The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Selection Principles of Various Spatiotemporal Electrochemical Oscillations Revealed by Linear and Non-linear Bifurcation Analyses
Author(s)	福島, 聡史
Citation	大阪大学, 2008, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/48851
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【132】

氏　　名	福　島　聡　史（ふくしま　さとし）
博士の専攻分野の名称	博　士（工　学）
学　位　記　番　号	第　２２１０１　号
学 位 授 与 年 月 日	平成 20 年３月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第４条第１項該当 基礎工学研究科物質創成専攻
学　位　論　文　名	Selection Principles of Various Spatiotemporal Electrochemical Oscillations Revealed by Linear and No-linear Bifurcation Analyses （線形・非線形分岐解析による電気化学系における時空間反応パターンの選択則の解明）
論 文 審 査 委 員	（主査） 教　授　松村　道雄 （副査） 教　授　井上　義朗　　教　授　岩井　成憲　　准教授　今西　哲士 准教授　小川　知之

論 文 内 容 の 要 旨

非平衡条件下において正のフィードバックプロセスを含む化学反応と拡散がカップリングすると様々な時間的、空間的な反応パターンが観測される。均一反応系における Belousov-Zhabotinsky 反応や単結晶 Pt 表面上での CO 酸化反応で見られる時空間反応パターンはその代表的な例である。この種の時空間パターン形成は、もっとも簡単には、２変数の反応拡散方程式で記述され、反応ダイナミクスや拡散係数の比の大小に応じて現れる時空間パターンが様々に変化する。

こうした時空間反応パターンが電気化学反応系でも得られることは古くから知られている。電気化学系には、⑴反応のギブズ自由エネルギーを連続的に自由に制御できる、⑵時空間反応パターンを電極の構造、配置の制御を介して自由にチューニング出来るなどといった、この方面の研究を進める上で大変大きな長所がある。このことから、近年、この分野の研究は大きく進展し、基本的な数理モデルも確立され、実験で観測された時空間パターンが数値計算により再現されるようになった。しかし、一方で、様々な時空間パターン発現の選択則については未だ不明な点が多く、モデル方程式の解の詳細な分岐構造の解明が強く望まれていた。

申請者は、この選択則を明らかにするために Pt 電極上における H_2O_2 の還元反応に伴う電気化学振動現象をモデル系として選んで研究を進めてきた。まず、様々な実験条件下で時空間パターンを観測し、作用電極と参照電極間の距離および電極電位に依存して様々なパターンが現れることを明らかにした。また、これらのパラーメータの操作の仕方、すなわち系の履歴に依存して、同じパラメータ領域において異なる２種のパターンが共存することを見出した。これらの現象を理解するためにこの電気化学反応系の数理モデル化および数値計算を行った。さらにモデル方程式の解の線形、非線形分岐解析を通して解の詳細な分岐構造を明らかにし、これにより様々な時空間パターンの間の選択則を解明した。

論文審査の結果の要旨

正のフィードバック機構（自己触媒機構）を持つ化学反応と拡散とが共役すると、その反応が巨視的な動的パターンを形成する場合がある。一般に、この種の動的パターンは反応拡散（Reaction-Diffusion（RD））方程式で記述することができる。電気化学反応系はこうした反応拡散パターンの宝庫である。近年、この分野の研究は大きく進展し、電気化学振動に同期して様々な時空間反応パターンが電極表面上に現れることが明らかとなっている。また基本的な数理モデルも確立され、実験的に観測される時空間パターンが数値計算によっても再現できるようになってきた。しかしながら、時空間反応パターンの詳細な分岐構造に関する報告例は極めて少なく、このため様々な時空間反応パターンの選択則はこれまで明らかにされていなかった。本論文では、様々な実験条件下での電気化学時空間振動パターンを観測した。また系を数理モデル化し、この微分方程式を用いた数値シミュレーションにより実験的に得られた全ての時空間振動パターンを再現することに成功した。さらに、モデル微分方程式の線形・非線形分岐解析を通して、様々な時空間振動パターンの選択則を明らかにした。

本研究では、リング状（直径 19 mm）にした擬一次元 Pt 作用電極上での H_2O_2 振動還元反応において、空間一様振動や空間非一様振動が観測されることを明らかにした。個々の電極反応と拡散や泳動、ポテンショスタットを介した空間カップリングを考慮に入れた数理モデルを構築し、これらの時空間反応パターンを数値シミュレーションにより再現した。さらに、線形分岐解析、非線形分岐解析により異なる振動モード間の選択則をそれぞれ明らかにした。また、Pt 作用電極と参照電極の間の距離を変化させると空間一様振動と空間非一様振動の間でヒステリシスが観測されることを見出し、数値シミュレーションと非線形分岐解析により、そのメカニズムを明らかにした。さらに、電位を正方向および負方向へスキャンすると、そのスキャンの方向に依存して振動状態と定常状態の間でヒステリシスが観測されることを実験的に見出したが、非線形分岐解析によりこの電気化学系の詳細な分岐構造の解明を行った。また、複数の振動子が並べて配置された場合に、それぞれの振動子の周期が互いにそろう「カップリング現象」を実験的に観測し、そのメカニズムを解明した。この一連の研究によって、いろいろな電気化学振動現象を数理モデルで解釈することが可能になった。

よって、本論文を博士（工学）の学位論文として価値のあるものと認める。