

2 方程式の求根

2.1 はじめに

4次までの代数方程式はいわゆる解の公式が知られており、これを直接解いて解を求めることが出来るが、5次以上の代数方程式や、三角関数や指数・対数関数を含む方程式では一般に直接的解法がない。しかし色々な場面で解が必要になることはあるので、近似値でよいから解を知りたいことは多い。ここでは方程式の数値解を求める計算法として ^{ニュートン}Newton法および二分法を学ぶ。

2.2 Newton法

方程式 $f(x) = 0$ の解を求める方法の一つに Newton 法がある。この方法は $f(x)$ が単調連続で変曲点がなく、かつ $f(x)$ の導関数が求められる時に利用できる方法である。

方程式の解はグラフを用いて考えると、曲線 $y = f(x)$ と x -軸の交点として表わされる (図1)。適当な初期値 (図中の x_0) における曲線 $y = f(x)$ への接線の式は $y = f'(x_0)(x - x_0) + f(x_0)$ で与えられる ($f'(x)$ は $f(x)$ の導関数)。この接線と x -軸の交点を x_1 とすると、 $x_1 = x_0 - f(x_0)/f'(x_0)$ である。図を見ればわかるように、 x_1 は初めの値 x_0 より解に近いところにある。 x_1 を改めて初期値として用いて同様の手続きで x_2 を求め、更に x_2 から x_3 、 x_3 から x_4 と同じ手続きを繰り返せば、その内に解に十分近い値が得られるであろう。まとめると、解の適当な初期値 $x = x_0$ から始めて次の反復公式

$$x_{n+1} = x_n - \frac{f(x_n)}{f'(x_n)} \quad (1)$$

を繰り返すことで方程式の数値解を求めることができる。

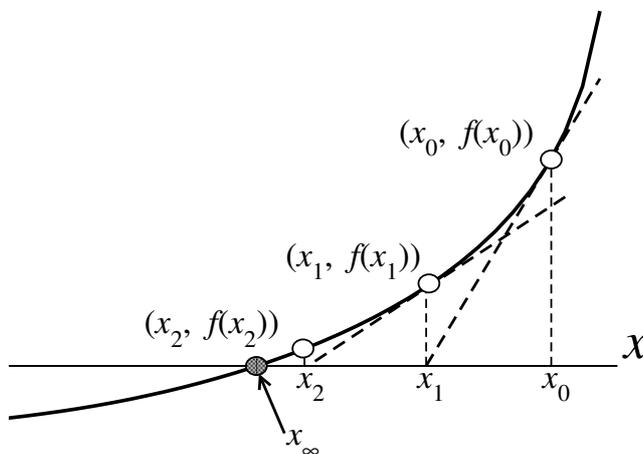


図 1: Newton 法による方程式の数値解の求め方の概念図。

厳密に言うと、以上の手続きを有限回繰り返しても一般には真の解には辿り着かない。しかしコンピュータの中の計算は所詮は有限精度の演算なので、解に十分近い値が得られたところで計算を打ち切れば十分である。すなわち、 ϵ を 10^{-8} と書いた十分に小さい正の実数として、 $|x_{n+1} - x_n| < \epsilon$ という条件 (収束判定条件) が満たされたなら、その時の x_n を解と考えるのである。

練習問題 1: $f(x) = x^2 - 2 = 0$ の解を Newton 法で求める。解は $\pm\sqrt{2}$ になるので、このいずれかと一致することを確認すること。収束判定条件は $\epsilon = 10^{-6}$ とする。

ヒント

解くべき問題は $f(x) = x^2 - 2 = 0$ なので、上に述べられた手続きに従うなら、プログラムの流れは次のようになるであろう。

1. 初期値を設定する。例えば、 $x_0 = 2$ 。
2. $x = x_0$ における接線と x -軸の交点を求める。式 (1) によれば $x = x_0 - (x_0^2 - 2)/(2x_0)$ 。
3. x_0 と x の差が $\epsilon = 10^{-6}$ 以下なら x を出力して終了。そうでなければ x_0 を x に置換えて 2 へ戻る。

$f(x) = x^2 + 1 = 0$ のように、(実数の) 解のないような問題でプログラムが 2 と 3 のステップを無限に繰返すのを避けるために、実際のプログラムでは DO-ループを用いて解を探すと良い。プログラムの主要部分を (一部伏せ字で) 示すと、

```
do i = 1, 50
  x = ...
  if (abs(x - x0) < 1.0d-6) then
    exit
  else
    x0 = x
  end if
end do

c
if (abs(x - x0) < 1.0d-6) then
  print *, 'square root of 2 is ', x
else
  print *, 'I could not find root.'
end if
```

これなら解が見付からない場合でも 51 回以上計算を繰返すことはないので「暴走」しない。

練習問題 2: $f(x) = e^x - 3x = 0$ の解を Newton 法で求めよ。(解が二個以上ある時には、初期値 x_0 の与え方によって答えが異なる場合がある。今回提出するプログラムは、どちらかの解を求められれば良い。)

2.3 二分法

図 2 に示すように、関数 $y = f(x)$ が区間 $[a, b]$ で連続でかつ根が一つだけ存在するとき、 $f(a)$ と $f(b)$ は必ず異符号になる。逆に $y = f(x)$ が連続関数なら、 $f(a)$ と $f(b)$ が異符号の時、区間 $[a, b]$ に必ず一つは解が存在する。 a と b の丁度真ん中の値 $c = (a+b)/2$ では $f(x)$ の符号はどうなるであろうか。 $f(c)$ の値が丁度 0 になることは普通はないので (もし $f(c) = 0$ であれば $x = c$ が解であり、答えが求まったことになる)、正負いずれかの値を持つであろう。 $f(c)$ が $f(b)$ と同じ符号ならば、 $f(a)$ と $f(c)$ は逆符号を持つので、解は区間 $[a, c]$ のどこかに存在することになる (図 2)。勿論 $f(a)$ と $f(c)$ が同符号なら解は区間 $[c, b]$ にある。解が区間 $[a, c]$ にあることが分ったら、更に a と c の中間点を調べるということで解の存在区間をどんどん狭くして行けば最終的に解を見付けることができる。

$f(a)$ と $f(b)$ が異符号であれば $f(a) \cdot f(b) < 0$ が成り立つことを用いるとこの手続はコンピュータを用いて自動化することができる。則ち、何らかの方法で $f(a) \cdot f(b) < 0$ となるような区間 $[a, b]$ を見付けて、次に $f(c)$ の値を求め、 $f(a) \cdot f(c) < 0$ ならば b を c に置換え、 $f(b) \cdot f(c) < 0$ ならば a を c に置換える。この操作を繰り返して c を順次求め解を得る。Newton 法の時と同様に何らかの収束判定条件

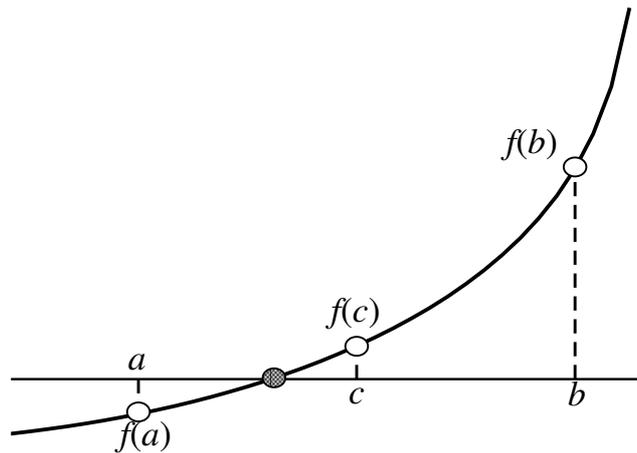


図 2: 二分法の概念図

を設定して、どこかで計算を打ち切ることになる。

練習問題 3: 練習問題 2 の方程式 $e^x - 3x = 0$ の区間 $[0, 1]$ での根を二分法で求めなさい。

ヒント

題意により最初に解を探す区間は $[a, b] = [0, 1]$ を取るが、この区間に解が確かに存在することを確認しておくが良い。区間の大きさは一回の検査で半分ずつに減っていくので、計算を 20 回繰返せば区間の幅は $2^{20} \sim 10^6$ 分の 1 になる。これは収束条件 $\epsilon = 10^{-6}$ を満たすことになる。外部関数を定義するとプログラムを書くのが楽である。再び、一部伏せ字のプログラム

```

function fun(x)
implicit none
double precision :: x, fun
fun = exp(x) - 3.0d0 * x
end

...
double precision :: a, b, c, fun
a = 0.0d0
b = 1.0d0
if (fun(a) * fun(b) > 0.0d0) then
    print *, 'Initial condition improper.'
else
c
    do i = 1, 20
        c = (a + b) / 2.0d0
        if (fun(a) * fun(c) > 0.0d0) then
            ...
        else if (fun(b) * fun(c) > 0.0d0) then
            ...
        else
            exit
        end if
    end do
c
    print *, 'answer: ', c
end if

```

2.4 応用：自由エネルギーと状態図

材料科学のトピックの中から自由エネルギーと状態図を例として考えてみよう。教わったことを忘れてしまった人のために、以下に材料科学に関する説明を少々加える。本来計算機演習の範囲にはないものなので小さな活字で組んである。平衡相の組成は自由エネルギー曲線の共通接線の接点として現われることと、正則溶体近似による自由エネルギーの表式を知っている人たちは読み飛ばしても良い。

銅とニッケルのように種類の異なる原子を混ぜて合金を作る時、自由エネルギーはどのようになるだろう。銅原子同士が引き合うエネルギーを e_{11} 、ニッケル原子同士が引き合うエネルギーを e_{22} 、銅原子とニッケル原子が引き合うエネルギーを e_{12} とすると、合金の内部エネルギーは

$$E = e_{11} \times (\text{銅-銅原子対の数}) + e_{22} \times (\text{ニッケル-ニッケル原子対の数}) \\ + e_{12} \times (\text{銅-ニッケル原子対の数})$$

と書くことができるであろう。今、銅とニッケルの原子分率をそれぞれ x_1 、 x_2 とすると、銅原子を見付け出す確率は x_1 であり、その隣りも銅である確率はやはり x_1 であろうから、隣合う原子を任意に選んで対にして取り出した時それが銅-銅対になる確率は $P(\text{Cu-Cu}) \sim x_1^2$ となるだろう。よって銅原子同士の対の数は、およそ $N_{\text{Cu-Cu}} \sim \frac{1}{2}zNx_1^2$ となる。ここで z は最近接原子の数(配位数)である。同様に $N_{\text{Cu-Ni}} \sim zNx_1x_2$ 、 $N_{\text{Ni-Ni}} \sim \frac{1}{2}zNx_2^2$ 。エネルギーを測る基準として完全な相分離の状態(純銅と純ニッケルに分れていた溶解前の状態)を取るならば、内部エネルギーは結局、

$$E = \frac{1}{2}zN((e_{11}x_1^2 + 2e_{12}x_1x_2 + e_{22}x_2^2) - (e_{11}x_1 + e_{22}x_2)) \\ = \frac{1}{2}zN(e_{11}(x_1 - 1)x_1 + 2x_1x_2e_{12} + e_{22}(x_2 - 1)x_2) \\ = \frac{1}{2}zN(-e_{11}x_2x_1 + 2x_1x_2e_{12} - e_{22}x_1x_2) \\ = \frac{1}{2}zN(-e_{11} + 2e_{12} - e_{22})x_1x_2$$

となる。ここで、銅とニッケルの濃度は足せば1になること ($x_1 + x_2 = 1$) を用いた。簡単のために x_1x_2 の前の部分を e と置いてしまうと、 $E = (zN/2)ex_1x_2$ と書くこともできる。

内部エネルギーの表式が得られたので、エントロピーも x_1 と x_2 を用いて表わすことができれば自由エネルギーも書くことができる。エントロピーは Boltzmann の関係式 $S = k_B \log W$ より、原子を並べる場合の数 W が判れば得られる。今の問題では、 Nx_1 個の銅原子と Nx_2 個のニッケル原子を N 個の格子点上に並べる場合の数が W となる。 Nx_1 個の銅原子を並べるべき格子点を N 個の中から選ぶ場合の数は、 $W = {}_N C_{Nx_1} = N! / (Nx_1)! \cdot (Nx_2)!$ なので結局エントロピーは、Stirling の公式 $n! \sim n^n e^{-n}$ を用いて

$$S = k_B \log \left(\frac{N!}{(Nx_1)! \cdot (Nx_2)!} \right) \\ = k_B (\log N! - \log(Nx_1)! - \log(Nx_2)!) \\ = k_B (N \log N - N - Nx_1 \log Nx_1 + Nx_1 - Nx_2 \log Nx_2 + Nx_2) \\ = k_B (N \log N - Nx_1 \log N - Nx_1 \log x_1 - Nx_2 \log N - Nx_2 \log x_2) \\ = -Nk_B (x_1 \log x_1 + x_2 \log x_2)$$

となる。実はこれは理想気体のように原子同士の相互作用がない場合の混合のエントロピーの表式になっており、系のエントロピーとしてこの表式を採用する近似は正則溶体近似と呼ばれる。以上まとめると、系の(1原子あたりの)自由エネルギーは

$$F/N = (E - TS)/N = ex_1x_2 + k_B T \log(x_1 \log x_1 + x_2 \log x_2) \quad (2)$$

となる。あるいは銅とニッケルの組成は足すと1になるので ($x_{\text{Cu}} + x_{\text{Ni}} = 1$)、片方の組成がわかればもう一方も知られるので、系の組成を指定する濃度としてニッケルの濃度を取るならば、 $x_1 = 1 - x_2 = 1 - x$ なので、自由エネルギーは

$$F/N = ex(1-x) + k_B T \log(x \log x + (1-x) \log(1-x))$$

とも書くことができる。

さて、このようなモデルを用いて導かれた自由エネルギーの式に色々な温度を代入して自由エネルギーを組成の関数として描いてみると、図3(A)のようになる。式(2)を見ると判るように、自由エネルギー曲線は $x = 0.5$ を中心に左右対称な形をしている。それ故、後で述べる方法で状態図を描いてみると、図3(B)に示したように、

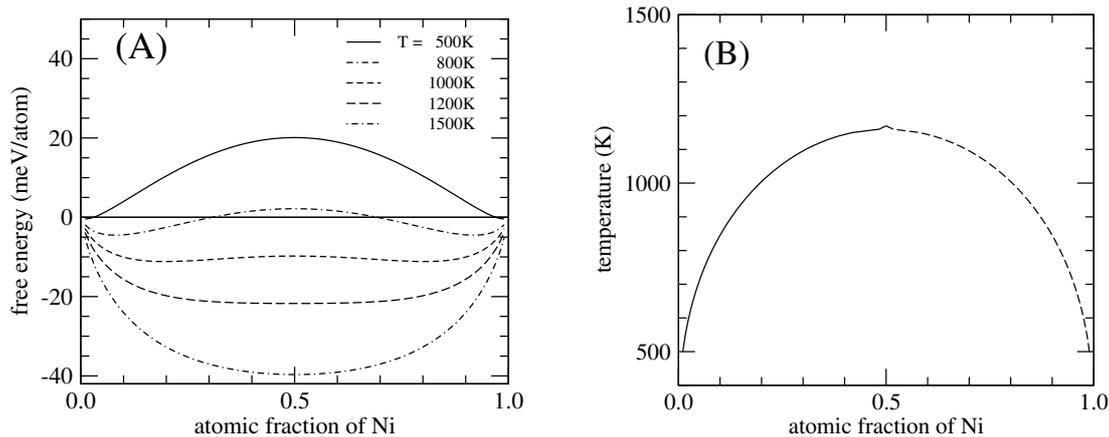


図 3: 対称的な自由エネルギーモデルのもとでの自由エネルギーの組成依存 (A) と導かれる状態図 (B)。

状態図まで対称な形になってしまう。現実の系の状態図は必ずしもこうした対称性は持っていないので、式 (2) のモデルは改良しなければならない。一番簡単な方法は内部エネルギーの式に高次の項を付け加えることである。すなわち $E = ex_1x_2 = ex(1-x)$ という二次式を $E = e(x+a)x(1-x)$ という具合に三次式に置換えてみる。

$$F/N = e(x+a)x(1-x) + k_B T \log(x \log x + (1-x) \log(1-x)) \quad (3)$$

この式は元の式中のパラメータ e を $e(x+a)$ に置換えると得られるので、相互作用エネルギーに組成依存を導入した形になっている。

図 4(A) が修正されたモデルでの自由エネルギーの組成依存である。高温では下に凸の単調な曲線になるが、中・低温域では二つの変曲点を持つような組成依存を示す。この温度域での系の振舞いをもう少し詳しく考えて見よう。図 4(B) は $T = 500\text{K}$ における自由エネルギーとその導関数である。銅の中にニッケルを固溶していくと、最初のうちは混合のエントロピーの効果が大変強く、自由エネルギーは急速に低下する。この低下はおよそ $x = 0.25$ で逆転し、 $x = 0.9$ 付近まで自由エネルギーは緩やかに上昇、更にニッケル濃度が大きくなると急な傾きを持って 0 に至る。Cu-60at.%Ni 合金を作ったら何が起きるだろう。図 4 を見ると、 $x = 0.6$ の原子分率 (図中の黒い四角で示した点) では系は約 $F = -6.2\text{meV/atom}$ の自由エネルギーを持つように思えるが、 $x = 0.35$ と $x = 0.91$ の組成 (図中の白い丸) を持つ合金がおおよそ半々で混合した状態 (図中の白い四角) の方が、同じ平均組成 $x = 0.6$ を持ちながらトータルの自由エネルギーは低くなる。系は自由エネルギーが低くなるように変化するのはだから、この温度での平衡状態は $x = 0.35$ と $x = 0.91$ の組成を持つ固溶体の二相共存状態となる。

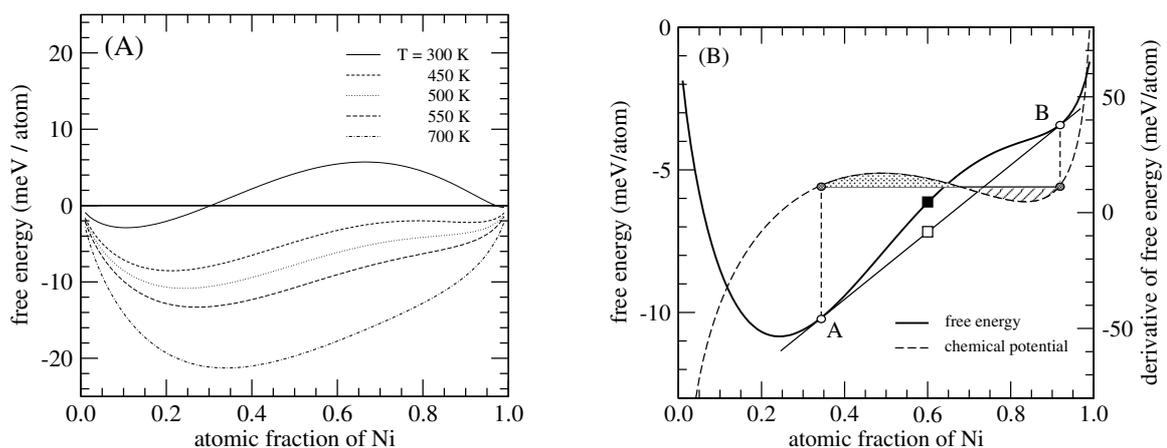


図 4: 非対称な自由エネルギーのモデルのもとでの自由エネルギーの組成依存。様々な温度での自由エネルギー曲線 (A) と $T = 500\text{K}$ における自由エネルギー及び化学ポテンシャル (B)。

様々な温度での平衡組成を探すにはどうすれば良いだろうか。少々熱力学の復習をすると、自由エネルギーの濃度による微分 $\frac{\partial F}{\partial n} = \mu$ は化学ポテンシャルと呼ばれる量であり、原子を系に付け加える際の 1 モルあたりの自由エネルギーの増加量を表わしている。化学ポテンシャルの等しくない二つの相が接触していると、化学ポテンシャルの高い相から低い相へと原子の移動が起きて全自由エネルギーを下げようとするので、二相が平衡するた

めには化学ポテンシャルは等しくなければならない。さて図4中で F の微分は接線の傾きで表わされる。ゆえに平衡する二相は傾きの等しい接線を持たなければならない。また接線の傾きが等しくても片方の接線がもう一方よりも下に来るならば、やはり下側の相が安定になってしまうので、二相が平衡するための条件は共通の接線を持つことであると言えることができる。

或はこの条件は別の形で表現することもできる。共通接線と自由エネルギー曲線の接点をA及びBとし、そこでの組成や化学ポテンシャル等の諸量を x_A 等と言うように下付き添字を付けて示すことにする。点Aと点Bの間での接線に沿っての自由エネルギーの変化と(自由エネルギー曲線に沿っての)系の自由エネルギーの変化は等しくなければならないので、

$$\begin{aligned} F_B - F_A &= \int_{x_A}^{x_B} \mu(x) dx \\ &= \mu_0 \times (x_B - x_A) \end{aligned} \quad (4)$$

が成立する。ここで μ_0 は二相が平衡している時の化学ポテンシャルである。上段の式は自由エネルギーの微分が化学ポテンシャルであることを定積分の形式で表現したものであり、下段の式は、接線の傾きが化学ポテンシャル μ_0 であるので、接線に沿って x_A から x_B まで組成が変化する時の自由エネルギーの変化を表わしている。この関係を組成-化学ポテンシャル曲線のグラフ上で考えると、「化学ポテンシャル曲線と x -軸で囲まれる面積」と「直線 $\mu = \mu_0$ と x -軸で囲まれる面積」が等しいということである。この時、化学ポテンシャル曲線を水平な線 $\mu = \mu_0$ で切ると、線より上にある部分(図4(B)で影を付けた部分)と下にある部分(同じく斜線を施した部分)の面積は等しくなる。則ち、二相が平衡する化学ポテンシャルはこの二つの部分の面積が等しくなる条件で与えられる(等面積則)。

変曲点を二つ持つような温度域の様々な温度で自由エネルギー曲線に共通接線を引き、接点の濃度をつないでゆくと、相分離型の状態図が得られる(図5)。温度が高くなり、自由エネルギー曲線が変曲点を持たない温度に達した時点で系は固溶体単相になる。

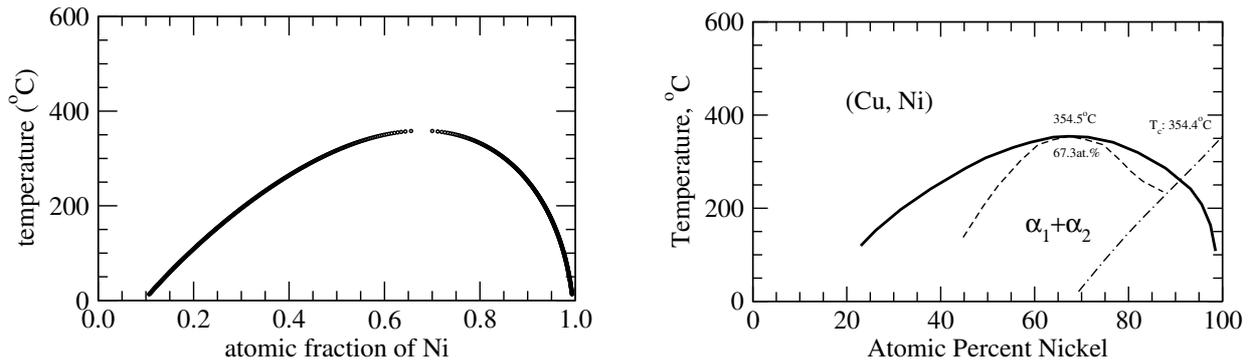


図 5: モデル計算による非対称な相分離型の状態図。

では状態図、図5を描くプログラムを作成してみよう。様々な温度で共通接線を探せばよい。図6に共通接線を探す時に出会うシチュエーションが例示してある。点Aを共通接線となる点の予想値とする。点Aにおける接線と傾きが等しい接線を持つような点Bを探す(方程式 $F'(x) - F'(x_A) = 0$ を解けばよい)。接線の傾きが点Aと等しい点は点B、点Cと二つあるが、共通接線となり得るのはB点の方である。 $x = 0.99$ 等の「十分右方の点」を初期値としてNewton法を方程式 $F'(x) - F'(x_A) = 0$ に対して用いれば、目指す x_B を見付けることができるだろう。さてこうして見付かった点Bが点Aにおける自由エネルギー曲線の接線上にあるとは限らない。図6のように点Bが点Aにおける接線よりも下に来ることもあれば、逆に上に来ることもあるだろう。点Bが接線よりも下であれば、共通接線となる点は予測値である点Aよりも左に存在するはずであり、点Bの方が上であれば求めたい点は点Aよりも右に存在する。故に二分法を用いて共通接線を引き出すことができる点を探し出すことができるだろう。解を探す区間の初期値としては、右側の変曲点と同じ傾きを持つ点(図6の左下隅の影をつけた四角)と左側の変曲点(図6の白抜きの四角)の二点を取れば良いだろう。

一方等面積則を用いる場合は化学ポテンシャルの極大、極小の点を最初の区間として、二分法で面積

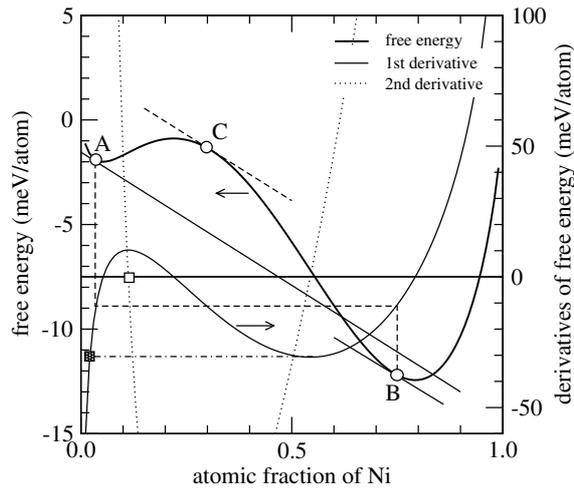


図 6: 共通接線の探し方。

が等しくなる化学ポテンシャルを見付ければ良い。

応用問題 1: 自由エネルギーが $F(x, T) = e(a-x)x(1-x) + k_B T(x \log x + (1-x) \log(1-x))$ で与えられるとき、状態図を描くプログラムを作れ。ただし $a = 1.8$ 、 $e = 0.068\text{eV}$ とする。以下に手順の一例を示す。

1. F の 3 階までの導関数を計算する関数 $\text{dfe}(n, x, T)$ を作る。ここで n は微分の次数、 x は濃度、 T は温度である。
2. 1. で作った関数を用いて、 F の n -階微分が定数 A になる点を Newton 法で探す関数 $\text{fdzdf}(n, A, x_0, T)$ を作る。 n は微分の次数、 A は問題の定数、 x_0 は解を探すための初期値、 T は温度である。
3. 共通接線を二分法で探すために初期値を定める関数 $\text{stbnd}(T, x_1, x_2)$ を作る。 T は温度、 x_1 、 x_2 は二分法の初期値である。関数 stbnd は初期値を設定できた時は整数 0 を返し、設定できなかった時は整数 1 を返すものとする。
4. 温度を与えると共通接線を探す関数 $\text{fdctg}(T, x_1, x_2)$ を作る。この関数も探索の成功、不成功に応じて整数 0、1 を返すものとする。
5. 温度を色々変えながら fdctg を呼んで状態図を描くメインプログラムを作る。

ヒント

手順 1. の導関数を計算する dfe は 0 階の微分も計算できるようにしておくとう便利。

```
function dfe(n, x, T)
implicit none
integer :: n
double precision :: x, T, dfe
c
if (n == 0) then
dfe = ...
```

```

else if (n == 1) then
...
else
  print *, 'cannot calculate derivative'
  stop
end

```

手順2. の Newton 法で $F^{(n)} = A$ を探す関数は、 $F^{(n)} - A = 0$ を解けば良い。この関数の微分は $F^{(n+1)}$ であり、 $F^{(n)}$ の導関数と同じである。

```

function fdzdf(n, A, x0, T)
implicit none
integer :: n, fdzdf
double precision :: A, x, x0, T
...
do i = 1, 20
  x = x0 - (dfe(n, x0, T) - A) / dfe(n+1, x0, T)
...
end do
if (abs(x - x0) < 1.0d-8 .and.
$   abs(dfe(n, x, T) - A) < 1.0d-8) then
  fdzdf = 0
else
  fdzdf = 1
end if

```

手順3. の初期値の設定は、自由エネルギーの二階微分の零点を Newton法で探し、右の変曲点の値が分ればそれと同じ傾きを持つ点を $x = 0$ の付近で探す。

```

integer :: stbnd = 1
...
x2 = 1.0d-2
if (fdzdf(2, 0.0d0, x2, T) /= 0) then
  return
end if
c
x0 = 0.99d0
if (fdzdf(2, 0.0d0, x0, T) /= 0) then
  return
end if
c
x1 = 1.0d-2
if (fdzdf(1, dfe(1, x0, T), x1, T) /= 0) then
  return
end if
c
stbnd = 0
return

```

手順4. の共通接線を探す関数はこれまでの関数を組合せればできる。接線の傾きが等しくなる点が接線の上にあるか下にあるかを判断する部分は、

```

det = dfe(0, x0, T) - (dfe(1, x, T) * (x0 - x) + dfe(0, x, T))
if (det > 0) then
  x1 = x
else if (det < 0) then
  x2 = x
else
  exit
end if

```

こんな感じ。
