

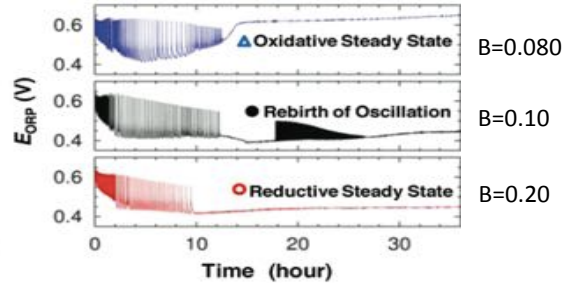
# BZ反応の長期的な振動を再現する数理モデル

総合数理学部 現象数学科 池田ゼミ 4年

## 序論: BZ反応の長期的な振動とは

フェロイン型BZ反応の長期的な振る舞いでは、時間の経過による振動の減衰、周期の増大、振動の停止といった現象が観測される。(H.Onuma et al., 2011)。しかし、従来のBZ反応の数理モデルを調べると、規則的な振動で、一定の周期に収束する様子を確認できるが、実験のような振る舞いを再現することはできない。よって、長期的な振動を再現する数理モデルを新たに提案する必要がある。

**目的** 長期的な振動を再現する数理モデルを提案する。臭素酸ナトリウムとマロン酸の初濃度が振動にどのような影響を与えるのか調べる。



## 準備: パラメータの設定

- 各濃度成分を次の変数に置き換える(A.B.Rovinsky et al., 1984)。  
 $X=[HBrO_2]$   $Y=[Br^-]$   $Z=[Fe(phen)_3^{2+}]$   $U=[HBrO_2^*]$   $R=[CBr(COOH)_2]$   
 $A=[HBrO_3]$   $B=[CHBr(COOH)_2]$   $C=[Fe(phen)_3^{2+}]+[Fe(phen)_3^{3+}]$
- 反応速度定数など他のパラメータを次のように設定する(A.B.Rovinsky et al., 1984)。  
 $k_1=100$   $k_2=1.7 \times 10^4$   $k_3=10^7$   $k_7=15$   $K_1=2.0 \times 10^{-5}$   $q=0.5$
- 実験と数値計算の対応(H.Onuma et al., 2011)。

臭素酸ナトリウムとマロン酸の初濃度の違いによる振動の変化を調べたいので、 $B=0.050$ の場合(実験では酸化定常状態に到達する値)と $B=0.20$ の場合(実験では還元定常状態に到達する値)の2つの場合について計算を行う。

## 数理モデルの提案

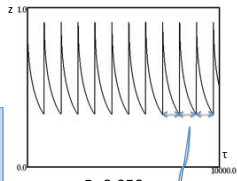
**目的** 4変数のモデルの導出

2変数のモデル

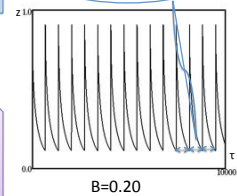
$$\begin{aligned} \varepsilon \frac{dx}{d\tau} &= x(1-x) - 2q\alpha z & z &= x - \mu \\ \frac{dz}{d\tau} &= x - \alpha z & & 1 - z, x + \mu \end{aligned}$$

RZモデル  
(A.B.Rovinsky et al., 1984)

$\tau$  は無次元化された時間。 $\varepsilon, \alpha, \mu$  を定数とする。



周期が一定



### 問題点

長期的な振動を再現できない。  
長期的な振動とは、時間の経過による振動の減衰・周期の増大・振動の停止などの現象。

臭素酸ナトリウムの数理モデルを加える。

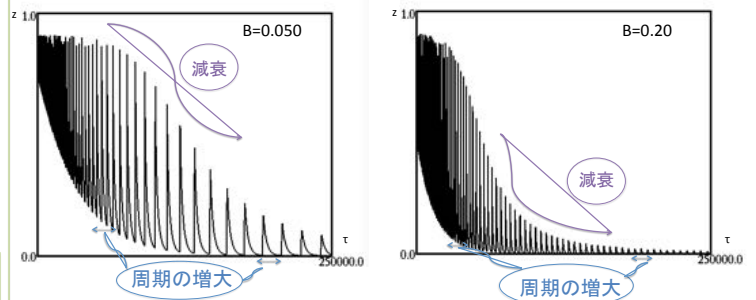
4変数のモデル

$$\begin{aligned} \varepsilon \begin{pmatrix} dx \\ d\tau \end{pmatrix} &= \begin{pmatrix} T_0 \\ X_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} k_1 H A X_0 x + k_7 H A Y - k_5 H X_0 x Y - 2k_4 (X_0 x)^2 \\ k_8 B Z_0 z - k_5 H X_0 x Y - k_7 H A Y \end{pmatrix} \\ \frac{dY}{d\tau} &= q \frac{k_8 B Z_0 z}{H(C - Z_0 z)} - k_5 H X_0 x Y - k_7 H A Y \\ \frac{dz}{d\tau} &= \begin{pmatrix} T_0 \\ Z_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 2k_1 H A X_0 x - k_8 B Z_0 z \\ H(C - Z_0 z) \end{pmatrix} \\ \frac{dA}{d\tau} &= T_0 \left( -k_1 H A X_0 x + k_4 (X_0 x)^2 - k_7 H A Y \right) \end{aligned}$$

無次元化パラメータの設定  $x = \frac{X}{X_0}, X_0 = \frac{k_1 H}{2k_4}, z = \frac{Z}{Z_0}, Z_0 = C, \tau = \frac{t}{T_0}, T_0 = \frac{100k_4 C}{k_1^2 H^2}, \varepsilon = \frac{k_1}{k_4 C}$

## 計算結果1: 時間経過による濃度変化

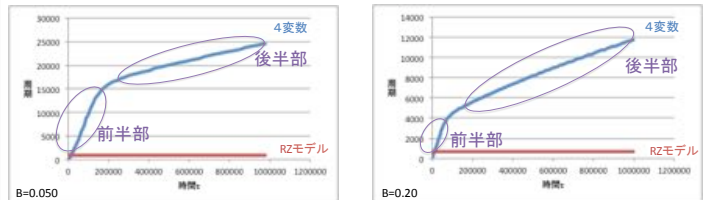
**目的** 長期的な振動の再現



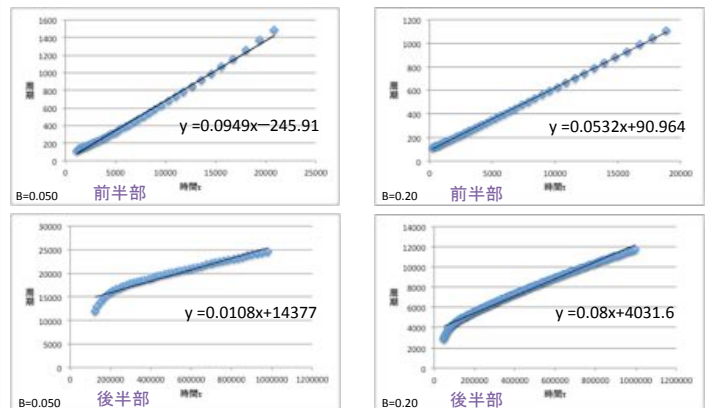
**結果** 振動の減衰と周期の増大を確認

## 計算結果2: 時間経過による周期変化

**目的** 周期の増え方を調べる



→ 周期は増加(RZモデルの周期は一定)  
傾きに変化がある



**結果** 周期は時間に比例して長くなる  
長期的な振動には、前半部と後半部に分ける時点が存在する

## 結論

- 4変数の数理モデルを提案した
- 長期的な振動を再現した
- 振動における定性的な変化は確認できなかった

実験ではマロン酸の初濃度である値を、数値計算では臭化マロン酸の値として計算している。この違いが影響していると考えられる。数理モデルから実験のような振動の停止(H.Onuma et al., 2011)を再現するためには、パラメータの選び方に注意する必要があるだろう。今後は、実験条件を含む広い範囲のパラメータを用いて解析を進めていきたい。