

リン酸緩衝液上での樟脳酸運動の数理解析モデル Mathematical model for a camphoric acid boat on a phosphate buffer solution

長山 雅晴 (Masaharu NAGAYAMA)^a,
土井 幸重 (Yukie DOI)^b, 中田 聡 (Satoshi NAKATA)^b

^a 京都大学 数理解析研究所

Research Institute for Mathematical Sciences, Kyoto University

^b 奈良教育大学 化学教室

Department of Chemistry, Nara University of Education

1 はじめに

昔から知られているおもちゃに樟脳舟というものがある。このおもちゃはプラスチックの一辺に樟脳 (防虫剤) をつけたもので、水面に置くとプラスチック辺が水面上を自発的に進む。この運動の原理は「樟脳が溶けることによって舟の周辺に表面張力差が発生し、その差を駆動力として舟が進む」と説明されてる。近年樟脳をつかった実験が行われ、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隻の樟脳舟の引き込み現象等が報告された。これらの現象を理解するために、数理解析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])。

最近、樟脳の代わりに樟脳酸を使うことで樟脳舟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舟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舟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舟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、樟脳酸舟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))。

更に樟脳酸膜はリン酸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。表面張力が変化しないので樟脳酸舟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。そこで我々はこの樟脳酸舟に現れる現象を数理的に理解するために樟脳酸舟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

リン酸イオンの濃度に依存した樟脳酸舟の運動を数理的に理解するために、直線状水路内での樟脳酸舟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舟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、樟脳酸舟を次のような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、 $x_1(t), x_2(t), x_c(t)$ はそれぞれ樟脳酸舟の船首、船尾、舟の中心を表しており、 2ℓ は舟の長さとなる。このとき、樟脳酸舟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、 $\rho(\text{kg/m}^2)$ は樟脳酸舟の表面積密度、 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

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

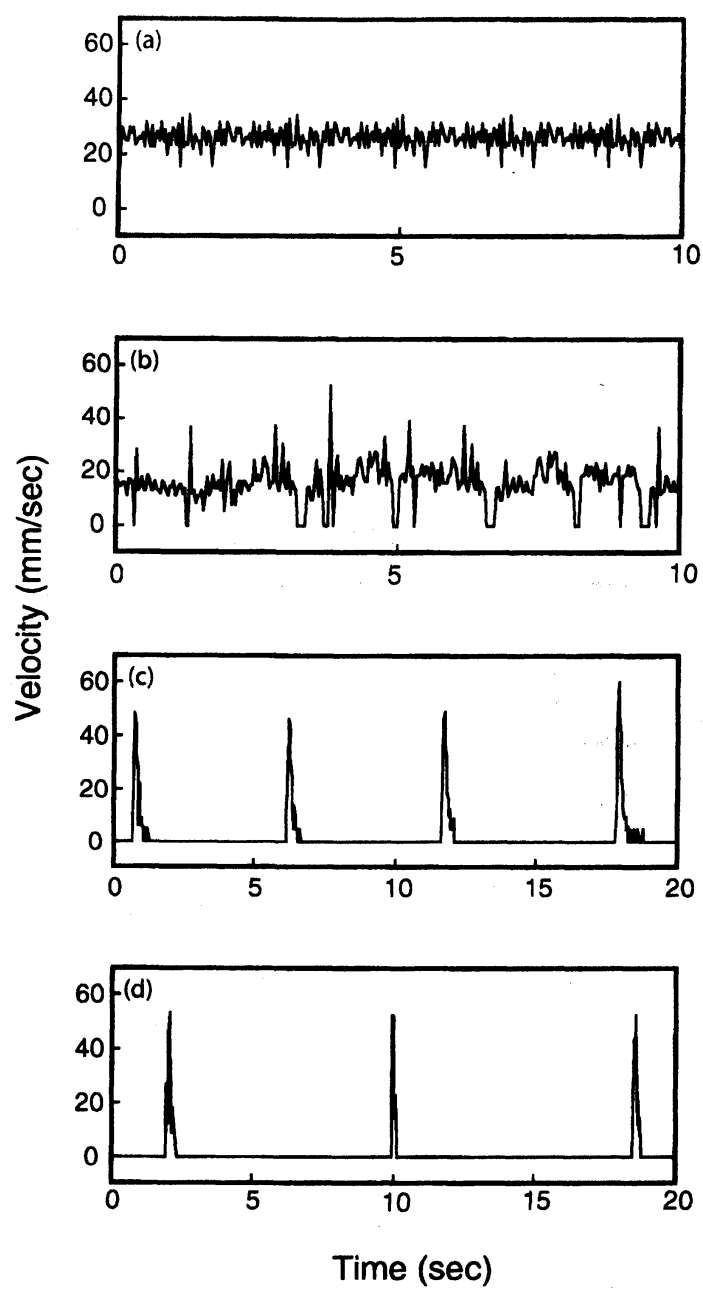
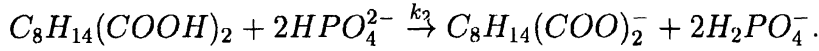


図 1: 異なるイオン強度のリン酸水溶液上での樟脳酸舟の速度の時間変化 ((a) 0 (pure water), (b) 0.1(PBS-01), (c) 0.2 (PBS7), and (d) 0.4(PBS-04)).

γ_0 (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舟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, $u = [C_8H_{14}(COOH)_2]$, $v = [HPO_4^{2-}]$, D_u (m/s²) 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/s) と k_2 (mol/m²·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 (mol/m²·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かす:

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

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:

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

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 は舟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おこなう：

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

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ので、 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 ($v_0 = 1.0$)、樟脳酸舟は等速運動する (図 2(a))。 v_0 が徐々に増加すると、舟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 ($v_0 = 20.0$)、舟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、樟脳酸舟の運動が 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 ($v_0 = 100.0$)、樟脳酸舟の運動は周期間欠運動になる (図 2(c))。この結果から、周期間欠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示唆されている。最後に、モデル方程式(9)を用いて樟脳酸舟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) ので樟脳酸舟は動かない (Stage I)。しかしながら、(9)の反応項 $-K_3 UV^2$ によって V は 1 から単調減少していくことから、ある時刻で $-K_2 UV^2$ 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、樟脳酸舟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 $-K_2 UV^2$ の効果が大きくなるので、樟脳酸舟は再び停止する。このように、Stage I と II を繰り返す

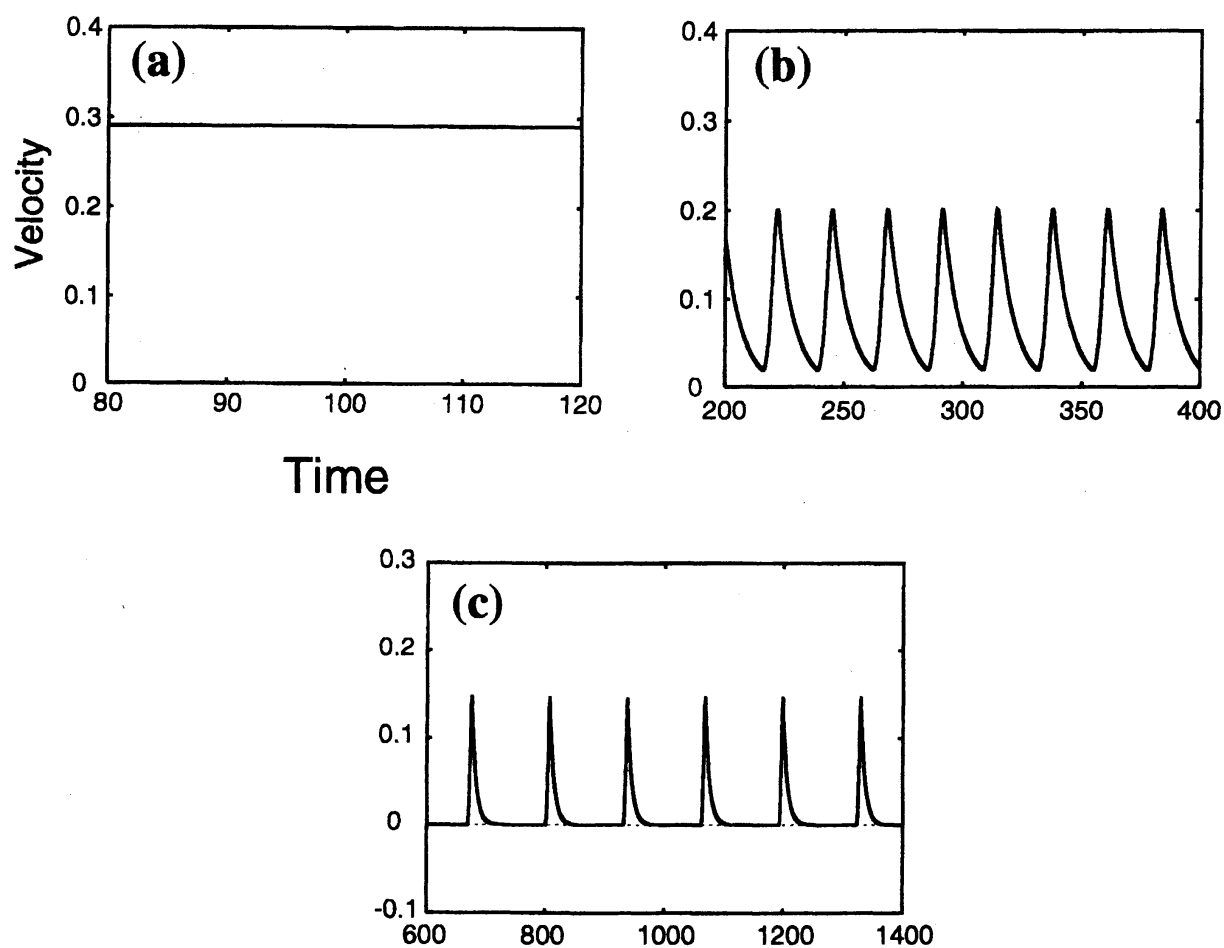


図 2: リン酸濃度に依存した樟脳酸舟の中心点 $x_c(t)$ の速度の時間変化. パラメータは(2)と同じ値: (a) 等速運動 ($v_0 = 1.0$); (b) 周期振動運動 ($v_0 = 20.0$); (c) 周期間欠運動 ($v_0 = 100.0$).

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よく再現できていると考えることができる。

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.