

二次元の石けん泡に対する格子模型

統計数理研究所 種 村 正 美

(1979年4月 受付)

Lattice Model of the Two-Dimensional Soap Froth

Masaharu Tanemura

(The Institute of Statistical Mathematics)

Shape distribution of the two-dimensional soap froths is obtained by means of a lattice model. Each froth is replaced with a lattice point of the regular triangular lattice, and each edge of the froth is replaced with a bond which connects a lattice point with the nearest neighbour lattice point or with the second one. This procedure is based on the analogy of a dual net.

Under the assumptions that the froths in consideration are in a stable state and that the equilibrium statistical mechanical techniques can be applied, an approximation method of lattice statistics is employed and the probability distribution of the number of edges of froth is calculated.

Our model includes a parameter which represents the surface energy difference between the edges corresponding to the two kinds of bond. This is a simple extension of the Kikuchi's model (the latter corresponds to the case where the parameter in our model is equal to zero) and gives a good coincidence with the observations through the adjustment of the parameter.

1. 序

顕微鏡で見える生物の細胞，金属結晶の粒界，それに日常みることのできる石けんの泡など自然界に直接または間接に見られる空間分割の形態を説明することはそれほど容易なことではない。或る物の「かたち」を定めるのは，究極的にはその物体の構成要素の運動様式や要素間に働く相互作用と考えられるが，それらのうちの何が「かたち」を定めるのに主として効いているのかを究めることが必要である。従来，「かたち」の統計分布を導出するような“モデル”は少ない。われわれはすでになわばり性動物のなわばりによる棲息地の分割に関するモデルを提出している（長谷川・種村 [2], [3]）が，これはそのような試みの1つであるといえる。さて，石けんの泡という非常に身近な現象に注目すると，泡の形の分布を求める試みは Kikuchi [4] によって2次元泡の場合についてなされているのみである。しかし，この試みは，実験結果と比較すると満足なものではない。この小論の目的は，Kikuchi のモデルを改良して，一つのパラメータを導入し，これを調節することによって，2次元泡の辺数分布の観測結果と良い一致を得ることである。次節では2次元石けん泡の説明をして，統計力学的手法を適用することについて述べ，第3節では格子模型によって泡の辺数分布を求める近似的方法を示す。第4節では，われわれのモデルの計算結果と，実験結果との比較をおこない，さらに若干の議論をつけ加える。

2. 2次元の石けん泡について*

2次元の石けん泡は，狭い間隔で平行におかれた二枚のガラス板の間に，石けんの泡をポン

* この節の前半部分は主に Smith [5] によった。

プで吹き込むことによって作られる。ガラス板に泡が入った直後は小さな泡が次第に消え、大きな泡と合体する。これは泡の中の気体が膜を通して、次のような機構で拡散するためである。泡の頂点には3つの膜が集まるが、表面張力がそれぞれの膜に働くため、頂点では膜は互いに 120° の角をなす。そのため膜は一般に彎曲している。気体の拡散の割合（拡散係数）は膜の曲率に符号を含めて比例することが知られている。したがって小さい泡の膜には、正で大きい曲率のものがあるから泡中の気体を失って、まもなく消えるのである。1つの泡が消えた時点で、周りの泡は、膜が 120° の角で頂点にあつまるといって変形する。しかし、ある程度時間が立って泡が大きくなってくると、膜の曲率も小さくなり泡の消滅もめったに起らなくなって、一種の“平衡状態”が実現する。この状態は熱力学的な意味での平衡状態と言えないかも知れないが、泡全体を多角形パターンとして見るかぎり、十分安定であろう。そこでわれわれは安定な泡の多角形パターンのアンサンブルを考え、等重率の仮定*をおくことによって、本来ミクロなスケールの現象に適用される統計力学の手法をこのマクロな現象にあてはめる。すなわち、実現される“平衡状態”は泡の多角形パターンを表現する或るパラメータを変化させたとき、泡のもつエネルギーと、泡の多角形の配置エントロピーの符号をかえたものとの一次結合が最も小さくなる状態、いいかえれば自由エネルギー** 最小の状態であると考えるのである。

3. 格子模型

2次元の泡が与えられたとき、泡の多角形がつくるグラフは一つの空間分割グラフである。ここで泡の1つずつに1点を対応させ、隣接する泡同士を線分で結んでいくと、もとの泡のグラフに対する双対グラフができ上がる。もとのグラフでは、すでに述べたように多角形の1つの頂点には3つの辺が集まっているので、双対グラフは三角形が基本図形になっている。

さて、石けん泡の辺数分布を、前節の最後に述べた仮定をもとにして、どのように具体的に求めればよいのだろうか。われわれは問題を単純化するために、泡の双対グラフが三角形分割グラフであることの類似から、正三角格子空間を考える。そして各格子点に1つの泡を対応させる***。このようにすると、配置のエントロピーの計算が可能になり、自由エネルギーを顯わに求めることができる。

ここで、われわれは以下の仮定をおこなう：

- (i) 双対三角格子の各格子点は第一近接格子点または第二近接格子点のいずれかに結ばれ、これらのボンドは互いに横切ることのないものとする。図1には泡のパターンと正三角格子を示した。図において実線は第一近接ボンドを、破線は第二近接ボンドを表わす。
- (ii) 第一近接ボンドに対する泡の辺には表面エネルギー ε が対応し、第二近接ボンドに対する辺には、 εa の表面エネルギーが対応する。ここで $\varepsilon, a > 0$ である。

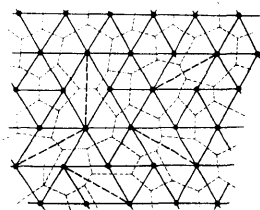


図1 泡のパターンと双対三角格子

実線は第一近接ボンド、破線は第二近接ボンドを表わす。点線は、もとの泡のグラフを示す。

* 「エネルギー E が等しい1つ1つの系の状態はすべて等しい確率的重み $W(E)$ をもってアンサンブルの中で実現される」という統計力学における基本的仮定。

** 定義は第3節の(A)式に与えてある。

*** Kikuchi の第1モデルに相当する [4].

表 1 最近接格子点対におけるボンドの配置と確率





配置	確率
(a) 	w_1
(b) 	w_2

表 2 基本三角形における配置と確率

配置	確率	縮退度
(a) 	x_1	1
(b) 	x_2	3

仮定に対する議論は第 4 節で少し触れることにして、これらの仮定の下で n 角形の泡の現われる確率 P_n (もう少し正確には、泡を全系から任意に 1 個選んだとき、それが n 角形である確率) を求めよう。 P_n の計算には、三角格子上で第一近接ボンドと第二近接ボンドの最も確からしい配置が必要となる。

そこで、まず表 1 に最近接格子点の対におけるボンドの配置と (三角格子空間の任意の 1 つの最近接格子点対における) その配置の出現確率とを与える。ここで $w_1 + w_2 = 1$ である。次に最近接格子点対の 3 つがつくる三角形におけるボンドの配置を表 2 に示す。この場合、配置 (b) には 3 つの同等な配置があり、これらを別々に勘定するため、縮退度 (同等な配置の個数) は 3 である。したがって、この場合には

$$1 = x_1 + 3x_2$$

となる。ここで、 w_i と $x_i (i=1, 2)$ の間には次の関係が成り立つ：

$$\begin{cases} w_1 = x_1 + 2x_2 & * \\ w_2 = x_2 \end{cases}$$

$w_1 \equiv w$ と定義し、他の変数を w で表わすと、

$$(3.1) \quad \begin{cases} w_2 = 1 - w \\ x_1 = 3w - 2 \\ x_2 = 1 - w \end{cases}$$

となる。

今度は格子点に対応するところの泡の形を求めるために、格子点をかこむ 6 つの最近接格子点のつくる六角形上の配置を考える。今のモデルでは泡の辺数は 3~12 となる。六角形上の配置を表 3 に示す。表において、各図形の左側に与えた記号 n_j の n は、その図形に対応する泡の辺数を、 j はその番号を表わす。各図形の右側の数字は縮退度 γ_{nj} である。各図形の確率を z_{nj} で表わすことにする。

$$\left(\sum_{n,j} z_{nj} = 1 \right)$$

この z_{nj} と γ_{nj} を用いると P_n は

$$(3.2) \quad P_n = \sum_j \gamma_{nj} z_{nj}$$

表 3 六角形上の配置*

n_j	γ_{nj}	n_j	γ_{nj}	n_j	γ_{nj}	n_j	γ_{nj}
3	(2)	6 ₃	(12)	8 ₁	(12)	9 ₄	(2)
4 ₁	(6)	6 ₄	(12)	8 ₂	(12)	10 ₁	(6)
4 ₂	(3)	6 ₅	(1)	8 ₃	(6)	10 ₂	(6)
5 ₁	(12)	7 ₁	(6)	8 ₄	(6)	10 ₃	(3)
5 ₂	(6)	7 ₂	(12)	8 ₅	(3)	11	(6)
5 ₃	(6)	7 ₃	(12)	9 ₁	(6)	12	(1)
6 ₁	(6)	7 ₄	(6)	9 ₂	(6)		
6 ₂	(3)	7 ₅	(6)	9 ₃	(12)		

* Kikuchi [4] と同様の図であるが、[4] の図には 1 箇所誤りがある。ここではそれを訂正してある。

* 1 つの第一近接ボンドに注目すると、これを一辺とする三角形における配置は表 2 の (a) と 2 つの (b) がすべてである。

となる。ただし

$$\sum_{n \geq 3} P_n = 1.$$

ここで、各 z_{nj} と w との間の関係を求めたいが、この場合は (3.1) のような厳密な式を得るのはむずかしい。表1と表2の配置はそれぞれ1つの変数で表現でき、閉じた式ができたが、表3の配置を表1または表2の配置で表わすとき、閉じた関係式にならないからである。これを避けるために、いくつかの近似的方法が格子統計という分野で開発されている*。われわれは其中で Kikuchi 近似と呼ばれている方法を用いる。これを詳しく述べている余裕はないが、例えば表3の図形で 7_1 の確率 z_{71} を次のように近似する：

$$(3.3) \quad z_{71} = \frac{x_1^2 x_2^4}{w_1^5 w_2}$$

7_1 の図形において、中心の格子点を含む表2の三角形は (a) が2つ、(b) が4つ関係しているので、 $x_1^2 x_2^4$ の確率、ただしボンドは表1の (a) が5つ、(b) が1つ数えすぎているので $w_1^5 w_2$ で割るというわけである。他の z_{nj} についても同様の方法で、 $x_i, w_i (i=1, 2)$ で表わすことができる。それゆえ、 P_n を求めることができる。ここで $P_n (n=3, 4, \dots, 12)$ を (3.1) の関係を用いて w の関数として陽に表わしてみよう：

$$(3.4) \quad \begin{cases} P_3 = 2 \cdot w^{-3} (1-w)^3 \\ P_4 = 9w^{-4} (1-w)^2 (3w-2)^2 \\ P_5 = 18w^{-4} (1-w)^3 (3w-2) + 6w^{-5} (1-w) (3w-2)^4 \\ P_6 = 9w^{-4} (1-w)^4 + 24w^{-5} (1-w)^2 (3w-2)^3 + w^{-6} (3w-2)^6 \\ P_7 = 36w^{-5} (1-w)^3 (3w-2)^2 + 6w^{-6} (1-w) (3w-2)^5 \\ P_8 = 24w^{-5} (1-w)^4 (3w-2) + 15w^{-6} (1-w)^2 (3w-2)^4 \\ P_9 = 6w^{-5} (1-w)^5 + 20w^{-6} (1-w)^3 (3w-2)^3 \\ P_{10} = 15w^{-6} (1-w)^4 (3w-2)^2 \\ P_{11} = 6w^{-6} (1-w)^5 (3w-2) \\ P_{12} = w^{-6} (1-w)^6. \end{cases}$$

ここで $\sum P_n = 1$ とならず

$$(3.5) \quad \sum P_n = 1 + w^{-6} (1-w)^6$$

となるので、この因子をあとで補正する。この第2項は近似による誤差に相当するが、実際にあとで問題になる w の値の領域 ($w \geq 0.8$) では、この値は 0.000244 以下になっており、近似があまり悪くないことの裏づけになる。

さて、ここで自由エネルギーの計算をおこなおう。(ヘルムホルツの) 自由エネルギー F は

$$(A) \quad F = E - RS$$

という形で定義される。ここで E は系の内部エネルギー、 S はエントロピーそして R はエネルギーの次元をもつ適当な正の定数**である。今のモデルでは内部エネルギーに寄与するのは、各々の泡の表面エネルギーであり、エントロピーに寄与するのは最近接格子点対と基本三角形の上でのボンドの配置の組み合わせの数である。上に導入した表面エネルギーの単位 ε を R で割って無次元化した量を改めて ε で定義し、1つの泡あたりの自由エネルギーの形

$$(3.6) \quad F/MR = E/MR - S/M$$

に書き換えておく。ここで M は考えている系の2次元泡の全数で $M \gg 1$ とする(もちろん、

* 例えば Domb and Green [1] chap. 9 参照。

** 原子・分子レベルの現象ではこれは kT (ボルツマン定数×絶対温度) に相当する。

系は x, y の両方向に十分大きく、境界の影響は無視できるものとする). われわれのモデルでは、自由エネルギーには第 1 近接ボンドの出現確率 w のみを変数として含まれていることを注意しておく.

エントロピーは、表 1, 2 の図形がそれぞれの確率で出現するように三角格子上にばらまかれたとき、できる配置のパターンの数から得られる. これも厳密に求めることは困難なので Kikuchi 近似を用いる. それによると M 個の泡の中で、 $x_i, w_i (i=1, 2)$ の出現確率に矛盾がないための、組み合わせの数 G は

$$(3.7) \quad G = \frac{[(Mw_1)!(Mw_2)!]^3}{M![(Mx_1)! \{(Mx_2)!\}^3]^2}$$

となる ([1], [4] 参照). M は十分大であるので、スタリーングの公式を適用して

$$\frac{1}{M} \ln G = 3(w_1 \ln w_1 + w_2 \ln w_2) - 2(x_1 \ln x_1 + 3x_2 \ln x_2)$$

を得る. これを格子点あたりのエントロピーとして (ボルツマンの関係式を使う), 変数を (3.1) によって w で表わすと

$$(3.8) \quad S/M = \frac{1}{M} \ln G \\ = 3w \ln w - 2(3w - 2) \ln(3w - 2) - 3(1 - w) \ln(1 - w)$$

が得られる.

次に内部エネルギーの計算であるが、このモデルでの泡のとりうる形を双対グラフで表現した表 3 の図形のおのおのについて出現確率が求まっており、また仮定 (ii) から表面エネルギーを与えている. したがって例えば表 3 の図形 γ_{71} に対して、表面エネルギーは $(5+2a)\epsilon$, 確率は z_{71} であるから、内部エネルギーへの寄与は

$$\gamma_{71} \cdot z_{71} \cdot (5 + 2a)\epsilon = 6 \cdot \frac{x_1^2 x_2^4}{w_1^5 w_2} \cdot (5 + 2a)\epsilon \\ = 6 \cdot \frac{(1-w)^3 (3w-2)^2}{w^5} \cdot (5 + 2a)\epsilon$$

となる. すべての図形に対して同様の計算をおこなうと、格子点あたりの内部エネルギーは結局

$$(3.9) \quad E/MR = 6\epsilon + \frac{6\epsilon(1-a)}{w^6} \{18w^6 - 77w^5 + 139w^4 - 131w^3 \\ + 65w^2 - 15w + 1\}$$

となる.

以上で自由エネルギーが求まった. さて、平衡状態にある系は自由エネルギー最小という原理から、

$$\partial/\partial w (F/MR) = 0$$

によって、 w を定めることができる. (3.8), (3.9) を微分することによって、 w に関する方程式

$$(3.10) \quad -A \cdot \left[\frac{77}{w^2} - \frac{278}{w^3} + \frac{393}{w^4} - \frac{260}{w^5} + \frac{75}{w^6} - \frac{6}{w^7} \right] \\ = \frac{1}{2} \ln \{w(1-w)/(3w-2)^2\}$$

を得る。ここで

$$(3.11) \quad A = \varepsilon(a - 1)$$

とおいた。(3.10)式から w は A をパラメータとして求められる。

4. 結果および議論

石けん泡の辺数の分布は(3.10)から得られる w を用いて、(3.4)に代入すると出てくる。われわれの計算の結果を $A=0.70$ ($w=0.8798$), $A=1.00$ ($w=0.9157$), および $A=1.50$ ($w=0.9598$) の場合について、表4に示す。Kikuchi [4] の理論は $A=0.0$ ($w=0.80$) の場合に相当するが、表4に合わせて示す。これらの数値は(3.5)によって補正してあるが、すでに述べたように、ここに挙げた w の値に対しては全く無視できる。これらの結果を、石けん泡の実験結果*

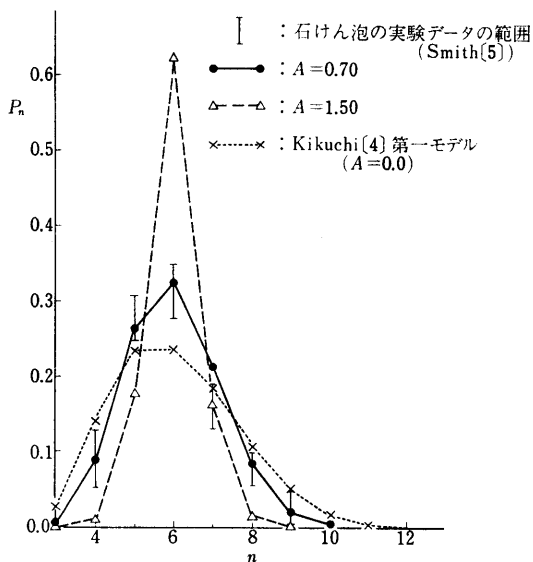


図2 計算結果と実験との比較

と合わせて図2に示した。実験と比較すると、 $A=0.7$ の場合が分布の全体にわたって良く合う。このことはKikuchi [4] と比較して、表面エネルギーの不均一性を考慮に入れることによって、辺数分布の実験との一致性が改良されることを意味する。 A の値を変化させ、大きくするにしたがって分布が $n=6$ で鋭くなり、 $A \rightarrow \infty$ ($w=1.0$) で $n=6$ に集中する。これはわれわれのモデルでは、第一近接ボンドに対する辺の表面エネルギーが第二近接ボンドのそれよりも低いとき ($A > 0$)、第一近接ボンドの数の多い方がエネルギー的に安定で、したがって、表3からわかるように、六角形の配置が増加するためである。

このモデルは現象を非常に単純化しているが、2種類の表面エネルギーを取り

表4 present

A	0.70	1.00	1.50	Kikuchi 0.00
w	0.8798	0.9157	0.9598	0.80
P_3	0.0051	0.0016	1.5×10^{-4}	0.0312
P_4	0.0887	0.0508	0.0133	0.1406
P_5	0.2620	0.2562	0.1783	0.2343
P_6	0.3224	0.4061	0.6240	0.2382
P_7	0.2147	0.2184	0.1645	0.1875
P_8	0.0842	0.0577	0.0186	0.1054
P_9	0.0199	0.0085	0.0011	0.0449
P_{10}	0.0028	0.0007	3.9×10^{-5}	0.0146
P_{11}	0.0002	3.2×10^{-5}	7.1×10^{-7}	0.0029
P_{12}	6.5×10^{-6}	6.1×10^{-7}	5.4×10^{-9}	2.4×10^{-4}

* Smith [5] から引用。

入れたことが本質的だったことを指摘しておきたい。また、これはパラメータ理論であるが、実験結果に合うパラメータ A の値に物理的意味を与えるのはむずかしい。しかし一つのパラメータを調節することで全体がほぼ合った分布が得られるということは、このモデルの妥当性を裏づけるものと考えられる。

2次元におけるその他の現象、たとえば結晶粒界や角膜内皮細胞の形の分布についても、石けん泡の形成に似た機構が作用しているのではないだろうか。これらの現象への、われわれのモデルの適用性を見極めることを今後の課題としたい。

謝 辞

この研究をまとめるにあたって、樋口伊佐夫第2研究部長に終始、お励ましをいただいたことをここに感謝致します。

参 考 文 献

- [1] Domb, C. and Green, M.S. eds. (1972) *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Vol. 2, Academic Press, London and New York.
- [2] Hasegawa, M. and Tanemura, M. (1976) On the pattern of space division by territories *Ann. Inst. Statist. Math.*, **28**, B, 509-519.
- [3] 長谷川政美, 種村正美 (1977) なわばりによる空間分割のパターンについて *応用統計学*, **5**, 47-61.
- [4] Kikuchi, R. (1956) Shape distribution of two-dimensional soap froths, *J. Chem. Phys.*, **24**, 861-867.
- [5] Smith, C.S. (1952). Grain shapes and other metallurgical applications of topology, in *Metal Interfaces*, American Society for Metals, Cheveland, 1952, 65-113.