

2021年度コンピュータ演習

第10回 12月10日

1. 授業計画
2. **復習** : T_0 線の計算 (小演習6)
3. **演習1** : 平衡組成の計算
 - (1) T_0 温度の計算 (復習)
 - (2) 平衡組成の計算
 - (3) 全率固溶型状態図の計算と作図
4. 課題の提出 (12/24 0:00 締切り)
5. 次回の予定 (擬似乱数と配列のソート)

2. 復習： T_0 線の計算と作図（小演習6）

• ϕ 相の自由エネルギー（式①）

$$G_m^\phi = x_A \circ G_A^\phi + x_B \circ G_B^\phi + x_A x_B \Omega_{A,B}^\phi \quad \begin{array}{l} \text{（エンタルピー項）} \\ \text{（エントロピー項）} \end{array}$$

$+ RT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$

ϕ	$\circ G_A^\phi$		$\circ G_B^\phi$		Ω_{AB}^ϕ	
	変数名	値	変数名	値	変数名	値
L	<i>gla</i>	$+1250R$ $-RT$	<i>glb</i>	$+750R$ $-RT$	<i>WL</i>	※1
S	<i>gsa</i>	0	<i>gsb</i>	0	<i>WS</i>	※2

◆ R は気体定数（8.31447 [J/mol]）， T は絶対温度[K]

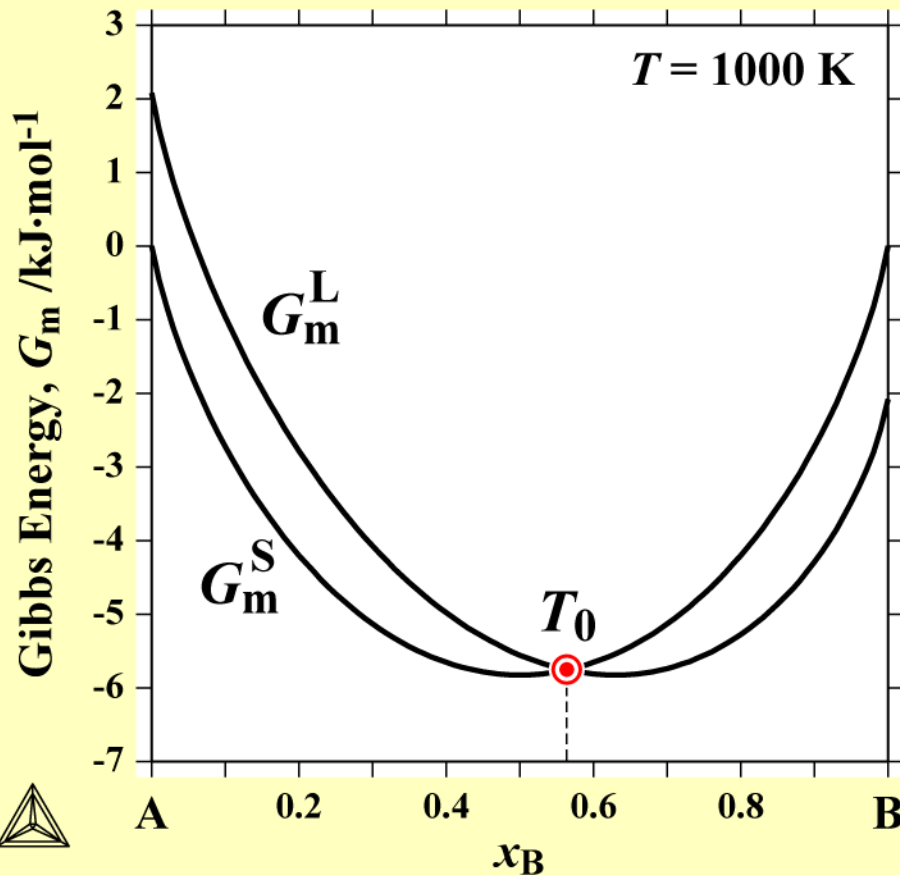
※1 $WL = 4. * R * \{ (\text{学籍番号の末尾 3 桁}) - 90. \}$

※2 $WS = 2. * R * \{ 45. - (\text{学籍番号の末尾 3 桁}) \}$

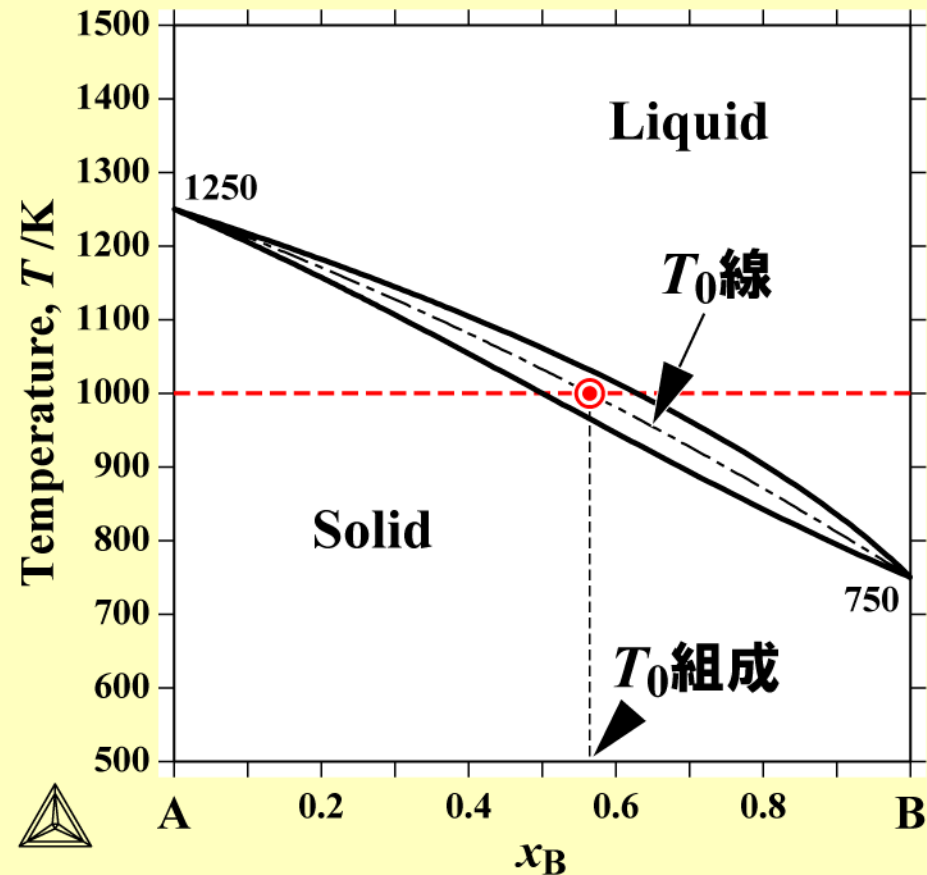
2. 復習： T_0 線の計算と作図（小演習6）

温度 T が750～1250[K]の範囲（10[K]ステップ）で、各温度の T_0 組成を求めるプログラムを追加し、 T_0 組成（x軸） vs 温度（y軸）の状態図（ T_0 線）を作図して提出せよ。

(a) 自由エネルギー組成図



(b) 液相/固相の状態図



2. T_0 点の計算：Newton法（復習）

・ニュートン法： $f(x) = 0$

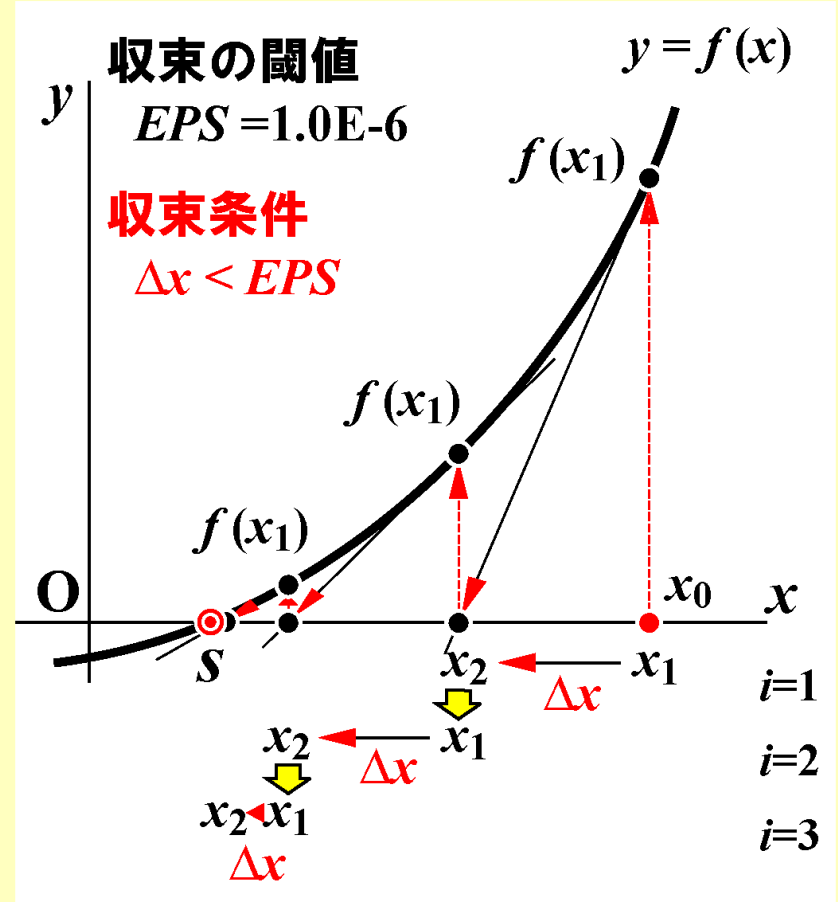
$$\left(\frac{df}{dx}\right)_{x=x_1} \cdot \Delta x = -f(x_1)$$

$$x_2 = x_1 + \Delta x$$

◆ プログラム中では、

$$\begin{aligned} \text{fx} &= f(x_1, t); \\ \text{dfx} &= df(x_1); \\ \boxed{\text{dx}} &= -\text{fx}/\text{dfx}; \\ \text{x2} &= \text{x1} + \text{dx}; \end{aligned}$$

※ 方程式を解き， Δx を求め，次（ x_2 ）へ進む。



図：ニュートン法の概要

2. 復習（小演習5）： T_0 点の計算（第7回）

変数

(i) i, nmax;
(d) x0, x1, x2, dx,
fx, dfx, t;

(i) は int を
(d) は double を
表す。

nmax 入力
x0 入力
t 入力

$0. < x0 < 1.$
 $750. < t < 1250.$

x2 = x0;

i = 0;

(i < nmax) && (fabs(dx) > EPS)
である間繰り返せ

計算結果の出力（画面）

"初期値: x0 = ", x0
"計算回数: N = ", i
"解: x(B) = ", x2

exit(0);

繰返し

i = i+1;
x1 = x2;
fx = f(x1, t);
dfx = df(x1, t);
dx = -fx/dfx;
x2 = x1+dx;

$x2 \leq 0.$

$x2 \geq 1.$

x2 = EPS;

x2 = 1.-EPS;

$0 < x < 1$ とする
ための処理

マクロ

R

8.31447

WL

4.*R*(### -90.)

WS

2.*R*(45.- ###)

EPS

1.0E-6

関数

f(x, t)

関数①

df(x, t)

関数②

は学籍番号の下3桁

2. 復習（小演習6）： T_0 線の計算（第8回）

変数

(i) i, nmax, j;
(d) x0, x1, x2, dx,
fx, dfx, t;
(F) *fp;

fp=fopen(...);

ファイルを開く

nmax, x0 入力

t の入力は不要

x2 = x0;

j = 0 ~ 50

fclose(fp);

ファイルを閉じる

exit(0);

(i)はint, (d)はdouble,
(F)はFILEを表す。

t = 750.+10.*j;

t ≤ 750.

t = 750.+0.1;

t ≥ 1250.

t = 1250.-0.1;

i = 0;

(i<nmax) && (fabs(dx)>EPS)
である間繰り返せ

繰返し

計算結果の出力（画面）

"計算回数：N = ", i
"解：x(B) = ", x2

計算結果の出力（ファイル）

x2 t

マクロ

R

8.31447

WL

4.*R*(### -90.)

WS

2.*R*(45.- ###)

EPS

1.0E-6

関数

f(x, t)

関数①

df(x, t)

関数②

###は学籍番号の下3桁

i = i + 1;
x1 = x2;
fx = f(x1, t);
dfx = df(x1);
dx = -fx/dfx;
x2 = x1 + dx;

x2 ≤ 0.

x2 = EPS;

x2 ≥ 1.

x2 = 1.-EPS;

2. 復習（小演習6）： T_0 線の計算（第8回）

小演習6－1：温度を10Kステップで変化させ、各温度の T_0 組成 x_B を求める。

$$\begin{aligned} f(x, T) &= G_m^L - G_m^S \\ &= (1250R - RT) \times (1 - x) + (750R - RT) \times x \\ &\quad + (WL - WS) \times (1 - x)x \quad \text{\textcolor{red}{ x の二次関数}} \end{aligned}$$

T の一次関数 $\Rightarrow T$ を簡単に求めることができる



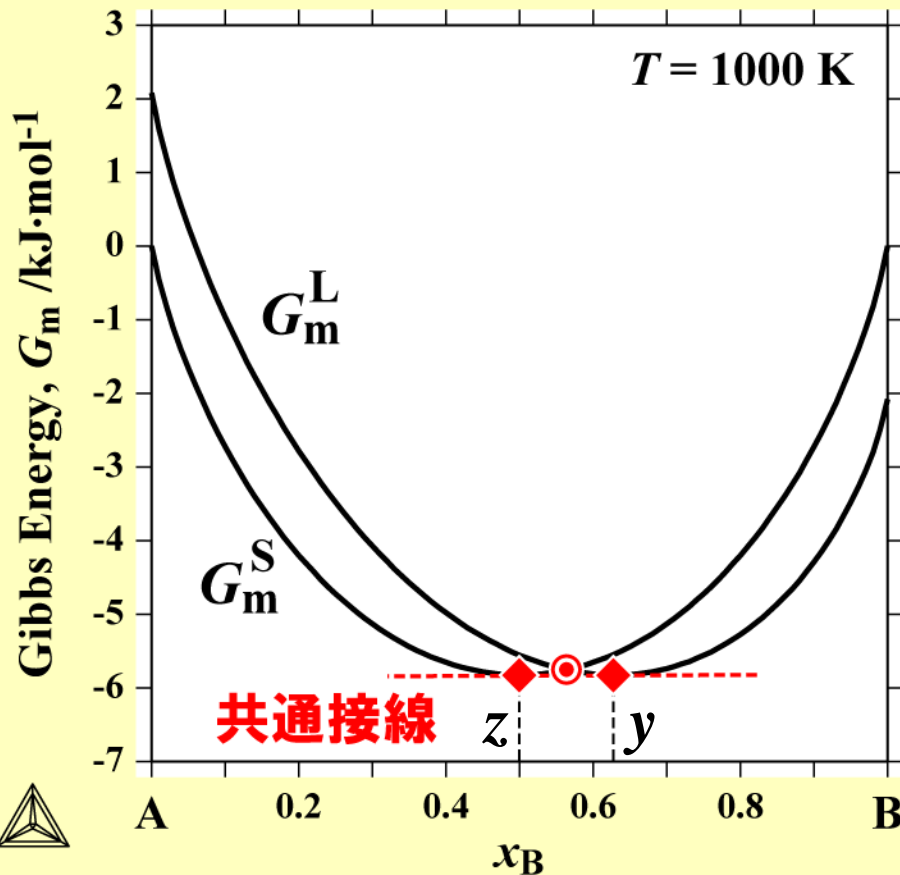
小演習6－2：組成 x_B を0.01ステップで変化させ、各組成の T_0 温度を求める。

$$T = \{(WL - WS) * (1 - x) * x + 1250 * R * (1 - x) + 750 * R * x\} / R$$

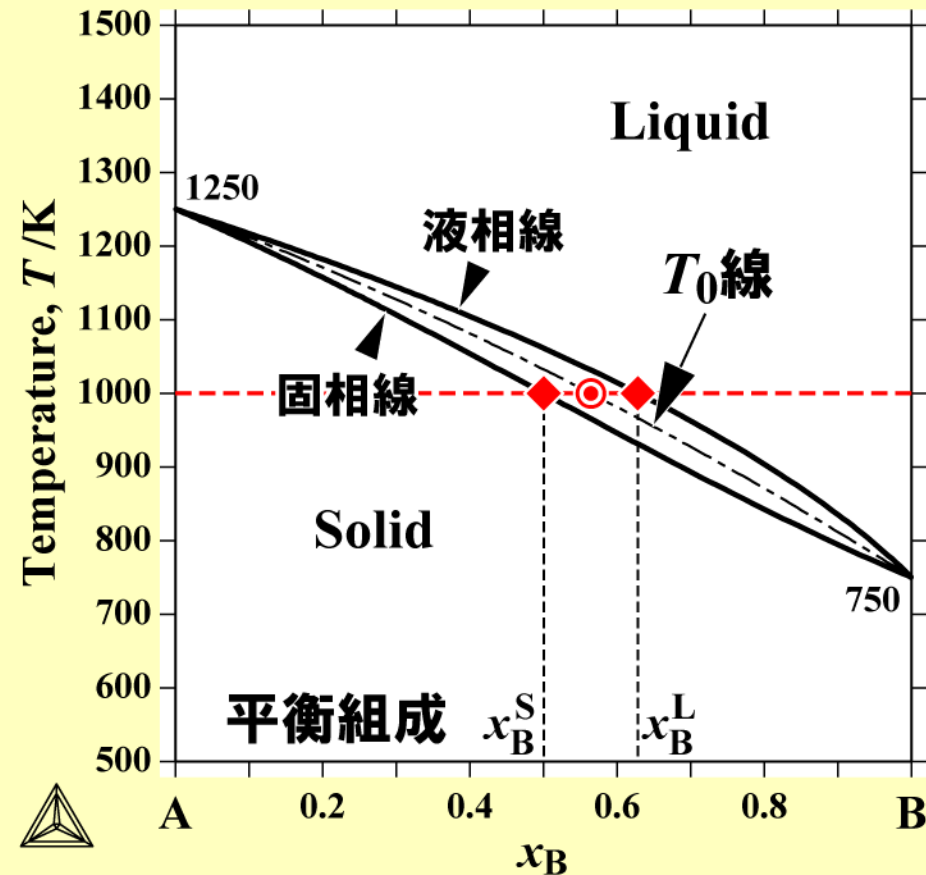
3. 演習 1 : 平衡組成の計算

2 変数のNewton(Newton-Raphson)法

(a) 自由エネルギー組成図

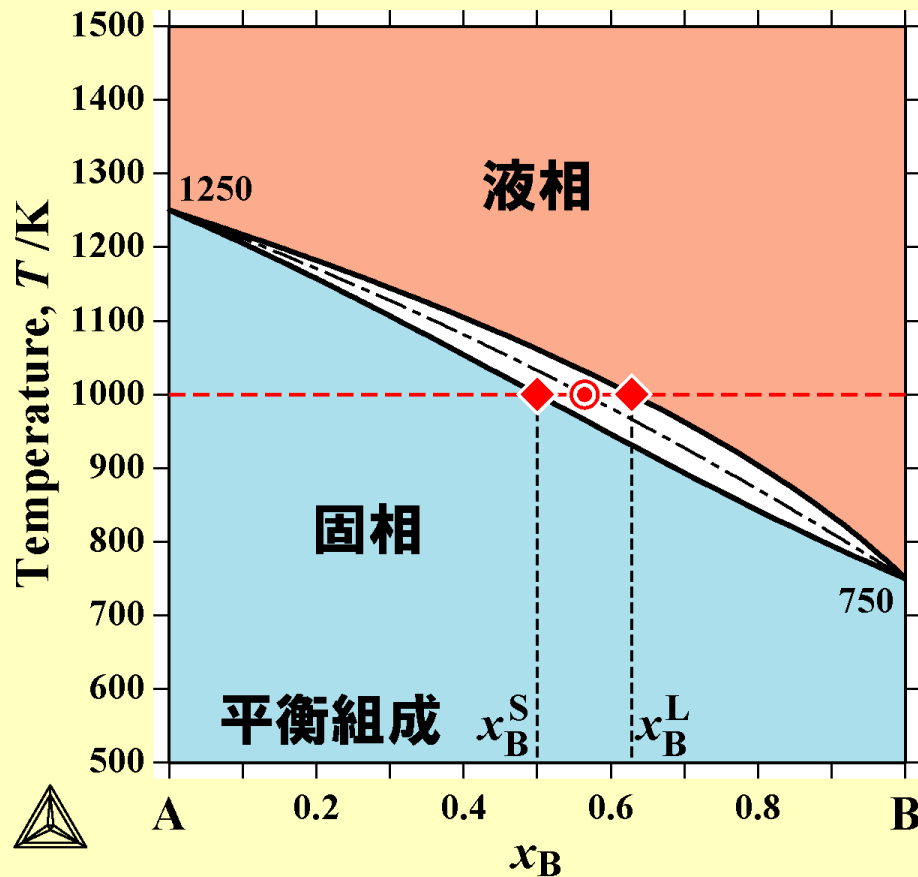


(b) 液相/固相の状態図



3. 演習 1 : 液相 / 固相の平衡条件 ー 化学ポテンシャル ー

(b) 液相/固相の状態図



(c) 液相/固相の平衡条件

液相中と固相中における,
成分原子Aの化学ポテンシャル μ_A
および,
成分原子Bの化学ポテンシャル μ_B
が, それぞれ等しい.

固相 : x_B^S

液相 : x_B^L

$$\mu_A^S = \mu_A^L$$

$$\mu_B^S = \mu_B^L$$

3. 演習 1 : 液相 / 固相の平衡条件 ー 化学ポテンシャル ー

(c) 液相/固相の平衡条件

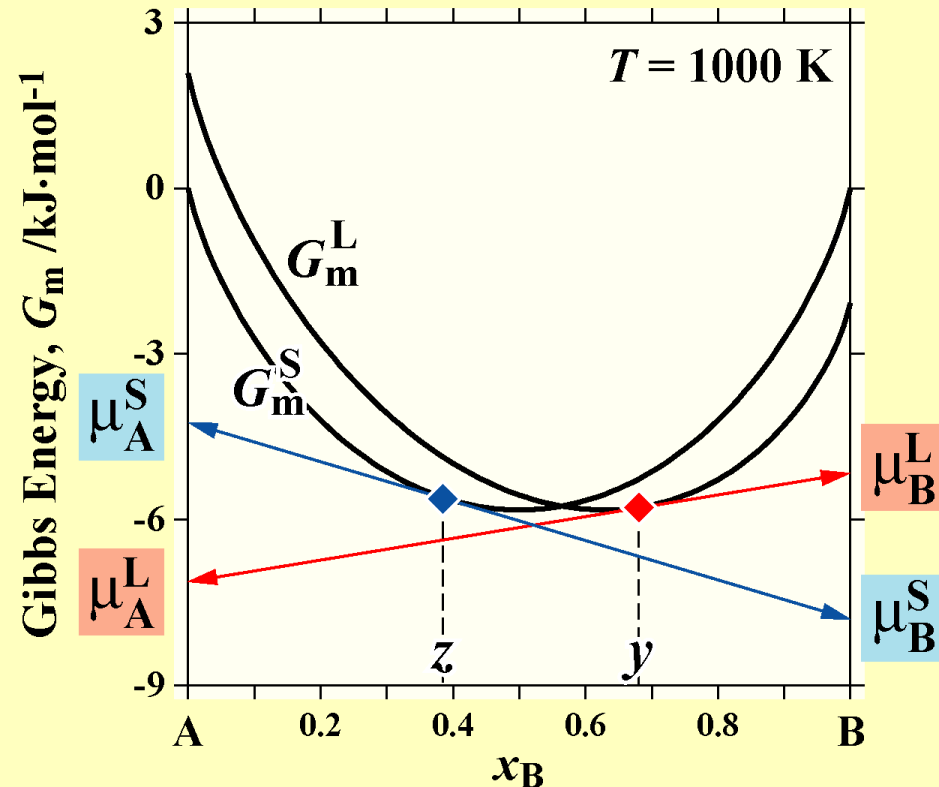
液相中と固相中における,
成分原子Aの化学ポテンシャル μ_A
および,
成分原子Bの化学ポテンシャル μ_B
が, それぞれ等しい.

固相 : x_B^S 液相 : x_B^L

$$\mu_A^S = \mu_A^L$$

$$\mu_B^S = \mu_B^L$$

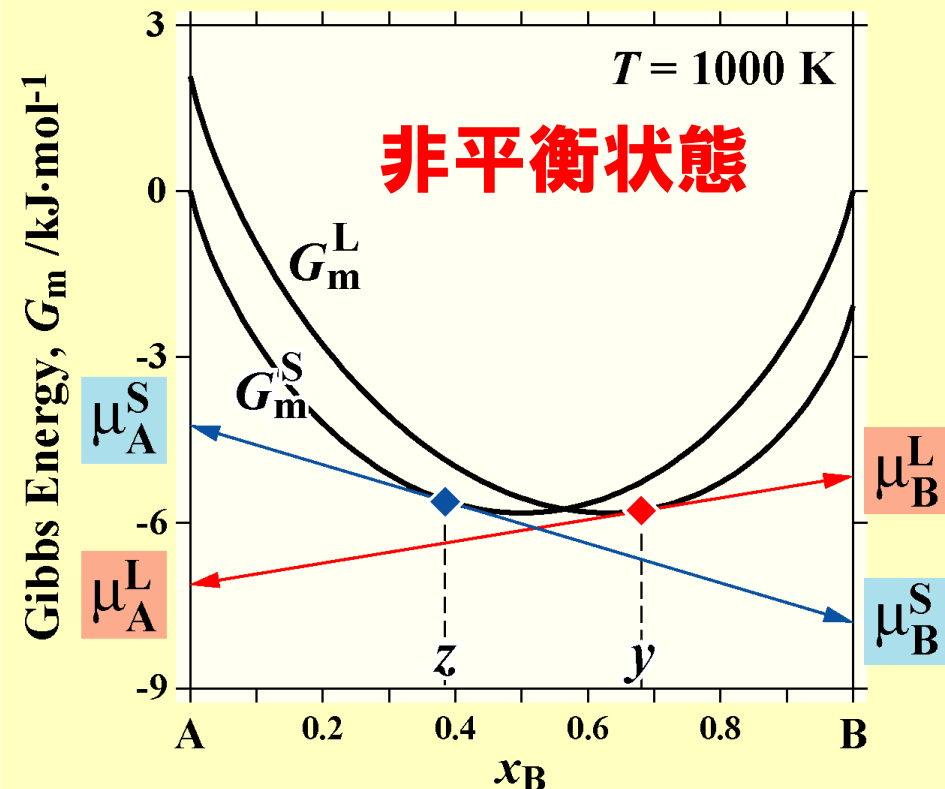
(d) 化学ポテンシャル



自由エネルギー曲線の接線と
A・B 両縦軸との交点が
化学ポテンシャル.

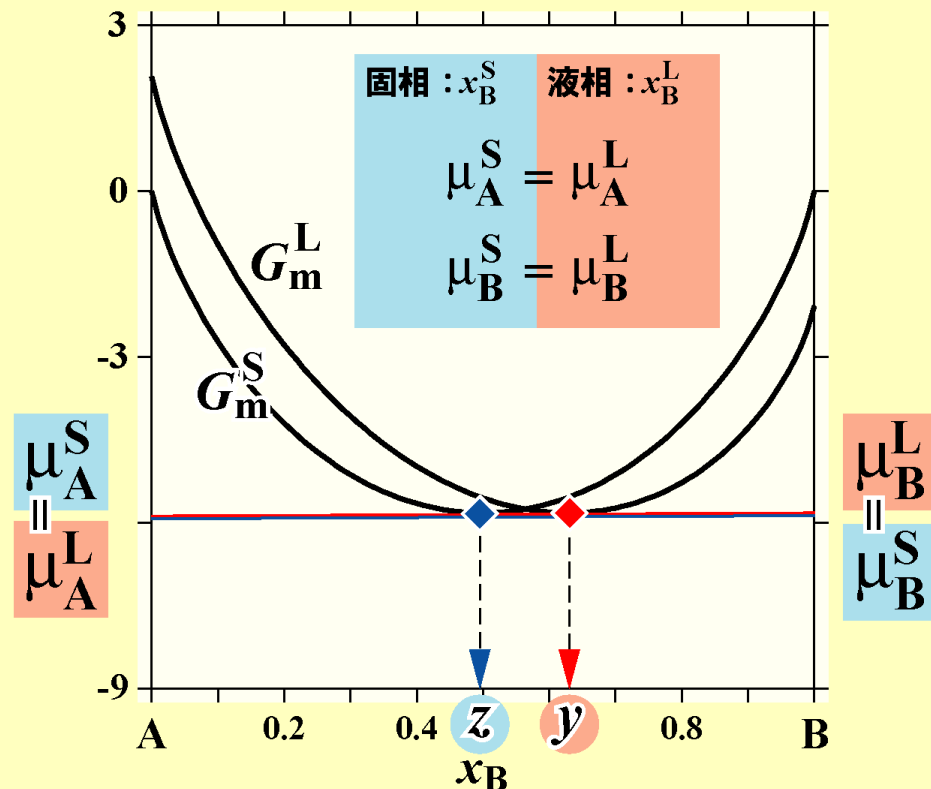
3. 演習 1 : 液相 / 固相の平衡条件 — 共通接線の法則 —

(d) 化学ポテンシャル



自由エネルギー曲線の接線と
A・B 両縦軸との交点が
化学ポテンシャル.

(e) 平衡条件 = 共通接線



液相と固相の自由エネルギー
曲線に共通の接線を引いた時の
2つの接点が**平衡組成**.

3. T_0 点の計算：Newton法（復習）

・ニュートン法： $f(x) = 0$

$$\left(\frac{df}{dx}\right)_{x=x_1} \cdot \Delta x = -f(x_1)$$

$$x_2 = x_1 + \Delta x$$

◆ プログラム中では、

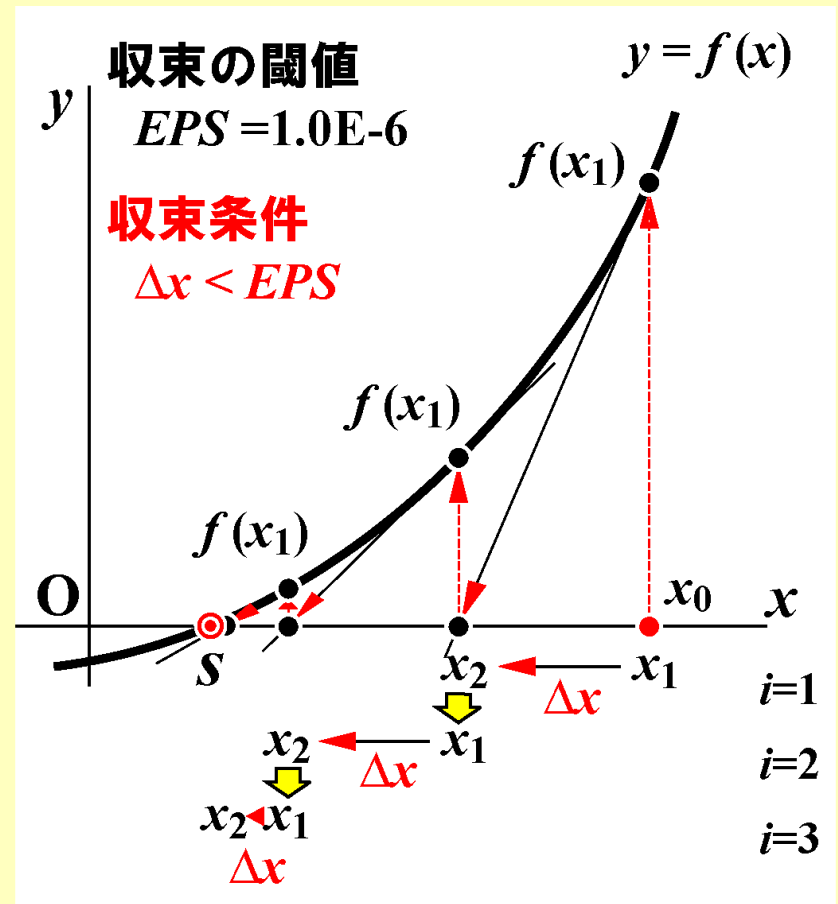
$$fx = f(x_1, t);$$

$$dfx = df(x_1, t);$$

$$\boxed{dx} = -fx/dfx;$$

$$x_2 = x_1 + dx;$$

※ 方程式を解き、 Δx を求め、次 (x_2) へ進む。



図：ニュートン法の概要

3. 相平衡の計算：Newton法（2変数）

- ・ ニュートン法（平衡条件2式を解く）

$$\begin{aligned} g(y, z, T) &= \underline{\mu_A^L - \mu_A^S} \\ \text{関数①} \quad &= \{G_A^L + \Omega_{AB}^L \cdot y^2 + RT \ln(1-y)\} \\ &\quad - \{G_A^S + \Omega_{AB}^S \cdot z^2 + RT \ln(1-z)\} \quad \underline{= 0} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} h(y, z, T) &= \underline{\mu_B^L - \mu_B^S} \\ \text{関数②} \quad &= \{G_B^L + \Omega_{AB}^L \cdot (1-y)^2 + RT \ln(y)\} \\ &\quad - \{G_B^S + \Omega_{AB}^S \cdot (1-z)^2 + RT \ln(z)\} \quad \underline{= 0} \end{aligned}$$

y : 液相中のB濃度, z : 固相中のB濃度, T : 温度

3. 相平衡の計算：Newton法（2変数）

※連立方程式を解き， Δy と Δz を求め，次へ進む。

$$\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_{\substack{y=y_1 \\ z=z_1}} \cdot \boxed{\Delta y} + \left(\frac{\partial g}{\partial z}\right)_{\substack{y=y_1 \\ z=z_1}} \cdot \boxed{\Delta z} = -g(y_1, z_1, T)$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial y}\right)_{\substack{y=y_1 \\ z=z_1}} \cdot \boxed{\Delta y} + \left(\frac{\partial h}{\partial z}\right)_{\substack{y=y_1 \\ z=z_1}} \cdot \boxed{\Delta z} = -h(y_1, z_1, T)$$

$$y_2 = y_1 + \boxed{\Delta y}, \quad z_2 = z_1 + \boxed{\Delta z}$$

3. 相平衡の計算：Newton法（2変数）

※連立方程式を解き， Δy と Δz を求め，次へ進む。

$$\begin{pmatrix} \left. \frac{\partial g}{\partial y} \right|_{\substack{y=y_1 \\ z=z_1}} & \left. \frac{\partial g}{\partial z} \right|_{\substack{y=y_1 \\ z=z_1}} \\ \left. \frac{\partial h}{\partial y} \right|_{\substack{y=y_1 \\ z=z_1}} & \left. \frac{\partial h}{\partial z} \right|_{\substack{y=y_1 \\ z=z_1}} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \Delta y \\ \Delta z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -g(y_1, z_1, T) \\ -h(y_1, z_1, T) \end{pmatrix}$$

$$y_2 = y_1 + \Delta y, \quad z_2 = z_1 + \Delta z$$

3. 相平衡の計算：Newton法（2変数）

- 偏微分関数

$$\left(\frac{\partial g}{\partial y}\right) = 2\Omega_{AB}^L \cdot y - \frac{RT}{1-y} \quad \text{関数③}$$

$$\left(\frac{\partial g}{\partial z}\right) = -2\Omega_{AB}^S \cdot z + \frac{RT}{1-z} \quad \text{関数④}$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial y}\right) = -2\Omega_{AB}^L \cdot (1-y) + \frac{RT}{y} \quad \text{関数⑤}$$

$$\left(\frac{\partial h}{\partial z}\right) = +2\Omega_{AB}^S \cdot (1-z) - \frac{RT}{z} \quad \text{関数⑥}$$

3. 相平衡の計算：Newton法（2変数）

◆ Δy と Δz についての連立方程式を解いて，次のステップ（ $y_2 = y_1 + \Delta y$, $z_2 = z_1 + \Delta z$ ）に進む．

式②

式③

$$\begin{pmatrix} \Delta y \\ \Delta z \end{pmatrix} = \frac{1}{\det A} \begin{pmatrix} \left(\frac{\partial h}{\partial z} \right)_{y=y_1, z=z_1} & - \left(\frac{\partial g}{\partial z} \right)_{y=y_1, z=z_1} \\ - \left(\frac{\partial h}{\partial y} \right)_{y=y_1, z=z_1} & \left(\frac{\partial g}{\partial y} \right)_{y=y_1, z=z_1} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} -g(y_1, z_1) \\ -h(y_1, z_1) \end{pmatrix}$$

式①

$$\det A = \left(\frac{\partial g}{\partial y} \right)_{y=y_1, z=z_1} \cdot \left(\frac{\partial h}{\partial z} \right)_{y=y_1, z=z_1} - \left(\frac{\partial g}{\partial z} \right)_{y=y_1, z=z_1} \cdot \left(\frac{\partial h}{\partial y} \right)_{y=y_1, z=z_1}$$

3. 演習 1 : 平衡組成の計算と状態図

◆ スライド P.2 の自由エネルギー関数を用いて,
組成 x が $0 < x < 1$ の範囲 (組成の刻み幅が dx) で各組成の T_0 温度を求め, その温度における平衡組成を計算するプログラムを追加して, 全率固溶型状態図 (固相線, 液相線, T_0 線) を作図せよ. プログラム, データファイル及び, 状態図の png ファイルを提出せよ.

提出ファイル:

- (1) プログラム (ファイル名: 学籍番号-e1.c)
- (2) データファイル (ファイル名: 学籍番号-e1.txt)
- (3) グラフ (ファイル名: 学籍番号-e1.png)

3. 演習 1 : 相平衡の計算

・ 計算手順 :

- (1) 小演習 6-2 を利用する.
- (2) 関数の作成 (ISTUよりダウンロード可) :
 $g(y, z, T)$, $h(y, z, T)$ と偏微分関数 (関数①~⑥)
- (3) 定数 (#define) と変数 (int, double) の宣言.
- (4) 計算回数 n (100) と組成の刻み幅 dx (0.01) を入力する.
- (5) 液相と固相中の成分Bの初期組成 : y_0 と z_0 を設定する.
- (6) 組成 x が $0 < x < 1$ の範囲 (組成の刻み幅が dx) で各組成の T_0 温度を求め, その温度における平衡組成をNewton法を用いて計算し, 固液2相領域の状態図を作図する.

3. **演習 1** : 平衡組成の計算と状態図

PAD図は別紙参照. PAD図では,

※ 組成 x における T_0 温度を求めている点に注意して下さい.

※ 求めた T_0 温度における平衡組成を計算する.

演習 1 を解く近道

◆ ISTUから

今週（第10回）の

- ・ 自由エネルギー関数,
（10_Gibbs.txt）

をダウンロードして下さい。

◆小演習6-2は，PAD図の 緑枠にほぼ対応しています。

これに10_Gibbs.txtと残りのプログラムを付け加えて，課題を完成して下さい。

変数：

```
(i) i,j,n,nx;  
(d) t0,det,  
x,dx,x0,  
y0,y1,y2,dy,  
z0,z1,z2,dz,  
dgy,dgz,dhy,dhz;  
(FILE) *ft0,*fl,*fs,  
*pipe;
```

```
ft0 = fopen( ... );  
fl = fopen( ... );  
fs = fopen( ... );
```

```
n = 100;  
dx = 0.01;  
nx = (int) (1./dx);
```

```
j = 0 ~ nx
```

```
fclose(ft0);  
fclose(fl);  
fclose(fs);
```

```
pipe = popen(...);  
"gnuplotで作図"  
pclose(pipe);
```

```
exit(0);
```

・ 主な変数

n: 繰返しの上限回数
x: 合金のB濃度
dx: 組成の刻み幅
t0: T0温度
y0: 液相の初期B濃度
z0: 固相の初期B濃度
y2: 液相のB濃度
z2: 固相のB濃度

・ ファイルポインタ変数

ft0: T0線
fl: 液相線
fs: 固相線
pipe: gnuplotで利用

```
x = dx*(double)j;
```

```
x ≤ 0. x = dx/10.;
```

```
x ≥ 1. x = 1.-dx/10.;
```

```
t0 = ( (WL-WS)*(1.-x)*x+1250.*R*(1.-x)+750.*R*x)/R
```

計算結果の出力（画面）

```
"組成: x = ",x  
"T0温度: T = ",t0
```

計算結果の出力（ft0: ファイル）

```
x t0
```

```
x0 = x/5.;
```

```
x < 0.5 x0 = (1.-x)/5.;
```

初期値の設定

```
(gl(x+EPS,t0) y0 = x+x0;  
-gs(x+EPS,t0) z0 = x-x0;  
< 0. y0 = x-x0;  
z0 = x+x0;
```

```
y2 = y0;  
z2 = z0;
```

```
i = 0; // 計算回数
```

```
(i<n) && ( (fabs(dy)>EPS)  
|| (fabs(dz)>EPS))  
である間繰返せ
```

計算結果の出力（画面）

```
"計算回数: N = ",i  
"温度: T = ",t0  
"平衡組成 = ",y2,z2
```

計算結果の出力（fl: ファイル）

```
y2 t0
```

計算結果の出力（fs: ファイル）

```
z2 t0
```

R	8.31447
WL	{4.*R*(##-90.)}
WS	{2.*R*(45.-##)}
EPS	1.E-6
GNUPLOT	"/usr/bin/gnuplot"

は学績番号の下3桁

※ 関数①～⑥と式①～③は
講義資料を参照して下さい。

※ 関数①～⑥はHPより
ダウンロードできます。

```
i = i+1;  
y1 = y2;  
z1 = z2;
```

```
dgy = dgdy(y1,z1,t0); 関数③  
dgz = dgdz(y1,z1,t0); 関数④  
dhy = dhdy(y1,z1,t0); 関数⑤  
dhz = dhdz(y1,z1,t0); 関数⑥
```

```
det = 式①;
```

```
dy = 式②; (関数①&関数②)  
dz = 式③; (関数①&関数②)
```

```
y2 = y1+dy;  
z2 = z1+dz;
```

```
y2 ≤ 0. y2 = EPS;
```

```
y2 ≥ 1. y2 = 1.-EPS;
```

```
z2 ≤ 0. z2 = EPS;
```

```
z2 ≥ 1. z2 = 1.-EPS;
```

次々回以降：モンテカルロ（MC）法

- いわゆる『あたりはずれ』（hit-or-miss）法。

右図のような，正方形領域

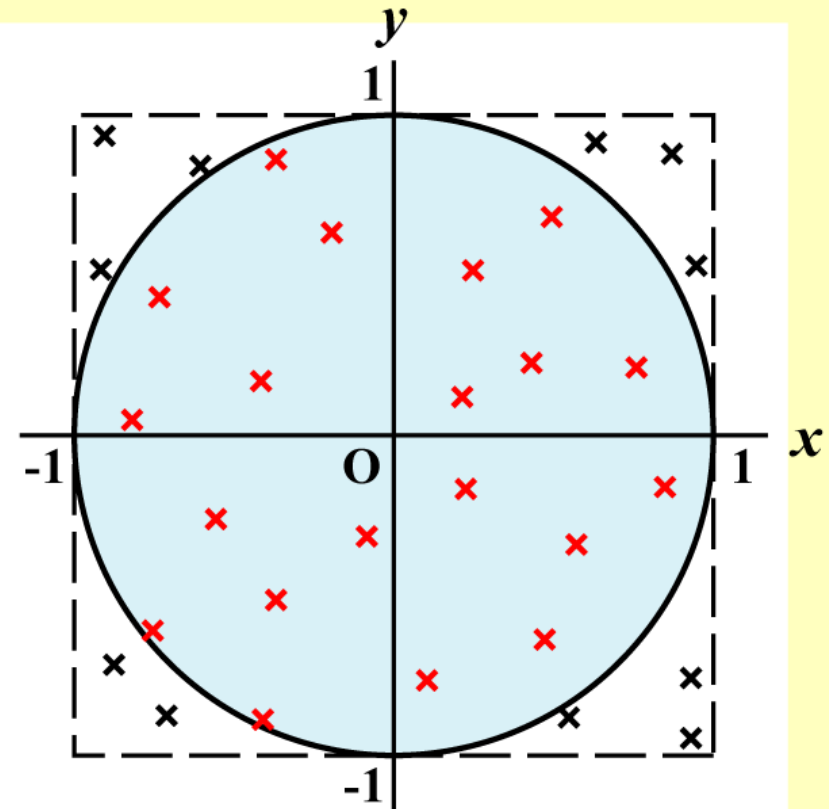
$$(-1 \leq x \leq 1, -1 \leq y \leq 1)$$

内に，擬似乱数で点 (x, y) を打つ。

この点が，原点を中心とする半径 1 の円内に入る

$$(\text{すなわち, } x^2 + y^2 < 1.)$$

確率を 4（正方形の面積）倍すれば，円の面積（＝円周率）を求めることができる。



図：モンテカルロ法による円の面積