副テーマ論文

particle system を用いた BZ 反応のシミュレーション

指導教官

北陸先端科学技術大学院大学
知識科学研究科 知識システム基礎学専攻

玉樹真一郎

審査委員： 橋本 敬 助教授 （主査）
小長谷 明彦 教授
佐藤 賢二 助教授

1994 年 2 月 15 日

Copyright © 2001 by Shinichiro Tamaki

要旨

本論文では、分子を一つのParticleとしランダムな熱運動と化学反応を個々に行うParticle Systemを提案し、リズムやパターンを自発的に形成するBZ反応（Belousov-Zhabotinsky反応）をモデル化したブリュッセレーターの計算機によるシミュレーションを行った。その結果、ボトムアップ的な化学物質量の変化の再現に成功した。

目次

1 はじめに **1**
  1.1 本論文の背景と目的 1
  1.2 本論文の構成 2

2 本論文に関する従来研究 **3**
  2.1 はじめに 3
  2.2 セルオートマトン 3
  2.3 微分方程式系 3
  2.4 おわりに 4

3 Particle System **5**
  3.1 はじめに 5
  3.2 反応物のモデル化 5
  3.3 熱運動のモデル化 6
  3.4 化学反応のモデル化 6
    3.4.1 化学反応のアルゴリズム 6
    3.4.2 化学反応式のモデル化 7
  3.5 アルゴリズムのまとめ 7
  3.6 データ構造 8
  3.7 おわりに 8

4 ブリュッセレーターのシミュレーション **10**
  4.1 はじめに 10
  4.2 ブリュッセレーターのモデル化 10
  4.3 Particle System のパラメータ 11
  4.4 実験結果 12

4.5 考察 12
4.6 おわりに 14

5 結論 **21**
5.1 本論文の結論 21
5.2 今後の課題 21

A BZ 反応 **22**
A.1 はじめに 22
A.2 実際の化学反応式系 22
A.3 ブリュッセレーター 23
A.4 おわりに 24

図 目 次

3.1 本手法の実装に用いたデータ構造 9

4.1 パラメータセット 1 による実験結果 (X=0,Y=0) 13
4.2 パラメータセット 1 による実験結果 (X=0,Y=5000) 14
4.3 パラメータセット 1 による実験結果 (X=4000,Y=7000) 15
4.4 パラメータセット 1 による実験結果 (X=5000,Y=0) 15
4.5 パラメータセット 1 による実験結果 (X=6000,Y=6000) 16
4.6 パラメータセット 1 による実験結果 (X=4000,Y=8000) 16
4.7 パラメータセット 2 による実験結果 ($\beta = 16$) 17
4.8 パラメータセット 2 による実験結果 ($\beta = 14$) 18
4.9 パラメータセット 2 による実験結果 ($\beta = 12$) 18
4.10 パラメータセット 2 による実験結果 ($\beta = 10$) 19
4.11 パラメータセット 2 による実験結果 ($\beta = 8$) 19
4.12 パラメータセット 2 による実験結果 ($\beta = 6$) 20

表 目 次

3.1 Particle の持つパラメータ 5

4.1 ブリュセレーターモデルの持つパラメータ 11
4.2 Particle System の持つパラメータ 11
4.3 実験用パラメータセット 1 12
4.4 実験用パラメータセット 2 17

第 1 章

はじめに

1.1　本論文の背景と目的

近年自然科学や工学あるいは社会科学において、様々な現象を微分方程式などの数式を用いて表し、コンピュータによってシミュレーションする事で問題の解析を試み、成功してきた。しかしながら、このような従来のアプローチの延長線上では解明できない現象として、複雑系と呼ばれる現象が研究されている。

複雑系と呼ばれる現象では、現象自身が理解されていないため数式で記述する事ができないか、あるいは、多くの現象が複合していて記述しようとすると微分方程式の数が膨大となり、解くことはできない。この事実は言わば微分方程式のように系の振る舞いを直接記述するトップダウン的なアプローチの限界を示しており、系を構成する部分の振る舞いから系全体の振る舞いを生成しようとするボトムアップ的なアプローチが試みられている。

こういった複雑系の振る舞いを示す化学反応の一つとしてBZ反応（Belousov-Zhabontinsky反応）が挙げられる。BZ反応はリズムやパターンを自発的に形成する反応であり、様々な手法により再現が試みられている。

トップダウン的な手法としては微分方程式を用いたシミュレーションが挙げられる。この手法においては化学反応式から化学物質の濃度を用いた微分方程式系モデルを作成し、それらを解く事により現象の再現を試みる。しかしながらこの手法においては空間的位置は考慮に入れられておらず、計算量が多くなり、複雑な現象の再現には向いていない。

また、ボトムアップ的な手法によるアプローチの一つとしてセルオートマトン法が挙げられる。この手法は系の空間をセルに分割し、セル間の簡単な極小的相互作用から複雑な現象を再現する。しかしこの手法は現象を極めて単純化したモデルに落し込まなければな

らず、モデル化の困難さやモデルの妥当性などの問題が指摘されている。

そこで本論文では、化学反応系における分子を「Particle」として単純化し、それぞれの振る舞いを計算機の乱数と単純な化学反応規則を用いて表す事で系全体のシミュレーションをボトムアップ的に行う新手法「Particle System」を提案する。そして、Particle System を BZ 反応のモデルであるところのブリュッセレーターのシミュレーションに適用し、系の振る舞いを再現する事を目的とする。

1.2 本論文の構成

まず本章では本論文の背景および目的について述べる。

第二章では、従来行われてきたボトムアップ的なシミュレーション手法について述べる。

第三章では、Particle System についての詳細を示す。

第四章では、ブリュッセレーターの Particle System によるシミュレーションの結果を示し、Particle System の妥当性について評価する。

第五章では、結論として本論文のまとめと今後の課題について述べる。

付録 A では、BZ 反応およびそのモデルであるブリュッセレーターについて示す。

第 2 章

本論文に関する従来研究

2.1 はじめに

本章では、計算機におけるシミュレーションの手法についての従来研究を示す。特に、本論文でシミュレーションの対象として取り上げている「BZ 反応」をシミュレートしているシミュレーション手法としてセルオートマトン法と微分方程式系によるシミュレーションについて示す。

2.2 セルオートマトン

セルオートマトンは自己組織化に伴う局所的な相互作用の原理に基づく計算手法として、1950 年代にノイマンとウラムによって提案された [3]。セルオートマトン法は 70 年代から生物の形体生成のモデルに利用され、86 年には格子ガスオートマトン法へと進化した。その後、格子ボルツマン法に発展し、複雑な流れの解析などに適用されてきた。計算機の飛躍的な進歩により、これらの手法は今日では物理、化学現象、材料、交通、電子回路特性、社会経済現象などに幅広く適用されるようになった。

2.3 微分方程式系

化学反応系の振る舞いにおいて、反応物の濃度についてをトップダウン的にシミュレートできるモデルが微分方程式系によるモデルである。

反応物の濃度及び反応速度定数から成る方程式を連立したものがモデルとなり、計算機によるシミュレーションのための数値計算の手法は数々提案されている。また大規模なシ

ミュレーションにも実際に用いられており、その汎用性は高い。

2.4 おわりに

BZ 反応のような複雑系の振る舞いをする現象についてのシミュレーションは、セルオートマトンのようなボトムアップ的なシミュレーション手法によるアプローチが望ましいが、セルオートマトン法は対象となる現象を極度に単純なモデルにまで落し込む必要があり、実際の現象の再現とその実験系の代用として活用できる程の精度は無い。

一方、微分方程式系のように系の振る舞いを直接記述する形では、本来系の振る舞いは局所的に発生する並列的な反応によって規定されるべきであるのに対して、トップダウン的に系全体の振る舞いを記述している点において、シミュレーション技法として劣っている。また、セルオートマトンのように空間を考慮に入れていないため、シミュレーションの対象が限られてしまう。

第 3 章

Particle System

3.1　はじめに

本章では化学反応系シミュレーションのための新手法「Particle System」を提案する。の手法は反応物の分子ひとつひとつを「Particle (粒)」として定義し、それらがランダムな熱運動と局所的な化学反応を繰り返す事により反応系全体の単位時間毎の振る舞いをシミュレートする手法である。

まず化学反応系のシミュレートのために必要な分子や熱運動、化学反応式のモデリングについて述べ、次にアルゴリズムの詳細について述べる。

3.2　反応物のモデル化

本手法では、反応物はすべて「Particle (粒)」として扱う。Particle は以下のパラメータを持つ。

Particle は仮想された有限の平面上に位置しており、単位時間毎に熱運動と化学反応を

表 3.1: Particle の持つパラメータ

パラメータ名	説明
ID	各反応物にあらかじめ割り振られた ID。
(X,Y)	平面上の位置。本研究においてはシミュレーションを二次元で行った。

繰り返す。

3.3 熱運動のモデル化

本手法では、単位時間毎に$N(0,1)$に従う正規分布の確立変数を用いた。また、計算機において正規分布をシミュレートする手法としてBox-Muller法を用いた。

Box-Muller法は2つの独立な一様乱数U_1, U_2から2つの互いに独立な標準乱数Z_1, Z_2を生成する手法で、計算機を用いれば簡単に計算ができる。以下にその計算式を示す。

$$Z_1 = \sqrt{-2\log U_1}\cos 2\pi U_2,$$
$$Z_2 = \sqrt{-2\log U_2}\sin 2\pi U_2,$$

単位時間毎にParticleはまず熱運動をし、その後に化学反応についてのチェックが行われる。

3.4 化学反応のモデル化

3.4.1 化学反応のアルゴリズム

熱運動の後、すべてのParticleについて化学反応が行われるかどうかをチェックする。化学反応は本来反応物の濃度によって決まる反応速度定数に制御されるが、本手法はあるParticle周辺に存在する他Particleの数によって反応が進むかどうかが制御される。

化学反応のチェックは以下のアルゴリズムによって行われる。多数のParticleが仮想平面上にランダムに位置している。

1. すべてのParticleの中からひとつのParticleを注目する。この注目されたParticleについて、化学反応が進むかどうかをチェックする。
2. 注目されたParticleに対して一定の反応半径内に位置するParticleのリストを作成する。
3. ランダムで化学反応式の中から1つを選び、その反応が以下の条件を満たす場合にのみ反応を進ませる。すなわち、化学反応式の左辺に対応するParticleを消去し、右辺の生成物に対応するParticleを新たに生成する。また、新たに生成されたParticleは同一単位時間内において反応する事は無い。
    (a) 反応式の左辺が注目されたParticle自身を含んでいる。

    (b) 反応式の左辺の全反応物が反応半径内に含まれている。

4. 上のチェックを一定回数繰り返す。

5. 反応が進んだかどうかに関わらず、すべての Particle について 1. に戻り反応のチェックを繰り返す。

3.4.2 化学反応式のモデル化

本手法に既存の化学反応式系を実装する場合、本手法用に新たに化学反応式系をつくり直す必要がある。ここでは一般的に用いられている微分方程式によりモデル化された化学反応式系を本手法用に再構成する手法について述べる。

反応速度定数を用いた微分方程式による化学反応のシミュレートでは、必然的に反応物の濃度が必要になる。しかし、本手法ではマクロ的な視点から観測された濃度という概念は用いず、注目された Particle の周囲に存在する他の Particle の数によってのみ反応速度を制御する。

仮想平面上では多数の Particle がランダムに熱運動をしており、局所的に濃度のばらつきが発生する。本手法ではこの局所的な濃度のばらつきを前提とし、左辺の個数が一定量以上存在したら反応が進むとした。以下の式中の α, β は反応速度定数及び想定した反応半径から計算される定数とする。

反応速度定数を含む反応式	本手法で用いる反応式
$2X + Y \xrightarrow{k_3} 3X$	$2\alpha X + \alpha Y \rightarrow 3\alpha X$
$A \xrightarrow{k_1} X$	$\beta A \rightarrow (\beta - 1)A + X$

3.5 アルゴリズムのまとめ

以下に本シミュレーション手法のアルゴリズムをまとめて示す。

1. Particle の初期化を行う。

2. すべての Particle を熱運動させる。

3. ランダムに一つの Particle を選ぶ。

4. 注目された Particle の周辺に位置する Particle のリストを作成する。

5. ランダムに化学反応式を選び、一定回数の間反応が進むかどうかをチェックする。

- もし反応が進んだ場合は、以下の処理を行う。
    (a) 反応式の左辺に対応する Particle を消去する。
    (b) 反応式の右辺に対応する Particle を注目された Particle の位置に生成し、熱運動をさせる事で拡散させる。
    (c) なお、新たに生成された Particle は同一単位時間内にもう一度化学反応に関わる事は無いものとする。
- 反応が進まなかった場合は、そのまま次の処理に移る。

6. すべての Particle について以上のチェックが終了したら 2. に戻る。

3.6 データ構造

前述のアルゴリズムを計算機に実装する際に問題となるのは、ある Particle からの距離の計算における計算コストである。本研究では、本手法の実装に際し計算コストの削減を目的として以下のデータ構造を実装した。

すべての Particle は C 言語における構造体として表現され、それらは双方向リストとしてポインタにより接続されている。双方向リストとしたのは、Particle の検索及び削除が高速に行われるためである。また、この Particle の一次元リストは仮想平面を区切った格子を表現する別の構造体にポインタによって連結されている。この構造体を BCELL とする。BCELL は Particle へのポインタの他に BCELL へのポインタ及び自らにつながっている Particle 数の統計を所持している。図 3.1にその概略を示す。

3.7 おわりに

本章では「Particle System」における化学反応系シミュレーションのアルゴリズムについて述べた。本手法は局所的に化学反応が進む事により全体的な振る舞いをシミュレートする。反応が進むかどうかは局所的な反応物の個数によって、また反応速度は局所的な反応物濃度のばらつきを仮定したあくまでボトムアップ的な手法によってシミュレートされている。

またリスト構造を実装の際に導入する事により、計算コストの削減に成功している。

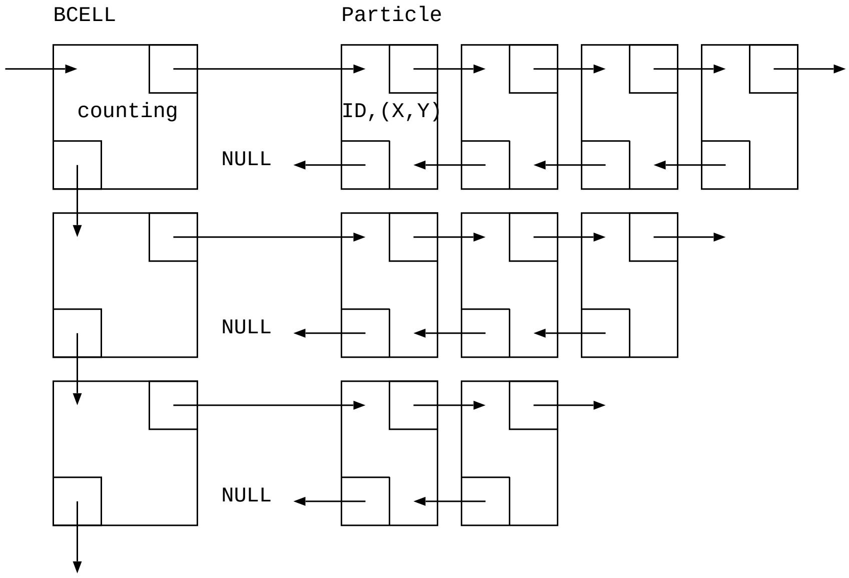
BCELL
Particle
counting
ID,(X,Y)
NULL
NULL
NULL

図 3.1: 本手法の実装に用いたデータ構造

第 4 章

ブリュッセレーターのシミュレーション

4.1　はじめに

本章は本研究において提案した「Particle System」を用いてブリュッセレーターのシミュレーションを行った際のモデル及びパラメータについて述べ、また結果を考察する。

まずブリュッセレーターを「Particle System」用のモデルへと再構築し、次にモデルを含めた「Particle System」全体の持つパラメータを示す。次に実験結果について述べ、実験の際のパラメータについて示す。

4.2　ブリュッセレーターのモデル化

ブリュッセレーターのモデルは以下の式によって与えられる（付録 A を参照）。

$$\begin{cases} A \xrightarrow{k_1} X \\ B + X \xrightarrow{k_2} Y + D \\ 2X + Y \xrightarrow{k_3} 3X \\ X \xrightarrow{k_4} E \end{cases}$$

またこのモデルは「A 及び B の濃度は一定に保たれている」という仮定を含む。上記のモデルを本シミュレーション手法のためのモデルへと書き換た結果を以下に示す。

$$\begin{cases} \alpha A \to (\alpha - 1)A + X \\ B + X \to Y \\ 2X + Y \to 3X \\ \beta X \to (\beta - 1)X \end{cases}$$

表 4.1: ブリュセレーターモデルの持つパラメータ

パラメータ名	説明
α	上記モデル参照。
β	上記モデル参照。
初期個数	各 Particle（本モデルでは A,B,X,Y の 4 種類）の初期状態における個数。
最低個数	モデル中では A と B はその個数を一定以上に保たれるが、最低限の個数

表 4.2: Particle System の持つパラメータ

パラメータ名	説明
MAXX	仮想平面を矩形とした場合の横幅。
MAXY	仮想平面を矩形とした場合の縦幅。
TWEIGHT	熱運動として用いている $N(0,1)$ の正規分布に則った確率変数への重み。
RADIUS	反応半径。
RTIMES	反応式のチェックを行う回数。ランダムに反応式を一つ選び、反応が進むかどうかをチェックする。少ないほど「反応が起きない」可能性が高くなる。

なお α, β は定数である。また、モデルの再構築に伴い観測の必要性のない D 及び E は除外した。

よって、本モデルが持つパラメータを表 4.1 に示す。また実際の実験に用いたパラメータについては後に示す。なお、単位時間毎に消費された A 及び B は最低個数まで補充される。

4.3 Particle System のパラメータ

Particle System 自体の持つパラメータを表 4.2 に示す。また実際の実験に用いたパラメータについては後に示す。

表 4.3: 実験用パラメータセット 1

パラメータ名	説明
α	3
β	19
MAXX	20
MAXY	20
初期個数	A=B=0
最低個数	A=600, B=1800
TWEIGHT	0.1
RADIUS	0.9
RTIMES	10

4.4 実験結果

表4.3をパラメータとして設定し、X と Y の初期個数を変えた場合の実験結果を図 4.1 から図 4.6 に示す。

以上の結果から、初期状態に関わらず系が同様のリミットサイクルに落ち込んでいる様子が確認できる。また、図からは確認しにくいが、リミットサイクルの軌道自身は初期状態から特に収束するでも発散するでもなく、ランダムにその軌道の大きさを変えている。

次に、表4.4をパラメータとして設定し、β を変えた場合の実験結果を図 4.7 から図 4.12 に示す。

これらの結果から、β が大きい場合はリミットサイクルを描くが、少ない場合はより減衰振動に近づいている事が分かる。また図からは確認しづらいが、リミットサイクルは減衰するでもなく拡散するでもなく、ランダムにその軌道を変化させている。

4.5 考察

パラメータセット 1 及び 2 による実験結果から、以下の事柄が言える。

1. このモデル及び Particle System によるシミュレーションは、ブリュッセレーターが初期値に依存せずにリミットサイクルに落ち込む様子をシミュレートする事に成功している。

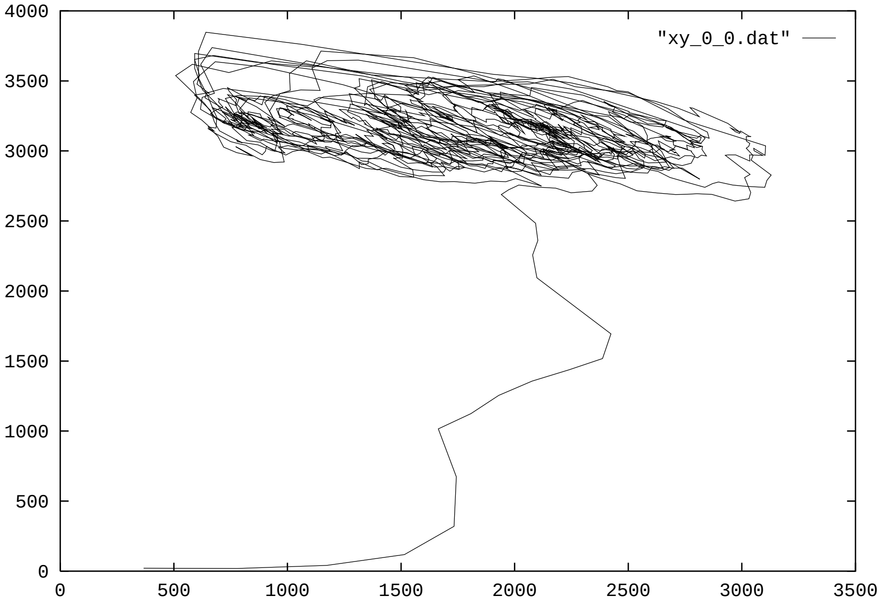

図 4.1: パラメータセット 1 による実験結果 (X=0,Y=0)

2. $\alpha = 6$ に対して $6 < \beta < 16$ の範囲において、リミットサイクルを描く。

ここでそれぞれの性質についての考察を行う。

性質 1 はシミュレーションの結果として必ず観察されなければならない現象であり、この性質がなければシミュレーションは成功したとは言えない。ブリュッセレーターモデルにおいても同様の初期値に対する非依存性が存在しており、この点においてこのシミュレーションは最低限の課題をクリアしている。

次に性質 2 について考察する。パラメータセット 2 を用いての実験結果から、$\alpha = 6$ と固定した場合は $6 < \beta < 16$ の範囲でリミットサイクルが確認された。しかしながら、元のブリュッセレーターモデルは $\frac{\beta}{\alpha} < 2$ の範囲、すなわち $\beta < 12$ の範囲ではリミットサイクルを描かない。この性質の違いは本来ブリュッセレーターをシミュレートしている本手法の結果としてそぐわないものであるが、原因は α, β 以外の他パラメータによるものであると推測され、さらなるパラメータチューニングを行う必要がある。しかしながら Particle System はパラメータが多く、チューニングに時間がかかる事は否めない。より多くのアルゴリズムを試行し、またデータの採集分析により安定したシステムの挙動を確保する必要性がある。

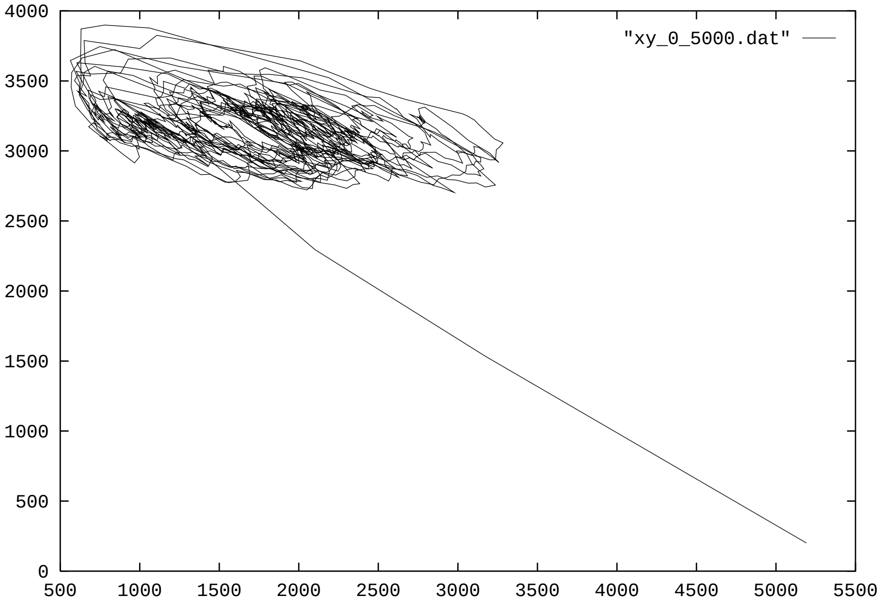

図 4.2: パラメータセット 1 による実験結果 (X=0,Y=5000)

4.6 おわりに

Particle System により、モデルを再構築したブリュセレーターのおおよその振る舞いの再現に成功した。一方で、本来のブリュセレーターモデルでは確認されない現象も発生した。

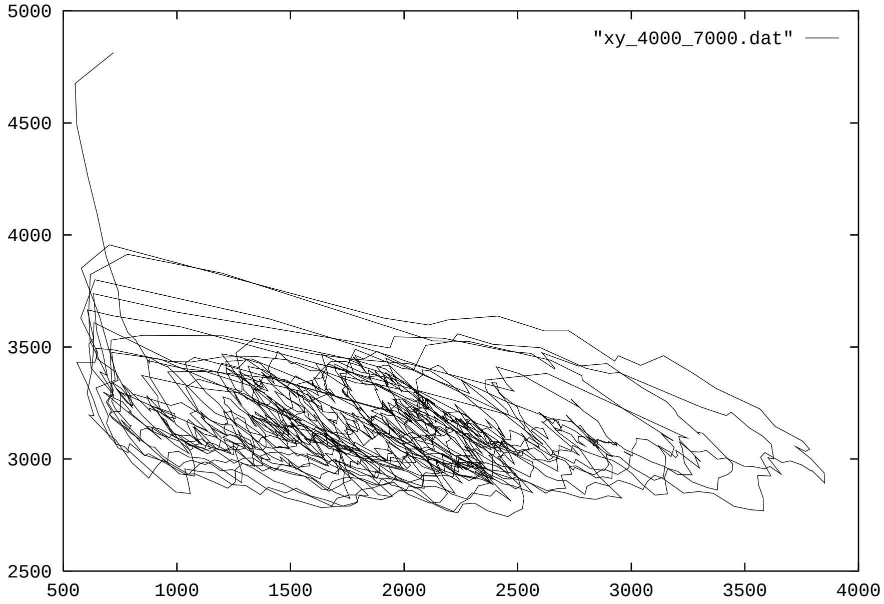

図 4.3: パラメータセット 1 による実験結果 (X=4000,Y=7000)

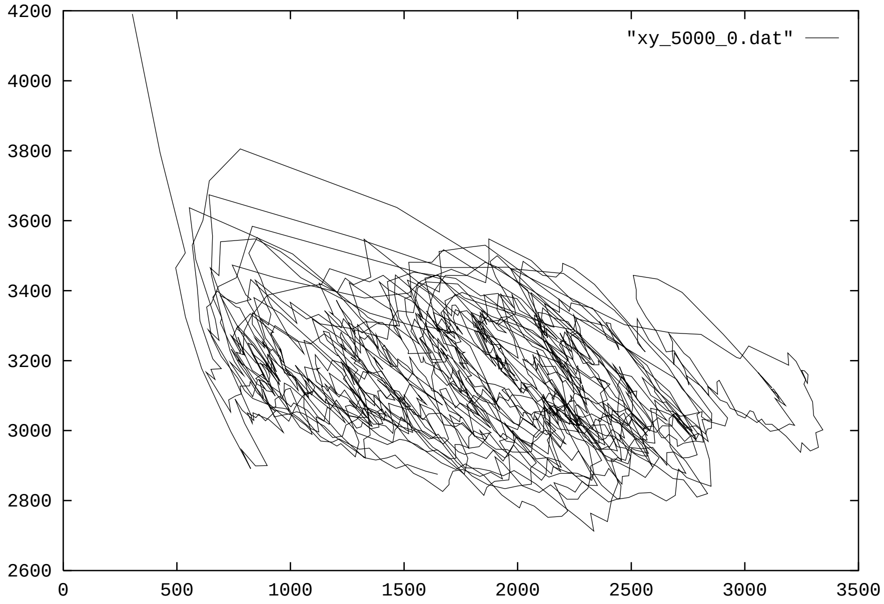

図 4.4: パラメータセット 1 による実験結果 (X=5000,Y=0)

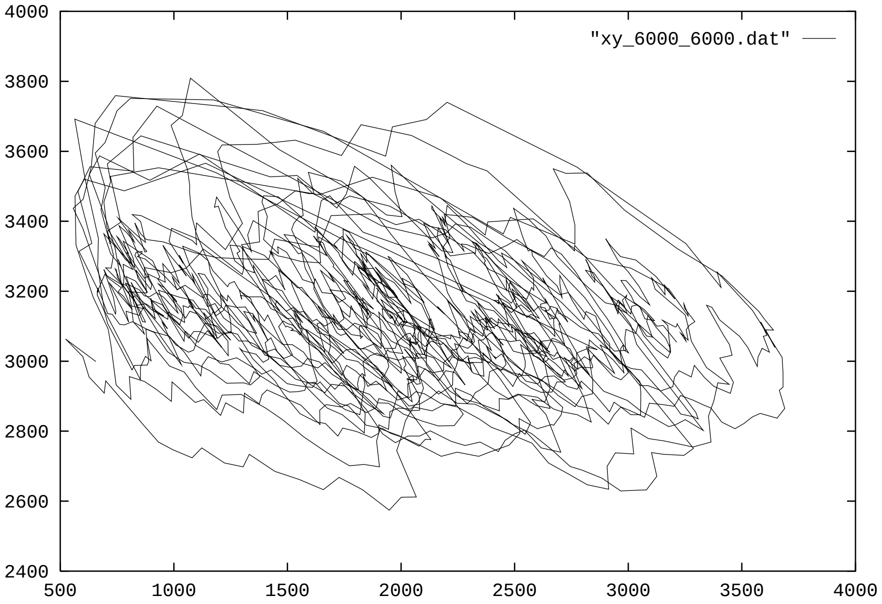

図 4.5: パラメータセット 1 による実験結果 (X=6000,Y=6000)

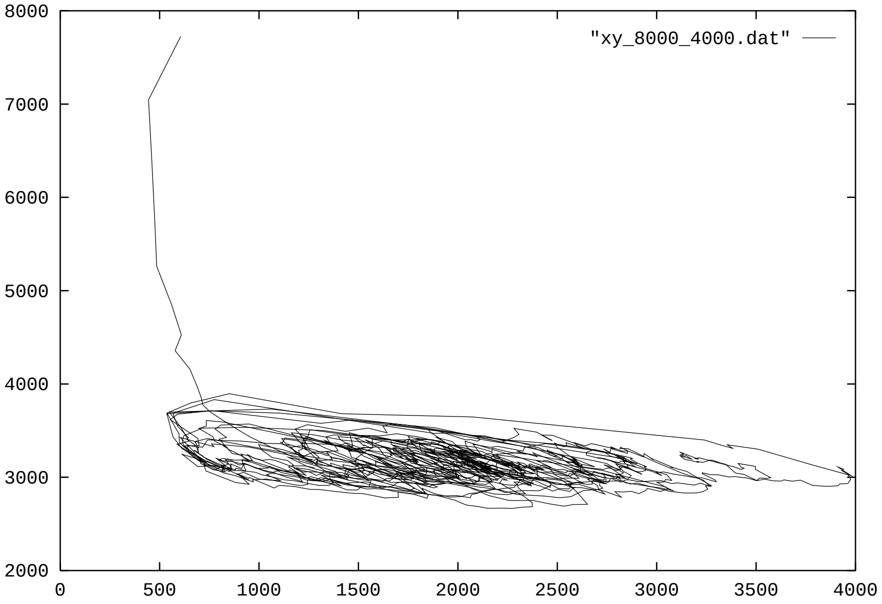

図 4.6: パラメータセット 1 による実験結果 (X=4000,Y=8000)

表 4.4: 実験用パラメータセット 2

パラメータ名	説明
α	3
MAXX	20
MAXY	20
初期個数	X=Y=A=B=0
最低個数	A=600, B=1800
TWEIGHT	0.1
RADIUS	0.9
RTIMES	10

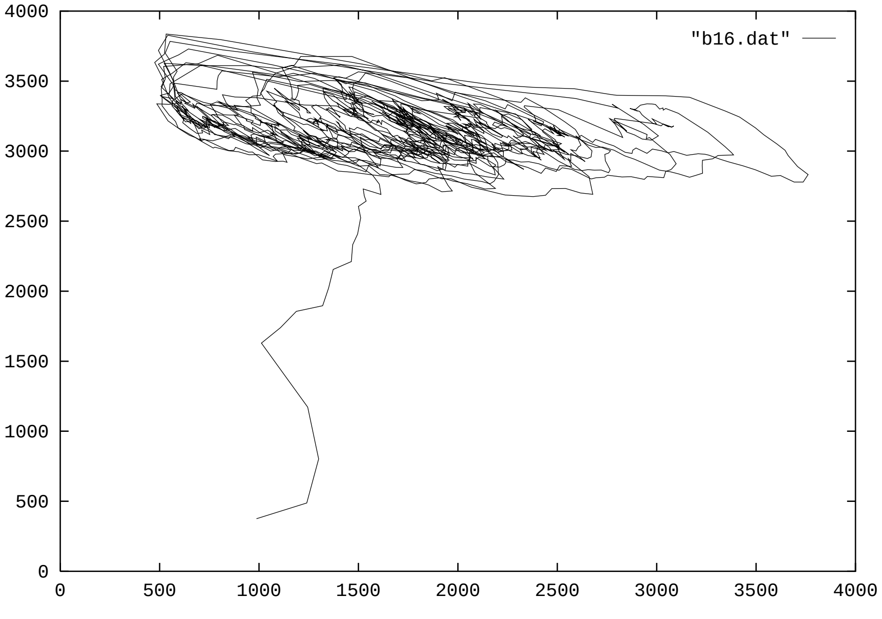

図 4.7: パラメータセット 2 による実験結果 ($\beta = 16$)

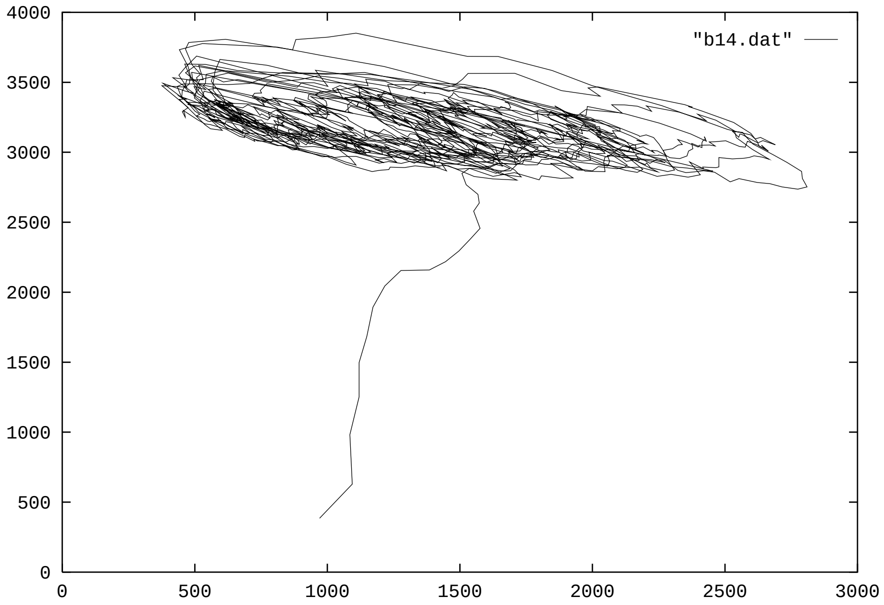

図 4.8: パラメータセット 2 による実験結果 ($\beta = 14$)

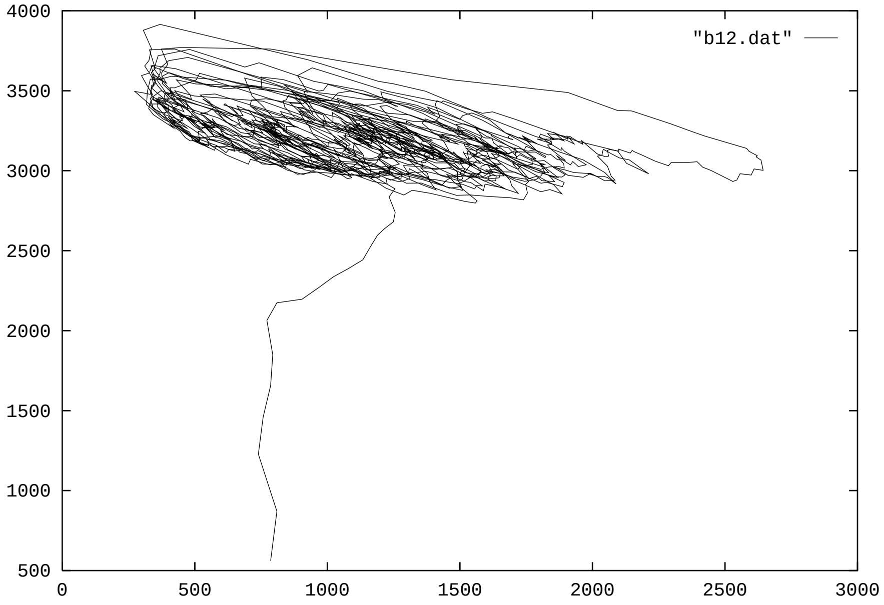

図 4.9: パラメータセット 2 による実験結果 ($\beta = 12$)

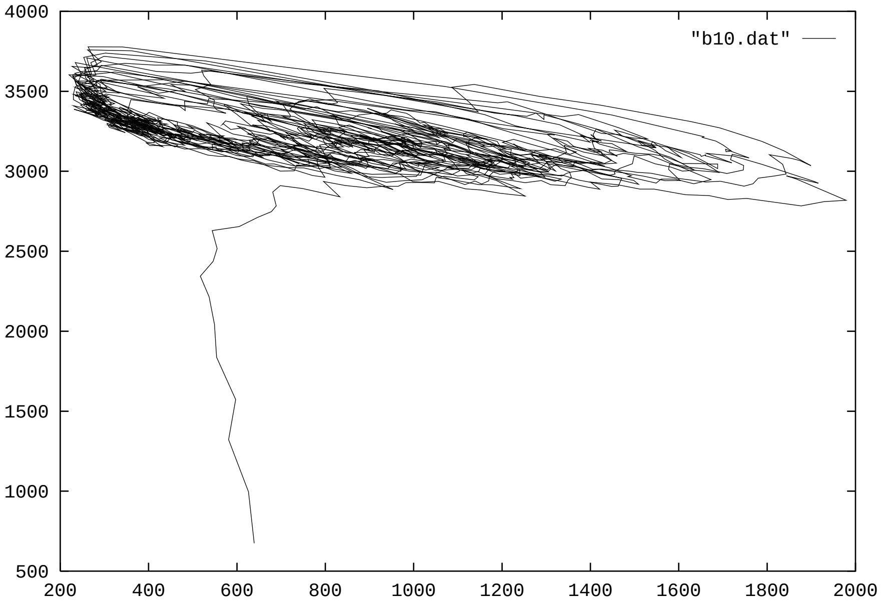

図 4.10: パラメータセット 2 による実験結果 ($\beta = 10$)

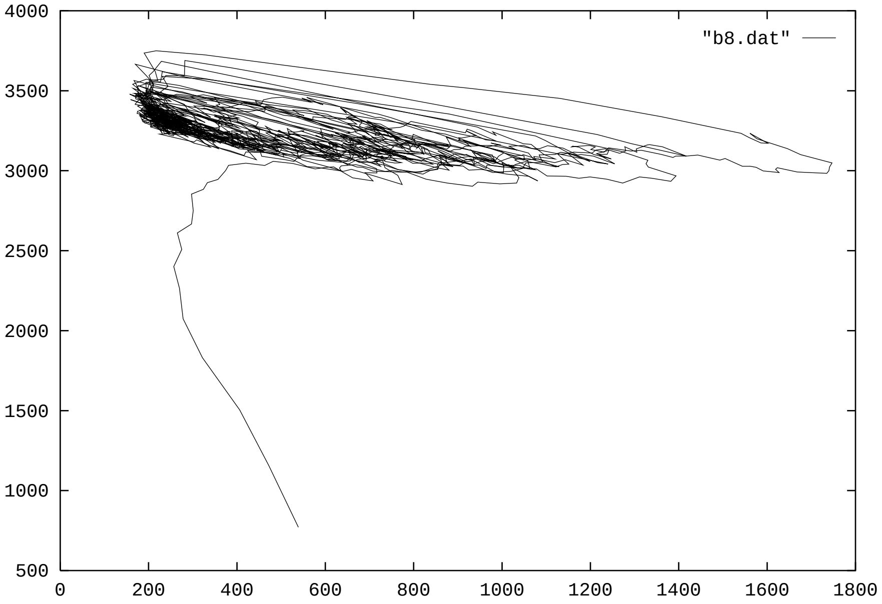

図 4.11: パラメータセット 2 による実験結果 ($\beta = 8$)

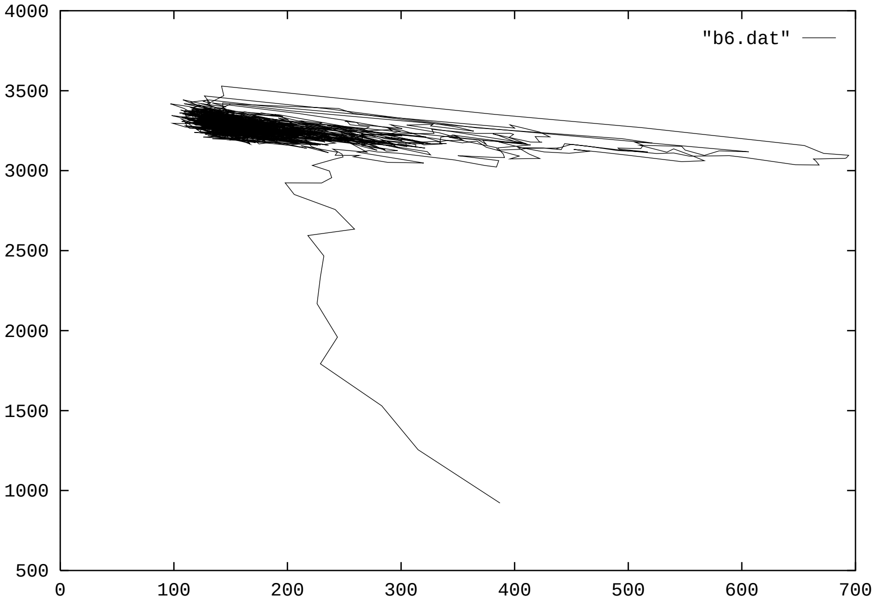

図 4.12: パラメータセット 2 による実験結果 ($\beta = 6$)

第 5 章

結論

5.1　本論文の結論

本研究では、現在シミュレーションの主流となっている微分方程式系に代るシミュレーション手法として「Particle System」を提案した。また、微分方程式系でモデル化されているブリュセレーターを実装し、そのおおまかな振る舞いのシミュレートに成功した。

一方で、ブリュッセレーターの振る舞いとは異なる振る舞いも確認され、パラメータのチューニングや基本的なアルゴリズムにおいての改良の必要性も示唆された。

5.2　今後の課題

本研究においてはBZ反応をモデル化したブリュッセレーターの実装を行ったが、より精緻なシミュレーションを行う事によりBZ反応により近いモデルでのシミュレートが可能になる。本来のBZ反応は空間的なリズムも形成するが、本研究においてはまだ空間的リズムの再現までには至っていない。計算コストの拡大が予想される事から、将来的には基本アルゴリズムにおける計算コストの削減及び並列計算を視野に入れたシステムの改良が必要になるだろう。

第 A 章

BZ 反応

A.1　はじめに

均質な水様液であるにもかかわらず、リズムやパターンが自発的につくり出される化学反応がある。生物物理学者である B.P.Belousov が 1951 年に発見した現象であり、後に実験系を確立した Belousov との名前をとって Belousov-Zhabontinsky 反応（ BZ 反応と後述）と呼ばれる。[1]

本章では、まず実際の化学反応系の一例を挙げ、その振る舞いについて述べる。次に、BZ 反応の振る舞いをモデル化した「ブリュッセレーター」について述べる。

A.2　実際の化学反応式系

本節では、BZ 反応を起こす化学反応系の一例を挙げ、その振る舞いについて述べる。

Ce イオン存在下でのマロン酸の臭素酸酸化の例を挙げる。

BZ 反応の総括反応は、以下のようにまとめられる。

$$2Br_3^- + 3CH(COOH)_2 + 2H^+ \rightarrow 2BrCH(COOH)_2 + 4H_2O + 3CO_2$$

この式は、全体としてはマロン酸が酸化反応により二酸化炭素になっていく過程を表している。すなわち、BZ 反応は、酸化により自由エネルギーを消費する事により時間的なリズムや空間的パターンを形成していることになる。

この反応には、中間生成物も含めると、マロン酸、臭化マロン酸、Ce^{3+}、Ce^{4+}、臭素酸、亜臭素酸、亜臭素酸ラジカル、次亜臭素酸、臭素、臭化物イオンなど、10 以上の反

応物が介在している。したがって、全体としての反応機構も非常に複雑であり、現在でも不明な点が多く残されている。

ここで、1970 年代に Field と Koros と Noyes によって提案されたメカニズムを紹介する。以下に BZ 反応中の基本的な反応式を示す [2]。

$$\begin{array}{ll}
(R1) & HOBr + BR^- + H^+ = Br_2 + H_2O \\
(R2) & HBr)_2 + Br^- + H^{=}2HOBr \\
(R3) & BrO_3^- + Br^- + 2H^+ = HBrO_2 + HOBr \\
(R4) & 2HBrO_2 = BrO_3^- + HOBr + H^+ \\
(R5) & BrO_3^- + HBrO_2 + H^+ = 2Br)_2 \cdot + H^+ \\
(R6) & BrO_2 \cdot + Ce + 3 + + H^+ = HBrO_2 + H_2O \\
(R7) & BrO_2 \cdot + Ce^{4+} + H_2O = BrO_3^- + Ce^{3+} + 2H^+ \\
(R8) & Br_2 + CH_2(COOH)_2 \rightarrow BrCH(COOH)_2 + Br^- + H^+ \\
(R9) & 6Ce^{4+} + CH(COOH)_2 + 2H_2O \rightarrow 6Ce^{3+} + HCOOH + 6H^+ \\
(R10) & 4Ce^{4+}BrCH(COOH)_2 + 2H_2O \rightarrow 4Ce^{3+} + HCOOH + Br^- + 2CO_2 + 5H^+ \\
(R11) & Br_2 + HCOOH \rightarrow 2Br^- + CO_2 + 2H^+
\end{array}$$

A.3 ブリュッセレーター

本節では、BZ 反応においてみられる興味深い現象の多くを再現する微分方程式系モデル「ブリュッセレーター」について述べる。

以下にブリュッセーレータの式を示す。

$$\begin{array}{rcll}
A & \xrightarrow{k_1} & X & (a) \\
B + X & \xrightarrow{k_2} & Y + D & (b) \\
2X + Y & \xrightarrow{k_3} & 3X & (c) \\
X & \xrightarrow{k_4} & E & (d)
\end{array}$$

A と B から、X と Y を経て、最終的に D と E が生成するような化学反応系となっている。ここで、(b) 式と (d) 式の反応では逆反応を無視している。この仮定は反応系が不可逆であり、一種の非平衡状態を考えていることに対応している。A と B は多量に存在していて、一定濃度に保たれていると仮定する。あるいは連続的に反応槽へ A と B が送り込まれているモデルを考えても良い (continuous fed strred tank reactor : CSTR—連続撹拌流通反応槽中の反応)。

この時、X および Y の濃度は次の速度式で表す事ができる。

$$
\begin{aligned}
\tfrac{dX}{dt} &= k_1A - k_2BX + K_3X^2Y - k_4X \quad (e)\\
\tfrac{dY}{dt} &= k_2BX - k_3X^2Y \qquad\qquad\quad (f)
\end{aligned}
$$

この方程式は安定なリミットサイクル解をもち、BZ 反応での反応物の振動を定性的に再現することができる。以下にこの方程式の線形化近似による解を示す。

微分方程式を簡単のために次のように置き換える。

$$X \to x, Y \to y$$

$$k_1A \to a, k_2B \to b, k_3 \to 1, k_4 \to 1$$

すると、以下の式が得られる。

$$
\begin{aligned}
\tfrac{dx}{dt} &= a - (b+1)x + x^2y\\
\tfrac{dy}{dt} &= bx - x^2y
\end{aligned}
$$

また、上式において $\frac{dx}{dt} = 0, \frac{dy}{dt} = 0$ となる (x, y) を求める。

$$x_0 = a, y_0 = \frac{b}{a}$$

この (x_0, y_0) は定常状態に相当し、この定常状態の近傍の点 $(x_{near}, y_{near}) = (a + \alpha e^{\omega t}, \frac{b}{a} + \beta e^{\omega t})$ の振る舞いを調べれば良い。ただし α, β は小さい定数であるとする。また ω は一般に複素数である。$\frac{dx_{near}}{dt} = 0, \frac{dy_{near}}{dt} = 0$ より

$$
\begin{cases}
(\omega - b + 1)\alpha - a^2\beta = 0\\
b\alpha + (\omega + a^2)\beta = 0
\end{cases}
$$

上式が恒常的に成り立つためには、

$$
\begin{vmatrix}
\omega - b + 1 & -a^2\\
b & \omega + a^2
\end{vmatrix}
$$

が必要となる。よって、

$$\omega^2 + (a^2 - b + 1)\omega + a^2 = 0$$

となる。この式が定常的な振動解を持つためには、$a^2 - b + 1 = 0$ であれば良い。また、$a^2 - b + 1 > 0$ つまり $b < a^2 + 1$ の時は (x_0, y_0) に収束していく安定的な領域であり、$b > a^2 + 1$ の時は (x_0, y_0) から発散していく不安定的な領域である。計算機での計算を行わせる場合、不安定的な領域をパラメータに与える事でリミットサイクルを描かせる事ができる。リミットサイクルが発生するタイプの分岐現象をホップ分岐と言う。

参考文献

[1] 吉川研一, 非線型科学—分子集合体のリズムとかたち—, 学会出版センター, 1995.

[2] J.J. tyson, R.J.Field, M.Burger, Oscillations and Travelling Waves in Chemical Systems John Wiley ＆ Sons, NewYork, pp95, 1985.

[3] 加藤恭義, 光成友孝, 築山洋, セルオートマトン —複雑系の自己組織化と超並列処理— 秀英出版, 1998.