

平成 30 年 6 月 18 日現在

機関番号：24201

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K13711

研究課題名(和文)弱電離プラズマ気相中の化学反応ネットワークの可視化と解析

研究課題名(英文) Visualization and analysis of chemical reaction networks in weakly-ionized plasmas

研究代表者

酒井 道 (Sakai, Osamu)

滋賀県立大学・工学部・教授

研究者番号：30362445

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：弱電離プラズマ内の種々の反応、すなわち、電子衝突に起因して生じた活性種の反応系全体についての理解と可視化のため、ネットワーク解析手法を適用する。弱電離プラズマ内に存在する数10～数100の種の活性種とそれらの間の反応式を、節点および節点間を結ぶ枝で成り立つグラフ構造に割り当てて可視化し、中心性指標等ネットワーク解析で導出される種々の指標値を計算し、反応系全体の中に占める種の役割や反応式の特定を行う。

研究成果の概要(英文)：We proposed a method for understanding and visualization of various reactions in weakly-ionized plasmas: reaction networks composed of active species generated directly and indirectly in electron-impact collisions. Visualization was performed by a graph whose nodes are tens or hundreds of species and edges bridge chemical agents and products in reactions. With network analysis based on derivation of centrality indices, we identified roles of species microscopically and macroscopically.

研究分野：プラズマ工学、メタマテリアル科学

キーワード：弱電離プラズマ 化学反応 複雑ネットワーク

## 1. 研究開始当初の背景

弱電離プラズマは、従来からの半導体プロセス・ディスプレイプロセスに加え、バイオ材料改質やその医療応用といった種々の分野への広がりを見せている。しかし、その内在する機構について、これまでの数10年の研究成果をもってしても、いまだに完全な理解や直感的把握が難しい。その理由は、弱電離であるからこそ、その中に含まれる大半の気体原子・分子の生成・消滅に複雑な化学過程を含み、さらにはプラズマ中の電子が高エネルギー状態を保持するために、熱平衡過程で説明できない活発な反応エネルギーをもたらすことによる。従来の研究では、測定可能な種の計測および反応速度定数と特定のモデルに基づいた数値計算により、現象の把握が行われてきた。

それらの研究に対して、個々の反応や粒子種の理解より、反応系全体の理解とその中の個々の位置づけを行うことを目指して、ネットワーク解析手法の適用を提案したい。近年の複雑ネットワーク分野の研究(例えば、Rev. Modern Phys. 74, 48(2002))の進展に伴い、インターネットや人間関係といったビッグデータの解析が注目されているが、現状での適用範囲は限定的である。

## 2. 研究の目的

弱電離プラズマ内の種々の反応、すなわち、電子衝突に起因して生じた活性種の反応系全体について、その理解と解明に迫るため、ネットワーク解析手法を応用する。弱電離プラズマ内に存在する数10~数100の種の間には、化学反応式を介した反応のネットワークがあることは周知の通りである。それらの活性種と反応式を、頂点および頂点間を結ぶ枝で成り立つグラフ構造に割り当てて可視化し、中心性指標やクラスター係数等ネットワーク解析で導出される種々の指標値を計算し、反応系全体の中に占める重要な種や反応式の特定とプラズマプロセスに独特である電子の役割を明確にする。今まで実験的に検出できなかった種の診断や、電子衝突の重要性の程度など、弱電離プラズマ物理・化学の抱えていたあいまいさを客観的指標に変える手法を確立する。

この研究は、物理・化学分野(原子・分子物理分野)と情報分野にまたがる学際領域研究である。これまで、情報分野では、電気工学における回路理論と関連性を持ちながら、ネットワーク解析の手法が古くから適用されてきたが、インターネットや交通網といった(後述する一部の例を除いて)明らかにネットワークを構成している構造を対象としての解析が中心であった。一方、化学分野での反応式は矢印を含む式で描かれており、プラズマエレクトロニクス分野における弱電離プラズマ解析では、種々の種が多くの反応

式の左辺にも右辺にも現れて複雑に入り組み、連立微分方程式として数値解析結果で議論されてきた。この反応式系は、一部の商用ソフト(CHEMKIN等)によりグラフ類似的表示はされてきたが、それを積極的にネットワークと見なして解析するという提案はこれまで無かった。特に、弱電離プラズマ中の反応系には、電子衝突という非熱平衡性のために、電子の無い熱平衡系では現れない反応が種々存在する。これらに個々対応して問題を解決していく手法では、新たな種を扱うときにまた一から数値計算などの検討を適用しないとイケない。そこで、ネットワーク分析の分野で培われてきた手法を用い、異なる視点での反応系の理解を行うことで、反応系全体の特性、現れる種の個々の特性の理解が進むと期待される。例えば、反応系内での各種の間の結びつきの強弱、個々の種の源・媒介・生成物といった役割の定量化などが可能となる。そして、ネットワーク解析の新たな適用先の確立にもつながる。

## 3. 研究の方法

研究の実際の遂行は、ネットワーク解析手法の開発と、その結果と実験結果との比較検討の2つの柱により行った。

ネットワーク解析手法の開発においては、化学反応を元に枝を張る際の基本的な手順の探索から、枝の太さ制御による反応間の差別化、一般的に得られる種々の指標による分析の有効性確認、さらにこれまでネットワーク分野で行われていない分析法の開発等を、ネットワーク中の各粒子種の役割特定を行う目的で検討した。また、反応系全体の統計性の分析においては、特に大きく複雑なネットワーク構造をとる場合に現れると想定される、スケールフリー性・スモールワールド性などの複雑系の特性の抽出を目指した。さらに、実験結果との比較検討では、すでに絶対密度測定法として確立している対象として、紫外吸収分光法によるヒドラジン( $N_2H_4$ )の診断結果との比較を行うこととし、分析手法の高精度化を目指した。

ネットワーク解析手法の開発について、用いた手法について概略を説明する。グラフ理論あるいはそれを基礎としたネットワーク解析については、電気回路網の解析を端緒として道路網に対する物流の最適化等に至るまで、数十年にわたって研究が続けられてきた。その中で、構成要素である各頂点は、頂点間を結ぶ各枝の接続の形態によって、中心的な役割を果たしたり、周辺部の構造形成にのみ寄与したり、といった役割を導出することが試みられてきた。この種の指標を総称して「中心性指標」という。我々は、これまでに開発されてきたいくつかの指標を試みに使用すると同時に、それらを改良しながら新たな指標を提案した。すなわち、これまでに開発された媒介中心性と近接中心性を用い

ると同時に、固有ベクトル中心性的一种である PageRank 値を簡易に定義しなおし、かつ有向枝の向きをわざと逆にした場合の逆 PageRank 値も用いることとした。

以上は、ネットワーク内の構成要素がネットワーク全体からみてどのような役割を果たしているか、というミクロな視点での指標導出であった。それに対して、ネットワーク全体がどのような構造を持っているのか、というマクロな視点も重要である。特に、2000年頃から複雑ネットワークとして研究対象となった種々のネットワークにおいては、スケールフリー性（ある次数（1つの頂点が何本の枝とつながっているか）の頂点数と、次数との関係が、どのレベルを取っても同様）やスモールワールド性（ネットワークのサイズにあまり依存せずにごく少数の中継点で頂点同士が接続されること）などが対象とするネットワークの種類に関わらず観測されてきた。このような巨視的な性質を明らかにするのも本研究の重要な視点である。

このように理論的に解析されるネットワークが、弱電離プラズマ中でどのように観測されるかについて、本研究ではアンモニアガスをプラズマ化して調べた。我々は、これまでにアンモニアプラズマの中に生じるヒドラジン  $N_2H_4$  について、紫外吸収分光法により絶対密度を測定する方法を確立している (K. Urabe, Y. Hiraoka and O. Sakai, "Hydrazine generation for reduction process using small-scale plasmas in argon/ammonia mixed gas flow," *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 22, 2013, pp. 032003-1-4)。これに、通常の発光分光法による測定を加え、分析される化学反応のネットワークがどのような視点を与えてくれるのかについて、調べた。

#### 4. 研究成果

理論解析において我々が取り上げたのは、メタンプラズマ、シランプラズマ、アンモニアプラズマ、大気圧プラズマの4つである。それぞれ、反応において現れる粒子種は30~100超の数となり、反応数を反映する枝の数は通常200を超える。ここでは、シランプラズマの場合の頂点と枝の設定の方法と、反応系全体の可視化の様子を説明する [雑誌 1、図書 1: 項目5に示した発表論文等で示す] (図1)。反応物から生成物に向けて有向枝が設定されるが、ここではすべての反応物からすべての生成物を結ぶこととした。このようにしない方法もありえるが [参考論文]、それぞれ正しい手法である。これは、反応速度論から得られる反応系を表現する行列として、それぞれの種に対応する項への値の割り振り方の違いによる、と説明できる。図1に示すように、反応系は非常に複雑であり、これだけでは個々の反応の区別や各粒子種の役割等は不明確である。

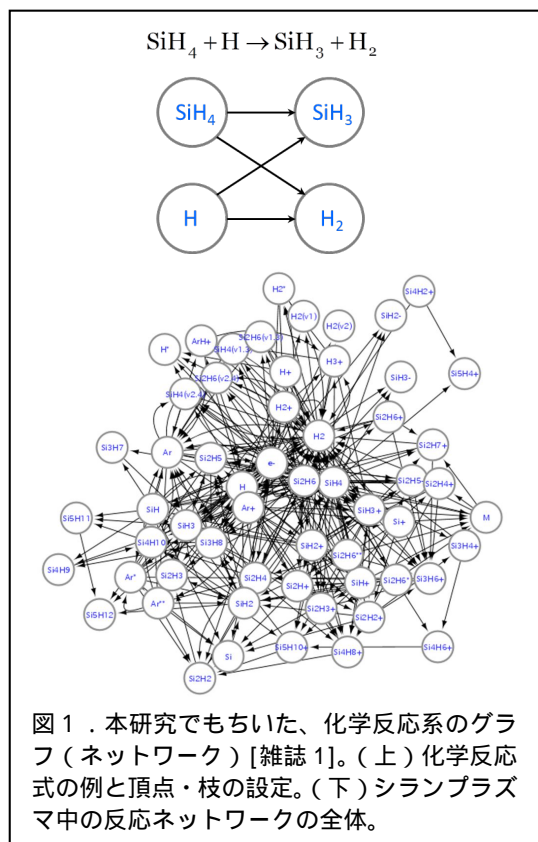


図1. 本研究でもちいた、化学反応系のグラフ(ネットワーク) [雑誌 1]。(上)化学反応式の例と頂点・枝の設定。(下)シランプラズマ中の反応ネットワークの全体。

そこで、本研究においては、ネットワーク解析で提案されている頂点の中心性指標について、その使い方について種々開発した。固有ベクトル中心性は、有向枝を備える有向グラフに有効な指標であり、その中でも我々は簡易 PageRank 値、すなわちいくつも提案されている PageRank 値の導出法の内、一番簡易なもので評価した [参考論文、図書 1]。また、有向枝の向きを逆に求めて新しい“逆簡易 PageRank 値”を定義した。この手法により、各粒子について、生成物としての役割、反応物としての役割を明確に示すことができた。次に、媒介中心性と近接中心性の使用により、生成物と反応物との役割分離と中間体としての重要性（多くの反応に現れるか、限られた反応に現れるか）の指摘を行えることを示した [雑誌 1] (図2)。

以上は、反応のネットワークの中で、各粒子種（頂点）がどのような役割を果たしているかを、いわば微視的な視点で明らかとした。一方、複雑ネットワークの分野の成果で指摘されているような、ネットワーク構造全体の統計性について、巨視的な視点での議論が可能かどうかは、大変興味を持たれるところである。残念ながら、現れる頂点数は複雑ネットワークの分野で対象となるものほど多くないが、それでも下記の通り、特徴的な性質が明らかとなった。各頂点の媒介中心性について、個々の値の領域での頂点数をプロットする (図3)。すると、その様子は、ランダムグラフ（頂点間にランダムに枝を張ったグラフ）とは全く異なり、媒介中心性が低いものから高いものまでバランスよく分布していることがわかった。これは、反応系全体の

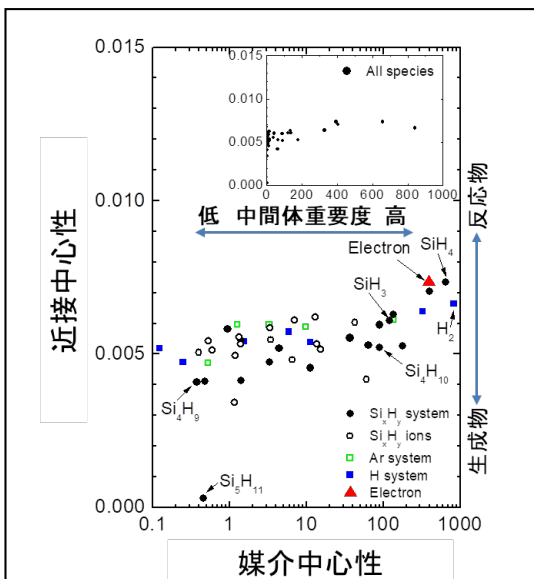


図2．近接中心性（縦軸）と媒介中心性（横軸）を用いて表した頂点の位置づけ[雑誌1]。

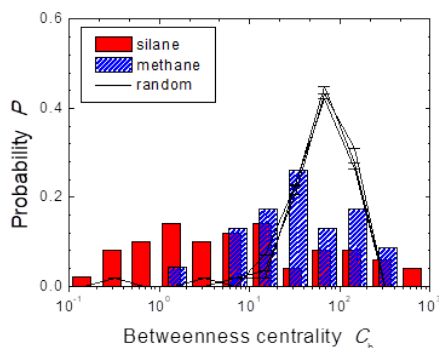


図3．媒介中心性の各値のレベルにおける頂点数の分布[雑誌1]。シランプラズマ、メタンプラズマの場合の分布を、ランダムグラフと比較して示す。

ロバスト性に関わる統計性と考えられる。

そして、実験結果の解釈への適用について、アンモニアプラズマ中に生成されるヒドラジン生成と窒素系発光種（励起分子、励起NHラジカル）の振舞について調べた。すなわち、プラズマ生成電力を増加させることを電子から出る枝の数で制御したり、気相空間の圧力変化を母ガスであるアンモニアの頂点数の変化に対応させたりすることで、各粒子の中心性指標値がどのように変化するかを調べた。すると、実験結果を定性的に評価できることがわかった。すなわち、例えば、従来は、励起粒子種の発光強度のパラメータ依存性を理解するには反応式をすべて用いた数値計算による必要があると指摘されてきたが、今回の成果で非常に簡易な形で振舞の説明が可能となった。

なお、以上の研究成果については次項目に示す形で発表しているが、関連事項を本研究開始の直前に下記の雑誌論文として発表している。

[参考論文] O. Sakai, K. Nobuto, S. Miyagi and K. Tachibana, Analysis of weblike network

structures of directed graphs for chemical reactions in methane plasmas, *AIP Advances* **5**, 107140-1-6 (2015) (<http://dx.doi.org/10.1063/1.4935059>).

#### 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)

1. Y. Mizui, T. Kojima, S. Miyagi and O. Sakai, “Graphical classification in multi-centrality-index diagram for complex chemical network,” *Symmetry* **9**, 309-1-12 (2017) (doi:10.3390/sym9120309).

〔学会発表〕(計 4 件)

1. O. Sakai, Y. Mizui, T. Kojima, S. Miyagi, “Visualization of complex chemical reaction networks in weakly-ionized plasmas,” 第65回応用物理学会春季学術講演会（早稲田大学西早稲田キャンパス(東京), March 17-20, 2018)
2. O. Sakai, Y. Mizui, K. Nobuto, S. Miyagi, “Network topology in complex chemical reactions in microplasmas,” *9th International Workshop on Microplasmas 2017* (Garmisch-Partenkirchen, Germany, June 6-9, 2017)
3. Y. Mizui, K. Nobuto, S. Miyagi and O. Sakai, “Complex Reaction Network in Silane Plasma Chemistry,” *The 8th international conference on complex networks* (Dubrovnik, Croatia, March 21-24, 2017).
4. T. Kojima, J. Ishida, S. Miyagi, and O. Sakai, “Complexity in Equation Network of Electromagnetic Theory,” *The 8th international conference on complex networks* (Dubrovnik, Croatia, March 21-24, 2017).

〔図書〕(計 1 件)

1. Y. Mizui, K. Nobuto, S. Miyagi and O. Sakai (B. Goncalves, R. Menezes, R. Sinatra and V. Zlatic (eds.)), in *Complex Networks VIII, Springer Proceedings in Complexity* (Springer International Publishing, 2017) pp. 135-140 (262 頁中).

〔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

滋賀県立大学工学部電子システム工学科

ネットワーク情報工学分野のページ

<http://www.e.usp.ac.jp/~edtw/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

酒井 道 (SAKAI, Osamu)

滋賀県立大学・工学部・教授

研究者番号：30362445

(2) 研究分担者

(該当無し)

(3) 連携研究者

(該当無し)