

令和 5 年 5 月 8 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2022

課題番号：19K03613

研究課題名（和文）周期沈殿現象の数値モデルの高精度数値解法と解の力学挙動に関する研究

研究課題名（英文）Study on Higher Order Numerical Methods and Dynamical Behavior of Solutions for Mathematical Models

研究代表者

方 青（Fang, Qing）

山形大学・理学部・教授

研究者番号：10243544

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は周期沈殿現象の数値モデルとして提案された反応拡散方程式と呼ばれる非線形放物型偏微分方程式の数値解法を考察した。高精度の差分スキームを構成し発展させたことにより、空間1次元において帯状と空間2次元においてリング状が生成するような周期沈殿現象のシミュレーションを行った。そのような数値モデルの有効性を確立したとともに、リーゼガングパターンのような周期沈殿現象のメカニズムの解明に貢献した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

無機化学と分析化学の分野において、沈殿溶解平衡は固体とその飽和溶液が共存する系であり、重要な平衡理論の一つである。このような自然現象には、空間1次元において帯状と空間2次元においてリング状が生成するような周期沈殿現象があり、数値モデルとして反応拡散方程式と呼ばれる非線形放物型偏微分方程式が提案されている。本研究の成果は、周期沈殿現象の数値モデルの確立とそのメカニズムの解明に十分な意義をもつことになったと思われる。

研究成果の概要（英文）：This study considers numerical solutions of the system of nonlinear parabolic partial differential equations called reaction-diffusion equations, which is proposed as a mathematical model of periodic sedimentation phenomena. By constructing and developing a highly accurate finite difference scheme, we have simulated periodic sedimentation phenomena in which belts in one-dimensional space and rings in two-dimensional space are generated. We established the validity of such a mathematical model and contributed to the elucidation of the mechanism of periodic sedimentation phenomena such as the Liesegang pattern.

研究分野：応用数学

キーワード：数値モデル 周期沈殿現象 反応拡散方程式 差分スキーム 数値シミュレーション

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

無機化学と分析化学の分野において、沈殿溶解平衡は固体とその飽和溶液が共存する系であり、重要な平衡理論の一つである。その自然現象では、空間1次元において帯状が、空間2次元においてリング状が生成するような周期沈殿現象が存在する。1890年代にドイツの Raphael E. Liesegang 教授がリング状の沈殿がはじめて発見し調べたことにより、周期沈殿現象がリーゼガング現象とも呼ばれる。今までの120年の間に、様々なプレ核生成理論とポスト核生成理論が研究者たちによって提唱された。プレ核生成理論には、過飽和理論 (super-saturation theory)、拡散理論 (diffusion theory)、拡散波理論 (diffusion wave theory)、吸着理論 (adsorption theory)、膜理論 (membrane theory) などがある。ポスト核生成理論には、コロイド成長と解散理論 (theory of colloid growth and dissolution)、コロイド干渉理論 (theory of colloid coherence) などがある。しかし、今まで提案された理論ですべての周期沈殿現象を説明することがまだできていないのは現状である。

上記述べた理論に基づいて作られた数理モデルの多くは反応拡散方程式と呼ばれる非線形放物型偏微分方程式で記述されている。偏微分方程式の解析解を求めることの難しさが周期沈殿現象を完全に説明できない原因にもなっている。したがって、パターンを生成する反応拡散方程式を調べることは非常に重要な理論価値と応用価値をもち、より正確に求められる数値解法とより詳しくわかる真の解の力学的な性質に関する研究が問われている。

2. 研究の目的

本研究は、数理モデルとしての反応拡散方程式に対して高精度数値解法を開発して、周期沈殿現象をより正確に説明するツールを提供する。さらに、パターンを生成する反応拡散方程式の力学的な挙動を調べて、数値解法の有効性と同時に数理モデルの有効性を確立する。

周期沈殿現象を説明するために、1980年代に九州大学の甲斐昌一教授がコロイド成長と解散理論を作り上げた (S.Kai, *Pattern Formation in Precipitation, Formation Dynamics and Statistics of Patterns* (Vol.2), World Scientific, 54, 206-265, 1993)。2005年前後明治大学の三村昌泰教授、上山大信准教授と広島大学の西大勇准教授らが甲斐理論に基づく修正モデルを提案し (I. Ohnishi, *A Mathematical Aspect for Liesegang Phenomena in Two Space Dimensions*, 数理解析研究所講究録 1499, 136-143, 2006)、Keller-Rubinfeld モデルを調べた (Hilhorst, van der Hout, Mimura and Ohnishi, *A mathematical study of the one-dimensional Keller and Rubinfeld model for Liesegang bands*. *J. Stat. Phys.* 135, 107-132, 2009)。一方、同じ1980年代にアメリカ The Pennsylvania State University の Henisch 教授が核成長理論 (Nucleation-Growth) を発表した (Henisch, *Periodic Precipitation*, Pergamon Press, Oxford, England, 1991)。また、2005年前後アメリカ Northwestern University の Grzybowski 教授のグループはその理論に基づいて、別の反応拡散方程式系で記述する NG モデルを提案しリングパターンを生成する数値シミュレーションを行った (M. Fialkowski, A. Bitner and B. A. Grzybowski, *Wave Optics of Liesegang Rings*, *Physical Review Letters*, 94, 018303, 2005)。2014年に、山形大学の並河英紀教授は、金属ナノ粒子が周期構造を描いて同心円状に析出するような新たなメカニズムのリーゼガング現象を発見した (H. Nabika, M. Sato, K. Unoura, *Liesegang Patterns Engineered by a Chemical Reaction Assisted by Complex Formation*, *Langmuir* 13:30(18):5047-51, 2014)。

以上の周期沈殿現象をより正確に説明する数理モデルの有効性を確立するために、高精度の数値解法の開発が本研究の主目的である。また、今まで周期沈殿現象に関する研究は数理モデルの数値シミュレーションに対するものが主であり、反応拡散方程式の定性理論に成果がほとんどないのは現状である。そのような反応拡散方程式の解の分岐構造を調べることも本研究の目的である。

3. 研究の方法

研究代表者は、並河教授との共同研究で独自に提案した有界空間領域における非線形反応拡散方程式系で記述する修正 NG モデルを考える。このような問題に対して、有効で高精度の数値解法と対応する数値解析の評価が求められる。本研究では、修正 NG モデルに対する高精度のコンパクト有限差分法を開発する。従来の空間変数の有限差分法または有限要素法は1次精度の近似解しか得られない。本研究では、修正 NG モデルに対して空間変数では3次または4次以上の精度の近似解を得られるようにコンパクト有限差分スキームを構成する。通常行列解析を使って有限差分法の誤差評価を与えるアプローチとなるが、非線形項を近似することによ

り高精度のコンパクト差分スキームを構成するので、通常の行列解析による数値解析が難しいこととなる。ここで、有限要素法のアプローチを使って、対応する離散システムが構成したコンパクト差分スキームとなるように有限要素分割を取り、有限要素解析の成果を活用して非線形項を近似修正専用の高精度有限要素解析を行う。また、修正 NG モデルの有効性を確立し提唱するには、平衡解の安定性を調べ、平衡解から周期パターンへの分岐構造を解明することが必要である。無限次元の反応拡散方程式系を直接解析することが難しいから、有限次元の慣性多様体を構成するアプローチを考える。一般領域における対応する固有値問題の固有値のギャップを調べ、なるべく低次元の慣性多様体を構成する。

4. 研究成果

(1) 沈殿反応による自己組織化パターンのプログラム可能な設計に関する研究

自然は、自己組織化された時空間パターンを使用して、堅牢性と柔軟性を備えたシステムを構築する。さらに、自然界の自己組織化の根底にある原理を理解することで、化学エネルギーによって駆動される人工パターンのプログラム可能な設計が可能になる。ただし、これらのパターンのほとんどは、拡散と反応の間の複雑な相互作用からなる反応拡散 (RD) システムで形成されるため、関連するメカニズムは明確に理解されていない。したがって、パターン形成の包括的な理解は、自然科学と化学工学の両方で新しい戦略を開発するための重要な知識を提供する可能性がある。 Liesegang パターン (LP) は、典型的なプログラム可能なパターンの 1 つである。この研究は、ゲル濃度分布の適切な調整が LP 周期性を制御するための重要なプログラミング要素であることを示している。ゲル分布は、異なる濃度のアガロースゲルを積み重ねることによって構築された二層または多層ゲルで実現された。よって、例外的な LP 周期性は、二層ゲルで局所的に達成された。さらに、RD シミュレーションにより、ゲル分布によって変調された核形成プロセスが、二層ゲルの LP 周期性を決定することが明らかになった。最後に、この概念に基づいて、多層ゲルのゲル分布をプログラミングすることにより、望ましい LP 周期性を実現することに成功した。したがって、LP の設計における核形成の基本的な役割に対する深い洞察は、LP の実用化と自然界の自己組織化の理解につながる可能性がある。研究成果は論文としてまとめられ、学術誌 *The Journal of Physical Chemistry B* に発表した。

(2) 時間依存拡散フラックスを組み込むことによる自己組織化された周期的降水パターンに対するマタロン・パッカーの法則の修正に関する研究

本研究では、Au NP の pH 誘起凝集に焦点を当てることにより、核形成後モデルの有効性を実証する実験システムの構築に成功し、そのメカニズムは、実験結果と相分離に基づく数値 RD シミュレーションの組み合わせによって明らかになった。さらに、得られた LP の空間的周期性に対する、侵入種やブレドープ種の濃度などの実験条件の影響を示した。その結果、このシステムの周期性は、従来のマタロン・パッカーの法則と一致する傾向で、核形成前モデルの LP と同様の方法で変調されることがわかった。核形成後のモデルを実験的および数学的観点とは別に調べた研究があるが、両方の観点を組み合わせた研究はごくわずかである。よって、この実験システムは、核形成後のモデルを記述するための新しいプラットフォームと見なすことができる。重要なことに、LP は、固相転移を伴う RD システムのさまざまな散逸パターンの実用的で普遍的なモデルであることがわかった。したがって、LP を化学モデルとして使用して、LP のようなパターンやその他の従来の RD 研究について議論することができる。この研究は、非平衡自己組織化における自然科学と化学の橋渡しの鍵になると信じている。研究成果は論文としてまとめられ、学術誌 *Journal of Physical Chemistry B* に発表した。

(3) リーゼガング系における散逸パターン形成の統一的理解のための相分離メカニズムに関する研究

本研究はリーゼガング系における散逸パターン形成の統一的理解のための相分離メカニズムを調べた。固相転移を伴う散逸パターンが本質的に遍在しているが、それらの遍在性にもかかわらず、そのようなパターン形成の非平衡自己組織化メカニズムの統一された理解はまだ明確にされていない。リーゼガングパターン (LP) は、水溶性物質の多孔質媒体への方向性物質輸送と固相転移プロセスとの非線形結合から生じる散逸パターン形成を説明する可能性がある典型的なモデルである。しかし、リーゼガング系における従来のメカニズムは実用性に欠けていた。これまでの研究のほとんどは、分子から固体への核生成の遷移メカニズムにのみ焦点を当てていた。本研究では、核形成を必要としない相転移および分離メカニズムに基づく新しい実験システム、つまり、固体ハイドロゲルで H⁺ 拡散による 11-メルカプトウンデカン酸 (MUA-Au NP) で修飾された金ナノ粒子の pH 誘導凝集を実証した。実験と数値シミュレーションを組み合わせることで、パターン形成が巨視的な相分離メカニズムによって駆動されることが明らかになった。さらに、実験とシミュレーションの両方から得られたパターンの周期性は、LP の古典的な間隔

の法則に従うことが分かった。つまり、核形成を必要とせずに LP の形態が決定される。したがって、核形成が発生するかどうかに関係なく、LP の形成は統一されたメカニズムで説明できることを示すことができた。この発見は、化学的リーゼガング系が、同様の散逸パターン形成のメカニズムを証明するための実用的なモデルとして適用できる可能性を示した。研究成果は論文としてまとめられ、学術誌 *Physical Chemistry Chemical Physics* に発表した。

(4) 種間相互作用を支配する QTL をマッピングするためのホリング機能応答モデルに関する研究

遺伝子は群集の生態と進化において重要な役割を果たすが、全ゲノムレベルで群集のダイナミクスに影響を与える遺伝子を特定する方法は非常に困難である。ここでは、種間相互作用を支配する量的形質遺伝子座 (QTL) をマッピングするためのホリング II 型機能応答モデルを開発した。一般化された Lotka-Volterra 微分方程式と統合されたこのモデルは、従来の競合モデルよりも種間の相互作用の動的な複雑さを明らかにする能力が優れていることを示している。2つの微生物種の競合実験から公開されたマッピングデータに新しいモデルを適用することにより、微生物の協力と競合に特に関与するこれまで特徴付けられていなかった QTL のセットを特定した。このモデルは、これらの QTL が微生物の相互作用にどのように影響するかを特徴付けるだけでなく、生態学的相互作用の変化が QTL の遺伝的影響を活性化する方法にも対処できた。このモデルは、生態学的コミュニティの動的な行動を形作る遺伝的アーキテクチャを予測する定量的な手段を提供する。研究成果は論文としてまとめられ、学術誌 *Frontiers in Genetics* に発表した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 6件/うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 Masaki Itatani, Qing Fang, Istvan Lagzi, Hideki Nabika	4. 巻 24
2. 論文標題 Phase separation mechanism for a unified understanding of dissipative pattern formation in a Liesegang system	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Physical Chemistry Chemical Physics	6. 最初と最後の頁 2088-2094
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D1CP05184A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Masaki Itatani, Qing Fang, Hideki Nabika	4. 巻 125
2. 論文標題 Modification of the Matalon-Packter Law for Self-Organized Periodic Precipitation Patterns by Incorporating Time-Dependent Diffusion Flux	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 6921-6929
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.1c02175	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Xiao-Yu Zhang, Huiying Gong, Qing Fang, Xuli Zhu, Libo Jiang, Rongling Wu	4. 巻 12
2. 論文標題 A Holling Functional Response Model for Mapping QTLs Governing Interspecific Interactions	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Frontiers in Genetics	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.3389/fgene.2021.766372	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 Masaki Itatani, Qing Fang, Kei Unoura, Hideki Nabika	4. 巻 124
2. 論文標題 Programmable Design of Self-Organized Patterns through a Precipitation Reaction	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry B	6. 最初と最後の頁 8402-8409
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.jpcc.0c05603	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Xiao-Yu Zhang, Ziyuan Huang, Xuehui Su, Andrew Siu, Yuepeng Song, Deqiang Zhang and Qing Fang	4. 巻 15
2. 論文標題 Machine learning models for net photosynthetic rate prediction using poplar leaf phenotype data	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 PLOS ONE	6. 最初と最後の頁 e0228645
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1371/journal.pone.0228645	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 該当する

[学会発表] 計6件(うち招待講演 0件/うち国際学会 4件)

1. 発表者名 ITATANI, Masaki; FANG, Qing; UNOURA, Kei; NABIKA, Hideki
2. 発表標題 Formation of Self-Organized Periodic Precipitation Patterns in Multi-Layered Gel
3. 学会等名 The 100th Annual Meeting of The Chemical Society of Japan (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Xiao-Yu Zhang, Xinyue Ji, Yuepeng Song, Deqiang Zhang, Qing Fang
2. 発表標題 A Higher Order Prediction Model of Populus Simonii 's Net Photosynthetic Rate Based on Improved Gradient Boosting Method
3. 学会等名 The 2020 International Conferences on Life System Modeling and Simulation (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Masaki Itatani, Qing Fang, Kei Unoura, Hideki Nabika
2. 発表標題 Formation of Self-Organized Liesegang Pattern in Gradient Reaction Field
3. 学会等名 2019 年度化学系学協会東北大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masaki Itatani, Qing Fang, Kei Unoura, and Hideki Nabika
2. 発表標題 Self-Organized Precipitation Patterns in Hydrogel with Density Gradient
3. 学会等名 The 7th International Conference on Smart Systems Engineering 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 板谷昌輝・方青・鶴浦啓・並河英紀
2. 発表標題 反応場の密度空間勾配に基づくリーゼガング型自己組織化構造の空間周期分岐因子の解明
3. 学会等名 第9回CSJ 化学フェスタ
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masaki Itatani, Qing Fang, Kei Unoura and Hideki Nabika
2. 発表標題 Formation of Self-Organized Periodic Precipitation Patterns in Gradient Hydrogel
3. 学会等名 OKINAWA COLLOIDS 2019-An International Conference on Colloid & Surface Science (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	並河 英紀 (Nabika Hideki)		

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	板谷 昌輝 (Itatani Masaki)		
研究協力者	張 曉宇 (Zhang Xiao-Yu)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関