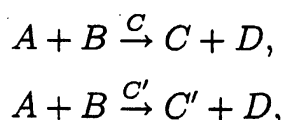


On the reaction-diffusion system for some asymmetric synthesis

東京理科大学理学部 加藤 圭一 (Keiichi Kato)
Department of Mathematics,
Tokyo University of Science

1. 不斉合成 (ASYMMETRIC SYNTHESIS)

不斉合成とは, 2つある光学異性体のうちの片方のみを合成することをいう. 次の化学反応を考える.



ここで, A, B, C, C', D は化合物で, C と C' は光学異性体であるとする. 反応速度は A や B の量ばかりでなく, C や C' 自身の量に依存するとする. (Autocatalyst (自己触媒)). この状況のもと, 次の常微分方程式が導かれる.

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dt} &= k(a - X - Y)(b - X - Y)X^2 + k'(a - X - Y)(b - X - Y)XY \\ \frac{dY}{dt} &= k(a - X - Y)(b - X - Y)X^2 + k'(a - X - Y)(b - X - Y)XY \\ X(0) &= X_0, Y(0) = Y_0, \end{aligned}$$

ここで, a と b は, それぞれ化合物 A と B の初期時刻での量を表わし, X と Y はそれぞれ化合物 C と C' の量を表わす. $R = X/Y, S = X + Y$ とおくと, 簡単な考察から

$$(R + 1)^{2\alpha-1}(R - 1) = C_0 S^{2\alpha-1} R^\alpha$$

が成立することがわかる. ただし, ここで, $\alpha = k/(k + k')$, $C_0 = (X_0 - Y_0)/(X_0^\alpha Y_0^\alpha)$ である.

このことから, もし $X_0 > Y_0$ かつ $k > k'$ ならば, $\alpha > 1/2$ かつ $C_0 > 0$ であるから, $t \rightarrow \infty$ のとき, $S(t) \nearrow \min(a, b)$ となる. ゆえに, $t \rightarrow \infty$ のとき, $R(t)$ は増加する.

したがって, もし $X_0 > Y_0$ なら, 化合物 C と C' の比 $X(t)/Y(t)$ は, $t \rightarrow \infty$ のとき増加する. これを, 異性体率の増加 (Amplification of enantiomer excess) と呼ぶ ([1]).

この系に拡散項を付加することを考える. Ω を滑かな境界をもつ有界な $\mathbb{R}^2$ 内の領域とする. X, Y, Z, W を化合物 C, C', A, B の時刻 t 位置

x における密度とすると, 次の偏微分方程式系が導かれる.

$$\begin{aligned}
 (1) \quad & \frac{\partial X}{\partial t} = \Delta X + kZW X^2 + k'ZWXY \text{ in } [0, \infty) \times \Omega, \\
 (2) \quad & \frac{\partial Y}{\partial t} = \Delta Y + kZW X^2 + k'ZWXY \text{ in } [0, \infty) \times \Omega, \\
 (3) \quad & \frac{\partial Z}{\partial t} = \Delta Z - kZW(X^2 + Y^2) - 2k'ZWXY \text{ in } [0, \infty) \times \Omega, \\
 (4) \quad & \frac{\partial W}{\partial t} = \Delta W - kZW(X^2 + Y^2) - 2k'ZWXY \text{ in } [0, \infty) \times \Omega.
 \end{aligned}$$

実際には, 拡散係数は化合物により変えるべきであるが, ここでは簡単のため同じとした.

この方程式系の初期境界値問題を考える. 境界条件は境界で化合物が出入りしない状況を想定し, Neumann 境界条件を与える.

$$(5) \quad \frac{\partial X}{\partial n} = \frac{\partial Y}{\partial n} = \frac{\partial Z}{\partial n} = \frac{\partial W}{\partial n} = 0 \text{ on } (0, \infty) \times \partial\Omega$$

また, 初期時刻 $t = 0$ で初期条件

$$(6) \quad X(0, x) = X_0(x), Y(0, x) = Y_0(x), Z(0, x) = Z_0(x), W(0, x) = W_0(x) \text{ in } \Omega$$

を与える.

2. 問題の設定

次の問題を考えよう.

問題: 化合物 C と C' の初期時間での量が同じであるとき, C と C' の分布の仕方が違いから, 異性体率の増加 (Amplification of enantiomer excess) が起こるだろうか?

これを数学的に言い換えると, X_0 と Y_0 の L^1 ノルムが同じであっても, その分布の仕方が違えば, 時間が経過したのちの X_0 と Y_0 の L^1 ノルムに違いがでるかという問題となる.

簡単のため, $k' = 0$ かつ化合物 Z と W の量が同じであるとする, 方程式系は次の形となる.

$$\begin{aligned}
 (7) \quad & \frac{\partial X}{\partial t} = \Delta X + kZ^2 X^2 \\
 (8) \quad & \frac{\partial Y}{\partial t} = \Delta Y + kZ^2 X^2 \\
 (9) \quad & \frac{\partial Z}{\partial t} = \Delta Z - kZ^2(X^2 + Y^2).
 \end{aligned}$$

この講演では, 空間次元が1次元で, $\Omega = (0, 1)$ であって $X_0(x), Y_0(x), Z_0(x)$ は正値関数で L^∞ に属しているとする. $X + Y + Z$ が, 熱方程式 $\frac{\partial u}{\partial t} - \Delta u = 0$ を満たすことに注意しよう.

Theorem 1. $X(0), Y(0), Z(0) \in L^\infty(0, 1)$ と仮定する. このとき, ある $T > 0$ と $C([0, T]; L^\infty)$ に属する一意解 $X(t, x), Y(t, x), Z(t, x)$ が存

在する. そして, $X_0(x), Y_0(x), Z_0(x)$ は, L^∞ に属する正値関数とすると, $\forall t \in \mathbb{R}$ に対し $X(t, x), Y(t, x), Z(t, x) \geq 0$ となる.

注意: T は, $\|X_0(x)\|_\infty, \|Y_0(x)\|_\infty, \|Z_0(x)\|_\infty$ のみに依存する.
このことの証明は容易である. 初期値問題を積分方程式に変換する.

$$X(t) = U(t)X_0 + \int_0^t U(t-s)(\text{nonlinear term})(s)ds$$

ここで,

$$U(t)X_0 = \int_0^1 k(t, x, y)X_0(y)dy$$

であり,

$$k(t, x, y) = \frac{1}{\sqrt{4\pi t}} \sum_{n=-\infty}^{\infty} (e^{-(x-y+2n)^2/4t} - e^{-(x+y+2n)^2/4t}).$$

である. 局所解の存在は,

$$X_\rho = \{u \in C([0, T]; L^\infty); \sup_{t \in [0, T]} \|u(t, \cdot)\|_{L^\infty} \leq \rho\}$$

において, 初期値に応じて ρ と T を適切にとった上で, 縮小写像の原理により示すことができる. 正値性は, 最大値の原理からわかる.

3. 大域解の存在

初期関数 $X_0(x), Y_0(x), Z_0(x)$ は正値関数であることを仮定する. $X + Y + Z$ は, 熱方程式 $\frac{\partial u}{\partial t} - \Delta u = 0$ を満たすから,

$$\begin{aligned} \|(X + Y + Z)(t, \cdot)\|_\infty &\leq \left\| \int_0^1 k(t, x, y)(X_0 + Y_0 + Z_0)(y)dy \right\|_\infty \\ &\leq \|(X_0 + Y_0 + Z_0)\|_\infty. \end{aligned}$$

となる. X, Y, Z の正値性から

$$\|X(t, \cdot)\|_\infty \leq \|(X_0 + Y_0 + Z_0)(\cdot)\|_\infty$$

がわかる. それ故, 前節で構成した局所解は大域解となる.

4. 簡単な系

さらに単純化した系として, 次のものを考えよう.

$$(10) \quad \frac{\partial X}{\partial t} = \Delta X + kZX$$

$$(11) \quad \frac{\partial Y}{\partial t} = \Delta Y + kZX$$

$$(12) \quad \frac{\partial Z}{\partial t} = \Delta Z - kZ(X + Y).$$

$\psi_0(x) = 1, \psi_n(x) = \sqrt{2} \cos(n\pi x) \ (n \geq 1)$ とする.

$$u(t, x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n(t) \psi_n(x),$$

$$v(t, x) = \sum_{n=0}^{\infty} b_n(t) \psi_n(x),$$

$$w(t, x) = \sum_{n=0}^{\infty} c_n(t) \psi_n(x)$$

とおく. ただし,

$$a_n(t) = \int_{-\infty}^{\infty} X(t, y) \psi_n(y) dy,$$

$$b_n(t) = \int_{-\infty}^{\infty} Y(t, y) \psi_n(y) dy,$$

$$c_n(t) = \int_{-\infty}^{\infty} Z(t, y) \psi_n(y) dy$$

である. 形式的な計算により, X, Y, Z の係数は, 次の常微分方程式を満たす.

$$a'_0(t) = kc_0(t)a_0(t) + k \sum_{n=1}^{\infty} c_n(t)a_n(t),$$

$$a'_n(t) = -(n\pi)^2 a_n(t) + kc_0(t)a_n(t) + kc_n(t)a_0(t)$$

$$+ \frac{k}{\sqrt{2}} \sum_{m=1}^{\infty} \{a_m(t)c_{m+n}(t) + a_{m+n}(t)c_m(t)\}$$

$$+ \frac{k}{\sqrt{2}} \sum_{m=1}^{n-1} \{a_m(t)c_{n-m}(t)\}$$

$$b'_0(t) = kc_0(t)b_0(t) + k \sum_{n=1}^{\infty} c_n(t)b_n(t),$$

$$c'_0(t) = -kc_0(t)b_0(t) - k \sum_{n=1}^{\infty} c_n(t)b_n(t),$$

$$c'_n(t) = -(n\pi)^2 c_n(t) - k(a_0(t) + b_0(t))c_n(t) - k(a_0(t) + b_0(t))c_n(t)$$

$$- \frac{k}{\sqrt{2}} \sum_{m=1}^{\infty} \{c_m(t)(a_{m+n}(t) + b_{m+n}(t)) + c_{m+n}(t)(a_m(t) + b_m(t))\}$$

$$- \frac{k}{\sqrt{2}} \sum_{m=1}^{n-1} \{c_m(t)a_{n-m}(t)\}.$$

今,

$$\begin{aligned} a_0(0) &= 1, a_n(0) = 0 \quad (n \geq 1), \\ b_0(0) &= 1, b_1(0) = 1, b_n(0) = 0 \quad (n \geq 2), \\ c_0(0) &\gg 1, c_n(0) = 0 \quad (n \geq 1), \end{aligned}$$

として, $0 < t \ll 1$ のときの $a_0(t), b_0(t)$ の情報を粗く考察してみよう. 初期値が 0 でないのは, a_0, b_0, b_1, c_0 であり, 残りは $0 < t \ll 1$ では小さいと考えられる. したがって,

$$(13) \quad a_0(t) \cong kc_0(t)a_0(t),$$

$$(14) \quad b_0(t) \cong kc_0(t)b_0(t) + kc_1(t)b_1(t),$$

$$(15) \quad c_0(t) \cong -kc_0(t)(a_0(t) + b_0(t)) - kc_1(t)b_1(t),$$

$$(16) \quad c_1(t) \cong -\pi^2 c_1(t) - kc_0(t)(a_1(t) + b_1(t)) - kc_1(t)b_1(t),$$

と考えるとよい. $0 < t \ll 1$ のとき, $|c_1(t)|$ 小, $-k(a_1(t) + b_1(t))c_0(t) < 0$, $|b_0(t)c_1(t)|$ 小だから, $c_1'(t) < 0$ となる. $c_1(0) = 0$ だから, $c_1(t) < 0$. (13)-(14) から,

$$\frac{d}{dt}(a_0(t) - b_0(t)) \cong kc_0(t)(a_0(t) - b_0(t)) + kc_1(t)(a_1(t) - b_1(t)),$$

を得る. $0 < t \ll 1$ のとき, $a_1(t) - b_1(t) < 0$, $c_1(t) < 0$, $|a_0(t) - b_0(t)|$ 小だから, $(a_0(t) - b_0(t))' < 0$, 即ち, $b_0(t) < a_0(t)$ を得る.

$b_1(0) = 1 > 0$ としたが, $b_1(0) < 0$ のときも同様である. 簡単のため, $b_1(0) = -1$ とする. p 同様の議論から, $c_1'(t) > 0$ となるので, $c_1(t) > 0$ を得るが, $b_1(t) < 0$ なので,

$$\frac{d}{dt}(a_0(t) - b_0(t)) \cong -kc_1(t)b_1(t) > 0$$

となる.

以上のことから, 簡単な系 (10)-(12) の場合, 初期値に偏りがあるほうが, 有利であるといえる.

5. 漸近展開の問題

今考えている方程式系の正值解は定数に漸近するが, 興味ある問題は, その比である. つまり, 定数 $\exists A_0 > 0$ と $\exists B_0 > 0$ が存在して, $t \rightarrow \infty$ のとき一様に

$$X(t, x) \nearrow A_0, Y(t, x) \nearrow B_0$$

とするとき, $\|X_0\|_1 = \|Y_0\|_1$ のもとで比 A_0/B_0 がどうなるかを調べることである. 前節の議論から, 簡単な系 (10)-(12) の場合, $0 < t \ll 1$ のとき, 初期値に偏りが無いほうを X とすると, この比は増大する. $0 < t$ でこの比は増大し続けることが推察されるが, それを次節で数値計算により調べてみる.

6. 数値計算

ここでは、数値実験の結果を報告する。Figure 1は、方程式系 (7)-(9) を、 $\Omega = [0, 1]$ とし、Neumann 境界条件の下、 $X(0, x) \equiv 1$,

$$Y(0, x) = \begin{cases} 2 & x \in (0, 1/2] \\ 0 & x \in (1/2, 1) \end{cases}$$

$Z(0, x) \equiv 5$ として、計算した結果である。グラフは、横軸が時間、縦軸が解の L^1 ノルムを表わしている。破線が $\|X(t, \cdot)\|_{L^1}$ であり、実線が $\|Y(t, \cdot)\|_{L^1}$ である。Figure 2は、方程式系 (10)-(12) を、 $\Omega = [0, 1]$ とし、

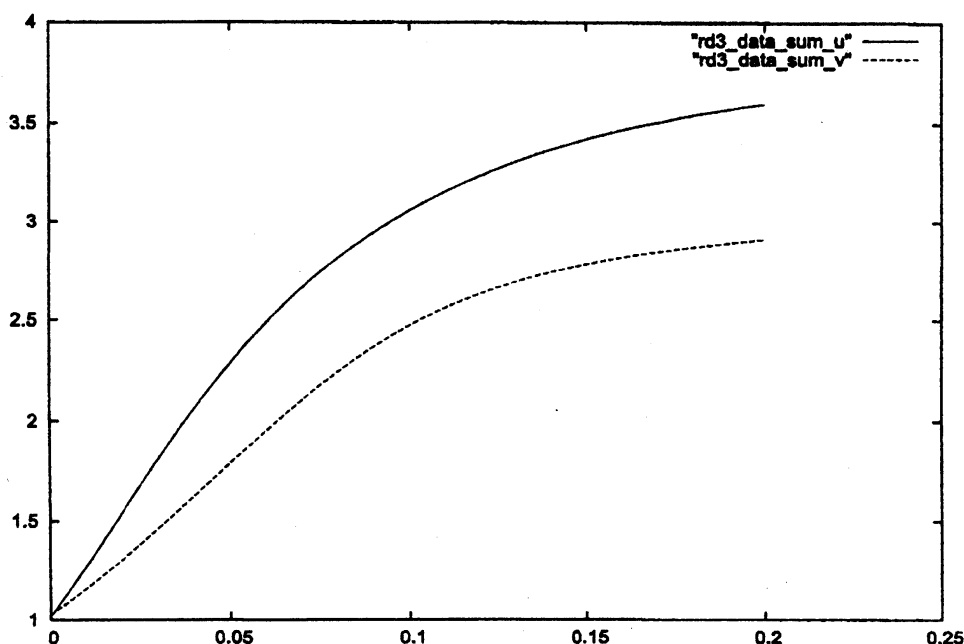


FIGURE 1. 方程式系 (7)-(9) に対する数値計算結果

Neumann 境界条件の下、 $X(0, x) \equiv 3$,

$$Y(0, x) = \begin{cases} 6 & x \in (0, 1/2] \\ 0 & x \in (1/2, 1) \end{cases}$$

$Z(0, x) \equiv 20$ として、計算した結果である。グラフは、横軸が時間、縦軸が解の L^1 ノルムを表わしている。破線が $\|X(t, \cdot)\|_{L^1}$ であり、実線が $\|Y(t, \cdot)\|_{L^1}$ である。この数値計算から、元々の系 (7)-(9) は、初期値に偏りがあるほうが有利であり、簡単な系 (10)-(12) は初期値に偏りが無いほうが有利であると推察される。

REFERENCES

- [1] I. Sato, D. Omiya, H. Igarashi, K. Kato, Y. Ogi, K. Tsukiyama and K. Soai, *Relationship between the time, yield, and enantiometric excess of asymmetric autocatalysis of chiral 2-alkynyl-5-pyrimidyl alkanol with amplification of enantiomeric excess*, *Tetrahedron: Asymmetry*, 14 (2003)975-979.

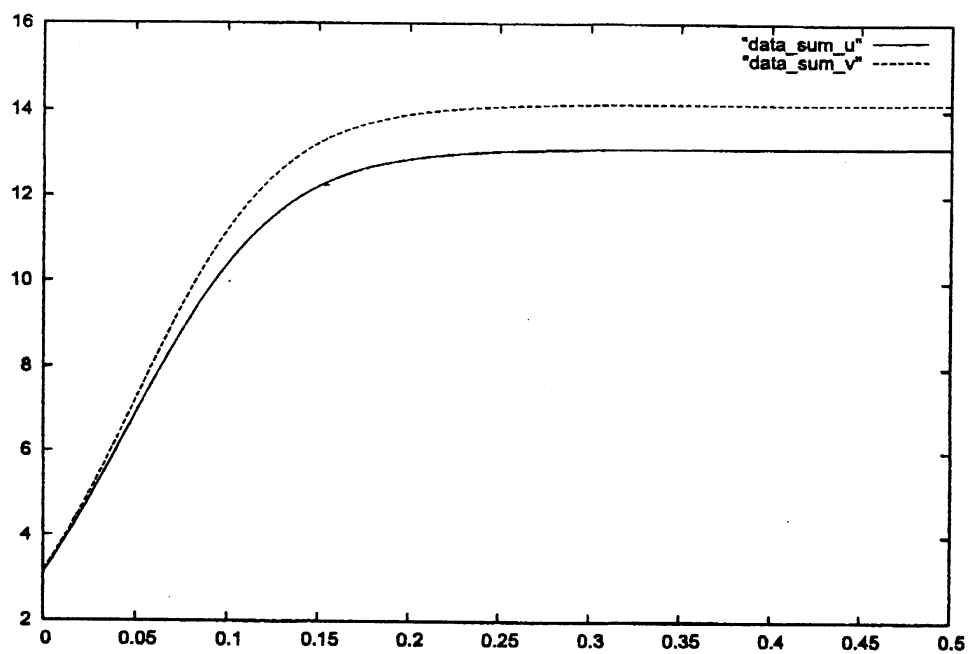


FIGURE 2. 簡単な系 (10)-(12) に対する数値計算結果