

JAERI - M
84-143

自由エネルギー最小化法による多相化学
平衡計算コード：MPEC

1984年8月

内田正明

JAERI-Mレポートは、日本原子力研究所が不定期に公刊している研究報告書です。
入手の間合わせは、日本原子力研究所技術情報部情報資料課（〒319-11茨城県那珂郡東海村）あて、お申しこしてください。なお、このほかに財団法人原子力弘済会資料センター（〒319-11 茨城県那珂郡東海村日本原子力研究所内）で複写による実費領布をおこなっております。

JAERI-M reports are issued irregularly.

Inquiries about availability of the reports should be addressed to Information Section, Division of Technical Information, Japan Atomic Energy Research Institute, Tokai-mura, Naka-gun, Ibaraki-ken 319-11, Japan.

©Japan Atomic Energy Research Institute, 1984

編集兼発行 日本原子力研究所
印刷 髙野高速印刷

自由エネルギー最小化法による多相化学平衡
計算コード：MPEC

日本原子力研究所東海研究所安全工学部

内 田 正 明

(1984年7月17日受理)

与えられた独立成分の比率の下で、平衡化学組成を求める問題を自由エネルギー最小の条件を用いて解くコードMPECを開発した。本コードは、従来の速度の遅い数値計算法を、活量の対数を独立変数とする扱いにより改良した点に特長を有する。

収束性の向上に伴って生ずる数値不安定の問題は、線型項のみに着目して線型計画法により解の骨格を推定してから平衡の計算に入るという方法により解決した。

この方法は、多数の相の消長が独立成分量の微妙なバランスにより決定されるような複雑な問題の場合ほど有効となり、そのような問題では計算速度が従来の方法にくらべて100倍程度に達した。

MPEC: Multi-Phase Equilibrium Chemical Code by Free
Energy Minimization Method

Masaaki UCHIDA

Department of Nuclear Safety Research,
Tokai Research Establishment, JAERI

(Received July 17, 1984)

A multi-phase equilibrium chemical code MPEC was developed. The code calculates equilibrium composition of chemical species under given combination of elements using the principle of minimum free energy. Slow convergence of the conventional numerical method was improved by adopting the logarithm of activity as independent variable. The problem of numerical instability accompanying the increased convergence speed was resolved by careful setting of initial guess values: before the calculation for the equilibrium composition is started, the outline of the composition is guessed by the linear programming method.

This method has proven particularly effective for such complex problems as that existence or disappearance of many phases is determined by subtle balance of elements. In such problems, the calculation time of MPEC was found to be about 100 times as fast as that of a code based on the conventional numerical method.

Keywords: Code, Free Energy, Minimization Method, Composition,
Lagrange, Multi-Phase Equilibrium Chemical Code, Efficiency

目 次

1. 序 論	1
2. 解析モデル	2
2.1 基礎方程式	2
2.2 初期値の設定	5
2.3 平衡組成の計算	6
2.4 定容条件の扱い	9
2.5 非理想希薄溶体の扱い	10
3. 応用例	11
3.1 水の平衡蒸気圧	11
3.2 原子炉事故時に放出される気相F Pの化学形	11
3.3 UC燃料中のF Pの化学形	13
3.4 計算時間について	13
4. 結 言	15
謝 辞	15
参考文献	15
付録 入力マニュアル	16

CONTENTS

1. Introduction	1
2. Analytical models	2
2.1 Basic equation	2
2.2 Determination of initial values	5
2.3 Calculation of equilibrium composition	6
2.4 Treatment of constant volume condition	9
2.5 Treatment of dilute non-ideal solution	10
3. Examples of calculation	11
3.1 Vapor pressure of water	11
3.2 Chemical forms of gaseous fission products released under reactor accidents	11
3.3 Chemical forms of fission products in uranium carbide fuel	13
3.4 Calculation time	13
4. Conclusion	15
Acknowledgement	15
References	15
Appendix Input Manual	16

1. 序 論

与えられた独立成分（元素）の存在量を条件として平衡化学組成を求める問題はいろいろな形で解くことができるが、系の全自由エネルギーを従属成分（化合物）のモル数の関数として書き下して、その最小条件を用いる方法は、複雑な体系を計算機で解析するのに最も適している。この方法によるコードの代表的なものとして、Eriksson⁽¹⁾により開発され、ORNLで改良されたSOLGASMIX-PV⁽²⁾があり、米国を中心に広く使われている。

この方法は数学的には独立成分の量を拘束条件としてLagrangeの未定定数法を用いるものであるが、自由エネルギーの式には一般に各化合物のモル数の対数が現れ、一方拘束条件の式にはモル数そのものが使われるために、方程式は全体として非線型となる。SOLGASMIX-PVの方法は対数項を初期推定値のまわりでTaylor展開して線型化し、逐次代入法により解を求めるもので、多変数・非線型な方程式に対するNewton-Raphson法として一般的な方法である。

しかしこの方法は桁の相違の大きい多変数の対数に適用すると収束が極めて遅くなり、計算時間がかかる。

現代の高速計算機をもってすれば、一般の問題に対しては計算時間は大きな負担にはならないが、平衡化学組成計算コードをより大きなシステムのサブコードとして使い、多数回の計算を行おうとする場合は、より収束の速い計算方法が必要となる。

本稿で述べるMPECコードは原理的にはSOLGASMIX-PVと全く同一であるが、数値計算方法を改良した結果精度は変わりなく計算時間を大幅に短縮することができた。この方法は対数項をTaylor展開する代りに対数を独立変数として、逆に線型項をTaylor展開するものである。この方法は収束が極めて速い半面、数値不安定に陥りやすい欠点がある。このため逐次代入における初期推定値の設定にあたって、各化合物の標準生成自由エネルギーのみを用いた線型計画法によって、最終的な解に大筋で一致する組成分布を得るという方法をとっているのが第二の特色である。

平衡化学組成を求める問題が難しくなるのは多相系で相の消失が関係する場合であるが、二三のテスト計算の結果では多相の複雑な問題になるほど従来のコードに比べてMPECの計算の速さは際立ち、100倍程度まで達することがわかった。

なお本コードは元々原子炉事故時のFP移行計算コードのサブコードとして作ったものにメインプログラムをつけて独立させたものなので、他のコードのサブコードとしての使用も容易である。定圧、定容いずれの条件でも計算でき、また一定の活量係数で扱える範囲で非理想溶体も扱うことができる。使用上の注意と入力マニュアルは付録に示されている。

2. 解 析 モ デ ル

2.1 基礎方程式

複数の成分から成る系の平衡組成は、系の全自由エネルギーの最小条件から求めることができる。ここでL種の元素がM個の相において、計N種類の化合物または状態をとって存在しているものとする。(元素の代りに低次の化合物を独立成分としても良い。)

定圧条件のもとで系の全自由エネルギーは、

$$G = \sum_{i=1}^N x_i (G_i^0 + RT \ln a_i) \quad (1)$$

により与えられる。ここで

G_i^0 : 化合物 i の Gibbs の標準 (1 気圧における) 自由エネルギー

R : 気体定数

T : 絶対温度

a_i : 化合物 i の活量 (activity)

x_i : 化合物 i のモル数

である。定容条件の場合もほぼ同様に扱うことができ、2.4で述べる。

一般に自由エネルギーの絶対値を考えることは意味がなく、ある基準状態からの差を考えれば良いので、実際には自由エネルギー G_i の代りに生成自由エネルギー ΔG_i が使われる。活量 a_i は理想気体について

$$a_i = P \cdot \frac{x_i}{X_g} \quad (2)$$

また理想溶体を作る凝縮相化合物について

$$a_i = \frac{x_i}{X_c} \quad (3)$$

で与えられる。ここで

P : 系の全圧 (気圧)

X_g, X_c : それぞれ気相, 凝縮相に含まれる全化合物のモル数

である。気相については a_i は化合物 i の分圧に等しい。凝縮相のうち、ただ1つの化合物から成り、他の化合物の溶解度が無視し得るものについては a_i は1となり、この相については(1)式の数項が消える。このような相を純粋相と称することにする。

(2), (3)を(1)に代入して各相別に整理し、RTで両辺を割ると無次元化された式が得られる。

$$\frac{\Delta G}{RT} = \sum_{i=1}^{IG} x_i \left(g_i + \ln P + \ln \frac{x_i}{X_i} \right) + \sum_{m=2}^{MM} \sum_{i=m_1}^{m_2} x_i \left(g_i + \ln \frac{x_i}{X_m} \right) + \sum_{m=MM+1}^M x_i g_i \quad (4)$$

ここで

$$g_i = \frac{1}{RT} \Delta G_i^0 \quad (5)$$

であり、また m は各相を示し、 m_1, m_2 はそれぞれ各相を構成する化合物番号（通し番号）の初めと終りを示すが、気相は相番号 1 とし、気相化合物の総数を IG とした。 MM は気相を含め混合相の総数である。

与えられた問題は、ある元素組成の下での平衡分布を求めることであるから、 x_i は任意の値をとることはできず、次の原子数保存式を満足しなければならない。

$$\sum_i^N A_{ij} x_i = b_j \quad (j = 1, \dots, L) \quad (6)$$

ここで b_j は元素 j のグラム原子数であり、 A_{ij} は化学量論係数（たとえば U_3O_8 について 3, 8）である。(6) を拘束条件として、(4) の $\Delta G/RT$ を最小にする問題は、Lagrange の未定定数法により解ける。 π_j を(6)の各式に対応する未定定数として用い、(4)、(6) を x_i で微分することにより、次の各式が得られる。

気相について

$$\sum_j^L A_{ij} \pi_j - \left(g_i + \ln P + \ln \frac{x_i}{X_i} \right) = 0 \quad (7A)$$

凝縮混合相 m について

$$\sum_j^L A_{ij} \pi_j - \left(g_i + \ln \frac{x_i}{X_m} \right) = 0 \quad (7B)$$

純粋相について

$$\sum_j^L A_{ij} \pi_j - g_i = 0 \quad (7C)$$

気相および凝縮混合物相については、組成が次のように与えられる。

$$X_m = \sum_{i=m_1}^{m_2} x_i \quad (8)$$

(6)、(7A)、(7B)、(7C)、(8) は全部で $(L + N + MM)$ 個の線型連立方程式を構成する。未知数は π_j, x_i, X_m でその総数はやはり $L + N + MM$ であるから Gauss の消去法により解を一

義的に求めることができる。

この連立方程式は対数項を含む非線型方程式であるので数値解法により解かねばならない。ふつうに考えられるのは対数項を初期推定値のまわりでTaylor展開することにより線型化し、得られた解を逐次代入して行く方法（多次元のNewton-Raphson 法）であり、これまでのコードではこの方法が使われている。しかしこの方法は平衡化学種分布のように、桁が大きく異なる量の対数を同時に扱う問題に適用する場合、収束の遅さが大きな欠点となる。一般に $\ln x$ をTaylor展開し、初期値から出発して推定する場合、 x が減少する方向へは進み過ぎて x が負になりやすいのに対して増大する方向への進みは遅い。この問題では計算途中といえども x が正数の範囲に留まるよう制限しなければならないので、進みはさらに遅くなる。

第二の欠点としてあげられるのは、混合相を作る化合物については対数項の存在のために最終的には正值をとることが自動的に保証されるが、純粋相を作る化合物については対数項がないために負のモル数が解として得られる可能性があることである。このような解を除くためには、モル数が減少を続ける相については途中で除外しなければならないが、それまでの計算時間は無駄な時間となる。

ここで、モル数 x_i を独立変数とする代りに

$$Z_i = \ln x_i \quad (9)$$

を独立変数として用いることにすれば、 x_i の正值条件は自動的に満足される。また Z_i の小さな変動に対して x_i は大きく応答するので、桁の相違の大きい問題に対して収束が速くなることが期待される。各相の総モル数についても同様に

$$W_m = \ln X_m \quad (10)$$

を独立変数として用いる。この変数変換により (7A) - (7C) は線型化され、それぞれ

$$\sum_j^L A_{ij} \pi_j - (g_i + \ln P + Z_i - W_i) = 0 \quad (11A)$$

$$\sum_j^L A_{ij} \pi_j - (g_i + Z_i - W_m) = 0 \quad (11B)$$

$$\sum_j^L A_{ij} \pi_j - g_i = 0 \quad (11C)$$

となる。

拘束条件の式(6)は逆に非線型化されるが、 $Z_i = Z_{i0}$ のまわりにTaylor展開して1次の項までとると、

$$\sum_{i=1}^N A_{ij} x_i Z_i = \sum_{i=1}^N A_{ij} x_{i0} (Z_{i0} - 1) + b_j \quad (12)$$

となる。ここで x_{i0} は x_i の初期推定値である。

各相の組成の式(8)も同様に展開して、

$$\sum_{i=m_1}^{m_2} x_{i0} Z_i - X_{m0} W_m = \sum_{i=m_2}^{m_2} x_{i0} Z_{i0} - X_{m0} W_{m0} \quad (13)$$

となる。 X_m , W_m はそれぞれ X_m , W_m の初期値である。

これで問題は(11), (12), (13)を未知数 π_j , Z_i , W_m について解くことに帰着する。しかしこの方法は感度が良いだけに不安定になりやすいので、逐次代入における初期推定値の設定を慎重に行う必要がある。

2.2 初期値の設定

系の全自由エネルギーを小さくすることは、化学ポテンシャル(4)式の各括弧内の項)の小さい化合物の割合を多くすることに帰着するが、(4)式に見られるように各化合物の化学ポテンシャルは、無次元化した標準生成自由エネルギー g_i と各相内でのモル分率の対数 $\ln(x_i/X_m)$ の和から成っている。(気相の圧力項は定圧条件では定数なので標準生成自由エネルギーに含めて考えることが出来る。)

モル分率の対数は混合のエントロピーに対応する量であり、各相内で分子数の組合わせによって決まる付加的な項である。そこで初期推定分布を求める第一歩としてこのエントロピー項を無視し、標準生成自由エネルギー(および圧力項)のみを考えて、系の全自由エネルギーが最小になる組合せを考えることにする。

$$Y = \sum_i g'_i x_i \quad (14)$$

$$g'_i = \begin{cases} g_i + \ln P & (\text{気相}) \\ g_i & (\text{凝縮相}) \end{cases} \quad (15)$$

と置くと問題は(6)の拘束条件の下で Y を最小にすること、すなわち $-Y$ を最大にすることである。

Y は x_i について線型であるから最大、最小値は停留条件から求まるのでなく、

$$x_i \geq 0 \quad (16)$$

の条件による境界での値によって定まる。拘束条件式(6)は L 個あるので、 N 個の化合物のうち g'_i の小さい L 個のみが選ばれて有限の値を持ち、他の化合物のモル数はすべてゼロとなるのが求める解である。

線型拘束条件(6)および x_i の非負条件の下で目的関数 $-Y$ を最大にする問題は線型計画法の一種である simplex 法によって解くことができる。simplex 法の詳細は一般的な教科書に述べられているので省略するが、(6)式の係数行列を作り、これに $-Y$ の表示式の係数を行列の第一行(見出し行)として加え、見出し行の要素に負のものがなくなるまで掃出しを続けるものである。ただし標準型の simplex 法は拘束条件が不等式であるのに対して(6)は等式であるので、標準型にするために技巧変数 λ_j を導入して(6)を

$$\sum_i A_{ij} x_i - \lambda_j = b_j \quad (\lambda_j \geq 0) \quad (17)$$

の形に書き直し、まず技巧目的関数

$$Z = -\sum_j \lambda_j \quad (17)$$

を最大にするための掃出しを行った後、見出し行を本来の目的関数に置きかえる二段階法をとる。

このようにして元素の数に等しい L 個の化合物が選出され、他の化合物の量はゼロとなる。そこでこの L 個の化合物が最終的な組成を求める計算において骨格を形成することが期待されるが、これらが複数の相にまたがる場合には必ずしもそうとはいえない。そこでこのエントロピー項を完全に無視した場合の解を仮に零次の基本解と呼ぶことにする。

零次の基本解から出発して平衡分布を求める場合、存在量がゼロとなった化合物にも、若干の初期推定値を与えて方程式(11)–(13)を解く。单相の場合はこれらの化合物は混合のエントロピーに応じて微量の存在が許される形で平衡分布が得られることになる。

多相の場合、問題によっては零次の基本解の非零化合物が平衡分布では全く存在を許されないという場合が起り得る。これは(4)に見られるように、混合のエントロピー項が各相における化合物総モル数を分母に持っているために、標準自由エネルギーの低い化合物のみの組合せが必ずしも安定な分布とはいえないこと、さらに場合によってはある相全体が消失してしまう方が全自由エネルギーが低くなることもあるからである。

多相の場合、不適格となる相をあらかじめ指摘することは一般的には不可能であり、基本的には单相の場合と同様に零次の基本解における零成分に小さい値を与えて初期分布とし、途中で不適格な相を消去する形で計算を進めなければならない。しかしこの計算法が感度が良いために数値不安定を起しやすいことや、計算の能率を考えると初期推定値といえどもできるだけ最終的な分布に近づけておくことが望ましい。

前述したように、各化合物の無次元化自由エネルギーにはどの相に属するかによって $-\ln X_m$ だけのバイアスがかかる。そこで零次の基本解によって各相の総化合物モル数を求め、たとえば相1を基準にして

$$g_i' = g_i + (\ln X_1 - \ln X_m) \quad (18)$$

のように、標準自由エネルギーを修正した上で再度線型計画法による推定を行うと、混合のエントロピーを部分的に考慮した解が得られる。この解は一般に零次の基本解と異なるが、非零成分が変らなくなるまでこのプロセスを繰り返す。この計算は必ず収束する。これは主要成分同士ができるだけ同一の相内で存在する方向に計算が進み、逆の方向には進まないからである。

この収束した分布を基本解と呼ぶことにする。複雑な問題では基本解も平衡分布とはかなり違っている場合がある。そこで基本解でゼロとされたすべての化合物、すべての相（Gibbsの相律に違反する場合も含めて）のモル数に小さな値を与えて初期分布とする。

2.3 平衡組成の計算

(11)–(13)はそのままの形で連立方程式として未知数 Z_i , W_m , π_j について解くこともできるが、整理してから解くことにより計算時間を節約できる。

(11A), (11B)を Z_i について解くとそれぞれ

$$Z_i = \sum_j^L A_{ij} \pi_j - g_i - \ell n P + W_i \quad (19A)$$

$$Z_i = \sum_j^L A_{ij} \pi_j - g_i + W_m \quad (19B)$$

となる。これらを(12)に代入して整理すると、

$$\begin{aligned} & \sum_{k=1}^L \sum_{i=1}^{IM} \left\{ a_{ij} a_{ik} x_{i0} \right\} \pi_k + \sum_{i=IM+1}^{IS} a_{ij} x_{i0} Z_i \\ & + \sum_{m=1}^{MM} \sum_{i=m_1}^{m_2} a_{ij} x_{i0} W_m \\ & = b_j + \sum_{i=1}^{IM} a_{ij} x_{i0} \left\{ g_i + \delta_i \ell n P + Z_{i0} - 1 \right\} \quad (20) \end{aligned}$$

ここでIMは混合物を作る化合物の総数、ISは全化合物数である。 δ_i は気相化合物について1、その他の化合物について0となる定数である。また x_{i0} 、 Z_{i0} はそれぞれ x_i 、 Z_i の初期推定値である。

また(19A)、(19B)を(13)に代入して

$$\begin{aligned} & \sum_{k=1}^L \left\{ \sum_{i=m_1}^{m_2} a_{ik} x_{i0} \right\} \pi_k = \sum_{i=m_1}^{m_2} x_{i0} \left\{ Z_{i0} + g_i + \delta_i \ell n P \right\} \\ & - X_{m0} W_{m0} \quad (m=1, MM) \quad (21) \end{aligned}$$

(11C)、(20)、(21)を連立方程式とすると未知数はLagrangeの未定定数 π_k ($k=1, L$)、純粋相化合物のモル数の対数 Z_i ($i=IM+1, IS$)、混合相の総モル数 W_m ($m=1, MM$)である。これをGaussの消去法により解いて解を(19A)、(19B)に代入すると新しいステップのモル数(対数) Z_i が求まる。これを解が収束するまで繰り返す。

元の方程式(7)、(8)に現われる相mの総数にはこれまで特に制限を加えなかった。またユーザーとしては相律を特に考慮せずに多くの相を候補として挙げ、コードが適格な相だけを自動的に選ぶような使い方ができるのが便利である。方程式(7)、(8)には相律は陽に現われていないが、相律に反するような多くの相を仮定した場合その方程式は解くことができなくなるので、計算の途中で不適格な相を除去しなければならない。

Gibbsの相律は相の数Mについて書くと

$$M \leq L + 2 - F \quad (22)$$

となる。ここでLは独立成分(ここでは元素)の数、Fは熱力学的自由度である。定圧条件では温度と圧力を任意に与えて平衡分布を求めるのであるから自由度は2であり、したがって存在を許される

相の最大数は成分元素の数に等しい。(定容条件の場合は元素数+1である。)

2.2で述べた初期推定値を求めるための基本解は仮定した化合物のうち成分元素の数に等しい分だけが零でない値を持ち、他はすべて零となるものであった。この時相の数が最大となるのは、非零化合物が1つずつ別の相に属する場合であるからその最大値は成分元素の数に等しい。すなわち基本解はGibbsの相律を満足するものであり、線型計画法による初期推定値の決定が方程式の解の安定性および収束性に寄与するのはこれが大きな理由となっている。ただし複雑な問題では基本解における非零成分を含む相が必ずしも最終的な解において生き残るとは限らず、非零成分を含まぬ相が代りに存在することもあるので、計算の最初には相律にかまわず全部の相が共存するものとしておかねばならない。

相律に反する多くの相、または相律で許される範囲内でも不適格な相を含む連立方程式を逐次代入法で解いていくと最後は必ず不安定に陥るが、その前にそのような相の総モル数は次第に減少して行く。

そこで適当な基準を設けて(たとえばどの成分元素も 10^{-5} 以下しか含まぬ相)不適格な相を早めに除去することにより、安定に計算を進め解を得ることができる。

なお初期推定値が十分正確でなかった場合、逐次代入の初期において1ステップあたりの Z_i の値が大きくなり不安定に陥る場合がある。これを防ぐために1ステップあたり変化量を監視し、一定限度を超えたら

$$Z_i = \frac{1}{2} (Z_i + Z_{i0}) \quad (23)$$

と置き換えて次のステップの初期値として用いることにしている。

不適格な相の除去は方程式を解くために本質的なものであるが、これとは別に適格な相の構成化合物についても極微量しか存在を許されないものについては実用的な理由から適当な下限を設けて除去しなければならない。

この場合は相の消長の問題と異り、微量でも必ず解は存在するが、一定限度以下の量は計算時間の無駄であり、場合によっては計算機の表現上の下限にかかることもあるからである。

相または化合物のいずれかが除去された結果、与えられた成分元素のうちの2つが全て単一の化学量論係数を持つ化合物の形しかとれなくなる場合がある。たとえばHとOを2:1の割合で与えたものとし、HとOを含む化合物として H_2CO_3 、 $H_2O(g)$ 、 $H_2O(l)$ の3つだけを考えたとする。 H_2CO_3 が除去され(除去されなくても存在量があまりに小さくなれば同じことになる)、 $H_2O(g)$ 、 $H_2O(l)$ の2つだけが残されたとすると、両者の割合がどう変わっても、原子数保存条件には影響がなく、拘束条件式(6)のうちHとOに関する2つの式は互いに独立でなくなる。したがって未知数に対して方程式の数が不足することになり、解が得られなくなる。

このような場合ユーザーは次のような対策により拘束条件式が1次独立になるようにしなければならない。

- ① 成分元素が多くの化合物の構成元素になるように問題を組む。(各元素がそれぞれ単体の形しかとらないのはさしつかえない。複数の元素が単一の化合物になってしまう場合だけが問題となる。)
- ② 元素の存在比率をずらす。
- ③ 化学量論係数をずらす。(例： $H_{2.0001}O$)

- ④ 化合物を独立成分として扱う。(この場合でいえば H_2O を「元素」とする。)

2.4 定容条件の扱い

ここでは凝縮相の体積はゼロとし、圧力の影響はないとして扱っているの、定容条件と定圧条件で変るのは気相化合物の化学ポテンシャルのみである。そこで気相についてのみ記述する。

定容条件での平衡分布はHelmholtzの自由エネルギーの停留条件から得られる。一般に熱力学データとして記述されているのはGibbsの自由エネルギーであるので、Gibbsの標準生成自由エネルギーを用いてHelmholtzの自由エネルギーを書き下すと。

$$\begin{aligned} \Delta F_g^0 &= \Delta G_g^0 - P'V \\ &= \sum_i x_i \left\{ \Delta G_i + RT \ln \left(P \cdot \frac{x_i}{X_g} \right) \right\} - P'V \end{aligned} \quad (24)$$

ここで添え字 g は気相を示す。 V は体積、 P' は圧力であるが、圧力 P が標準状態の関係で他の単位に拘らず気圧を単位にしなければならないのに対して、 P' は自由エネルギーおよび体積の単位と整合性のある単位 (たとえば J/mol に対して Pa) をとらねばならない。

理想気体の法則により

$$P'V = X_g RT \quad (25)$$

また

$$P \cdot \frac{x_i}{X_g} = \alpha P' \frac{x_i}{X_g} = \frac{\alpha RT x_i}{V} \quad (26)$$

ここで α は圧力単位の換算係数 (atm/Pa) である。

24に代入して両辺を RT で割ると

$$f = \frac{\Delta F_g^0}{RT} = \sum_i x_i \left\{ g_i + \ln \frac{\alpha RT}{V} + \ln x_i \right\} - X_g \quad (27)$$

停留条件は

$$\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \Delta F_g^0}{\partial x_i} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)_{T,V} = 0 \quad (28)$$

すなわち

$$g_i + \ln \frac{\alpha RT}{V} + \ln x_i = 0 \quad (29)$$

定数項である $\ln \frac{\alpha RT}{V}$ を除くと、定圧条件の式 (7A) との相違は気相の総モル数 X_g (または X_1) が現われないことである。したがって各相の組成の式 (8) のうち気相成分に関する式は不要とな

る。未知数1つと方程式1つを除くだけで、あとは定圧条件の場合と全く同じ論理で問題を解くことができる。

2.5 非理想希薄溶体の扱い

非理想溶体を一般的に扱うことは方程式の線型性を損うので本コードでは解析の対象外としている。しかし希薄溶体については活量係数を用いた近似的な扱いが良く使われており、これは線型性を損わない。活量係数 γ_i を考慮すると化学種 i の化学ポテンシャルは

$$\mu_i = \Delta G_i^0 + RT \ln \left(\gamma_i \frac{x_i}{X_m} \right) \quad (30)$$

ここで活量係数 γ_i は一般にモル分率 x_i/X_m に依存する量であり、モル分率が1の時（すなわち純粋相）は、 γ_i も1にならねばならない。しかしこのようにモル分率依存性を考慮すると、全体の方程式の非線型性がさらに大きくなるのでここでは γ_i を定数とし、狭い組成範囲に限って溶体の非理想性を考慮する扱いに留めている。

本コードでは各化合物について、活量係数 GAMMA (I) が用意されており、標準値1が内蔵されている。入力データでこれに任意の値を与えることができるが、 $\gamma_i \neq 1$ であっても計算の過程で化学種 i のみが相 m に残って純粋相になった場合は30の対数項全体を消去して別の扱いをするので、 $\mu_i = \Delta G_i^0$ は保証される。しかし溶体の場合と、純粋相になった場合の間の不連続性は残るので注意して使用すべきである。

3. 応 用 例

3.1 水の平衡蒸気圧（定容条件）

100℃ (373.15K) 附近で H_2O を成分元素とし、 $H_2O(g)$ と $H_2O(l)$ を化合物として、定容条件 (1 モルに対して $0.01m^3$) における平衡を計算し、得られる蒸気圧を蒸気表⁽⁴⁾所収のデータと比較した。標準生成自由エネルギーは文献(5)の表のデータを温度の3次元で表現して与えた。結果をTable 1に示す。

Table 1 水の平衡蒸気圧の計算

温 度		平 衡 蒸 気 圧 (気 圧)	
K	℃	MPEC計算	蒸気表データ
350	76.85	0.442	0.411
360	86.85	0.650	0.614
370	96.85	0.934	0.893
373.15	100	1.043	1.000
380	106.85	1.316	1.274
400	126.85	2.476	2.397

100℃における相対誤差は約4%であるが、低温（低圧）になるほど相対誤差が大きくなる。これは標準生成自由エネルギーを温度の3次式で表現した際のわずかな誤差が低圧の場合ほど相対的に大きく影響するためである。100℃における無次元化された標準生成自由エネルギー ($4G/RT$) は同式によれば $H_2O(g)$ について -100.834, $H_2O(l)$ について -100.792 であった。両者の相対誤差 (100℃では両者は一致すべきものである。) は 0.04% に過ぎないが、蒸気圧にはこの相対誤差ではなく両者の差 0.04 がそのまま気圧単位で表われるのである。したがってこの程度の誤差でも平衡蒸気圧 0.04 気圧の下では 100% の誤差を生むことになる。高圧側では理想気体からのずれが誤差要因になるが、これは一般にわずかである。

このことは H_2O の場合に限らず、微量成分の存在量を自由エネルギー差から求める場合、オーダーの確定以上のことは困難であることを示している。

なおこの計算においては 2.3 で述べたような H と O が全て単一の組み合わせ H_2O になることから来る問題を H_2O を元素として扱うことにより解決した。この代りに H と O の存在比を 2 からわずかにずらして気相に H_2 の存在を許した計算にしても、計算される H_2O の平衡蒸気圧にはほとんど変りがない。

3.2 原子炉事故時に放出される気相 F P の化学形（定圧条件）

軽水炉の炉心が露出するような苛酷な事故下では、揮発性の F P が気体として燃料から放出され、一次冷却回路中を移動する。これら F P の配管への付着、エアロゾル化等の挙動はその化学形に大き

く依存するものであり、MPECコード開発の目的もFPの平衡化学形の計算にあった。

FPの化学形は温度、FP濃度、他流体の大部分を占める水蒸気-水素間の存在比(H/O比)に依存するが、ここでは温度をパラメータとし、他の条件を固定した計算結果を示す。FP元素としてCs, I, Teをとり上げ、これらの水蒸気・水素混合気体に対する割合をそれぞれ 10^{-3} , 10^{-4} , 10^{-5} とした。水素と水蒸気の割合は10%対90%とした。また圧力10気圧の定圧条件として扱った。

これらの化合物として、気相21種、液相4種、固相6種の化合物をとり上げ、液相、固相はそれぞれ1つの溶体として扱った。標準生成自由エネルギーは文献(5), (6), (7)からとり、温度の1次式として表現した。

Fig.1に主な気相成分のみの存在割合の温度による変化を示す。750 K以上では液相、固相成分

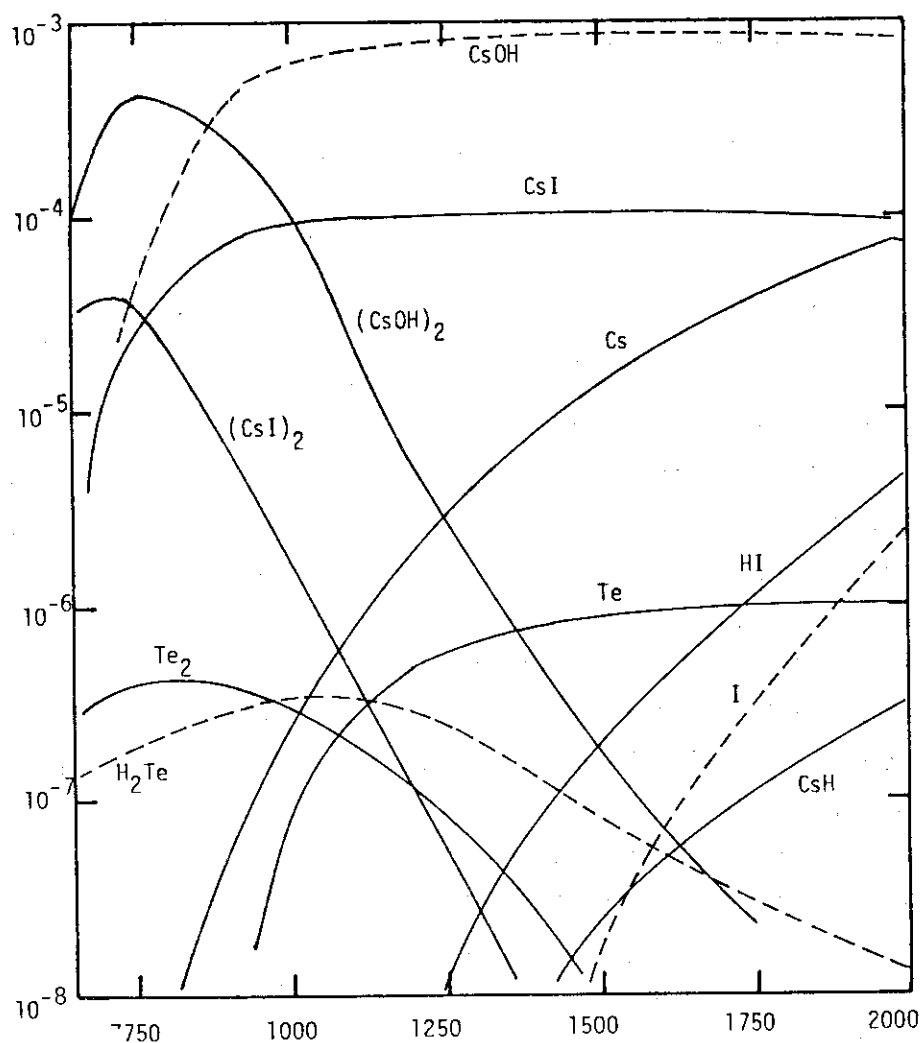


Fig.1 原子炉事故時に放出される気相FP化学形の計算例

は現れない。このような還元性雰囲気中ではCsOH(および $(\text{CsOH})_2$)とCsI(および $(\text{CsI})_2$)がほぼ全温度範囲にわたってセシウムとヨウ素の支配的的化学種となる。またテルルについては低温では Te_2 と H_2Te が、高温ではTeが支配的となる。

3.3 UC燃料中のFPの化学形 (定圧条件)

UC燃料中に生成するFP元素の化学形が炭素量と温度によりどう変わるかを調べる計算の一部である。問題の設定と熱力学データの準備は⁽⁸⁾大道による。元素の数はU, Cを含め12, 化合物数は30相の数は気相を含め混合物相が6, 純粋組が8の合計14個を考えている。もとより相律からいっても, この相全部が共存するわけではなく, 最終的に残る相の数は6~8程度である。

この問題は化合物数よりも候補として挙げた相の数の多さからきわめて複雑な問題となっている。個々の相の安定性は炭素量の微妙なバランスに依存している。ここでは1100 Kにおいて炭素量を変えた2つのケースの計算結果(アウトプット)のみをTable 2に示す。炭素量の変化と共に生き残る相(表中mixture 番号として表示)が変わるのがわかる。

3.4 計算時間について

MPECコードによる計算時間は問題の複雑さによって大幅に異なる。問題の複雑さを示す因子として, 元素数, 化合物数, 候補として挙げる相の数が考えられるが, このうち元素数は化合物数に包絡されるか, または高々加算的にきくに過ぎない。これに対して相の数は化合物数との積に近い形で計算時間を増加させる。

3.2の軽水炉1次系のFPの問題と3.3のUC燃料中のFPの問題はともに化合物数が30程度であるが, 原研のFACOM-M380計算機による計算時間(入出力を除く正味の計算時間)は前者が1ケースあたり15 ms程度であった。両者は元素の数も違うが, 計算時間の大きな相違は主に相の数の相違によるものである。UC中のFPの問題での130~200 msの計算時間の幅は, 問題の外形的な大きさが同じであるにも拘らず, 温度や炭素量の変化によって生じたもので, 相の消長に拘る元素の分配が微妙な問題では計算時間が増大することがわかる。

通常のNewton-Raphson法によるコードの代表としてSOLGASMIX-PVをとり, 同一の問題を解いてMPECと計算時間を比較して見ると, 3.2のような比較的単純な問題ではMPECの計算時間は1/5程度であったが, 3.3では簡単な条件下で1/50程度, 炭素量のバランスが微妙なケースでは1/150程度の時間で計算することができた。これは不適格な相を多く含んだ問題に対して通常のNewton-Raphson法を適用すると独立変数の正值条件のために初めのうち計算がほとんど進まないのに対して, MPECの $Z = \ln x$ を独立変数にした扱いではそのような制限がないために計算が速かに進むためである。

Table 2 MPECコード出力例 (炭素量の異なるUC中
のFPの化学形

FISSION PRODUCT CHEMICAL FORM IN CARBIDE FUEL									
CASE 2	TEMPERATURE (K)= 1100.00			PRESSURE(ATM) = 1.000		GAS VOLUME (M=3)= 9.033D-02			
ELEMENTAL FRACTION									
	U	ZR	MO	CS	BA	SR	I	TE	PT
	4.116D+00	2.700D-02	1.700D-02	1.300D-02	6.000D-03	9.000D-03	1.000D-03	2.000D-03	1.900D-02
	C	XE	LN						
	3.988D+00	1.000D+00	4.500D-02						
NO.	SPECIES	MIXTURE	G/RT	MOLES	ACTIVITY	PARTIAL PRESSURE(ATM)			
1	XE	1	0.0	1.0000D+00	9.9950D-01	9.9950D-01			
2	I2	1	-10.552	0.0	0.0	0.0			
3	CS2I2	1	-67.605	5.0000D-04	4.9975D-04	4.9975D-04			
4	UC	2	-11.899	3.9443D+00	9.8904D-01	0.0			
5	ZRC	2	-21.288	2.7000D-02	6.7702D-03	0.0			
6	MOC	2	-1.536	1.2333D-05	3.0926D-06	0.0			
7	LNC	2	-8.640	1.6682D-02	4.1831D-03	0.0			
8	U2C3	3	-23.111	0.0	0.0	0.0			
9	LN2C3	3	-22.417	0.0	0.0	0.0			
10	SRC2	4	-10.855	0.0	0.0	0.0			
11	BAC2	4	-9.568	0.0	0.0	0.0			
12	CS2TE	5	-26.183	1.3465D-03	6.7244D-01	0.0			
13	BATE	5	-27.977	6.5593D-04	3.2756D-01	0.0			
14	MO	6	0.0	1.6988D-02	7.6558D-02	0.0			
15	PT	6	0.0	5.5192D-06	2.4873D-05	0.0			
16	U	6	0.0	1.7166D-01	7.7363D-01	0.0			
17	C	6	0.0	1.9279D-06	8.6883D-06	0.0			
18	ZR	6	0.0	9.8317D-08	4.4308D-07	0.0			
19	SR	6	0.0	9.0000D-03	4.0560D-02	0.0			
20	BA	6	0.0	5.3451D-03	2.4088D-02	0.0			
21	TE	6	0.0	2.1343D-12	9.6185D-12	0.0			
22	LN	6	0.0	1.8890D-02	8.5131D-02	0.0			
23	UMOC2	7	-21.556	0.0	0.0	0.0			
24	U10MO10C	8	-188.069	0.0	0.0	0.0			
25	U2PTC2	9	-32.639	0.0	0.0	0.0			
26	U10PT30C	10	-278.195	0.0	0.0	0.0			
27	UPT3	11	-20.380	0.0	0.0	0.0			
28	CS(L)	12	-0.606	9.3100D-03	1.0000D+00	0.0			
29	CS1	13	-35.841	0.0	0.0	0.0			
30	LNPT2	14	-23.667	9.4972D-03	1.0000D+00	0.0			

*** TOTAL FREE ENERGY OF THE SYSTEM= -4.4291D+05 JOULE

FISSION PRODUCT CHEMICAL FORM IN CARBIDE FUEL									
CASE 3	TEMPERATURE (K)= 1100.00			PRESSURE(ATM) = 1.000		GAS VOLUME (M**3)= 9.033D-02			
ELEMENTAL FRACTION									
	U	ZR	MO	CS	BA	SR	I	TE	PT
	4.116D+00	2.700D-02	1.700D-02	1.300D-02	6.000D-03	9.000D-03	1.000D-03	2.000D-03	1.900D-02
	C	XE	LN						
	4.198D+00	1.000D+00	4.500D-02						
NO.	SPECIES	MIXTURE	G/RT	MOLES	ACTIVITY	PARTIAL PRESSURE(ATM)			
1	XE	1	0.0	1.0000D+00	9.9950D-01	9.9950D-01			
2	I2	1	-10.552	0.0	0.0	0.0			
3	CS2I2	1	-67.605	5.0000D-04	4.9975D-04	4.9975D-04			
4	UC	2	-11.899	4.1004D+00	9.8469D-01	0.0			
5	ZRC	2	-21.288	2.7000D-02	6.4839D-03	0.0			
6	MOC	2	-1.536	1.2569D-03	3.0184D-04	0.0			
7	LNC	2	-8.640	3.5499D-02	8.5249D-03	0.0			
8	U2C3	3	-23.111	0.0	0.0	0.0			
9	LN2C3	3	-22.417	0.0	0.0	0.0			
10	SRC2	4	-10.855	1.1407D-03	8.7430D-01	0.0			
11	BAC2	4	-9.568	1.6400D-04	1.2570D-01	0.0			
12	CS2TE	5	-26.183	2.5686D-04	1.2843D-01	0.0			
13	BATE	5	-27.977	1.7432D-03	8.7157D-01	0.0			
14	MO	6	0.0	1.5476D-04	1.2692D-02	0.0			
15	PT	6	0.0	5.1563D-06	4.2285D-04	0.0			
16	U	6	0.0	1.5953D-05	1.3083D-03	0.0			
17	C	6	0.0	6.2392D-05	5.1166D-03	0.0			
18	ZR	6	0.0	8.7892D-12	7.2078D-10	0.0			
19	SR	6	0.0	7.8593D-03	6.4452D-01	0.0			
20	BA	6	0.0	4.0929D-03	3.3564D-01	0.0			
21	TE	6	0.0	2.2404D-14	1.8373D-12	0.0			
22	LN	6	0.0	3.5934D-06	2.9469D-04	0.0			
23	UMOC2	7	-21.556	1.5588D-02	1.0000D+00	0.0			
24	U10MO10C	8	-188.069	0.0	0.0	0.0			
25	U2PTC2	9	-32.639	0.0	0.0	0.0			
26	U10PT30C	10	-278.195	0.0	0.0	0.0			
27	UPT3	11	-20.380	0.0	0.0	0.0			
28	CS(L)	12	-0.606	1.1486D-02	1.0000D+00	0.0			
29	CS1	13	-35.841	0.0	0.0	0.0			
30	LNPT2	14	-23.667	9.4974D-03	1.0000D+00	0.0			

*** TOTAL FREE ENERGY OF THE SYSTEM= -4.6403D+05 JOULE

4. 結 言

自由エネルギー最小化法により平衡化学組成を求めるにあたって、モル数の対数を独立変数にする方法と標準生成自由エネルギーのみを用いた線型計画法により初期推定値を設定する方法を組み合わせることによって、従来の方法にくらべて計算時間を大幅に短縮できることがわかった。この計算法がどこまで複雑な系まで有効かは不明であるが、これまで12元素、30化学種、14相を含む問題までは実証済である。本コードは別のコードのサブコードとしても使いやすいよう設計されており、独立のコードとしてでもサブコードとしてでも広く使われることを望むものである。

謝 辞

本コードの開発にあたっては、燃料照射第1研究室の小川徹氏との討論により多くの教示を得た。また燃料安全第1研究室・原山泰雄氏には線型計画法等について多くの御教示と激励を頂いた。ここに深く感謝の意を表します。

参 考 文 献

1. Eriksson, G., "Thermodynamic Studies of High Temperature Equilibria", Acta Chemica Scandinavica 25 (1971) 2651
2. Besmann, T.M., "SOLGASMIX-PV, A Computer Program to Calculate Equilibrium Relationships in Complex Chemical Systems", ORNL/TM-5775 (1977)
3. 山内二郎他共編「電子計算機のための数値計算法I」培風館(1964)
4. 日本機械学会, 「1968蒸気表」
5. Barin, I. and Knacke, O., "Thermochemical Properties of Inorganic Substances", Springer-Verlag, Berlin (1973)
6. USDOC, "JANAF Thermochemical Tables, 2nd Edition" NSRDS-NBS37 (1971)
7. Besmann, T.M., Lindemer, T.B., "Chemical Thermodynamics of the System Cs-U-Zr-H-I-O in the Light Water Reactor Fuel-Cladding Gap", Nucl. Technol. 40 (1978) 297
8. 大道敏彦 私信

4. 結 言

自由エネルギー最小化法により平衡化学組成を求めるにあたって、モル数の対数を独立変数にする方法と標準生成自由エネルギーのみを用いた線型計画法により初期推定値を設定する方法を組み合わせることによって、従来の方法にくらべて計算時間を大幅に短縮できることがわかった。この計算法がどこまで複雑な系まで有効かは不明であるが、これまで12元素、30化学種、14相を含む問題までは実証済である。本コードは別のコードのサブコードとしても使いやすいよう設計されており、独立のコードとしてでもサブコードとしてでも広く使われることを望むものである。

謝 辞

本コードの開発にあたっては、燃料照射第1研究室の小川徹氏との討論により多くの教示を得た。また燃料安全第1研究室・原山泰雄氏には線型計画法等について多くの御教示と激励を頂いた。ここに深く感謝の意を表します。

参 考 文 献

1. Eriksson, G., "Thermodynamic Studies of High Temperature Equilibria", Acta Chemica Scandinavica 25 (1971) 2651
2. Besmann, T.M., "SOLGASMIX-PV, A Computer Program to Calculate Equilibrium Relationships in Complex Chemical Systems", ORNL/TM-5775 (1977)
3. 山内二郎他共編「電子計算機のための数値計算法I」培風館 (1964)
4. 日本機械学会, 「1968蒸気表」
5. Barin, I. and Knacke, O., "Thermochemical Properties of Inorganic Substances", Springer-Verlag, Berlin (1973)
6. USDOC, "JANAF Thermochemical Tables, 2nd Edition" NSRDS-NBS37 (1971)
7. Besmann, T.M., Lindemer, T.B., "Chemical Thermodynamics of the System Cs-U-Zr-H-I-O in the Light Water Reactor Fuel-Cladding Gap", Nucl. Technol. 40 (1978) 297
8. 大道敏彦 私信

4. 結 言

自由エネルギー最小化法により平衡化学組成を求めるにあたって、モル数の対数を独立変数にする方法と標準生成自由エネルギーのみを用いた線型計画法により初期推定値を設定する方法を組み合わせることによって、従来の方法にくらべて計算時間を大幅に短縮できることがわかった。この計算法がどこまで複雑な系まで有効かは不明であるが、これまで12元素、30化学種、14相を含む問題までは実証済である。本コードは別のコードのサブコードとしても使いやすいよう設計されており、独立のコードとしてでもサブコードとしてでも広く使われることを望むものである。

謝 辞

本コードの開発にあたっては、燃料照射第1研究室の小川徹氏との討論により多くの教示を得た。また燃料安全第1研究室・原山泰雄氏には線型計画法等について多くの御教示と激励を頂いた。ここに深く感謝の意を表します。

参 考 文 献

1. Eriksson, G., "Thermodynamic Studies of High Temperature Equilibria", Acta Chemica Scandinavica 25 (1971) 2651
2. Besmann, T.M., "SOLGASMIX-PV, A Computer Program to Calculate Equilibrium Relationships in Complex Chemical Systems", ORNL/TM-5775 (1977)
3. 山内二郎他共編「電子計算機のための数値計算法I」培風館 (1964)
4. 日本機械学会, 「1968蒸気表」
5. Barin, I. and Knacke, O., "Thermochemical Properties of Inorganic Substances", Springer-Verlag, Berlin (1973)
6. USDOC, "JANAF Thermochemical Tables, 2nd Edition" NSRDS-NBS37 (1971)
7. Besmann, T.M., Lindemer, T.B., "Chemical Thermodynamics of the System Cs-U-Zr-H-I-O in the Light Water Reactor Fuel-Cladding Gap", Nucl. Technol. 40 (1978) 297
8. 大道敏彦 私信

付録 入力マニュアル

A.1 概要

本コードは必ず倍精度でコンパイルしなければならない。

入力データは1回の投入ジョブにおける計算条件を固定条件と変動条件に分けて入力するようになっており、変動条件データを次々と変えた複数の計算を一回で投入することが可能である。このような場合に変えたいデータだけを記述することができるようNamelist 入力を主体とする書式を採用している。入力データは次の4つのブロックに分けられる。

- ① タイトルカード
- ② 固定条件 (Namelist)
- ③ 固定条件 (固定Format)
- ④ 変動条件 (Namelist)

変動条件として条件を次々と変えられるのは温度、圧力（または体積）、および元素組成比のみであり、その他の条件、元素の数と種類、化合物の数と種類、熱力学データを与える式等はすべて固定される。

A.2 Namelist 入力に関する一般的注意

Namelist 入力はすでに存在するデータを変えたい時だけ入力すれば良く、形式の自由度も大きいので便利であり、本コードの入力もNamelist 主体となっている。

ただし配列のデータを与える場合、特に2行以上にわたってデータを記述する際にエラーを犯しやすいので注意が必要である。

TSSでインプットする場合、配列の最後に文章番号が入りこむことが良くある。たとえば、

```
0 2 1 0 0      A = 2.0, 0.0, 1.0,
```

と書いた場合、配列の4番目に文章番号が入り、

```
A(4) = 2 1 0 0
```

となる。これを防ぐには配列データの最後に非配列データを置いて

```
0 2 1 0 0      A = 2.0, 0.0, 1.0, MP = 3,
```

等とするか、または次の行で

```
0 2 2 0 0      A(4) = 0.0,
```

と定義し直せば良い。

本コードの場合、特に熱力学データTDDATA(I, K)には必要な要素以外のデータはすべてゼロセットされていないとデータが狂うので注意が必要である。

A.3 入力カード

(1) タイトル・カード

出力各ページの先頭に印刷される。

変 数 名	Format	内 容
TIT(I)	8A8	計 算 の 内 容

(2) Namelist/COND1/

計算の固定条件を与える。内蔵値を使う場合は入力不要である。

変 数 名	内 容	内 蔵 値
L	元素の数 (≤ 20)	5
MP	混合相の総数 (気相を含む)	3
MR	総粋相の総数 ($MP + MR \leq 20$)	0
ML(M), M=1, MP	各混合相に含まれる化合物の数 (気相は相番号1とする。)	
EL(K), K=1, L	各元素の記号。8文字まで使える。 (例) EL = 1HU, 2HCS, 2HMO	
IPC	平衡条件 = 1 : 定圧条件 (圧力を入力) = 0 : 定積条件 (体積を入力)	1
IFEF	標準生成自由エネルギー計算式の与え方 = 1 : $\Delta G_f^0(T)$ を与える多項式の係数を入力 = -1 : $\Delta G_f^0(298)$ と自由エネルギー関数を与える多項式の係数を入力	1
IOM	化学量論係数 A(I, J) と熱力学データ TDDATA(I, K) を固定 Format で与えるかどうかのオプション。 IOM = 0 : 固定 Format で与えない。 = 1 : 固定 Format で与える。 上記のデータは Namelist/COND1/ で与えることもできるが、化合物数の多い問題に対しては固定 Format で与えた方が便利である。どちらかで与えれば良いが、両方で与えた場合は固定 Format データが採用される。	0
TEXT(I) I=1, MS	IOM = 1 の時はここでは不要 各化合物の記号。最大8文字までAタイプで与える。MSは化合物の総数 = ML(MP) + MR 化合物番号は属する相の番号の順につ けなければならない。 (例) TEXT = 7HCSOH(L), 3HH2O,	

変 数 名	内 容	内 蔵 値
A (I, J) I=1, MS J=1, L	IOM=1の時ここでは不要 化学量論係数。化合物番号の指標が先に来ていることに注意。 (例) 元素番号が①H, ②O, ③Uで化合物番号が① H ₂ O ② O ₂ ③ U ₃ O ₈ の時 A (1, 1) = 2.0, 0.0, 0.0, A (1, 2) = 1.0, 2.0, 8.0, A (1, 3) = 0.0, 0.0, 3.0,	
GF298 (I) I=1, MS	IFEFF=1の時不要, また IOM=1の時ここでは不要 298 Kにおける標準生成自由エネルギー (J/mol)	
IGT (K) K=1, 5	生成自由エネルギー, または自由エネルギーを与える多項式の指数 $\Delta G_f \text{ または } FEF = \sum_{k=1}^5 C_k T^n(k)$ の式においてn(k)のデータを与える。5個全部について与える必要はなく, 後出のTDDATAで使用している項についてだけ与えれば良い。 また IGT (K) ≥ 100と置くとその項は多項式でなく対数項 $\ln T$ となる。	5*0
TDDATA (I, K) I=1, MS K=1, 5	IOM=1の時ここでは不要 IFEFF=1の時 $\Delta G_f(T)$ の多項式の係数 =-の時 FEF (T) の多項式の係数 単位は共に J/mol.K ⁿ である。 前記の IGT (K) のデータと共に使われる。必要な項数だけデータを入れれば良いが不要な項はすべてゼロでなければならないので, Namelist 入力の場合TSS文章番号が入り込まないように特に注意が必要である。	0.0
CAMMA (I) I=1, MS	各化合物の活量係数。理想溶体なら入力不要	1.0

(3) 固定Formatデータ

／COND1／でIOM=1とした場合だけ必要。IOM=0の時は入力してはならない。この部分のデータは(カード群1):化学量論係数, (カード群2)熱力学データから成り, それぞれ化合物番号に従って化合物数だけのカード枚数を入れる。

カード群	変数名	Format	内容
1	TEXT (I)	A8	化合物 I の名前。このデータはインプットデータの見やすさのためであり、ブランクにしても良い。アウトプットの見出しには後出のカード群 2 で読みこんだ TEXT が使われる。
	ブランク	2X	
	A (I, J) J=1, 12	12F5.0	化合物 I の元素 J に対する化学量論係数。元素の総数が 12 を超える時は 2 枚目のカードの 11 カラムから同様に続ける。
2	TEXT (I)	A8	化合物 I の名前。このデータがアウトプットの見出しに使われる。
	ブランク	2X	
	GF298 (I)	E10.3	IFEF = -1 の時不要 298 K における標準生成自由エネルギー (J/mol)
	TDDATA (I, K) K=1, 5	5E10.3	4G _f (T) または FEF (T) の温度係数 (J/mol K) / COND1 / の TDDATA 説明参照

(4) Namelist / COND2 /

変動条件データを与える。このデータは同一ジョブ中で計算回数だけ続けて入れる。2 回目以降は変えたい変数だけ入力すれば良い。

変数名	内容	内蔵値
TEMP	温度 (K)	0.0
PRESS	圧力 (atm) IPC = 0 なら不要	0.0
VOL	気相体積 (m ³) IPC = 1 なら不要	
BB (J) J = 1, L	各元素の量 (g - atom)	0.0
IEND	データの終りを示す。IEND = 1 とするとその /COND2 / データに対応する計算までを行って、以後のデータの読み込みはしない。	0
MDEBUG	デバッグ・オプション MDEBUG = 0 : 計算の途中経過を出力しない。 = 1 : 途中経過を一部出力する。 ≥ 10 : 詳細な経過を出力する。 MDEBUG > 10 で出力される内容は一般ユーザーにとってはほとんど無意味である。	0

