

自己触媒反応に現れる多根を持つ 2 変数の 非線形方程式の簡便な数値解法

Amih SAGAN^a, 長嶋 雲兵^{a*}, 森 義仁^b

^a 物質工学工業技術研究所 〒 305-8565 つくば市東 1-1

*e-mail: umpei@nimc.go.jp

^b お茶の水女子大学理学部化学科 〒 112-8610 文京区大塚 2-1-1

(Received: January 11, 1999 ; Accepted for publication: February 18, 1999 ; Published on Web: March 23, 1999)

開放系の自己触媒反応に現れる多根を持つ 2 変数の非線形方程式 $F(x,y)=0$ の簡便な数値解法を報告する。本方法は、 $F(x,y)=0$ を満足する x と y の関係が連続で単調な多価関数である場合、つまり一つの x に対していくつかの y の解があり、それらが一筆書きで連続的にたどれる場合にのみ有効である。また本方法は微分方程式の初期値問題の簡便な数値解法として知られているオイラー法における時間刻み幅調節の指針を与えることがわかった。2 つの簡単な方程式と反応物の関係と光照射によって振動周期が変わる振動反応の方程式を例に取り、本方法の有効性と限界を説明した。

キーワード: Auto-catalytic Reaction, Non-linear Equation, Multiple Roots, Differential Equation, Euler Method

1 はじめに

自己触媒反応の反応物とその滞留時間との関係 [1, 2] など、化学における多くの問題は、多くの変数の高次の複雑な非線形方程式系で記述されることが知られている。非線形方程式の解法は、或区間に関する解の存在を統計的に推定する方法 [3] や古典的な Newton-Raphson 法を基礎とする方法 [4] など数多く提唱されているが、それらの多くは一般的に多根をもつ非線形方程式つまり一つの x に対していくつかの y の解があるような非線形方程式に適用することが難しい。そこで、我々は 2 変数の非線形方程式 $F(x,y)=0$ を満足する x と y の関係が連続で単調な多価関数である場合、つまり一つの x に対していくつかの y の解があり、それらが一筆書きで連続的にたどれる場合の解を数値的に得る簡便な算法を開発したので報告する。

次節でその算法を簡単に説明し、3 節では、2 つの簡単な例を用いて本方法の特徴と限界及び本法で導入されたパラメータの選び方を説明する。さらに本方法は微分方程式の初期値問題の簡便な数値解法として知られているオイラー法における時間幅の調節の指針をあたえるので、

4節で光照射によって振幅と周期が変動する振動反応 [5] を例にとり、その有効性を説明する。そして最後に本方法の特徴をまとめる。

2 算法

2変数の任意の非線形関数 $F(x,y)$ を考える。

$$F(x, y)=0 \quad (1)$$

式 (1) は x と y のある種の依存関係を示していると考えられる。この場合 x と y は、例えば自己触媒反応の反応物とその滞留時間などである。

式 (1) を x で微分すると、

$$F/ x + F/ y \cdot dy/dx = 0 \quad (2)$$

を得る。これを变形して、

$$dy/dx = -(F/ x)/(F/ y) = g(x, y) \quad (3)$$

を得る。式 (1) の解である x と y の関係は、もし特別な解 (x_0, y_0) が既知であるならば、それを初期値として式 (2) または (3) で与えられる微分方程式の初期値問題を解けばよい。

非常に簡便な微分方程式の初期値問題の解法としてオイラー法がある。オイラー法は簡単であるが、近似精度が悪く非常に細かな時間刻み幅を用いないと十分な精度が得られないことが知られているが、それを用いるとすると、式 (1) の数値解は、

$$x_{i+1}=x_i + \Delta x \quad (4)$$

$$y_{i+1}=y_i + \Delta x g(x_i, y_i) \quad (5)$$

で与えられる。ここで Δx は時間刻み幅であり、 $i = 0, 1, 2, \dots$ である。式 (4) と (5) は y が x の1価単調連続な関数の場合に適用可能である。これを簡単に y が x の多価の単調で連続な関数の場合に拡張するには、 $g(x, y)$ の絶対値があるしきい値 G より大きくなったときに積分の軸を x から y に変更すればよい。すなわち $|g(x, y)| > G$ (ここで軸の回転のしきい値 G は、適当な値である。この値の取り方については次節で議論する。) となった場合に軸を変更する。

軸を変更した時の式は、

$$y_{l+1} = y_l + \Delta y \quad (6)$$

$$x_{l+1} = x_l + \Delta y / g(x_l, y_l) \quad (7)$$

となる。ここで Δy は多価の単調で連続な関数に拡張するために新たに導入した、 x の進行方向を変更させるパラメータであり、

$$l = 1 \quad (x_l > x_{l-1})$$

$$= -1 \quad (x_l < x_{l-1})$$

である。この Δx をもちいた、式 (4) と (5) に対応する $|g(x, y)| < G$ の場合の式は以下のようになる。

$$x_{i+1} = x_i + \Delta x \quad (8)$$

$$y_{i+1} = y_i + \Delta x g(x_{i+1}, y_{i+1}) \quad (9)$$

式 (6) と (7) の組と式 (8) と (9) の組を交互に用いることで、 y が x の多価の単調で連続な関数の場合の数値解を得ることができる。

ここで、通常の微分方程式の解法という観点から式 (7) をながめて見ると、この場合、常に $\Delta x = \Delta y$ である。ここで式 (7) の Δy を T_y と書くとする、 T_y をパラメータとする刻み幅自動調節機能付きオイラー法の式を得ることができる。

$$\begin{aligned} \Delta x_i &= T_y / |g(x_i, y_i)| & (10) \\ x_{i+1} &= x_i + \Delta x_i \\ y_{i+1} &= y_i + g(x_i, y_i) \Delta x_i \end{aligned}$$

式 (10) は x の刻み幅を直前の微分の値によって調整する事を示している。

3 簡単な例

ここでは、 $x^2 + y^2 - 1 = 0$ と $x^4 + y^4 - 2y(y^2 - x^2) = 0$ というよく知られた解析的な関数について本方法の適用例を示し、本方法の性質およびパラメータ G の取り方を説明する。

3.1 $x^2 + y^2 - 1 = 0$ (Circle) の場合

$x^2 + y^2 - 1 = 0$ は、よく知られた非線形方程式であり、この場合 y は $-1 < x < 1$ で x の 2 価の関数となる。

解くべき微分方程式は

$$dy/dx = g(x_i, y_i) = -x/y$$

である。

Figure 1 に、初期値 $(0.0, -1.0)$ $x=0.02$ で $G=1.0$ の場合を示した。この場合、オイラー法の数値計算上の誤差のために閉じた円にはならない。もちろん刻み幅を十分小さくすれば徐々に正しい円になっていく。

G の依存性を見るために $G=10.0$ と 100.0 で計算を実行してみたが、どちらでもほぼ同様な結果が得られた。ここには具体的には示さないが、 G の違いによる誤差は、オイラー法の数値計算上の誤差に比べると平均して 1 桁以上小さい。これは、Figure 2 に示すように計算された微係数 dy/dx の変化が $x=0$ 付近で比較的緩やかで、 $x=1.0$ と $x=-1.0$ 付近で急激に変化して、 $x=1.0$ と $x=-1.0$ で発散するためである。ただし数値計算上は、発散する領域ではすでに軸の変換が行われており、 y 軸方向に積分が行われるため、 $x=1.0$ または -1.0 付近でのオーバーフローは起こらない。

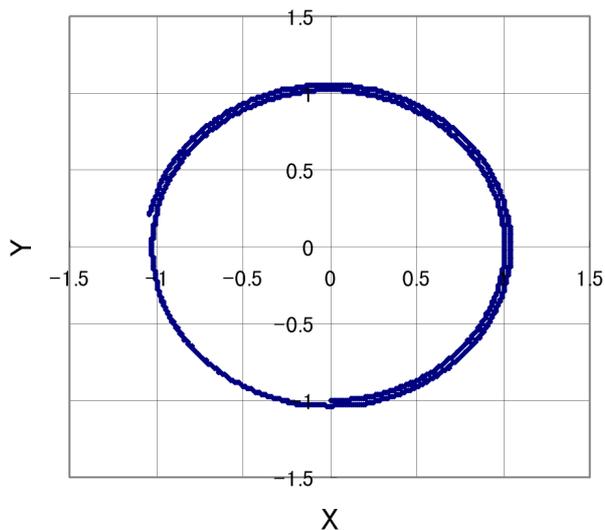


Figure 1. The case of $x^2+y^2-1=0$. Initial value: $x=0.0, y=-1.0, \Delta x=0.02, G=1.0$

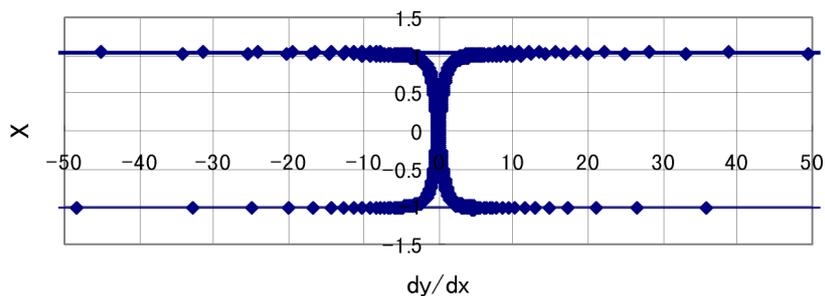


Figure 2. Calculated dy/dx for the case of $x^2+y^2-1=0$

この結果を微分方程式の数値解法という観点からみると、 $-1.0 < x < 1.0$ で $G > 1.0$ の時すなわち x が -1.0 から -0.5 付近に近づくにつれて刻み幅 x が自動的に大きくなっていき、また 0.5 付近から 1.0 になるにつれて小さくなっていく様に見える。

3.2 $x^4+y^4-2y(y^2-x^2)=0$ の場合

$x^4+y^4-2y(y^2-x^2)=0$ は、Figure 3 に示すような形を示すことが知られている。この場合 y は、1 価から 4 価の関数となる。

この場合、解くべき微分方程式は

$$dy/dx = g(x_i, y_i) = -(2y^3 + 2xy) / (2x^3 - 3x^2 + y^2)$$

である。Figure 3 は初期値 $x=0.0, y=2.0, \Delta x=0.02$ で $G=1.0$ の場合を示した。

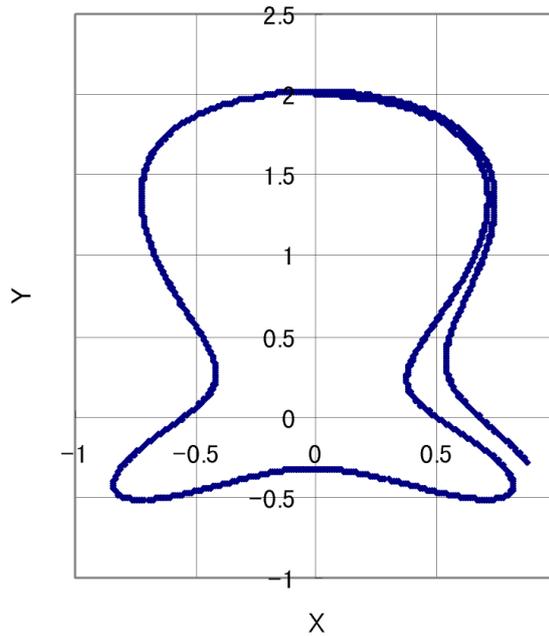


Figure 3. The case of $x^4+y^4-2y(y^2-x^2)=0$. Initial value: $x=0.0, y=2.0, \Delta x=0.02, G=1.0$

この場合も先の円の場合と同様、オイラー法の数値計算上の誤差のためにサークルは閉じない。Figure 3 と Figure 4 から判るようにこの場合 dy/dx は 6 カ所で無限大に発散する。この関数は、先の円に比べて微係数の変化の度合いが大きい。

この場合も、 G の依存性を見るために $G=10.0$ と 100.0 で計算を実行してみた。Figure 5 と Figure 6 にそれぞれの場合の計算結果を示す。Figure 5、Figure 6 に示すように $G=10.0$ および 100.0 では期待した解が得られていない。またここには例示しないが $G<1.0$ の場合も正しい解が得られない。それは、式 (5) と式 (7) から判るように $G=g(x, y)=1.0$ の場合は軸変換前と後で $g(x, y)$ と $1/g(x, y)$ の値に大きな違いがないにもかかわらず、例えば $G=10.0$ の場合にでも両者にはオーダー 2 の違いが生じる。そのためオイラー法がもつ数値的誤差が悪影響をおよぼし、正しく解をたどることができなくなっているためである。つまり軸変換のパラメータ G の値として 1.0 が最適である。先の円の場合は G の依存性が無いようにみられたが、これは偶然であったことが判る。

4 光照射によって振幅と周期が変動する振動反応の例

森ら [5] は、硫酸酸性、イオン触媒共存下で、マロン酸の臭素酸による酸化反応 (BZ 反応) について、混合溶液の酸化還元電位の振動の振幅と周期の光照射による変動を観測し、それを詳細に解析した。その振動の振幅と周期は、光照射のタイミングと強度によって変動する。

我々は、よく知られている振動反応のモデルであるオレゴネータ [1] を若干修正して、実験事実を矛盾無く説明するモデルを構築した。以下の反応モデルがそれらを説明する事がわかった。

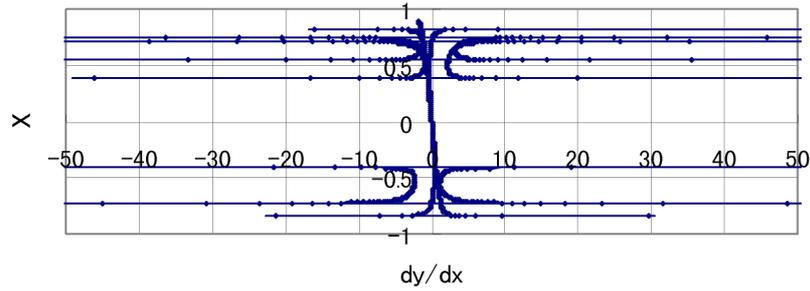


Figure 4. Calculated dy/dx for the case of $x^4+y^4-2y(y^2-x^2)=0$

$$\begin{aligned}
 dx/dt &= s(y - xy + qx^2 + A \exp(-a(t_i-t)^2)(c-z)) \\
 dy/dt &= (fz - y - xy)/s \\
 dz/dt &= w(x - z + A \exp(-a(t_i-t)^2)(c-z))
 \end{aligned} \tag{11}$$

ここで、 x, y, z はそれぞれ無次元化された $\text{HBrO}_2, \text{Br}^-, \text{Ce}^{4+}$ の量であり、 c は光励起する Ce^{4+} の総量、 s, f, w は通常のアレゴネータで用いられるパラメータである。 dx/dt と dz/dt の式に現れるガウス型関数 $A \exp(-a(t_i-t)^2)(c-z)$ の項が光照射の影響を表現しており、強度 A 、と半値幅 a のガウス型の光が 反応開始後 t_i 秒に入射する。詳細は [5] にゆずるが、ガウス型の光の照射によって瞬間的に $\text{HBrO}_2(x)$ と $\text{Ce}^{4+}(z)$ が増加するというモデルである。このモデルでは、光照射は Br^- の変動に間接的にしか影響しない。この問題は変数が、 x, y, z, t という 4 変数の場合であるが、われわれの方法はこのような場合でも通常の連立一次常微分方程式の解法と同様に解くことができる。今回は z の増減に注目するために z と t の振る舞いに注目する。

このようなアレゴネータ型の微分方程式の解は、微分の値がマイナス無限大から 0 を経て、無限大近くまで急激に変化する楕円形または鋸歯形の解を与えることが知られている。このような場合に通常のアインシュタイン法を適用すると数値解が発散してしまいオーバーフローが起こったり誤差の蓄積が大きくなったりして、数値的には安定に解くことができないことが知られている。有効な解を数値的に得るためには、時間刻み幅を 10^{-8} 程度に固定したアインシュタイン法でも十分でなく、また、たとえ固定刻み幅のルンゲクッタ法を用いても、時間刻み幅を非常に小さくして積分を行わなければならない。また、固定刻み幅では、本例のように振動周期が変動する場合、正しいピーク位置および強度を得ることが難しい。さらに、積分の刻み幅を小さくすることは、計算量の増大を招き、また数値計算上の誤差の蓄積も多くなる。

そのため通常は、ルンゲクッタの 4 次または 5 次の公式と、ブルリッシュとストアの方法 [6] やフェールベルグの方法 [7] またはメルルツィらの方法 [8] などいくつかある時間幅自動調節機能を組み合わせて積分を実行することが必要である。しかし、当然であるが、それらは計算時間がかかることが知られている。

ある初期条件での性能評価の例として Table 1 に、式 (11) のうち z の量の振動周期の変化に注目した場合の計算された第一ピークの位置、強度、その際の微分計算の回数およびその時点での時間刻み幅の例を示した。この計算例は、 $t=0$ から微係数が負から 0 となり、 $t=290$ あたりから急激に正の値をとり、 $t=297$ あたりのピーク位置でまた急激に微係数の符号が変わるブ

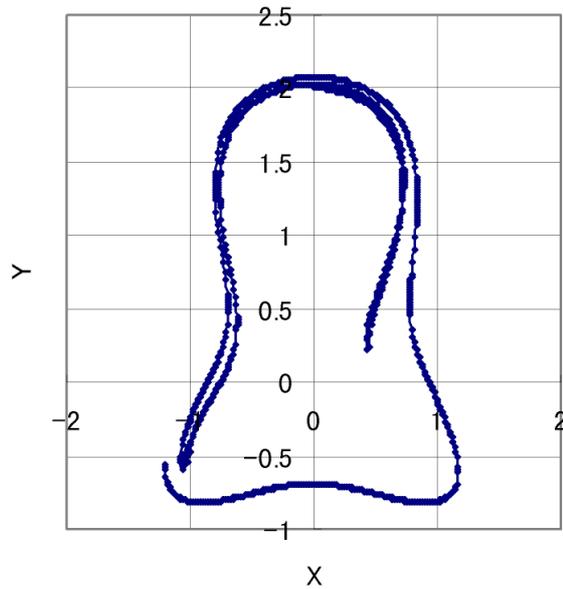


Figure 5. The case of $x^4+y^4-2y(y^2-x^2)=0$. Initial value: $x=0.0, y=2.0, \Delta x=0.02, G=10.0$

ロセスを追っている。

ここで比較に用いた方法は、ルンゲ・クッタ4次法にフェールベルグ (RKF) [7] とメルルツィ (RKM) [8] による自動時間調節刻み法を加えたもの、および本法 (SNM) である。初期データとしての時間幅は 1.0×10^{-5} である。また SNM で、式 (10) の時間調節パラメータ T_y は 1.0 とした。Table 1 の数値は、初期条件その他によって変化するため大まかな性能評価を与えるにすぎないが、性能を比較する目安にはなる。

Table 1 から判るように、ピーク位置及び強度は RKF と RKM および SNM で大きな差は見られない。オイラー法の離散化誤差が $O(\Delta x^2)$ で累積誤差が $O(\Delta x)$ であり、ルンゲ・クッタ4次法のそれらが、それぞれ $O(\Delta x^5)$ と $O(\Delta x^4)$ であることを考慮すると、ルンゲ・クッタ法とオイラー法の結果がこの程度の精度で一致するのは驚きである。この一致は偶然かもしれない。

この例では、最適な時間刻み幅が初期値 1.0×10^{-5} から徐々に大きくなり、また減少するプロセスとなっている。最大ピーク位置での時間刻み幅は、RKF と RKM は初期入力より大きくなっているのに比べ、SNM は逆に小さくなっていることが判る。ちなみに結果の詳細は割愛するが、刻み幅 1.0×10^{-5} の固定刻み幅のルンゲ・クッタ4次法または5次法では、 $4.00 \times 10^{+4}$ 以上の高さを持つピークは見いだせなかった。また、ピーク位置も Table 1 に掲げた方法による結果とは異なっていた。

計算性能を評価する場合、計算の実行時間を比較することが多いが、実行時間はプログラムの実装により大きく違うため、微分計算のためのサブルーチンの呼び出し回数で性能を評価することにする。[9] 今回用いたプログラムは非常に素朴に書かれたものであり、微分計算の部分はどの方法も共通である。微分計算サブルーチンの呼び出しの回数は、時間刻み幅がルンゲ

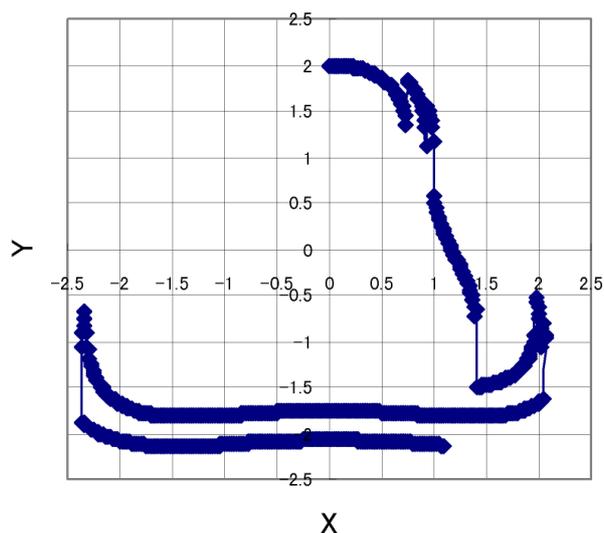


Figure 6. The case of $x^4 + y^4 - 2y(y^2 - x^2) = 0$. Initial value: $x=0.0$, $y=2.0$, $\Delta x=0.02$, $G=100.0$

クッタ法とオイラー法で全く同じ場合、オイラー法の場合はルンゲクッタ4次法の1/4となる。本例の場合RKF、RKMに比較するとSNMのそれは、それぞれ1/3または1/5程度になっている。これは、SNMが $dx/dt=0$ の近傍で時間刻み幅をRKFやRKMなどにくらべ大きくとっており、逆にピーク近傍の dx/dt の絶対値が大きくなる領域では、小さくとっていることを示している。またRKFはSNMの1/3程度の微分計算回数であるので、RKFがSNMに比べ効率のよい時間刻み幅の選択を行っていることを示している。

先にのべたように最大ピーク位置での時間刻み幅は、RKFとRKMは初期データより大きくなっているのにくらべ、SNMのそれは逆に小さくなっていることと、ピーク位置とその値の計算精度がほぼルンゲクッタ法と同等となっていることを考慮すると、SNMの時間刻み幅調節機能はRKFやRKMに比べ、柔軟になっていることがうかがえる。SNMの時間刻み幅調節機能の妥当性に関しては、より多くの例で確かめる必要がある。

5 まとめ

開放系の自己触媒反応などに現れる多根を持つ2変数の非線形方程式 $F(x, y)=0$ の簡便な数値解法とその応用例を報告した。本方法は、そのような非線形方程式の解法を、既知の解の一つを初期値とする微分方程式の初期値問題の解法に帰着するため、 x と y の関係が連続で単調な多価関数である場合にのみ有効である。本稿では微分方程式の初期値問題の解法としてのオイラー法を積分軸変換パラメータ G と積分方向パラメータ θ を導入して拡張した。オイラー法を用いていくつかの例を解いた経験から、積分軸変換パラメータ G は1.0と取ることが最適であることがわかった。

また本方法は微分方程式の初期値問題において、簡便な数値解法として知られているオイラー

Table 1. Position and Value of the first Peak, No. of dx/dt calculation, and Δt at the Peak.

	RKF	RKM	SNM	difference/retio [*]	
1st Peak				(RKF-SNM)	(RKM-SNM)
Position (sec.)	297.34	297.34	297.34	1.0×10^{-7}	1.0×10^{-7}
Value ($\times 10^4$)	4.009182	4.009183	4.009206	2.4×10^{-5}	2.3×10^{-5}
No. of dx/dt calc.	12010254	18350042	4030010	2.98 [*]	4.55 [*]
Δt at the Peak	1.3633×10^{-3}	1.8723×10^{-3}	7.34×10^{-7}		

RKF: Runge-Kutta- Fehlberg: 4th and 5th order[7].

RKM: Runge-Kutta-Merluzzi-Brosilow: 4th order[8].

SNM: This work.

法における時間刻み幅の調節の指針を与える。本方法をルンゲクッタ4次法にフェールベルグとメルルツィによる自動時間調節刻み法を加えたものと比較したところ、偶然にも、本方法とそれらには計算精度上の大きな差は見られなかった。また微分の計算回数で性能の評価をすると、本方法はそれらに比較してほぼ3倍程度高速であることがわかった。

今後の課題として、SNMの時間刻み幅調節機能の妥当性に関して、より多くの例に適用して確かめる必要がある。また、 x と y の関係がなだらかにつながっておらず、むしろ離散的な場合の簡便な解法の開発が必要である。また本方法を多変数の場合に拡張することも今後の課題としてあげられる。

有益な議論と示唆をいただいた、北海道教育大学の小原 繁助教授、図書館情報大学の長谷川秀彦講師、電子技術総合研究所の関口智嗣主任研究官および建部修見研究官、物質工学工業技術研究所の三浦信明博士に感謝する。

参考文献

- [1] 三池 秀敏、森 義仁、山口 智彦, 非平衡系の科学 *III*, 講談社サイエンティフィック, 東京 (1994).
- [2] P. Gray, K. Scott and K. Stephen, *Chemical Oscillations and Instabilities*, Clarendon Press, Oxford (1990).
- [3] B. Jones, M. Banerjee, J. Jones, *Computer Journal*, **27**, 184 (1984).
- [4] R. H. Perry and C. H. Chilton, *Chemical Engineers Handbook*, Chapter 2, McGraw-Hill, New York (1973).

- [5] Y. Mori, N. Kaminaga, N. Okazaki, U. Nagashima, and I. Hanazaki, *J. Phys. Chem.*, (1998), submitted for publication.
- [6] R. Bulirsch and J. Stoer, *Numer. Math.*, **8**, 1 (1966).
- [7] E. Fehlberg, *Computing*, **6**, 61 (1970).
- [8] P. Merluzzi and C. Brosilow, *Computing*, **20**, 1 (1978).
- [9] 今回性能評価に用いたプログラムを用いて SUN Ultra II(177MHz) 上での計算の実時間を測定すると、SNM は両者に比べて7倍から8倍速いが、これは、RKF および RKM は SNM に比較してプログラムが複雑になっているためであろうと考えられる。プログラムのチューニングを十分すれば、この差は微分計算の回数の比である3倍程度に落ち着くものと期待できる。

A Simple Algorithm to Solve Non-linear Equations with Multiple Roots of Two Variables Appearing in Autocatalytic Reaction in Open Systems

Amih SAGAN^a, Umpei NAGASHIMA^{a*} and Yoshihito MORI^b

^aNational Institute of Materials and Chemical Research
1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8565, Japan
**e-mail: umpei@nimc.go.jp*

^bDepartment of Chemistry, Faculty of Science, Ochanomizu University
2-1-1 Otsuka, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8610, Japan

We propose a simple computational algorithm to solve non-linear equations with multiple roots of two variables: $F(x,y)=0$. The algorithm is effective only where the relationship between two variables x and y is monotonous and continuous (for example, see Figures 1, 3). The algorithm also gives a guideline of automatic adjustment of the notch width in the Euler method.

The efficiency of the algorithm was demonstrated by analyzing two typical examples and an autocatalytic reaction in open systems.

Keywords: Auto-catalytic Reaction, Non-linear Equation, Multiple Roots, Differential Equation, Euler Method