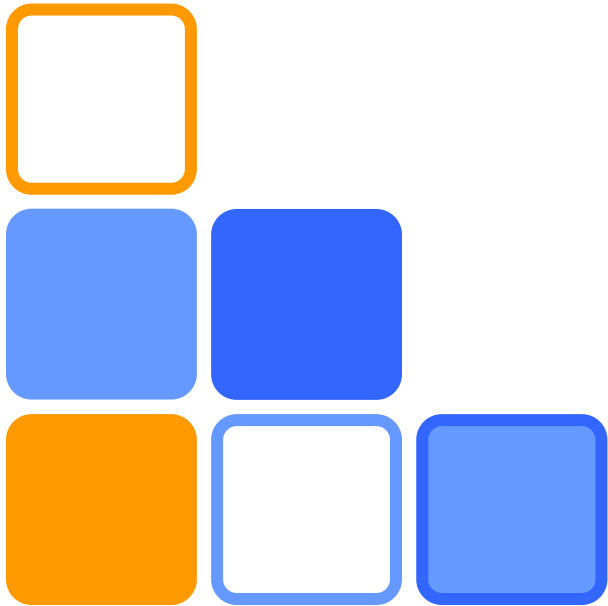


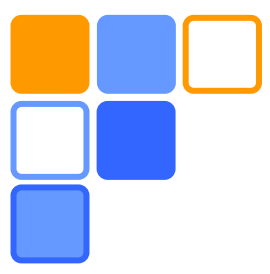
薬学情報処理演習 第5回

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



微分方程式を数値的に解くには(再掲)

□ 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

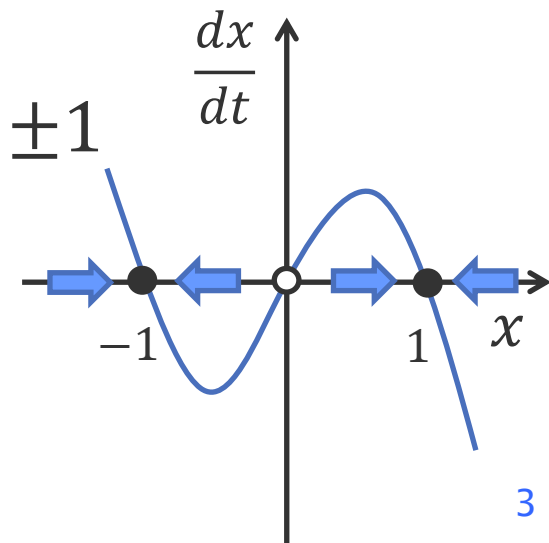
– $t \rightarrow \infty$ で $x \rightarrow x^*$: (漸近的に) 安定な平衡点

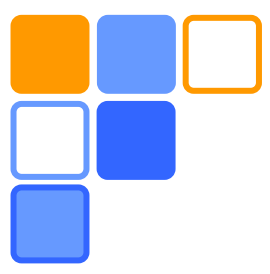
– $t = 0$ で $x = x^* + \epsilon$, $t > 0$ で x^* から遠ざかる: 不安定な平衡点

□ 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





振動する解をもつ微分方程式

□ van der Pol の方程式

$$\frac{d^2x}{dt^2} - \mu(1 - x^2)\frac{dx}{dt} + x = 0 \quad \mu \text{ はパラメータ(正定数)}$$

- 減衰振動の方程式 $\frac{d^2x}{dt^2} + 2K\frac{dx}{dt} + x = 0$ と比べると、
第二項は $x^2 < 1$ のとき加速、 $x^2 > 1$ のとき減速項である。

□ 2元連立微分方程式として書くと

オイラー差分式

$$\frac{dx}{dt} = y$$

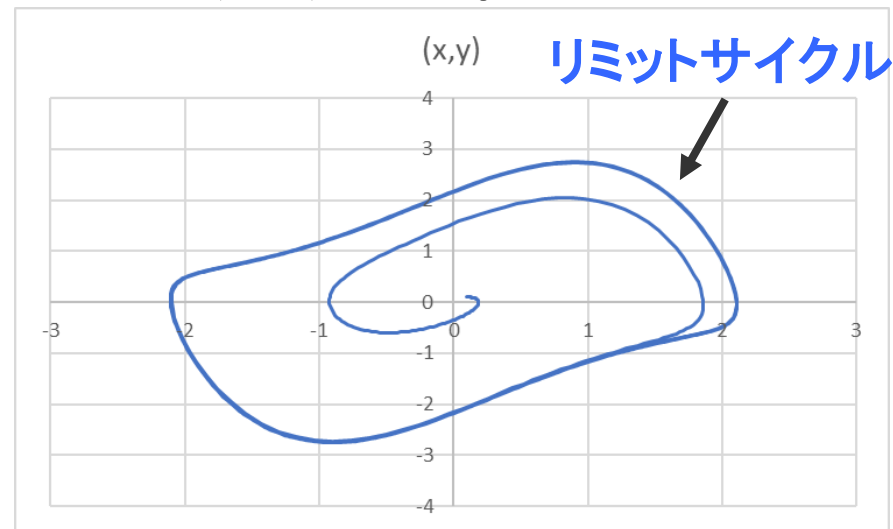
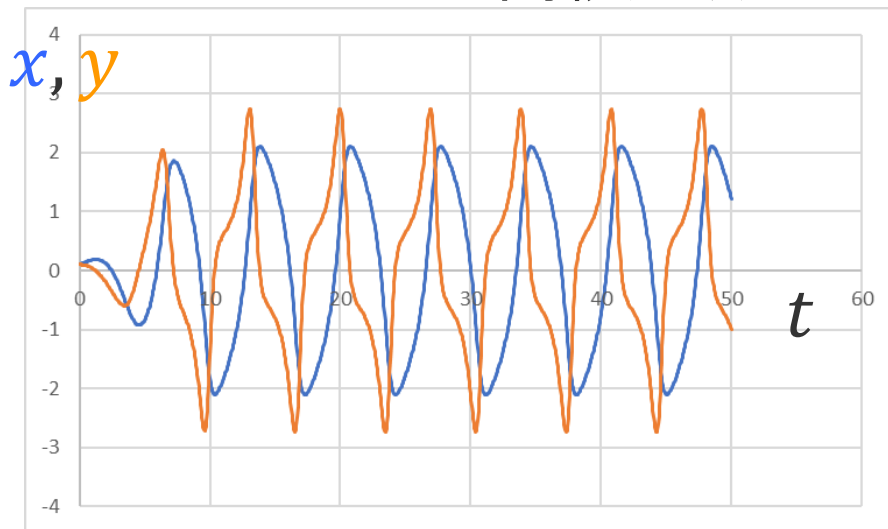
$$\frac{dy}{dt} = -x + \mu(1 - x^2)y$$

$$x_{n+1} = x_n + y_n \Delta t$$

$$y_{n+1} = y_n - [x_n - \mu(1 - x_n^2)y_n] \Delta t$$

解の性質

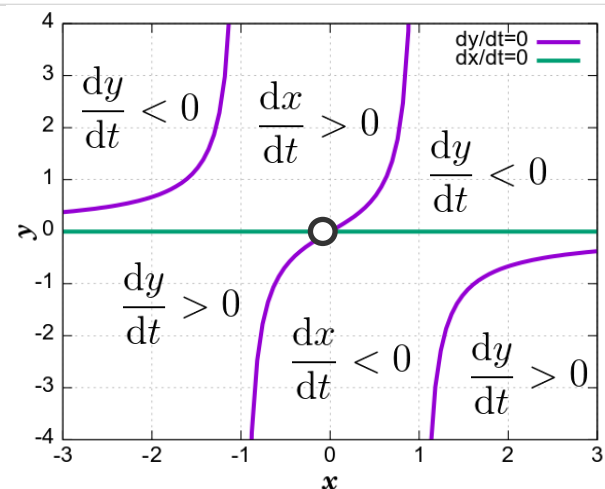
- x と y の時間変化および解軌道 $(x(t), y(t))$
 - $t \rightarrow \infty$ で閉軌道 (リミットサイクル) に近づく。



- ヌルクライン: $\frac{dx}{dt} = \frac{dy}{dt} = 0$

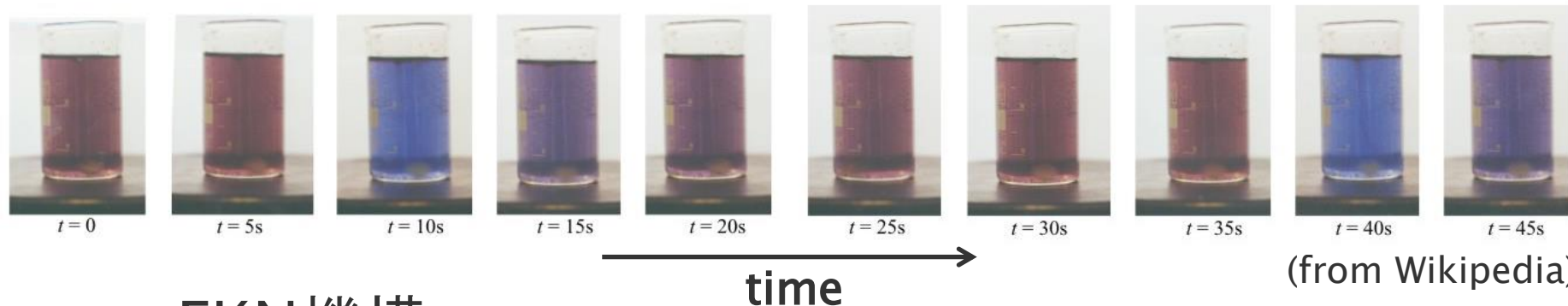
$$y = 0$$

$$y = \frac{x}{\mu(1 - x^2)}$$



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

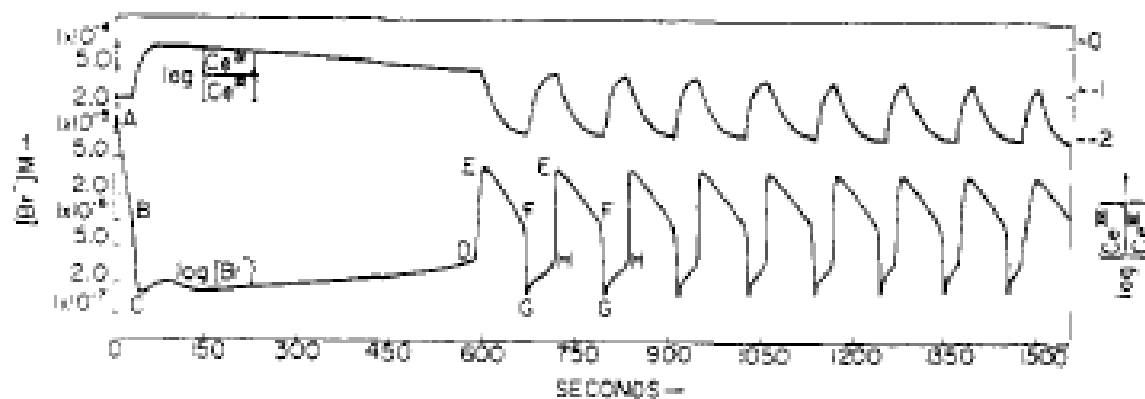
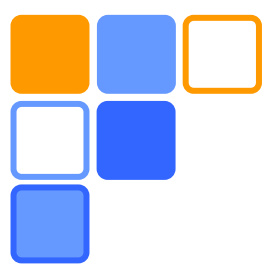


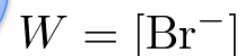
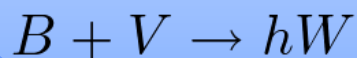
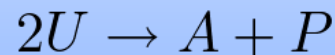
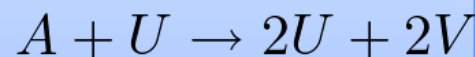
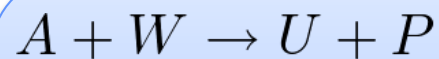
Figure 1. Potentiometric traces of $\log [\text{Br}^-]$ and $\log [\text{Ce(IV)}]/[\text{Ce(III)}]$ for a representative reaction exhibiting all six periods. Initial concentrations were $[\text{CH}_2(\text{COOH})_2]_0 = 0.032 \text{ M}$, $[\text{KBrO}_3]_0 = 0.063 \text{ M}$, $[\text{KBr}]_0 = 1.5 \times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



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)

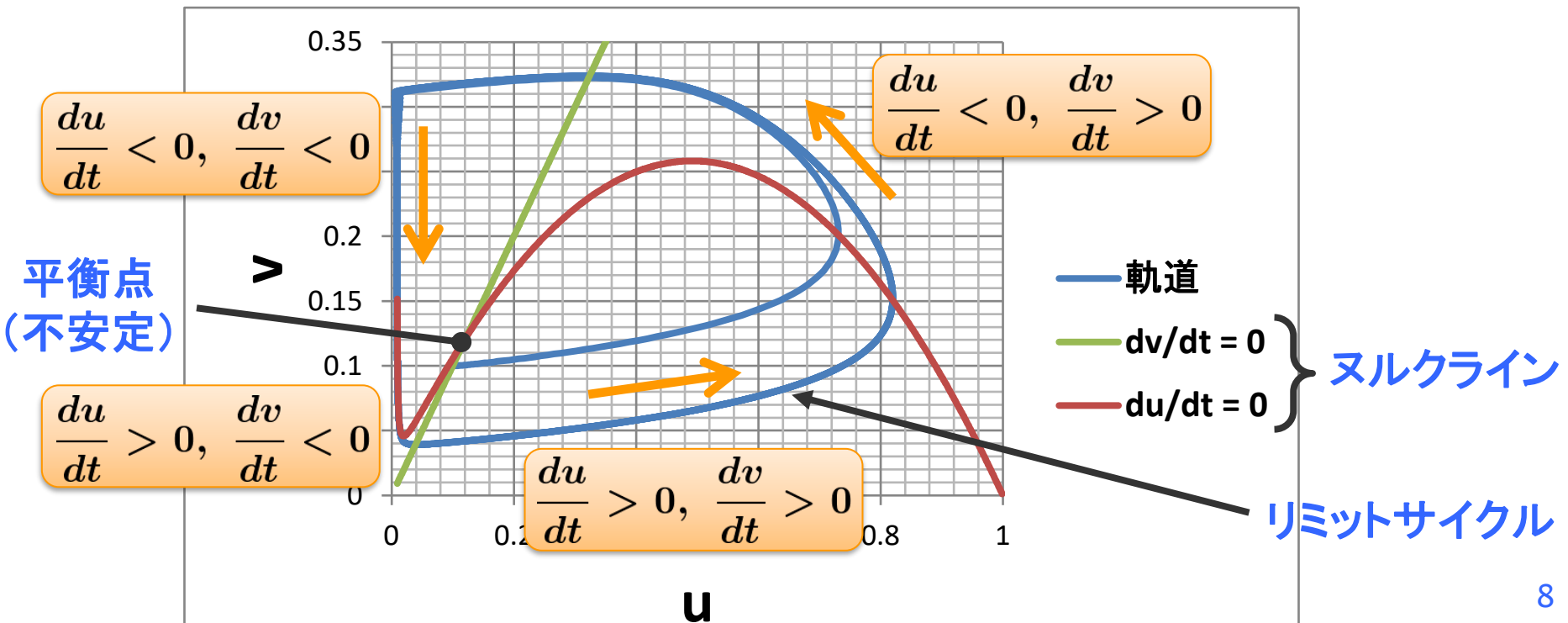
振動(力学系)の特徴

□ 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

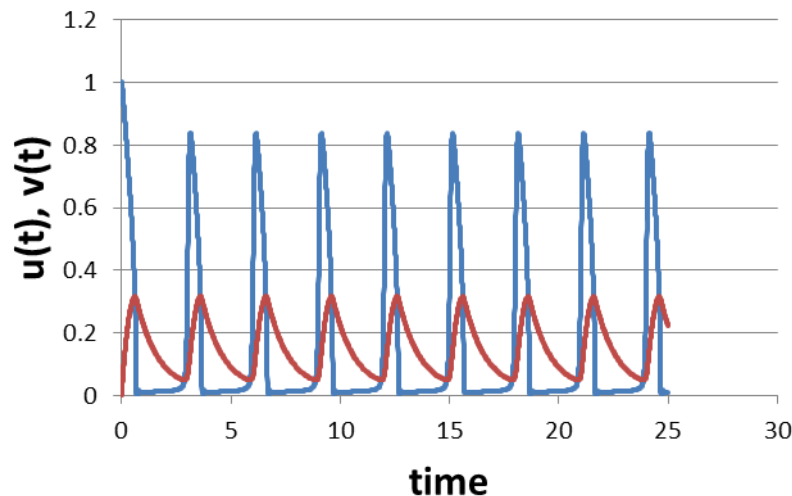
- 初期値によらず閉じた軌道(**リミットサイクル**)に近づく



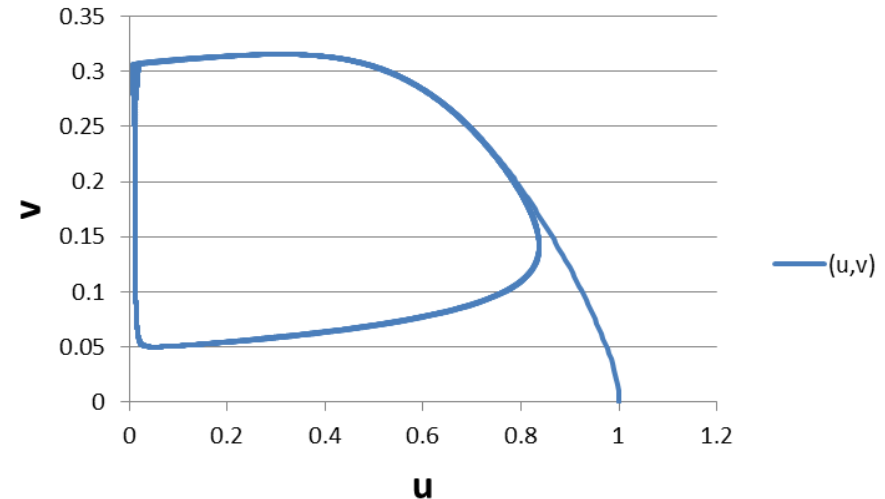
数値シミュレーション

- 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

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

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

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

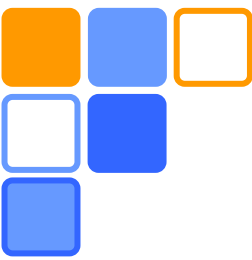
$$g(u, v) = u - v$$

□ オイラー差分法

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

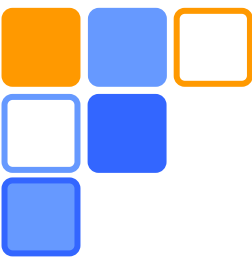
$$u_{n+1} = u_n + f(u_n, v_n)\Delta t$$

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



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。



参考文献

- S.スメール, M.W.ハーシュ(田村一郎, 水谷忠良, 新井紀久子 訳)『力学系入門』岩波書店(1976)
- 笠原皓司『微分方程式の基礎』朝倉書店(1982)
- 三井斌友, 小藤俊幸『常微分方程式の解法』共立出版(2000)
- 太田隆夫『非平衡系の物理学』裳華房(2000)