

### Appendix 3.

#### An outline of the Basic book.

直交 (oxide) の化学式と Excel 2010 ソルバーを用いて、基本的な熱力学計算を行う基本ブック (Basic book) の概要を述べる. このブックは, KFMASH 系の  $P$ - $T$  シュードセクションの作成を行う計算のみを対象としている. この基本ブックのフローチャート, VBA コードおよび, Main と名付けたワークシートの主要部分を Fig. A3-1~A3-3 に示す. VBA は Visual Basic for Applications の略でプログラミング言語の一つである. Excel 2010 ソルバーに関連した VBA の詳細は Frontline Systems Inc. のウェブサイト ([URL5]) にある Excel Solver Help を参照されたい. なお, 熱力学計算ブック (本文 7 章) を希望者に提供するとき (本文 10 章を参照), 基本ブックも一緒に提供される.

Microsoft, Excel および Visual Basic は米国 Microsoft Corporation の米国およびその他の国における登録商標である.

#### 1. ワークシートの設定

任意の圧力・温度における, 純粋な相成分  $i$  の見掛けのモル生成ギブス自由エネルギー ( $\Delta\bar{G}_{f,i}^{\circ}(P,T)$ ) の計算式 (本文の (3.5) 式) が, data と名付けたワークシートに入力してある. このワークシートに熱力学特性データを入力することで  $\Delta\bar{G}_{f,i}^{\circ}(P,T)$  が計算される. 一方, Main ワークシートには, 本文の 5.1 で定式化した目的関数 (本文の (3.3) 式) やマスバランスの式 (本文の (3.14) 式) などの制約条件をはじめ, 化学ポテンシャルを求める計算式 (本文の (3.8) 式~ (3.13) 式) などが入力してある. なお, 各相成分の構成割合・活量の計算式は, [URL1] から得た  $a$ - $x$  ファイル「tc-KFMASHp.txt」に基づいている. また, 熱力学特性については THERMOCALC 3.33 から出力したデータを用いている (本文 3.2.1 を参照).

#### 2. ソルバーの設定

SolverReset 関数により目的関数, 決定変数および制約条件に関する選択が消去または初期化される (Fig. A3-2 の #1). 目的関数, 決定変数および解法の設定には SolverOK 関数を用いる (Fig. A3-2 の #2). また, 制約条件は SolverAdd 関数を用いて設定する (Fig. A3-2 の #3). 上述の SolverReset 関数により, その他の諸設定も初期化されるはずであるが ([URL5] の Excel Solver Help, 以下 [URL5] と略す), 実際にはそうならない. そのため, SolverOptions 関数を用いて各パラメーターを初期設定値に戻す (Fig. A3-2 の #4). ただし, Iterations (反復回数), Precision (精度) および Convergence (収束) には経験的

な値としてそれぞれ 150,  $10^{-10}$ ,  $10^{-8}$  を与える. また, AssumeNonNeg は  $Q_k$  が負になる場合があるため False とする. Precision は, 「ソルバーのパラメーター」ダイアログボックスにある「オプション」ダイアログボックスの「制約条件の精度」に対応している. 制約条件は, 「計算式のセル位置」, 「等号 (または等号付き不等号)」, および「計算式が取るべき値」に分けて記述される. 計算式における値と, 計算式が取るべき値との関係において, Precision の値を超える齟齬がないときに制約条件が満たされていると判断される ([URL5] に基づく). 決定変数の制約条件を設定する場合は, 計算式のセル位置の代わりに決定変数のセル位置を指定する. Precision はその値が小さいほど (例えば,  $10^{-10}$ ) 精度が上がるが, 一般的には結果を得るのにより多くの時間を要する ([URL5] に基づく). また, Convergence は「オプション」ダイアログボックスの「収束」に対応している. 数値計算 (反復計算) において, 目的関数の値の相対的な変化が Convergence の値未満となる事象が 5 回続くと, ソルバーの実行が停止する ([URL5] に基づく). 通常, Convergence の値が小さいほどより多くの計算時間を要するが, 最適解に近いところで停止する ([URL5]).

### 3. H<sub>2</sub>O-流体のフュガシティー

H<sub>2</sub>O-流体のフュガシティーの計算は FH2O と名付けたワークシートで行う (Fig. A3-2 の #5). この計算に必要な MRK 方程式は Excel のソルバー機能を用いて解く. つまり, MRK 方程式を  $f(V_{\text{MRK}}) = 0$  と表すとき, この式の左辺を目的関数とし, その目的関数と取るべき値 (指定値) を 0 に設定する. 詳細は, 基本ブック (または熱力学計算ブック) の FH2O ワークシートの計算式および関係する VBA コードを参照されたい.

### 4. ソルバーの実行方法

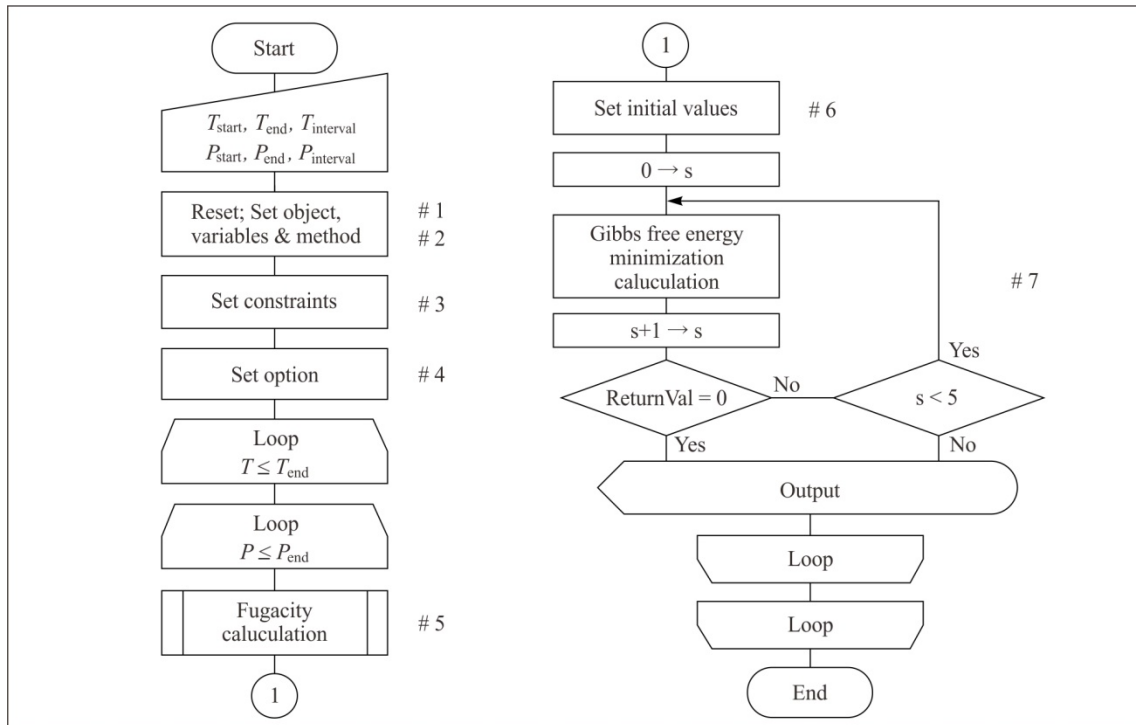
ソルバーの実行前に決定変数の初期値が入力される (Fig. A3-2 の #6; Fig. A3-3 のセル I5~I23 の初期値がセル H5~H23 に入力される). ここでの初期値は本稿で経験的に得られた値である.

ソルバーの実行には SolverSolve 関数を用いる (Fig. A3-2 の #7). SolverSolve 関数は計算結果に関する評価を「戻り値」として返す. 戻り値には 0 から 20 の整数値と「#N/A エラー値」がある. 各戻り値に対する説明は, [URL5] に記載されている. 全ての制約条件と最適化条件が満たされているならば戻り値は 0 である. 一方, 目的関数の値の相対的な変化が Convergence の値未満となる事象が 5 回続いてソルバーの実行が停止した場合 (このとき, 全ての制約条件は満たされている), 戻り値は 1 となる. 一方, その他の

戻り値は、設定にしたがって処理が中止されたり、何らかの問題が生じて計算を途中で止めてしまったりする場合などに対応している。基本ブックでは、戻り値が 0 となる場合のみを採用する。ソルバーを 1 回実行したとき、戻り値が 0 でない場合がある。そこで、ソルバーで得られた結果を次の実行時の初期値にして、戻り値が 0 になるまで同じ圧力・温度条件でソルバーの実行を最大 5 回まで繰り返す仕組みにした (Fig. A3-2 の #7)。ただし、ソルバーを再度実行して戻り値が 0 となっても、計算結果が改善されていない (各決定変数の値が変化していない) ことがある。基本ブックでは、この場合もその計算結果を最適解として扱っている。

## 5. 計算・出力方法

基本ブックでは、温度を一定にして一定間隔 (0.5 kbar) で圧力を上げながら計算を行う。設定した圧力の上限まで計算したら、10°C ずつ温度を変えて同様の計算を繰り返す仕組みにした (Fig. A3-1; Fig. A3-2)。それぞれの圧力・温度で得られた鉱物組合せは、「固有番号 (ID number)」に変換されて、Output と名付けたワークシート上でセルを並べて作った各グリッドに出力される (例えば、本文の Fig. 3)。ただし、解が見つけられなかった場合は 0 が出力される。なお、本稿では次のように定義した数を固有番号と呼ぶことにしている: 相の有・無をそれぞれ 1 と 0 で表して 2 進数化した後 (Fig. A3-3 のセル K15 ~ K23), 10 進数に変換した数 (Fig. A3-3 のセル L24)。



**Fig. A3-1.** Flowchart showing an algorithm for the Basic book. “RetVal” is an integer variable, in which a return value from the SolverSolve function is stored. See Fig. A3-2 for the “#” with numbers.

```

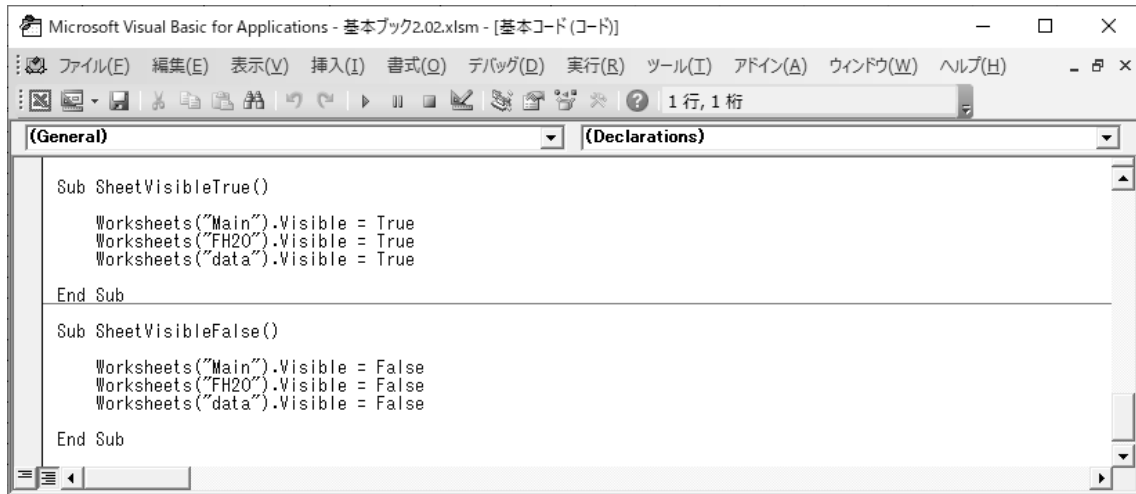
Microsoft Visual Basic for Applications - 基本ブック2.02.xlsm - [基本コード(コード)]
ファイル(E) 編集(E) 表示(V) 挿入(I) 書式(O) デバッグ(D) 実行(R) ツール(I) アドイン(A) ウィンドウ(W) ヘルプ(H)
1行, 1桁

(General) (Declarations)

Sub minGBC_basic() 'KFMASH系の計算用コード
    Dim P%, T%, i%, s%, ReturnVal%
    Application.Calculation = xlCalculationAutomatic
    Worksheets("Output").Select: Range("F109:Z137").Select: Selection.ClearContents: Range("A121").Select
    Call SheetVisibleFalse
    Worksheets("Main").Activate
    '#1 SolverReset
    '#2 SolverOk SetCell:="$H$2", MaxMinVal:=2, ByChange:="$H$5:$H$23", EngineDesc:="GRG Nonlinear"
    '#3
    For i = 1 To 5
        SolverAdd CellRef:=Cells(26 + i, 8).Address, Relation:=2, FormulaText:=0
    Next i
    For i = 1 To 9
        SolverAdd CellRef:=Cells(14 + i, 8).Address, Relation:=3, FormulaText:=0
    Next i
    For i = 1 To 10
        SolverAdd CellRef:=Cells(4 + i, 8).Address, Relation:=3, FormulaText:=Cells(4 + i, 10).Value
        SolverAdd CellRef:=Cells(4 + i, 8).Address, Relation:=1, FormulaText:=Cells(4 + i, 11).Value
    Next i
    '#4 SolverOptions MaxTime:=0, Iterations:=150, Precision:=10 ^ -10, Convergence:=10 ^ -8, _
        StepThru:=False, Scaling:=True, AssumeNonNeg:=False, Derivatives:=1
    SolverOptions PopulationSize:=100, RandomSeed:=0, MutationRate:=0.075, Multistart:=False, _
        RequireBounds:=True, MaxSubproblems:=0, MaxIntegerSols:=0, IntTolerance:=1, _
        SolveWithout:=False, MaxTimeNoImp:=30
    For T = 1 To 21
        Range("E3").Value = 500 + 10 * (T - 1)
        For P = 1 To 29
            Range("E2").Value = 2 + 0.5 * (P - 1)
            '#5
            Worksheets("FH20").Activate
            Call CORK
            Worksheets("Main").Activate
            '#6
            For i = 1 To 19
                Cells(4 + i, 8).Value = Cells(4 + i, 9).Value
            Next i
            '#7
            s = 0
            Do
                ReturnVal = SolverSolve(UserFinish:=True, ShowRef:=" ")
                SolverFinish KeepFinal:=1
                s = s + 1
            Loop Until s = 5 Or ReturnVal = 0
            Worksheets("Output").Activate
            If ReturnVal > 0 Then
                Cells(138 - P, 5 + T).Value = 0
            Else
                Cells(138 - P, 5 + T).Value = Worksheets("Main").Range("L24").Value
            End If
            Worksheets("Main").Activate
        Next P
    Next T
    SolverReset
    Call SheetVisibleTrue
    Worksheets("Output").Activate
End Sub

```

Fig. A3-2. A VBA code for the Basic book. See Fig. A3-3 for the cell positions in the code.



The image shows a screenshot of the Microsoft Visual Basic for Applications editor. The window title is "Microsoft Visual Basic for Applications - 基本ブック2.02.xlsm - [基本コード(コード)]". The menu bar includes "ファイル(F)", "編集(E)", "表示(V)", "挿入(I)", "書式(O)", "デバッグ(D)", "実行(R)", "ツール(T)", "アドイン(A)", "ウインドウ(W)", and "ヘルプ(H)". The toolbar shows various icons for file operations and execution. The status bar indicates "1行, 1桁". The main area is divided into two tabs: "(General)" and "(Declarations)". The "(Declarations)" tab is active, showing the following VBA code:

```
Sub SheetVisibleTrue()  
    Worksheets("Main").Visible = True  
    Worksheets("FH20").Visible = True  
    Worksheets("data").Visible = True  
End Sub  
  
Sub SheetVisibleFalse()  
    Worksheets("Main").Visible = False  
    Worksheets("FH20").Visible = False  
    Worksheets("data").Visible = False  
End Sub
```

**Fig. A3-2.** (continued).

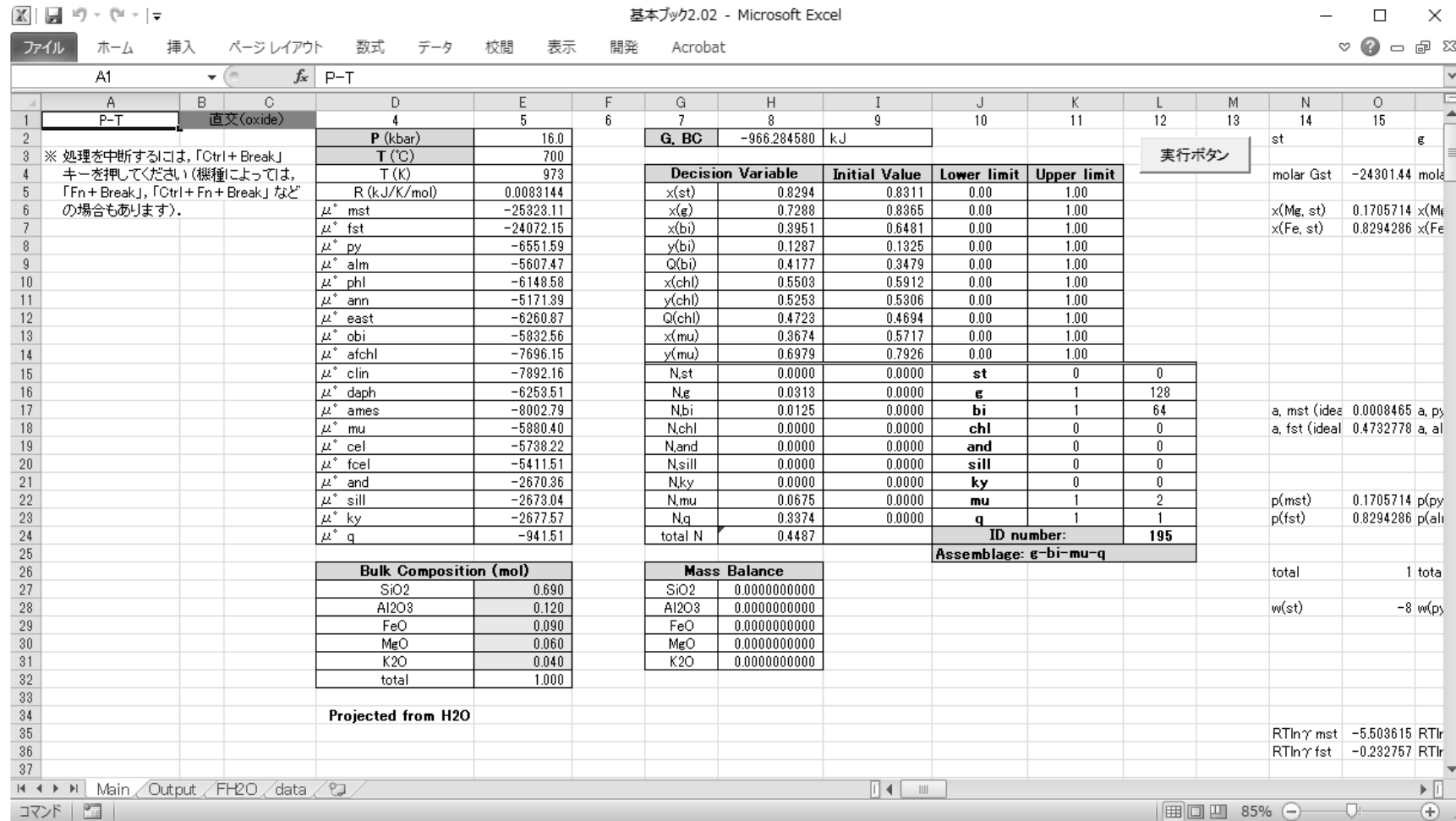


Fig. A3-3. Part of the “Main” worksheet in the Basic book.