第1章　はじめに

最適化法である RAND 法では温度と圧力を固定し, 以下の方程式系に適当な初期組成 m_i^ϕ を与えることでより平衡に近い組成 n_i^ϕ を求める. 反復的に求めた n_i^ϕ を初期組成 m_i^ϕ とみなしてより平衡に近い組成 n_i^ϕ を求めることで平衡組成に収束させる.

$$n_i^\phi = m_i^\phi \left\{ -\frac{\mu_i^\phi}{RT} + \frac{\sum_i n_i^\phi}{\sum_i m_i^\phi} + \sum_e \chi_e a_{ie}^\phi \right\}. \tag{1.1}$$

但し, 上式に含まれる変数 χ_e, n^ϕ は以下の 2 式を連立させることで得られる.

$$\sum_i \sum_e a_{ie}^\phi m_i^\phi \chi_e = \sum_i m_i^\phi \frac{\mu_i^\phi}{RT} \tag{1.2}$$

$$\sum_e \left\{ \sum_i \sum_\phi a_{ie}^\phi a_{if}^\phi m_i^\phi \right\} \chi_e + \sum_\phi \sum_i a_{if}^\phi m_i^\phi \left(\frac{\sum_i n_i^\phi}{\sum_i m_i^\phi} \right) = \sum_i \sum_\phi a_{if}^\phi m_i^\phi \frac{\mu_i^\phi}{RT} + B_f \tag{1.3}$$

この RAND 法によって大気の平衡状態を扱う場合にいくつかの困難が生じる.

- 計算の結果, 負のモル数になることがある.
- 解くべき方程式系の行列式が非正則になりやすい.
- 計算の初期組成をいい加減に与えると, ギブス自由エネルギーの局所的な谷に落ちてしまい, 平衡状態に収束しない.
- 少なくなった化学種を系から削除しないと, その化学種の化学ポテンシャルがマイナス無限大に発散するために, 計算が収束せず平衡状態が求まらない.
- 収束条件の設定をどうするか.

以下の章では上記の困難を概観し, oboro において採用した回避方法を述べる. このうち, 2 番目と 3 番目の問題についてはまとめて初期値の作り方として扱う. 4 番目と 5 番目はまとめて収束判定条件として扱う.

第2章　負のモル数の回避

2.1　モル数の決め方

(1.1) – (1.3) 式を連立することによって, 平衡状態に近い物質存在量 n_i^ϕ が求まる. しかしこの方程式系を導出する際に,

$$n_i^\phi > 0 \tag{2.1}$$

という, 化学種のモル数が常に正であるという条件は用いられていない. そのため得られた n_i^ϕ は負になる可能性がある.

そこで oboro では, 計算から得られた存在量 n_i^ϕ が負となった場合にはその化学種のモル数を計算開始時の組成の λ 倍とし, それと辻褄があうように他の化学種のモル数を決めるという操作を行っている. 具体的には以下の式より得られる $n_i^{\phi*}$ をより平衡状態に近い物質存在量とみなすことにする.

$$n_i^{\phi*} = m_i^\phi + \lambda\{n_i^\phi - m_i^\phi\}. \tag{2.2}$$

ここで $\lambda(> 0)$ は定数で, 以下のように定義する.

$$\lambda = \mathrm{maxval}(\lambda_i). \tag{2.3}$$

ここで λ_i は

$$\lambda_i \equiv \begin{cases} \frac{m_i^\phi}{m_i^\phi - n_i^\phi} \times C & (n_i^\phi \leq 0) \\ 1 & (n_i^\phi > 0) \end{cases} \tag{2.4}$$

である. ただし, C は 1 より小さい定数である.

なお, (2.2) 式の $n_i^{\phi*}$ は元素数の保存式

$$\sum_\phi \sum_i a_{ie}^\phi n_i^\phi = B_e \tag{2.5}$$

$$n_i^\phi \geq 0 \tag{2.6}$$

を満たす.

2.2　定数 C の決め方

(2.4) 式の定数 C は, 最も負となった化学種のモル数が反復計算の 1 ステップ前のモル数の $(1-C)$ 倍とするような定数である. この定数を限りなく 1 に近付けると負になった化学種のモル数を一気にゼロに近付けることとなる. しかし 1 に近付けすぎると, 後ろの章で議論する化学種の打ちきり条件に引っかかったり, 溶液のような場合には水溶液濃度が変化しすぎるために計算が不安定になったりすることが経験的に知られている.

現在の oboro の計算では, $C = 0.9$ とし, (2.4) 式を以下のように利用している.

$$\lambda_i \equiv \begin{cases} \frac{m_i^\phi}{m_i^\phi - n_i^\phi} \times 0.9 & (n_i^\phi \leq 0) \\ 1 & (n_i^\phi > 0) \end{cases} \tag{2.7}$$

2.3　定数 C に関するパラメタスタディ

本節では C の値をパラメタとして変化させた時の例を示す. $C = 0.5, 0.9, 0.99$ に設定した場合での, 水溶液を形成する化学種のモル数を示す. 図?? からわかるように, $C = 0.99$ では水溶液のモル数が非常に不安定になっていることがわかる. これは反復計算においてモル数が負となった溶質が急速にゼロに近付き, 化学種の打ちきり条件より系から除外されてしまったことを示す.

計算時間の短縮のためにはできるだけ C の大きさは大きい方が良いが, C を大きくしすぎると偽の平衡状態が現われてしまう. 実用的には $C = 0.9$ は妥当な設定のように見える.

計算時間	$C = 0.5$	$C = 0.9$	$C = 0.99$	$C = 0.999$
	分 秒	11 分 26 秒	分 秒	5 分 55 秒

第3章　行列の非正則を防ぐには

(1.2), (1.3) 式から成る連立方程式を解く際, その行列が非正則になる場合が多々ある. (1.2), (1.3) 式から成る行列式の係数行列は,

$$\begin{bmatrix}
a_{i1}^{\phi}a_{i1}^{\phi}m_i^{\phi} & a_{i2}^{\phi}a_{i1}^{\phi}m_i^{\phi} & \cdots & a_{iM}^{\phi}a_{i1}^{\phi}m_i^{\phi} & a_{i1}^{1}m_i^{1} & a_{i1}^{2}m_i^{2} & \cdots & a_{i1}^{1}m_i^{\Phi} \\
a_{i1}^{\phi}a_{i2}^{\phi}m_i^{\phi} & a_{i2}^{\phi}a_{i2}^{\phi}m_i^{\phi} & \cdots & a_{iM}^{\phi}a_{i2}^{\phi}m_i^{\phi} & a_{i2}^{1}m_i^{1} & a_{i2}^{2}m_i^{2} & \cdots & a_{i2}^{1}m_i^{\Phi} \\
\vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\
a_{i1}^{\phi}a_{iM}^{\phi}m_i^{\phi} & a_{i2}^{\phi}a_{iM}^{\phi}m_i^{\phi} & \cdots & a_{iM}^{\phi}a_{iM}^{\phi}m_i^{\phi} & a_{iM}^{1}m_i^{1} & a_{iM}^{2}m_i^{2} & \cdots & a_{iM}^{1}m_i^{\Phi} \\
a_{i1}^{1}m_i^{1} & a_{i2}^{1}m_i^{1} & \cdots & a_{iM}^{1}m_i^{\Phi} & & & & \\
a_{i1}^{2}m_i^{2} & a_{i2}^{2}m_i^{2} & \cdots & a_{iM}^{2}m_i^{2} & & \emptyset & & \\
\vdots & \vdots & \ddots & \vdots & & & & \\
a_{i1}^{\Phi}m_i^{\Phi} & a_{i2}^{\Phi}m_i^{\Phi} & \cdots & a_{iM}^{\Phi}m_i^{\Phi} & & & &
\end{bmatrix}$$

となる. ここで $0 < e \leq M$, $0 < \phi \leq \Phi$ とし, 添字 i, ϕ に関して和の規約を用いている. a_{ie}^{ϕ} は化学種 i に含まれる元素 e の個数を示すものなので, かなりの割合でその値は 0 となり, また行列中に $\phi \times \Phi$ の大きさの零行列が含まれていることから, この行列の正則性は非常に悪いことがわかる. 実際, 化学平衡計算においてしばしば行列の非正則のために計算がストップする.

非正則を回避するためには, 系に存在し得る化学種を予め判断することが肝要である. 例えば, 系に水素, 水蒸気, 水, 氷が含まれているならば, 標準化学ポテンシャルの値から水と氷のどちらが存在しうるか予め判断する. 言い替えれば, 系に含まれる化学種のうち, 当該温度圧力においてその存在量がゼロとなるような化学種を予め判断し, それらの化学種を系から除外するということである. その意味で, 当該温度圧力において最適化問題の初期組成をどのように決めるかが重要である.

これまでの最適化手法を用いてギブス自由エネルギーを最小化させる問題において, 初期組成の選択は重要なテーマであった. いい加減な初期組成から出発すると局所的なポテンシャルの谷に収束してしまい, 平衡組成が求まらないことが知られている. これを回避するために, Michelsen (1982a,b) はギブス自由エネルギーの接平面関数 (TPD 関数) を用いて, 安定に存在する相を予め見出す方法を開発した. oboro では TPD 関数を直接利用していないが, Michelsen (1982a,b) のアイデアを利用して最適化問題の初期組成を作ることにした. そのように作成した初期値を利用して作成した行列は, 実用面において非正則となることはほとんどなかった.

本章では, まず必ず行列が非正則になる例を示し, 次に oboro で実際に用いている初期値の作り方について述べたいと思う.

3.1　必ず行列が非正則になる例

RAND 法の欠点の 1 つは単純な 1 成分 2 相系が扱えないことである. 1 成分 2 相系の場合にはギブス自由エネルギーは組成に関する 1 次関数でしかないので, G を組成に関する 2 次式に近似するという RAND 法の仮定に反する. 多成分多相系においても, ある 2 つの相に含まれる化学種が全く同じ場合には RAND 法で扱うことができない.

これを回避するため, 初期組成を作る段階でどちらの相が存在できるか予め判断する必要がある. 実際には各相での化学種の化学ポテンシャルを比較し, 化学ポテンシャルの大きい相を削除すれば良い.

3.1.1　1 成分 2 相系の場合

具体例としてまず 1 成分 2 相系の場合を考える. 例として $H_2O(l)$, $H_2O(s)$ からなる 1 成分 2 相系を考える. 温度・圧力を与えると, 熱力学関数 G は以下のように書ける.

$$\begin{aligned} G &= \sum_{\phi} \mu^{\phi} n^{\phi} \\ &= \mu^{l} n^{l} + \mu^{s} n^{s} \end{aligned} \tag{3.1}$$

ここで添字 ϕ は相を表し, l は液相, s は固相である. μ は化学ポテンシャル, n はモル数である. さらに物質の保存則は以下のように書ける.

$$n^{l} + n^{s} = n \tag{3.2}$$

物質は保存されるので n は定数である. (3.1) 式に (3.2) 式を代入し, さらに化学ポテンシャルを標準化学ポテンシャル μ° を用いて書き直すと,

$$\begin{aligned} G &= \mu^{\circ l}(T) n^{l} + \mu^{\circ s}(T)(n - n^{l}) \\ &= \{\mu^{\circ l}(T) - \mu^{\circ s}(T)\} n^{l} + \mu^{\circ s}(T) n \end{aligned} \tag{3.3}$$

(3.3) 式より, 1 成分 2 相系の G は物質量に関する 1 次関数であることがわかる. (3.3) 式の最小値を与える n^{l} は以下のように決まる:

$\mu^{\circ l}(T) < \mu^{\circ s}(T)$ の場合
$$n^{l} = n$$
$\mu^{\circ l}(T) > \mu^{\circ s}(T)$ の場合
$$n^{l} = 0$$
$\mu^{\circ l}(T) = \mu^{\circ s}(T)$ の場合 (相平衡の場合)
$$0 \leq n^{l} \leq n$$

従って標準化学ポテンシャルの値から, どの相に存在するか判定することができる. 化学ポテンシャルが全く同じ場合 (相平衡の場合) にはモル数を定めることは本来できないが, oboro で扱うように混合大気が必ず存在するような場合にはモル数を決めることが可能である. これについては oboro の紹介文書で述べる.

3.1.2　多成分多相系の場合

多成分多相系においても, ある 2 つの相に含まれる化学種が全く同じ場合には 1 成分 2 相系と同様の状況が生じる. 具体例として, $H_2O(l)$, $H_2O(s)$ がそれぞれ単独で 1 つの相を形成する場合を考える. (1.2) 式を $H_2O(l)$, $H_2O(s)$ に関する式に変形すると,

$$\begin{aligned}\sum_e a^l_{H_2O,e} m^l_{H_2O} \chi_e &= m^l_{H_2O} \mu^l_{H_2O} \\ \sum_e a^s_{H_2O,e} m^s_{H_2O} \chi_e &= m^s_{H_2O} \mu^s_{H_2O}\end{aligned}$$

となり, これらの両辺を物質量で通分すると,

$$\begin{aligned}\sum_e a_{H_2O,e} \chi_e &= \mu^l_{H_2O} \\ \sum_e a_{H_2O,e} \chi_e &= \mu^s_{H_2O}\end{aligned} \tag{3.4}$$

となる. 物質が同じなので相が異なっても a_{ie} の値は変化しないので, $a^l_{H_2O,e} = a^s_{H_2O,e}$ の関係を用いた. (3.4) 式を見ると, 左辺の係数は同じであるが, 右辺の値は異なることがわかる. これでは χ_e を求める行列式が非正則となり, 解が求まらない.

3.2　oboro での初期値作成法

本節では最適化問題の初期値の作り方を議論する. Michelsen (1982a,b) でも指摘されているように, 化学平衡を扱う最適化問題の初期組成はなるべく平衡組成に近いものである必要がある. そこで凝縮物の初期存在量として当該温度圧力において系に含まれる気相と平衡できる存在量を与えることとした. 具体的には次のようなフローチャートにしたがって初期組成を作成する.

(1) 系に含まれる化学種からある凝縮相を 1 つ選択し, 気相とその凝縮相の 2 相からなる系を作る

(2) (1) で作成した系の凝縮相の初期期存在量を前の圧力ステップでの平衡組成とする. もしも前の圧力ステップにおいてその凝縮相が存在しない場合は, その凝縮相を形成する元素量の適当な割合を割り当てることとする. 気相の存在量は凝縮物を除いた元素量から辻褄のあうように割り当てることとする.

(2) 凝縮相のモル数 ¿ 元素量...

(3) (1) の 2 相系の平衡状態を計算する.

(4) (1) – (3) の操作を系に含まれる全ての凝縮相に対して行う.

(5) (4) から得られたそれぞれの凝縮相の初期組成とする. 気相の初期組成として, 元素量から凝縮相の初期組成を引いたものを割り当てる.

oboro は圧力に対する平衡組成を順繰りに求めていくプログラムなので, ある圧力で得られた平衡組成を次の圧力ステップで利用するようにしている.

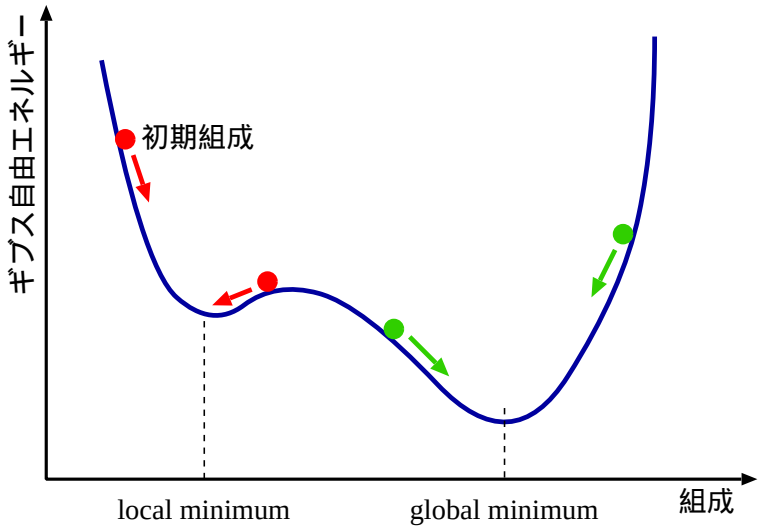

図 3.1: 適当な初期組成から計算を開始しないと, global minimum ではなく local minimum に収束することがある.

当該温度圧力において存在しうる化学種を推定することで, 行列の大きさを小さくすることとなり, 行列が非正則になることを抑止することとなる.

3.2.1　初期値のために local minimum に落ちた例

最適化手法を用いた化学平衡計算を行う上で問題となるのが, 初期値の与え方である. 十分平衡状態に近い初期値から計算を開始しないと, 局所的なポテンシャルの谷 (local minimum) に収束し, ポテンシャルの最小値 (global minimum) に達することができない. 例えば 図 3.2 に示すように, 本来はアンモニア水溶液が生成されるような温度圧力条件にも関わらず, 氷が生成されるという計算結果が得られてしまう (圧力が 10^{-1} Pa 以下の領域に着目).

ここで, 図 3.2 の結果が得られた原因を分析したいと思う. この計算において, 系には水とアンモニアの気相, 液相, 固相 (液相は混じりあって溶液となる) が存在する. 水素, ヘリウム, 硫化水素, メタンの気相も含まれる. local minimum に落ちたの原因である初期組成は以下のように作られた.

- 系に含まれる物質の存在量を, 1 ステップ前の圧力での気体成分の存在量とみなす.
- 物質量の割り当てを行う. 前のステップでの気相の存在量のあるパーセンテージを液相, 固相に割り当てる. この計算では 1/10 を割り当てている. 残りを気相の存在量とする.

なお, この計算は擬断熱過程を仮定し, 圧力を変化させながらエントロピーの保存する温度, 組成を求めている.

上記のような初期組成を用いていても, 始めのうちは local minimum に落ちていない. しかし, 水の存在量が圧倒的に少なくなったあたりから local minimum に落ちることとなる. local minimum

に落ちた時の状況を鑑みると, 初期値は大量のアンモニアに水がほんの少し混ざった状態である. 概算すると, 水は 1.0×10^{-10} mol, 液相のアンモニアは 1.0×10^{-5} mol で, ほぼ液相のアンモニアとみなすことができる. local minimum に落ちた温度圧力領域では固相のアンモニアの方が液相のアンモニアよりもポテンシャルが小さいために, まずアンモニアの固相が生成される向き, すなわち水溶液が生成されない向きに計算が進んでしまったものと考えられる.

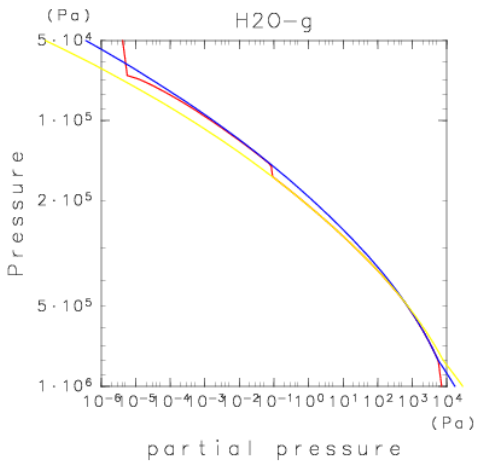

図 3.2: local minimum に落ちた場合の水の蒸気圧. 赤線は計算結果から求めた水蒸気の蒸気圧. 青線は氷の飽和蒸気圧. 黄色線は水の飽和蒸気圧. 系には水とアンモニアの気相, 液相, 固相が含まれ, 液相は混ざることでアンモニア水溶液が生成されるとみなしている. 飽和蒸気圧線の関係からわかるように, 水溶液として存在する方が蒸気圧が小さい, すなわちポテンシャルが小さい. しかしそれにも関わらず, 氷として存在するという計算結果になっている.

第4章　収束判定条件

最適化問題では反復的に変数を極小値へ収束させるため, 計算の収束条件を設定する必要がある. 例えば RAND 法を利用した研究である Wood and Hashimoto (), 岡嶋他 では 収束条件として, ギブス自由エネルギーの相対誤差がマシンイプシロン程度, を与えている. しかしギブス自由エネルギーの絶対値には意味が無いので, 収束条件をギブスエネルギーで与えるのは疑問である.

oboro では以下で論じるようなやり方で収束判定条件を決めている.

4.1　数値計算における誤差

数値誤差を生じることのない計算を理論計算と呼ぶことにしよう. 理論計算とは, いわば無限桁計算である. 数値計算においては浮動小数点 10 進 6 桁 (単精度), もしくは 10 進 15 桁 (倍精度) 程度の有効桁数値を用いて計算するので, 誤差は避けがたい. 誤差が小さいうちは実用上困難が生じることは無いが, 大きくなると数値計算の結果が信頼できないものとなる.

ある数の真値を a, 近似解を x とするとき,

$$e = x - a \tag{4.1}$$

を誤差 (error) という. 誤差の絶対値

$$|e| = |x - a| \tag{4.2}$$

を絶対誤差 (absolute error) という.

誤差 e が真の値 a と何桁まであっているかを示すために, 誤差と真の値との比

$$e_R = \frac{e}{a} = \frac{x - a}{a} \tag{4.3}$$

を相対誤差 (relative error) という. e_R が 10^{-5} であるならば, x は 10 進 5 桁の精度を持つことを意味する. ただし, 真の値が 0 あるいは 0 に近い時には誤差の程度を相対誤差で言い表すことができず, 絶対誤差で言い表さねばならない.

4.1.1　許容誤差

絶対誤差がある小さな値 ε_A よりも小さいとき, 近似値 x を真の値 a の代わりに用いてもよいと判断できる. この ε_A を許容絶対誤差 (tollerable absolute error) と言う. また相対誤差の絶対値が

ある小さな値 ε_R よりも小さいとき, 近似値 x を真の値 a の代わりに用いてもよいと判断できる. この ε_R を許容相対誤差 (tollerable relative error) と言う. これらの許容誤差は通常はじめからわかっている値である. 以上をまとめると以下のようになる.

$$|x-a| < \varepsilon_A, \qquad \text{許容絶対誤差} \tag{4.4}$$

$$|x-a| < \varepsilon_R|a|. \qquad \text{許容相対誤差} \tag{4.5}$$

しかし, $|a|$ が 0 もしくは 0 に近い時に遠いときにも利用できる誤差の基準としては,

$$|x-a| < \varepsilon_A + \varepsilon_R|a| \tag{4.6}$$

が実用的である. 一般に a はわかっていないから, $|a|$ の代わりに $|x|$ を使えば,

$$|x-a| < \varepsilon_A + \varepsilon_R|x| \tag{4.7}$$

となり, 右辺が計算できる.

許容誤差は, 小さければ小さいほど高い精度を要求する条件になっている. 最も高い精度で計算する場合,

許容絶対誤差
: 計算機が記憶できる最小の絶対値. 7 ビット指数部の計算機では $10^{-65} = 5.31890^{-79}$ 程度である.

許容相対誤差
: 計算機の 16 進桁数の逆数 (マシン・イプシロン) で, 仮数部が 16 進 6 桁 (単精度) ならば, $16^{-(6-1)} = 9.537\times10^{-7}$, 仮数部が 16 進 14 桁 (倍精度) ならば, $16^{-(14-1)} = 2.220\times10^{-16}$ である.

である. これらの許容誤差よりも小さな許容誤差を選ぶことには意味がない.

4.1.2　ニュートン法の収束判定

ニュートン法は適当な初期値 x^0 から出発し, 反復的に近似解 x^k を求めるものである. ニュートン法を利用する際には, 適当な収束条件を設置し, 近似解が真の値に近くなった場合には反復計算を止めるという操作が必要となる.

真の値が 0 に近くても遠くても利用できる最も汎用的は収束判定条件は,

$$|x^{k+1} - x^k| < \varepsilon_A + \varepsilon_R(|x^k| + |x^{k+1}|) \tag{4.8}$$

である.

4.2　OBORO の収束判定条件

oboro モデルでは上昇する空気塊の擬断熱を仮定しているため, 上昇するにつれて空気塊に含まれる凝結性成分の存在量が 0 に近くなる. 言い替えると真の値が 0 に近くなる温度・圧力・元素量

でも計算する必要があるため, 0 に近い場合でも適用できる汎用的な収束判定条件を設定する必要がある.

$$|x^{k+1} - x^k| < \varepsilon_A + \varepsilon_R(|x^k| + |x^{k+1}|) \tag{4.9}$$

この収束判定条件を利用するためには, $\varepsilon_A, \varepsilon_R$ の 2 つを設定する必要がある.

具体例を考える. 数値解が十分に 0 より大きい場合には, 相対誤差

$$\frac{n^{k+1} - n^k}{n^k} < \varepsilon_R \tag{4.10}$$

を収束条件とするのは問題ない. しかし問題となるのは十分に 0 に近いような数値解の場合で, その場合には例えば

$$\begin{aligned} \frac{n^{k+1} - n^k}{n^k} &= \frac{1.11111111111111 \times 10^{-12} - 1.11111111111110 \times 10^{-12}}{1.0 \times 10^{-12}} \\ &= \frac{1.0 \times 10^{-27}}{1.0 \times 10^{-12}} < \varepsilon_R \end{aligned} \tag{4.11}$$

というように, 誤差が限りなく 0 に近くなるまで計算せねばならなくなる. ところが, 上述の例のように 10^{27} 桁まで計算することには意味がない. なぜならば重要なのは系のエントロピーであり, 系のエントロピーに影響を与えないような誤差は計算する必要がない. したがって, 許容絶対誤差を設定し, 系全体の熱力学状態に影響を与えないような誤差を無視するように設定する.

4.2.1 許容相対誤差の設定

許容相対誤差は恣意的に決める必要がある. 現在の計算は倍精度なので, 許容相対誤差としてはマシン・イプシロン程度 (10^{13}) の値を与えることにする.

4.2.2 許容絶対誤差の設定

oboro モデルで計算するのはモル数であり, 計算する空気塊において重要な物理量はエントロピーである. エントロピーの値に寄与しないほど化学種のモル数の誤差が小さいならば, その化学種のモル数を精度よく計算する必要はない. そこで許容絶対誤差として, 系のエントロピーに影響を与える程度の量と設定した.

許容絶対誤差は任意に与えることができず, モデルの内部で計算せねばならない.

$$\begin{aligned} &\frac{s_i \Delta n_i}{\sum_i s_i n_i} < \varepsilon_R \\ &\frac{s_i \Delta n_i}{\bar{s} \sum_i n_i} < \varepsilon_R \\ &\frac{\Delta n_i}{\sum_i n_i} < \varepsilon_R \times 0.1 \\ &\varepsilon_A = \varepsilon_R \times \sum_i n_i \times 0.1 \end{aligned} \tag{4.12}$$

ただし, 添字 i は化学種を意味し, $\bar{s}$ は比エントロピーの平均である. 化学種間のエントロピーの値はおよそオーダー 3 程度にしか違わないので, ここでは $s_i \approx \bar{s}$ とし, 念のために $1/10$ 倍してある.

4.2.3 許容絶対モル数の設定

oboro モデルで計算するのはモル数であり, 計算する空気塊において重要な物理量はエントロピーである. エントロピーの値に寄与しないほど化学種のモル数が小さいならば, その化学種のモル数を計算する必要はない. 微少量の化学種を系から除外して計算を続けた方が効率が良い.

そこで許容絶対モル数を設定した. これはある化学種のエントロピーの寄与が全エントロピーの許容相対誤差程度か否かによって判断する.

$$\frac{s_i n_i}{\sum_i s_i n_i} < \varepsilon_R,$$
$$N_i \equiv \frac{\varepsilon_R \times \sum_i s_i n_i}{s_i}. \tag{4.13}$$

ここで N_i は化学種 i に関する許容絶対モル数である. この N_i は反復計算の中で繰り返し計算する.

第5章　参考文献

川上一郎 著, 数値計算の基礎, 日本大学原子力研究所 (日本大学理工学部) 計算物理教室, 1997.