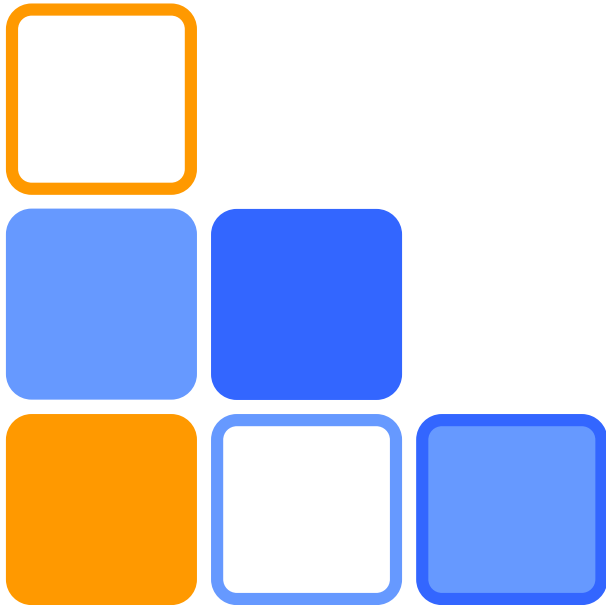


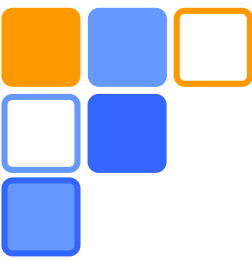
薬学情報処理演習 第4回

常微分方程式の簡単な解き方 非線形化学振動反応のシミュレーション



奥菌 透

コロイド・高分子物性学



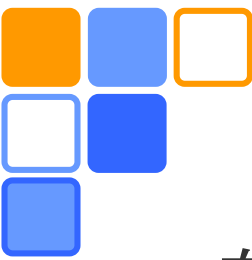
微分方程式とは？

- 例えば、化学反応 $A \xrightarrow{k} P$ が速度定数 k で進行するとき、 A の濃度 $[A]$ は、

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]$$

を満たすように変化する(t は時間)。この式は微分方程式の1つの例である。

- このように微分を含んだ関係式がいつでも成り立つとき、この関係式を微分方程式という。
 - 特に、微分する変数(上の例では t)が1個のものを常微分方程式という。
 - 式に現れる微分の階数によって、1階の微分方程式、2階の微分方程式、・・・などという。



微分方程式によるモデル化

- 自然現象や工学の問題では、微分方程式によってモデル化できるものが多い。
 - 力学の問題
 - 惑星の運動、分子の運動など
 - 化学反応系
 - 濃度の時間変化など
 - 数理生物
 - 生物の個体数変化など
 - 薬学
 - 薬物速度論、DDSなど
- 「微分方程式を解く」ことにより、
 - 定量的な予測ができる。
 - パラメータによる挙動の変化がわかる(制御)。

ニュートンの運動方程式:
(質量×加速度＝力)

$$m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} = \mathbf{f}$$



「微分方程式を解く」とは？

□ 例えば、微分方程式

$$\frac{dx}{dt} = -kx \quad (k \text{ は定数})$$

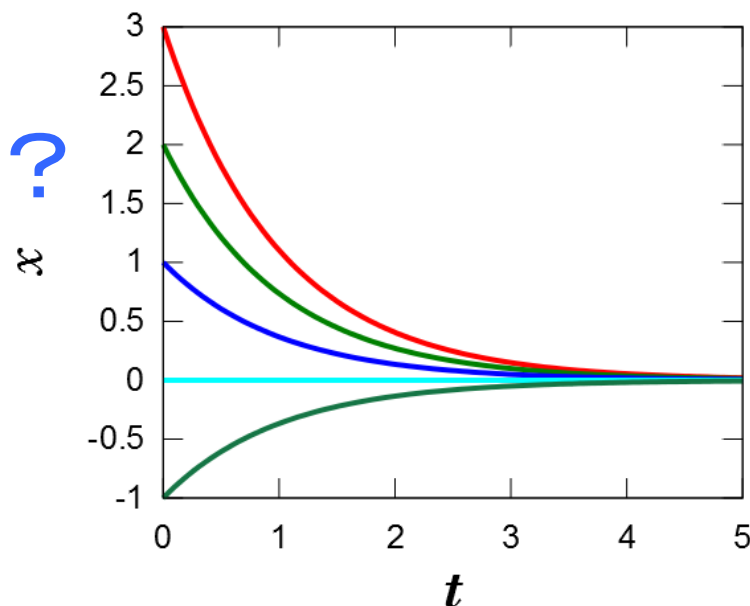
を解くことは、この式を満たす t の関数 $x(t)$ を見つけること ($x(t)$ のグラフを描くこととほぼ同じ) である。

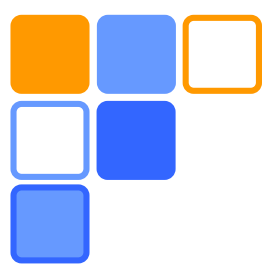
□ $x = Ce^{-kt}$ は上の式を満たす。ただし、 C は任意の定数。→ 解はたくさんある。

□ $t = 0$ での x の値を決めると解は1つに決まる。

– $t = 0$ で $x = x_0$ とすると $C = x_0$ なので、解は $x = x_0 e^{-kt}$ となる。

このように初期の値を決めて解く問題を初期値問題という。





微分方程式を数値的に解くには

□ 微分方程式: $\frac{dx}{dt} = f(x)$ ($f(x)$ は与えられた関数)

□ 時刻をとびとびの値にとる:

$$t_n = n\Delta t \quad (n = 0, 1, \dots, N)$$

□ とびとびの時刻における解の近似値: x_n

□ 微分を“差分”で置き換える:

$$\frac{dx}{dt} \rightarrow \frac{x_{n+1} - x_n}{\Delta t}$$

□ 初期値 x_0 を与えて、 x_n の値を次々に計算する

$$x_{n+1} = x_n + f(x_n)\Delta t \quad (\text{オイラー差分法})$$

平衡解の安定性

□ 微分方程式 $\frac{dx}{dt} = f(x)$ の平衡解:

– $f(x) = 0$ を満たす $x = x^*$ (平衡点)

□ 平衡点の安定性

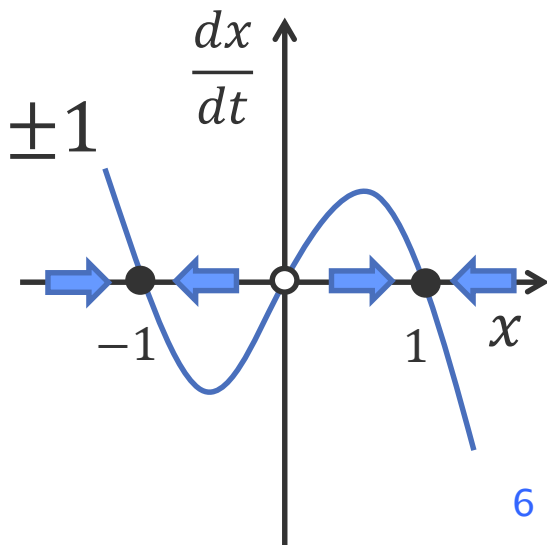
– $t \rightarrow \infty$ で $x \rightarrow x^*$: (漸近的に) 安定な平衡点

– $t = 0$ で $x = x^* + \epsilon$, $t > 0$ で x^* から遠ざかる: 不安定な平衡点

□ 例: $\frac{dx}{dt} = x - x^3$ の平衡解: $x = 0, \pm 1$

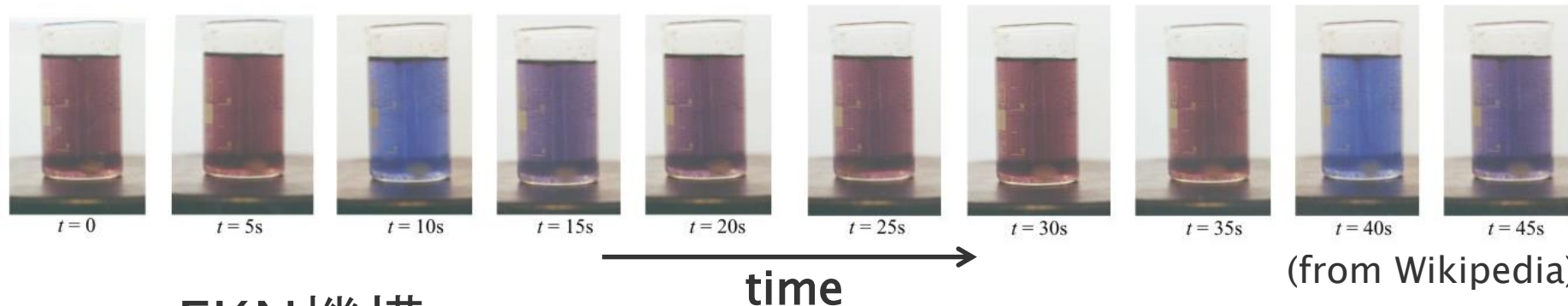
– $x = 0$: 不安定な平衡点

– $x = \pm 1$: 安定な平衡点



化学振動反応

ベローゾフ・ジャボチンスキー反応 (BZ反応)



FKN機構

振動に関する反応



10個の反応式

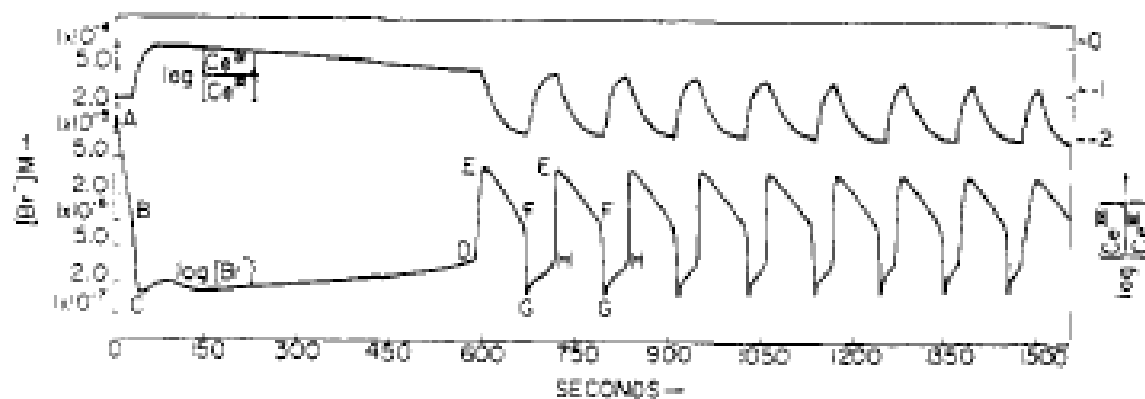
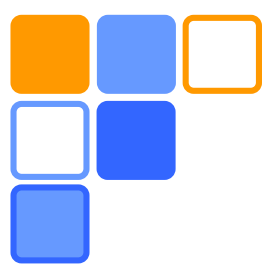


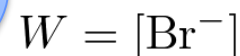
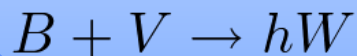
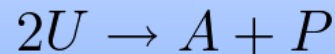
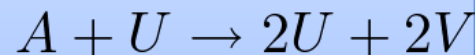
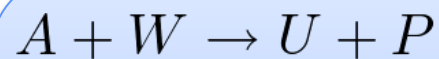
Figure 1. Potentiometric traces of $\log [\text{Br}^-]$ and $\log [\text{Ce(IV)}]/[\text{Ce(III)}]$ for a representative reaction exhibiting all six periods. Initial concentrations were $[\text{CH}_2(\text{COOH})_2]_0 = 0.032 \text{ M}$, $[\text{KBrO}_3]_0 = 0.063 \text{ M}$, $[\text{KBr}]_0 = 1.5 \times 10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6]_0 = 0.001 \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0.8 \text{ M}$.



BZ反応のモデル

□ オレゴネーター

- 10以上の反応式
- ➡ 5つの反応式



□ 2変数モデル(タイソン)

$$\epsilon \frac{du}{dt} = u(1 - u) - \frac{bv(u - c)}{u + c}$$

$$\frac{dv}{dt} = u - v$$

$$\epsilon \simeq 10^{-2}$$

$$b \simeq 1$$

$$c \simeq 8 \times 10^{-4}$$

- u, v はそれぞれ $\text{HBrO}_2, \text{Ce}^{4+}$ の濃度に対応
- t は無次元化された時間、 ϵ, b, c は定数
(時間スケール~50 sec)

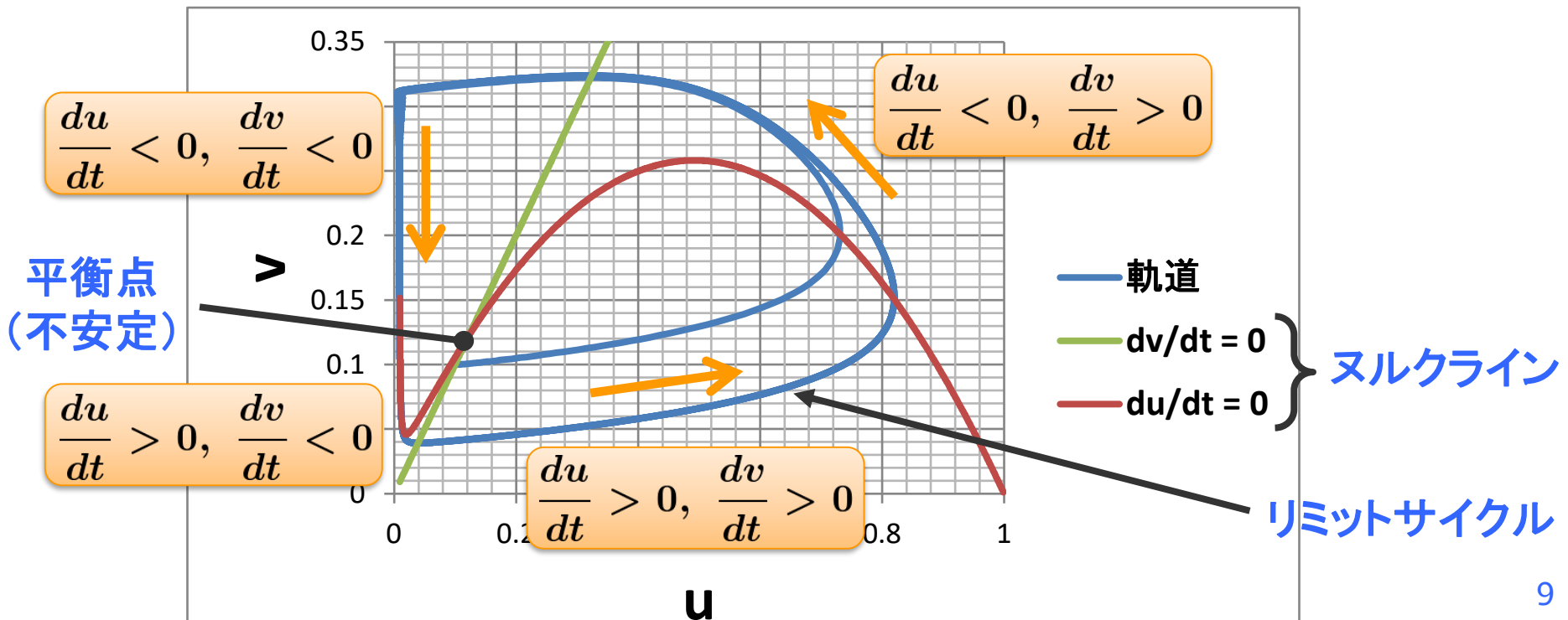
振動(力学系)の特徴

□ 平衡点の安定性

- 平衡点: $du/dt = dv/dt = 0$ となる (u, v)
- 時間とともに平衡点に近づく: **安定**、遠ざかる: **不安定**

□ リミットサイクル振動

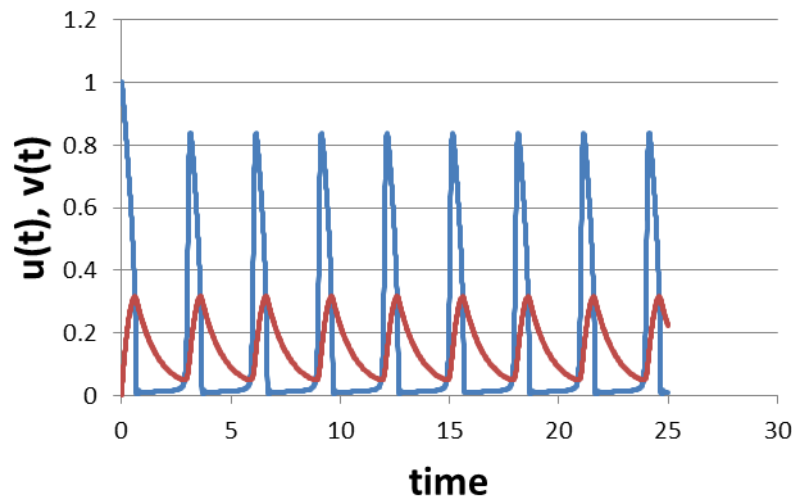
- 初期値によらず閉じた軌道(**リミットサイクル**)に近づく



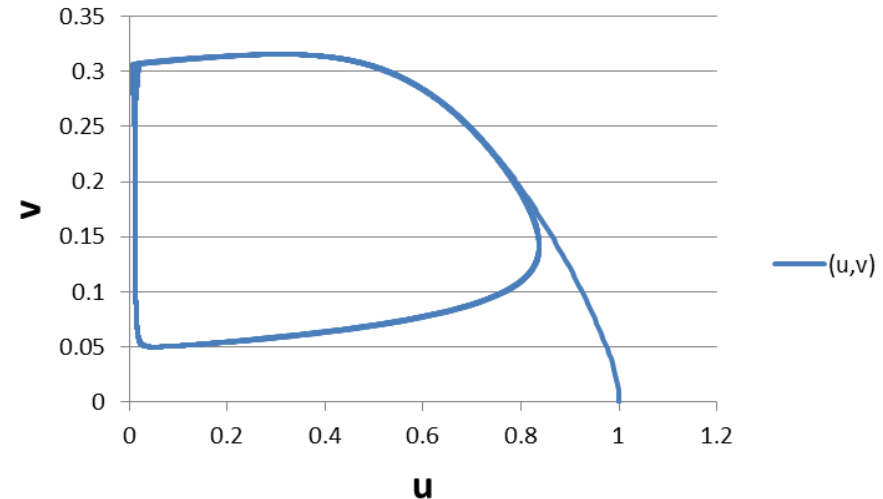
数値シミュレーション

- オイラー差分法を用いてシミュレーションを行う。
- いろいろなパラメータや初期値に対して計算する。

u, v の時間変化



軌道図



パラメータ: $\epsilon=0.03$, $b=1$, $c=0.01$, $\Delta t=0.005$
初期値: $u=1$, $v=0$



数値スキーム

□ モデル方程式

$$\frac{du}{dt} = f(u, v)$$

$$\frac{dv}{dt} = g(u, v)$$

$$f(u, v) = \frac{1}{\epsilon} \left[u(1 - u) - \frac{bv(u - c)}{u + c} \right]$$

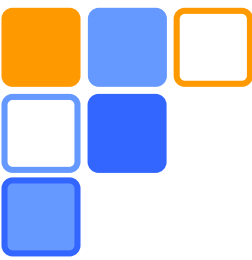
$$g(u, v) = u - v$$

□ オイラー差分法

$$(u_n, v_n) = (u(t_n), v(t_n)) \quad t_n = n\Delta t \quad (n = 0, 1, \dots, N)$$

$$u_{n+1} = u_n + f(u_n, v_n)\Delta t$$

$$v_{n+1} = v_n + g(u_n, v_n)\Delta t$$



演習課題

- オレゴネーター(2変数モデル)によるシミュレーションを行い、リミットサイクル振動するばあいについて $u(t)$, $v(t)$ の時間変化のグラフと軌道図を描く。初期値を変えて行い、同じリミットサイクルに近づくことを確かめる。
- リミットサイクル振動でない場合の $u(t)$, $v(t)$ の時間変化のグラフおよび軌道図を描く。用いたパラメータの値も記す。
- 上記の課題をレポートとしてA4用紙1枚にまとめ、学籍番号、氏名(自筆)を明記してこの時間内に提出。