 原 著

 順天堂医学 43 (S)
 S 1 ~ S 8 (1998)

反応速度式の数値積分についての一考察

— 占部法とRunge-Kutta法 —

 A Study on the Numerical Integration
 of Reaction Rate Laws

— Urabe Method and Runge-Kutta Method —

塚 田 雅 夫 *1)

MASAO TSUKADA

西 村 英 俊 *2)

HIDETOSHI NISHIMURA

篠原らにより最近考案された“進み幅を自動調整するRunge-Kutta法”と、われわれがパソコン用に作成した占部法のプログラムの比較検討を行った。どちらの方法も、数値積分に際し化学種の濃度の時間変化の大きさをチェックし、積分間隔を自動的に調整するものである。篠原らの方法は、そのままでは占部法に劣るが、パラメーターを変えることにより極めて効率の良い方法に改変できることが明らかになった。

キーワード：数値積分，占部法，ルンゲ-クッタ法，コンピュータープログラム

Key words : numerical integration, Urabe-method, Runge-Kutta method, computer program

はじめに

現在の自然科学の最前線は生命の探求であると言われる。そして生命は多くの化学反応によって維持されている。化学反応にとって、その主要な課題は化学平衡、反応速度、反応機構の3つである。化学反応は十分時間が経過すれば化学平衡に達する。化学平衡は化学反応がどこまで進むかを表すものであるが、それを決定するものはエネ

ギーであり、したがって、熱力学を用いて理論的に計算することが可能である。これに対し、反応速度は理論から算出することが出来ず、実験的に求めねばならない。反応機構すなわち化学反応のメカニズムは、実験条件が生成物の生成速度に及ぼす影響、中間体とその挙動などを基に推定される。定常状態法を適用すれば、推定された反応機構から速度式を導き出せる。しかしながら、この仮定がどの程度の近似になっているのかを推定することは困難な場合が多い。定常状態法は中間体の濃度が反応の初期と終期を除いて一定であることを仮定する。したがって、当然のことながら、中間体の濃度が時間とともに周期的に変化する振動反応には適用できない。

振動反応は複雑な反応機構を有するものが多く、しかもその反応機構から特定の化学種の濃度が周期的に変化することを理解しにくい。こうし

*1) 順天堂大学医学部化学研究室

*2) 順天堂大学スポーツ健康科学部スポーツマネジメント学科

*1) Department of Chemistry, Juntendo University School of Medicine, Chiba, Japan

*2) Department of Sports Management, School of Health and Sports Sciences, Juntendo University, Chiba, Japan

[Nov. 30, 1997 原稿受領] (Jan. 16, 1998 掲載決定)

た場合に、コンピューターによる数値積分は、反応機構理解のための非常に有効な手段となる。

数値積分に用いられる方法にはEuler法¹⁾、Runge-Kutta法²⁾、Gear法³⁾、占部法⁴⁾などがある。このうちEuler法は精度に問題がありあまり使われない。反応機構を構成する素反応の速度定数の間にはその大きさに大きな差がある場合がしばしばあり、そうした場合には、小さい進み幅を用いねばならない。Runge-Kutta法は小さい進み幅を用いた場合、長い計算時間を必要とする。Gear法は進み幅を自動調整するので計算時間は短縮されるが、原理が難しく、大型コンピューター用であり、パソコンには不適である。われわれ⁵⁾は占部法の方法を用いて速度式を数値積分するパソコン用のプログラムを作成し使用しているが、最近篠原ら⁶⁾により“進み幅を自動調整するRunge-Kutta法”による計算方法が考案されたので、両者の比較検討を行った。

計算方法の概略

まず速度式を

$$\dot{u} = f(u)$$

と表す。

進み幅を Δt とし

$$t_1 = t_0 + \Delta t, \quad t_2 = t_1 + \Delta t,$$

$$u_0 = u(t_0), \quad f_0 = f(u_0), \quad g_0 = g(u_0)$$

とおく。ここで g は

$$g = \frac{d^2}{dt^2} u = \frac{d}{dt} f = \frac{df}{du} \frac{du}{dt} = f_u f$$

すなわち f_u は df/du である。

占部法は予測子修正子法の一種でまず、 u_0 、 f_0 、 g_0 、 Δt を用いて予測子 u_1 を計算する。

$$u_1 = u_0 + \Delta t f_0 + \Delta t^2 g_0 / 2$$

この u_1 を利用して、 u_0 、 u_1 、 f_0 、 f_1 、 g_0 、 g_1 、 Δt を用いて u_2 を計算する。

$$u_2 = -31u_0 + 32u_1 + \Delta t(-14f_0 - 16f_1) + \Delta t^2(-2g_0 + 4g_1)$$

ここで

$$f_1 = f(u_1), \quad g_1 = g(u_1)$$

次に u_2 を利用し u_0 、 f_0 、 f_1 、 f_2 、 g_0 、 g_1 、 g_2 、 Δt から u_1 の修正子 u_1' を計算する。

$$u_1' = u_0 + \Delta t(101f_0 + 128f_1 + 11f_2) / 240 + \Delta t^2(13g_0 - 40g_1 - 3g_2) / 240$$

ここで

$$f_2 = f(u_2), \quad g_2 = g(u_2)$$

u_1 と u_1' の差をどの様に扱うかが問題になるが、われわれは $|u_1 - u_1'| / u_1'$ がある値 α 以下になるまで反復するようにした。

進み幅 Δt は

$$2\Delta t |f_u(u_0)| < k \quad (1)$$

を満たさねばならない。前のステップの Δt を、式(1)を満たす最大の値になるまで2倍(あるいは1/2倍)し続けて次のステップの Δt とした。

占部法のプログラムでは、局所的な誤差の目安となる α の値と、修正子の収束率の目安となる k の値を最適に選ぶ必要がある。

進み幅を自動調整するRunge-Kutta法(以下、単にRunge-Kutta法と記す)のプログラムは篠原らの報文に示されたフローチャートに基づいて作成した。この方法は誤差の目安 $|u - u'| / u'$ がある値(β とする)より小さくなるように進み幅を自動調整するのが特徴である。篠原らは Δt を10倍(あるいは1/10倍)し続けて条件を満たす範囲内で最大の Δt を決定している。いま、これを一般化して m 倍(あるいは1/ m 倍)と表す。

計算に用いた速度式

計算方法を検討するためには速度定数の値に大きな違いがある場合が都合がよい。そこでペローソフ・ジャポチンスキー反応のモデルの一つであるオレゴン反応系⁷⁾を計算例として用いた。

ここでAは BrO_3^- 、Yは Br^- 、Xは HBrO_2 、Pは

HOBr, Zは Ce^{4+} , Hは H^+ である. またf, gはそれぞれ係数である.

ただし, オレゴン反応系における各反応式は必ずしも素反応ではない. また, この反応系では一般に H^+ の濃度は一定として扱っているが, ここでは変化するものとして計算する. H^+ を変数として組み込んだ速度式は次のように表せる⁸⁾.

$$\frac{dX}{dt} = k_3 H^2 A Y - k_2 H X Y + k_5 H A X - 2k_4 X^2$$

$$\frac{dY}{dt} = -k_3 H^2 A Y - k_2 H X Y + f k_j Z$$

$$\frac{dZ}{dt} = 2k_5 H A X - k_j Z$$

$$\frac{dH}{dt} = -2k_3 H^2 A Y - k_2 H X Y - 3k_5 H A X + k_4 X^2 + g k_j Z$$

ただし, ここでX, Y, Z, HはX, Y, Z, Hそれぞれの濃度を表すものとする.

速度定数および係数については様々の値が提案されているが⁸⁾, ここでは次のTysonの値⁷⁾を用いた. ただし, Mは mol/dm^3 を表す.

$$k_2 = 8.33 \times 10^6 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$k_3 = 1.39 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

$$k_4 = 8.32 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_5 = 4.63 \times 10 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_j = 4.15 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$f = 1.5$$

$$g = 2.375$$

反応物の初期値は通常実験で用いられる範囲内の次の値とした.

$$A = 0.45 \text{ M}$$

$$X = 1 \times 10^{-8} \text{ M}$$

$$Y = 1 \times 10^{-7} \text{ M}$$

$$Z = 1 \times 10^{-6} \text{ M}$$

$$H = 1 \times 10^{-1} \text{ M}$$

プログラムはN-88BASICで作成したものをコンパイルし, パソコンはNEC製のPC-9801BX4 (CPUは486DX2, 66MHz, 数値演算プロセッサ内蔵)を使用した.

結果と考察

占部法において $k=0.1$, $\alpha=1 \times 10^{-9}$ としたときの結果を図-1に示した. 計算時間はk, α の値により異なる. その様子は表-1のとおりである. kをあまり大きくするとオーバーフローを起こして計算不能となるが, それを除けば表-1の各種条件は全て同一の解を与える. $k=0.1$ (推奨

図-1(a) Xの時間変化
 $k=0.1$, $\alpha=10^{-9}$

図-1(b) Y, Zの時間変化

$$k=0.1, \alpha=10^{-9}$$

実線; Y, 点線; Z

図-1(c) Hの時間変化

$$k=0.1, \alpha=10^{-9}$$

値)としたとき, α が $10^{-9} \sim 10^{-3}$ の範囲で計算時間に差がないことがわかる. すなわち, この場合には進み幅が十分小さいため, ほとんどの時間で予測子と修正子の差がはじめから $|u_1 - u_1'| / u_1' < 1 \times 10^{-9}$ の範囲に入っており, 繰り返し計算をせずに先に進むためであると考えられる. 進み幅の上限を決定している k の値を大きくしてゆくと, 計算時間も短くなってゆく. 表-1から, 計

算時間は k の値だけでほとんど決まってしまうことがわかる. 図-2に, Δt の変化に及ぼす k の値の影響を示した. Δt の初期値は 0.01 であるが, $k=0.1$ ではほとんどの区間において Δt は 0.01 またはその $1/2$ の 0.005 となっている. これに対して $k=0.6$ では Δt は 0.02 から 0.08 と大きな値となっている. すなわち大きな進み幅が用いられるため計算時間が短縮されるわけである.

表-1 占部法による計算時間

k	α	計算時間 ^{a)}
0.1	1×10^{-9}	40分52秒
0.1	1×10^{-3}	40分50秒
0.3	1×10^{-3}	21分07秒
0.5	1×10^{-3}	17分11秒
0.6	1×10^{-3}	16分57秒
0.7	1×10^{-3}	OV ^{b)}
0.6	1×10^{-9}	16分58秒

a) 800秒まで計算するのに要した時間

b) オーバーフロー

表-2 Runge-Kutta法による計算時間

m	β	Δt_0	計算時間 ^{a)}
10	1×10^{-9}	0.01	75分38秒
10	1×10^{-8}	0.01	OV ^{b)}
10	1×10^{-9}	0.02	60分30秒
10	1×10^{-8}	0.02	47分40秒
10	1×10^{-7}	0.02	18分42秒
10	1×10^{-6}	0.02	OV ^{b)}
2	1×10^{-9}	0.01	05分06秒
2	1×10^{-6}	0.01	01分21秒
2	1×10^{-3}	0.01	00分30秒

a) 800秒まで計算するのに要した時間

b) オーバーフロー

図-2 Δt の変化に及ぼすkの値の影響

実線；k=0.6，点線；k=0.1

どちらも α は0.001

Runge-Kutta法において、種々の m 、 β 、 Δt_0 (Δt の初期値) に対する計算時間を表-2に示した。篠原らは $m=10$ 、 $\Delta t_0=0.01$ 、 $\beta=1 \times 10^{-3}$ を用い、数種類の反応について速度式の計算を行っている。しかしながら $m=10$ 、 $\Delta t_0=0.01$ とした場合、ここでの反応例(オレゴン反応系)に用いると、 $\beta=1 \times 10^{-8}$ ですでにオーバーフローしてしまい計算不能となる。 $\beta=1 \times 10^{-9}$ でやっと計算可能となり図-1と同一の解が得られる。

要する計算時間は約75分で、占部法より効率が悪い。 β を大きくできない理由は、 Δt の最適値を計算する際に前のステップの Δt の10倍(更には10倍)をいったん計算するので、このときオーバーフローしてしまう場合があるからである。

改善後の第一は Δt の初期値の変更である。しかし Δt の初期値を例えば $\Delta t_0=0.0001$ に設定しても改善されない。いま Δt が0.1で β による条件を満たすとき、その10倍の1.0をいったん計算

図-3 Δt の変化に及ぼす m , β の値の影響

- a : $m=10$, $\beta=1 \times 10^{-9}$
 b : $m=2$, $\beta=1 \times 10^{-9}$
 c : $m=2$, $\beta=1 \times 10^{-3}$

する。このときオーバーフローするとしたとき、もし Δt の初期値が例えば0.02であれば、 Δt が0.2で β による条件をすでに満たさないため、その10倍を計算することがなくオーバーフローがおこらないという場合が考えられる。 $\Delta t_0=0.02$ とした場合をみると(表-2), β は 1×10^{-7} まで増やせ、計算時間も約19分と大幅に縮小できることがわかる。しかしながら Δt の初期値として常に0.01より0.02のほうがよいとは限らない。何がよいかは扱う速度式によって異なる。したがってこの改善策には一般性がない。

次に考えられる改善策は m 値の変更である。振動反応などでは Δt が積分時間帯によって大幅に変動することが考えられる。このことを考慮すると、 m の値を10に選びたくなる。しかしながら計算の過程では $1/10$ の間隔で10回計算を行わなければならない、必ずしも有利ではない。 m の大きな値は前述のような問題も生じ、 β の値を小さくせざるを得なくなり、計算時間の短縮につながらない。 m の値として2を用いると(表-2), Δt の初期値を0.01としても β は 1×10^{-3} まで増やせ、計算時間も30秒と劇的に縮小できる。図-3に種々のパラメーター値での Δt の変化の様子を

図-4 大きすぎる β 値が解に及ぼす影響

- $m=2$, $\beta=1 \times 10^{-1}$
 実線; Δt
 点線; X

示した。mを10から2にすることにより、そしてさらには β を 1×10^{-9} から 1×10^{-3} にすることにより進み幅が大きくなってゆく様子がわかる。

以上のことからパラメーターを適当に選べば“進み幅を自動調整するRunge-Kutta法”は非常に効率の良い計算方法になると考えられる。ただし、あまり大きい β 値を用いると正しくない解を与えることがあるので注意が必要である。m=2, $\beta=0.1$ とすると計算時間は25秒に短縮される。得られた結果を図-4に示したが(煩雑になるのを避けるためXと Δt のみを図示してある), Δt が図-3(c)よりだいぶ大きくなっており、時間の短縮が理解される。しかし、Xをみるとピークの手前に小さな山が現れており、正しい解である図-1(a)とは明らかに異なっていることがわかる。

占部法においては、進み幅は式(1)を用いて決められる。しかしながら式(1)を用いず篠原らの“進み幅を自動調整するRunge-Kutta法”と同様に $|u_1 - u_1'|/|u_1'|$ がある値 β 以下になるように Δt を決定することも可能である。占部法をこのように改変した場合の考察については今後の課題とする。

文 献

- 1) 一松 信: Euler法とTaylor法. 一松 信: 数値解析. 東京: 朝倉書店, 1995; 106~110.
- 2) 林 英輔: ルンゲークッタ法. 林 英輔: 数値計算の方法とBASICプログラム. 東京: 森北出版, 1993; 104~111.
- 3) Gear GW.: Numerical Initial Value Problem in Ordinary Differential Equations. Prentice Hall, 1971.
- 4) 戸川隼人: 占部の公式. 戸川隼人: 微分方程式の数値計算 — 有限要素法と差分法 —. 東京: オーム社, 1983; 45.
- 5) 塚田雅夫, 西村英俊: 占部法による常微分方程式の数値計算. JAPC, 1987; 9: 112~116.
- 6) 篠原祐治, 中島 剛, 三島彰司: 反応速度式のRunge-Kutta法に基づく数値積分プログラム. J. Chem. Software, 1996; 3: 109~120.
- 7) Tyson JJ: The Oregonator. Tyson JJ: The Belousov-Zhabotinskii Reaction (Lecture Notes in Biomathematics vol. 10). Berlin: Springer-Verlag, 1976; 41~69.
- 8) Tyson JJ: Chemistry of the BZ Reaction. Field RJ, Burger M. eds.: Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems. New York: John Wiley & Sons, 1985; 94~116.

Original Paper

Summary

A Study on the Numerical Integration of Reaction Rate Laws

— Urabe Method and Runge-Kutta Method —

We compared the Urabe-method-program which we coded for personal computers, with the “Auto-adjusting iteration interval Runge-Kutta method” which has been proposed by Shinohara *et al.* lately. Both methods were designed to monitor the rates for all species to select the best-suited iteration interval for the numerical integration.

Although Shinohara's original method is inferior to the Urabe-method, it is demonstrated that this method can be made a very powerful method by changing a parameter.

Key words : numerical integration, Urabe-method, Runge-Kutta method, computer program

MASAO TSUKADA^{*1)} HIDEOTOSHI NISHIMURA^{*2)}

**1) Department of Chemistry, Juntendo University School of Medicine,
Chiba, Japan*

**2) Department of Sports Management, School of Health and Sports Sciences,
Juntendo University, Chiba, Japan*