

勾配ベクトル射影法による化学平衡計算

松本隆史, 横川晴美*

(平成4年6月8日受理)

Solving the Chemical Equilibrium Problem Using the Gradient Projection Method

Takafumi Matsumoto, Harumi Yokokawa*

(Received June 8, 1992)

An algorithm for searching the minimum point of G , Gibbs energy of the system, by successively projecting the gradient vector of G into the space which satisfies mass balance equations, has been developed. A PC-based software implementing this algorithm has precisely determined the equilibrium points of numerous solid-gas systems. Since this algorithm neither needs any estimated initial point other than the point given as the quantities of input materials, nor passes unreasonable point such as negatives, it features high stability of the solution. The same algorithm can be applied for searching the minimum point of Helmholtz energy.

1. はじめに

化学平衡計算法としては既に多くの方法が提案されているが^(1,2), 近年の熱力学データベースの発展に伴い, 化学平衡計算プログラムとしては, より一般的な化学平衡問題をより確実に解くことが要求されるようになってきた。本研究は, そのような要請に答えるべく開発された新しいギブズエネルギー最小化法に関するものである。

今, m 元 n 個の化合物からなる系を考え i 番目の化合物のモル数, j 番目の元素についての化学量論数をそれぞれ x_i , a_{ji} とする。また, ベクトルの記法により

$$X = [x_i] = [x_1, x_2, \dots, x_n]$$

$$A = \begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \\ \vdots \\ A_m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{11}, a_{12}, \dots, a_{1n} \\ a_{21}, a_{22}, \dots, a_{2n} \\ \vdots \\ a_{m1}, a_{m2}, \dots, a_{mn} \end{bmatrix}$$

と書けば, マスバランスの方程式は,

$$AX' = B \quad (1)$$

と書ける。ただし, 'はベクトルの転置を示し B は出発原料の値により定められる定数ベクトルである。さて系のギブズエネルギーを $G=G(X)$ とすれば $\text{grad}G=[\partial G/\partial x_i]$ であり, 最急降下ベクトルは $-\text{grad}G$ である。このベクトルを用いて条件(1)および非負の条件

$$x_i \geq 0 \quad i = 1, \dots, n \quad (2)$$

のもとで G の最小点を求めればよい。なお, G は(1), (2)で定められる定義域において下に凸であることを仮定する。

(株)科学技術社: 〒113 東京都文京区湯島1-5-31
Kagaku Gijutsu-sha, 1-5-31 Yushima, Bunkyo-ku, Tokyo
113, Japan

* 化学技術研究所材料化学部: 〒305 茨城県つくば市東
1-1

Materials Chemistry Division, National Chemical
Laboratory for Industry, 1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki
305, Japan

すなわち極小点が得られればそれは求める最小点である。

2. 勾配ベクトル射影法

$-\text{grad}G$ を(1)を満たす空間に射影すればその方向に沿って進む限り自動的にマスバランスは成立していることになる³⁾。さて各 A_i によって張られる空間を $\{A_i\}$ と書き(1)を満たす空間を S とすれば $\{A_i\}$ と S は互いに直交補空間の関係にある⁴⁾。従って $-\text{grad}G$ からその $\{A_i\}$ に属する成分を差し引けば残りのベクトルは S に属する。そこでgram-schmidtの直交化法を用いてまず系列 A_i を直交系列 L_i に変換し $-\text{grad}G$ から各 L_i 成分を差し引く手法を用いる。この結果得られるベクトルを Q とする。

3. 収束計算

出発原料の値として初期点 X_0 が与えられその点における Q が計算されれば次は X_0 から Q の方向にどれだけ進むかが問題となる。今、

$$c = \frac{QQ'}{QH}, \quad H = [\partial^2 G / \partial x_i \partial x_j]$$

とすれば最急降下法の理論により $X = X_0 + cQ$ を次点として選べるが、一般にはこの点は行き過ぎであるか行き足りないかどちらかである。これを判定するためには X における $-\text{grad}G$ を作り Q との内積をとればよい。もし内積が負ならば行き過ぎであるから X と X_0 の間の適当な内点をとればよくもし正ならば更に Q の方向に進んでよい。プログラムでは、それぞれの場合の補間係数を c 、 Q および後述の r の関数として与えている。この方法を繰り返すことにより Q と $-\text{grad}G$ の内積の絶対値がある値以下となるような点 X を求め次点とする。

4. プログラム

前節までで勾配ベクトル射影法の原理を述べたが、実際には非負の条件もあるため常に Q の方向に進めるとは限らない。また、すべての変数 x_i を同時に扱うと値のオーダーが一般には著しく異なるためかえって公平な取扱いができず振動現象を生ずることがある。プログラムでは、これらの困難を避けるために線形計画法の手法をとりいれている。線形計画法では凸多面体上のある点から目的とする頂点にたどりつくために、一回の計算ではその点に隣接する点にしか進まない。すなわち、一回の計算において変数が動き得る空間はその点を含む辺上のみを制約されている。本プログラムでは、一回の計算における変数 X の動き得る空間を S の一次元部分空間に制約している。具体的には、 n 個の変数のうち $n-m-1$ 個の変数を固定した上で一回の収束計算を行う(行列 A から $n-m-1$ 個の変数に対応する列

を除いて計算することになるが、残りの行列のある行において非零の要素が一つしかない場合、その列に対応する変数も固定されるため、この列も除かれる。この後さらにある変数の列を除いても残る行列が退化するならばその変数も固定される)。こうして得られた結果のうち最小の変数を次回の計算では固定し、かわりにもっとも占くから固定されていた変数を解放する。一番初めには単に値の小さい順に固定化している。

非負の条件にたいしては、まず

$$r = \min\{x_i / |q_i| : q_i < 0, |q_i| = Q\}$$

を求め前述の c より r の方が小さい場合、 c のかわりに r を用いることにより負の変数が現れることのないようにしている。特に $r=0$ の場合には、その回における収束計算は行われず、 $q_i < 0$ かつ $x_i = 0$ である変数 x_i が次回は固定されることになる。

この計算を繰り返し行い連続する $n-m$ 回にわたって各変数が自身の値の1万分の1以下しか変化しない場合に全体が収束したとみなし計算を終了する。

5. 計算の実際

作成したプログラムはQuickBasic言語で書かれており、理想気体と純粋固相のみを扱うもので配列の大きさは一応10元300種の化合物まで扱えるようにした。Gとしては系全体のギブズエネルギーをRTで割った式、すなわち

$$G = \sum_{i=1}^n \left(\frac{g_i}{RT} \right) x_i + \sum_{i=k}^n x_i \log \frac{x_i P}{\sum_{i=k}^n x_i}$$

を用いた。ここで第1から第 $k-1$ 番目の化合物は固相で第 k 番目以降の化合物は気相としている。また P 、 T 、 R はそれぞれ全圧(atm)、温度(K)、ガス定数であり、 g_i は i 番目の化合物の温度 T における標準生成ギブズエネルギー、 \log は自然対数をとるものとする。

Fig.1に計算結果の一例を示す。

計算に用いた各化合物のギブズエネルギーの値は熱力学データベースMALT⁵⁾より得ており、結果の確認は信頼性の確立されているSOLGASMIX法⁶⁾による結果との照合による。なお、極小条件が満たされていることの自己確認として、最終結果において $x_i > 0$ なる i について $\text{grad}G$ を空間 S に射影したベクトルの大きさを出力した(Fig.1上部のProjected gradG)。この値が0に近いほど結果の精度が高いことを意味している。なおこの例における計算時間は、PC-9801DA(数値演算プロセッサなし)で約8秒であった。

Fig.1 An example of output

GIBBS
 TEMPERATURE(K) : 1273 PRESSURE(atm) : 1
 Projected grad G 5.277163861450163D-08
 DELTA-G (KJ) = -8.2587D+2

COMPOUND NAME	INITIAL	LAST	ACTIVITY
13 SO ₂	g 1.0000D+01	5.4740D+00	8.9715D-01
5 S ₂	g 0.0000D+00	5.5115D-01	9.0328D-02
15 S ₂ O	g 0.0000D+00	5.0788D-02	8.3238D-03
6 S ₃	g 0.0000D+00	1.9946D-02	3.2690D-03
12 SO	g 0.0000D+00	4.2658D-03	6.9912D-04
7 S ₄	g 0.0000D+00	1.4010D-03	2.2961D-04
14 SO ₃	g 0.0000D+00	4.3020D-06	7.0506D-07
4 S	g 0.0000D+00	2.8097D-06	4.6049D-07
8 S ₅	g 0.0000D+00	4.5354D-07	7.4331D-08
9 S ₆	g 0.0000D+00	4.6709D-08	7.6552D-09
10 S ₇	g 0.0000D+00	4.1392D-10	6.7838D-11
18 FeS	g 0.0000D+00	3.6048D-10	5.9080D-11
2 O ₂	g 0.0000D+00	1.7253D-10	2.8276D-11
11 S ₈	g 0.0000D+00	2.7446D-11	4.4982D-12
16 Fe	g 0.0000D+00	5.5315D-12	9.0657D-13
1 O	g 0.0000D+00	3.4685D-12	5.6846D-13
22 CrO ₃	g 0.0000D+00	1.2034D-12	1.9722D-13
17 FeO	g 0.0000D+00	7.4923D-13	1.2279D-13
21 CrO ₂	g 0.0000D+00	1.0212D-14	1.6737D-15
23 CrS	g 0.0000D+00	1.5300D-15	2.5076D-16
20 CrO	g 0.0000D+00	2.0290D-16	3.3254D-17
19 Cr	g 0.0000D+00	1.1562D-17	1.8950D-18
3 O ₃	g 0.0000D+00	3.2621D-25	5.3462D-26
TOTAL		6.1016D+00	1.0000D+00
30 FeS	c 0.0000D+00	3.2524D+00	1.0000D+00
28 Fe ₃ O ₄	c 0.0000D+00	1.7492D+00	1.0000D+00
36 FeCr ₂ O ₇ Chromit	c 0.0000D+00	5.0000D-01	1.0000D+00
29 Fe 0.877S	c 0.0000D+00	0.0000D+00	8.1871D-01
26 FeO	c 0.0000D+00	0.0000D+00	6.5406D-01
25 Fe 0.947O	c 0.0000D+00	0.0000D+00	4.1792D-01
33 Cr ₂ O ₃	c 0.0000D+00	0.0000D+00	1.1097D-01
27 Fe ₂ O ₃	c 0.0000D+00	0.0000D+00	9.8891D-02
24 Fe	c 9.0000D+00	0.0000D+00	1.9868D-03
35 CrS 1.17	c 0.0000D+00	0.0000D+00	8.7693D-05
34 CrS	c 0.0000D+00	0.0000D+00	9.9348D-06
32 Cr	c 1.0000D+00	0.0000D+00	7.9667D-10
31 Fe ₂ (SO ₄) ₃	c 0.0000D+00	0.0000D+00	3.2953D-26

VOLUME(litre) = 6.3731D+02
 H1(KJ) = -2.1071D+03
 H2(KJ) = -3.6110D+03
 DELTA-H = -1.5039D+03
 Cp(system)(J) = 9.9602D+02

6. 考 察

現在までの計算例では、平衡点において気相種が出現している場合はきわめて良好な収束性と精度を得ているが、気相種がまさに出現しようとしているがまだ出現しないという状況においては、気相種全部が0に収束するまでに時間がかかる場合がある。これはいくつかの変数を固定して1回の収束計算を行う本方式では避けがたい。なお、まったく同様の手法により系のヘルムホルツエネルギーを最小化するプログラムを別に作成した。これによれば、固相成分がすべて気化してしまわない程度の体積を与えることにより各気相種の平衡蒸気圧を求めそれらの和が外圧を越えるかどうかによって気相種が出現するかしないかをただちに決定できる。また、本方式は行列Aの要素 a_{ij} の正負は問題としていないため、電荷を含む気相と固相との平衡問題にもそのまま適用可能であり、さらには適当なGの形を与えることにより理想溶液あるいは水溶液を含む系にも対応できるものと考えられる。

謝 辞

本研究開発にあたり国立身体障害者リハビリテーションセンター研究所、山内繁所長にご教示、励ましをいただきました。ここに謝意を表します。

文 献

- 1) F.Van Zeggeren, S.H.Storey, "The Computation of Chemical Equilibria," Cambridge University Press, New York (1970).
- 2) W.R.Smith, R.W.Missen, "Chemical Reaction Equilibrium Analysis: Theory and Algorithms," John Wiley & Sons, New York (1982).
- 3) T.L.Saaty, J.Bram, "Nonlinear Mathematics," Dover Publication, New York (1981).
- 4) G.ストラング, "線形代数とその応用", 山口昌哉, 井上昭訳, 産業図書, 東京(昭和53年)
- 5) 日本熱測定学会編「熱力学データベースMALT」, (株) 科学技術社, 東京(1987).
- 6) G.Eriksson and E.Rosen, *Chem. Scr.* 4. 193(1973).

要 旨

系のギブズエネルギーGの勾配ベクトルを質量保存則を満たす空間に順次射影することによりGの最小点を探索する計算法を開発した。固相-気相系の例をとり本法による

パソコンプログラムを用いて平衡点を計算、結果を確認した。本方式では、収束計算のための初期値を推定する必要がなく常に出発原料の値を用いることができるのと、収束過程において物理的意味のない点を通ることがおこらない

ため解の安定性は高いのが特徴である。なお、本方式を系のヘルムホルツエネルギーに適用した場合のプログラムも作成し上記系に対し確認した。

新刊紹介

「物質科学のための熱分析の基礎」

斎藤安俊 著

401ページ, 定価 8,240円 (共立出版, 1990)

日本人が日本語で書いた熱分析の専門書はそう多くはないが、筆者の知る限りでは、本書は其中で唯一の単独執筆によるものである。民間会社に身を置く気楽さから、自分のことは棚に上げて言わせていただくならば、筆者(私)は、最近日本で出版が相次ぐ科学技術の専門書の多くが共同執筆であることに、それはそれでよしとしながらも、いささかのことを感じている者である。実際に書くかどうかは別にして、自分の専門分野に関する本が単独執筆できるくらいレベルになって、はじめて一流の専門家と言えるのではなかろうかと。勿論、その本には、自分の研究成果だけではなく、基礎的事項から始まって、世界の研究者の仕事に相当量含ませてしかるべきであるが、そのためには長年にわたる(この本の著者の場合は、恐らく40年にも及ぶと推定される)大勉強が要するというのである。まず、これが、新聞紙上で本書が出版されたことを知ってすぐに思ったことである。

次いで、本書を手にして感じたことは、内容の詳しさと充実度である。題名にもあるように、(応用事例の羅列ではなく)基礎的なことを述べるのに、例えば、DTAには約90ページ、DSCには約70ページ、TGには約90ページも割かれている、といえはおわかりいただけよう。章の具体的な目次は以下のごとくである：1.序論、2.示差熱分析(DTA)、3.示差走査熱量測定(DSC)、4.熱重量測定(TG)、5.発生気体分析、6.熱分析曲線の速度論的应用、7.熱膨張測定と熱機械測定、付録。そして、ほとんどの章は、測定原理、装置構成、曲線の理論的解析、測定法と熱分析曲線に

影響する因子の考察、などから構成されている。これらの中で、初めの2つの構成部分は、序でも書かれているように、"近年、飛躍的に高度化し、また多様化した熱分析機器を有効に利用し、精度の高いデータを求めるためには、測定原理、装置の基本構成を含む熱分析の本質を理解することが必要である"との強い信念が貫かれて書かれている。曲線の理論的解析の部分には、従来から広く取り扱われている理論に加えて、著者の最近の仕事である古典的DTAと2種のDSCの基線に関する記述が含まれている。測定法と熱分析曲線に影響する因子の考察の部分には、長年にわたり、自分で装置を組み立て、操作し、データ解析を行ってきた著者ならではの経験が多数ちりばめられている。そして全体的には、熱分析は熱力学と速度論の理解の上に立つ、とする著者の基礎重視の姿勢—筆者もこれと全く同じ考えを持つ—が一貫して流れている。

最後に、甚だ僥越ながら書評を書かせていただくことになって改めて感じたことは、本書は、高度の内容を系統立たせて書かれているが故に、いわゆるつまみ食いの読むべき本ではなく、いずまいを正し、気合を入れて精読する類の本であるということである。大学・研究機関は言うに及ばず、民間会社においても、数人の仲間を作って輪読するには恰好の専門書といえよう。会社であまり深く考えずに装置を動かしている人々が、本気で熱分析を勉強しようと思いついた時には、真っ先に投資すべき本である。その際、本書とほぼ時を同じくして出版された、B. Wunderlich著「Thermal Analysis」、および本年発行された、神戸博太郎、小沢丈夫編「新版・熱分析」が併読できれば、その目的が一層かなえられるであろう。

もし、本書の英訳ができれば、世界を代表する熱分析の専門書として最上位にランク付けされることは疑いない所である。日本の熱分析研究の程度の高さを世界の人々に認識してもらうためにも、これを是非かなえていただきたいものである。

((株)東レリサーチセンター, 十時 稔)