学校・制御情報工学科・准教授

研究者番号：50344049

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし