

現象の数理モデル

Mathematical models of nonlinear phenomena

長山 雅晴 (Masaharu NAGAYAMA)

金沢大学理工研究域数物科学系

Institute of Science and Engineering , Kanazawa University

1 はじめに

本稿では、これまでに研究してきた現象の中で数理モデルと実験系の連携によって理解することができた界面活性粒子船の振動現象の解析について記述する。昇華性のある界面活性剤の一種である樟脳粒子を水面に浮かべると、樟脳粒子が自発的に動き回る現象は昔から知られており、その原理を使って動かす樟脳船というオモチャもある。樟脳分子が水面に展開することによって船首と船尾の間に表面張力差が発生し、その差が樟脳船の駆動力となっている。2000 年頃から界面活性粒子を用いた自発的運動の実験が行われ、表面張力差だけで説明することはできない固形樟脳のスイッチング現象や 2 隻の樟脳船の引き込み現象等が報告された。我々は、これらの現象を理解するために、数理モデルを構築し数値計算によってモデル方程式の定性的性質を詳しく調べ、実験に現れる現象を数理的側面から理解してきた ([2], [3])。

樟脳の代わりに樟脳酸を使うことで樟脳船では見られなかった新しい現象が報告された [4]。この実験はリン酸緩衝液上の樟脳酸船の運動を考察したものであり、リン酸のイオン強度に依存して樟脳酸船の速度が周期的に変動する現象を報告している。図 1 はリン酸イオン溶液上での樟脳酸船の速度の時間変化を示している。初期のリン酸のイオン強度がゼロのとき、樟脳酸船は等速運動をしている (図 1(a))。初期のイオン強度を徐々に強くすると、等速運動の平均速度は遅くなり揺らぎや間欠運動が見られるようになる (図 1(b))。イオン強度をもっと強くすると、周期的な間欠運動がはっきりと見られるようになる (図 1(c))。さらに強くすると、停止時間の間隔が長くなる (図 1(d))。更に、樟脳酸粒子はリン酸イオンと気水界面の近くで化学反応を起こしイオン化し、膜を展開できないことを報告している。リン酸のイオン強度が強いことによつて表面張力が変化しないため、樟脳酸船が動かないことは理解できるが、これだけでは速度の周期的変動を説明することは困難である。そこで我々は樟脳酸船に現れる現

象を数理的に理解するために樟脳酸船の数理モデルを構築し、振動現象の機構を理解する。

2 数理モデル

リン酸イオンの強度の代わりにリン酸イオン濃度を变化させても実験結果は定性的変化しないことが中田聡氏(広島大学大学院理学研究科)によって確かめられているため、我々はリン酸イオン濃度に依存した樟脳酸船の運動について考える。振動現象に注目して解析するため、直線状水路内での樟脳酸船の数理モデルを導入する。そして、数値計算によって数理モデルから船の間欠振動現象を数理的に解釈することを考える。最初に、樟脳酸粒が非常に小さいので樟脳酸粒を質点で表現し、樟脳酸船を次のような2質点剛体で近似する：

$$(x_1(t), x_2(t)) = (x_c(t) + \ell, x_c(t) - \ell) \quad (1)$$

ここで、 $x_1(t), x_2(t), x_c(t)$ はそれぞれ樟脳酸船の船首、船尾、船の中心を表しており、 2ℓ は船の長さとなる。このとき、樟脳酸船の運動は次のようなNewtonの運動方程式で表現できる([2], [3]):

$$\rho \ddot{x}_c(t) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \frac{\partial}{\partial x} \gamma(u(x_i(t), t)) - \mu \dot{x}_c(t) - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 e_i \left(\frac{\partial}{\partial x} \gamma(u(x_i, t)) \right)^2 \dot{x}_c(t). \quad (2)$$

ここで、 $\gamma(\text{N/m})$ は水面の表面張力、 $u(x, t)(\text{mol/m}^2)$ は樟脳酸粒から供給される樟脳酸膜の表面濃度、 $\rho(\text{kg/m}^2)$ は樟脳酸船の表面積密度、 μ は表面の粘性抵抗、 $e_i(\text{s}\cdot\text{m/N})$ は対流項に対する定数で負の抵抗のような効果を持つ。導出の詳しい方法は[3]を参照のこと。表面張力と界面活性剤の関係として、界面活性剤が増加すると表面張力は弱くなることを実験結果から得た[1]。更に、表面張力はわずかな界面活性剤の濃度によって変化しないことが実験によって知られている[5]。これらの実験結果に基づいて我々は表面張力と界面活性剤の関係を次のように仮定した：

$$\gamma(u) = \begin{cases} \gamma_0, & 0 \leq u \leq u_1, \\ a(u - u_1)^2 + \gamma_0, & u_1 < u \leq u_2, \\ b(u - u_3)^2 + \gamma_1, & u_2 < u \leq u_3, \\ \gamma_1, & u > u_3. \end{cases} \quad (3)$$

ここで

$$a = \frac{\gamma_1 - \gamma_0}{(u_2 - u_1)(u_3 - u_1)}, \quad b = \frac{\gamma_0 - \gamma_1}{(u_3 - u_2)(u_3 - u_1)}.$$

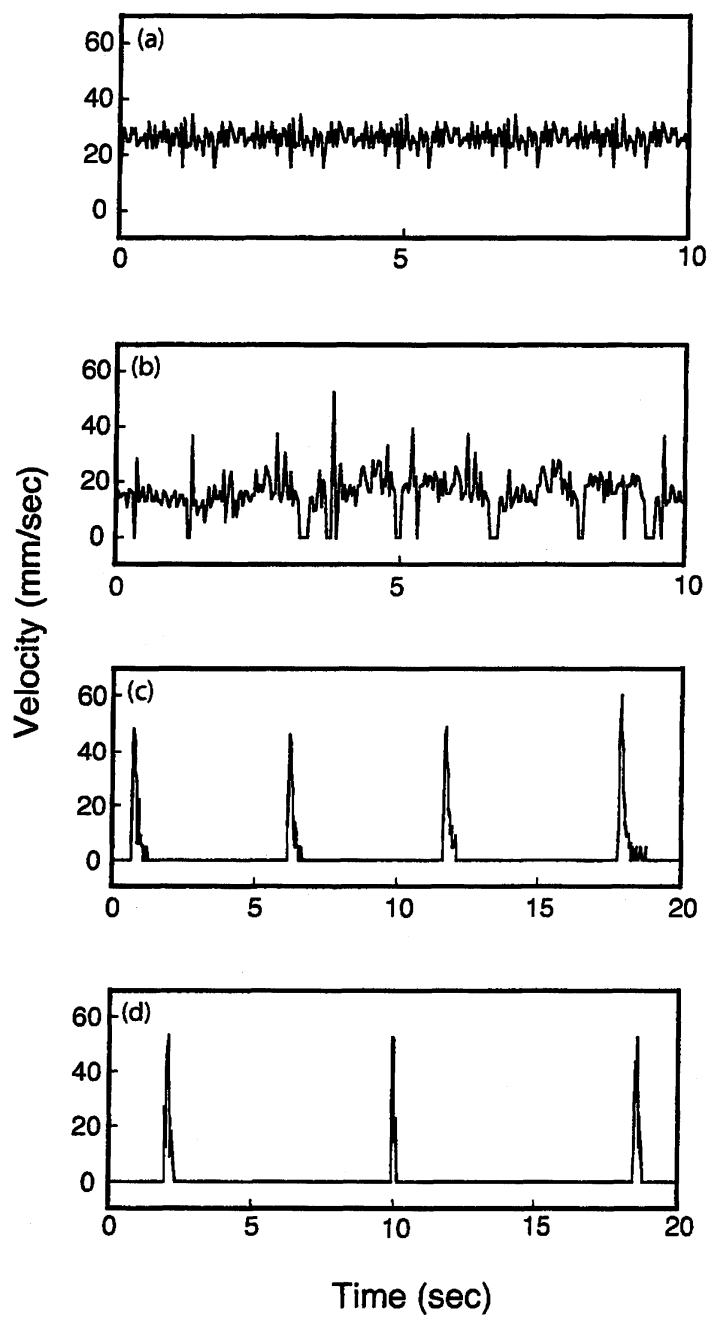
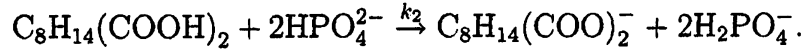


図 1: 異なるイオン強度のリン酸水溶液上での樟脳酸船の速度の時間変化 ((a) 0 (pure water), (b) 0.1(PBS-01), (c) 0.2 (PBS7), and (d) 0.4(PBS-04)).

ただし, $\gamma_0(\text{N/m})$ は水の表面張力, $\gamma_1(<\gamma_0)$ は樟脳酸膜濃度に依存した最小の表面張力である.

次に樟脳酸膜の表面濃度 $u(x, t)$ とリン酸イオンの濃度 $v(x, t)$ に対するモデル方程式を考える. 樟脳酸分子は気水界面のまわりでリン酸イオンと次のような反応を起こしてイオン化し水溶液中に溶解する:



上記の化学反応は気水界面近くでしか起こらないことと樟脳酸船の運動は界面上であることを考慮し, 気水界面だけの反応拡散系を用いて次のように記述する:

$$\begin{cases} \frac{\partial u}{\partial t} = D_u \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - k_1 u - k_2 u v^2 + F(x, x_2(t); r_0), \\ \frac{\partial v}{\partial t} = D_v \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} - 2k_2 u v^2. \end{cases} \quad t > 0, \quad x \in (0, L), \quad (4)$$

ここで, $u = [\text{C}_8\text{H}_{14}(\text{COOH})_2]$, $v = [\text{HPO}_4^{2-}]$, $D_u(\text{m}^2/\text{s})$ は気水界面での樟脳酸膜濃度の拡散係数, D_v は溶液中でのリン酸イオン濃度の拡散係数, $k_1(1/\text{s})$ と $k_2(\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s})$ はそれぞれ昇華率と反応率を表し, r_0 は樟脳酸粒の半径, L は直線状水路の長さを表す. 関数 $F(\text{mol}/\text{m}^2 \cdot \text{s})$ は気水界面上での樟脳酸粒から樟脳酸膜に変化する影響を記述している. (2) では樟脳酸粒を質点で近似しているけれども, 樟脳粒の大きさの依存性を考えるために樟脳粒の半径を導入する. 従って関数 F を次のように定義する:

$$F(x, x_2; r_0) = \begin{cases} k_3 S_0, & |x - x_2| \leq r_0, \\ 0, & |x - x_2| > r_0. \end{cases} \quad (5)$$

ここで, S_0 は樟脳酸粒による供給量, k_3 樟脳酸粒からの供給率である. 我々は「樟脳酸粒から樟脳酸膜への供給によって樟脳粒の大きさは変化しない」と仮定する. これにより r_0 は定数とすることができる.

境界条件として次のような条件を課す:

$$\frac{\partial}{\partial x} u(0, t) = \frac{\partial}{\partial x} u(L, t) = 0, \quad \frac{\partial}{\partial x} v(0, t) = \frac{\partial}{\partial x} v(L, t) = 0. \quad (6)$$

リン酸イオンの初期濃度依存性を調べるために, 次の初期条件を使う:

$$\begin{cases} u(x, 0) \equiv 0, & v(x, 0) \equiv v_0, \\ x_c(0) = x_A, & \dot{x}_c(0) = x_B. \end{cases} \quad (7)$$

ここで v_0 はリン酸イオンの初期濃度関数であり, x_A と x_B は船の位置と初期速度を表す定数である. 実験条件において水溶液中でのリン酸イオンは初期状態で一様に攪拌されていることから, ここでは v_0 を定数とする. 最後に, 解が一意的であるための条件として, $u(\cdot, t)$ は $(0, L)$ 上の 1 回微分可能な連続関数とする.

数値計算を行う前に (2)-(7) の無次元化を行う. 次のような無次元化定数と変数を導入する:

$$\left\{ \begin{array}{l} \tau = k_3 t, \quad y = \sqrt{\frac{k_3}{D_u}} x, \quad y_i = \sqrt{\frac{k_3}{D_u}} x_i, \quad (i = 1, 2, c), \\ U = \frac{u}{S_0}, \quad V = \frac{v}{v_0}, \quad D = \frac{D_v}{D_u}, \quad \hat{\mu} = \frac{\mu}{\rho k_3}, \\ E_i = e_i D_u \rho k_3^2, \quad \hat{\ell} = \sqrt{\frac{k_3}{D_u}} \ell, \quad \Gamma_0 = \frac{\gamma_0}{D_u \rho k_3}, \quad \Gamma_1 = \frac{\gamma_1}{D_u \rho k_3}, \\ K_1 = \frac{k_1}{k_3}, \quad K_2 = \frac{k_2}{k_3} v_0^2, \quad K_3 = 2 \frac{k_2}{k_3} v_0 S_0. \end{array} \right. \quad (8)$$

そして, $\tau, y, y_i (i = 1, 2, c), \hat{\mu}, \hat{\ell}, L_y = \sqrt{k_3/D_u} L$ をそれぞれ $t, x, x_i (i = 1, 2, c), \mu, \ell, L$ と書き換えると, 我々は次のような無次元化モデル方程式を得る:

$$\left\{ \begin{array}{l} \ddot{x}_c(t) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \frac{\partial}{\partial x} \Gamma(U(x_i(t), t)) - \mu \dot{x}_c(t) - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 E_i \left(\frac{\partial}{\partial x} \Gamma(u(x_i, t)) \right)^2 \dot{x}_c(t), \quad t > 0, \\ \frac{\partial U}{\partial t} = \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} - K_1 U - K_2 UV^2 + F(x, x_2(t); R_0), \\ \frac{\partial V}{\partial t} = D \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} - K_3 UV^2. \end{array} \right. \quad t > 0, \quad x \in (0, L), \quad (9)$$

初期条件:

$$\left\{ \begin{array}{l} U(x, 0) \equiv 0, \quad V(x, 0) \equiv 1, \\ x_c(0) = x_A, \quad \dot{x}_c(0) = x_B. \end{array} \right. \quad (10)$$

境界条件:

$$\frac{\partial}{\partial x} U(0, t) = \frac{\partial}{\partial x} U(L, t) = 0, \quad \frac{\partial}{\partial x} V(0, t) = \frac{\partial}{\partial x} V(L, t) = 0. \quad (11)$$

ここで $\Gamma(U)$ と $F(x, x_2; R_0)$ はそれぞれ

$$\Gamma(U) = \begin{cases} \Gamma_0, & 0 \leq U \leq U_1, \\ A(U - U_1)^2 + \Gamma_0, & U_1 < U \leq U_2, \\ B(U - U_3)^2 + \Gamma_1, & U_2 < U \leq U_3, \\ \Gamma_1, & U > U_3, \end{cases} \quad (12)$$

$$F(x, x_2; R_0) = \begin{cases} 1, & |x - x_2| \leq R_0, \\ 0, & |x - x_2| > R_0 \end{cases} \quad (13)$$

となる。このとき次の無次元化定数を用いた：

$$\begin{cases} R_0 = \sqrt{\frac{k_3}{D_u}} r_0, & U_j = \frac{u_j}{S_0}, \quad j = 1, 2, 3, \\ A = \frac{\Gamma_1 - \Gamma_0}{(U_2 - U_1)(U_3 - U_1)}, & B = \frac{\Gamma_0 - \Gamma_1}{(U_3 - U_2)(U_3 - U_1)}. \end{cases}$$

v_0 を自由パラメータとし、他のパラメータを次のように固定しての数値計算を行う：

$$\begin{aligned} \mu &= 0.1, & E_i &= 1.0, & \ell &= 1.0, & R_0 &= 0.7, & D &= 0.0001, \\ K_1 &= 0.5, & k_2 &= 1.0, & k_3 &= 1.0, & S_0 &= 0.6, \\ U_1 &= 0.05, & U_2 &= 0.2, & U_3 &= 0.8, & \Gamma_0 &= 1.0, & \Gamma_1 &= 0.5. \end{aligned} \quad (14)$$

もちろん我々は無次元化方程式系 (9) に基づいて数値計算を実行するが、実験結果と数値計算結果の比較のために K_2 と K_3 の代わりに v_0 をパラメータとして表示する。また、樟脳酸膜の表面拡散は水溶液中のリン酸イオンの拡散と比較して非常に速いため、 D は十分小さいと仮定する。

モデル方程式系 (9)-(13) の数値計算により次の結果が得られた： v_0 が少ないとき ($v_0 = 1.0$)、樟脳酸船は等速運動する (図 2(a))。 v_0 が徐々に増加すると、船の速度はだんだんと遅くなり、もう少し v_0 が増加すると ($v_0 = 20.0$)、船の速度は周期的に振動する (図 2(b))。この結果は、 v_0 が増加したとき、樟脳酸船の運動が Hopf 分岐によって等速運動から周期振動運動に変化することを示唆している。更に v_0 が増加すると ($v_0 = 100.0$)、樟脳酸船の運動は間欠的周期運動となる (図 2(c))。この結果から、間欠的周期運動は等速運動から分岐した周期振動の一部であることがわかる。最後に、モデル方程式 (9) を用いて樟脳酸船の周期間欠運動の機構を説明する。もし初期濃度 v_0 が十分大きいならば、 $K_2 \gg 1$ より樟脳酸膜の増加項 F より反応による減少項 $-K_2 UV^2$ の効果が十分大きい。その結果、 U は増加できない (膜を展開できない) ので樟脳酸船は動かない (Stage I)。しかしながら、(9) の反応項 $-K_3 UV^2$ によって V は 1 から単

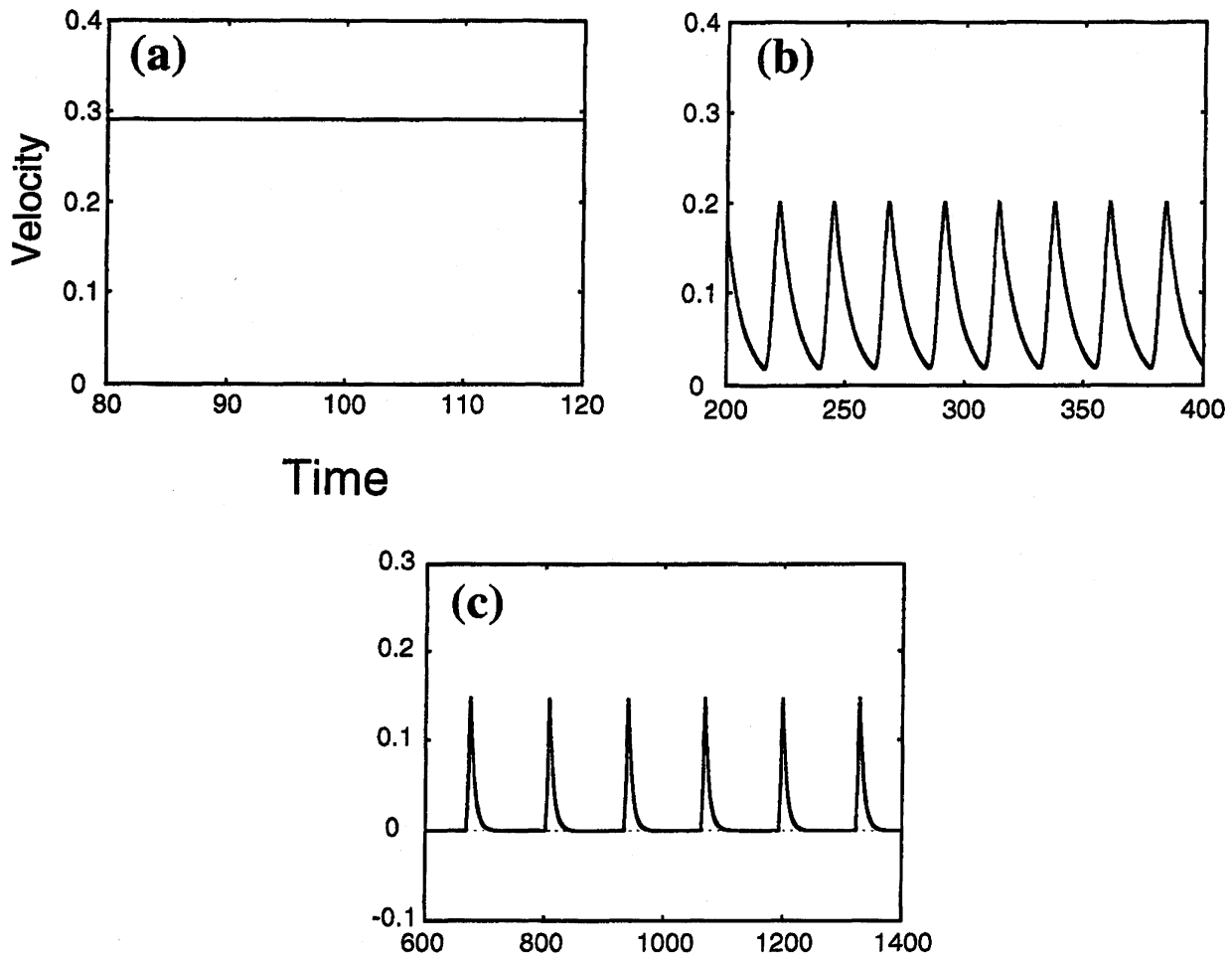


図 2: リン酸濃度に依存した樟脳酸船の中心点 $x_c(t)$ の速度の時間変化. パラメータは (14) と同じ値: (a) 等速運動 ($v_0 = 1.0$); (b) 周期振動運動 ($v_0 = 20.0$); (c) 周期間欠運動 ($v_0 = 100.0$).

調減少していくことから、ある時刻で $-K_2UV^2$ の値は 1 より小さくなる。それ故に、 F の効果により U は増加することが可能となる、すなわち水面上に樟脳酸膜は展開できるようになる。それに応じて表面張力差が生じ、樟脳酸船は他の位置に移動する (Stage II)。移動した場所では再び $V \simeq 1$ となるり減少項 $-K_2UV^2$ の効果が大きくなるので、樟脳酸船は再び停止する。このように、Stage I と II を繰り返すによって周期間欠運動は起こる。この結果からモデル方程式 (9)-(11) は実験結果を定性的に再現できているといえる。また、周期振動解はリン酸イオンの拡散が十分遅くないと出現しないことが数値計算からわかった。このことからリン酸イオンの水溶液中での拡散が非常に小さいという実験事実は重要であることがわかった。すなわち、高濃度リン酸イオンによる反応速度の違いとリン酸イオンの拡散係数が振動現象の本質であることが示唆された。この研究成果は [6] に掲載されている。

3 一般化した中和反応モデル

前節では、樟脳酸ーリン酸系に対する振動運動を記述する数理モデルを提案し、現象を再現することに成功した。この結果から、樟脳酸ーリン酸系のような中和反応によって化学反応を起こす実験系ならば必ず振動現象を起こすのかという疑問が生じる。そのために、一般の反応次数に対する数理モデル

$$\left\{ \begin{array}{l} \ddot{x}_c(t) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \frac{\partial}{\partial x} \Gamma(U(x_i(t), t)) - \mu \dot{x}_c(t) - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 E_i \left(\frac{\partial}{\partial x} \Gamma(u(x_i, t)) \right)^2 \dot{x}_c(t), \quad t > 0, \\ \frac{\partial U}{\partial t} = \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} - K_1 U - K_2 U^{m_1} V^{m_2} + F(x, x_2(t); R_0), \\ \frac{\partial V}{\partial t} = D \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} - K_3 U^{m_1} V^{m_2} \end{array} \right. \quad t > 0, \quad x \in (0, L), \quad (15)$$

を提案する。数理モデル (15) に対して反応次数 m_1, m_2 を自由パラメータとした数値計算によって振動現象の有無を調べる。初期濃度パラメータ v_0 は $v_0 = 100$ と固定する。その他のパラメータは (14) と同じにする。このとき、数値計算結果は図 3 となる。この結果から、反応次数が $m_1 \geq m_2$ の関係であるならば、たとえ界面活性分子と水溶液中のイオン物質が中和反応を起こす系であったとしても周期的運動をしないことが示唆された。この結果は実際の現象において見られるのであろうか？中田聡氏 (広島大学) らは $m_1 = m_2 = 1$ の実験系である樟脳誘導体とリン酸イオンの中和反応系におい

て、水溶液中のリン酸イオン濃度を高くしても振動現象が出ないことを確認した。数理モデルで予測されたことが実験でも示されたという点で我々が構築した数理モデルは現象を定性的に再現していることが示唆された。また、この結果から中和反応系における界面活性粒子船に対する周期的振動現象の本質的条件として反応次数が必要であることを明らかにすることができた。この結果は [7] に掲載されている。

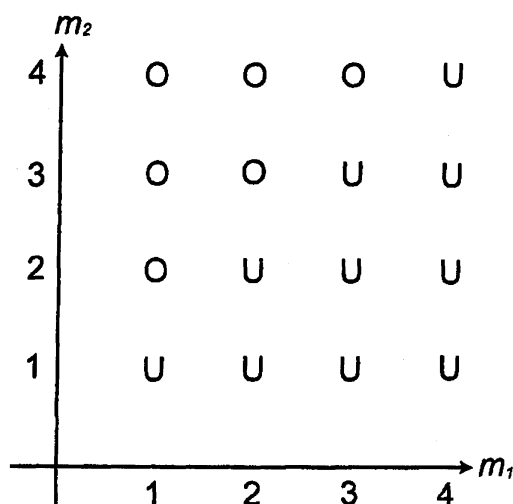


図 3: 反応次数に依存した樟脳酸船の運動変化。U: 等速運動, O: 周期運動。パラメータは $v_0 = 100.0$, 他のパラメータは (14) と同じ。

4 おわりに

本研究では化学反応を伴う界面活性船の振動現象に対して数理モデルを構築し、振動現象の機構を数理的視点から明らかにした。その中で特に、反応次数が振動現象の本質的条件であることは数理モデルによる数値実験から明らかにすることができた。実験において反応次数を変えるためには物質の変更を伴うために実験系の構築が難しく、実験系から反応次数を予想することは困難である。しかしながら、数理モデルでは反応次数をパラメータとして数値計算すればよいので容易に予想することが可能である。本研究結果は現象の数理モデル化が現象の本質的機構を理解するための有効な手段であることを示す一例となっている。

本稿では物理化学の分野に含まれる化学反応を伴う振動現象の数理モデルを紹介したが、数理モデルは社会現象や経済現象の理解にも適用可能だと考えている。数理科

学から見た経済現象を理解するための数理モデルも今後考えてみたいと思う。

最後に、本研究は中田聡教授の研究グループとの共同研究です。ここに感謝いたします。

参考文献

- [1] S. Nakata, Y. Hayashima and H. Komoto “Spontaneous switching of camphor motion between two chambers”, *Phys.Chem.Chem.Phys.* **2** (2000), 2395-2399.
- [2] Y. Hayashima, M. Nagayama, and S. Nakata, “A camphor oscillates while breaking symmetry”, *J. Phys. Chem. B* **105**(22) (2001), 5353-5357.
- [3] M. I. Kohira, Y. Hayashima, M. Nagayama and S. Nakata, “Synchronized self-motion of two camphor boats”, *Langmuir* **17** (2001) 7124-7129.
- [4] S. Nakata, Y. Hayashima, and T. Ishii, “Self-motion of a camphoric acid boat as a function of pH of aqueous solutions”, *Coll. Surf. A*, **182** (2001), 231-238.
- [5] I. Langmuir, “The Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. II. Liquids”, *J. Am. Chem. Soc.* **39** (1917), 1848-1906.
- [6] Y. Hayashima, M. Nagayama, Y. Doi, S. Nakata, M. Kimura and M. Iida, “Self-motion of a camphoric acid boat sensitive to chemical environment”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4**(2002) 1386-1392.
- [7] M. Nagayama, M. Yadome, N. Kato, J. Kirisaka, M. Murakami and S. Nakata, “Bifurcation of self-motion depending on the reaction order”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**(2009) 1085-1090.